
**Strukturanalyse von Theobromin
Molekülen auf verschiedenen
Oberflächen:
Eine STM und LEED Studie**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Ismail Baltaci
geboren in Dortmund

1. Gutachter Prof. Dr. Carsten Westphal
2. Gutachter Prof. Dr. Roland Böhmer

Die Dissertation wurde an der Technischen Universität in Dortmund am Lehrstuhl für Experimentelle Physik E1b in der Fakultät Physik durchgeführt.

Abgabe: 18.06.2021

Prüfung: 25.08.2021

Für Ayşe, Aşır und Funda

Kurzfassung

In der folgenden Studie werden die ersten Experimente zur Aufklärung der Adsorption von Theobromin auf Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(100) vorgestellt. Die englische Bezeichnung Few-Layer Graphen steht hierbei für bis zu 3 Graphenlagen. Die Selbstanordnung von Theobromin wird mittels Rastertunnelmikroskops (engl. scanning tunneling microscope, STM) und niederenergetischer Elektronenbeugung (engl. low-energy electron diffraction, LEED) untersucht. Zusätzlich werden LEED-Muster simuliert und sowohl mit gemessenen LEED-Mustern als auch mit 2D-schnellen Fourier-Transformationen (engl. 2D-fast Fourier transform, 2D-FFT) von STM-Messungen verglichen.

Auf Au(111) und Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) wird gezeigt, dass die Adsorbateinheit zelle rechteckig ist und 4 Theobromin Moleküle beinhaltet. Die Moleküle unterscheiden sich jedoch innerhalb der Einheitszelle in der Orientierung relativ zueinander. Auf Au(111) zeigen die Theobromin Moleküle Prochiralität, welche mit Gleitspiegelsymmetrien erklärt wird.

Die Adsorption auf Cu(100) zeigt bei dem hier verwendeten Versuchsaufbau keine geordnete Struktur, was auf eine stärkere Adsorbat-Substrat Wechselwirkung hindeutet. Durch Erhöhen der Substrattemperatur wird keine geordnete Struktur erzielt. Die Moleküle desorbieren bei einer Temperatur von 180 °C.

Mithilfe der LEED Simulationen werden auf Au(111) 6 Theobromin-Domänen mit einer Rotation von 30° und auf Graphen 3 Domänen mit einer Rotation von 60° relativ zueinander gefunden. Des Weiteren wird ein Strukturmodell der Theobromin Moleküle auf Au(111) vorgestellt, basierend auf Gleitspiegelsymmetrie. Die Molekülorientierungen auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) werden anhand von STM-Messungen mit Intramolekularauflösung bestimmt. Zusätzlich wird durch die angenommene Theobromin Adsorbatstruktur ein Moiré-Muster auf Graphen erklärt. Dieses wird auf die Überlagerung des rechteckigen Theobromingitters mit der hexagonalen 6 × 6-Rekonstruktion auf Graphen/6H-SiC(0001) zurückgeführt.

Abstract

Here we present the first experimental comparative study of theobromine monolayers on Au(111), few-layer graphene on 6H-SiC(0001) and on Cu(100). Wherein up to 3 graphene layers are called few-layer graphene. The self-assembly of theobromine is characterized utilizing scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). Additionally, LEED pattern simulations are performed and compared with the experimental data as well as with 2D-fast Fourier transforms (2D-FFT) of STM measurements.

On Au(111) and few-layer graphene on 6H-SiC(0001) we found that the adsorbate unit cell is rectangular and consists of 4 theobromine molecules. Whereas the orientations of the molecules within the unit cell differ. On Au(111), the molecules are prochiral, which is explained by glide reflections.

The self-assembly on the Cu(100) substrate shows no periodic structure for our experimental set up which could be due to a strong adsorbate-substrate interaction. Different heating temperatures at the substrate do not lead to a periodic adsorbate structure. The molecules desorb at a temperature of 180 °C.

LEED simulations predict 6 theobromine domains on Au(111) with a rotation of 30° and 3 domains on the graphene substrate with a rotation of 60° relative to each other. Further a possible structure model for theobromine molecules on Au(111) is presented based on the results concerning glide reflection symmetry. On few-layer graphene/6H-SiC(0001) intramolecular STM images are utilized to find the orientation of the molecules. Additionally, a Moiré-pattern on graphene is explained by the supposed theobromine adsorbate structure. The Moiré-pattern is explained by the misfit of the rectangular theobromine lattice to the hexagonal 6×6 -reconstruction of graphene on 6H-SiC(0001).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theobromin	4
3	Chiralität	7
4	Physikalische Grundlagen	9
4.1	Rastertunnelmikroskop und Tunneltheorie	9
4.1.1	Eindimensionale Potentialbarriere: Tunneleffekt	10
4.1.2	Bardeen-Modell	12
4.1.3	Matrizelement der eindimensionalen Potentialbarriere	15
4.1.4	Tersoff-Hamann Näherung des Bardeen-Modells	18
4.2	Messprinzip	19
4.3	Piezoeffekt	20
4.4	Piezomaterialien und Röhrenpiezo	21
4.5	Nichtlinearität und Messartefakte	23
4.6	Herstellung einer STM-Wolframspitze	24
4.7	Vibrationsisolierung	26
4.8	LEED-System	28
4.8.1	LEEDpat und 2D-FFT	31
4.8.2	Gleitspiegel-Symmetrie und LEED	33
5	Experimenteller Aufbau	35
5.1	STM-Kammer	36
5.2	Manipulator	39
5.3	Sputtergun	40
5.4	Verdampfer	42
5.5	Automatisierte Präparation der Substrate	43
6	Substrate	46
6.1	Au(111)-Oberfläche	46
6.2	Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)	48

6.3	Bufferlayerstruktur auf 6H-SiC(0001)	51
6.4	Cu(100)-Oberfläche	55
7	Ergebnisse und Diskussion	56
7.1	Aufdampfmessungen und Massenspektrometrie	56
7.2	Temperaturmessung	60
7.2.1	Pyrometer-Referenzmessung für Au(111) und Cu(100) . . .	61
7.2.2	Pyrometer-Referenzmessung für Graphen/6H-SiC(0001) . .	63
7.3	Theobromin auf Au(111)	64
7.3.1	Vorcharakterisierung von Au(111)	64
7.3.2	Domänen und LEEDpat-Simulation	65
7.3.3	Gleitspiegelsymmetrie und ein Strukturvorschlag	71
7.3.4	Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter	74
7.4	Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)	75
7.4.1	Vorcharakterisierung von Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)	75
7.4.2	Modifikation der Molekülschicht durch LEED und STM . .	77
7.4.3	Domänen und LEEDpat-Simulation	79
7.4.4	Moiré-Analyse	83
7.4.5	Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter	87
7.4.6	Molekulare Auflösung der Einheitszelle	88
7.5	Theobromin auf Cu(100)	90
7.5.1	Vorcharakterisierung von Cu(100)	90
7.5.2	Adsorptionsstruktur von Theobromin auf Cu(100)	92
8	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Literaturverzeichnis	98
	Publikationen und Konferenzbeiträge	109
	Akronyme	110
	Danksagung	112

Einleitung

Im Zuge der technischen Entwicklung werden im Bereich der Mikroelektronik bei der Herstellung von integrierten Halbleiterelementen immer kleinere Strukturen und dünnere Schichten benötigt [1]. Der aktuelle Trend geht hinunter in den Skalenbereich von Nanometern [2]. Für die elektrischen Eigenschaften z.B. eines organischen Feld-Effekt Transistors (engl. organic field-effect transistor, OFET) ist es dabei wichtig möglichst geordnete, einkristalline Strukturen mit geringer Defektdichte herzustellen [1, 3]. Im Nanometer-Bereich beeinflusst hauptsächlich die atomare Struktur die Materialeigenschaften [2]. Feynman, ein Visionär seiner Zeit, formulierte das Potential der Nanotechnologie in seiner Reden mit dem Titel „*There is Plenty of Room at the Bottom*“ im Jahre 1959 mit folgenden Worten [4]

„What could we do with layered structures with just the right layers?“

„What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?“

R. P. Feynman 1959

Ein weiteres Potential in der Mikro- bzw. Nanoelektronik kommt den organischen Verbindungen zu, was unter dem Forschungszweig der Molekülelektronik gezählt werden kann. Dieser Bereich untersucht unter anderem die Informationsübertragung über Molekülketten oder geordneten Molekülkristallschichten [1, 5]. Einige nennenswerte Entwicklungen sind unter anderem organische Leuchtdioden (engl. organic light-emitting diode, OLED) [6–9] oder organische Solarzellen [10, 11].

Die Entdeckung von quasi-freistehendem Graphen von Geim und Novoselov im Jahre 2004 [12], eröffnete die Erforschung von 2D-Materialien. Es zeichnet sich durch seine mechanischen und elektrischen Eigenschaften aus [12–14]. Eine mögliche Herstellung von Graphen basiert auf dem epitaktischen Wachstum durch die Graphitisierung von Siliziumkarbid (SiC) [15–17]. Aufgrund des Halbleiter-Substrates ist eine Integration in bestehende Elektronik möglich. Es existiert eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten basierend auf Graphen auch in Kombination mit Molekülen. Unter anderem existieren Biosensoren basierend auf Graphen-FETs [18, 19]. Eine weitere Anwendung ist ein Methylxanthin Detektor basierend auf chemisch modifizierten Graphen Elektroden [20–22].

Ein Beispiel für eine Molekülelektronik auf einem Graphen-FET ist im Jahre 2020 veröffentlicht worden. Hier werden 1D-Molekülketten präpariert, welche sich an einem linienartigen Moiré auf Graphen ausrichten. Durch Anlegen einer bestimmten Gate-Spannung wird ein kaskadenartiger Ladungstransport entlang der Kette erreicht und ein Informationstransport auf Molekularebene realisiert [5]. An diesem Beispiel wird ersichtlich, dass die Struktur auf Molekularebene einen großen Faktor auf die Materialeigenschaften hat. Und dass auch das Substrat hinsichtlich einem Moiré Mustern eine Rolle spielt.

Eine Möglichkeit der Strukturaufklärung auf atomarer Ebene bietet die Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM). Die Erfindung des Rastertunnelmikroskops im Jahre 1981/1982 von Binnig und Rohrer ermöglicht heute nicht nur die Abbildung von atomaren Strukturen im Realraum sondern auch die Manipulation von Atomen auf Oberflächen. Binnig und Rohrer sind für diese Erfindung im Jahre 1986 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet worden [23, 24].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Strukturaufklärung von Theobromin Molekülen auf verschiedenen Oberflächen. Theobromin und strukturverwandte Moleküle wie Theophyllin und Koffein zählen zu den Methylxanthinen. Kaffeebohnen, Tee- und Kakaoblätter beinhalten diese in geringer Konzentration [25, 26]. Die Methylxanthine haben pharmakologische und toxikologische Effekte auf das Zentralnervensystem [27]. Dazu zählt unter anderem eine gesteigerte kognitive Fähigkeit [28, 29]. Koffein ist hierbei die bekannteste, psychoaktive Droge [30].

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen in der Literatur, welche die Kristallstruktur von Theobromin untersuchen [31]. Unter anderem ist die Publikation über Theophyllin auf Au(111) um die Gruppe von Pividori *et al.* [32] zu nennen. Die Studie beinhaltet eine STM-Untersuchung, die zeigt, dass Theophyllin prochiralen Charakter auf der Au(111)-Oberfläche besitzt und ein racemisches Gemisch bildet. Auch Koffein auf Au(111) ist prochiral [33].

Die Veröffentlichungen über Methylxanthine zeigen, dass bei der Strukturaufklärung die Chiralität auf den Oberflächen eine Rolle spielt. In der folgenden Studie werden die ersten Experimente zur Aufklärung der Adsorption von Theobromin auf Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(100) vorgestellt. Die Au(111)-Oberfläche ist hinsichtlich eines Vergleiches mit schon bekannter Oberflächenchiralität bei anderen Methylxanthinen von Interesse. Die Adsorptionsstruktur auf Graphen könnte für mögliche Anwendungen in der Zukunft von Bedeutung sein. Die Cu(100)-Kristalloberfläche bietet einen komplementären Vergleich zu den schwachwechselwirkenden Oberflächen Au(111) und Graphen. Die Selbstanordnung von Theobromin wird hierbei mittels STM und LEED untersucht. Zusätzlich werden LEED-Muster simuliert und sowohl mit gemessenen LEED-Mustern als auch mit 2D-FFT von STM-Messungen verglichen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Im 2. Kapitel wird das Theobromin Molekül vorgestellt und auf die Kristallstruktur näher eingegangen. Aufgrund der Bedeutung von Chiralität bei bekannten Methylxanthinen erfolgt eine Erläuterung in Kapitel 3. Anschließend werden in Kapitel 4 die physikalischen Grundlagen aufgeführt. Dazu zählen das STM und das LEED. Hierbei werden sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die technischen Aspekte näher erklärt. Der experimentelle Aufbau mit entsprechenden Komponenten zur Präparation und Messung des Adsorbat-Substrat Systemes wird in Kapitel 5 aufgeführt. Die verwendeten Grundlagen zu den Substraten Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(100) werden in Kapitel 6 angeführt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Kristallstruktur bzw. der Oberflächenrekonstruktion der einzelnen Substrate. In Kapitel 7 erfolgt dann das Studium des Adsorptionsverhaltens von Theobromin auf den 3 Substraten. Die Arbeit wird im Anschluss mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick geschlossen.

Kapitel 2

Theobromin

Theobromin-Molekül

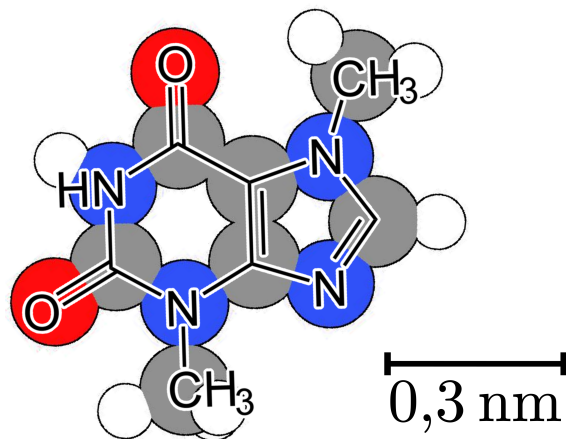


Abbildung 2.1: Strukturelle Zusammensetzung des Theobromin Moleküls aus Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O), welche mit den Farben grau, weiß, blau und rot dargestellt werden.

Theobromin ist eine feste und weiße, kristalline Substanz, welche in Pulverform erworben werden kann. Die chemische Bezeichnung lautet 3,7-Dimethylxanthin ($C_7H_8N_4O_2$). Dieses ist ein Xanthinalkaloid und besteht aus einer Purinbase. Dieser wiederum setzt sich aus einem hexagonalen Pyrimidin Grundkörper und einem pentagonalen Ring zusammen [34]. Ein Schema zur strukturellen Zusammensetzung eines Theobromin Moleküls wird in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Das Molekül setzt sich abgesehen von Kohlenstoff (C) aus 2 Sauerstoffatomen (O), 4 Stickstoffatomen (N) und 2 Methylgruppen zusammen. Aufgrund des Puringerüsts von Theobromin besteht eine strukturelle Ähnlichkeit zu den Adenin- und Guanin-Nukleinbasen der DNA [35].

Wie in der Einleitung schon erwähnt, sind strukturverwandte Stoffe Theophyllin und Koffein. Theophyllin ist hierbei ein Isomer zu Theobromin mit einer unterschiedlichen Anordnung der Methylgruppen. Koffein hingegen besitzt im Vergleich zu Theobromin eine zusätzliche Methylgruppe. Theobromin, Theophyllin und Koffein sind natürlicher Bestandteil in Kaffeebohnen, Tee- und Kakaoblättern [25, 26]. In den Kakaobohnen des Kakaobaumes „*Theobroma cacao*“ sind 1 % bis 4 % Theobromin enthalten [36]. Außerdem beinhalten die Blätter des Mate-Strauches Koffein und Theobromin, welche für den traditionellen, südamerikanischen Mate-Tee verwendet werden. Dieser ist durch seine stimulierende Wirkung bekannt [37]. Theobromin und andere Xanthine haben eine stimulierende Wirkung auf das Zentralnervensystem, unter anderem gesteigerte kognitive Fähigkeiten [28, 29].

Pharmakologische und toxikologische Studien demonstrieren den Effekt von Alkaloiden auf den menschlichen Körper. Ein Beispiel ist die Studie über psychoaktive Effekte von Theobromin und Koffein auf die kognitive Leistung [27]. Hierbei ist Koffein die bekannteste psychoaktive Droge [30]. Aufgrund der signifikanten Wirkung auf das Zentralnervensystem ist eine Kontrolle der Konzentration der Methylxanthine wichtig [38, 39]. Eine Möglichkeit bietet ein Methylxanthin-Detektor, welcher auf chemisch modifizierten Graphen Elektroden basiert. Diese Detektoren sind einfach aufgebaut und bietet eine hohe Detektionssensitivität [20–22].

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen in der Literatur, welche die Kristallstruktur von Theobromin untersuchen. Die Veröffentlichung von Kimberly A. Ford *et al.* zeigt die Strukturaufklärung eines Theobrominkristalls [31]. Das Theobromin wird zunächst in Pulverform in situ in einer Sublimationsröhre erhitzt. Bei einer Temperatur von 225 (5) °C beginnt das Kristallwachstum und die Struktur wird mittels Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) untersucht. Eine Visualisierung des Kristalls beruhend auf den XRD-Daten wird in Abbildung 2.2 gezeigt. In Abbildung 2.2 (a) ist die perspektivische Sicht auf den Theobrominkristall dargestellt. Die Molekülschichten sind parallel zur $(\bar{1}01)$ -Ebene. Eine $(\bar{1}01)$ -Ebene durch den Ursprung ist exemplarisch eingezeichnet und farblich hervorgehoben. Die Gittervektoren und die Einheitszelle sind zur Orientierung angegeben. Dabei wird bei Raumtemperatur eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 9,2990 (14) \text{ \AA}$, $b = 18,698 (1) \text{ \AA}$, $c = 9,0381 (16) \text{ \AA}$ und $\beta = 91,75 (3)^\circ$

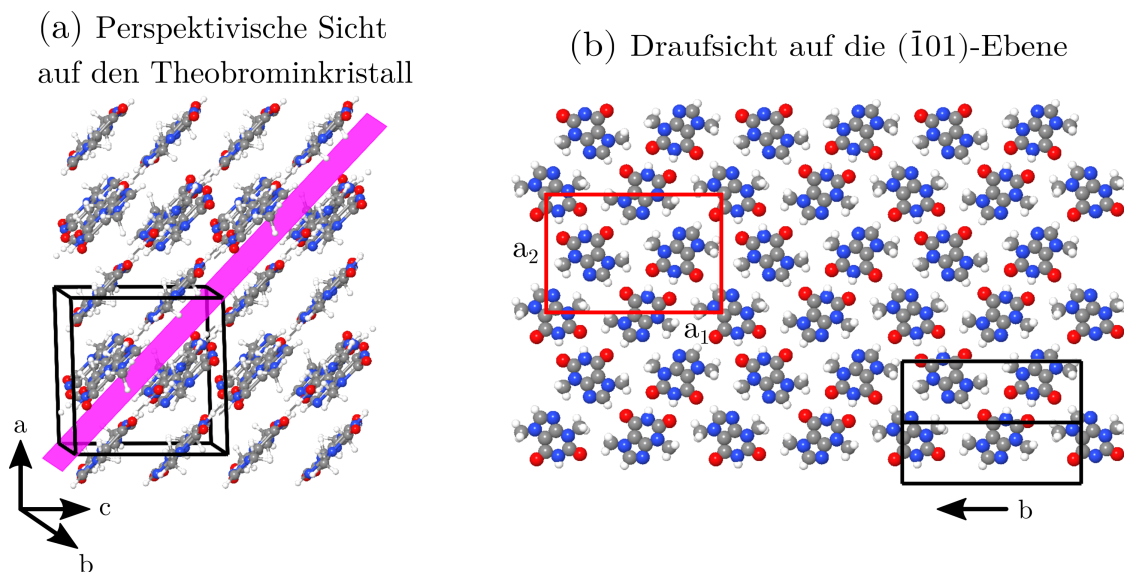


Abbildung 2.2: (a) Perspektivische Sicht auf den Theobrominkristall mit farblich hervorgehobener $(\bar{1}01)$ -Ebene nach [31]. (b) Draufsicht auf die $(\bar{1}01)$ -Ebene des Theobrominkristalls. Die Einheitszelle in der Ebene mit 4 Molekülen ist in rot markiert nach [31].

gefunden. Das Volumen der Einheitszelle beträgt somit $V_{\text{EZ}} = 1570,7(4) \text{ \AA}^3$. Der gemittelte Lagenabstand zwischen einzelnen Molekülschichten in der $(\bar{1}01)$ -Ebene beträgt dabei $d = 3,28(18) \text{ \AA}$ [31]. In Abbildung 2.2 (b) ist die Draufsicht auf die $(\bar{1}01)$ -Ebene gezeigt. Es ist eine periodische Anordnung der Moleküle zu erkennen. Die rechteckige Einheitszelle in der Ebene mit 4 Molekülen ist im Bild in rot markiert. Die Dimensionen dieser Einheitszelle sind $|\vec{a}_1| = 18,698(1) \text{ \AA}$, $|\vec{a}_2| = 12,768(4) \text{ \AA}$ und $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2 = 90^\circ$.

Inwiefern die kristalline Struktur von Theobromin auf verschiedenen Oberflächen vergleichbar mit der des Volumenkrystals ist, wird in dieser Arbeit im Weiteren untersucht. Da die Chiralität einen wichtigen Aspekt bei der Strukturbildung der Moleküle auf Oberflächen bildet, liegt ein Fokus auf der Oberflächenchiralität. Aus diesem Grund erfolgt eine Einführung in die Thematik der Chiralität im nächsten Kapitel.

Kapitel 3

Chiralität

Wie in der Einleitung schon erwähnt, haben vergangene Studien über Methylxanthine wie Theophyllin und Koffein Oberflächenchiralität auf Au(111) gezeigt [32, 33]. Aus diesen Arbeiten wird ersichtlich, dass die Chiralität die Selbstanordnung der Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche beeinflusst. Der Begriff Chiralität basiert hierbei auf dem griechischen Wort „*cheir*“ für Hand und ist gleichbedeutend mit der Händigkeit eines Objektes. Eine Chiralität ist hierbei genau dann gegeben, wenn das Spiegelbild z.B. eines Moleküls nicht zu einer Selbstabbildung führt, dies wird in Abbildung 3.1 verdeutlicht [40]. Das Spiegelbild kann durch Drehen in der Ebene

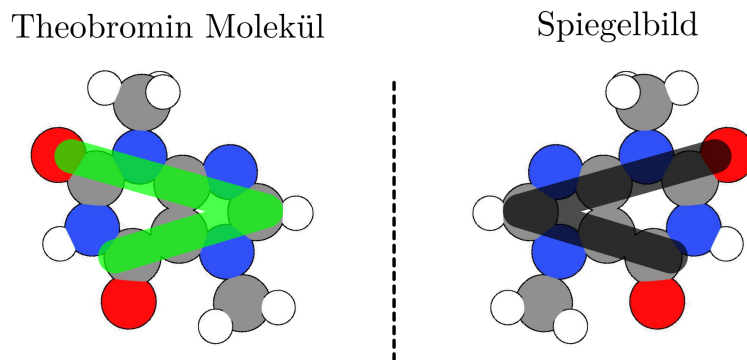


Abbildung 3.1: Links ist das Theobromin Molekül gezeigt, welches an der gestrichelten Linie gespiegelt wird. Rechts ist das gespiegelte Molekül, welches durch Drehen nicht mit dem Originalbild in Deckung gebracht werden kann. Zur Vereinfachung der Molekülstruktur dienen die V-Formen.

ne nicht mit dem Originalbild in Deckung gebracht werden wie linke und rechte Hand. Daraus ergibt sich ein Paar aus Enantiomeren, das Molekül selbst und sein Spiegelbild, welche sich durch ihre Händigkeit unterscheiden. Im Weiteren wird zwischen Homo- und Heterochiralität unterschieden. Heterochiralität in diesem Zusammenhang bedeutet, dass beide Enantiomere koexistieren. Bei einem Gemisch

von gleichen Anteilen an Enantiomeren ist die Rede von einem sogenannten Ratzemat bzw. razemischen Gemisch [41]. Achiralität hingegen beschreibt Moleküle, die kein Chiralitätszentrum aufweisen [40]. Damit sind alle Verbindungen gemeint, deren Bild und Spiegelbild deckungsgleich sind. Theobromin ist in der Gasphase achiral.

Jedoch kann eine Chiralität durch einen Symmetriebruch induziert werden [41–43]. Der Symmetriebruch wird in diesem Fall durch die Adsorption des Moleküls aus der Gasphase in 3D auf die 2D-Oberfläche verursacht. Hierdurch erfolgt eine Verringerung der Dimension. Vorher vorhandene Spiegelachsen des Moleküls in der Gasphase können durch Adsorption verloren gehen. Die achiralen Theobromin Moleküle zeigen dann eine induzierte Chiralität durch einen Symmetriebruch, in diesem Fall die Adsorption, was als Prochiralität bezeichnet wird [41, 44].

Des Weiteren ist die Untersuchung der Chiralität in verschiedenen Zusammenhängen ein großes Thema in der Literatur. Viele Proteine und Aminosäuren kommen in der Natur nur in einer Händigkeit vor [40, 41, 44]. Eine mögliche Entstehung einer chiralen Präferenz könnte die Adsorption auf verschiedenen Oberflächen gewesen sein, welche zur einer Homochiralität geführt hat [45–47].

In der folgenden Strukturaufklärung der Theobromin Moleküle auf kristallinen Oberflächen wird somit die Chiralität in Betracht gezogen. Die Strukturaufklärung erfolgt auf 3 verschiedenen Oberflächen, um zusätzlich den Einfluss des Substrates auf die Selbstanordnung zu untersuchen. Das Au(111)-Substrat ist hierbei im Vergleich zu Theophyllin und Koffein hinsichtlich der Oberflächenchiralität interessant. Das Few-Layer Graphen-Substrat könnte zusätzlich in der Zukunft eine Anwendungsmöglichkeit bieten, was in der Einleitung näher erläutert worden ist. Die Cu(100)-Kristalloberfläche ist im Vergleich zu dem Edelmetall Au und zu Cu chemisch reaktiver und bietet somit einen komplementären Vergleich zu schwachwechselwirkenden Oberflächen.

Zur Auflösung von möglichen chiralen Strukturen auf den Oberflächen Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(100) dient hauptsächlich das Rastertunnelmikroskop, was unter anderem im nächsten Kapitel erläutert wird.

Kapitel 4

Physikalische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen näher erläutert. Insbesondere wird die Rastertunnelmikroskopie und die zugrunde liegende Theorie ausgearbeitet. Darauf folgend wird ein Überblick über verschiedene Messmodi, den Röhrenpiezoscanner, Messartefakte und die Vibrationsisolierung gegeben. Im Anschluss folgt die Erklärung der Funktionsweise der komplementären Messmethode der niederenergetischen Elektronenbeugung. Von Bedeutung sind dabei auch Oberflächensymmetrien, welche bestimmte Auslöschungsregeln für LEED-Intensitäten ergeben. Diese Auslöschungsregeln werden am Beispiel einer Gleitspiegelsymmetrie plausibel gemacht. Des Weiteren wird darauf eingegangen wie man LEED Intensitätsmuster mit geeigneter Software simulieren kann und inwiefern man diese mit experimentellen Mustern und STM 2D-fast Fourier Transformierten vergleichen kann.

4.1 Rastertunnelmikroskop und Tunneltheorie

Das STM ist eine oberflächensensitive Analysemethode, welche die Anordnung von Atomen auf Festkörperoberflächen im Realraum abbildet. Dies erfolgt indirekt über die elektronischen Zustände der Rasterspitze und der Proben, welche zu einem Tunnelstrom beitragen. Der Tunnelstrom der Atom- oder Molekülorbitale wird dann in einem Regelkreis für die Bildgebung der Atomanordnung genutzt. Die hohe vertikale und laterale Auflösung des STMs von $0,1 \text{ \AA}$ bzw. 1 \AA [24] erlaubt es einzelne Atome, Moleküle und auch das Netzwerk der Adsorbatstruktur zu studieren.

Das Messprinzip beruht auf einen Tunnelkontakt zwischen STM-Spitze und leitender Probe bei Anlegen einer Spannung. Es existieren verschiedene Näherungen zur Beschreibung des Tunnelstroms, welcher vom Abstand zwischen Probe zu Spitze und der angelegten Spannung abhängt. Die einfachste Beschreibung erfolgt über ein

Modell mit eindimensionaler Potentialbarriere. Des Weiteren erfolgt eine erweiterte Beschreibung des Tunnelstroms im Sinne des Bardeen-Modells unter Berücksichtigung der elektronischen Zustände von STM-Spitze und Probe. Zusätzlich wird die Näherung zu kleinen Tunnelspannungen im Tersoff-Hamann-Modell betrachtet.

4.1.1 Eindimensionale Potentialbarriere: Tunneleffekt

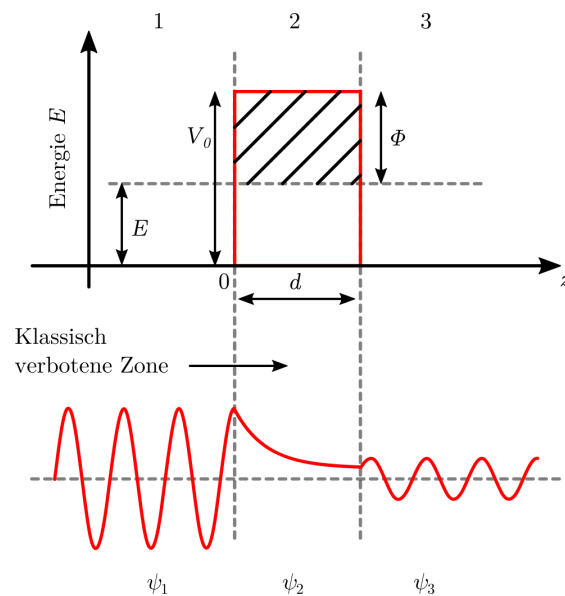


Abbildung 4.1: Eindimensionaler Metall-Vakuum-Metall Tunnelkontakt. Bei geringer Dicke d der Vakuumbarriere kann die Elektronenwelle durchtunneln.

Der Tunnelkontakt wird im Folgenden vereinfacht als Metall-Vakuum-Metall System betrachtet. Dieser ist in Abbildung 4.1 visualisiert und entsprechend in 3 Sektionen unterteilt. Im Modell der eindimensionalen Potentialbarriere wird das Vakuum als Rechteckpotential dargestellt, was klassisch von einem Elektron mit kleinerer Energie E im Vergleich zur Potentialhöhe V_0 nicht überwunden werden kann. Die Wellenfunktionen ψ für ein Elektron mit der Wellenzahl k befindet sich im unteren Teil der Grafik. Für die einzelnen Sektionen ergeben sich nach quantenmechanischer Betrachtung 3 verschiedene Lösungen. Demnach kann das Elektron durch die Potentialbarriere tunneln. Die exponentielle Abhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit zwischen Spitze und Probe wird in einigen Schritten verdeutlicht.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung in einer Dimension mit einer in positiver z -Richtung propagierenden Welle

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = [V(z) - E] \psi(z)$$

$$\psi(z) = \exp(ikz)$$

hat folgende Lösungen für die entsprechenden Bereiche 1 bis 3 mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ und $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - E]}$

$$\psi(z) = \begin{cases} A \exp(ikz) + B \exp(-ikz) & , \text{ für Region 1 mit } z < 0 \\ C \exp(-\kappa z) + D \exp(\kappa z) & , \text{ für Region 2 mit } 0 \leq z \leq d \\ F \exp(ikz) & , \text{ für Region 3 mit } z > d. \end{cases}$$

Die Gesamtlösung $\psi(z)$ setzt sich hierbei aus der Linearkombination von in positiver und negativer z -Richtung laufenden Wellen zusammen außer in Region 3. Die entgegengesetzt laufenden Wellen sind als Reflexion an der Potentialbarriere zu verstehen. Die Koeffizienten A , B , C und D sind komplex und können aus der Stetigkeitsbedingung an der Grenzschicht der einzelnen Regionen hergeleitet werden. Für die Transmission ist das Amplituden-Betragsquadrat $|F|^2$ von Bedeutung und wird näher betrachtet [48]. Dieses entspricht in Näherung

$$T = |F|^2 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \right] \text{ mit } (V_0 - E) = \Phi. \quad (4.1)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit T korrespondiert mit dem Tunnelstrom, welcher laut vorheriger Formel exponentiell mit größerer Barriereweite d , sprich größerem Abstand zwischen Spitze und Probe, abnimmt. Zweitens nimmt der Strom auch exponentiell mit der Wurzel der relativen Potentialhöhe $(V_0 - E)$ ab. In einem Metall kann E mit der Fermienergie E_F und V_0 mit der Vakuumenergie E_{vac} identifiziert werden. Die Differenz aus beiden wird als Austrittsarbeit $\Phi = E_{\text{vac}} - E_F = V_0 - E$ definiert.

Die Transmissionswahrscheinlichkeit in Gleichung (4.1) gilt für ein konstantes $V(z)$. Nach der Wentzel-Kramers-Brillouin Methode (WKB Methode) kann über ein Integral die Transmissionswahrscheinlichkeit für beliebig geformte, eindimensionale Potentiale angegeben werden

$$T \propto \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^d \sqrt{(V(z) - E)} dz \right]. \quad (4.2)$$

4.1.2 Bardeen-Modell

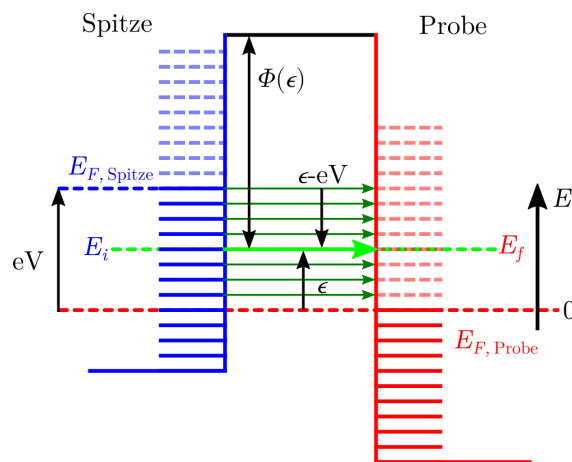


Abbildung 4.2: Energieniveaudiagramm von Spitze und Probe bei positiver Spannung an der Probe. Elastisches Tunneln erfolgt von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe, gekennzeichnet durch grüne Pfeile. Alle Energien beziehen sich relativ zu E_F der Probe.

Im Potentialbarriere-Modell wird nur ein Elektronenniveau mit einer Energie E berücksichtigt. Eine Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe wird vernachlässigt. Eine Erweiterung zur Beschreibung des Tunnelstroms erfolgt im Bardeen-Modell, welches auf der Trennbarkeit des Tunnelkontaktes zu 2 Subsystemen Spitze-Barriere und Barriere-Probe beruht [49]. Im Bardeen-Modell wird die Tunnelspannung und die elektronischen Zustände zwischen Spitze-Probe mit berücksichtigt. Der Übergang von einem Initialzustand E_i der Spitze auf ein Finalenergieniveau E_f der Probe wird mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung behandelt. Die Topographie im STM folgt aus dem Tunnelstrom, zu dem alle Elektronenenergien E_i beitragen.

In Abbildung 4.2 werden die Energieniveaus von Spitze und Probe visualisiert. Hierbei sind alle Energien in Bezug auf das Fermienergielevel der Probe $E_{F, \text{Probe}}$ angegeben. Bei einer Nulltemperatur-Näherung sind alle Energiezustände bis zur Fermikante gefüllt und darüber hinaus unbesetzt. Beim Anlegen einer positiven Spannung V an der Probe ist die Fermikante $E_{F, \text{Probe}}$ in Bezug zu $E_{F, \text{Spitze}}$ um eV zu niedrigeren Werten verschoben. Somit können Elektronen über den Tunneleffekt von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Das Tunneln erfolgt im Bereich $E_{F, \text{Probe}}$ bis $E_{F, \text{Spitze}}$ und wird durch grüne Pfeile gekennzeichnet. Ein Übergang von E_i nach E_f ist in hell grün hervorgehoben.

Unter der Annahme schwacher Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kann mit Fermis Goldener Regel [50] die totale Übergangsrate (Elektronen pro Sekunde) ω_{if} errechnet werden

$$\omega_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (4.3)$$

$$\text{mit } M_{fi} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S [\psi_i(\vec{r}) \nabla \psi_f(\vec{r})^* - \psi_f(\vec{r})^* \nabla \psi_i(\vec{r})] d\vec{S}. \quad (4.4)$$

Die Dirac-Funktion in Gleichung (4.3) zeigt, dass nur elastisches Tunneln betrachtet wird. Die Berechnung der Matrixelemente M_{fi} erfordert eine Integration über die Grenzfläche S zwischen Spitze und Probe. Auf die genauere Herleitung von M_{fi} wird an dieser Stelle verzichtet und kann in der Literatur [2] nachgeschlagen werden. Eine nähere Betrachtung zu den Matrixelementen erfolgt im nächsten Abschnitt. Der Tunnelstrom in allgemeiner Form ergibt sich durch Multiplikation von ω_{if} mit der Elementarladung e und einem Faktor 2 für die Spinentartung

$$I = 2e \cdot \omega_{if} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.5)$$

Der Faktor $|M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i)$ wird folgendermaßen in die Elektronenzustandsdichte (engl. density of states, DOS) überführt. Hierzu wird die folgende Identität der

Diracfunktion multipliziert mit $f(\epsilon) = |M_\epsilon|^2 \delta(\epsilon - E_i)$ im Integranden ausgenutzt

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon) \delta(\epsilon - E_f) d\epsilon = f(E_f)$$

mit $f(\epsilon)$ eingesetzt $\int_{-\infty}^{\infty} |M_\epsilon|^2 \delta(\epsilon - E_i) \delta(\epsilon - E_f) d\epsilon = |M_f|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (4.6)$

hierbei ist ϵ eine integrale Energievariable und es gilt $M(\psi_f, \psi_i) = M(E_f, E_i) = M_{fi}$, da jede Wellenfunktion mit einer Energie korrespondiert. Für das Matrixelement gilt weiter $M(E_f, E_i) = M(E_f) = M_f$ in Bezug auf einen elastischen Tunnelvorgang. Die Gleichung (4.6) eingesetzt in Gleichung (4.5) liefert dann

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} \int_{E_{F, \text{Probe}}}^{E_{F, \text{Spitze}}} |M_\epsilon|^2 \delta(\epsilon - E_i) \delta(\epsilon - E_f) d\epsilon \quad (4.7)$$

$$= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_{F, \text{Probe}}}^{E_{F, \text{Spitze}}} |M_f|^2 \sum_i \delta(\epsilon - E_i) \sum_f \delta(\epsilon - E_f) d\epsilon. \quad (4.8)$$

Mit der Definition der Elektronenzustandsdichte $\rho(E)$

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (4.9)$$

folgt mit Gleichung(4.8) der Ausdruck für den Tunnelstrom, welcher eine Faltung der Elektronenzustandsdichten von Spitze und Probe darstellt

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_{F, \text{Probe}}}^{E_{F, \text{Spitze}}} |M_f|^2 \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.10)$$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} |M_f|^2 \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.11)$$

Alle Energien sind relativ zum Fermilevel der Probe $E_{F, \text{Probe}}$ angegeben, welches hier auf 0 gesetzt wird. Dies ist auch in Abbildung 4.2 kenntlich gemacht. Jedoch ist es in Bezug auf die Spitze sinnvoll die Energien bezüglich der eigenen Fermikante anzugeben. Dies wird mit dem Ausdruck $\epsilon - eV$ erreicht, welcher den Abstand eines Energielevels zur Fermikante der Spitze $E_{F, \text{Spitze}}$ angibt. Die grafische Veranschaulichung kann der Abbildung 4.2 entnommen werden.

4.1.3 Matrixelement der eindimensionalen Potentialbarriere

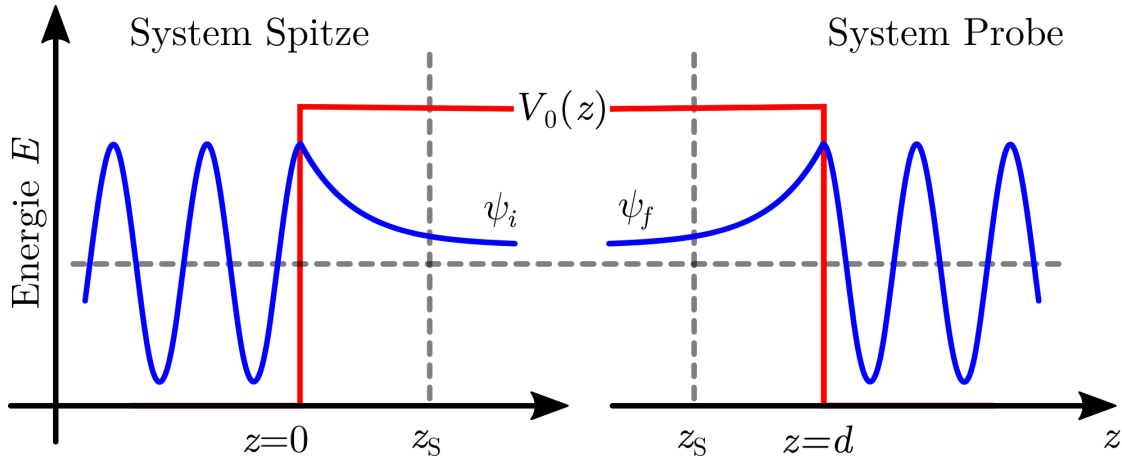


Abbildung 4.3: Berechnung des Matrixelements für die eindimensionale Rechteckbarriere. Die Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f für die getrennten Systeme Spitze und Probe nehmen in der Barriere einen exponentiellen Verlauf an. Die Auswertung des Matrixelements erfolgt an der Stelle z_S .

Das Matrixelement $M(E)$ bei einem elastischen Tunneln $E_f = E_i = E$ wird im folgenden für die eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere berechnet. Das Matrixelement in Gleichung (4.4) reduziert sich in einer Dimension zu

$$M(E) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S \left[\psi_i(z, E) \frac{\partial \psi_f(z, E)^*}{\partial z} - \psi_f(z, E)^* \frac{\partial \psi_i(z, E)}{\partial z} \right] dS. \quad (4.12)$$

Die Integration der Wellenfunktionen wird am Punkt des Tunnelkontaktes $z = z_S$ ausgeführt. Die grafische Veranschaulichung mit eingezeichneten Wellenfunktionen ψ_i, ψ_f für Spitze und Probe ist in Abbildung 4.3 wiederzufinden. Das Matrixelement errechnet sich mit den Ansätzen für die Wellenfunktionen wie folgt

$$\psi_i(z) = \psi_i(0) \exp(-\kappa z) \quad (4.13)$$

$$\psi_f(z) = \psi_f(d) \exp(\kappa(z - d)) \quad (4.14)$$

$$M(E) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_S} [2\kappa \psi_i(0) \psi_f(d) \exp(-\kappa z_S) \exp(\kappa(z_S - d))] dS \quad (4.15)$$

$$M(E) = \frac{\hbar^2}{m} [\kappa \psi_i(0) \psi_f(d) A \exp(-\kappa d)]. \quad (4.16)$$

Aufgrund einer eindimensionalen Betrachtung ergibt sich durch die Integration ein

Flächenterm A , welcher den Bereich des Tunnelkontaktes darstellt. Das Betragsquadrat des Matrixelements $|M(E)|^2$ im Bardeen-Modell in Gleichung (4.11) reproduziert für die eindimensionale Betrachtung des Tunnelvorganges mit einer einfachen Rechteckbarriere die Transmissionswahrscheinlichkeit T wie in Gleichung (4.1)

$$|M(E)|^2 \propto \exp(-2\kappa d) = \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{(V_0 - E)} \right] \propto T. \quad (4.17)$$

Im eindimensionalen Fall kann somit das Matrixelement mit der Transmissionswahrscheinlichkeit genähert werden. In einer allgemeineren Form ist T zusätzlich

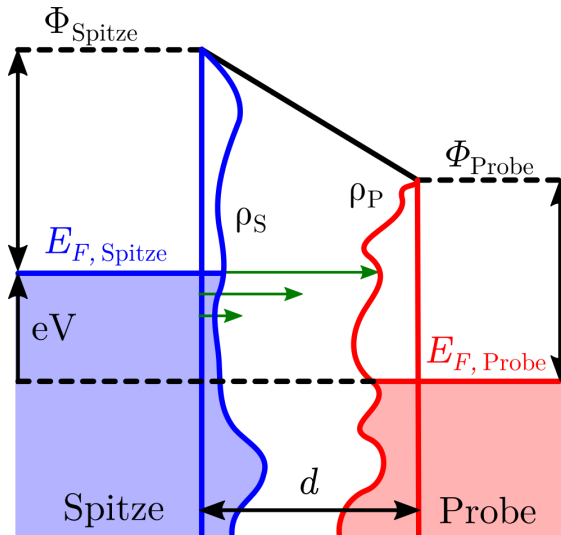


Abbildung 4.4: Energielevel-Diagramm des Tunnelkontaktes zwischen Spitze und Probe. Die DOS von Spitze und Probe werden repräsentiert durch ρ_S und ρ_P . Gefüllte Zustände sind eingefärbt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für 3 verschiedene Energieniveaus wird mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

von der Tunnelspannung V , einer beliebigen Potentialform $V(z)$ und ϵ abhängig. Es tragen mehrere Energieniveaus zum Tunneln bei, was mit der variablen Energie ϵ ausgedrückt wird

$$T(\epsilon, V, V(z), d) \propto \exp \left[-2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^d \sqrt{(V(z) - \epsilon)} dz \right]. \quad (4.18)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit kleinerer Elektronen-Energie ϵ ab, da die effektive Barrierehöhe ansteigt, siehe Abbildung 4.4. Der Tun-

nelstrom lässt sich nach Gleichung (4.18) in allgemeiner Form angeben als

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} T(\epsilon, V, V(z), d) \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.19)$$

Dieser setzt sich folglich aus den integrierten Elektronenzustandsdichten von Spitze und Probe zusammen, welche energieabhängig mit der Transmissionswahrscheinlichkeit gewichtet sind. Im Bardeen-Modell gilt eine Nulltemperatur-Näherung und die Fermifunktion ist folglich eine Stufenfunktion. In Betracht von endlichen Temperaturen ergeben sich auch besetzte Zustände oberhalb E_F , siehe Abbildung 4.4, welche mit der Fermifunktion berücksichtigt werden.

Des Weiteren ergibt sich unter Berücksichtigung von Hin- und Zurücktunneln folgender Ausdruck für den Tunnelstrom

$$\begin{aligned} f(E - E_F) &= \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]} \quad \text{in (4.19)} \\ \Rightarrow I &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)] T(\epsilon, V, V(z), d) \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Für den Fall der Nulltemperatur-Näherung und zusätzlich konstanten Elektronenzustandsdichten von Spitze und Probe können diese in Gleichung (4.19) aus dem Integral gezogen werden. Der Tunnelstroms hängt dann von der angelegten Spannung ab. Bei einer zusätzlichen Näherung für kleine Spannungen ist der Tunnelstrom proportional zu der Elektronenzustandsdichte der Probe an der Fermikante. Dieses Ergebnis folgt auch aus der Tersoff-Hamann Näherung.

4.1.4 Tersoff-Hamann Näherung des Bardeen-Modells

Eine Weiterentwicklung des eindimensionalen Tunnelvorgangs im Bardeen-Modell liefert das Tersoff-Hamann-Modell, welches auf einer dreidimensionalen Betrachtung basiert. Auch hier gilt eine Nulltemperatur-Näherung, zusätzlich wird die Energieabhängigkeit des Matrixelements vernachlässigt und dieses im Limit für kleine Spannungen an der Fermikante ausgewertet. Zur Berechnung des Matrixelements nach Gleichung (4.12) wird die Wellenfunktion der Probenoberfläche über eine Fourierreihe entwickelt [2]. Die STM-Spitze wird durch eine sphärische-Wellenfunktion genähert. Ihr Ursprung ist an der Stelle \vec{r}_S mit einem Abstand z_0 zur Oberfläche. Daraus folgt, dass der Tunnelstrom

$$I \propto \sum_n |\psi_n(\vec{r}_S)|^2 \delta(E_F - E_n) = \rho_{\text{Probe, LDOS}}(E_f, \vec{r}_S) \quad (4.21)$$

proportional ist zu der lokalen Elektronenzustandsdichte (engl. local density of states, LDOS) der Probe bei E_F an der Stelle \vec{r}_S der Spitze. Die LDOS ist die gewichtete DOS nach Gleichung (4.9) mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_n(\vec{r}_S)|^2$. Im Limit für kleine Spannungen und einer Vernachlässigung der Energieabhängigkeit im Bardeen-Modell ergibt sich aus Gleichung (4.19) eine Äquivalenz der LDOS mit $T(\epsilon = 0, V = 0, V(z), d = z_0) \cdot \rho_{\text{Probe}}(\epsilon = 0)$

$$\rho_{\text{Probe, LDOS}}(E_f, z_0) = T(\epsilon = 0, V = 0, V(z), d = z_0) \cdot \rho_{\text{Probe}}(\epsilon = 0). \quad (4.22)$$

Somit geht das Bardeen-Modell für kleine Spannungen und unter Vernachlässigung der Energieabhängigkeit in die Tersoff-Hamann Näherung über. Die experimentelle Realisierung zur Messung des Tunnelstroms wird im Weiteren erläutert. Piezokeramiken ermöglichen die Positionierung der Tunnelspitze gegenüber der Probe im Subångström-Bereich und eine Abbildung der Elektronenzustandsdichten an verschiedenen Probenpositionen. In diesem Zusammenhang werden im folgenden Abschnitt verschiedene Messmodi thematisiert.

4.2 Messprinzip

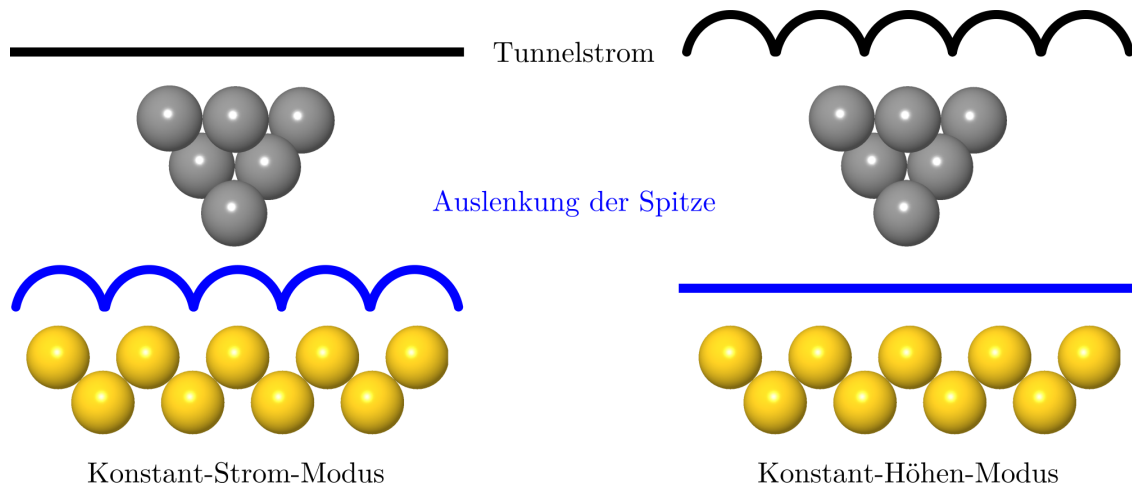


Abbildung 4.5: Betriebsmodi einer STM-Messung: Konstant-Strom-Modus links und Konstant-Höhen-Modus rechts nach.

Das zeilenweise Abrastern der Probenoberfläche erfolgt über den Röhrenpiezo, welcher bei fester Spitze die Probe bewegt. Es können 2 Messmodi gewählt werden [2]. Diese sind der Konstant-Strom-Modus und der Konstant-Höhen-Modus. Eine grafische Veranschaulichung der beiden Modi ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Auf der linken Seite in Abbildung 4.5 wird der Konstant-Strom-Modus gezeigt. Dieser ist der gängigste Messmodus und wird dadurch gekennzeichnet, dass ein konstanter Tunnelstrom aufrechterhalten wird. Der Sollwert für den Tunnelstrom wird über eine Regelschleife geregelt, indem der relative Abstand zwischen STM-Spitze und Probenoberfläche gleich gehalten wird. Die Topographie der Probenoberfläche ergibt sich somit aus der absoluten Auslenkung der STM-Spitze.

Über den sogenannten auf Englisch „*Loop Gain*“ der Regelschleife, kann die Stärke der absoluten Auslenkung relativ zur Änderung des Sollstroms eingestellt werden. Hierbei sollte der „*Loop Gain*“ möglichst hoch gewählt sein ohne Überschwingungen zu erzeugen. Ein Richtwert für diesen liegt bei 1,5%. Unter diesem Wert und zusätzlich hohen Rastergeschwindigkeiten setzt die Regelschleife aus und es findet der Übergang zum Konstant-Höhen-Modus statt. Die Topographie erfolgt dann aus der Variation im Tunnelstrom, welches rechts in Abbildung 4.5 gezeigt ist.

Der Konstant-Höhen-Modus kann in kleinen, atomar glatten Probenbereichen verwendet werden, wenn die Gefahr von Kollision der Spitze aufgrund ausgeschalteter Regelschleife minimal ist und schnelle Messungen gewünscht sind. Der für den Röhrenpiezo zu Grunde liegende physikalische Effekt, um die hier beschriebene Rasterbewegung zu erreichen, wird im Folgenden behandelt.

4.3 Piezoeffekt

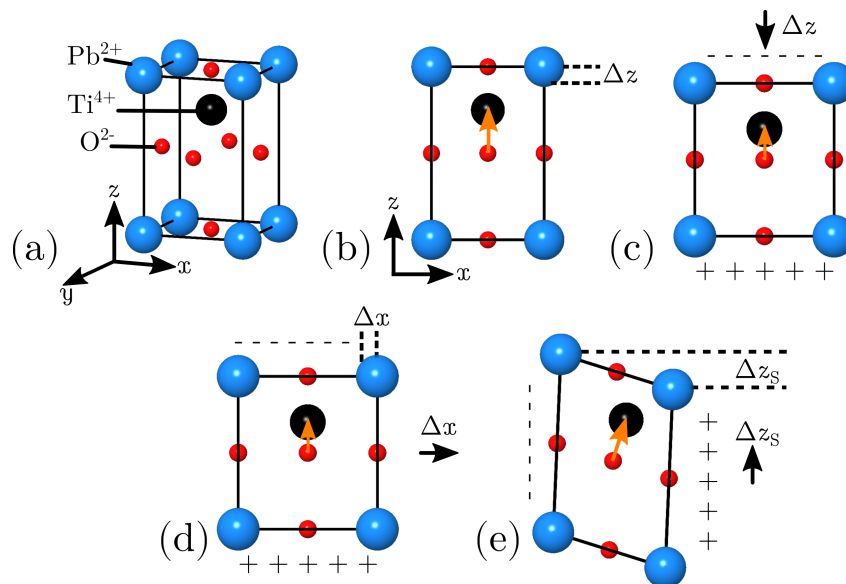


Abbildung 4.6: (a) Schematik der PZT-Einheitszelle bei $T < T_C$ mit der Curie-Temperatur T_C . (b) Seitenansicht der PZT-Einheitszelle mit dem Ti^{4+} -Atom, welches intrinsisch ein Dipol induziert. (c) Longitudinaler-Piezoeffekt: Bei Kompression des Kristalls entlang der negativen z -Achse wird das Dipolmoment verringert und führt zu einer Änderung der Oberflächenladung. (d) Transversaler-Piezoeffekt: Deformation entlang der positiven x -Achse führt auch zu einer Längenänderung entlang z und somit auch des Dipolmoments. (e) Scherungs-Piezoeffekt: Eine Scherung entlang z führt zu einer Änderung der x -Komponente des Dipolmoments.

Das Abrastern der Probe im STM erfolgt über eine Piezokeramik. Hierbei wird der inverse Piezoeffekt ausgenutzt. Dies bedeutet, dass ein Piezo bei angelegter Spannung eine Deformation erfährt. Umgekehrt baut sich bei einer Deformation des Kristalls eine Spannung im Piezo auf, was als klassischer Piezoeffekt bekannt ist. Der

Piezoeffekt tritt ausschließlich bei nicht-zentrosymmetrischen Kristallen auf bzw. bei Kristallen, die kein Inversionszentrum besitzen. Aufgrund eines Inversionszentrums würden sich sonst alle mikroskopischen Dipolmomente im Kristall aufheben. Das gängigste Piezomaterial ist Blei-Zirkonat-Titanat kurz PZT. Anhand des PZT-Kristalls wird der Piezoeffekt auf atomarer Skala veranschaulicht. Die Einheitszelle des PZT-Kristalls wird in Abbildung 4.6 (a) aufgeführt. Das 4-Fach positiv geladene Titanatom Ti^{4+} , welches sich versetzt vom Zentrum der Einheitszelle befindet, ist Ausgangspunkt eines permanenten Dipolmoments, das in z -Richtung zeigt. Dieser Sachverhalt ist Abbildung 4.6 (b) zu entnehmen. Die Richtung und Stärke des Dipols ist mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet. Bei einer longitudinalen Kompression des Kristalls, entlang der Polungsrichtung z , wird das Dipolmoment, folglich das elektrische Feld in der Einheitszelle und die Ladungsverteilung auf den gegenüberliegenden Oberflächen geändert, siehe Abbildung 4.6 (c).

Bei einer senkrechten Deformation des Kristalls z.B. entlang der x -Richtung erfolgt auch eine Änderung in z , was wieder zur Änderung des Dipolmoments führt. Dies ist in Abbildung 4.6 (d) dargestellt und bekannt als Transversaler-Piezoeffekt. Aufgrund vorhandener Inversionszentren in diesen Richtungen gibt es kein induziertes Dipolmoment in x und y . Zusätzlich führt eine Scherung des Kristalls entlang der z -Achse dazu, dass sich die x -Komponente des Dipolmoments verändert, siehe Abbildung 4.6 (e). Im nächsten Unterkapitel werden charakteristische Kenngrößen verschiedener Piezomaterialien aufgeführt und das Design eines Röhrenpiezos erläutert.

4.4 Piezomaterialien und Röhrenpiezo

Der Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung S_i und angelegtem E_j -Feld am Piezo ist theoretisch linear mit d_{ji} als Proportionalitätsfaktor. Dabei bezeichnen die Indizes i, j die Richtung der mechanischen Spannung bzw. des angelegten E -Feldes. Die Richtungen x, y und z werden hierbei mit 1, 2 und 3 indiziert.

Der longitudinale Piezoeffizient d_{33} [51] ist wie folgt definiert

$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = \frac{S_3}{E_3} = d_{33}. \quad (4.23)$$

Die gängigsten Piezomaterialien sind PZT-5A, PZT-5H und PZT-8. PZT-5H kennzeichnet sich aufgrund großer Piezokonstanten durch eine hohe Sensivität aus, besitzt aber mit 220 °C zu 300 °C eine niedrigere Curietemperatur T_C als PZT-8 [2]. Des Weiteren sind die Piezoeffizienten temperaturabhängig, weshalb die Wahl des Piezos nach Einsatzgebiet variiert.

STM-Piezos sind für üblich in einer Röhrenform, wodurch hohe Piezoeffizienten und Resonanzfrequenzen erreicht werden. Die Piezoeffizienten eines PZT-5A Röhrenpiezos sind 725 Å/V für x, y -Richtung und 90 Å/V für z [2].

Die Außenseite wird hierbei mit Elektroden versehen, welche 4 Sektoren bilden. Die ganze Innenseite stellt den 5. Elektroden-Sektor dar. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 4.7 aufgezeigt. Für eine Auslenkung in eine Richtung werden entsprechend gegenpolige Spannungen an gegenüberliegenden Sektoren angelegt z.B. $\pm x$ -Richtung, sodass eine Kontraktion und eine Ausdehnung in dieselbe Richtung erfolgt und sich der Röhrenpiezo in diese Richtung krümmt. Durch die 4 Außenelektroden werden somit Bewegungen in $\pm x$ und $\pm y$ erzielt. Die vertikale z -Bewegung erfolgt, indem eine Spannung zwischen allen 4 Außenelektroden und der inneren aufgebaut wird.

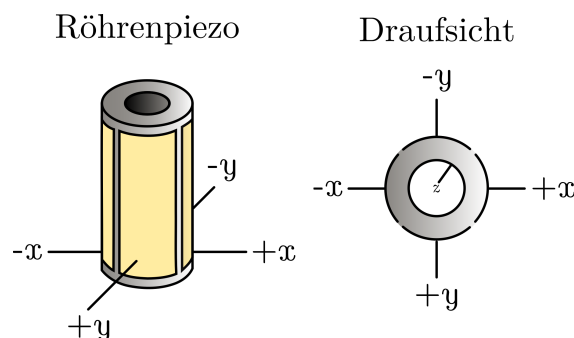


Abbildung 4.7: Schema eines Röhrenpiezos mit 4 Elektroden außen und einer Elektrode innen, welche eine Auslenkung in allen 3 Raumrichtungen ermöglicht.

4.5 Nichtlinearität und Messartefakte

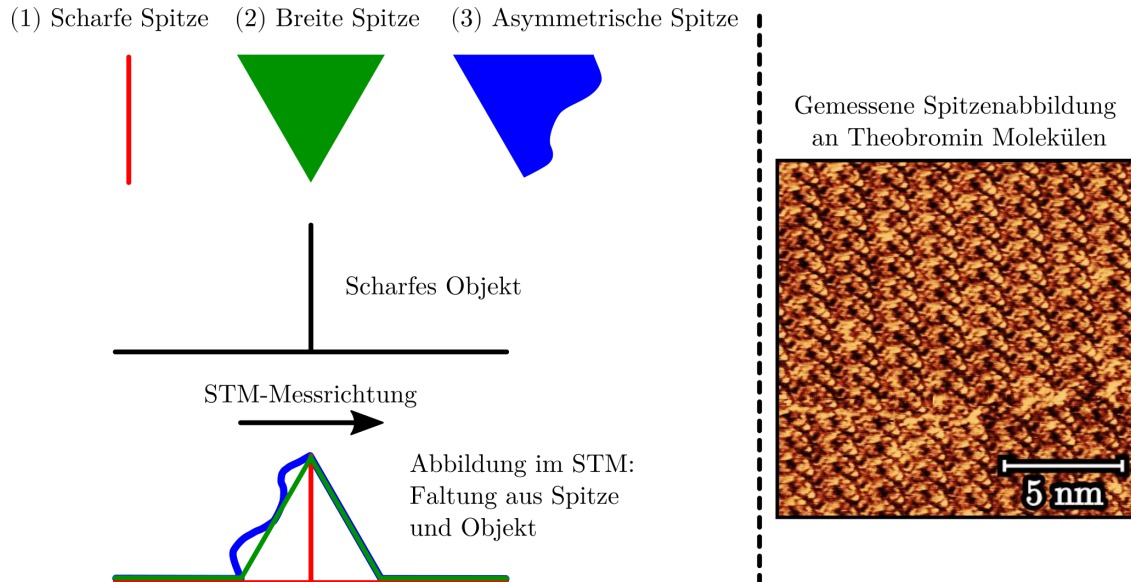


Abbildung 4.8: Verschiedene Spitzenformen 1 bis 3 sind aufgeführt. Falls die lokale Spitzenstruktur größer ist als das Objekt entsteht eine Spitzen-Selbstabbildungen im STM. Eine Selbstabbildung der STM-Spitze beim Messen von Theobromin Molekülen ist rechts aufgeführt.

Beim Rastern der Oberfläche mit dem Piezoscanner können im Weiteren nicht lineare Effekte auftreten. Die Piezoauslenkung ist nämlich nicht nur von der angelegten Spannung abhängig, sondern auch von anderen Faktoren und unterliegt einer Hysterese. Unter anderem besitzt der Piezo mikroskopische Dipole, welche von dem Ti^{4+} -Atom induziert werden. Diese müssen nicht alle parallel zum angelegten E -Feld ausgerichtet sein und tragen zur Nichtlinearität der Piezoauslenkung bei. Die Herstellerangaben der Piezoeffizienten beziehen sich auf kleine Spannungen und unterliegen einer Unsicherheit von 10-25%. Dies macht sich besonders in großen Messbereichen und hohen Tunnel-Spannungen durch eine Verzerrung der STM-Messungen bemerkbar. Zusätzlich ergeben sich beim Messen bei Raumtemperatur Verzerrungen, welche durch Kühlen der Probe minimiert werden können.

Es können zudem Messartefakte auftreten, welche unter anderem von der Form der STM-Spitze abhängen. In der Abbildung 4.8 wird die Abbildung eines scharfen Objektes für verschiedene Spitzenformen dargestellt. Es ist bekannt, dass die Abbildung im STM eine Faltung der elektronischen Spitzenstruktur mit der des Objektes ist [51]. Eine Abbildung des Objektes ist laut Faltungstheorem dann gegeben, wenn die Spitzen genauso scharf oder schärfer ist als das Objekt [2]. Ansonsten wird die Spitze selbst abgebildet, welches auf der rechten Seite in Abbildung 4.8 gezeigt ist. Bei dieser Messung treten identische Elemente wiederholt auf. Diese erwecken den Anschein, dass ein und dasselbe Element an verschiedenen Stellen periodisch reproduziert wird. Diese entsprechen nicht dem Erscheinungsbild von den gemessenen Theobromin Molekülen, weshalb in dieser Messung vermutlich die Spitze temporär ein Moleküle adsorbiert hat und ein einzelnes Molekül auf der Oberfläche die Spitze abbildet. Messungen dieser Art und durch Piezoeffekte verzerrte Bilder werden vom Datensatz aussortiert.

4.6 Herstellung einer STM-Wolframspitze

Die gängigsten STM-Spitzen sind aus Wolfram und werden mit einem elektrochemischen Ätzverfahren hergestellt. Bei Wolframspitzen trägt das scharfe d_{z^2} Atomorbital des Spitzenatoms hauptsächlich zum Tunnelstrom bei und liefert eine sehr gute atomare Auflösung [24]. In dieser Arbeit wird ein Wolframdraht mit einer Länge von 2 mm und einem Durchmesser von 0,125 mm in eine NaOH-Lösung eingetaucht. Der Wolframdraht ist auf einem Spitzenträger gepunktschweißt und liegt in einem Omicronträger, welcher in Abbildung 4.9 (a)(2) zu sehen ist. Diese sind am Ende eines Kupferstabes angebracht und werden wie in Abbildung 4.9 (a)(1) in der Ätzapparatur positioniert.

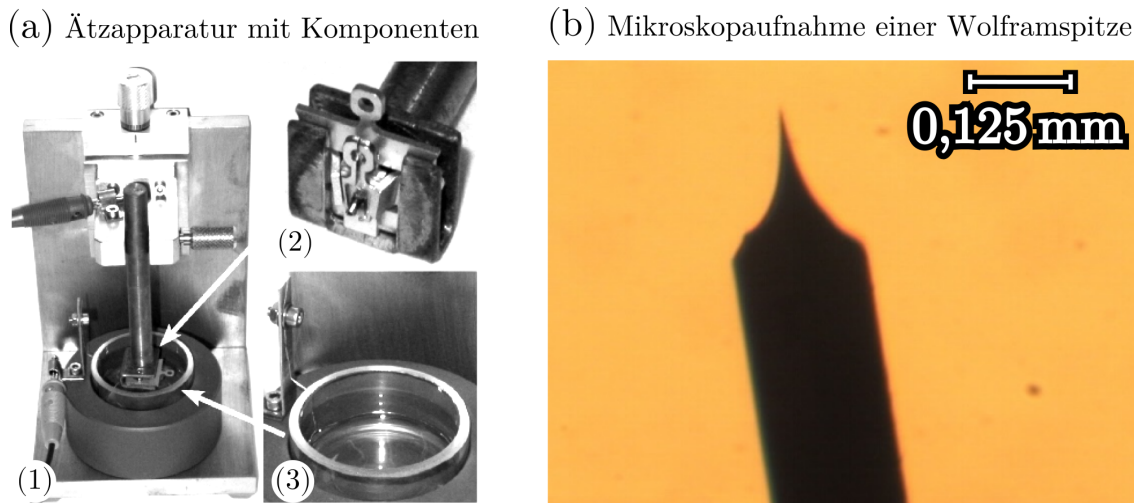


Abbildung 4.9: (a) (1) Ätzapparatur mit Haltevorrichtung für die STM-Spitze und einem Glasbecher für die NaOH-Lösung. (2) Spitzenträger im Omicronträger befestigt am Ende eines Kupferstabes. (3) Becherglas mit Platindraht als Kathode, welcher in Kreisform nahe des Becherbodens platziert wird nach [52]. (b) Lichtmikroskopaufnahme einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze.

Über eine Potentiometerschraube wird die Spitze, welche als Anode fungiert, 1,1 mm in die 20 %ige NaOH-Lösung eingetaucht. Durch Anlegen einer Spannung zwischen (4-12) V gegenüber der Platinkathode beginnt nahe der Oberfläche der Lösung der Ätzvorgang und der Wolframdraht beginnt sich hier zu verjüngen. Für eine genauere Reaktionsgleichung und Beschreibung des Ätzprozesses wird auf weiterführende Literatur wie z.B. *„Introduction to Scanning Tunneling Microscopy“* von Chen [51] verwiesen. Schwere W-Anionen werden hierbei entlang des Drahtes abgeführt und schützen somit den unteren Teil der Wolframspitze vor dem Ätzen. Durch das Eigengewicht des unteren Drahtstückes bricht der Wolframdraht bei fortschreitender Einschnürung ab und es entsteht eine atomare Spitze, welche in Abbildung 4.9 (b) aufgeführt ist. Eine Ätzelektronik detektiert den Abbruch des Ätzstroms und beendet den Ätzvorgang.

Die Spitze wird im Anschluss in destilliertes Wasser getaucht und von Ätzrückständen befreit. Eintauchtiefe, angelegte Ätzspannung und Drahtlänge sind entscheidende Faktoren, welche die Form der Spitze beeinflussen. Mit den hier gewählten Parametern wird eine Spitze mit einem Längen-Breiten-Verhältnis von 1 erzielt. Eine längere Spitze würde stärkere Eigenschwingungen verursachen.

Eine in situ Nachbearbeitung der Tunnelspitze erfolgt, um die Auflösung zu verbessern. Dies wird beim Messen durch wiederholtes, abruptes Erhöhen der Tunnelspannung auf bis zu 10 V erreicht bis die gewünschte Auflösung erzielt wird. Durch Anlegen einer höheren Spannung wird eine Restrukturierung der Spitze induziert, wodurch auch die Oxidschicht und andere Kontaminationen entfernt werden können. Bei weiterhin schlechter Auflösung besteht die Möglichkeit die Spitze definiert mit einem Atom zu modifizieren, indem die Spitze kontrolliert mit der Oberfläche in Kollision gebracht wird und ein Oberflächenatom an der Spitze adsorbiert. Dies funktioniert bei weichen Metallen wie z.B. Au oder Cu aber nicht bei härteren Oberflächen wie z.B. SiC.

4.7 Vibrationsisolierung

Eine stabile STM-Messung mit einer Spitzen-zu-Proben-Genauigkeit von $0,1 \text{ \AA}$ erfordert eine Schwingungsdämpfung bis in den pm-Bereich. Dies wird einerseits dadurch erreicht, dass die Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer auf Luftfedern gelagert ist. Andererseits wird das STM in der UHV-Kammer zusätzlich über eine Federaufhängung schwingungs isoliert, wobei eine Wirbelstrombremse zur Dämpfung dient. Die Systemantwort $\kappa_{\text{Feder}}(\omega)$ auf eine sinusartige Störschwingung $x_1(t)$, ergibt sich aus dem Quotienten der Amplituden der im System induzierten Schwingung x_2^0 und der externen Schwingungsamplitude x_1^0

$$\kappa_{\text{Feder}}(\omega) = \frac{|x_2^0|}{|x_1^0|} = \sqrt{\frac{\omega_0^4 + \gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}. \quad (4.24)$$

Hierbei ist ω_0 die Eigenkreisfrequenz der Feder und γ ein Dämpfungsfaktor der Eigenschwingung. Eine weitere Kenngröße ist der Gütefaktor oder auch Q -Faktor mit $Q = \omega_0/\gamma$. Für ein Q -Faktor zwischen 2-5 ergibt sich eine größtmögliche Dämpfung zu höheren Frequenzen und eine geringe Verstärkung der Schwingungen in Resonanz $\omega = \omega_0$. Die Transferfunktion für die Federaufhängung ist für $Q_{\text{Feder}} = 5$ in Abbildung 4.10 aufgetragen. Zusätzlich sind auch die Transferfunktionen für das STM und die Gesamtfunktion aufgeführt. Die genauen Funktionen können in der Literatur nachgeschlagen werden [2]. Dem Plot wird entnommen, dass je kleiner

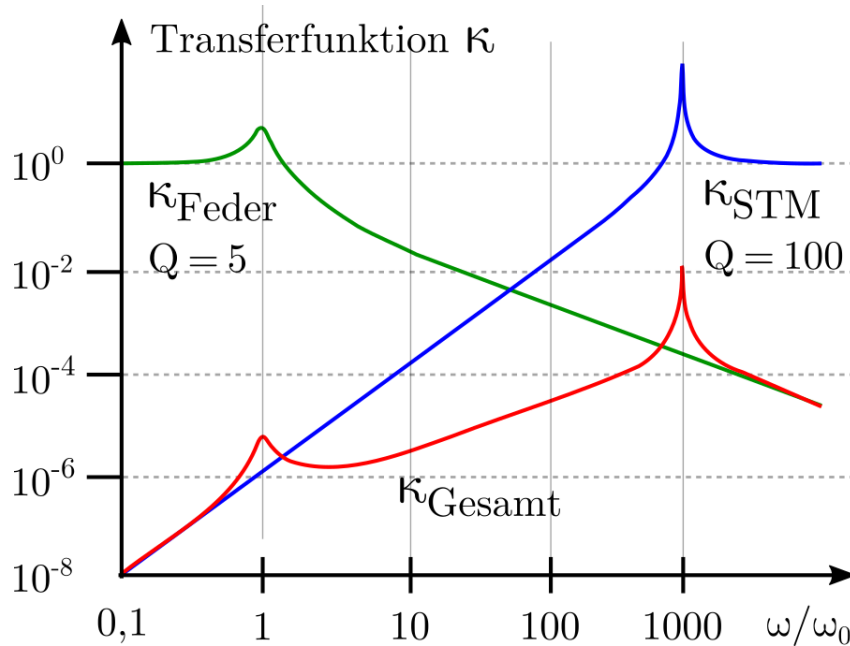


Abbildung 4.10: Transferfunktionen für die Federaufhängung, für das STM selbst und die Gesamttransferfunktion aus beiden [2].

die Eigenfrequenz der Feder ist, desto besser die Dämpfung über den gesamten Frequenzbereich. Die Federaufhängung fungiert hierbei als Tiefpass. Eine Eigenfrequenz von 1 Hz, $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{\Delta l}}$, wird bei einer Auslenkung der Feder um $\Delta l = 25$ cm erzielt. Hingegen sollte die Eigenfrequenz des STMs in der Regel um den Faktor 1000 größer sein als die der Feder, typischerweise bei einigen kHz. Denn dieser stellt einen Hochpass dar. Die Gesamttransferfunktion ist das Produkt der Einzelfunktionen. Insgesamt lässt sich somit ein Wert der Gesamttransferfunktion von unter 10^{-4} bis in den kHz-Bereich erzielen. Eine ergänzende Messmethode zum STM ist die niederenergetische Elektronenbeugung, welche Periodizitäten im Vergleich zum STM über einen makroskopischen Oberflächenausschnitt von bis zu 1 mm darstellen kann.

4.8 LEED-System

Die niederenergetische Elektronenbeugung stellt eine der wichtigsten Analysemethoden in der Oberflächenphysik dar. Die ersten Versuche zur Beugung von niederenergetischen Elektronen an Festkörpern wurden von Davisson und Germer in den Jahren 1925-1927 [53] durchgeführt. Diese Technik ermöglicht es die relativen Atompositionen von Adsorbatatomen oder Molekülen in Bezug auf die Substratatome zu bestimmen. Dies erfolgt komplementär zum STM im reziproken Raum. In einem Energiebereich von 10-400 eV beträgt die Informationstiefe 5-10 Å [54].

In der Elektronen-Kanone (e-Kanone) wird der benötigte Elektronenstrahl über Glühemission aus einem Filament erzeugt. Dieser erfährt zusätzlich über ein Elektrodensystem eine Fokussierung und wird Richtung Probe beschleunigt. Die Ausdehnung des Elektronenstrahles beträgt in der Regel 1 mm und variiert in Abhängigkeit der Elektronenenergie [55]. Der Elektronenstrahl trifft bei senkrechtem Einfall die Probe und wird an ihr gebeugt. Die Probe sitzt im Krümmungsradius des LEED-Systems.

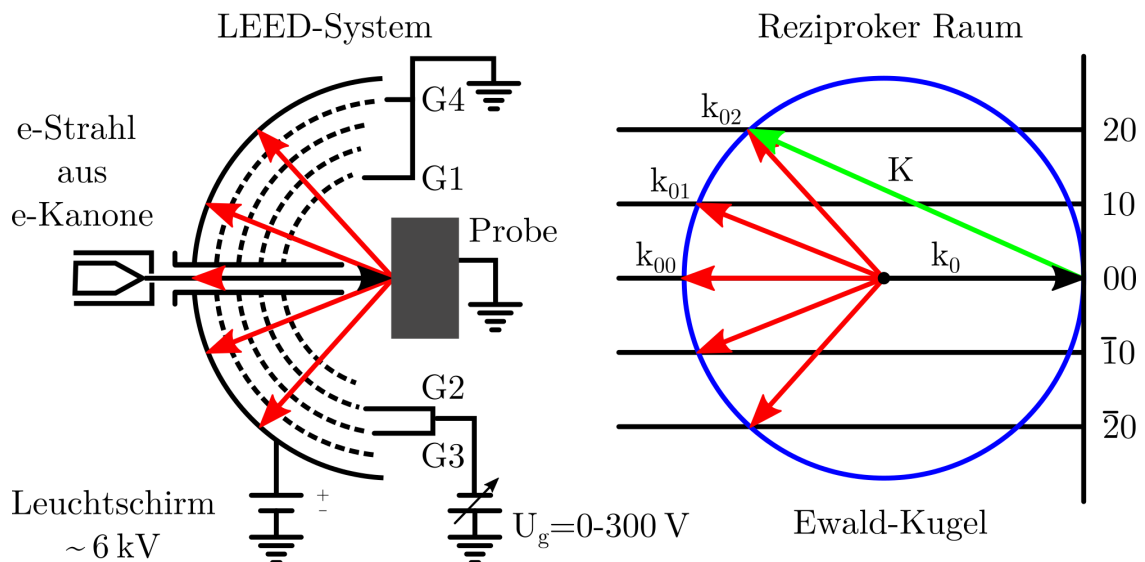


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau eines LEED-Systems und Veranschaulichung der LEED-Reflexe über Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit Gitterstangen des reziproken Gitters der 2D-Probenoberfläche.

Eine schematische Darstellung dieses experimentellen Aufbaues findet sich auf der linken Seite in Abbildung 4.11 wieder. Hierbei werden der einfallende Elektronenstrahl in schwarz und die gebeugten Elektronen in roten Pfeilen dargestellt. Die an der Probe elastisch gestreuten Elektronen fliegen durch das Gittersystem (G1 - G4) und erzeugen auf dem Leuchtschirm Intensitätsmaxima. Der Anteil der elastisch zurückgestreuten Elektronen am einfallenden Elektronenstrom liegt bei 2% [55].

Das innerste, erste Gitter G1 liegt auf Probenpotential, in der Regel auf Erdpotential, und ermöglicht einen feldfreien Driftbereich für eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen. Die folgenden Gitter G2 und G3 liegen auf Abbremspotential U_g . Diese dienen dazu unelastisch gestreute Elektronen zurückzuhalten. Das letzte, vierte Gitter G4 ist geerdet, um G2 und G3 vor der Hochspannung des Leuchtschirmes abzuschirmen. Eine qualitative Beschreibung der Elektronenbeugung erfolgt im reziproken Raum. Die gebeugte Welle am nullten Atom wird hierbei in Form von

$$\Psi_0 = f_0(\vec{k}_0, \vec{k}, \vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (4.25)$$

als eine ebene Welle beschrieben. Dabei sind f_0 der Atomformfaktor und \vec{k}_0, \vec{k} die Wellenvektoren der einfallenden und gebeugten Welle. Die vom i-ten Atom der gleichen Atomart in der Umgebung ausgehende Welle Ψ_i unterscheidet sich hierzu nur durch einen Phasenfaktor mit dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$

$$\Psi_i = \Psi_0 \exp(i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{R}_i) = \Psi_0 \exp(i\vec{K}\vec{R}_i). \quad (4.26)$$

Eine Summation über alle i-ten Atome im Betragsquadrat der Amplitude ergibt die Gesamtintensität der am Leuchtschirm ankommenden Welle

$$I = |\Psi_i|^2 = \left| \sum_{j=1}^J \Psi_{0j} \right|_{\text{Basis}}^2 \cdot \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{K}\vec{R}_i) \right|_{\text{Gitter}}^2 = |F|^2 \cdot |G|^2, \quad (4.27)$$

wobei unterschiedliche j-te Atomarten in der Basis durch unterschiedliche Werte für Ψ_{0j} charakterisiert werden. Der Strukturfaktor $|F|^2$ hängt somit unter anderem von der Anordnung der Atome in der Basis ab, wohingegen der Gitterfaktor $|G|^2$ die Anordnung identischer Einheiten umfasst. Der Strukturfaktor trägt hauptsächlich

zur Intensität bei, wobei über den Gitterfaktor der Ort der LEED-Reflexe und somit die Periodizität der Probenoberflächenatome bestimmt wird [1]. Die Richtungen der Beugungsmaxima bei konstruktiver Interferenz ergeben sich für den Streuvektor \vec{K} aus der Laue-Bedingung in 2D

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m \iff \exp(i\vec{K}\vec{R}) = 1, m \in \mathbb{Z} \quad (4.28)$$

$$\text{mit } \vec{K} = h_1 \cdot \vec{a}_1^* + h_2 \cdot \vec{a}_2^*, h_{1,2} \in \mathbb{Z} \quad (4.29)$$

$$\text{und } \vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2, n_{1,2} \in \mathbb{Z}. \quad (4.30)$$

Der reziproke- bzw. reale Gittervektor \vec{K} und \vec{R} werden über eine Linearkombination aus primitiv reziproken und realen Einheitsvektoren \vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* bzw. \vec{a}_1, \vec{a}_2 beschrieben. Die Bedingung für konstruktive Interferenz aus der Laue-Bedingung lautet somit, dass die Änderung des Wellenvektors durch Streuung einem reziproken Gittervektor entsprechen muss $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$.

Eine anschauliche Beschreibung wird über die Konstruktion der Ewald-Kugel mit Radius $R = |\vec{k}_0|$ gegeben [56]. In 2 Dimensionen ergeben sich die Richtungen der Reflexe durch Schnittpunkte der Gitterstangen des reziproken Gitters der Oberfläche mit der Ewald-Kugel. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.11 rechts dargestellt. Die Verzerrung durch die Krümmung der Kugeloberfläche wird durch die des Leuchtschirmes genau aufgehoben, sobald die Probe nicht verkippt wird.

4.8.1 LEEDpat und 2D-FFT

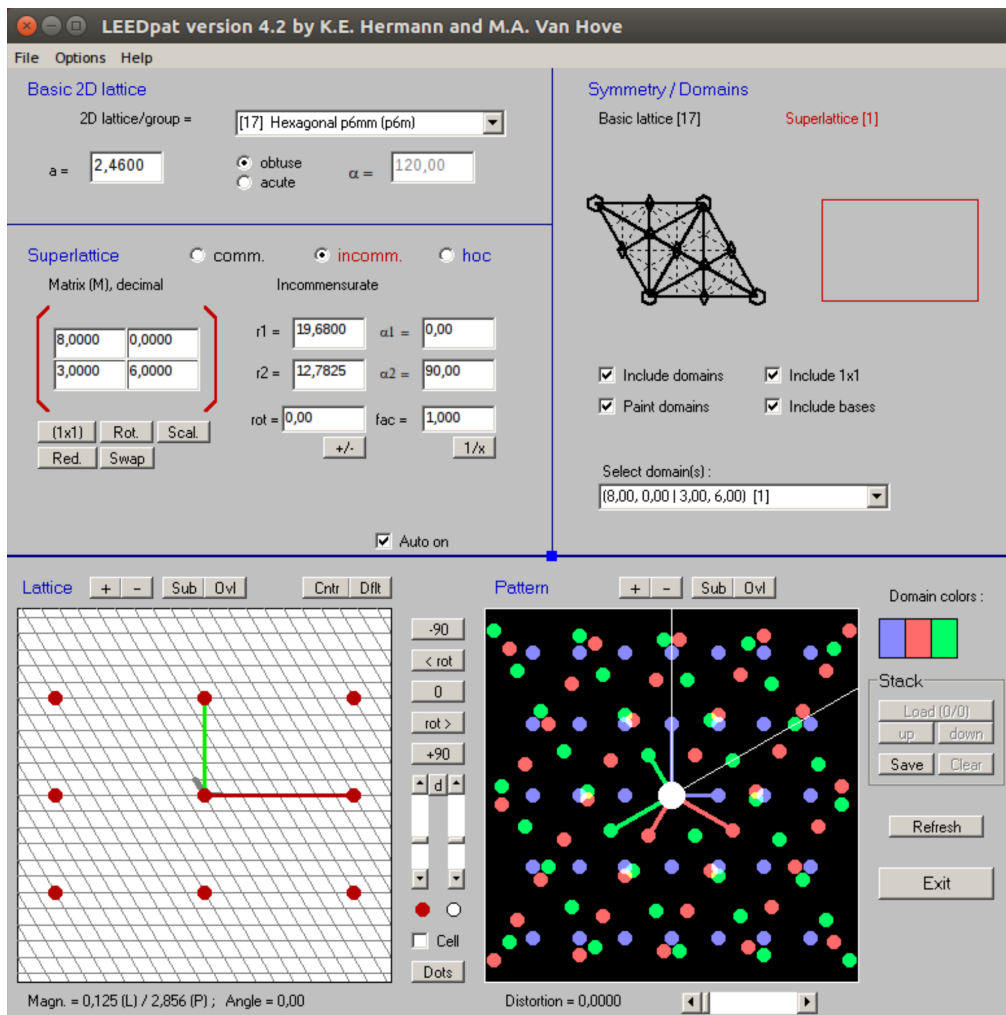


Abbildung 4.12: LEEDpat Software Version 4.2 von K. E. Hermann und M. A. Van Hove [57]. Links unten im Fensterbereich „Lattice“ ist eine Realraumstruktur eines rechteckigen Adsorbates auf einem hexagonalen Substrat dargestellt. Rechts unter „Pattern“ ist das reziproke Gitter aufgeführt. Die Epitaxiematrix der Adsorbatstruktur relativ zu den Substratvektoren wird im Bereich „Superlattice“ gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit Realraumperiodizitäten im reziproken Raum abzubilden, ergibt sich mithilfe der LEEDpat Software von K. E. Hermann und M. A. Van Hove [57]. Diese stellt die Realraumstruktur und das dazugehörige reziproke Gitter dar, welche in Abbildung 4.12 in den Abschnitten „Lattice“ und „Pattern“ dargestellt sind. Die Realraumstruktur setzt sich hierbei aus der Substrat- und Adsorbatstruktur zusammen. Die Adsorbateinheit zelle wird relativ zum Substrat mit einer Epita-

xiematrix unter „*Superlattice*“ definiert und die entsprechenden Gitter im Realraum und reziproken Raum dargestellt. Außerdem kann die Adsorbateinheitszelle auch grafisch im Bereich „*Lattice*“ oder im reziproken Raum unter „*Pattern*“ durch Verschieben der entsprechenden Einheitsvektoren definiert und geändert werden. Die Änderungen übertragen sich entsprechend zeitgleich auf die Epitaxiematrix und umgekehrt. Somit ermöglicht LEEDpat eine interaktive Untersuchung von Real- und Rezipakraum-Strukturen.

Beispielhaft wird in Abbildung 4.12 eine rechteckige Einheitszelle auf einem hexagonalen Substrat mit der Epitaxiematrix $M = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 3 & 6 \end{pmatrix}$ gezeigt. Das Substrat wird hierbei mit der Ebenengruppe $p6mm$ bzw. kurz $p6m$ nach Hermann-Mauguin Notation parametrisiert. Dies entspricht einer primitiven Einheitszelle mit einer 6-zähligen Drehsymmetrie und 2 Spiegelebenen in Bezug auf beide Einheitsvektoren. Eine grafische Veranschaulichung der Substrat- und Adsorbateinheitszellen findet sich im Programm unter dem Reiter „*Symmetry/Domains*“ wieder. Die Symmetrie des Substrates bestimmt die Anzahl möglicher Adsorbat-Domänen, welche im gerechneten reziproken Raum farbig gekennzeichnet werden.

Mit Hilfe dieser Software können LEEDpat-Muster gefunden werden, die in der Periodizität mit experimentellen LEED-Mustern übereinstimmen, um so eine mögliche Adsorbat-zu-Substrat Struktur zu finden. Die LEEDpat-Muster sind eingeschränkt repräsentativ für den k -Raum im Vergleich zu LEED-Messungen, da diese keinen Impuls und auch keine Mehrfachstreuung berücksichtigen und somit auch keine Intensitäten der Beugungsreflexe. Deshalb ist kein Vergleich von Intensitäten möglich, jedoch aber von Periodizitäten. Bei den 2D-FFTs von STM-Messungen werden Intensitäten in Abhängigkeit der gemessenen Struktur berücksichtigt. Je geordneter eine Struktur ist, desto schärfere und höheren Intensitäten sind im 2D-FFT sichtbar [58]. Im Gesamten ist ein Vergleich von Periodizitäten zwischen LEEDpat-, LEED- und 2D-FFT Mustern möglich. Des Weiteren ergeben sich bei bestimmten, strukturellen Symmetrien wie z.B. einer Gleitspiegelung Bedingungen für LEED-Intensitäten. Diese werden im nächsten Unterkapitel eingeführt.

4.8.2 Gleitspiegel-Symmetrie und LEED

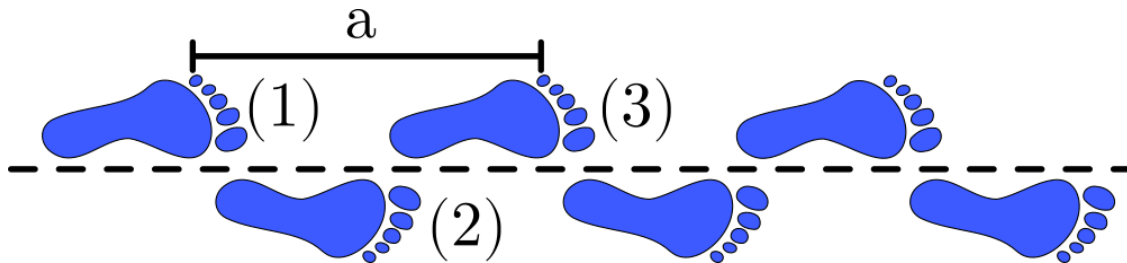


Abbildung 4.13: Veranschaulichung einer Gleitspiegelung in einer Dimension. Die Spiegelung und Translation um eine halbe Periodenlänge $a/2$ des blauen Fußabdruckes (1) erfolgt an der gestrichelten Gleitspiegelachse und führt zu dem Spiegelbild (2). Eine erneute Anwendung dieser Symmetrioperation auf Struktur (2) ergibt wiederum das Bild (3). Hierdurch entsteht eine Zick-Zack Anordnung entlang der Spiegelachse.

Die LEED-Beugungsbilder lassen sich dazu verwenden, um Symmetrien im Realaum abzuleiten. Aus bestimmten Symmetrieelementen ergeben sich wiederum Auslöschungsregeln für Beugungsintensitäten. Diese lassen sich über die Strukturamplitude F herleiten. Beispielhaft wird dies für eine Gleitspiegel-Symmetrie gezeigt. Eine Gleitspiegel-Symmetrioperation beschreibt hierbei, dass eine Struktur an einer Gleitspiegelebene gespiegelt und entlang dieser um eine halbe Periodenlänge $a/2$ translatiert wird.

Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 4.13 veranschaulicht. Die Gleitspiegelung umfasst in erster Linie die Spiegelung der blauen Fußabdrücke (1) an der gestrichelten Gleitspiegelachse mit anschließender Translation des Spiegelbildes um eine halbe Periodenlänge $a/2$. Diese Struktur (2) wird wiederum gespiegelt und translatiert, sodass folgendes Bild in Abbildung 4.13 entsteht. Die Spiegelbilder (1) und (2) verhalten sich hierbei wie linker und rechter Fuß und sind nicht durch Translation und Drehung ineinander überführbar.

Für Gleitspiegelungen geltende Auslöschungsregeln für LEED-Beugungsintensitäten in 2D ergeben sich aus der in Gleichung (4.27) definierten Strukturamplitude F und Gleichung (4.25)

$$F = \sum_{j=1}^J f_j \exp(i\vec{k}\vec{r}_j) \quad (4.31)$$

$$= \sum_{j=1}^J f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j)) \quad (4.32)$$

$$\text{mit } \vec{k} = h \cdot \vec{a}_1^* + k \cdot \vec{a}_2^*, \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (4.33)$$

$$\text{und } \vec{r}_j = x_j \cdot \vec{a}_1 + y_j \cdot \vec{a}_2, \quad x_j, y_j \in \mathbb{Z}. \quad (4.34)$$

Die Beispielrechnung erfolgt im Weiteren für eine Gleitspiegelebene senkrecht zu \vec{a}_2 entlang \vec{a}_1 . Die Gleitspiegelung transformiert jedes Atome j von (x_j, y_j) nach $(x_j + 1/2, -y_j)$. Somit lässt sich die Strukturamplitude in 2 Summanden unterteilen, die jeweils über die Hälfte der Atomzahl summiert wird

$$\begin{aligned} F &= \sum_{j=1}^{J/2} f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j)) + f_j \exp(i2\pi(hx_j + h/2 - ky_j)) \\ &= \sum_{j=1}^{J/2} f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j)) \cdot [1 + \exp(i\pi h) \exp(-i4\pi ky_j)] . \end{aligned} \quad (4.35)$$

Die Gleichung (4.35) ist für alle Kombinationen von $(hk) \neq 0$, jedoch ergibt sich für $(h0)$

$$F_{h0} = \sum_{j=1}^{J/2} f_j \exp(i2\pi hx_j) \cdot [1 + \exp(i\pi h)] \quad (4.36)$$

$$= \begin{cases} 0 & , h \text{ ungerade} \\ 2 \sum_{j=1}^{J/2} f_j \exp(i2\pi hx_j) & , h \text{ gerade} . \end{cases} \quad (4.37)$$

Für eine Gleitspiegelung senkrecht zu \vec{a}_2 entlang \vec{a}_1 ergibt sich folglich eine Auslöschung von Intensitäten im Beugungsbild für $(h0)$ -Reflexe mit ungeradem h . Und nach einer äquivalenten Rechnung für eine Gleitspiegelung senkrecht zu \vec{a}_1 und entlang \vec{a}_2 löschen sich $(0k)$ -Reflexe mit ungeradem k im Beugungsbild aus [59].

Experimenteller Aufbau

Die Präparation und Untersuchung der Theobromin Moleküle erfordert Ultrahochvakuum (UHV). Einerseits werden hierdurch Kontaminationen minimiert und andererseits erfordern die Messmethoden UHV-Bedingungen. Die folgenden Messungen werden in einer UHV-Kammer vorgenommen, welche mit einem Omicron Raumtemperatur STM (RT-STM) und einem ErLEED-System von SPECS ausgestattet ist. Der Basisdruck der Kammer beträgt $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Cu(100)- und der Au(111)-Einkristall, welche eine Reinheit von 99,999 % besitzen, werden von der Firma MaTeck bezogen. Die Herstellung der Few-Layer Graphenproben erfolgt über das zyklisches Heizverfahren von 6H-SiC(0001)-Wafers, welche von der Firma CrysTec vertrieben wird.

Alle STM-Messungen werden im Konstant-Strom-Modus mit einem Setpointstrom von 0,1 - 0,4 nA und einer Tunnelspannung von 0,8 - 1,2 V aufgenommen. Die Spannung wird gegenüber der geerdeten Tunnelspitze an der Probe angelegt. Die STM-Spitze aus polykristallinem Wolfram ist über das elektrochemische Ätzverfahren hergestellt und im UHV degast worden. Aufgrund der Messung bei Raumtemperatur sind Verzerrungen und Piezoeffekte zu erwarten. Eine Kompensation dieser Effekte erfolgt durch eine Kalibrationsmessung der bekannten Graphen Struktur als Referenz [60]. Hierbei werden verschiedene Verzerrungen in den STM-Messungen für verschiedene Scanrichtungen und Scanmodi berücksichtigt, um eine Abschätzung für die experimentelle Unsicherheit der gemessenen Gitterparameter zu erhalten. Die STM Software Gwyddion Version 2.55 wird für die Auswertung der Messungen hinsichtlich der Bestimmung der Gitterparameter und der 2D-FFT verwendet [61]. Die 2D-FFT Aufnahmen werden mit gerechneten k -Raum Mustern, welche mit der Software LEEDpat Version 4.2 [57] simuliert werden, verglichen. Molekül- und Kristallvisualisierung erfolgt mit VESTA Version 3.4.6 [62].

5.1 STM-Kammer

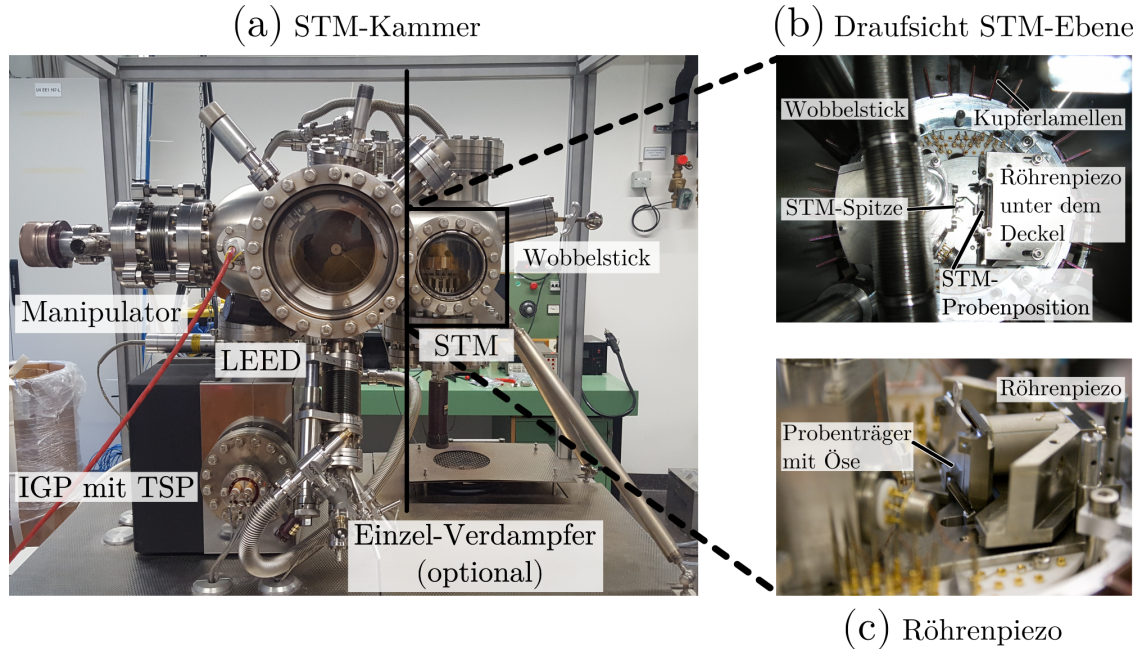


Abbildung 5.1: (a) Aufbau der UHV-Kammer rechts von der schwarzen Trennlinie mit dem RT-STM und links davon mit LEED und weiteren UHV-Komponenten zur Präparation der Proben. Die verwendete Sputtergun, der Verdampfer und das Massenspektrometer sind auf der Rückseite der Kammer angebracht und auf dem Bild nicht sichtbar. (b) Draufsicht auf die STM-Ebene nach [63]. (c) Detailaufnahme des STM-Röhrenpiezos nach [63].

Der genaue Aufbau der UHV-Kammer wird in Abbildung 5.1 (a) aufgeführt und zeigt die wichtigsten Peripheriegeräte. Die Kammer kann nicht wie üblich über ein Ventil in einen Präparations- und STM-Bereich unterteilt werden. Der STM-Bereich ist in Abbildung 5.1 (a) rechts von der markierten, schwarzen Trennlinie lokalisiert. Der linke Bereich stellt den Präparationsbereich dar. Folgende UHV-Komponenten wie das LEED, der Verdampfer, die Sputtergun und der heizbare Manipulator sind auf das Kammerzentrum ausgerichtet. Diese bilden zusammen mit einem Massenspektrometer, welches auf der Rückseite der Kammer angebaut ist, den Präparationsbereich. Die Integration von Präparation und STM in einer Kammer hat den Vorteil, dass ein schneller Wechsel von der Präparation zum STM erfolgen kann. Der Nachteil dabei ist, dass der STM-Kammerteil bei der Präparation durch einen schlechten Druck belastet wird. Zur Aufrechterhaltung der UHV-Bedingungen wird

ein Pumpensystem bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Scrollpumpe eingesetzt, welche in der technischen Zeichnung in Abbildung 5.2 aufgeführt sind. Diese erzielen ein Hochvakuum (HV) im Rezipienten mit einem Enddruck von 10^{-7} mbar. Durch zusätzliches Ausheizen der Kammer und Entfernen von Wassereinlagerung in den Kammerwänden werden bessere Enddrücke im UHV-Bereich erzielt. Das Ausheizen erfolgt mit der integrierten Umluftheizung und dem vorhandenen Ausheizzelt. Die Ausheiztemperatur wird hierbei durch die elektronischen Bauteile begrenzt. In diesem Fall wird eine maximale Temperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ für das STM vorgegeben. Nach 48 h Ausheizen wird ein Druck von 10^{-9} mbar erreicht.

Zusätzlich ist eine Ionengetterpumpe (IGP) mit kombinierter Titansublimationspumpe (TSP) vorhanden, welche nochmals den Druck um eine Größenordnung auf 10^{-10} mbar verringern. Aufgrund der Arbeitsweise können IGP und TSP ab einem Druck von 10^{-6} mbar und besser verwendet werden. Diese ermöglichen das Aufrechterhalten des UHV bei minimierter Vibrationsübertragung. Die Turbomolekularpumpe erzeugt mechanische Schwingungen mit einer Frequenz von 1,5 kHz. Diese ist aber nicht direkt an der Hauptkammer angeflanscht, sondern über die Kammerschleuse verbunden. Bei Bedarf kann die Turbomolekularpumpe über ein Schieberventil abgetrennt werden.

Die Skizze in Abbildung 5.2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Vakuumkomponenten und deren Verbindung mit entsprechenden Ventilen an der Hauptkammer und der Schleuse. Durch Ausschalten der Turbomolekularpumpe und der Vorpumpe wird die Schleuse belüftet. Das UHV in der Hauptkammer wird bei belüfteter Schleuse über die Ionengetterpumpe aufrecht erhalten. STM-Messungen können jedoch auch ohne große Störungen bei Betrieb von allen Pumpensystemen durchgeführt werden. Die Kammerschleuse bildet die Schnittstelle zwischen UHV und Atmosphäre. Diese ermöglicht den Austausch von bis zu 3 Proben gleichzeitig.

Die Schwingungsdämpfung in einem STM-System ist ein wichtiger Aspekt, da Messungen im Ångström-Bereich durchgeführt werden. Die STM-Ebene ist in Abbildung 5.1 (b) in der Draufsicht dargestellt. Die Proben- und die STM-Spitzenposition sind hierbei markiert. Das STM mit dem Röhrenpiezo als Scanner, welcher die Ras-

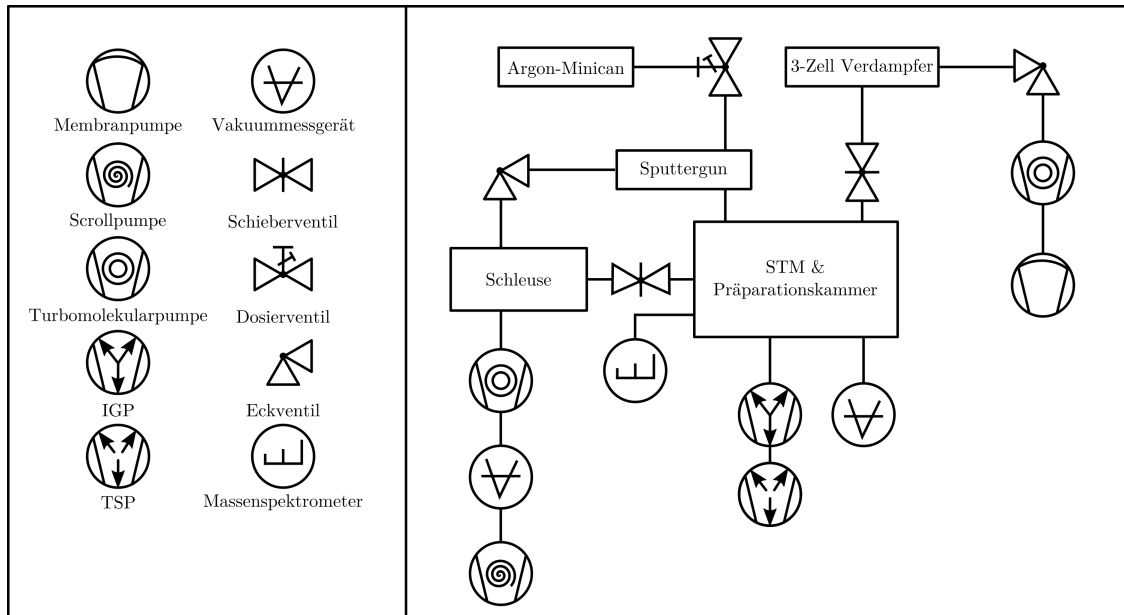


Abbildung 5.2: Skizzenhafte Darstellung der wichtigsten Vakuumkomponenten und deren Anbindung an die Hauptkammer und die Schleuse. Die Bedeutung der Vakuumsymbole wird der Legende links entnommen.

termessung der Probenoberfläche durchführt, befindet sich aufgekittet hinter der Probe. Die Spitze bleibt stationär. Das gesamte STM ist auf einer federaufgehängten Plattform befestigt. Diese Plattform wird mit Kupferlamellen umrahmt. Die gesamte STM-Plattform wird im Messmodus abgesenkt, sodass sich zwischen den einzelnen Kupferlamellen Permanentmagnete positionieren und eine Wirbelstrombremse bilden.

Das Transportieren der Proben im UHV erfolgt über den Wobbelstick. Eine Art Zange mit 90° abgewinkeltem Kopfteil, der Standard-Probenträgerplatten von Omicron greifen kann. Einer dieser Probenträger wird in Abbildung 5.1 (c) abgebildet. Dieser besitzt eine Öse auf der Oberseite. Diese wird mithilfe des Wobbelsticks gegriffen und ermöglicht den Transport der Proben im Vakuum. Ein Probenkaraussell dient zusätzlich dazu, um bis zu 8 Proben oder Ersatz-STM-Spitzen in der Hauptkammer lagern zu können.

5.2 Manipulator

Die Präparation der Metall- und Halbleiterproben wird mit einem heizbaren Manipulator realisiert, welcher in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Dieser ist kugelgelagert

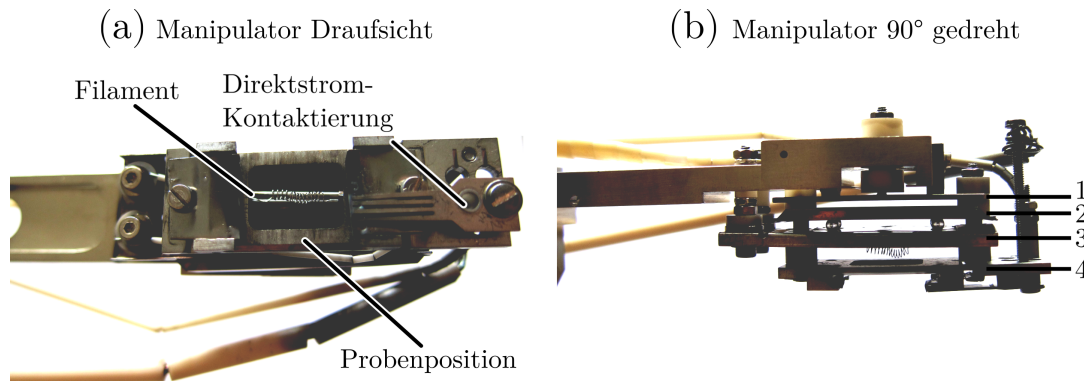


Abbildung 5.3: (a) Aufbau des heizbaren Manipulators mit sichtbarer Probenposition, dem Filament und der Direktstromkontaktierung nach [63]. (b) 90° gedrehte Ansicht des Manipulators mit markierten 4-Ebenenbauweise nach [63].

und mit einer Genauigkeit von 1° um bis zu 360° um die Manipulatorachse drehbar. Die Konstruktion des abnehmbaren Manipulatorkopfes besteht aus einer L-förmigen Metallplattform auf der die 4-Ebenenbauweise der Probenhalterung mit integriertem Filament und Direktstromkontaktierung realisiert ist. Die einzelnen Ebenen bestehen aus gegeneinander isolierten Tantalblechen die in der Abbildung 5.3 (b) gekennzeichnet sind. Dabei besitzt jede Ebene eine eigene Funktion. Die oberste Ebene 4 trägt den Probensitz und ermöglicht die Direktstromkontaktierung über eine gabelförmige Metallkonstruktion. Diese wird in Abbildung 5.3 (a) erkenntlich. Die Probenebene kann auf Kammerpotential für LEED-Messungen oder auf Hochspannung gegenüber dem Filamentpotential gelegt werden, um Elektronenstoß-Heizen zu betreiben. Das Filament befindet sich direkt unter der Probe auf der Ebene 3. Es wird ein $150\ \mu\text{m}$ Wolframdraht als Filament verwendet. Dieser ist auf der Ebene 3 zusätzlich teils in Keramikröhrchen eingefasst, sodass Kurzschlüsse mit dem Manipulator vermieden werden.

Bei Halbleiterproben wie SiC erfolgt die Präparation an dieser Kammer über ein Direktstrom-Heizen. Die Probe wird entsprechend in Direktstromträgerplatten eingebaut, die die Direktstromgabel auf dem Manipulator kontaktieren können. Die Probe ist hierbei schwebend über der Trägerplatte gelagert und eine Seite, die zur Gabelkontaktierung verwendet wird, ist gegenüber der Trägerplatte isoliert. Der Strom fließt somit von der Gabelkontaktierung über die Probe, welche sich wegen des Eigenwiderstandes erwärmt, in den Manipulator ab.

Die 2. Ebene dient als Wärmeschild, um ein Erwärmen des restlichen Manipulators zu vermeiden. Saphirkügelchen isolieren diese Ebene sowohl elektrisch als auch thermisch. Eine merkliche Erwärmung des Manipulators erfolgt nur bei resistivem Heizen übers Filament. Die Ebene 1 bildet die Basis und mechanische Verbindung zum Manipulatorkopf. Die Schrauben, welche die einzelnen Ebenen verbinden sind über Keramikhülsen isoliert. Die Kontrolle der Temperatur wird mit Hilfe von 2 verschiedenen Infrarot-Pyrometern über ein Glasfenster der Kammer durchgeführt. Für Metallkristalle wird das LumaSense Pyrometer IMPAC IGA6/23 verwendet. Für die Graphenpräparation wird ein für Halbleiter optimiertes Ircon Modline 3 Pyrometer verwendet.

5.3 Sputtergun

Die Sputtergun stellt eine weitere Oberflächenmethode zur Präparation von Oberflächen dar. Im Genaueren werden durch Ionen-Ätzen (engl. ion-sputtering) Oberflächenkontaminationen wie unter anderem Kohlenwasserstoffe entfernt. Zur Erzeugung der Ionen wird das Edelgas Argon verwendet. Über ein Feindosierventil wird die Ionisationskammer der Sputtergun mit dem entsprechenden Edelgas bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar gefüllt. Die Ionisation des Edelgases erfolgt über Elektronenbeschuss, welche über den glühelektrischen Effekt aus dem Filament der Sputtergun austreten und auf eine Anode beschleunigt werden. Die Edelgasionen werden über elektrostatische Linsen Richtung Vakuumaustritt beschleunigt und erfahren über weitere elektrostatische Linsen senkrecht zur Strahlachse eine Fokussierung. Der Spottedurchmesser kann hierbei in einem Bereich von 125 μm bis 1000 μm

variiert werden. Über die Fokussierung in beide Raumrichtungen entsteht ein Ionenstrahl, welcher in dem gewünschten Probenabschnitt über die Probenoberfläche gerastert wird. In dem Arbeitsabstand von (23-100) mm kann ein Sputterbereich von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ verfahren werden. Es sind je nach eingestellten Beschleunigungsspannungen Sputter-Energien von 0,2 keV bis 5 keV erreichbar [64].

In Abhängigkeit der Ionenenergie und des Einfallwinkels des Ionenstrahles in Bezug auf die Probennormale kann auch eine Implantation der Edelgasionen statt finden. Für ein effektives Abtragen von Kontaminationen durch Edelgasionenbeschuss werden für üblich Sputterwinkel zwischen 45° und 60° gewählt. Durch diesen Prozess werden sowohl Kontaminationen als auch Substratome entfernt. Dies führt zu einer rauen Oberfläche. Im Anschluss an das Ionen-Ätzen folgt ein Heizschritt, was eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit der Atome im Substrat zur Folge hat. Hierdurch wird die Oberfläche geglättet und es gelangen zusätzlich Substratome aus tieferen Schichten an die Oberfläche. Diese besetzen zusätzliche Fehlstellen, welche durch das Sputter verursacht worden sind. Jedoch gelangen auch Kontaminationen wieder an die Oberfläche. Wiederholte Sputter-Heiz Zyklen mit passend gewählten Parametern führen zu einer glatten und sauberen Substratoberfläche.

5.4 Verdampfer

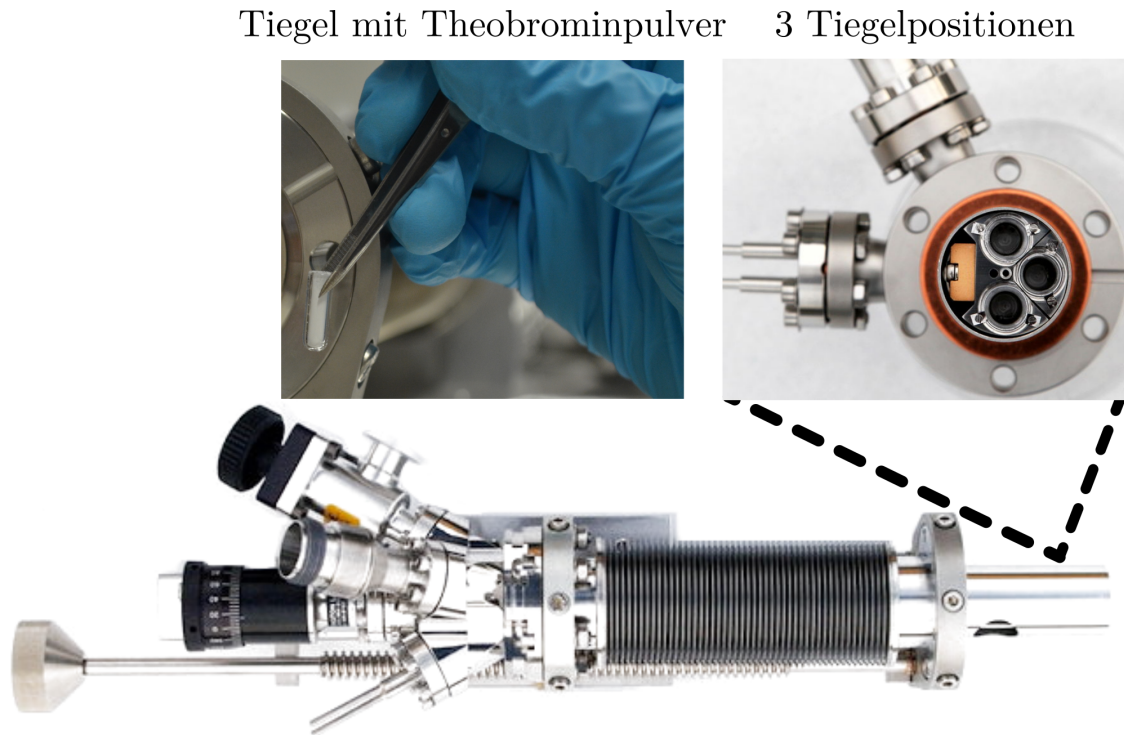


Abbildung 5.4: 3-Zell Verdampfer der Firma Kentax GmbH. Vordere Öffnung des Verdampfers kann mit 3 Tiegeln bestückt werden nach [65, 66].

Die Sublimation von Molekülen in Pulverform erfolgt mit einem 3-Zell Verdampfer von Kentax. Dieser ist auf organische Substanzen ausgelegt, die geringe Sublimationstemperaturen besitzen. Der Verdampfer besitzt 3 Zellen, welche mit austauschbaren Glastiegeln ausgestattet sind. Eine Darstellung des Verdampfers ist in Abbildung 5.4 gegeben. Die Glastiegel werden resistiv über ein Wolframfilament geheizt. Diese haben in der Regel eine Länge von 15 mm und einen Durchmesser von 3 mm. Die Tiegel können ganz offen sein oder auch eine Apertur zwischen 0,5-1 mm besitzen [65].

Die Einbauposition des Verdampfers befindet sich an der Kammeroberseite, siehe Abschnitt 5.1 *STM-Kammer* auf Seite 36 und ist somit mit der Öffnung nach unten gerichtet. Diese Einbauposition erfordert den Einsatz von Aperturtiegeln, sodass

das Verdampfermaterial nicht herausfallen kann. Bei ganz offenen Tiegeln wird das Befüllen mit Hilfe eines Trichter durchgeführt. Diese Methode funktioniert auch bei den Tiegeln mit Apertur und ist mit einem größeren Zeitaufwand verbunden.

Der Verdampfer kann in Kombination mit einem Schieberventil am Einbaufflansch abgebaut werden, ohne das UHV in der Hauptkammer zu unterbrechen, falls die Tiegeln gewechselt werden müssen. Des Weiteren ist es möglich diesen wieder über eine separate Pumpstufe in Betrieb zu nehmen. Ein 180 mm-Hub ermöglicht verschiedene, einstellbare Distanzen zwischen Tiegeln und der Probenoberfläche. Das optionale Betreiben der Wasserkühlung ermöglicht es verschiedene Substanzen mit verschiedenen Sublimationstemperaturen zu verdampfen. Jedoch wird der Verdampfer nur mit einer Substanz befüllt, weshalb die Kühlung nicht betrieben wird. Temperaturen von 50 °C - 600 °C sind für organische Materialien üblich. Über 600 °C werden die meisten fragmentiert und zerstört. Die Untersuchung der genauen Sublimationstemperatur und der Aufdampfzeiten wird mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt, welche in Kapitel 7 vorgestellt wird.

5.5 Automatisierte Präparation der Substrate

Die Präparation der Einkristalle Cu(100) und Au(111) erfolgt mit einem Labviewprogramm, welches zusammen mit Malte G. H. Schulte am gleichen Lehrstuhl entwickelt worden ist. Das Programm kommuniziert mit der Sputtergun, der Resistiv- und der Elektronenstoß-Heizung. Hierzu werden die entsprechenden Parameter in der grafischen Benutzeroberfläche eingegeben und den jeweiligen Netzgeräten übermittelt. Die Programmoberfläche erscheint in Abbildung 5.5. Das Eingabefeld kann in 4 Sektionen unterteilt werden. Die Anzahl der Sputter-Heiz Zyklen wird im 1. Bereich gewählt und eine Gesamtzeit der Präparation errechnet. Über den Startknopf werden die Präparationszyklen gestartet. In dem 2. Bereich werden für jeden Zyklus die Ist-Werte der vorgegebenen Sputter-Heiz Zeiten gestoppt. Der 3. und 4. Bereich beinhaltet die Sollwerte fürs Sputtern- und Heizen. Die entsprechenden Netzgeräte müssen über die COM-Ports ausgewählt werden, eine erfolgreiche Initialisierung wird über eine grüne LED bestätigt. Fürs Heizen werden 2 Netzgeräte benötigt, da

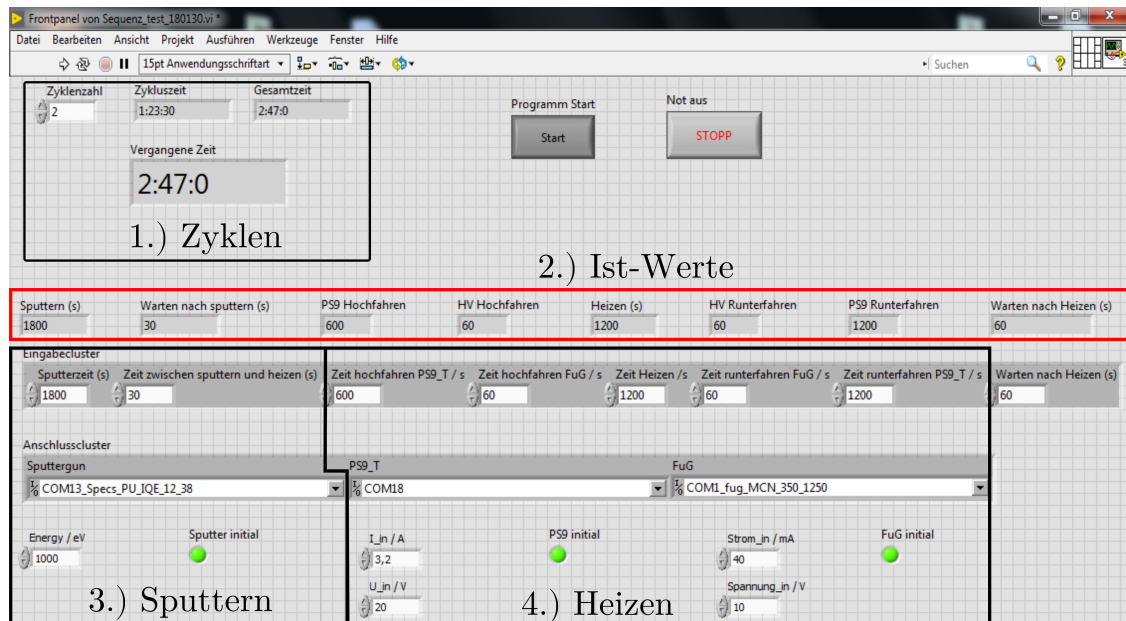


Abbildung 5.5: Labview-Programmoberfläche zur automatisierten Präparation der Einkristalle, welches zusammen mit Malte G. H. Schulte entwickelt worden ist.

einerseits resistiv über ein Filament geheizt wird und zusätzlich für Temperaturen ab 450 °C über ein Elektronenstoß-Heizen ein Hochspannungsnetzgerät verwendet wird. Das Netzgerät PS9000T für das Filament ist von der Firma EPS und das Hochspannungs-Netzgerät MCN 350-1250 von FUG.

Die relevanten Parameter fürs Sputtern sind Sputterenergie und Zeit. Für das Heizen ist der Filamentstrom und eine Spannungsbegrenzung einstellbar. Der Filamentstrom sollte einen Maximalwert von $I_{\text{Fil, max}} = 3,5 \text{ A}$ nicht überschreiten bei einer Wolfram-Filamentdicke von 150 μm . Für die Hochspannung sind entsprechend die Spannung und eine Strombegrenzung im mA-Bereich einstellbar. Des Weiteren sind die Zeiten für das Hoch- und Runterfahren der Heiz-Netzgerät einstellbar wie auch die Haltezeit, um bei den vorgegebenen Sollwerten die Substrate zu heizen. Zwischen dem Sputter- und Heizprozess ist eine variable Wartezeit eingebaut wie auch am Ende jedes Sputter-Heizzykluses. Die Argonzufuhr fürs Sputtern wird von einem manuellen Feindosierventil im Druckbereich von 10^{-6} mbar eingestellt und am Ende der Präparationszyklen ausgestellt.

Die Präparation der Graphenproben erfolgt ebenfalls über ein zyklisches Heizen, was auf dem sogenannten „*Flash-Annealing*“-Verfahren beruht [67]. Hierzu wird ein ähnliches Programm verwendet, was nur ein Netzgerät ansteuert [63]. Ein definierter Strom fließt hierbei über ein 6H-SiC(0001)-Substrat, welches sich durch den Eigenwiderstand erhitzt. Ein Zyklus beginnt hierbei bei einer Starttemperatur $T_1 = (550 \pm 10)^\circ\text{C}$ und endet bei $T_2 = (1140 \pm 10)^\circ\text{C}$. Die Si-Atome sublimieren aus der Oberfläche und Kohlenstoff-Atome bleiben übrig, welche sich in einem hexagonalen Gitter anordnen und eine Graphenlage bilden. Da dieses Verfahren nicht selbstlimitierend ist, können bis zu 3 Graphenlagen entstehen, was bekannt ist als Few-Layer Graphen. Da die Präparation in situ erfolgt, weisen die Graphenlagen geringe Defekte auf [60].

Kapitel 6

Substrate

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(100). Diese dienen dazu das Adsorptionsverhalten von Theobromin in Abhängigkeit des Substrates zu studieren. Deshalb wird eine Einführung in die Kristall- und Oberflächenstruktur der einzelnen Substrate gegeben. Das Few-Layer Graphen/SiC(0001)-System nimmt hierbei eine besondere Stellung ein, da Graphen durch epitaktisches Wachsen auf einem 6H-SiC(0001) Kristall präpariert wird.

6.1 Au(111)-Oberfläche

Gold zählt zu den nobelsten der Edelmetalle und zeichnet sich durch seine chemische Inertheit aus [68]. Moleküladsorption erfolgt meist durch nichtkovalente Van-der-Waals Bindung [32, 68]. Gold kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Phase (engl. face-centered-cubic, fcc). Die Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,08 \text{ \AA}$ ist in Abbildung 6.1 unten links abgebildet [69]. Die (111)-Ebene steht senkrecht zur Raumdiagonalen und ist farblich hervorgehoben. Der Nächste-Nachbar-Abstand ist $a/\sqrt{2} = 2,88 \text{ \AA}$. Es ergibt sich eine hexagonale Symmetrie der Goldatome in der (111)-Oberfläche des fcc-Goldkristalls. Die sechszählige Symmetrie gilt jedoch nur in der obersten Lage und reduziert sich auf eine Dreizähligkeit unter Einbezug der 2. und 3. Atomlage [70].

Eine Draufsicht auf die Au(111)-Oberfläche wird auch in Abbildung 6.1 gezeigt. Der dargestellte Bereich umfasst hierbei 3 Atomlagen, welche von oben nach unten in gelb, rot und blau eingefärbt sind. Der Ausschnitt zeigt eine $(22 \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche [68]. Die Einheitszelle der Rekonstruktion wird durch ein schwarzes Rechteck aufgespannt. Die 23 Oberflächenatome besetzen hierbei 22

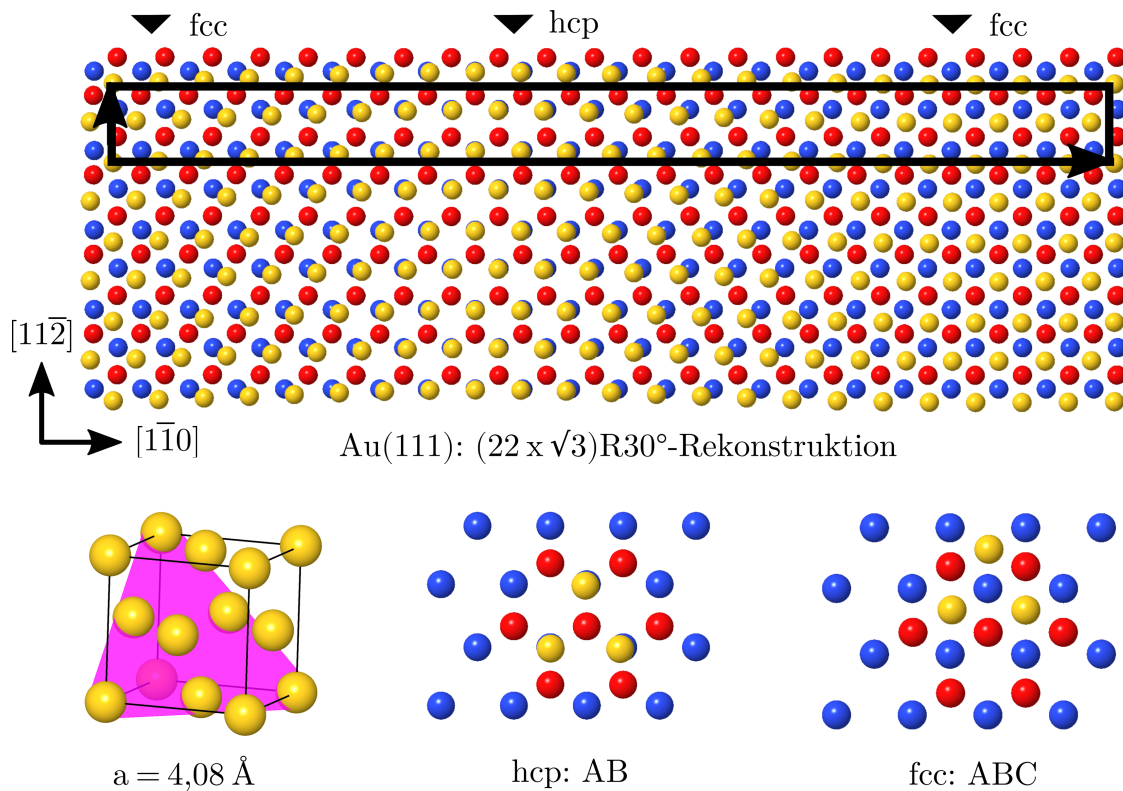


Abbildung 6.1: Schemata der $(22 \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche. Die Einheitszelle der Rekonstruktion ist als schwarzes Rechteck hervorgehoben. Links unten ist die fcc-Einheitszelle von Au dargestellt, in der die (111)-Ebene farbig hervorgehoben ist. Rechts unten sind die Stapelfolgen hcp und fcc anhand 3 Goldatomlagen veranschaulicht. Hierbei ist gelb die erste, rot die zweite und blau die dritte Atomlage.

Volumenatomplätze. Dies führt zu einer Kompression der Oberflächenatome in $[1\bar{1}0]$ -Richtung um 4,34%. Daraus ergeben sich verschiedene Koordinationen der Oberflächenatome in Bezug auf die Volumenatome. Es sind Bereiche mit fcc- und hcp-Ordnung (engl. hexagonal-close-packed, hcp) zu unterscheiden. Diese zeichnen sich durch eine ABCABC- bzw. ABAB-Stapelreihenfolge der Atomlagen aus. Dabei sind die fcc-Bereiche breiter als die hcp mit 38 \AA zu 28 \AA [68].

Die entsprechenden Bereiche sind in Abbildung 6.1 gekennzeichnet, eine genaue Veranschaulichung der Stapelfolgen von hcp und fcc wird unter dem Strukturmodell aufgeführt. Bei einer hcp-Koordination sind 1. und 3. Goldatomlage (gelb bzw. blau, respektive) deckungsgleich, was bei der fcc-Anordnung nicht der Fall ist. Die Goldatome im Übergangsbereich zwischen fcc und hcp sind leicht erhöht und bilden

paarweise sogenannte Solitonenwände in $[11\bar{2}]$ -Richtung aus [71]. Die Solitonen ändern alle 15 nm ihre Richtung um 120° und bilden ein Fischgrätenmuster, weshalb die Rekonstruktion als Herringbone-Rekonstruktion bekannt ist [72].

6.2 Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)

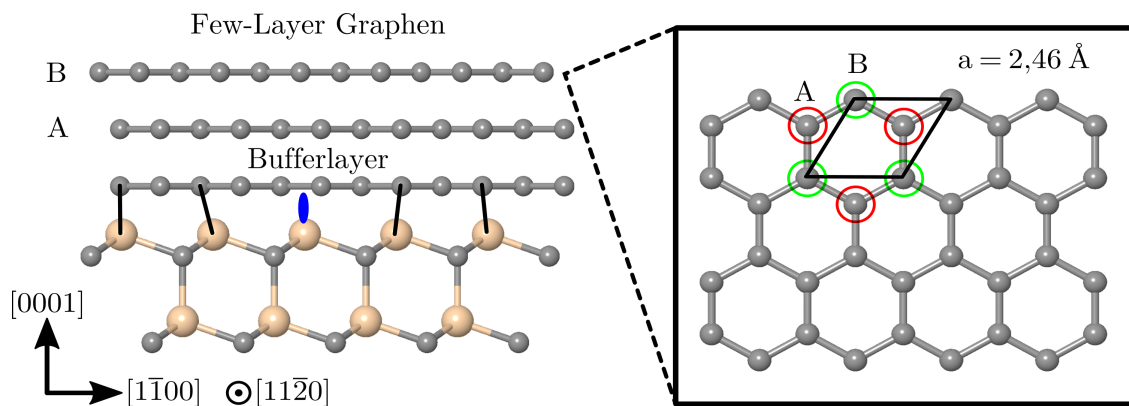


Abbildung 6.2: Links wird schematisch das Schichtsystem aus 2 Graphenmonolagen, Bufferlayer und 6H-SiC(0001) dargestellt. Das SiC-Substrat zeigt teils kovalente und teils ungesättigte Bindungen zur Bufferlayer. Ungesättigte Bindungen werden als blaue Keulen dargestellt. Die Graphenmonolagen sind nur Van-der-Waals gebunden und bestehen aus einer hexagonalen Kohlenstofflage, was rechts in der Draufsicht abgebildet ist. Die Anordnung der C-Atome wird hierbei durch ein trianguläres Bravais-Gitter mit 2 atomiger Basis A und B beschrieben.

Graphen ist ein weiteres Substrat für die Untersuchung der Theobromin-Adsorption. Es zeichnet sich durch seine chemische Inertheit und sowohl mechanischen als auch elektrischen Eigenschaften aus [12–14]. Graphen ist eine einzige Lage aus Kohlenstoffatomen in einer hexagonalen Gitterstruktur mit sechszähliger Symmetrie. Die Anordnung der C-Atome im Graphengitter wird hierbei durch ein trianguläres Bravais-Gitter mit 2 atomiger Basis A und B beschrieben wie in Abbildung 6.2 rechts zu sehen. Die Gitterkonstante von Graphen beträgt $a = 2,46 \text{ \AA}$ und die Bindungslänge der C-Atome liegt bei $a_{CC} = 1,42 \text{ \AA}$ [73].

Die mechanischen Eigenschaften beruhen auf den kovalenten σ -Bindungen zu 3 benachbarten C-Atomen in der sp^2 -Hybridisierung. Die p_z -Orbitale der C-Atome

welche senkrecht zur Kohlenstoffebene stehen, bilden ein sogenanntes delokalisiertes π -Elektronensystem, was die elektronischen Eigenschaften bestimmt. Die lineare Dispersionsrelation von Valenz- und Leitungsband nahe der Fermi-Energie ähnelt der von masselosen Phononen [74]. Die Elektronen im Graphengitter können sich somit als masselose Quasipartikel im Festkörper bewegen [75]. Daraus resultiert eine hohe intrinsische Ladungsträgerbeweglichkeit, welche um 2 Größenordnungen besser ist als die von Silizium (Si) [76, 77]. Mit zunehmender Graphenlagenzahl gehen die Grapheneigenschaften verloren und die lineare Dispersion geht in eine parabolische Form über.

Eine mögliche Herstellung von Graphen ist das epitaktische Wachstum durch die Graphitisierung von Siliziumkarbid (SiC) [15, 16, 76]. Eine genauere Beschreibung der Präparation ist in Abschnitt 5.5 *Automatisierte Präparation der Substrate* auf Seite 43 erfolgt. Durch das halbleitende Substrat ist die Integration in Nano-Elektroniken somit ohne weitere Transferverfahren möglich [16]. Vielversprechende Argumente sind zudem die Möglichkeit die Graphenlagenanzahl auf 6H-SiC(0001) zu kontrollieren [78, 79] und die Aussicht auf eine mögliche, industrielle Produktion [80].

Durch diese Präparationsmethode entsteht ein Schichtsystem bestehend aus Graphenmonolagen, Bufferlayer und 6H-SiC(0001), welches in Abbildung 6.2 links gezeigt wird. Hierbei können in Abhängigkeit der Präparationsparameter bis zu 3 Graphenlagen oder auch mehr hergestellt werden. Bei bis zu 3 Graphenlagen spricht man von Few-Layer Graphen und darüber hinaus von Graphit. Hierbei sind die einzelnen Graphenmonolagen in AB-Stapelung nur über schwache Van-der-Waals Kräfte gebunden. Der Abstand der einzelnen Graphenlagen im Graphitkristall beträgt $3,35 \text{ \AA}$ [81].

Die geometrische Anordnung der C-Atome in der Bufferlayer entspricht dem hexagonalen Graphengitter. Jedoch wechselwirkt die Bufferlayer über die p_z -Orbitale mit dem SiC-Substrat und kann somit kein delokalisiertes π -Elektronensystem aufbauen [82]. Die elektronischen Eigenschaften gehen somit verloren. Die Bufferlayer ist um 30° zum SiC-Substrat rotiert. Aufgrund der Rotation und der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Bufferlayer zu SiC, mit $2,46 \text{ \AA}$ und $3,08 \text{ \AA}$ respektive,

bildet das Substrat teils kovalente und teils ungesättigte Bindungen zur Bufferlayer aus. Diese sind als blaue Keulen in Abbildung 6.2 links kenntlich gemacht. Die darauf folgenden Graphenlagen haben dieselbe Orientierung zum Substrat wie die Bufferlayer und wechselwirken nur schwach über Van-der-Waals Kräfte. Der SiC-

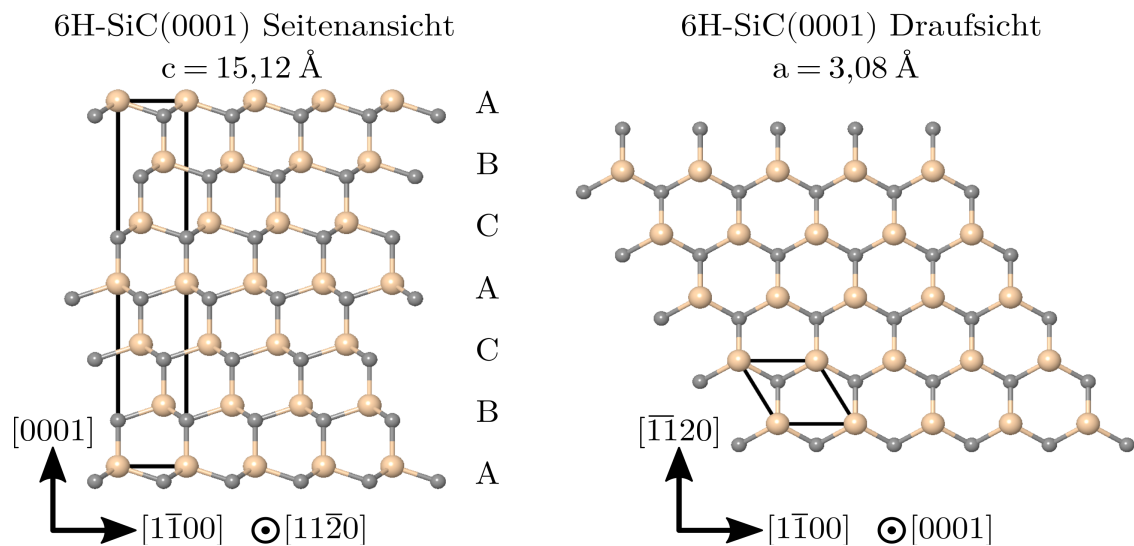


Abbildung 6.3: Links ist die Seitenansicht und rechts die Draufsicht von 6H-SiC(0001) dargestellt. Graue Atome sind C- und beige Si-Atome. Die primitive Einheitszelle der hexagonalen Struktur ist eingezeichnet. Die Stapelfolge des 6H-SiC Polytyps ist ABCACB. Die (0001)-Oberfläche zeigt eine hexagonale Struktur.

Kristall wird in Abbildung 6.3 näher dargestellt. Zur Graphenpräparation wird die Si-terminierte (0001)-Oberfläche verwendet. Für eine Graphenmonolage werden 3 SiC-Bilagen bestehend aus Si- und C-Atomen verbraucht [82]. Eine Seitenansicht ist in Abbildung 6.3 links und die Draufsicht rechts dargestellt. Die (0001)-Oberfläche zeigt eine sechszählige Symmetrie. SiC kommt in verschiedenen Polytypen vor und ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,6 eV [83]. Unter anderem findet es seinen Einsatz in der Hochfrequenz- und Hochtemperatur-Anwendung. Für diese Arbeit wird der hexagonale Polytyp 6H-SiC verwendet. Andere gängige Polytypen sind unter anderem 4H- und 3C-SiC. Entsprechend der Ramsdell-Notation steht die Ziffer für die Anzahl der SiC-Bilagen in der Einheitszelle und der Buchstabe gibt das Kristallsystem an. Der 6H-Polytyp hat eine Einheitszelle der Dimensionen $a = 3,08 \text{ \AA}$ und $c = 15,12 \text{ \AA}$ [17]. Die Stapelfolge ist ABCACB wie in Abbildung 6.3 links zu sehen.

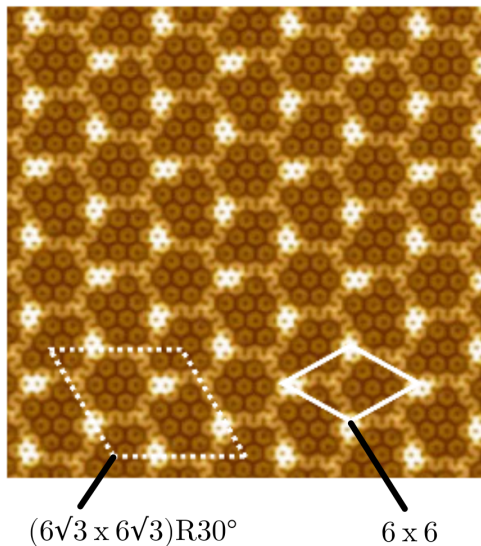
6.3 Bufferlayerstruktur auf 6H-SiC(0001)

Im Folgenden soll auf die schon erwähnte Bufferlayer genauer eingegangen werden, da diese eine wichtige Rolle bei der Graphenherstellung auf 6H-SiC(0001) einnimmt. Die genaue Struktur wird bis heute in der Literatur sowohl theoretisch als auch experimentell diskutiert [84–89]. Es soll ein kurzer Überblick des aktuellen Erkenntnisstandes gegeben werden.

Bei einer SiC-Präparationstemperatur von 1100 °C bis 1150 °C koexistieren die Rekonstruktionen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, kurz 6R3, der Bufferlayer. Ab 1150 °C ist dann nur die reine 6R3-Rekonstruktion vorhanden [74, 76, 83]. Die Bufferlayer gilt als Startschicht der Graphenbildung. Bei weiterer Si-Sublimation transformiert sich diese in eine Graphenmonolage und eine neue Bufferlayer bildet sich darunter. Die Bufferlayer bleibt dabei unabhängig von der Anzahl der Graphenmonolagen stabil. Jedes dritte C-Atom der Bufferlayer ist kovalent zum SiC-gebunden, was aus XPS-Daten hervor geht [90–92]. Die 6R3-Rekonstruktions-Einheitszelle beinhaltet 108 Si-Atome des Substrates und 338 C-Atome der Bufferlayer [89]. Aufgrund der Gitterfehlانpassung von Bufferlayer zu Substrat entsteht eine leichte Welligkeit der Bufferlayer im Vergleich zu den Graphenmonolagen [84].

Für theoretische Rechnungen ist die Rekonstruktions-Einheitszelle zu groß, weshalb oft die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion als Näherung verwendet wird, um eine optimierte Rechenleistungen zu erzielen. Diese Näherung ist bekannt als das CSG-Modell, was im Englischen für „*covalently-bound stretched graphene*“ steht. Aufgrund der angenommenen kleineren Einheitszelle ergibt sich ein Streckungsfaktor von 8 % für die C-C Bindungslänge in der Bufferlayer [91]. Die starke Wechselwirkung der Bufferlayer mit dem Substrat ist hierbei in Einklang mit vielen DFT-Rechnungen basierend auf dem CSG-Modell [91, 93, 94]. Es gibt auch einige Gruppen, welche erfolgreich DFT-Rechnungen mit der gesamten Rekonstruktionszelle durchgeführt haben und neue Informationen beitragen konnten.

(a) Totale Ab-initio Ladungsträgerdichte von Bufferlayer/SiC(0001)



(b) Strukturmodell der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle

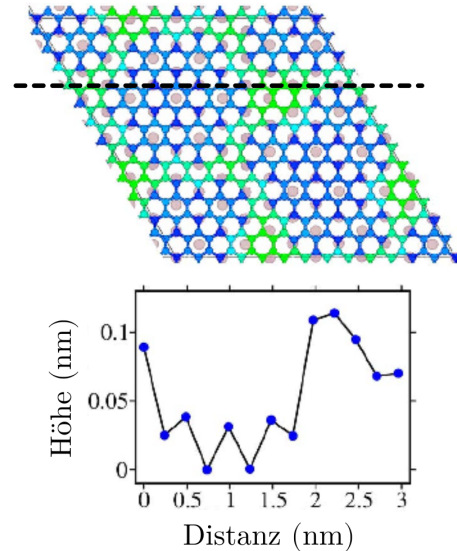


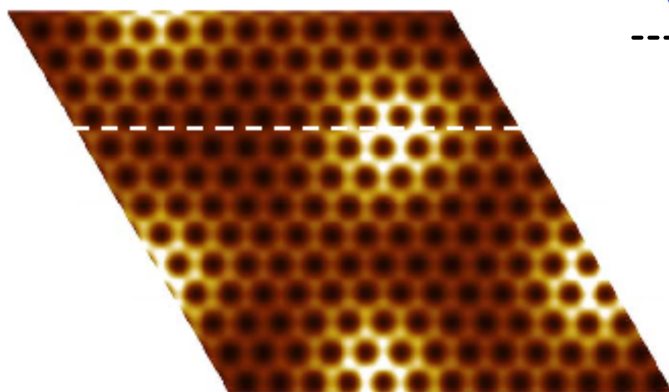
Abbildung 6.4: (a) Totale ab-initio Ladungsträgerdichte der Bufferlayer auf SiC(0001). Helle Pixel korrelieren hierbei mit einem größeren Abstand zur Bild-Ebene. Die jeweiligen Rekonstruktions-Einheitszellen $6R3$ und 6×6 sind im Bild markiert nach [89]. (b) Strukturmodell der Bufferlayer auf SiC in der $6R3$ -Einheitszelle. Vergleichsweise große, graue Punkte sind die obersten Si-Atome der SiC(0001)-Oberfläche. Die Farbe der Bufferlayer C-Atome ist farblich kodiert. Dabei ist blau näher und grün weiter weg vom Substrat. Im unteren Abschnitt ist ein Höhenprofil über den markierten Pfad dargestellt nach [89].

Die Gruppe um Varchon *et al.* hat ab-initio DFT-Berechnungen unter Einbezug der $6R3$ -Rekonstruktion durchgeführt. Demzufolge wird durch die Substratwechselwirkung eine zusätzliche (6×6) -Modulation induziert, welche häufig in STM-Messungen beobachtet wird [89]. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 6.4 aufgegriffen. In Abbildung 6.4 (a) wird die totale ab-initio Ladungsträgerdichte der Bufferlayer auf SiC(0001) gezeigt, welche vergleichbar mit STM-Messungen sind. Zunächst ist eine hexagonale Wabenstruktur zu erkennen, welche als helle Umrisse erscheinen. Die einzelnen, hexagonalen Zellen sind teils irregulär. Die dunklen Bereiche der Honigwabenstruktur beziehen sich hierbei auf die kovalent gebundenen C-Atome der Bufferlayer zum SiC. Entsprechend korrelieren die hellen Umrisse der Honigwabenstruktur mit nicht kovalent gebundenen C-Atomen, welche eine größere Distanz zum Substrat haben. Des Weiteren sind kleine, helle Erhebungen zu erkennen, welche eine (6×6) -Modulation zeigen. Die dazugehörige Einheitszelle ist

kenntlich gemacht. Zum Vergleich ist auch die größere 6R3-Einheitszelle eingezeichnet, welche im LEED erscheint. In Abbildung 6.4 (b) ist ein Strukturmodell der Bufferlayer in Bezug auf das SiC-Substrat aufgeführt. Die Atompositionen werden in der 6R3-Einheitszelle gezeigt. Die großen, grauen Punkte sind die obersten Si-Atome des Substrates. Die C-Atome der Bufferlayer sind farblich unterschiedlich dargestellt. In blau sind die C-Atome, welche einen geringeren Abstand zum Substrat haben und in grün solche, die eine größere Entfernung aufweisen. Anhand des Höhenprofils entlang der gestrichelten Linie ist zu erkennen, dass die Höhendifferenz zwischen minimaler und maximaler Distanz 0,12 nm beträgt.

Die gleiche Untersuchung wie in Abbildung 6.4 wird mit einer zusätzlichen Graphenmonolage durchgeführt. In Abbildung 6.5 (a) ist zu erkennen, dass die Graphenmonolage der Morphologie der Bufferlayer folgt.

(a) Totale Ab-initio Ladungsträgerdichte von Graphen/Bufferlayer/SiC(0001)



($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30°-Einheitszelle

(b) Strukturmodell der ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30°-Einheitszelle

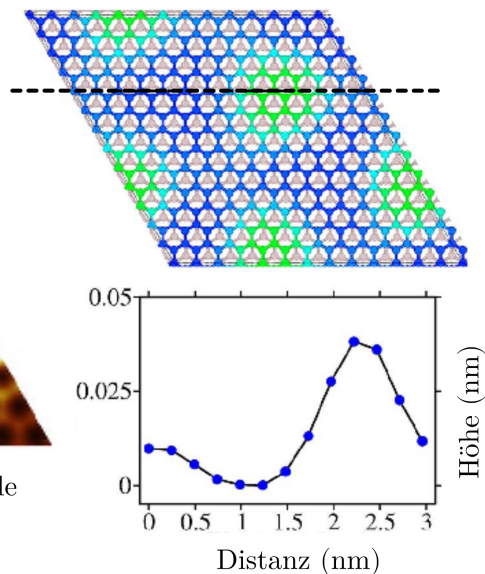


Abbildung 6.5: (a) Totale ab-initio Ladungsträgerdichte von Graphen auf Bufferlayer/SiC(0001) in der 6R3-Einheitszelle. Helle Pixel korrelieren hierbei mit einem größeren Abstand zur Bild-Ebene nach [89]. (b) Strukturmodell zu (a). Die Bufferlayer C-Atome sind grau und die der Graphenlage sind farblich kodiert. Dabei ist blau nah und grün weiter weg von der Bufferlayer. Im unteren Abschnitt ist ein Höhenprofil über den markierten Pfad aufgeführt nach [89].

Dies bedeutet, dass die Erhebungen in der Bufferlayer auch in der Graphenmonolage zu erkennen sind. Somit wird die (6×6) -Modulation wiedergespiegelt, welche als leichte, runde Erhebungen in Abbildung 6.5 (a) zu sehen sind. Das Strukturmodell in Abbildung 6.5 (b) zeigt die Atompositionen der Graphenmonolage und der Bufferlayer. Die C-Atome der Bufferlayer sind in grau dargestellt. Die C-Atome der Graphenlage sind in Abhängigkeit der Entfernung relativ zur Bufferlayer farblich aufgetragen. Dabei steht blau für nah und grün für weiter weg von der Bufferlayer. Die Amplitude der Erhebung liegt bei 0,04 nm und ist im Vergleich zur Bufferlayer ein Zeichen dafür, dass die Graphenmonolage glatter ist.

Weitere Gruppen wie Kim *et al.* kommen anhand von DFT-Rechnungen zu einer ähnlichen Schlussfolgerung, dass die (6×6) - neben der 6R3-Rekonstruktion in der totalen Ladungsträgerdichte auftritt [87, 88]. Dies wird auch auf die strukturelle und zusätzlich elektronische Wechselwirkung mit der Bufferlayer zurückgeführt. In experimentellen LEED-Mustern erscheint nur die reale 6R3-Rekonstruktion, wobei in STM-Messungen auch die (6×6) -Modulation zu sehen ist, welche keine reale Rekonstruktion darstellt.

6.4 Cu(100)-Oberfläche

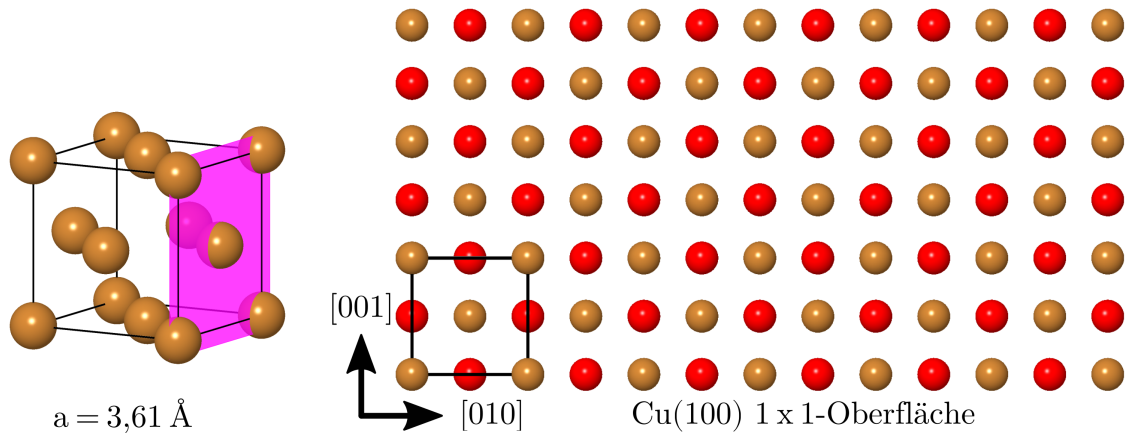


Abbildung 6.6: Schema der Cu(100)-Oberfläche. Links ist die fcc-Einheitszelle von Cu dargestellt, in der die (100)-Ebene farblich gekennzeichnet ist. Die Atome der 2. Lage in der Cu(100)-Oberfläche sind in rot dargestellt.

Kupfer ist das dritte zu untersuchende Substrat und gehört zu den Halbedelmetallen und ist in der gleichen Nebengruppe wie die Edelmetalle Gold und Silber. Es kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Phase. Die Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 3,61 \text{ \AA}$ ist in Abbildung 6.6 links abgebildet [69]. Die betrachtete (100)-Oberfläche wird in der Einheitszelle farblich kenntlich gemacht. Eine Draufsicht auf die Cu(100)-Ebenen ist rechts im gleichen Bild aufgeführt. Dabei sind die Cu-Atome der 2. Schicht in rot aufgeführt. Die Cu(100)-Oberfläche zeigt eine vierzählige Symmetrie im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche, welche eine Dreizähligkeit besitzt [95].

Die vorgestellten Substrate dienen zur Untersuchung der Theobromin-Adsorption. Die Präparation der Oberflächen und die Strukturaufklärung der Adsorption von Theobromin erfolgt im nächsten Kapitel.

Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die im Zuge dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse aufgeführt und diskutiert. Zunächst wird auf den Aufdampfprozess der Theobromin Moleküle eingegangen. Insbesondere wird die Aufdampfprate mittels Quarzwaage bestimmt und das erfolgreiche Verdampfen der Moleküle mittels Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) verifiziert. Darauf folgend wird die Präparation von Au(111), Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) und Cu(110) beschrieben und das Adsorptionsverhalten von Theobromin auf diesen mit STM und LEED untersucht.

7.1 Aufdampfmessungen und Massenspektrometrie

Für das definierte Aufdampfen von einer Monolage Theobromin, welches in Pulverform mit einer Reinheit von 98,0% von Sigma Aldrich bezogen wird, ist es nötig die Aufdampftemperatur und Dauer zu ermitteln. Eine Quarzkristall-Mikrowaage wird verwendet, um bei gegebener Verdampftemperatur eine Abschätzung der aufgedampften Schichtdicke über die Zeit zu ermitteln. Diese basiert auf einem Schwingquarz, welcher aus einem Piezomaterial besteht und mit einer Resonanzfrequenz von f_0 schwingt. Die Resonanzfrequenz ändert sich in Abhängigkeit der aufgebrachtten Masse auf dem Kristall. Die Frequenzänderung kann somit zur Massenbestimmung Δm herangezogen werden, wenn die Resonanzfrequenz f_0 , die Dichte ρ_Q , die transversale Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{tr} und die Querschnittsfläche A des Quarzes bekannt sind. Die Beschreibung der Frequenzänderung Δf erfolgt in erster Näherung durch die Sauerbrey-Gleichung [96]

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\rho_Q v_{tr} A} \Delta m \quad (7.1)$$

$$d = \Delta m \cdot (A\rho_{Ads})^{-1}. \quad (7.2)$$

Eine Schichtdickenbestimmung d erfolgt dann über die Massenänderung Δm vgl. Gleichung (7.2). Dazu muss zusätzlich die Dichte des Adsorbates ρ_{Ads} bekannt sein. Das Adsorbat Theobromin wird vor dem Verdampfen bei 100 °C für 1 h ge-

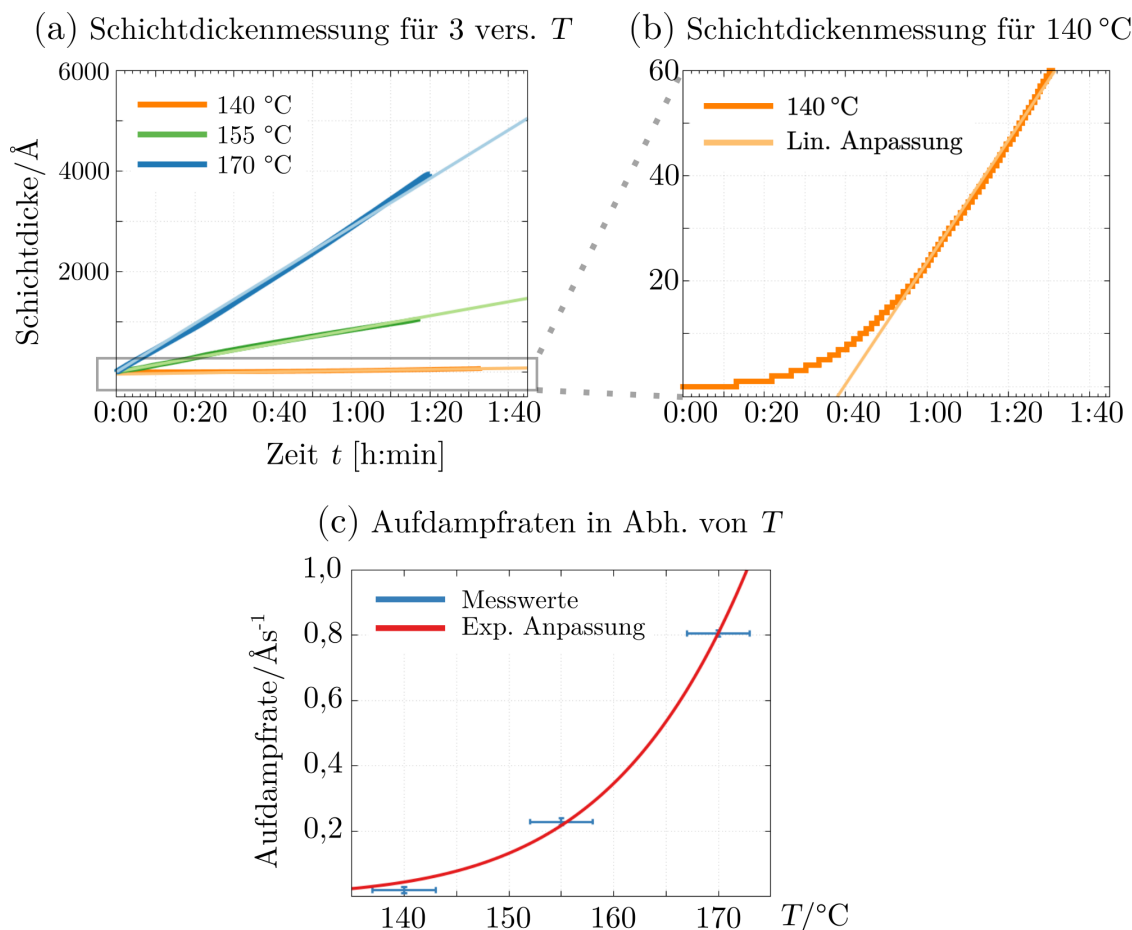


Abbildung 7.1: (a) Schichtdickenmessung für 3 verschiedene Temperaturen bei einer Entfernung von 40 mm zwischen Verdampferblende und Quarzkristall-Mikrowaage. (b) Vergrößerung der linearen Anpassung für die Temperatur 140 °C aus (a). (c) Exponentieller Zusammenhang der in (a) bestimmten Aufdampfraten über die Temperatur.

heizt, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Ab einer Temperatur von ungefähr $(140 \pm 3)\text{ °C}$ ergibt sich eine messbare Schichtdicke. Diese aufgetragen über die Zeit für die Temperaturen $(140 \pm 3)\text{ °C}$, $(155 \pm 3)\text{ °C}$ und $(170 \pm 3)\text{ °C}$ sind in Abbildung 7.1 (a) aufgeführt. Bei der Schichtdickenmessung wird eine relative Dichte von $\rho_{\text{Ads}} = 1,522\text{ g cm}^{-3}$ für Theobromin angenommen [97]. Zur Bestimmung der Aufdampfraten werden die linearen Bereiche für die jeweiligen Temperaturen an eine lineare Funktion angepasst. Diese sind im gleichen Farbton der Messwerte in

hell aufgetragen. Es ergeben sich folgende Werte für die Steigungen in Tabelle 7.1, welche äquivalent zur Aufdampftrate sind. Eine Detailansicht für die Anpassung bei

	$(140 \pm 3)^\circ\text{C}$	$(155 \pm 3)^\circ\text{C}$	$(170 \pm 3)^\circ\text{C}$
Rate R [\AA s^{-1}]	$(0,03 \pm 0,01)$	$(0,23 \pm 0,01)$	$(0,81 \pm 0,01)$

Tabelle 7.1: Aufdampftraten aus Abbildung 7.1 (c) für verschiedene Temperaturen

$(140 \pm 3)^\circ\text{C}$ wird in der Abbildung 7.1 (b) aufgeführt. Hier ist zusätzlich zu erkennen, dass es einen nicht linearen Teil am Anfang gibt bevor sich eine konstante Aufdampftrate einstellt. Dies ist auf Degasprozesse zurückzuführen. Deshalb muss mindestens 30 min bei der jeweiligen Temperatur gemessen werden, um die korrekte Aufdampftrate zu erhalten. Da jeweils immer länger als 1,5h gemessen wird, sind Degasprozesse kein Einflussfaktor in den ermittelten Aufdampftraten. Die ermittelten Raten werden in Abbildung 7.1 (c) gegen die Temperatur T aufgetragen und folgen einem exponentiellem Verlauf. Die Temperatur des Verdampfers unterliegt einer Unter- bzw. Übersteuerung von $\pm 3^\circ\text{C}$. Die Genauigkeit der Aufdampftraten wird auf die Frequenzgenauigkeit zurückgeführt und somit auf die 2. Nachkommastelle angegeben. Frequenzen können bis auf 0,01 Hz genau bestimmt werden. Diese Unsicherheiten sind bei den Angaben der Aufdampftraten berücksichtigt.

Eine erste Abschätzung einer Theobromin Monolagenhöhe von $h = 3,28(18) \text{\AA}$ erfolgt basierend auf XRD Daten für Theobrominlagen im Volumenkristall [31, 98]. Eine genauere Darstellung hierzu findet sich in Kapitel 2 *Theobromin* auf Seite 4 wieder. Bei einer Aufdampfzeit von 120 s bei 140°C mit einer Rate von $0,03 \text{\AA s}^{-1}$ ergibt sich somit eine Präparation von ungefähr einer Monolage aufgedampftem Theobromin. Hierbei wird der Verdampfer, welcher von der Hauptkammer durch ein Schieberventil getrennt ist, zunächst bei der Sublimationstemperatur degast. Daraufhin wird dieser bis auf 40 mm an das Substrat angenähert und die Blende des Tiegels für 120 s geöffnet, um aufzudampfen. Die Substrate bleiben hierbei auf Raumtemperatur während der Theobromindeposition.

Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten STM Bilder geben zusätzliche Informationen über die Bedeckungsdichte der Oberflächen. Bei einer Adsorptionstruktur ähnlich zum Volumenkristall und gleichem Haftungskoeffizienten wie beim Quarz-

kristall, sollte die Dichte der Moleküle auf der Oberfläche gleich und somit eine vollständige Monolagen Bedeckung zu beobachten sein. Auf allen 3 Substraten wird die Monolagen Präparation mit gleichen Aufdampfparametern durchgeführt.

Während des Aufdampfprozesses wird mit einem Massenspektrometer kontrolliert, ob Theobromin in der Kammer nachzuweisen ist. Dies wird einmal exemplarisch anhand eines Massenspektrums in Abbildung 7.2 erläutert. Das aufgenommenen

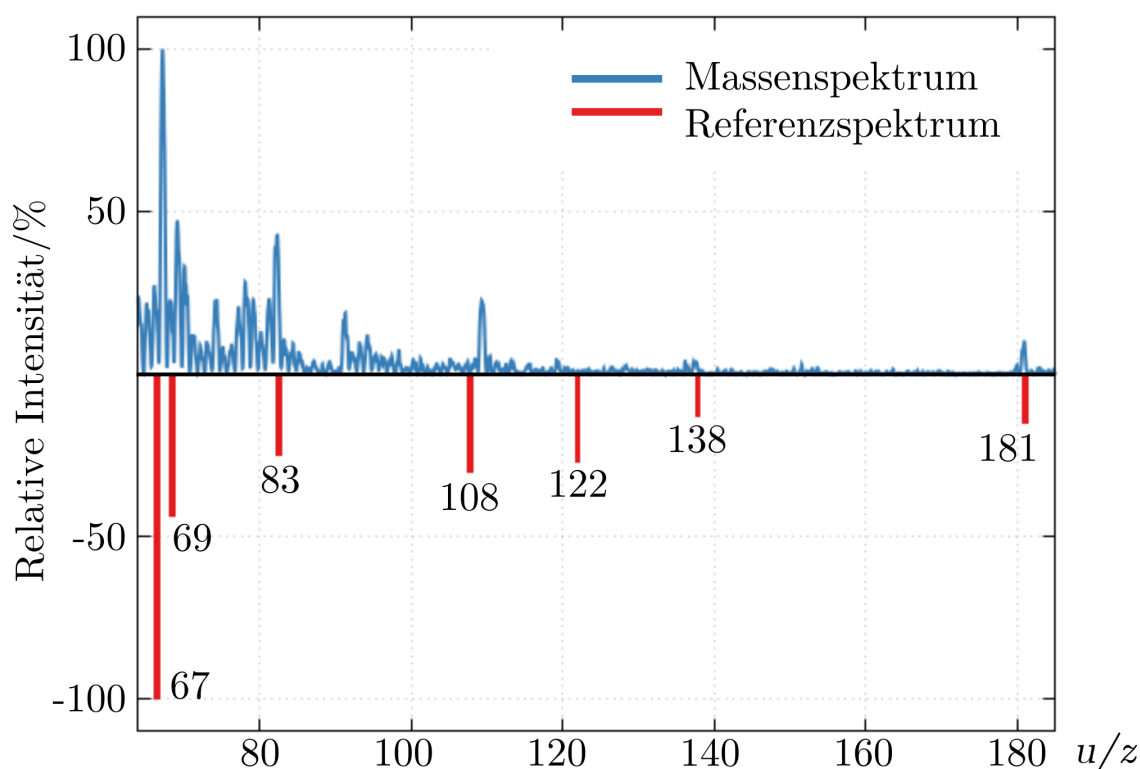


Abbildung 7.2: Das gemessene Massenspektrum von Theobromin ist oberhalb der x -Achse gezeigt und das Referenzspektrum unterhalb nach [99]. Beide Spektren sind auf den Maximalwert normiert.

Spektrum ist oberhalb und das Referenzspektrum [99] unterhalb der x -Achse in Abbildung 7.2 gezeigt. Die Ordinate stellt den Ionenstrom in relativen Einheiten dar, wobei jeweils auf das Intensitätsmaximum normiert wird. Signifikante Intensitäten sind in der Abbildung markiert. Das Intensitätsmaximum bei $m/z = 181$ u/z zeigt das intakte Molekül als Ganzes. Der Vergleich mit dem Referenzspektrum zeigt, dass einige Intensitätspositionen um bis zu 1 u abweichen. Diese können

dadurch erklärt werden, dass durch andere Ionisationsprozesse eine unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffabspaltungen stattfindet. Das Referenzspektrum benutzt einen Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer (TQMS) mit einer Elektronenspray-Ionisation (ESI), wohingegen mit einem einfachen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) gemessen wird. Daher können sich andere Ionisationen mit unterschiedlichen Intensitäten ergeben, weshalb bei $m/z = 122$ u/z keine Intensität gemessen wird.

Das charakteristische Spektrum von Theobromin ist somit sehr gut reproduziert und das erfolgreiche Verdampfen von Theobromin bei gegebenen Präparationsparametern wird bestätigt.

7.2 Temperaturmessung

Bei der Präparation der Substrate wird für die Metallkristalle das LumaSense Pyrometer IMPAC IGA6/23 verwendet mit einem Messbereich von (75-1300) °C, welches im Wellenlängenbereich von (2-2,6) µm optimiert ist. Für die Graphenpräparation hingegen wird ein für Halbleiter optimiertes Ircon Modline 3 Pyrometer verwendet, welches für einen schmalen spektralen Bereich von (0,91-0,97) µm ausgelegt ist. Der Messbereich dieses Pyrometers liegt bei (500-1500) °C.

Die Unsicherheit bei Infrarot-Pyrometern ergibt sich unter anderem durch die nicht exakt bestimmbare Emissivität, welche von der Wellenlänge, Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Eine Abschätzung der hierdurch folgenden Temperaturunsicherheit wird mit folgender Gleichung angegeben [100]

$$\delta T = \Delta T/T = \pm \frac{\lambda_C T_M}{2C_2} \ln \left(\frac{\epsilon_{\max}}{\epsilon_{\min}} \right), \quad (7.3)$$

wobei λ_C die Zentralwellenlänge des Pyrometers, T_M die gemessene Pyrometertemperatur, $C_2 = \frac{hc}{k_B}$ die 2. Strahlungskonstante und $\epsilon_{\max, \min}$ den maximalen und minimalen Emissivitätswert beschreibt. Für den Goldkristall wird $\lambda_C = 2,3$ µm und eine maximale Präparationstemperatur von $T_M = 800$ °C angenommen. Die Emissivität

von Gold in einem Temperaturbereich von 300 K bis 1600 K liegt bei einem Wert von $\epsilon_{\max,\min} = (0,035/0,020)$ [100]. Jedoch ist gerätebedingt $\epsilon = 0,05$ die untere Grenze des Pyrometers, weshalb $\epsilon_{\max} = 0,05$ angenommen wird. Die Fehlerbetrachtung für polierte Metall-Einkristalle wird exemplarisch für den Gold-Kristall betrachtet. Für Gold folgt eine Unsicherheit von $\delta T = 8\%$. Bei den Temperaturangaben für die entsprechenden Metallsubstrate sind die Werte folglich mit diesen maximalen Unsicherheiten behaftet.

Für die Graphenpräparation hingegen sind anderen Pyrometerparameter in Betracht zu ziehen. Eine analoge Betrachtung unter Einbezug der Werte $\lambda_C = 0,94 \mu\text{m}$, $T_M = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\epsilon_{\max,\min} = (0,93/0,83)$ im Bereich von 300 K bis 1600 K [100] ergibt $\delta T = 0,7\%$. Die Temperaturen bei der Graphenpräparation sind somit mit dieser Unsicherheit behaftet. Angemerkt sei, dass δT durch Unsicherheit in der Emissivität bei kleineren λ_C und T_M kleiner ausfallen [100].

7.2.1 Pyrometer-Referenzmessung für Au(111) und Cu(100)

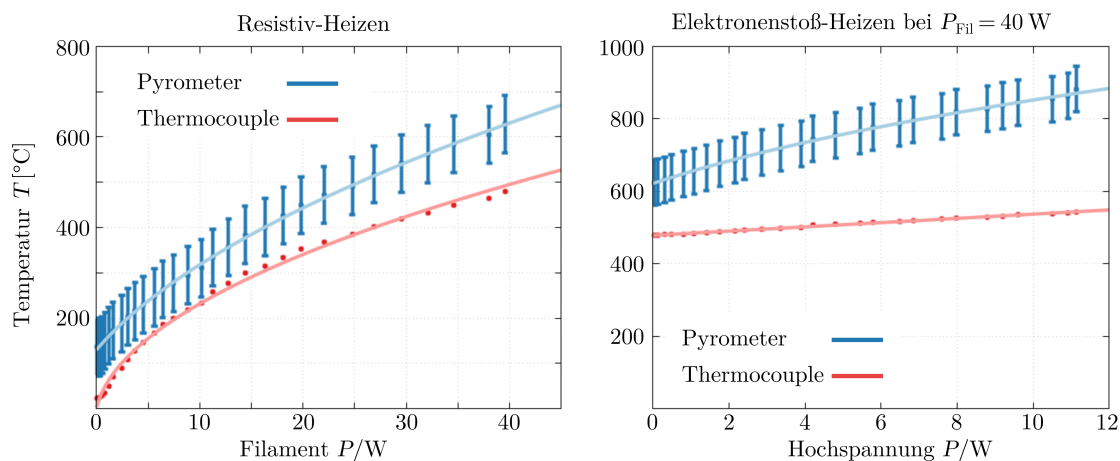


Abbildung 7.3: Temperaturverlauf von Pyrometer und Thermocouple für das Resistiv- und Elektronenstoß-Heizen nach [101].

Die Temperaturmessung der Metalle Gold und Kupfer erfolgt unter einem Winkel von 5° zur Probennormalen. Die Messposition wird anhand der Manipulatorwinkelskala immer gleich gehalten. Die Emissivität bei Metallen bleibt bis zu einem Winkel von 40° von der Probennormalen konstant [102]. Eine Abschätzung von

δT durch eine Änderung von ϵ ist im vorherigen Abschnitt erfolgt und liegt bei $\delta T = 8\%$ für Gold. Die Geräteunsicherheit des LumaSense Pyrometer IMPAC IGA 6/23 liegt für Temperaturen unter 1500 °C bei $0,3\% + 2\text{ °C}$ [103]. Die experimentelle Unsicherheit übersteigt die des Gerätes.

In der Pyrometer-Referenzmessung in Abbildung 7.3 wird exemplarisch die Unsicherheit für Gold angegeben. Dabei gilt für alle Temperaturen eine maximale Unsicherheit von $\pm 63\text{ °C}$ bei der korrespondierenden maximalen Temperatur von 800 °C . In Abbildung 7.3 werden die Temperaturverläufe für das verwendete Pyrometer und für eine Thermocouple gezeigt. Die Messwerte werden an eine Wurzelfunktion angepasst. Das Thermocouple dient als Referenz. Das Thermocouple ist direkt neben der Probenposition am Manipulator befestigt. In Abbildung 7.3 links wird der Temperaturverlauf für das Resistiv-Heizen aufgeführt. Hier ist eine Diskrepanz zwischen Pyrometer und Thermocouple von $(75 - 150)\text{ °C}$ festzustellen. Die untere Messgrenze des Pyrometers ist für die eingestellte Emissivität von $\epsilon = 0,05$ bei 137 °C .

Für höhere Temperaturen wird in Abbildung 7.3 rechts das Elektronenstoß-Heizen durchgeführt. Hier ist zu beobachten, dass die Thermocouple-Temperatur keinen merklichen Anstieg im Vergleich zum Pyrometer aufzeigt. Dies liegt am Aufbau des Manipulators vgl. Abschnitt 5.2 *Manipulator* auf Seite 39. Bei der Heizung über Elektronenstoß wird durch eine Aussparung im Manipulator die Heizleistung direkt an der Probe deponiert, wohingegen zwischen Thermocouple und Filament noch das Manipulatorblech liegt. Deshalb ist in diesem apparativen Fall eine Angabe der Thermocouplereferenz nur beim Resistiv-Heizen sinnvoll. Diese wird insbesondere bei der Theobromin/Kupfer-Heizreihe von $(150 - 180)\text{ °C}$ angegeben, da hier das Pyrometer an der unteren Detektionsgrenze arbeitet.

7.2.2 Pyrometer-Referenzmessung für Graphen/6H-SiC(0001)

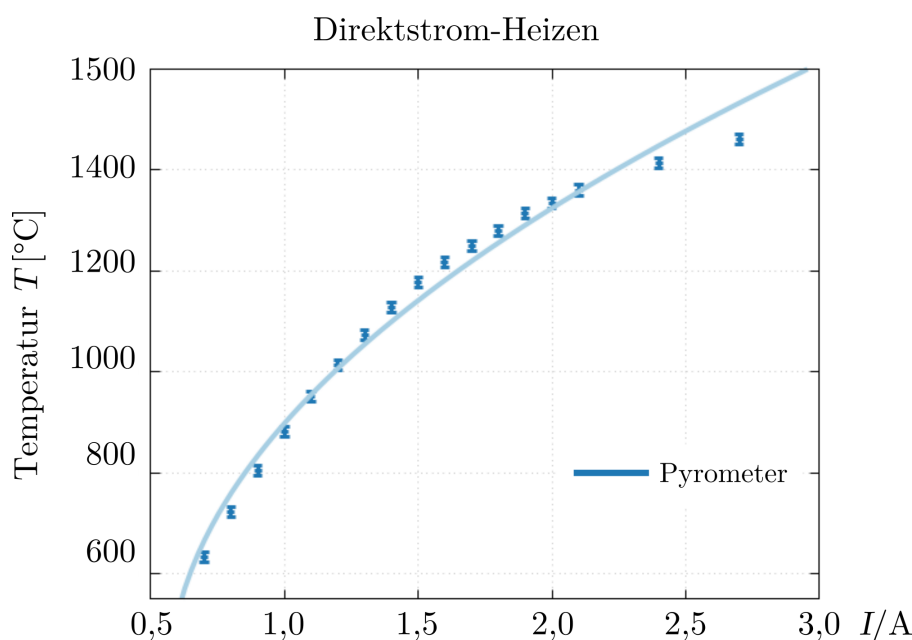


Abbildung 7.4: Temperaturverlauf an einer Graphenprobe aufgetragen gegen den konstanten Strom während des Direktstrom-Heizens für die Emissivitäten $\epsilon = 0,83$.

Die Temperaturmessung erfolgt unter einem Winkel von 5° zur Probennormalen. Bei Halbleitern ist die Emissivität ϵ bis zu einem Winkel von 60° von der Probennormalen konstant und nimmt dann schnell gegen Null ab [102]. Die Referenzmessung des Infrarotpyrometers [104] für $\epsilon = 0,83$ ist in Abbildung 7.4 aufgeführt. Die Messwerte werden an eine Wurzelfunktion angepasst. In der Literatur wird für den Temperaturbereich von 550°C bis 1500°C eine Emissivität von 0,8 angenommen [100]. Mit dem Iacon Modline 3 Schmalband Pyrometer wird die Temperaturunsicherheit wie vorher gezeigt mit $\delta T = 0,7\%$ angegeben. Diese ist somit nur geringfügig größer als die Geräteunsicherheit des Pyrometers mit $0,6\% + 1^\circ\text{C}$ [104]. Für alle Temperaturen wird somit eine maximale Unsicherheit von $\pm 10^\circ\text{C}$ bei der korrespondierenden maximal Temperatur von 1500°C angenommen.

Die Unsicherheiten der beiden Pyrometern für Halbleiter und Metalle unterscheiden sich um ungefähr eine Größenordnung. Die geringere, relative Abweichung der Emissivität bei SiC in Kombination mit dem Schmalband-Pyrometer ergibt im Vergleich eine genauere Temperaturbestimmung.

7.3 Theobromin auf Au(111)

7.3.1 Vorcharakterisierung von Au(111)

Als erstes Substrat wird Theobromin auf der Au(111)-Oberfläche präpariert, welches im Vergleich mit anderen Metallen wie Kupfer oder Platin die geringste Reaktivität zu Molekülen aufweist [105]. Eine Molekülselbstanordnung auf der Oberfläche ist dann größtenteils durch Molekül-Molekül Wechselwirkung bestimmt. Zunächst wird Au(111) mit Ar^+ -Ionen bei einem Hintergrunddruck von $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar und einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 1000$ eV gesputtert. Die Sputterzeit beträgt 10 min bei einem Sputterwinkel von $\theta = 60^\circ$ zur Oberflächennormalen. Darauf folgend wird ein Heizzyklus bei $(540 \pm 63)^\circ\text{C}$ Pyrometertemperatur für 15 min durchgeführt. Nach einigen Sputter-Heizzyklen wird die Oberfläche mit LEED und STM vorcharakterisiert. Die entsprechenden LEED- und STM-Messungen sind in Abbildung 7.5 aufgeführt.

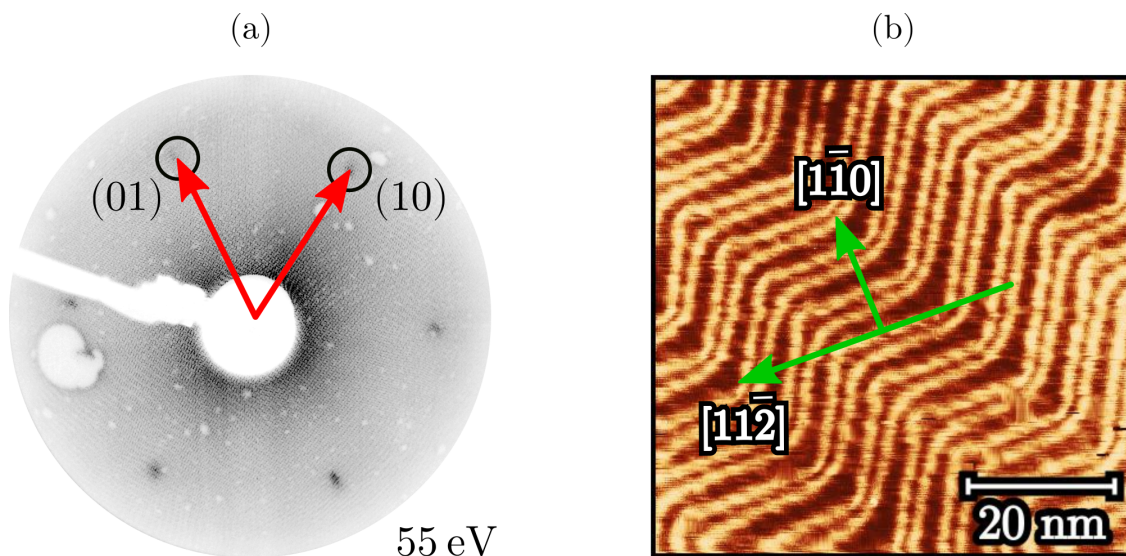


Abbildung 7.5: (a) LEED-Messung von einer sauberen Au(111)-Oberfläche bei 55 eV. (b) $65 \times 65 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Au(111) mit $I_T = 105 \text{ pA}$ und $U_T = -0,69 \text{ V}$. Die Herringbone-Rekonstruktion wird durch helle Solitonenwände dargestellt. Ausgezeichnete Kristallrichtungen sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

Die LEED-Aufnahme in Abbildung 7.5 (a) zeigt das charakteristische hexagonale Muster der Au(111)-Oberfläche bei einer kinetischen Elektronen-Energie von $E_{\text{kin}} = 55 \text{ eV}$. Die 1×1 -Vektoren der Au(111)-Oberfläche sind in rot markiert. Der diffuse Untergrund um den Ursprung der LEED-Messung ist gering, womit angenommen werden kann, dass die Oberfläche hinreichend gut präpariert worden ist. In Abbildung 7.5 (b) wird die Herringbone-Rekonstruktion durch parallele, helle Solitonenwände deutlich. Ausgezeichnete Kristallrichtungen auf der Au(111)-Oberfläche sind mit grünen Pfeilen gekennzeichnet. Die Rekonstruktionslinien sind parallel zu der $[11\bar{2}]$ -Richtung und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist senkrecht zu dieser, welche äquivalent zu der Nächste-Nachbar-Richtung der Goldatome auf der Au(111)-Oberfläche sind. Die Au(111)-Oberfläche ist hinreichend gut präpariert, sodass Theobromin aufgedampft werden kann.

7.3.2 Domänen und LEEDpat-Simulation

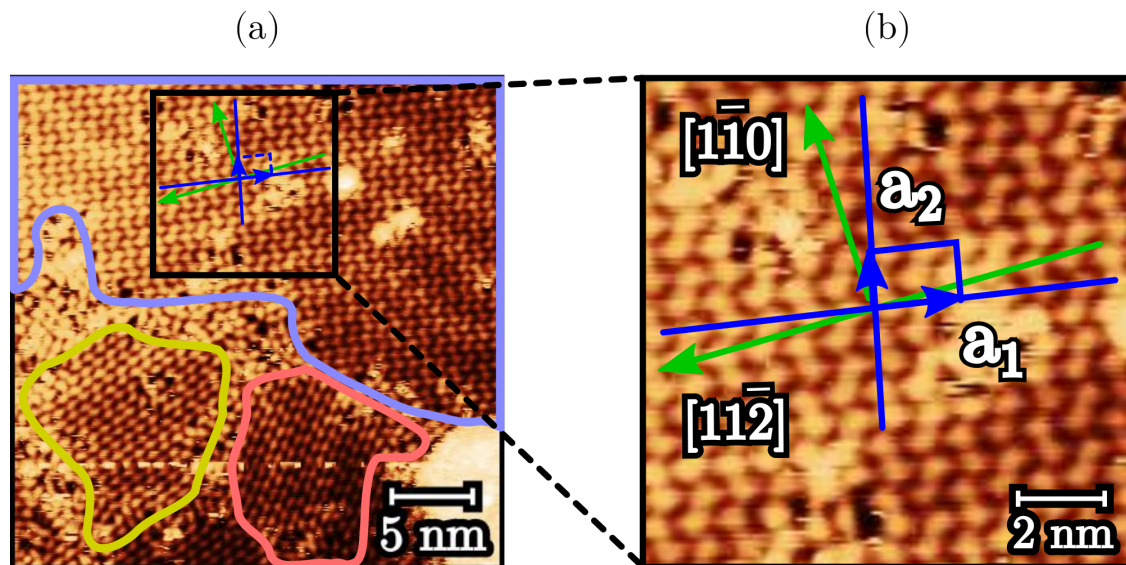


Abbildung 7.6: (a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ STM-Messung der Theobromin-Domänen auf Au(111) mit $I_T = 59 \text{ pA}$ und $U_T = 1,04 \text{ V}$. Die Domänen sind in blau, gelb und rot abgegrenzt. (b) $5 \times 5 \text{ nm}^2$ Vergrößerung des Quadrates in (a).

Das Aufdampfen von Theobromin auf dieser vorpräparierten Au(111)-Oberfläche erfolgt mit den Parametern, welche in Abschnitt 7.1 *Aufdampfmessungen und Massenspektrometrie* auf Seite 56 beschrieben worden sind. Nach dem Aufdampfprozess

von Theobromin sind geordnete Molekülstrukturen und Domänen in den STM-Aufnahmen zu erkennen. Die Messung in Abbildung 7.6 (a) zeigt 3 Domänen auf einer Substratstufe. Die Moleküle zeigen keinerlei Ausrichtung an der Herringbone-Rekonstruktion. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 7.6 (b) verdeutlicht. Die Moleküleinheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 verlaufen nicht parallel an den Herringbone-Linien.

Eine Detailansicht der in blau, gelb und rot markierten Domänen in Abbildung 7.6 (a) ist in Abbildung 7.7 (a-c) aufgeführt. Die Einheitszelle der Theobromin Moleküle wird durch die dunkelblauen Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Die hellblauen Vektoren \vec{a}_3 und \vec{a}_4 hingegen beschreiben eine Einmolekulare-Einheitszelle der Nächste-Nachbarn. Eine LEED-Analyse des Schichtsystems Theobromin/Au(111) ist aufgrund von starken Elektronenstrahlenschäden durch das LEED nicht möglich. LEED-Messungen ergeben daher keine zusätzlichen Periodizitäten außer der Substratstruktur in Abbildung 7.5 (a). Aufgrund möglicher LEED-Schäden werden die LEED-Messungen immer im Anschluss an die STM-Untersuchung durchgeführt.

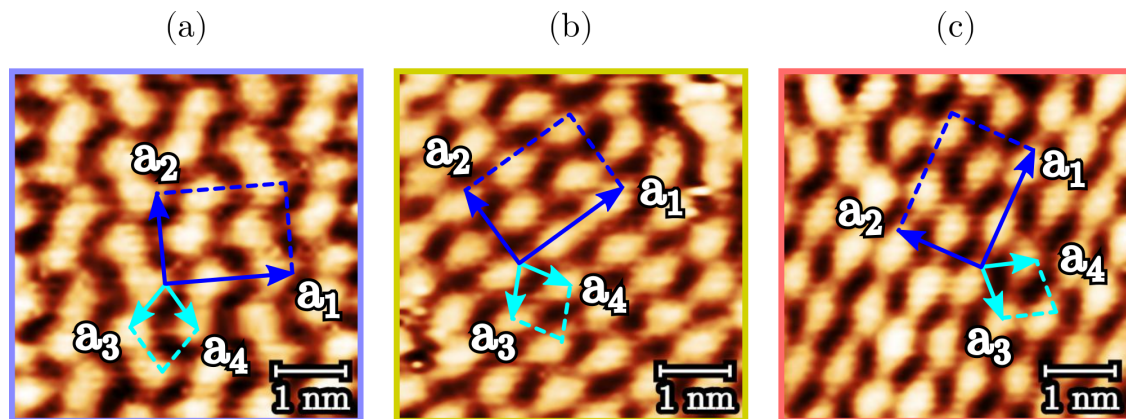


Abbildung 7.7: (a-c) $5 \times 5 \text{ nm}^2$ Vergrößerung der in blau, gelb und rot abgegrenzten Theobromin-Domänen in Abbildung 7.6.

Eine Möglichkeit Symmetrien und Periodizitäten der Molekülstrukturen zu analysieren ergibt sich durch die 2D-FFT der Realraum STM-Messungen. Die entsprechenden k -Raum Transformationen der jeweiligen Einzel-Domänen in Abbildung 7.7 (a-b) lassen sich in Abbildung 7.8 (a-c) wiederfinden. Diese sind in den dazugehörigen Farben eingerahmt. Die Gittervektoren der Molekül- und der Nächste-Nachbar-Einheitszelle sind ebenfalls farblich kenntlich gemacht. In Bezug auf die später fol-

genden LEEDpat-Simulationen, welche eine vorgegebene Orientierung haben, sind die 2D-FFT der STM-Aufnahmen um einen Winkel von 10° rotiert. Ein Vergleich der in blau, gelb und rot eingerahmten Domänen 2D-FFT in Abbildung 7.8 (a-c) zeigt die gleiche reziproke Einheitszelle für alle 3 Domänen. Somit ist in den einzelnen Domänen von der gleichen Periodizität im Realraum auszugehen, welche sich lediglich durch eine Rotation um 30° unterscheiden. Die einzelnen Rotationswinkel der entsprechenden Domänen sind in Abbildung 7.8 (a-c) eingezeichnet. Die inten-

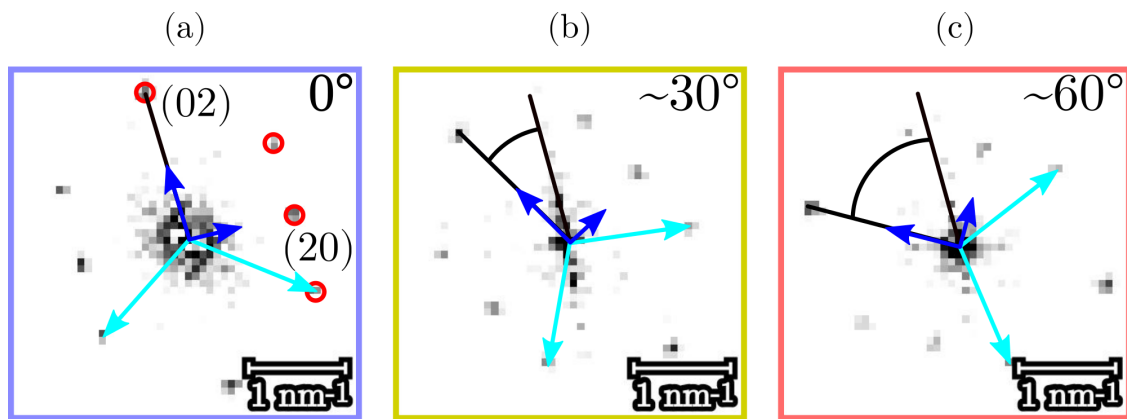


Abbildung 7.8: (a-c) Korrespondierende $3,5 \times 3,5 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFT zu den STM-Daten in Abbildung 7.7 (a-c), welche um 10° gedreht sind, um der Orientierung der LEEDpat-Simulationen zu entsprechen.

sivsten Fourierspots im k -Raum sind in Abbildung 7.8 (a) rot eingekreist. Die (20)- und (02)-Spots parallel zu den Moleküleinheitsvektoren in dunkelblau sind vorhanden, wohingegen die (10)- und (01)-Intensitäten in erster Ordnung fehlen. Es fehlen die ungeraden Spots entlang der Einheitsvektoren. Ein systematisches Fehlen der Intensitätsmaxima ($h0$)- und ($0k$) für ungerade h und k ist ein Indiz für Gleitspiegelsymmetrie in 2 Dimensionen [106–108].

Mit den STM-Messungen konnten somit 3 Domänen mit einer Rotation von 30° zueinander gefunden werden. Im Weiteren unterstützen die Messungen die Existenz von Gleitspiegelsymmetrie in 2 Dimensionen parallel zu den Moleküleinheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . Eine Simulation der experimentellen 2D-FFT Muster ermöglicht weitere Aussagen über die Anzahl weiterer Domänen und der genaueren Orientierung dieser relativ zueinander und zum Substrat. Die Simulationen können anschließend mit dem Experiment verglichen und ein möglicher Strukturvorschlag

der Theobromin Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche aufgestellt werden. In Abbildung 7.9 (a) ist eine mögliche Adsorbatstruktur zum Au(111)-Substrat gezeigt. Angemerkt sei, dass die Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche vernachlässigt wird, da sich die Adsorbatstruktur wie schon gezeigt nicht an dieser orientiert. Die Theobromin Moleküle sind als rote ausgedehnte Punkte dargestellt. Das Rechteck, welches durch die dunkelblauen Vektoren aufgespannt wird, spiegelt die Molekül-Einheitszelle wieder. Die Adsorbatvektoren werden in Bezug auf das Gold-Substratgitter angegeben, welches in grau hervorgehoben ist. In Abbil-

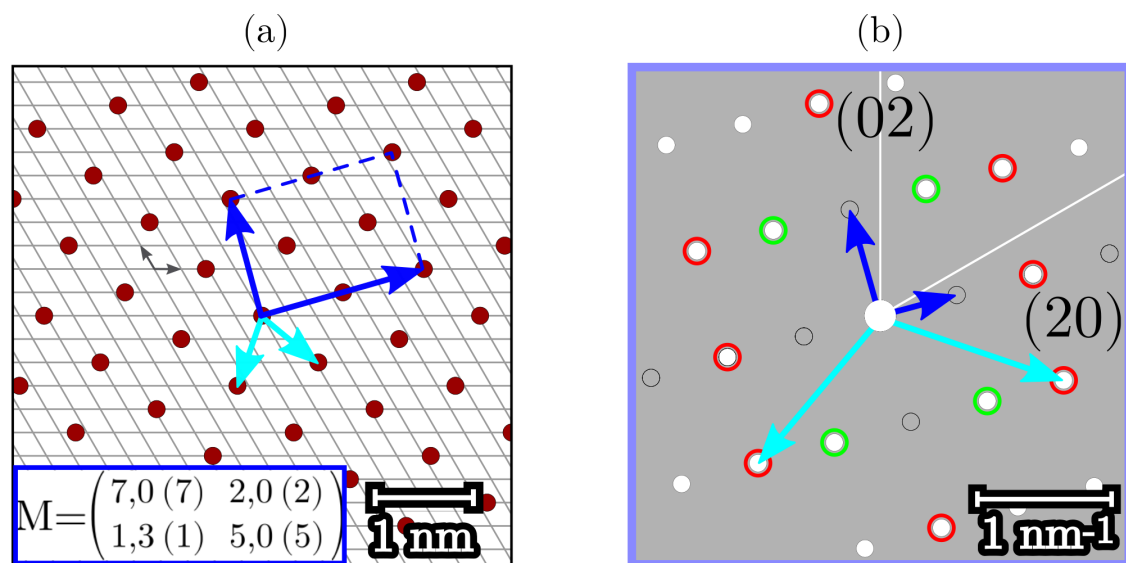


Abbildung 7.9: (a) $5,4 \times 5,4 \text{ nm}^2$ Adsorbatstruktur auf Gold, beschrieben durch die Epitaxiematrix M der Molekül-Einheitszelle. (b) $3,5 \times 3,5 \text{ nm}^{-2}$ Einzel-Domänen LEEDpat k -Raum Simulation der Struktur in (a). Es werden Gleitspiegelung in 2 Dimensionen parallel zu den Gittervektoren mit berücksichtigt.

dung 7.9 (a) wird links unten die Epitaxiematrix $M = \begin{pmatrix} 7,0 & 2,0 \\ 1,3 & 5,0 \end{pmatrix}$ für die Molekül-Einheitszelle in Bezug auf die quasihexagonale Au(111)-Oberfläche aufgeführt. Die Matrix ist in der dazugehörigen Farbe der entsprechenden Vektoren für die Molekül-Einheitszelle in dunkelblau hervorgehoben. Die Matrix M ist nicht-kommensurabel und es sind keine Moiré-Muster in den STM-Messungen vorhanden. Die Matrix könnte innerhalb der experimentellen Unsicherheit eine Kommensurabilität höherer Ordnung entsprechen, wenn das Matrixelement $M_{21} = 1,5$ wäre. Somit würde sich folgende Matrix $M_{\text{hoc}} = \begin{pmatrix} 7,0 & 2,0 \\ 1,5 & 5,0 \end{pmatrix}$ ergeben. Eine Epitaxiematrix höherer Ordnung würde das Fehlen eines Moiré-Musters erklären. Jedoch wird ein Moiré-Muster bei

einer nicht-kommensurablen Struktur nicht vorausgesetzt [109], weshalb die Adsorbatstruktur in Referenz zum Substrat als nicht-kommensurabel angenommen wird. In Abbildung 7.9 (b) wird die k -Raum Simulation zu der Adsorbatstruktur in Abbildung 7.9 (a) dargestellt. Diese beinhaltet alle möglichen k -Raum Positionen unter Berücksichtigung der Gleitspiegelsymmetrie und der sich daraus ergebenden Auslöschungsregeln für diese. Hierbei sind k -Raum Positionen, welche nicht verschwinden, mit weiß ausgefüllten Kreisen dargestellt. Im Vergleich zwischen der Simulation in Abbildung 7.9 (b) und dem experimentellen Muster in Abbildung 7.8 (a) sind zusätzliche Intensitätspositionen zu den in rot markierten zu sehen. Diese sind in Abbildung 7.9 (b) grün eingekreist und in der experimentellen 2D-FFT nicht zu erkennen bzw. verschwinden im Untergrundrauschen. Auch weitere Spots höherer Ordnung sind schwer zu erkennen aufgrund ihrer geringeren Intensität.

Im Weiteren wird die k -Raum Simulation zu der Adsorbatstruktur in Abbildung 7.9 (a) mit Berücksichtigung symmetrieäquivalenter Domänen bestimmt. Für alle Domänen werden die Auslöschungsregeln für Gleitspiegelsymmetrie in 2 Dimensionen wie in Abbildung 7.9 (b) einbezogen. Das hierzu errechnete Muster im Impulsraum ist in Abbildung 7.10 (a) aufgeführt. Das Muster setzt sich aus sechs Domänen zusammen, die durch verschiedene Farben unterschieden werden. Aufgrund der Sechszähligkeit des Substrates sind sechs Domänen des zweizähligen Adsorbates mit einer Rotation von 30° zueinander möglich. Die Molekül- und Nächste-Nachbar-Vektoren sind respektive in dunkel und hellblau in Abbildung 7.10 (a) eingezeichnet. Die Gold-Substratvektoren sind in weiß kenntlich gemacht. Die Gitterparameter der Molekül-Einheitszelle werden mittels STM bestimmt, siehe Tabelle 7.2 in Abschnitt 7.3.4 *Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter* auf Seite 74. Die Gitterparameter dienen als Startparameter für die LEEDpat-Simulationen und werden variiert, um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellem 2D-FFT Muster zu erreichen.

Das korrespondierende, experimentelle Beugungsmuster ist in Abbildung 7.10 (b) dargestellt. Dieses ist die 2D-FFT zu der STM-Aufnahme mit allen 3 Domänen zusammen in Abbildung 7.6 (a) und somit auch die Überlagerung der Einzeldomänen 2D-FFT in Abbildung 7.8 (a-c). Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit sind die gerechneten Intensitätspunkte aus Abbildung 7.10 (a) über die experimentel-

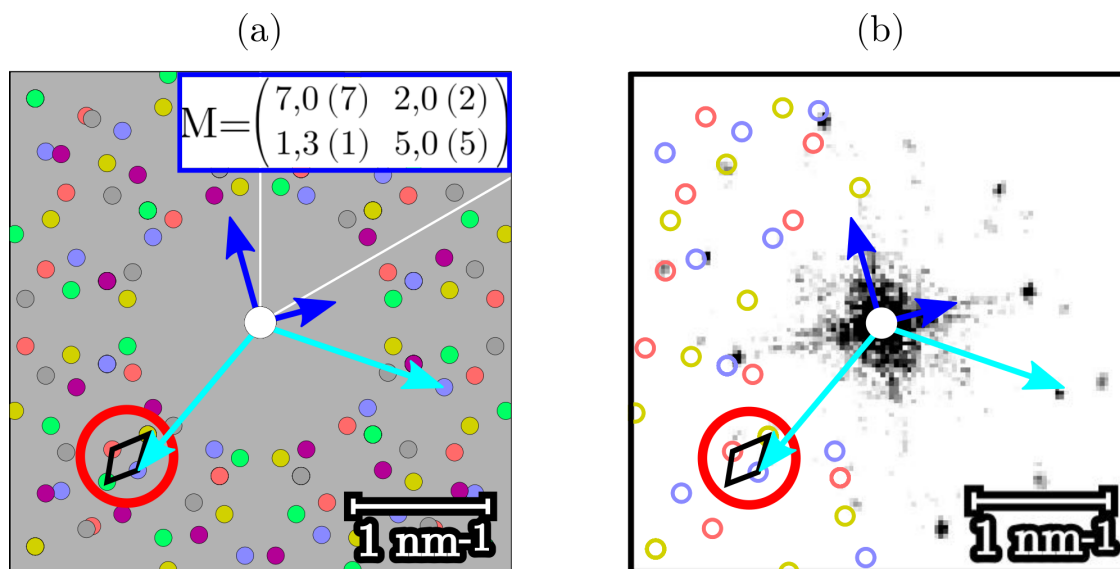


Abbildung 7.10: (a) $3,5 \times 3,5 \text{ nm}^{-2}$ Sechs-Domänen k -Raum Simulation der $5,4 \times 5,4 \text{ nm}^2$ Adsorbatstruktur in Abbildung 7.9 (a). (b) $3,5 \times 3,5 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFT zu Abbildung 7.6 (a), welches um 10° gedreht ist, um der Orientierung der LEEDpat-Simulationen in (a) zu entsprechen.

len Daten in Abbildung 7.10 (b) gelegt. Die simulierten Punkte sind hierbei auf 3 Domänen reduziert und mit den Farben blau, gelb und rot als Ringe über den experimentellen Daten aufgetragen. Im Experiment als auch in den gerechneten k -Raum Mustern ist eine rhombusförmige Spotformation zu erkennen, welche mit einem roten Ring in Abbildung 7.10 (a) und Abbildung 7.10 (b) gekennzeichnet ist. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und gerechneten Punkten ist sehr gut. Somit beschreibt die angenommene Struktur, welche über die Matrix M beschrieben wird, die experimentellen Daten.

Eine leichte Verzerrung der experimentellen Daten ist zu erkennen, weshalb eine leichte Abweichungen zu den gerechneten Spotpositionen vorliegt. Die Verzerrung der STM-Aufnahmen beruht auf Piezoeffekten und ist bei einem RT-STM zu erwarten. Einige Intensitätspositionen in den gerechneten Mustern erscheinen nicht in den experimentellen Daten in Abbildung 7.10 (b). Die LEEDpat-Rechnungen vernachlässigen den Strukturfaktor der Moleküle. Diese werden lediglich auf ausgedehnte Punkte reduziert vgl. Abbildung 7.9 (a). Deshalb ergeben sich in der LEEDpat-Kalkulation mehr Intensitätspositionen, was auf eine primitive, punkt-

ähnliche Molekülstruktur zurückzuführen ist. Des Weiteren werden Intensitätsmodulationen in LEEDpat auch nicht berücksichtigt, weshalb schwache Intensitäten im Experiment im Untergrund verschwinden können.

Die Einheitszelle, welche die experimentellen Daten wiedergibt, wird durch die Epitaxiematrix $M = \begin{pmatrix} 7,0^{(7)} & 2,0^{(2)} \\ 1,3^{(1)} & 5,0^{(5)} \end{pmatrix}$ beschrieben. Diese 4-molekulare Einheitszelle ist in Übereinstimmung mit der im STM gemessenen Einheitszelle.

7.3.3 Gleitspiegelsymmetrie und ein Strukturvorschlag

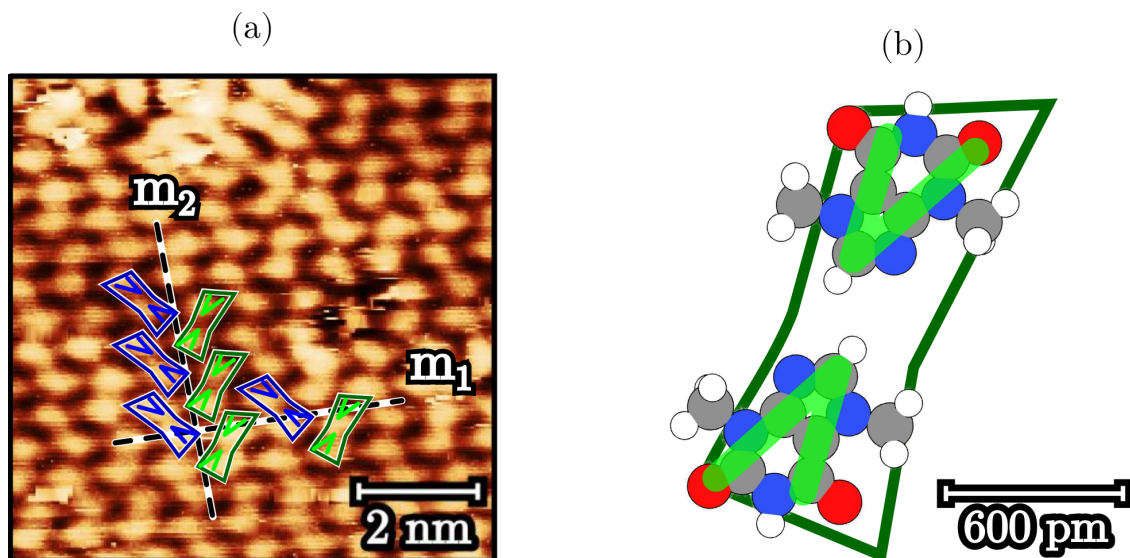


Abbildung 7.11: (a) $8 \times 8 \text{ nm}^2$ STM-Aufnahme von Theobromin auf Au(111) mit $I_T = 59 \text{ pA}$ und $U_T = 1,04 \text{ V}$, welches eine Zickzack-Anordnung aufzeigt. (b) Nahaufnahme von 2 Theobromin Molekülen in einer Struktureinheit aus (a), welche in grün markiert ist. Die Spitze des V-Form der Moleküle im STM korreliert mit dem pentagonalen Kopf der Theobromin Moleküle.

In Abbildung 7.6 bzw. in Abbildung 7.7 (a) im vorherigen Abschnitt ist ersichtlich, dass die Moleküle eine Art Zick-Zack Anordnung zeigen. Dies wird im Folgenden näher betrachtet. In Abbildung 7.11 (a) wird der Ausschnitt der blau markierten Domäne in Abbildung 7.6 (a) vergrößert. Es wird ersichtlich, dass die Theobromin Moleküle eine V-Form Erscheinung zeigen und eine Art Zickzack-Anordnung auf der Au(111)-Oberfläche einnehmen. Dies ist auf Gleitspiegelungen an 2 Ach-

sen zurückzuführen. Diese Achsen sind parallel zu den Einheitsvektoren und in schwarz-weiß gestrichelten Linien in Abbildung 7.11 (a) kenntlich gemacht. Es bilden immer 2 Theobromin Moleküle eine Struktureinheit auf welche die Gleitspiegelsymmetrie angewendet wird. Diese Struktureinheit ist mit einer blauen und grünen Umrandung gekennzeichnet. Gleiche Farben bedeuten hierbei gleiche Händigkeit und somit gleiche Enantiomere. Das Spiegelbild der blauen Struktureinheit wird in Abbildung 7.11 (b) genauer dargestellt. Die einzelnen Theobromin Moleküle mit einer V-Form sind entsprechend ihrer Händigkeit in blau bzw. grün kenntlich gemacht.

Die Gleitspiegeloperation wird z.B. deutlich, wenn eine beliebige, grüne Struktureinheit an der Achse m_2 gespiegelt und um den halben Einheitsvektor in der gleichen Richtung translatiert wird. Somit wird die grüne Struktureinheit entlang m_2 in eine blaue Einheit mit einer anderen Händigkeit überführt. Gleiches gilt für die blaue Struktureinheit. Wiederholtes Anwenden der Gleitspiegelung an dieser Achse ergibt die beobachtete Zickzack-Anordnung entlang m_2 . Entsprechendes gilt auch entlang der senkrechten Achse m_1 . Diese Zickzack-Ordnung wird auch in anderen Arbeiten thematisiert und auf Gleitspiegelungen zurückgeführt [58, 110]. Über diese Symmetrieoperation wird die Struktur und Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle bestimmt.

Gleitspiegelsymmetrien sind ein Indiz für eine mögliche prochirale Adsorption der Theobromin Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche. Es wird angenommen, dass durch die Oberflächenadsorption eine Prochiralität auf das in Gasphase achirale Theobromin induziert wird. Es erfolgt ein Symmetriebruch durch die Reduktion der Dimension in Gasphase von 3D auf 2D auf der Oberfläche.

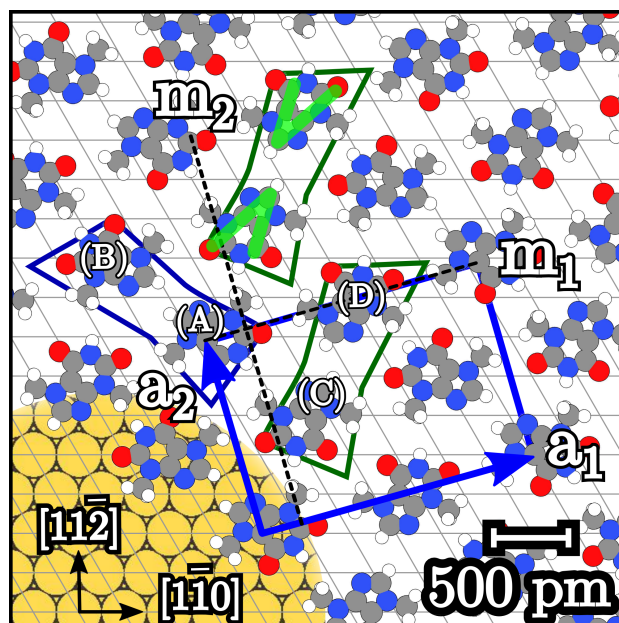


Abbildung 7.12: $3,6 \times 3,6 \text{ nm}^2$: Ein möglicher Strukturvorschlag von Theobromin Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche.

Eine mögliche Anordnung der Moleküle ist in Abbildung 7.12 aufgeführt. In diesem Molekülmodell wird angenommen, dass die Spitze der V-Struktur mit dem pentagonalen Kopf der Theobromin Moleküle korreliert vgl. Abbildung 7.11 (b), wie auch bei Pividori für das Molekül Theophyllin [32].

Das gezeigte Molekülmodell basiert auf der in der LEEDpat-Simulation verwendeten Struktur in Abbildung 7.9 (a). Im Vergleich zu der LEEDpat-Simulation wird in der Modelldarstellung die Struktur der Einzelmoleküle mit berücksichtigt. Die Einheitszelle besteht aus 4 Molekülen und die Orientierung und Händigkeit sind durch die prochirale Adsorption in Zusammenhang mit der Gleitspiegelsymmetrie definiert. Durch eine Spiegelung der Moleküle (C) und (D) an der Achse m_2 und einer anschließenden Translation um die Hälfte von \vec{a}_2 werden diese in die Moleküle

(A) und (B) überführt. Die zweite Gleitspiegelung erfolgt entlang der Spiegelachse m_1 mit dem halben Translationsvektor \vec{a}_1 . Die Gitterparameter zu der gefundenen Adsorbatstruktur werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

7.3.4 Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter

Mehr als ein Dutzend STM-Messungen der Theobrominstruktur auf Au(111) sind aufgenommen worden. Diese Daten dienen dazu, um gemittelte Gitterparameter der Theobromin Einheitszelle anzugeben. In Tabelle 7.2 werden die Gitterparameter von Theobromin auf Au(111) mit denen aus der LEEDpat-Simulation verglichen. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die größte Diskrepanz

	STM-Daten	LEEDpat-Sim.
$ \vec{a}_1 $	$(1,9 \pm 0,2)$ nm	1,80 nm
$ \vec{a}_2 $	$(1,2 \pm 0,1)$ nm	1,28 nm
$\vec{a}_1 \angle \vec{a}_2$	$(90 \pm 3)^\circ$	$89,04^\circ$

Tabelle 7.2: Vergleich der Theobromin Gitterparameter auf Au(111). Experimentelle Werte sind über ein Dutzend STM-Messungen gemittelt worden.

zwischen Experiment und Simulation besteht bei $|\vec{a}_2|$ und liegt bei 7%. Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation sind durch typische Piezoeffekte bei Raumtemperatur zu erklären. Die Winkeldiskrepanz bei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 um 1° liegt innerhalb der angenommenen, experimentellen Unsicherheit. Die Unsicherheit der STM-Daten ist anhand einer Graphen-Referenzprobe mit bekannten Gitterparametern erfolgt [60].

Aus dem Vergleich zwischen Experiment und LEEDpat-Simulation folgt, kann eine nahezu rechteckige Molekül-Einheitszelle mit den Dimensionen $(1,80 \times 1,28)$ nm angegeben werden.

7.4 Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)

Die Theobromin-Adsorption auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) wird im Folgenden hinsichtlich des Einflusses des Substrates im Vergleich zu Au(111) auf die Adsorbatgeometrie untersucht. Die Deposition des Molekülfilms erfolgt mit den gleichen Aufdampfparametern wie bei dem Au(111)-System. Nach dem Theobromin-Aufdampfprozess sind geordnete Domänstrukturen zu erkennen. Hier sind zusätzlich LEED-Messungen der Moleküle auf dem Graphen-Substrat möglich gewesen, welche im Anschluss an die STM-Untersuchung aufgenommen worden sind.

7.4.1 Vorcharakterisierung von Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001)

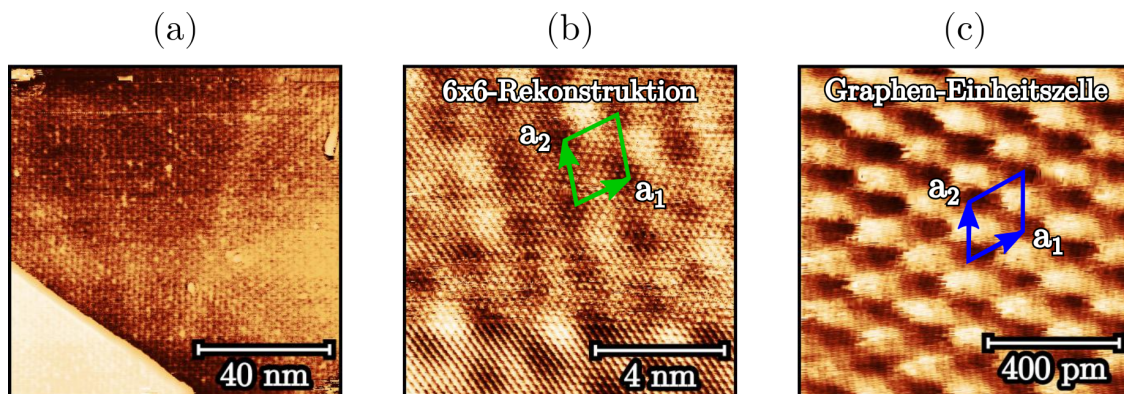


Abbildung 7.13: (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ STM-Messungen von Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit $I_T = 70 \text{ pA}$ und $U_T = 0,20 \text{ V}$. (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit $I_T = 71 \text{ pA}$ und $U_T = -0,18 \text{ V}$ und sichtbarer 6×6 -Rekonstruktion. (c) $1 \times 1 \text{ nm}^2$ STM-Messung des Graphengitters mit $I_T = 72 \text{ pA}$ und $U_T = 0,16 \text{ V}$ und eingezeichneter Einheitszelle.

Eine Vorcharakterisierung von Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) erfolgt mit STM und LEED. Die Few-Layer Graphenproben werden in situ über das zyklische Heizen von einem 6H-SiC(0001)-Wafer präpariert, näheres hierzu ist in 5.5 *Automatisierte Präparation der Substrate* auf Seite 43 erläutert worden. Die 6H-SiC(0001)-Substrate werden von der Firma CrysTec vertrieben und sind bereits chemisch

poliert und können direkt zur Präparation von Graphen verwendet werden. Hierzu wird das SiC-Substrat über Direktstrom auf $(1140 \pm 10)^\circ\text{C}$ geheizt [67, 111]. Die Temperatur wird mit einem Ircon Modline 3 Infrarotpyrometer bei einer Emissivität von $\epsilon = 83\%$ gemessen, welches für Temperaturmessungen an Halbleitern optimiert ist. Die STM-Messungen vor dem Theobromin-Aufdampfprozess sind in Abbildung 7.13 wiederzufinden. Eine STM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 7.13 (a) zeigt eine Substrat-Stufenkante und geordnete Strukturen. Diese Strukturen werden in der Nahaufnahme in (b) aufgeführt. Die bekannte 6×6 -Rekonstruktion von Graphen auf 6H-SiC(0001) ist deutlich in der STM-Messung zu erkennen. Die dazugehörige Einheitszelle ist in grün hervorgehoben. Die Gitterparameter sind laut Literatur $|\vec{a}_{1,2}| = 1,84 \text{ nm}$ und $\vec{a}_1 \angle \vec{a}_2 = 60^\circ$ [17]. Des Weiteren ist es gelungen das feine Graphengitter aufzulösen. Die STM-Messung findet sich in Abbildung 7.13 (c) wieder. Die entsprechende Einheitszelle ist in dunkelblau markiert. Die Dimensionen der Einheitszelle sind $|\vec{a}_{1,2}| = 2,461 \text{ \AA}$ und $\vec{a}_1 \angle \vec{a}_2 = 60^\circ$. Anhand des Kontrastes und der nicht-honigwabenartigen Erscheinung des Graphengitters im STM entspricht die Graphenlagenanzahl einer Bilage-Graphen [112]. Dies wird zusätzlich durch die

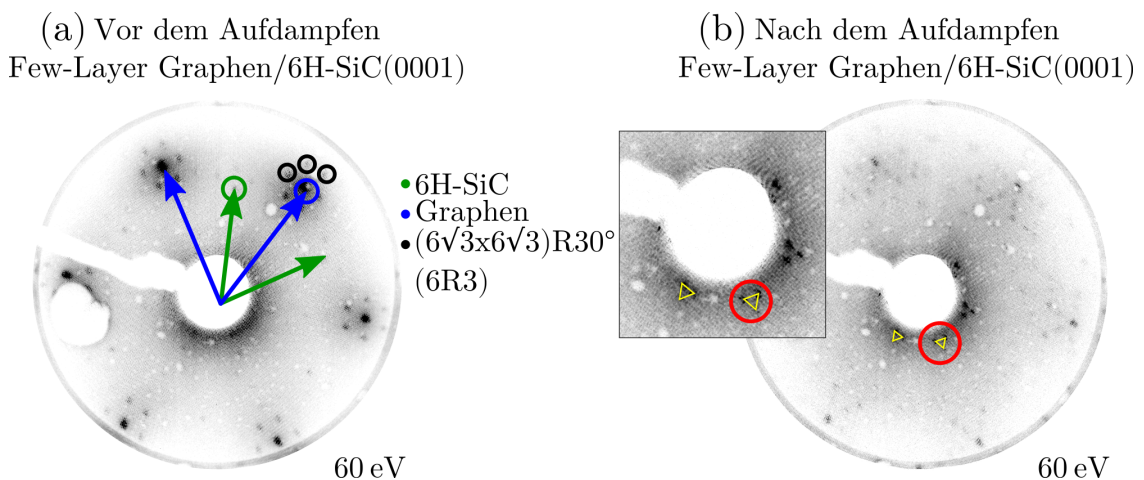


Abbildung 7.14: (a) LEED-Messung zu Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) bei einer kinetischen Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} = 60 \text{ eV}$ vor dem Theobromin-Aufdampfen. (b) LEED-Messung nach Theobromin-Deposition auf Few-Layer Graphene/6H-SiC(0001) bei $E_{\text{kin}} = 60 \text{ eV}$. Neue Molekül-LEED Reflexe sind mit gelben Dreiecken markiert.

LEED-Messungen unterstützt und folgt der LEED-Analyse nach U. Starke and C. Riedl [113]. Diese vergleicht die relativen LEED-Spot Intensitäten von Graphen in Bezug auf die 6R3-Rekonstruktions Spots. Die LEED-Aufnahmen zu dem Few-

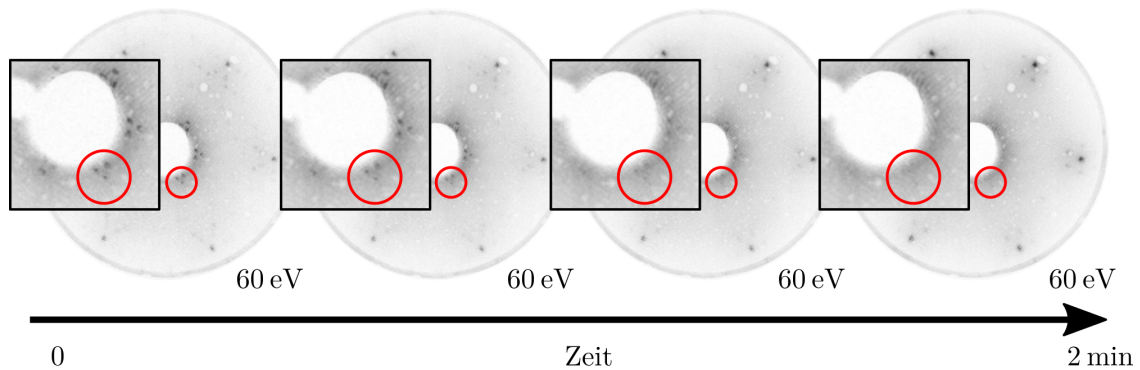
Layer Graphen/6H-SiC(0001) vor der Aufdampfprozedur sind in Abbildung 7.14 (a) gezeigt. Die Beugungsreflexe des 6H-SiC-Substrates, von Few-Layer Graphen und der 6R3-Rekonstruktion sind zu erkennen und farblich mit grünen, blauen und schwarzen Ringen kenntlich gemacht. Die höhere Intensität der Graphen-Spots im Vergleich zu denen der 6R3-Rekonstruktion spricht für eine Graphenlagenanzahl von mehr als einer Monolage [113].

7.4.2 Modifikation der Molekülschicht durch LEED und STM

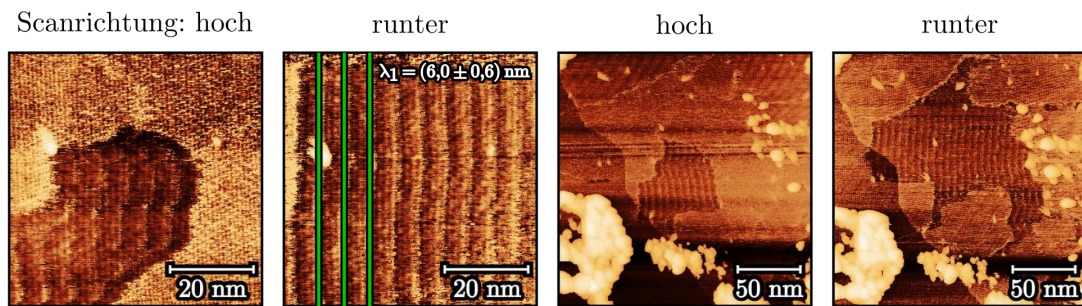
Das Aufdampfen von Theobromin auf dieser vorpräparierten Graphen-Oberfläche erfolgt mit den Parametern, welche in Abschnitt 7.1 *Aufdampfmessungen und Massenspektrometrie* auf Seite 56 beschrieben worden sind. Auch hier sind die LEED-Messungen nach den STM-Untersuchungen erfolgt, um Schäden am Molekülfilm durch Elektronenbeschuss unter dem LEED zu vermeiden. Nach dem Aufdampfen von Theobromin ändert sich das Beugungsmuster von Abbildung 7.14 (a) zu Abbildung 7.14 (b). Substratreflexe verlieren an Intensität und neue Intensitäten erscheinen, was auf eine periodische Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche hindeutet.

Des Weiteren ist eine Spotformation bestehend aus 3 Unterspots zu erkennen, welche eine Dreiecksform bilden und mit gelben Dreiecken markiert werden. Diese Spots haben im Vergleich eine höhere Intensität als die restlichen Reflexe in Abbildung 7.14 (b). Jedoch verschwinden diese Reflexe mit der Zeit. Bei einer kinetischen Elektronenergie von $E_{\text{kin}} = 60 \text{ eV}$ verschwinden diese nach 2 min. Auch bei niedrigeren Elektronenenergien ist dies der Fall. Dieser Sachverhalt wird nochmals mit Abbildung 7.15 (a) verdeutlicht. Die Schäden im LEED sind deutlich zu erkennen, wenn die intensivsten Molekülspots über die Zeit im LEED beobachtet werden. Diese sind mit roten Ringen hervorgehoben. Dies ist ein Indiz für Schäden am Molekülfilm durch Elektronenbeschuss bei LEED-Messungen [114, 115].

(a) Schäden am Molekülfilm durch Elektronenbeschuss im LEED



(b) Schäden am Molekülfilm durch die Messspitze im STM



(c), (d): gleicher Scanbereich

(e), (f): gleicher Scanbereich

Abbildung 7.15: (a) Dokumentierte Schäden am Theobromin Molekülfilm durch Elektronenbeschuss im LEED bei einer kinetischen Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} = 60 \text{ eV}$. Die LEED-Messungen sind über eine Zeitspanne von 2 min bei gleichen Messparametern aufgenommen. Die roten Kreise kennzeichnen die Molekülspots, welche über die Zeit an Intensität verlieren. (b) Schäden am Theobromin Molekülfilm durch die Messspitze im STM. (c,d) $60 \times 60 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit $I_T = 16 \text{ pA}$ und $U_T = -1,04 \text{ V}$. Die Scanrichtung für (a) ist hoch und für (b) runter. (e,f) $200 \times 200 \text{ nm}^2$ STM-Messung der gleichen Stelle im STM wie in (a) und (b) mit denselben Messparametern.

Schäden am Molekülfilm sind auch während der STM-Untersuchung zu beobachten, was sich dadurch äußert, dass die Moleküle mit der STM-Spitze abgehoben und weggeschoben werden [116, 117]. Dies wird in Abbildung 7.15 (b) gezeigt. Die STM-Messungen (c) und (d) zeigen den gleichen Messausschnitt mit denselben Messparametern, wobei im ersteren nach oben und im zweiten nach unten gemessen wird. In Abbildung 7.15 (c) sind neben dem homogenen Molekülfilm auch linienartige Artefakte zu erkennen. In der Messrichtung nach unten werden die restlichen Moleküle weggeschoben, sodass nur noch linienartige Molekülanhäufungen entste-

hen, welche mit grünen Geraden in Abbildung 7.15 markiert sind. Die Linien zeigen eine Periodizität von $\lambda_1 = (6,0 \pm 0,6)$ nm. Wenn der Messbereich vergrößert wird, vgl. Abbildung 7.15 (e) und (f), wird dieser Prozess deutlicher. In (e) wird der Bereich der linienartigen Molekülartefakte im nächsten Scan größer, welches in (f) zu sehen ist. Die Art von Molekülschäden durch das STM sind aber lediglich auf kleine und diskontinuierliche Molekülfilme beschränkt. Homogene und große Molekülschichten sind davon nicht betroffen und stabil unter dem STM messbar.

Im folgenden Abschnitt wird die Theobrominstruktur mit STM und LEEDpat analysiert und das simulierte LEEDpat- mit dem experimentellen LEED-Muster verglichen.

7.4.3 Domänen und LEEDpat-Simulation

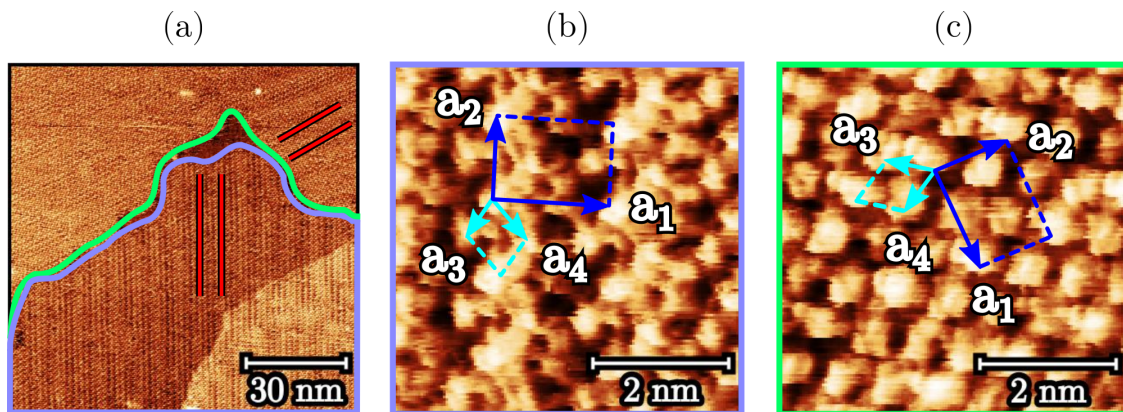


Abbildung 7.16: (a) $104 \times 104 \text{ nm}^2$ STM-Messung zweier Domänen mit $I_T = 16 \text{ pA}$ und $U_T = -1,04 \text{ V}$. Zusätzlich erscheint ein linienartiges Moiré-Muster auf den Domänen, welches mit roten Linien gekennzeichnet ist. (b, c) $5 \times 5 \text{ nm}^2$ STM-Messung der blau und grün eingerahmten Theobromin-Domänen in (a) mit denselben Messparametern I_T und U_T .

Die Theobromin Moleküle zeigen wie auch bei Au(111) Domänen auf der Oberfläche. In Abbildung 7.16 (a) wird eine STM-Übersichtsmessung von Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) gezeigt. Es ist ein linienartiges Moiré-Muster auf beiden Domänen, farblich in blau und grün umrahmt, zu erkennen, welche mit roten Linien gekennzeichnet sind. Eine Moiré Analyse findet im nächsten Abschnitt statt. Die 2 Domänen sind in Detailansicht in Abbildung 7.16 (b) und (c)

aufgeführt. Wie auch auf der Au(111)-Oberfläche wird eine rechteckige Einheitszelle bestehend aus 4 Theobromin Molekülen gefunden. Die Einheitsvektoren sind in dunkelblau, während die Nächste-Nachbar-Vektoren in hellblau gezeichnet sind. Die rotierten Domänen werden im reziproken Raum über ihre 2D-FFT Intensitätsmuster analysiert. Diese sind in Abbildung 7.17 (a) und (b) wiederzufinden. Die 2D-FFT Beugungsintensitäten in (a) und (b) sind um einen Winkel von $4,5^\circ$ gedreht, um später der Orientierung der LEEDpat-Simulationen zu entsprechen. Die korrespondierenden Einheitsvektoren im reziproken Raum sind in denselben Farben aufgetragen wie im Realraum in Abbildung 7.16 (b) und (c). Anhand der 2D-FFT in Abbildung 7.17 (a) und (b) wird ersichtlich, dass die Domänen um 60° relativ zueinander rotiert sind. Einige Intensitätsmaxima parallel zu den Einheitsvektoren sind in Abbildung 7.17 (a) rot eingekreist. Aufgrund der Tatsache, dass kein systematisches Fehlen von Beugungsreflexen in Abbildung 7.17 (a) und auch in (b) vorliegt, sind Gleitspiegelsymmetrien unwahrscheinlich.

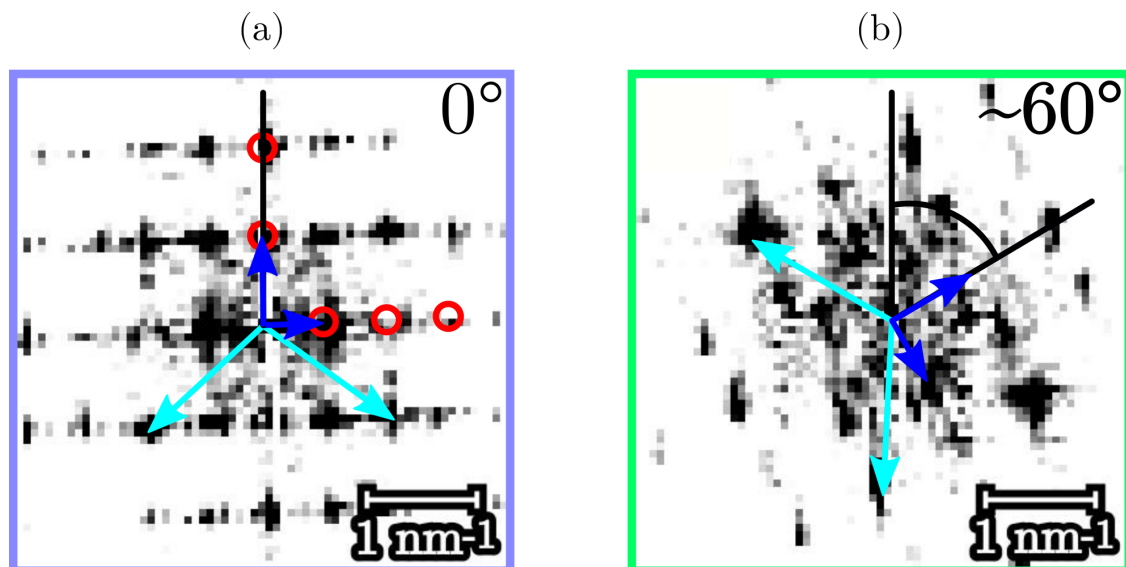


Abbildung 7.17: (a,b) Korrespondierende $4,3 \times 4,3 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFTs zu den STM-Messungen in Abbildung 7.16 (b-c), welche um den Winkel von $4,5^\circ$ rotiert sind, um später der Orientierung der LEEDpat-Simulationen zu entsprechen.

Mit den STM-Messungen konnten 2 Domänen mit einer Rotation von 60° zueinander gefunden werden. Im Folgenden werden die experimentellen 2D-FFT Muster simuliert und anschließend verglichen. In Abbildung 7.18 (a) wird die Realraum Struktur einer Domäne auf dem Graphen-Substrat aufgeführt. Hierbei werden die

Theobromin Moleküle als rote Punkte genähert und geben die Position auf dem Graphen-Substrat wieder. Das Graphengitter ist in grau aufgespannt. Die Molekül-Einheitszelle wird in dunkelblauen Gittervektoren gezeichnet. Die dazugehörige Epitaxiematrix M befindet sich links unten in Abbildung 7.18 (a). Die Matrix ist in der entsprechenden Farben in Korrelation zu der Molekül-Einheitszelle in dunkelblau hervorgehoben. Die Matrix $M = \begin{pmatrix} 8,0(8) & 0,0(1) \\ 3,0(3) & 6,0(6) \end{pmatrix}$ wird relativ zu den Graphengittervektoren angegeben und ist diesbezüglich kommensurabel. In Abbildung 7.18 (b)

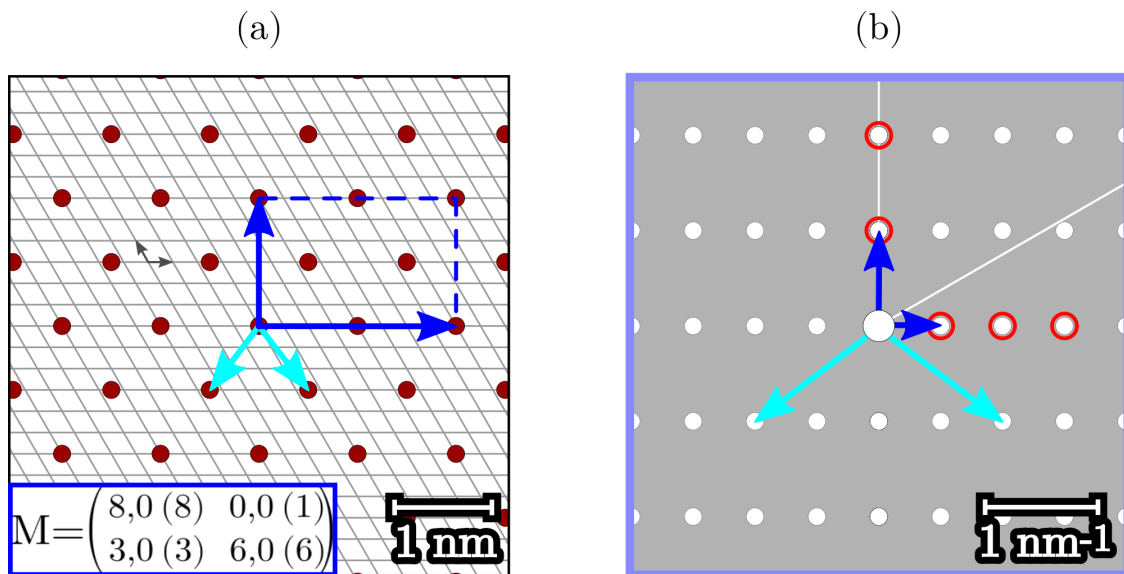


Abbildung 7.18: (a) $5 \times 5 \text{ nm}^2$ Adsorbatstruktur auf Graphen, beschrieben durch die Epitaxiematrix M der Molekül-Einheitszelle. (b) Einzel-Domänen LEEDpat k -Raum Simulation der Struktur in (a).

wird die Einzel-Domänen k -Raum Simulation entsprechend der Adsorbatstruktur in Abbildung 7.18 (a) aufgeführt. Diese enthält alle möglichen Intensitätspositionen für eine Domäne zur Epitaxiestruktur beschrieben über die Matrix M . Sowohl gerade als auch ungerade Anzahl h , k für $(h0)$ - und $(0k)$ -Spotpositionen sind vorhanden, welche in rot eingekreist sind. Die dazugehörige, experimentelle Messung der entsprechenden Einzel-Domänen 2D-FFT in Abbildung 7.17 (a) hat keine systematisch fehlende Intensitätspunkte gezeigt.

Im Weiteren wird die k -Raum Simulation zu der Adsorbatstruktur in Abbildung 7.18 (a) unter Berücksichtigung weiterer Domänen bestimmt. Das hierzu bestimmte 2D-FFT Muster wird in Abbildung 7.19 (a) dargestellt. Das k -Raum Muster in Ab-

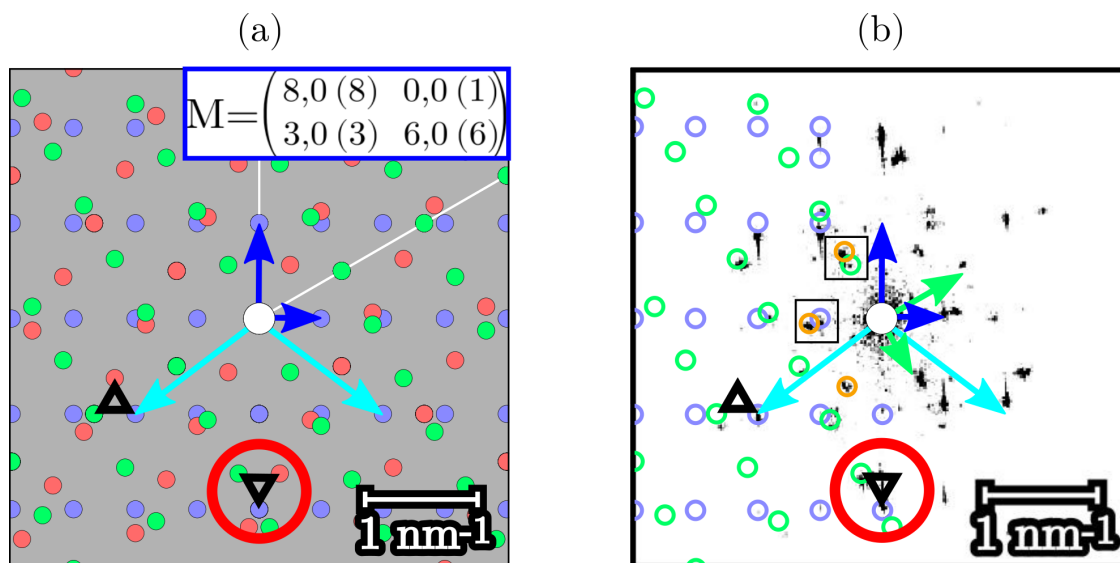


Abbildung 7.19: (a) $4,3 \times 4,3 \text{ nm}^{-2}$ 3-Domänen k -Raum Simulation der $5 \times 5 \text{ nm}^2$ Adsorbatstruktur in Abbildung 7.18 (a). (b) $4,3 \times 4,3 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFT zu Abbildung 7.16 (a), welches um $4,5^\circ$ gedreht ist, um der Orientierung der LEEDpat-Simulationen in (a) zu entsprechen. Zusätzlich sind Intensitätsmaxima der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen sichtbar. Diese sind in einem schwarzen Quadrat hervorgehoben. Diese liegen an fast identischer $(\bar{1}0)$ -Position der Molekülspots der blauen und grünen Domäne.

Abbildung 7.19 (a) ist die Summe von 3 Einzel-Domänen unter Berücksichtigung der Struktur, welche mit der Epitaxie M beschrieben wird. Die Domänen weisen eine Rotation von 60° relativ zueinander auf. Die 3 Farben rot, blau und grün repräsentieren hierbei die Diffraktionspositionen der jeweiligen Domänen. Die Gitterparameter der Molekül-Einheitszelle wird hierbei mit den STM-Messungen bestimmt, welche in Tabelle 7.3 in 7.4.5 *Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter* auf Seite 87 wiederzufinden sind. Im Zuge der LEEDpat-Simulationen werden die experimentellen Gitterparameter als Anfangswerte verwendet und variiert, sodass eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentell bestimmtem 2D-FFT Mustern erreicht wird. In Abbildung 7.19 (b) wird das mit LEEDpat simulierte Muster aus Abbildung 7.19 (a) über das experimentell bestimmte 2D-FFT gelegt. Das experimentell bestimmte 2D-FFT in Abbildung 7.19 (b) besteht hierbei aus der Überlagerung der Einzel-Domänen in Abbildung 7.17 (a) und (b). Die gerechneten Intensitätspositionen aus der LEEDpat-Simulation werden hierbei aus Gründen der Vergleichbarkeit auf 2 Domänen reduziert, welche mit blauen und grünen Ringen kenntlich gemacht sind. Im Vergleich zwischen simulierten und expe-

rimentellen Daten ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Einige Spotintensitäten sind im Experiment leicht verschoben, was auf Piezoeffekte zurückzuführen ist. In Abbildung 7.19 (a) wird zudem eine Dreiecksformation von Intensitätspunkten sichtbar, was mit einem schwarzen Dreieck hervorgehoben wird. Diese Formation lässt sich auch in dem Experiment wieder finden und ist auch im LEED-Muster in Abbildung 7.14 (b) zu erkennen. Diese haben im LEED eine große Intensität und sind anhand der LEEDpat-Simulationen auf die Nächste-Nachbar-Positionen zurückzuführen.

Die Einheitszelle, welche die experimentellen Ergebnisse auf dem Graphen-Substrat beschreibt, wird somit über die Epitaxiematrix $M = \begin{pmatrix} 8.0(8) & 0.0(1) \\ 3.0(3) & 6.0(6) \end{pmatrix}$ beschrieben. Diese Epitaxie ist in Übereinstimmung mit der 4-molekularen Einheitszelle, welche im STM gefunden werden konnte.

7.4.4 Moiré-Analyse

In Abbildung 7.19 (b) sind Intensitätsmaxima der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen im reziproken Raum sichtbar, welche in orange markiert sind. Diese liegen an fast identischer $(\bar{1}0)$ -Position der Molekülspots der blauen und grünen Domäne, welche mit einem schwarzen Quadrat in Abbildung 7.19 (b) hervorgehoben sind. Eine genauere Betrachtung der STM-Aufnahme der in blau und grün markierten Domänen in Abbildung 7.16 (a) zeigt ein linienartiges Moiré-Muster. Die Moiré-Linien sind mit roten Linien in der Abbildung hervorgehoben. Diese sind entsprechend der Domänenorientierung um 60° zueinander rotiert. Die 2 Domänen sind jeweils mit dem Einheitsvektor \vec{a}_1 , welcher der kurze Vektor im 2D-FFT in Abbildung 7.19 (b) ist, parallel zu der hexagonalen 6×6 -Achse. Entsprechend sind die Moiré-Linien periodisch in Richtung \vec{a}_1 .

Im Folgenden wird das Moiré-Muster anhand der blau markierten Domäne in Abbildung 7.16 (a) analysiert. Die Vergrößerung der STM-Aufnahme der Domäne ist in Abbildung 7.20 (a) wiederzufinden. Die Moiré-Linien sind in rot verdeutlicht. Die dazugehörige 2D-FFT Aufnahme ist in Abbildung 7.20 (b) gezeigt.

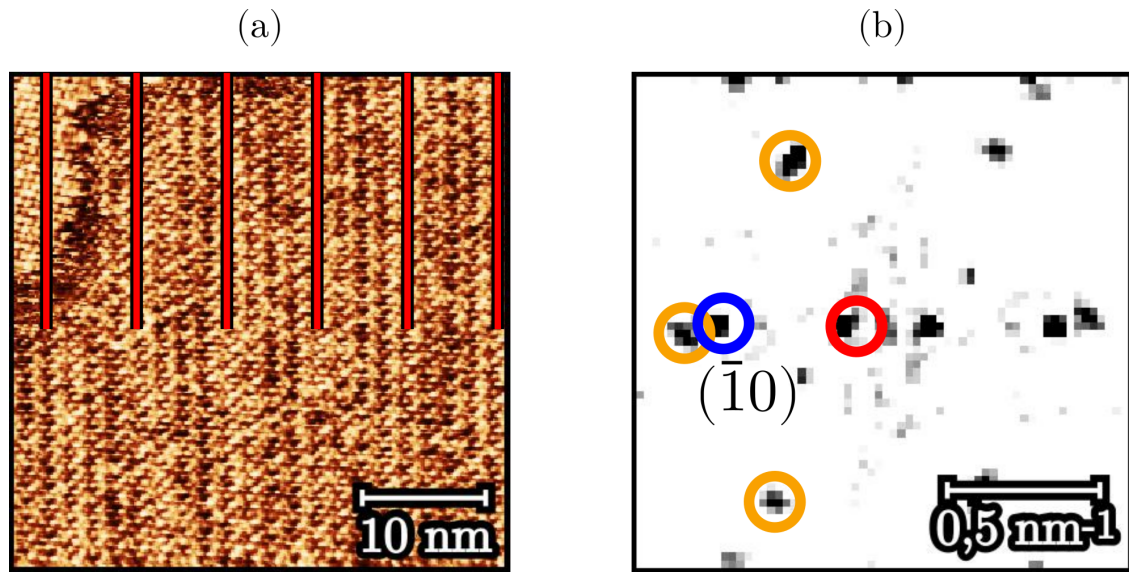


Abbildung 7.20: (a) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Vergrößerung der in blau eingerahmten Domäne aus Abbildung 7.16 (a). Die Moiré-Linien sind in rot markiert. (b) $1,6 \times 1,6 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFT Aufnahme von (a) mit hervorgehobenen Intensitäten der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen in orange, des $(\bar{1}0)$ -Spots der Moleküle für die blaue Domäne in blau und der unbekannte Intensität in rot.

Hier sind die Intensitätsmaxima der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen in orange, des $(\bar{1}0)$ -Spots der Moleküle für die blaue Domäne in blau und einer unbekannte Intensität in rot hervorgehoben.

Die korrelierende, simulierte LEEDpat Molekülstruktur und die entsprechende 2D-FFT im Vergleich zum Experiment in Abbildung 7.20 (a) und (b) sind in Abbildung 7.21 (a) und (c) aufgeführt. Die Moiré-Linien sind in Abbildung 7.21 (a) in dunkelrot kenntlich gemacht. Die Adsorbatstruktur in Referenz zur 6×6 -Rekonstruktion wird mit $M_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} 6/5(1) & 3/5(1) \\ 0(1) & 7/10(1) \end{pmatrix}$ bzw. $M_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} 1,2(1) & 0,6(1) \\ 0,0(1) & 0,7(1) \end{pmatrix}$ beschrieben, welche in höherer Ordnung kommensurabel ist. Diese findet sich links unten in Abbildung 7.21 (a) wieder. Die Vergrößerung der Realraum Adsorbat-zu-Substratstruktur ist in Abbildung 7.21 (b) aufgeführt. Diese zeigt die Orientierung der Molekül-Einheitszelle mit blauen Einheitsvektoren in Bezug auf die hexagonale Rekonstruktion, welche mit den orangen Vektoren gekennzeichnet wird. Die Molekülstruktur spiegelt die in erster Ordnung nicht-kommensurable Struktur in Bezug auf die 6×6 -Rekonstruktion wieder.

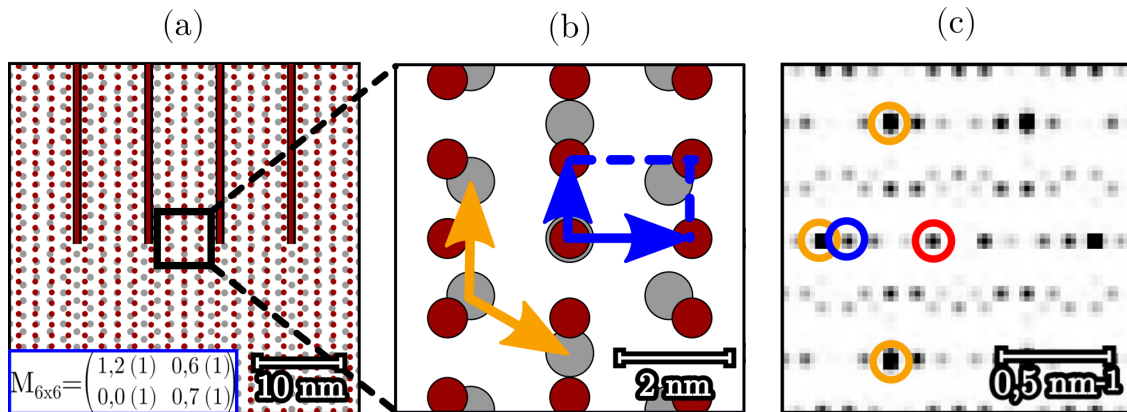


Abbildung 7.21: (a) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ simulierte LEEDpat Molekülstruktur zu Abbildung 7.20 (a) in Bezug auf die 6×6 -Rekonstruktion von Graphen. Die Epitaxiematrix M befindet sich links unten im Bild. (b) $6 \times 6 \text{ nm}^2$ Vergrößerung der Struktur in (a). (c) $1,6 \times 1,6 \text{ nm}^{-2}$ 2D-FFT Abbildung zu (a) mit hervorgehobenen Intensitäten der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen in orange, des $(\bar{1}0)$ -Spots der Moleküle für die blaue Domäne in blau und der unbekannte Intensität in rot.

Die 2D-FFT Abbildung der Struktur in Abbildung 7.21 (a) wird in (c) gezeigt und kann mit dem Experiment in Abbildung 7.20 (b) verglichen werden. Die entsprechenden Intensitäten der 6×6 -Rekonstruktion von Graphen in orange, des $(\bar{1}0)$ -Spots der Moleküle für die blaue Domäne in blau und der unbekannte Intensität in rot sind auf der Horizontalen in Richtung der Moiré-Periodizität wiederzufinden. Im Weiteren sind in der 2D-FFT Aufnahme in Abbildung 7.21 (c) weitere Spots auch in verschiedenen Richtungen mit zu erkennen, die im Experiment fehlen. Diese könnten unter anderem durch eine höher kommensurable Zelle in diesem Fall $M_{6 \times 6, \text{HOC}} = \begin{pmatrix} 12 & 6 \\ 0 & 7 \end{pmatrix}$ verursacht werden. Diese werden in der experimentellen 2D-FFT Aufnahme nicht sichtbar, da die Periodizität nicht langreichweitig, strikt geordnet ist. Auch trägt der Unterschied der Gittervektoren um einige Å in der einzelnen STM-Messung in Abbildung 7.20 im Vergleich zu der Simulation in Abbildung 7.21 dazu bei, dass zusätzliche Periodizitäten in anderen Richtungen entstehen können. Ein Vergleich der Gittervektoren ist in Tabelle 7.3 in Abschnitt 7.4.5 *Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter* auf Seite 87 wiederzufinden.

Da experimentell ein linienartiges Moiré-Muster in eine Richtung beobachtet wird, kann nur in dieser Richtung eine Aussage getroffen werden. Die Veranschaulichung des Moiré-Musters erfolgt mit der Abbildung 7.22. In Abbildung 7.22 (a) wird die bekannte Domäne aus Abbildung 7.20 (a) gezeigt. In den folgenden Aufnahmen der 1. Zeile werden die unbekannte- und die Molekül-Periodizität im Fourierraum der experimentellen Aufnahmen in Abbildung 7.20 (b) gefiltert und im Realraum dargestellt. Diese sind entsprechend der Farben in Bezug auf Abbildung 7.20 (b) in rot bzw. blau eingerahmt. Folglich wird in Abbildung 7.22 (b) die Fourier gefilterte,

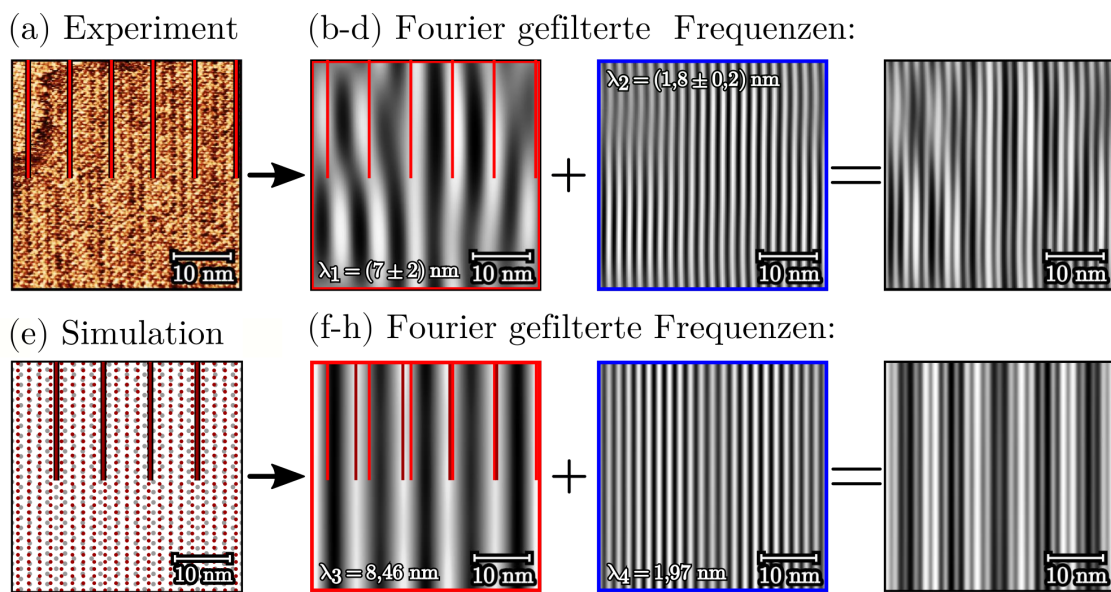


Abbildung 7.22: (a) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ STM-Domänen Aufnahme aus Abbildung 7.20 (a). (b) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Fourier gefilterte rote, unbekannte Periodizität in Abbildung 7.20 (b). (c) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ blaue Molekül-Periodizität in Abbildung 7.20 (b). (d) Superposition der Periodizitäten in (b) und (c). (e) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ LEEDpat-Simulation aus Abbildung 7.21 (a). (f) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Fourier gefilterte rote, unbekannte Periodizität in Abbildung 7.21 (c). (g) $40 \times 40 \text{ nm}^2$ Zweite Fourier gefilterte, blaue Molekül-Periodizität. (h) Superposition der beiden Frequenzen in (f) und (g).

unbekannte Periodizität mit einer gemittelten Periodenlänge von $\lambda_1 = (7 \pm 2) \text{ nm}$ bestimmt, welches mit roten Linien veranschaulicht wird. Diese Linien können mit den Moiré-Linien in Abbildung 7.22 (a) identifiziert werden. In Abbildung 7.22 (c) wird die zweite Periodizität mit einer Periodenlänge von $\lambda_2 = (1,8 \pm 0,2) \text{ nm}$ angegeben. Diese entspricht der Länge des experimentell bestimmten Molekülgittervektors $|\vec{a}_1|$. Die gesamte Veranschaulichung des STM-Bildes in Abbildung 7.22

(a) erfolgt über die Überlagerung der Moiré Periodizität mit der des Molekülgitters in derselben Richtung. Die Superposition der beiden ergibt folgendes Muster, welches in Abbildung 7.22 (d) gezeigt wird.

Die gleiche Darstellung erfolgt für die entsprechende, simulierte Struktur aus Abbildung 7.21 (a) in Abbildung 7.22 (e) in der 2. Zeile. Die korrespondierenden, simulierten Perioden lauten $\lambda_3 = 8,46$ nm und $\lambda_4 = 1,97$ nm. Die Periode λ_4 stimmt hierbei wieder mit der Länge des simulierten Molekülgittervektors $|\vec{a}_1|$ überein. Die Superposition der beiden Periodizitäten wird in Abbildung 7.22 (h) gezeigt. Der Vergleich von Experiment und Simulation ergibt eine Übereinstimmung der bestimmten Periodizitäten unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheit. Die größte Diskrepanz ergibt sich für die erste Periode mit einer relativen Abweichung von 17%. Dies lässt sich in erster Linie dadurch begründen, dass die experimentelle 2D-FFT in Abbildung 7.22 (b) keine geraden Linien zeigt, weshalb es zu höheren Unsicherheiten kommt. Zweitens kommt hinzu, dass das Moiré-Muster sehr sensitiv auf kleinste Längenänderungen in den Gitterparametern ist.

Die Überlagerung von rechteckigem Theobromingitter und 6×6 -Rekonstruktion auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) erzeugt somit das linienartige Moiré-Muster mit der Periodenlänge von 8,46 nm. Diese Periodizität verläuft in einer Richtung parallel zu $|\vec{a}_1|$ der jeweiligen Domäne. Die Reproduktion des Moiré-Muster bestätigt im Weiteren auch die angenommene Theobromin Adsorbatstruktur. Die ermittelten Gitterparameter zu dieser Adsorbatstruktur werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

7.4.5 Vergleich zwischen STM- und LEEDpat-Parameter

Mehr als ein Dutzend STM-Messungen von Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) sind aufgenommen worden. Diese Daten dienen dazu, um die Gitterparameter der Theobromin Einheitszelle zu bestimmen. Tabelle 7.3 vergleicht die experimentellen Parameter mit den LEEDpat-Parametern. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

	STM-Daten	LEEDpat-Sim.
$ \vec{a}_1 $	$(1,8 \pm 0,2)$ nm	1,97 nm
$ \vec{a}_2 $	$(1,2 \pm 0,1)$ nm	1,28 nm
$\vec{a}_1 \angle \vec{a}_2$	$(87 \pm 3)^\circ$	$90,00^\circ$

Tabelle 7.3: Vergleich der Theobromin Gitterparameter auf Graphen/6H-SiC(0001). Experimentelle Werte sind über ein Dutzend STM-Messungen gemittelt worden.

Die größte Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation ergibt sich für $|\vec{a}_1|$. Der experimentelle Wert liegt bei $(1,8 \pm 0,2)$ nm, während die Simulation einen Wert von 1,97 nm annimmt. Die relative Abweichung beläuft sich somit auf 9 %.

Zusammenfassend wird die rechteckige Einheitszelle von Theobromin auf Graphen zu $(1,97 \times 1,28)$ nm bestimmt, welches von den Dimensionen sehr ähnlich zu der auf der Au(111)-Oberfläche ist.

7.4.6 Molekulare Auflösung der Einheitszelle

Des Weiteren ist es gelungen Molekülsubstrukturen im STM abzubilden. Die Abbildung 7.23 (a) verdeutlicht eine STM-Aufnahme der Theobromin Moleküle mit Feinstrukturen innerhalb eines Moleküls. Anhand der Substrukturen sind die Molekülstrukturen unterscheidbar, welche sich systematisch wiederholen. Die 4-molekulare Theobromin Einheitszelle ist mit blauen Vektoren gekennzeichnet. Aufgrund der aufgelösten Molekülsubstrukturen ist es möglich, gleiche Molekülorientierungen und Strukturen in der Einheitszelle zu finden. Dies komplementiert die schon gewonnenen Ergebnisse aus der LEEDpat- und Moiré-Analyse.

Die Korrelations-Mittelung in Gwyddion ist hierbei eine nützliche Funktion, welche gleiche Strukturen wie Atome, Moleküle oder auch Einheitszellen erkennt, die sich in einer STM-Aufnahme wiederholen [118]. Die Detektion der sich wiederholenden Elemente erfolgt im Subpixel-Bereich über eine Kreuzkorrelation von ausgewähltem Subbild, in diesem Fall die einzelnen Moleküle in der Einheitszelle in Abbildung 7.23 (a), mit der gesamten STM-Aufnahme.

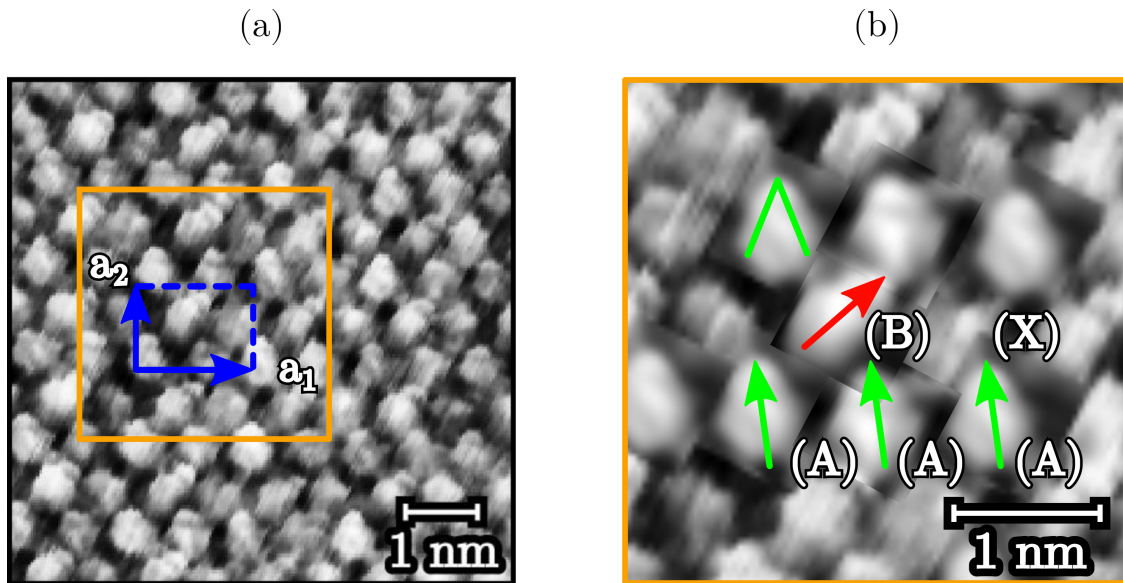


Abbildung 7.23: (a) $7 \times 7 \text{ nm}^2$ STM-Aufnahme von Theobromin auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit $I_T = 16 \text{ pA}$ und $U_T = -1,04 \text{ V}$. (b) $3,4 \times 3,4 \text{ nm}^2$ vergrößerter blauer Bereich in Abbildung 7.23 (a) mit gemittelten Molekülstrukturen in der Einheitszelle. Die Orientierung der einzelnen Moleküle sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Molekül (A) und (B) weisen unterschiedliche Orientierungen auf. Die V-Struktur der Moleküle ist mit einem grünen V markiert.

Die Subbilder werden dann im Gesamtbild durch gemittelte Bilder ersetzt, welche über die Kreuzkorrelation bestimmt werden. Das Subbild bzw. hier die Moleküle sollte sich dabei mehr als einmal im Gesamtbild wiederholen und ähnlich sein. Dabei kann eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses um den Faktor \sqrt{N} erreicht werden, wobei N für die Anzahl der erkannten Subbilder steht [118]. In diesem Fall wird eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses um den Faktor 5 erreicht.

Die gemittelten Molekül Strukturen in der Einheitszelle sind in Abbildung 7.23 (b) aufgeführt. Auch hier zeigen die Theobromin Moleküle einen V-Umriss wie auf dem Au(111)-Substrat, welche in Abbildung 7.23 (b) in grün hervorgehoben sind. Die Struktur, welche als (X) bezeichnet wird, enthält eine unscharfe Molekülstruktur und wird deshalb nicht weiter diskutiert. Bei Raumtemperatur ist zu erwarten, dass die Moleküle eine hohe Mobilität auf der Oberfläche haben können. Deshalb können sich einige der Moleküle rotieren oder bewegen, was zu einer unscharfen Darstellung im STM führt. Die Moleküle (A) und (B) zeigen unterschiedliche Orientierungen,

welche mit grünen und roten Pfeilen kenntlich gemacht werden. Molekül (B) ist im Vergleich zu (A) um einen Winkel von 60° rotiert. Durch die molekulare Auflösung der Einheitszelle und ein verbessertes Signal-zu-Rausch Verhältnis um den Faktor 5 durch die Korrelations-Mittelung ist es möglich 2 verschiedene Orientierungen der Moleküle in der Einheitszelle anzugeben.

7.5 Theobromin auf Cu(100)

7.5.1 Vorcharakterisierung von Cu(100)

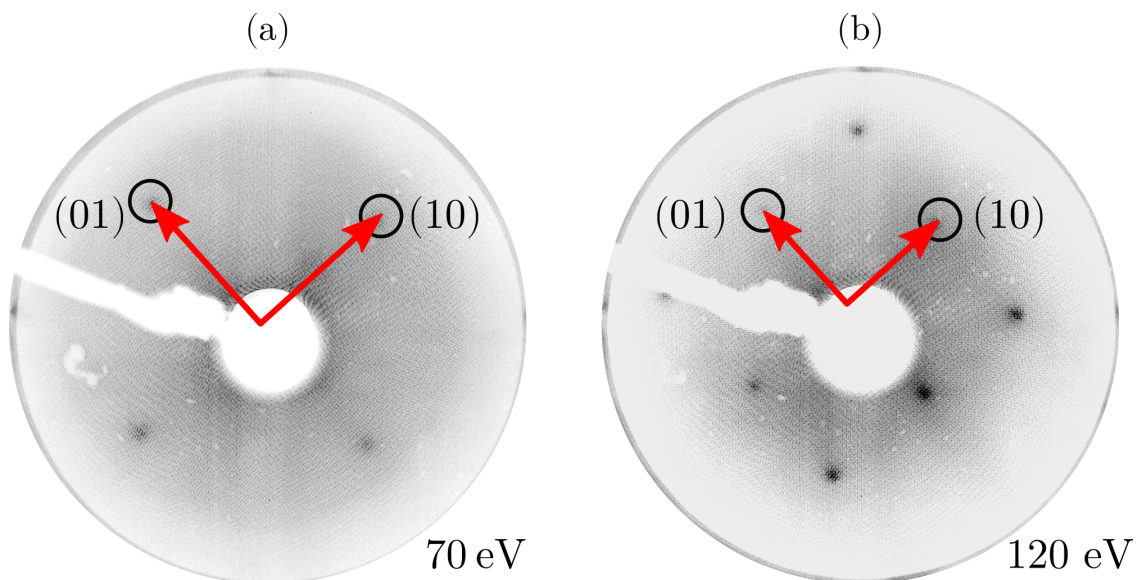


Abbildung 7.24: (a) LEED-Messung einer unrekonstruierten, sauberen Cu(100)-Oberfläche bei 70 eV und (b) bei 120 eV. Der Ursprung in (b) ist leicht verschoben zu (a), da die Probe leicht bewegt worden ist. Die 1×1 -Einheitsvektoren der unrekonstruierten Cu(100)-Oberfläche sind in rot markiert.

Als drittes Substrat wird Cu(100) gewählt, da Kupfer im Vergleich zu dem Edelmetall Gold und zu Graphen chemisch reaktiver ist und somit einen komplementären Vergleich zu schwach-wechselwirkenden Oberflächen bietet. Im Folgenden wird die Präparation und Charakterisierung von einer sauberen Cu(100)-Oberfläche diskutiert. Anschließend wird die Theobromin-Adsorption auf der Cu(100)-Oberfläche untersucht.

Zunächst wird die Oberfläche durch Ar^+ -Sputtern bei einem Hintergrunddruck von $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar und einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 1300$ eV präpariert. Die Sputterzeit beträgt 15 min bei einem Sputterwinkel von $\theta = 60^\circ$ zur Oberflächennormalen. Im Anschluss erfolgt das Heizen bei $(720 \pm 63)^\circ\text{C}$ Pyrometertemperatur für 20 min. Nach einigen Sputter-Heizzyklen wird somit eine saubere und atomar glatte Oberfläche erreicht. Die dazugehörigen LEED-Messungen sind für 70 eV und 120 eV in Abbildung 7.24 aufgeführt. In den LEED-Messungen sind die 1×1 -Einheitsvektoren der unrekonstruierten Cu(100)-Oberfläche in rot markiert.

Nach der erfolgreichen Präparation und Charakterisierung der Oberfläche mittels LEED folgt die Untersuchung der sauberen Cu(100) Struktur mittels STM. Die aufgenommenen STM-Messungen hierzu sind in Abbildung 7.25 zu finden. Die erste

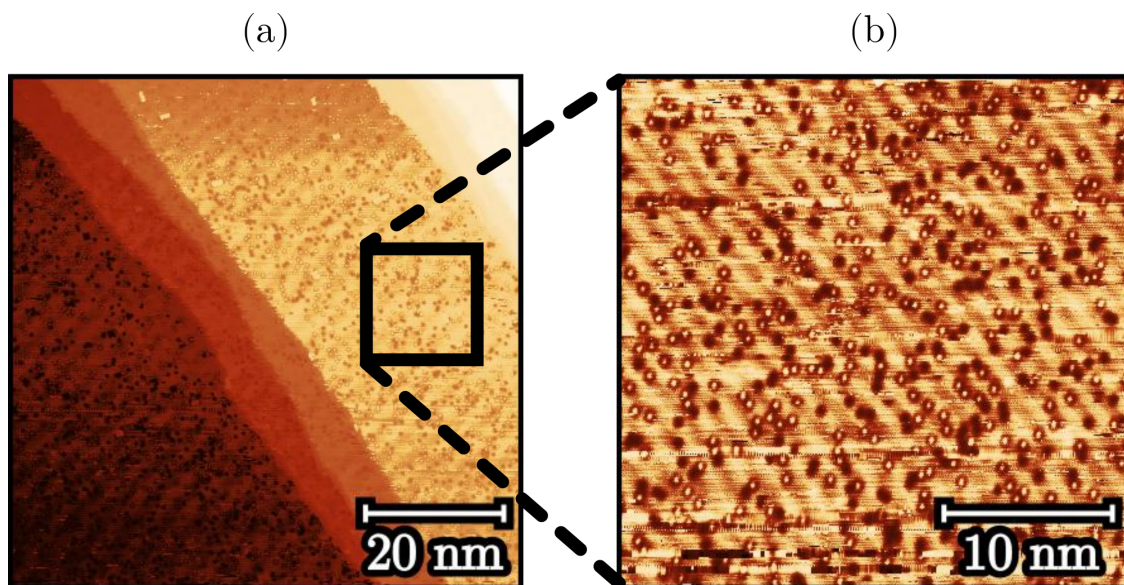


Abbildung 7.25: (a) $73 \times 73 \text{ nm}^2$ STM-Übersichtsmessung von Cu(100) mit $I_T = 95 \text{ pA}$ und $U_T = 1,08 \text{ V}$. (b) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ vergrößerte STM-Aufnahme vom Quadratausschnitt in (a) mit $I_T = 95 \text{ pA}$ und $U_T = 1,08 \text{ V}$.

STM-Aufnahme in Abbildung 7.25 (a) zeigt großflächig saubere Substratstufenkanten. Es sind helle und dunkle runde Flecken auf den Stufenkanten zu erkennen. Die dunklen Flecken entstehen hierbei durch Fehlstellen oder anderen Adsorbaten, die nicht leitend sind. Eine Detailansicht ist in Abbildung 7.25 (b) aufgeführt, welches eine Vergrößerung des Quadrates in (a) ist. Jene hellen Flecken hingegen sind

Kohlenstoffmonoxid-Moleküle (CO) [119], welche im Restgas des UHV vorhanden sind und von der sauberen Cu(100)-Oberfläche adsorbiert werden. Dies ist bei Cu aufgrund der chemischen Reaktivität charakteristisch.

Des Weiteren sind diese hellen, runden Erscheinungen ein Zeichen dafür, dass die STM-Spitze mit CO terminiert ist. Bei einer Spitzenmodifikation mit CO erscheinen diese als helle und bei einer Cu-Terminierung als dunkle, runde Flecken [119]. Die Terminierung ist hierbei spontan und während des Messvorgangs erfolgt. Beim Rastern mit der Messspitze kann diese Oberflächenatome aufnehmen, wenn attraktive Kräfte herrschen und der Abstand gering genug ist. Dieser Prozess wird in der Regel gezielt ausgenutzt, um eine definierte Spitze zu erhalten und die Auflösung des STMs zu verbessern.

Das Erscheinen jener Strukturen ist somit ein Zeichen, dass eine definierte Spitze vorliegt, sodass es möglich ist einzelne CO-Moleküle abzubilden. Eine permanente Verbesserung der Auflösung ist jedoch nicht zu erwarten, da die adsorbierten Atome sich beim Messvorgang lösen können. Die Cu(100) Oberfläche ist hiermit hinreichend gut präpariert, sodass Theobromin aufgedampft werden kann.

7.5.2 Adsorptionsstruktur von Theobromin auf Cu(100)

Nach dem Aufdampfen ergeben sich folgende STM-Aufnahmen, welche unter Abbildung 7.26 aufgeführt sind. Die STM-Messung in Abbildung 7.26 (a) zeigt Substratstufen und eine Anordnung von Molekülen, die in Abbildung 7.26 (b) näher dargestellt wird. Die Anordnung der Moleküle zeigt keine geordnete Struktur. Es sind helle, längliche Strukturen zu erkennen, die bevorzugt einen 90°-Winkel zueinander bilden, welche in grün hervorgehoben sind und im gesamten ein schachbrettartiges Muster erzeugen. Die Moleküle scheinen sich an der 4-zähligen Cu(100)-Oberfläche zu orientieren. Dies wird anhand der rechten Stufe in Abbildung 7.26 (a) ersichtlich, da hier die hellen Strukturen parallel und senkrecht zu der Stufenkante verlaufen. LEED-Messungen zu diesem System ergeben auch keine Reflexe, die auf eine langreichweitige Periodizität hindeuten würden. Es ist somit bei Raumtemperatur keine periodische Struktur von Theobromin auf der Cu(100)-Oberfläche festzustellen.

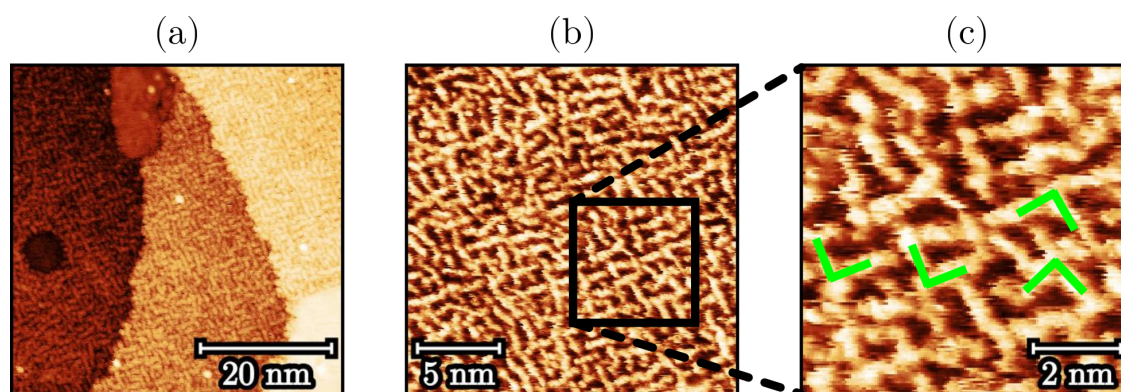


Abbildung 7.26: (a) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Cu(100) mit $I_T = 27 \text{ pA}$ und $U_T = 1,08 \text{ V}$. (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin an einer anderen Position auf Cu(100) mit $I_T = 27 \text{ pA}$ und $U_T = 1,08 \text{ V}$. c) Vergrößerung des Quadrates in (b): linienartige Molekülformationen haben vermehrt rechte Winkel zueinander, die in grün hervorgehoben sind.

Die Selbstanordnung der Moleküle wird durch das Gleichgewicht zwischen Molekül-Molekül und Molekül-Substrat Wechselwirkung definiert. Heizen des Kupferkristalls ist eine Möglichkeit den Molekülen thermische Energie zuzuführen, wodurch diese mehr Mobilität erhalten und sich ausrichten können. Eine Heizreihe des Sub-

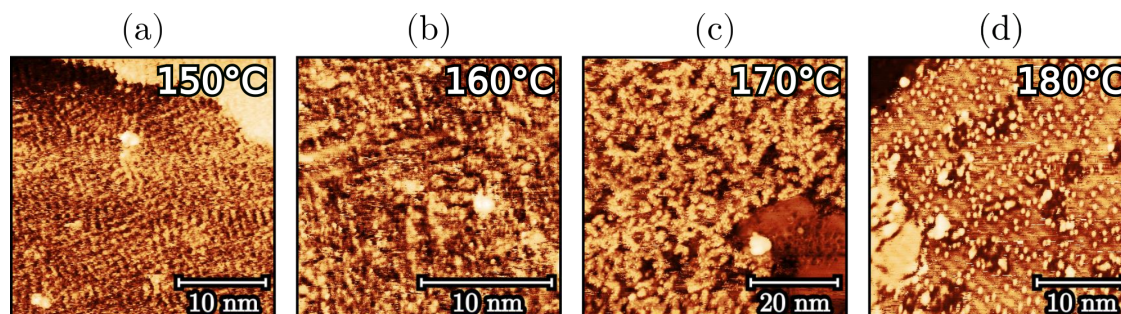


Abbildung 7.27: (a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Cu(100) mit $I_T = 96 \text{ pA}$ und $U_T = -1,08 \text{ V}$. (b) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Cu(100) mit $I_T = 102 \text{ pA}$ und $U_T = -1,08 \text{ V}$. c) $60 \times 60 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Cu(100) mit $I_T = 94 \text{ pA}$ und $U_T = -1,08 \text{ V}$. d) $30 \times 30 \text{ nm}^2$ STM-Messung von Theobromin auf Cu(100) mit $I_T = 94 \text{ pA}$ und $U_T = -1,08 \text{ V}$.

strates in 10°C -Schritten von 150°C bis 180°C wird durchgeführt. Die Temperaturen beziehen sich auf die Thermocouplereferenz, siehe Abschnitt 7.2.1 *Pyrometer-Referenzmessung für Au(111) und Cu(100)* auf Seite 61. Das Theobromin/Cu(100)-Schichtsystem wird bei jeder Temperatur für 15 min resistiv über ein Filament

geheizt. Die resultierenden STM-Messungen zu den Theobrominstrukturen sind im Folgenden in Abbildung 7.27 (a-d) gezeigt. Nach einem Heizschritt mit $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 15 min erscheinen die Molekülstrukturen in Abbildung 7.27 (a) nicht mehr so klar im STM wie vergleichsweise in Abbildung 7.26 (b). Jedoch erkennt man noch das Schachbrettmuster. Ein weiterer Heizschritt bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt, dass sich die länglichen Molekülformationen auflösen und einzelne Inseln zurückbleiben. Man erkennt vereinzelt noch rechte Winkel in der Struktur und Lücken zwischen den Molekülformationen werden deutlich. Bei einer Temperatur von $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind nur noch Inselstrukturen vorzufinden und die linienartigen Molekülansammlungen sind vollständig aufgelöst. Bei der Temperatur von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die meisten Moleküle desorbiert und nur noch vereinzelt Inseln sind zu erkennen. LEED-Messungen zu den einzelnen Heizschritten ergeben keine Periodizitäten im reziproken Raum. Somit wird eine langreichweitige Ordnung im Realraum ausgeschlossen, was mit den STM-Messungen übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Heizreihe mit jeweils einer Heizdauer von 15 min zeigen, dass keine geordneten Strukturen erreicht werden konnten. Die Molekülstrukturen lösen sich auf und desorbieren bei einer Temperatur von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine fehlende, geordnete Struktur auf Cu(100) legt die Vermutung nahe, dass die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung die Molekül-Molekül Wechselwirkung überwiegt, welche bei den schwachwechselwirkenden Substraten Au(111) und Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) der dominierender Faktor ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Selbstanordnung von Theobromin ist erfolgreich auf 3 Substraten untersucht worden. Die Adsorption von Theobromin ist zunächst auf Au(111) und Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mittels STM und LEED untersucht worden. Die Moleküle zeigen bei Raumtemperatur eine geordnete Struktur auf beiden Oberflächen. Auch scheint die Adsorbatstruktur auf Graphen hinsichtlich Schäden durch Elektronenbeschuss im LEED stabiler zu sein als auf Gold, wo keine LEED-Messungen möglich waren. Eine chirale Adsorptionspräferenz auf Graphen konnte im Vergleich zu Au(111) hingegen nicht nachgewiesen werden.

Des Weiteren ist gezeigt worden, dass die rechteckige Molekül-Einheitszelle auf Gold und Graphen geometrisch gleich ist und 4 Theobromin Moleküle beinhaltet. In Tabelle 8.1 werden alle experimentell bestimmten Gitterparameter mit denen aus XRD-Messungen für einen 3D-Theobrominkristall verglichen [31]. Im Vergleich zur Referenzstruktur einer Moleküllage im 3D-Kristall, zeigen die Theobromin Moleküle auf beiden Substraten unter Einbezug der experimentellen Unsicherheiten die geometrisch gleiche 2D-Einheitszelle. Hierbei unterscheiden sich auf den Substrate die relative Orientierung der Moleküle in der Einheitszelle. Mit Hilfe der

	Au(111)	Graphen	Struktur aus XRD-Messungen
$ \vec{a}_1 $	1,80 nm	1,97 nm	1,8698 (1) nm
$ \vec{a}_2 $	1,28 nm	1,28 nm	1,2768 (4) nm
$\vec{a}_1 \angle \vec{a}_2$	89,04°	90,00°	90,00°

Tabelle 8.1: Vergleich der Theobromin Gitterparameter auf Au(111)- und auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit der Struktur aus XRD-Messungen [31].

LEEDpat-Simulationen ist weiter gezeigt worden, dass auf Au(111) 6 Theobromin-Domänen mit einer Rotation von 30° und auf Graphen 3 Domänen mit einer Rotation von 60° zu erwarten sind. Die Theobromin Adsorbatstruktur auf Graphen

wird über eine exakt rechteckige Einheitszelle beschrieben, welche parallel zu einer Graphensymmetrieachse verläuft, weshalb die Anzahl der Domänen reduziert wird. Zusätzlich ist ein Strukturmodell vorgeschlagen worden, welche die Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle auf Au(111) visualisiert. Durch die Existenz von Gleitspiegelsymmetrien, welche in den experimentellen Daten gefunden worden sind, konnte die Molekül Orientierung bestimmt werden. Für die Aufklärung der Adsorbatstruktur von Theobromin auf Few-Layer Graphene/6H-Si(0001) sind STM-Messungen mit Intramolekularauflösung verwendet worden, um die Molekülausrichtung relativ zueinander zu bestimmen.

Weiterhin ist durch LEEDpat-Simulationen gezeigt worden, dass die experimentellen Daten durch eine mehrmolekulare Einheitszelle aus 4 Molekülen beschrieben werden. Die Einheitszelle, welche die experimentellen Daten wiedergibt, wird auf Au(111) durch die Epitaxiematrix $M = \begin{pmatrix} 7,0(7) & 2,0(2) \\ 1,3(1) & 5,0(5) \end{pmatrix}$ beschrieben. Entsprechendes gilt auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) mit $M = \begin{pmatrix} 8,0(8) & 0,0(1) \\ 3,0(3) & 6,0(6) \end{pmatrix}$. Die Theobromin-Epitaxie ist auf dem Au(111)-Substrat nicht-kommensurabel, wohingegen auf Graphen dies der Fall ist. Die Existenz des Moiré-Musters auf Graphen ist durch die Überlagerung des rechteckigen Theobromingitters mit der hexagonalen 6×6 -Rekonstruktion auf Few-Layer Graphen/6H-SiC(0001) erklärt worden, was somit auch die angenommene Adsorbatstruktur bestätigt. Ein ähnliches linienartige Moiré ist bei der Informationsübertragung über 1D-Molekülketten auf Graphen von Bedeutung gewesen [5]. Das Theobromingitter wird mit $M_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} 6/5(1) & 3/5(1) \\ 0(1) & 7/10(1) \end{pmatrix}$ in Bezug auf die 6×6 -Rekonstruktion beschrieben. Somit liegt eine Kommensurabilität höherer Ordnung vor, welche mit $M_{6 \times 6, \text{HOC}} = \begin{pmatrix} 12 & 6 \\ 0 & 7 \end{pmatrix}$ angegeben werden kann.

Im Vergleich zu den schwach-wechselwirkenden Oberflächen zeigt Theobromin auf Cu(100) bei Raumtemperatur keine langreichweitige Ordnung. Es sind lediglich helle, längliche Strukturen vorzufinden, welche bevorzugt einen 90° zu einander einnehmen und sich vermutlich am Substrat orientieren. Die LEED-Messungen zeigen keine Reflexe und bestätigen somit das Fehlen einer langreichweitigen Periodizität der Moleküle auf der Oberfläche. Es wird somit keine periodische Struktur von Theobromin auf der Cu(100)-Oberfläche festgestellt.

Eine Heizreihe des Cu(100)-Substrates in 10 °C-Schritten von 150 °C bis 180 °C wird durchgeführt. Es wird bei jedem Temperaturschritt beobachtet, dass sich die länglichen Strukturen und somit das Schachbrettmuster auflösen bis schließlich eine Desorption der Moleküle bei einer Temperatur von 180 °C stattfindet. LEED-Messungen zu den einzelnen Heizschritten zeigen keine Intensitätsmaxima, was gegen eine langreichweitige Ordnung spricht und in Einklang mit den STM-Messungen steht.

Da die Kupferoberfläche für Moleküle reaktiver ist als für Gold [105] überwiegt für Kupfer die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung die Molekül-Molekül Wechselwirkung und verhindert die Selbstanordnung der Moleküle auf der Kupferoberfläche.

In Zukunft wären weitere Messungen hinsichtlich der Elektronik der Theobromin Moleküle auf den verschiedenen Substraten interessant. Eine Modifikation der elektronischen Graphen Eigenschaften durch die Moleküle wäre hierbei möglich, auch wenn die Moleküle nur schwach gebunden sind. Da bei der Informationsübertragung über 1D-Molekülketten auf Graphen ein linienartiges Moiré-Muster von Bedeutung ist, könnte das Theobromin auf Graphen aufgrund eines ähnlichen Moiré-Muster von Interesse sein [5]. XPS Messungen könnten weitere Aussagen über die chemische Bindung der Moleküle zu den Substraten liefern, wobei die STM-Daten bereits eine geringe Wechselwirkung zeigen. Zusätzlich wären Schäden an den Molekülen durch Synchrotronstrahlung zu berücksichtigen, da bereits Schäden durch LEED-Messungen gezeigt werden konnten. DFT Rechnungen wären sinnvoll, um die experimentellen Daten zu bestätigen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (2013).
- [2] B. Voigtländer, *Scanning probe microscopy: Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy*, Springer, Berlin (2015).
- [3] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, Nature **428**, 911 (2004).
- [4] R. P. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, J. Microelectromech. Syst. **1**, 60 (1992).
- [5] H.-Z. Tsai, J. Lischner, J. Chen *et al.*, *A molecular shift register made using tunable charge patterns in one-dimensional molecular arrays on graphene*, Nat. Electron. **3**, 598 (2020).
- [6] M. Suzuki, S. Tokito, T. Yamaguchi *et al.*, *Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers*, Appl. Phys. Lett. **86**, 103507 (2005).
- [7] T. Chiba, Y.-J. Pu, und J. Kido, *Solution-processable electron injection materials for organic light-emitting devices*, J. Mater. Chem. C **3**, 11567 (2015).
- [8] F. R. P. Limberg, T. Schneider, H. Krüger *et al.*, *1-ethynyl ethers as efficient thermal crosslinking system for hole transport materials in OLEDs*, Adv. Funct. Mater. **26**, 8505 (2016).
- [9] N. Aizawa, Y. J. Pu, J. Kido *et al.*, *Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission*, Nat. Commun. **5**, 5756 (2014).
- [10] P. Peumans, S. Uchida, und S. R. Forrest, *Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films*, Nature **425**, 158 (2003).

- [11] A. Mishra und P. Bäuerle, *Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology*, *Angew. Chem.* **51**, 2020 (2012).
- [12] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. A. Firsov *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, A. K. Geim *et al.*, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [15] H. Huang, W. Chen, A. T. S. Wee *et al.*, *Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*, *ACS Nano* **2**, 251 (2008).
- [16] C. Berger, Z. Song, A. N. Marchenkov *et al.*, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [17] K. V. Emtsev, *Electronic and structural characterizations of unreconstructed SiC(0001) surfaces and the growth of graphene overlayers*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2009).
- [18] R. Forsyth, A. Devadoss, und O. J. Guy, *Graphene field effect transistors for biomedical applications: Current status and future prospects*, *Diagnostics* **7**, 45 (2017).
- [19] S. J. Park, O. S. Kwon, J. Jang *et al.*, *Ultrasensitive flexible graphene based field-effect transistor (FET)-type bioelectronic nose*, *Nano Lett.* **12**, 5082 (2012).
- [20] J. Y. Sun, K.-J. Huang, und F.-P. Ren, *A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine*, *Colloids Surf. B* **84**, 421 (2011).
- [21] N. Spătaru, B. V. Sarada, A. Fujishima *et al.*, *Anodic voltammetry of xanthine, theophylline, theobromine and caffeine at conductive diamond electrodes and its analytical application*, *Electroanalysis* **14**, 721 (2002).

- [22] W. Y. Khoo, M. Pumera, und A. Bonanni, *Graphene platforms for the detection of caffeine in real samples*, Anal. Chim. Acta **804**, 92 (2013).
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, E. Weibel *et al.*, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178–180 (1982).
- [24] C. Bai, *Scanning tunneling microscopy and its application*, Springer, Berlin (2000).
- [25] W. Revelle, D. M. Condon, und J. Wilt, *Encyclopedia of human behavior*, Academic Press, San Diego (2012).
- [26] H. Osman, R. Nasarudin, und S. L. Lee, *Extracts of cocoa (theobroma cacao L.) leaves and their antioxidation potential*, Food Chem. **86**, 41 (2004).
- [27] H. J. Smit, E. A. Gaffan, und P. J. Rogers, *Methylxanthines are the psychopharmacologically active constituents of chocolate*, Psychopharmacology **176**, 412 (2004).
- [28] A. Nehlig, J. L. Daval, und G. Debry, *Caffeine and the central nervous system: Mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects*, Brain Res. Rev. **17**, 139 (1992).
- [29] A. Wang, L. Li, Y. Fang *et al.*, *Amperometric detection of three purine alkaloids following their separation by micellar electrokinetic capillary chromatography*, Anal. Chim. Acta **419**, 235 (2000).
- [30] O. Cauli und M. Morelli, *Caffeine and the dopaminergic system*, Behav. Pharmacol. **16**, 63 (2005).
- [31] K. A. Ford, Y. Ebisuzaki, und P. D. Boyle, *Methylxanthines. II. anhydrous theobromine*, Acta Crystallogr. C **54**, 1980 (1998).
- [32] M. Pividori, C. Dri, G. Comelli *et al.*, *Spontaneous symmetry breaking on ordered, racemic monolayers of achiral theophylline: Formation of unichiral stripes on Au(111)*, Nanoscale **8**, 19302 (2016).
- [33] M. G. H. Schulte, A. Jeindl, C. Westphal *et al.*, *Structural investigation of caffeine monolayers on Au(111)*, Phys. Rev. B **101**, 245414 (2020).

- [34] A. Crozier, M. N. Clifford, und H. Ashihara, *Plant secondary metabolites: Occurrence structure and role in the human diet*, John Wiley & Sons, New Jersey (2008).
- [35] I. M. Johnson, H. Prakash, R. Malathi *et al.*, *Spectral analysis of naturally occurring methylxanthines (theophylline, theobromine and caffeine) binding with DNA*, PLoS One **7**, e50019 (2012).
- [36] A. G. Caudle, Y. Gu, und L. N. Bell, *Improved analysis of theobromine and caffeine in chocolate food products formulated with cocoa powder*, Food Res. Int. **34**, 599 (2001).
- [37] M. L. Athayde, G. C. Coelho, und E. P. Schenkel, *Caffeine and theobromine in epicuticular wax of Ilex Paraguariensis A. St.-Hil.*, Phytochemistry **55**, 853 (2000).
- [38] A. R. de Sena, S. A. de Assis, und A. Branco, *Analysis of theobromine and related compounds by reversed phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection: An update (1992-2011)*, Food Technol. Biotechnol. **49**, 413 (2011).
- [39] E. Marchei, M. Pellegrini, und S. Pichini, *Development and validation of high-performance liquid chromatography-mass spectrometry assay for methylxanthines and taurin in dietary supplements*, J. Pharm. Biomed. Anal. **37**, 499 (2005).
- [40] M. Bowker, P. R. Davies *et al.*, *Scanning tunneling microscopy in surface science, nanoscience and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [41] K.-H. Ernst, *Molecular chirality at surfaces*, Phys. Status Solidi B **249**, 2057 (2012).
- [42] R. M. Hazen und D. S. Sholl, *Chiral selection on inorganic crystalline surfaces*, Nat. Mater. **2**, 367 (2003).
- [43] M. L. Liriano, A. M. Larson, A. J. Therrien *et al.*, *Chirality at two-dimensional surfaces: A perspective from small molecule alcohol assembly on Au(111)*, J. Chem. Phys. **149**, 034703 (2018).

- [44] C. A. González und D. B. Amabilino, *Biomolecules at interfaces: Chiral, naturally*, Springer, Berlin (2013).
- [45] W. A. Bonner, *The origin and amplification of biomolecular chirality*, Orig. Life Evol. Biosph. **21**, 59 (1991).
- [46] R. Bielski und M. Tencer, *A possible path to the RNA world: Enantioselective and diastereoselective purification of ribose*, Orig. Life Evol. Biosph. **37**, 167 (2007).
- [47] W. Fuß, *Biological homochirality as result from a single event*, Colloids Surf. B **74**, 498 (2009).
- [48] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer, Berlin (1998).
- [49] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [50] P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*, Proc. R. Soc. Lond. A **114**, 243 (1927).
- [51] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Oxford (2007).
- [52] P. Mehring, *Untersuchung von Dimethyldisulfid auf einer Au(111)-Oberfläche mit Rastertunnelmikroskopie*, Diplomarbeit, TU Dortmund (2009).
- [53] C. Davisson und L. H. Germer, *The scattering of electrons by a single crystal of nickel*, Nature **119**, 558 (1927).
- [54] M. A. van Hove und S. Y. Tong, *Surface crystallography by LEED: Theory, computation and structural results*, Springer, Berlin (2012).
- [55] J. B. Pendry, *Low energy electron diffraction: The theory and its application to determination of surface structure*, Academic Press, San Diego (1974).
- [56] M. A. van Hove, W. H. Weinberg, und C.-M. Chan, *Low-energy electron diffraction: Experiment, theory and surface structure determination*, Springer, Berlin (2012).

- [57] K. E. Hermann und M. A. van Hove, *LEEDpat: Simulation of LEED pattern to a correlating 2D surface lattice*, Version 4.2, FHI-Berlin (2015), <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html>, (letzter Zugriff 15.06.2021).
- [58] S. Mannsfeld, M. Toerker, K. Leo *et al.*, *Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au(100) single crystals*, *Org. Electron.* **2**, 121 (2001).
- [59] M. I. Aroyo, *International tables for crystallography: Space group symmetry*, Edition A, Bilbao (2016), <https://doi.org/10.1107/97809553602060000114>, (letzter Zugriff 15.06.2021).
- [60] I. Baltaci, *Charakterisierung von Graphenlagen auf 6H-SiC(0001) mittels RT-STM*, Masterarbeit, TU Dortmund (2016).
- [61] D. Nečas und P. Klapetek, *Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis*, *Open Phys.* **10**, 181 (2012).
- [62] K. Momma und F. Izumi, *VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [63] P. Mehring, *SAMs organischer Halbleiter auf Au-Substraten Eine STM-Untersuchung*, Dissertation, TU Dortmund (2013).
- [64] Specs, *Ion source IQE 12/38 surface analysis and computer technology*, Handbuch, Berlin (2008), <http://www.specs.de>, (letzter Zugriff 15.06.2021).
- [65] Kentax, *Operating instructions for evaporator TCE-BSC and variable power supply unit*, Handbuch, Seelze (2012), <https://www.kentax.de/uhv-evaporator-tce-three-cell.html>, (letzter Zugriff 15.06.2021).
- [66] A. Wittrock, *Schichtdickenbestimmung von Koffein mit einer Quarzwaage*, Bachelorarbeit, TU Dortmund (2018).
- [67] Q. Wang, W. Zhang, Q. Xue *et al.*, *Large-scale uniform bilayer graphene prepared by vacuum graphitization of 6H-SiC(0001) substrates*, *J. Phys.* **25**, 095002 (2013).

- [68] F. Hanke und J. Björk, *Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction*, Phys. Rev. B **87**, 235422 (2013).
- [69] W. Pearson, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon, London (1958).
- [70] M. Kazempoor, *Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111)-Oberflächen*, Dissertation, Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen (2009).
- [71] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [72] L. Bergmann, C. Schaefer, und S. Blügel, *Lehrbuch der Experimentalphysik 6. Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin (2005).
- [73] T. Wang, *Growth of epitaxial graphene on SiC(0001) by sublimation at low argon pressure*, Dissertation, Universite Montpellier (2018).
- [74] C. Riedl, *Epitaxial graphene on silicon carbide surfaces: Growth, characterization, doping and hydrogen intercalation*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2010).
- [75] K. Saito, J. Nakamura, und A. Natori, *Ballistic thermal conductance of a graphene sheet*, Phys. Rev. B **76**, 115409 (2007).
- [76] K. V. Emtsev, A. Bostwick, E. Rotenberg *et al.*, *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*, Nat. Mater. **8**, 203 (2009).
- [77] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, A. K. Geim *et al.*, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*, Phys. Rev. Lett. **100**, 16602 (2008).
- [78] A. Bostwick, T. Ohta, E. Rotenberg *et al.*, *Symmetry breaking in few layer graphene films*, New J. Phys. **9**, 385 (2007).
- [79] T. Ohta, A. Bostwick, E. Rotenberg *et al.*, *Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **98**, 206802 (2007).

- [80] W. A. de Heer, C. Berger, M. L. Sadowski *et al.*, *Epitaxial graphene*, Solid State Commun. **143**, 92 (2007).
- [81] S. Eilers, *Strukturelle und Elektronische Eigenschaften von Nanographen-Graphen-Systemen sowie Schnitt- und Faltverhalten von Graphen*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin (2013).
- [82] S. Forti, K. V. Emtsev, U. Starke *et al.*, *Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization*, Phys. Rev. B **84**, 125449 (2011).
- [83] T. Druga, *Graphen auf Siliziumcarbid: Elektronische Eigenschaften und Ladungstransport*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen (2014).
- [84] J. Rohrer, E. Ziambaras, und P. Hyldgaard, *Relative stability of 6H-SiC(0001) surface terminations and formation of graphene overlayers by Si evaporation*, arXiv:1102.2111 (2011).
- [85] C. P. Huelmo, M. G. Menezes, P. A. Denis *et al.*, *Structural and magnetic properties of a defective graphene buffer layer grown on SiC(0001): A DFT study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 16096 (2020).
- [86] T. Cavallucci und V. Tozzini, *Intrinsic structural and electronic properties of the buffer layer on silicon carbide unraveled by density functional theory*, Sci. Rep. **8**, 1 (2018).
- [87] G. Sciauzero und A. Pasquarello, *Stability and charge transfer at the interface between SiC(0001) and epitaxial graphene*, Microelectron. Eng. **88**, 1478 (2011).
- [88] S. Kim, J. Ihm, Y.-W. Son *et al.*, *Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide*, Phys. Rev. Lett. **100**, 176802 (2008).
- [89] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud *et al.*, *Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface*, Phys. Rev. B **77**, 235412 (2008).
- [90] J. D. Emery, B. Detlefs, M. J. Bedzyk *et al.*, *Chemically resolved interface structure of epitaxial graphene on SiC(0001)*, Phys. Rev. Lett. **111**, 215501 (2013).

- [91] K. V. Emtsev, F. Speck, J. D. Riley *et al.*, *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC(0001) surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*, Phys. Rev. B **77**, 155303 (2008).
- [92] L. H. de Lima, D. Handschak, A. de Siervo *et al.*, *The atomic structure of a bare buffer layer on SiC(0001) chemically resolved*, Chem. Commun. **50**, 13571 (2014).
- [93] A. Mattausch und O. Pankratov, *Ab initio study of graphene on SiC*, Phys. Rev. Lett. **99**, 076802 (2007).
- [94] B. Huang, H. Xiang, und S.-H. Wei, *Controlling doping in graphene through a SiC substrate: A first-principles study*, Phys. Rev. B **83**, 161405 (2011).
- [95] W. Dou, J. Zhu, S. Bao *et al.*, *Monolayer structure of tetracene on Cu(100) surface: Parallel geometry*, J. Chem. Phys. **128**, 244706 (2008).
- [96] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Z. Phys. **155**, 206 (1959).
- [97] European Chemicals Agency, *Search for chemicals: Theobromine*, Helsinki (2016), <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/17899/4/5>, (letzter Zugriff 15.06.2021).
- [98] J. N. Latosińska, M. Latosińska, und G. A. Olejniczak, *Topology of the interactions pattern in pharmaceutically relevant polymorphs of methylxanthines (caffeine, theobromine, and theophiline): Combined experimental (^1H - ^{14}N nuclear quadrupole double resonance) and computational (DFT and Hirshfeld-Based) study*, J. Chem. Inf. **54**, 2570 (2014).
- [99] R. M. Alonso-Salces, C. Guillou, und L. A. Berrueta, *Liquid chromatography coupled with ultraviolet absorbance detection, electrospray ionization, collision-induced dissociation and tandem mass spectrometry on a triple quadrupole for the on-line characterization of polyphenols and methylxanthines in green coffee beans*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **23**, 363 (2009).
- [100] P. R. Childs, *Practical Temperature Measurement*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2001).

- [101] A. Reinold, *Experimentelle Temperaturreferenzmessungen*, Persönliche Korrespondenz (2021).
- [102] H. Gröber und S. Erk, *Die Grundgesetze der Wärmeübertragung*, Springer, Berlin (1955).
- [103] LumaSense Technologies, *IMPAC pyrometer IGA 6/23 advanced*, Handbuch, Frankfurt am Main (2013).
- [104] Ircon, *Modline 4 infrared thermometers: noncontact temperature measurement for industrial application*, Handbuch, Berlin (2013).
- [105] B. Hammer und J. K. Nørskov, *Why gold is the noblest of all the metals*, Nature **376**, 238 (1995).
- [106] H. Jagodziński, *Systematic absences in low energy electron diffraction*, Phys. Status Solidi A **49**, 119 (1978).
- [107] B. W. Holland und D. P. Woodruff, *Missing spots in low energy electron diffraction*, Surf. Sci. **36**, 488 (1973).
- [108] F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, K. Müllen *et al.*, *LEED and STM investigation of organic-organic heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **478**, 113 (2001).
- [109] D. E. Hooks, T. Fritz, und M. D. Ward, *Epitaxy and molecular organization on solid substrates*, Adv. Mater. **13**, 227 (2001).
- [110] L. Kilian, E. Umbach, und M. Sokolowski, *A refined structural analysis of the PTCDA monolayer on the reconstructed Au(111) surface- "Rigid or distorted carpet?"*, Surf. Sci. **600**, 2633 (2006).
- [111] T. Hu, H. Bao, K. Xu *et al.*, *Near-free-standing epitaxial graphene on rough SiC substrate by flash annealing at high temperature*, Carbon **120**, 219 (2017).
- [112] P. Lauffer, K. V. Emtsev, und L. Ley, *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Phys. Rev. B **77**, 155426 (2008).

- [113] U. Starke und C. Riedl, *Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$): From surface reconstructions to carbon electronics*, J. Phys. **21**, 134016 (2009).
- [114] G. Friedbacher und H. Bubert, *Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation, and applications*, John Wiley & Sons, New Jersey (2011).
- [115] C. Ludwig, B. Gompf, N. Karl *et al.*, *Video-STM, LEED and x-ray diffraction investigations of PTCDA on graphite*, Z. Phys. B **86**, 397 (1992).
- [116] K. Xiao, W. Deng, D. B. Geohegan *et al.*, *Surface-induced orientation control of CuPc molecules for the epitaxial growth of highly ordered organic crystals on graphene*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 3680 (2013).
- [117] T. A. Jung, R. R. Schlittler, C. Joachim *et al.*, *Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion*, Science **271**, 181 (1996).
- [118] P. Klapetek, *Quantitative data processing in scanning probe microscopy*, Elsevier, Amsterdam (2018).
- [119] E. Zupanič, R. Žitko, A. Prodan *et al.*, *Low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy of noble-metal surfaces*, Croat. Chem. Acta **82**, 485 (2009).

Publikationen und Konferenzbeiträge

- (P_1) I. Baltaci, M. G. H. Schulte und C. Westphal, *Structural analysis of theobromine monolayers on weakly interacting surfaces*, J. Phys. Chem. C **124**, 23648 (2020)
- (P_2) M. G. H. Schulte, A. Jeindl, I. Baltaci, P. Roese, M. Schmitz, U. Berges, O. T. Hofmann und C. Westphal, *Structural investigation of caffeine monolayers on Au(111)*, Phys. Rev. B **101**, 245414 (2020)
- (K_1) I. Baltaci, M. G. H. Schulte und C. Westphal, *Comparitive STM and LEED study of the self-assembly of theobromine on Au(111) and few layer graphene on SiC(0001)*, APS March Meeting, Denver, 2020
- (K_2) I. Baltaci, M. G. H. Schulte und C. Westphal, *Self-assembled monolayers of a xanthine derivative on few layer graphene and on Au(111) studied by STM and LEED*, Nanotechnology, Thessaloniki, 2019
- (K_3) I. Baltaci, M. G. H. Schulte, E. Wodopian, P. Mehring und C. Westphal, *Epitaxial growth of graphene via flash annealing of SiC studied by STM, AFM and LEED*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2017
- (K_4) I. Baltaci, M. G. H. Schulte, E. Wodopian, H. Ritter und C. Westphal, *Epitaxial graphene via flash annealing of SiC studied by VT-STM*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 2016

Akronyme

2D-FFT	2D-schnelle Fourier-Transformation (engl. 2D-fast Fourier transform, 2D-FFT)
6R3	$(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion
DOS	Elektronenzustandsdichte (engl. density of states, DOS)
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
fcc	kubisch-flächenzentriertes Gitter (engl. face-centered cubic, fcc)
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung (engl. hexagonal-close-packed, hcp)
HV	Hochvakuum
IGP	Ionengeretterpumpe
LDOS	lokale Elektronenzustandsdichte
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung (engl. low-energy electron diffraction, LEED)
OFET	organischer Feld-Effekt Transistors (engl. organic field-effect transistor, OFET)
OLED	organische Leuchtdiode (engl. organic light emitting diode, OLED)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer

RT-STM	Raumtemperatur STM
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope, STM)
TQMS	Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer
TSP	Titansublimationspumpe
UHV	Ultrahochvakuum (engl. ultra-high vacuum, UHV)
WKB Methode	Wentzel-Kramers-Brillouin Methode
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich in erster Linie bei Prof. Dr. Carsten Westphal, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde diese Dissertation in der Arbeitsgruppe E1b zu schreiben. Als Doktorvater danke ich Ihnen für die akademische und menschliche Betreuung zur Verfolgung meiner Forschungsziele. Danke für die zeitintensive Betreuung und wertvollen Anregungen während dieser Zeit. Herrn Prof. Dr. Roland Böhmer möchte ich dafür danken, das Zweitgutachten übernommen zu haben.

Bei allen aktuellen Mitgliedern des Lehrstuhls E1b bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Ratschläge bei vielen Problemstellungen während dieser Arbeit. Hervorheben möchte ich hier meine langjährigen Bürofreunde Marie Schmitz und Malte Schulte. Eure Unterstützung in akademischer als auch fachübergreifender Hinsicht waren eine Bereicherung für mich. Ein besonderer Dank gilt Malte Schulte für seine Unterstützung während der Publikationsphase meiner Ergebnisse.

Ein weiterer Dank geht an Patrick Mehring für seine Unterstützung bei technischen Fragen über das STM. Der gesamten mechanischen-, sowie elektronischen Werkstatt gilt mein Dank für die Hilfe bei der Konstruktion und Reparatur von UHV-Komponenten. Ein Dankeschön gilt auch dem Präparationslabor für die Vorpräparation von Einkristallen.

Zu aller Letzt geht ein großer Dank an meine Eltern, Ayşe und Aşır und an meine Schwester Funda für die Unterstützung während meiner Arbeit.