

# Moleküladsorption auf einem oxidischen Quasikristall

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Eva Maria Zollner  
geboren am 13.11.1989 in Frankenberg/Eder

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. W. Hergert (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. A. Schneider (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)

Tag der Verteidigung: 18.12.2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Oberflächenphysikalische Methoden . . . . .	11
2.1.1 Molekularstrahlepitaxie . . . . .	11
2.1.2 Schichtdickenkontrolle mittels Quarzwaage . . . . .	12
2.1.3 Rastertunnelmikroskopie . . . . .	13
2.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	17
2.1.5 Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	20
2.2 Quasikristalle . . . . .	22
2.3 BaTiO <sub>3</sub> -basierter Quasikristall und seine Approximanten . . . . .	24
2.3.1 Oxidischer Quasikristall . . . . .	24
2.3.2 $\sigma$ -Phase . . . . .	25
2.3.3 Giant-Approximant . . . . .	28
2.3.4 Längenbetrachtung der unterschiedlichen Strukturen . . . . .	29
<b>3 Vakuumanlagen</b>	<b>31</b>
3.1 Omicron-Anlage . . . . .	31
3.2 VT-SPM-Anlage . . . . .	32
<b>4 Probenpräparation</b>	<b>35</b>
4.1 Herstellung von BaTiO <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	35
4.2 Perfekte OQC-Monolagen . . . . .	37
4.3 Variationen der Wiederbenetzungsstrukturen . . . . .	39
<b>5 Adsorption von C<sub>60</sub></b>	<b>45</b>
5.1 Deposition von C <sub>60</sub> -Molekülen . . . . .	46
5.2 C <sub>60</sub> -Moleküle auf dem OQC bei Raumtemperatur . . . . .	46
5.3 C <sub>60</sub> -Moleküle auf dem OQC bei erhöhten Temperaturen . . . . .	52
5.4 C <sub>60</sub> -Moleküle auf dem OQC bei tiefen Temperaturen . . . . .	54
5.5 C <sub>60</sub> -Moleküle auf der $\sigma$ -Phase bei tiefen Temperaturen . . . . .	60

5.6	Abschlussdiskussion . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Adsorption von CO</b>	<b>71</b>
6.1	Submonolagenbedeckung . . . . .	71
6.2	CO-gesättigte Oberfläche . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Adsorption von CO<sub>2</sub></b>	<b>83</b>
7.1	CO <sub>2</sub> -Adsorption bei Raumtemperatur . . . . .	84
7.2	CO <sub>2</sub> -Adsorption bei 83 K . . . . .	84
7.3	Desorptionsverhalten der CO <sub>2</sub> -Moleküle . . . . .	89
7.4	Zusammenfassung . . . . .	92
<b>8</b>	<b>Adsorption von Cyclopentadien</b>	<b>93</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>119</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>121</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>123</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>125</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>127</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau eines Molekularstrahlverdampfers . . . . .	11
2.2	Schematische Abbildung des Tunnelprozesses . . . . .	14
2.3	Potentialverläufe bei unterschiedlichen Messbedingungen beim STM . .	16
2.4	Schematischer Aufbau des XPS-Systems . . . . .	17
2.5	Augereffekt . . . . .	18
2.6	XPS-Spektrum mit dazugehörigen Anregungsmechanismen . . . . .	19
2.7	Schematischer Aufbau des LEEDs und Beschreibung der Ewaldkugel . .	21
2.8	Zusammenhang zwischen Quasikristall und Approximanten . . . . .	23
2.9	STM-Analyse des OQCs . . . . .	24
2.10	Wiederbenetzungsschema . . . . .	26
2.11	$\sigma$ -Phase . . . . .	27
2.12	Strukturmodelle der $\sigma$ -Phase . . . . .	28
2.13	Strukturanalyse des Giant-Approximants . . . . .	29
2.14	Längenbetrachtung in den unterschiedlichen Strukturen . . . . .	30
3.1	Details des VT-SPM-Aufbaus . . . . .	33
4.1	Detail- und Übersichtspunkten der Schichtpräparation . . . . .	36
4.2	LEED- und STM-Bilder der perfekten Monolage des OQCs . . . . .	38
4.3	Rotation des OQCs . . . . .	39
4.4	Rotation der $\sigma$ -Phase . . . . .	40
4.5	$\sigma$ -Phase auf Ru(0001) . . . . .	42
4.6	Weiterer Approximant beim Materialsystem BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(111) . . . . .	44
5.1	Submonolagenbedeckung von C <sub>60</sub> auf dem OQC bei Raumtemperatur .	48
5.2	Mobilität der C <sub>60</sub> -Cluster auf dem OQC bei Raumtemperatur . . . . .	49
5.3	Höhere C <sub>60</sub> -Bedeckung bei Raumtemperatur . . . . .	50
5.4	LEED-Analyse von 1 ML C <sub>60</sub> auf dem OQC bei Raumtemperatur . . . . .	51
5.5	Ergebnisse von C <sub>60</sub> auf dem OQC bei erhöhten Temperaturen . . . . .	53
5.6	STM-Bild von 0,4 ML C <sub>60</sub> auf dem OQC bei 150 K . . . . .	55
5.7	Statistische Auswertung der C <sub>60</sub> -Moleküle auf dem OQC bei 150 K . . .	56
5.8	Mobilität einzelner C <sub>60</sub> -Moleküle auf dem OQC bei 150 K . . . . .	57
5.9	Verschiedene C <sub>60</sub> -Bedeckungen auf dem OQC bei 150 K . . . . .	58

---

5.10	C <sub>60</sub> auf dem OQC bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	60
5.11	Bestimmung der Rotation der C <sub>60</sub> -Reihen gegen die $\sigma$ -Phase bei 150 K .	61
5.12	STM-Aufnahme von 0,4 ML C <sub>60</sub> auf der $\sigma$ -Phase bei 150 K . . . . .	63
5.13	Winkelverteilungen von unterschiedlichen Molekülpaarabständen . . .	64
5.14	Längenverteilung innerhalb der ersten Klasse für verschiedene Winkel .	65
5.15	Veranschaulichung der Orientierungen der C <sub>60</sub> -Paare auf der $\sigma$ -Phase .	66
5.16	Adsorption von 0,6 ML C <sub>60</sub> auf der $\sigma$ -Phase bei 150 K . . . . .	67
5.17	Schematische Darstellung der C <sub>60</sub> -Adsorption auf dem OQC . . . . .	68
6.1	STM- und AFM-Aufnahme von 0,004 ML CO auf dem OQC bei 5 K . . .	73
6.2	STM- und AFM-Aufnahme nach der Deposition von 5 L CO bei 100 K .	74
6.3	AFM-Bild von CO-Molekülen (0,27 ML) auf dem OQC . . . . .	75
6.4	Analyse der Adsorption von CO-Molekülen (0,27 ML) auf dem OQC . .	76
6.5	Analyse einer mit CO gesättigten OQC-Oberfläche . . . . .	79
6.6	Gezielte Desorption von CO und Analyse der CO-Adsorptionsplätze . .	80
6.7	Zeitliche Veränderung der CO-Adsorption . . . . .	81
7.1	Adsorptionsexperiment von CO <sub>2</sub> auf dem OQC bei Raumtemperatur . .	85
7.2	Schwingungsspektren vom OQC bei Raumtemperatur und 83 K . . . . .	86
7.3	CO <sub>2</sub> -Adsorption auf dem OQC bei 83 K . . . . .	87
7.4	LEED-Bilder der CO <sub>2</sub> -Adsorption auf dem OQC bei 83 K . . . . .	88
7.5	STM-Aufnahmen der CO <sub>2</sub> -Adsorption auf dem OQC bei 77 K . . . . .	89
7.6	Temperaturabhängiges Verhalten der Deformationsschwingungen . . .	90
7.7	Temperaturabhängiges Verhalten der Streckschwingungen . . . . .	91
8.1	Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC bei Raumtemperatur . .	95
8.2	HREELS-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien bei 83 K . . . .	96
8.3	HREELS-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien bei Erwärmung	98
8.4	STM-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien bei 175 K . . . . .	100
8.5	STM-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien bei Erwärmung . .	101

# 1 Einleitung

Schon seit vielen Jahrhunderten beschäftigt sich die Mathematik mit der Theorie der aperiodischen Ordnung [1]. Das berühmteste Beispiel für eine aperiodische Ordnung ist die Penrose-Kachelung, die nach dem Mathematiker und Physiker Roger Penrose benannt wurde [2, 3]. Eine Kachelung beschreibt eine vollständige Bedeckung einer Fläche mit nicht überlappenden Polygonen. In der ursprünglichen Penrose-Kachelung wird die Fläche von Pentagonen, Pentagrammen, schmalen Rhomben und Pentagrammteilen gefüllt. Um eine aperiodische Ordnung zu erhalten, müssen bestimmte Bildungsregeln für die einzelnen Elemente erfüllt sein. 1984 gelang es Dan Shechtman mit der Entdeckung des ersten Quasikristalls einen Bogen von der Theorie zur Praxis zu schlagen und somit die Forschung an diesen Strukturen für die Physik zu ermöglichen [4]. Für die Kristallographie bedeutete diese Entdeckung die Erweiterung des Verständnisses von Kristallen, denn Quasikristalle besitzen „verbotene“ Symmetrien wie beispielsweise eine fünf-, zehn- oder zwölfzählige Rotationsymmetrie, die in periodischen Kristallen nicht gefunden werden. Sie sind langreichweitig geordnet, ohne aber eine Translationssymmetrie aufzuweisen.

Diese Charakteristika führen zu neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Quasikristallen, die sie für technologische Anwendungen besonders interessant machen. Sie besitzen teilweise nicht nur eine geringe Oberflächenenergie und eine große Stabilität, sondern auch eine geringe Reibung ähnlich wie Teflon [5].

Durch intensive Forschung konnte das Verständnis, unter anderem in Bezug auf das Verhalten von Elektronen [6], Phononen [7] und Phasondefekten [8] in quasikristallinen Systemen, bereits verbessert werden. Aufgrund der hohen Komplexität der oft ternären intermetallischen Volumenquasikristalle sind Korrelationen der Struktur zu physikalischen Eigenschaften jedoch schwer zu bestimmen.

Deshalb ist die Suche nach einfacheren Quasikristallen mit reduzierter Komplexität von großer Bedeutung. Eine Strategie, die in der aktuellen Forschung verfolgt wird, ist die Verwendung der Oberfläche eines dreidimensionalen Quasikristalls als Wachstumsunterlage für einen zweidimensionalen Quasikristall aus einem Einzelelement [5, 9–17]. So könnten leichter zweidimensionale elektronische und dynamische Phänomene erforscht werden und quasikristalline Molekülmaterialien produziert werden. Auch kann man versuchen, auf diese Weise quasiperiodische magnetische Modellsysteme herzustellen [18].

Die in der Literatur am intensivsten beschriebenen quasikristallinen Oberflächen sind die zehnj- und fünfzählige Oberfläche der dekagonalen Al-Co-Ni- und pentagonalen Al-Pd-Mn-Legierung [19–26]. Auf diesen Oberflächen wurden bereits verschiedene Materialien wie Metalle (z.B. Kupfer [19]), Halbleiter (z.B. Silizium [5]) und Moleküle (z.B.  $C_{60}$  [27]) deponiert. Im Fokus dieser Arbeiten stehen die Fragen, ob sich die Adsorbate in der vorgegebenen quasikristallinen Struktur anordnen und ob sich die quasikristalline Struktur durch Adsorbate verändert. Dies wäre für technologische Anwendungen von großem Interesse. So könnten beispielsweise die Reibungseigenschaften durch die Bedeckung mit einem passenden Molekül verbessert werden [28].

2013 wurde eine neue Art der Quasikristalle entdeckt: der oxidische Quasikristall (OQC) [29]. Dieser zweidimensionale zwölfzählige OQC bildet sich aus einer dünnen  $BaTiO_3$ -Schicht auf einer Pt(111)-Unterlage. Die Anordnung des Ti-Gitters kann durch eine ideale Nierzki-Gähler-Kachelung aus gleichseitigen Dreiecken, Quadraten und Rhomben beschrieben werden [29–31]. Wachstumsuntersuchungen haben gezeigt, dass sich die aperiodische Schicht aus einer amorphen Wiederbenetzungsschicht bildet. Durch eine isotherme Umwandlung kann der OQC oder eine dreidimensionale kristalline Inselstruktur reversibel erzeugt werden [32]. Weiter wurde die elektronische Struktur des Valenzbandes analysiert [33]. Trotz der Vielzahl von Untersuchungen bleibt eine Reihe von Fragen offen. So ist beispielsweise der Aufbau des exakten Strukturmodells inklusive der Ba- und O-Atome noch nicht gelöst. Zudem sind viele physikalische Eigenschaften wie die Reaktivität der Oberfläche oder die Reibungs- und Benetzungseigenschaften derzeit noch unbekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige Untersuchung der Adsorption von Molekülen auf dem zwölfzähligen auf  $BaTiO_3$ -basierten OQC. Mithilfe der molekularen Adsorption soll die OQC-Ordnung auf die Anordnung der Moleküle übertragen werden. Hierfür muss zunächst die Präparation von maximal ausgedehnten OQC-Monolagen optimiert werden, um diese als Template für die molekulare Adsorption nutzen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Moleküle auf dem OQC adsorbiert:  $C_{60}$ , CO,  $CO_2$  und Cyclopentadien. Die Auswahl für diese Moleküle erfolgte aufgrund verschiedener Aspekte. Zunächst ist zu beachten, dass die Wechselwirkung der Moleküle mit der OQC-Unterlage sehr unterschiedlich stark ausgeprägt sein: Einerseits könnte eine Physisorption der Moleküle ausreichen um die aperiodische Struktur zu übernehmen ohne durch starke Bindungen das Template zu zerstören. Andererseits könnte eine Van-der-Waals-Wechselwirkung zu schwach sein um das quasikristalline Wechselwirkungspotential zu spüren, weshalb die Struktur der adsorbierten Moleküle nicht nur bei Raumtemperatur sondern auch bei tieferen Temperaturen untersucht wurde. Ein weiteres Kriterium war die Größe der verwendeten Moleküle und



---

die damit verbundenen unterschiedlichen möglichen Adsorptionsplätze bzgl. der Unterlage.

$C_{60}$  ist ein viel untersuchtes Molekül für die Adsorption auf Einzelelementoberflächen (z.B. [34]), insbesondere aber auch auf intermetallischen Quasikristallen (z.B. [27]). Meist bindet es schwach über eine Van-der-Waals-Wechselwirkung zu den Oberflächen. Aufgrund seiner Form ist die Adsorptionsorientierung irrelevant. Auch durch seine Größe, die in der Größenordnung der Nächste-Nachbarn-Abstände der Ti-Atome im OQC liegt, bietet es sich als interessantes Molekül für die Adsorption auf dem OQC an.

Ein ebenfalls meist physisorbiertes Molekül stellt das CO-Molekül dar. Es ist jedoch sehr viel kleiner und könnte deshalb verschiedene Adsorptionsplätze bzgl. der Unterlage annehmen. Da CO-Moleküle oft zum Funktionalisieren von Rasterkraftmikroskopie-Spitzen eingesetzt wird [35], ist die Auswahl auch methodisch begründet.

Um möglichst eine spezifische Wechselwirkung zu den Ba- oder O-Atomen zu erhalten, wurde das  $CO_2$ -Molekül gewählt. Aus der Literatur sind sehr stabile Bariumcarbonatverbindungen bekannt [36]. Andererseits sagen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen auch einen stabilen Adsorptionsplatz des  $CO_2$  auf den O-Atomen von  $BaTiO_3$  voraus [37].

Das Cyclopentadien-Molekül ist dafür bekannt intermetallische Komplexe mit Übergangsmetallen einzugehen [38]. Deshalb könnte es möglicherweise sensitiv auf die Ti-Atome sein.

Für die Untersuchung der Adsorption der Moleküle auf dem OQC wurden unterschiedliche Methoden verwendet. Alle Moleküle wurden mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Für die Analyse der Anordnung von  $C_{60}$ ,  $CO_2$  und Cyclopentadien stand auch die Beugung von niederenergetischer Elektronen zur Verfügung. Zudem konnte die Adsorption von CO zusätzlich mithilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht werden. Weiterhin diente die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie zur Auswertung der Molekülschwingungen der adsorbierten  $CO_2$ - und Cyclopentadienmolekülen auf dem OQC.

Die vorliegende Arbeit ist in neun Kapiteln aufgebaut. Nach dieser Einleitung folgen die physikalischen Grundlagen und die Beschreibung der verwendeten Vakuumanlagen. Anschließend wird die Probenpräparation erläutert und auf Variationen der bekannten Wiederbenetzungsstrukturen eingegangen. Die Analyse der Adsorption der vier verschiedenen Moleküle ist jeweils in einem separaten Kapitel beschrieben. Im letzten Kapitel werden alle Ergebnisse zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben.



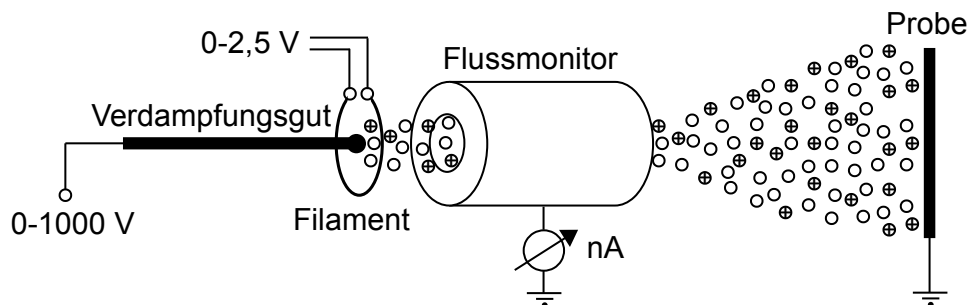
## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Einführung der in dieser Arbeit verwendeten Präparations- und Analysemethoden der Oberflächenphysik. Weiterhin wird auf die Physik der Quasikristalle eingegangen. Der Schwerpunkt hierbei liegt auf dem oxidischen Quasikristall und seiner bereits bekannten Approximanten.

### 2.1 Oberflächenphysikalische Methoden

#### 2.1.1 Molekularstrahlepitaxie

Erstmals wurde die Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) in [39] von Cho et al. im Jahre 1970 erwähnt. Es ist eine Technik um Atomlage für Atomlage Kristalle zu wachsen.



**Abb. 2.1:** Schematischer Aufbau eines Molekularstrahlverdampfers.

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines zur MBE von Metallen häufig verwendeten Elektronenstoßverdampfers. Mithilfe des Filaments werden durch thermische Anregung Elektronen erzeugt, die infolge einer angelegten Hochspannung zum Verdampfungsgut hin beschleunigt werden. Hierbei erhitzen sie das Verdampfungsgut, bis bei dessen materialspezifischen Verdampfungstemperatur Atome oder Moleküle freigesetzt werden. Dabei spricht man von einem Molekularstrahl, da ein gerichteter kinematischer Fluss erzeugt wird. Die Moleküle oder Atome kollidieren dabei nicht miteinander. Ein Teil der Teilchen wird durch Stöße mit den beschleunigten Elektronen ionisiert und aufgrund ihrer positiven Ladung vom Verdampfungs-

gut abgestoßen. Beim Auftreffen dieser auf den Flussmonitor entsteht ein Strom, der gleichzeitig zur Kontrolle der verdampften Menge dient. Der Verdampfer befindet sich im Ultrahochvakuum (UHV), sodass Materialien mit einer hohen Reinheit deponiert werden können. Das Verdampfungsgut kann, wie in Abb. 2.1 gezeigt, ein Stab sein, oder sich in einem leitfähigen Tiegel befinden. Vorteile dieses Verfahrens sind die guten Kontrollbedingungen und das einheitliche Kompositionsprofil in jeder Lage. Es bietet beste Bedingungen für stöchiometrisches und epitaktisches Wachstum.

### 2.1.2 Schichtdickenkontrolle mittels Quarzwaage

Die Quarzwaage dient zur Kontrolle der Dicke von dünnen Filmen bei der Deposition im Vakuum. Die Besonderheit dieser Messmethode liegt in ihrer Empfindlichkeit im Nanogrammereich. Dabei gibt die Frequenzänderung der Schwingung eines Quarzkristalls Aufschluss über die deponierte Menge. Dieses Prinzip wurde bereits von Sauerbrey in den 1950er beschrieben [40, 41]. Wird eine kleine Masse  $m_f$  gleichmäßig auf eine Quarzkristallplatte mit Masse  $m_q$  aufgebracht, so verändert sich die Resonanzfrequenz von  $\nu_q$  zu  $\nu_c$ . Die Relation zwischen Frequenzänderung  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu = \nu_c - \nu_q$ ) und der deponierten Masse ist [42]:

$$\frac{m_f}{m_q} = -c \left( \frac{\Delta\nu}{\nu_q} \right). \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $c$  eine Konstante, die von der Konfiguration des Quarzkristalls abhängig ist. Bei einer einheitlichen Verteilung des Verdampfungsguts auf der aktiven Fläche des Quarzkristalls ist  $c=1$ . Somit ist die resultierende Frequenzänderung nur von der Masse des aufgebrauchten Materials abhängig. Weiter kann angenommen werden, dass für die aktive Masse des Quarzkristalls bzw. des deponierten Films folgendes gilt:

$$m_q = \rho_q l_q A \quad (2.2)$$

$$m_f = \rho_f l_f A. \quad (2.3)$$

Hierbei steht  $\rho_{q/f}$  für die Dichte des Quarzkristalls bzw. des Films,  $l_{q/f}$  für die Dicke der Quarzplatte bzw. des Films und  $A$  für die aktive Oberfläche. Durch Einführung der Frequenzkonstante  $N_q$  mit:

$$N_q = l_q \nu_q \quad (2.4)$$

lässt sich Gleichung 2.1 umformen zu:

$$l_f = - \frac{N_q \rho_q}{\rho_f} \frac{\Delta\nu}{\nu_q^2}. \quad (2.5)$$

Hierbei kann für  $\rho_q$   $2,648 \text{ g/cm}^3$  [42] und für  $N_q$   $1,668 \cdot 10^5 \text{ Hzcm}$  [43] für einen AT-Schnitt des Quarzkristalls eingesetzt werden. Bei einem AT-Schnitt ist die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz im Bereich von 298 bis 308 K sehr gering. Daraus ergibt sich für Gleichung 2.5:

$$l_f = -\frac{4,417 \cdot 10^5 \Delta\nu}{\rho_f v_q^2}. \quad (2.6)$$

Wenn  $v_q$  als konstant angenommen wird, ist die deponierte Dicke proportional zur Frequenzänderung. Dies gilt jedoch nur für  $m_f \ll m_q$  und bis zu einer Frequenzänderung von 2% von  $v_q$ . Aufgrund dieser Einschränkungen haben Miller und Bolef [44, 45] einen Ansatz entwickelt, in dem der Quarzkristall als akustischer Resonator betrachtet wird. In diesem Fall werden die elastischen Eigenschaften des aufgedampften Films für die Berechnung der Frequenzänderung auch einbezogen, denn die Resonanzfrequenz des Quarzkristalls ist abhängig von der Elastizitätskonstante. Mit diesem genaueren Ansatz und unter Annahme, dass die akustischen Verluste klein sind, ergibt sich folgende vereinfachte Gleichung für die Berechnung der Dicke des deponierten Films:

$$\tan\left(\frac{\pi v_c}{v_q}\right) = -\frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \tan\left(\frac{\pi v_c}{v_f}\right). \quad (2.7)$$

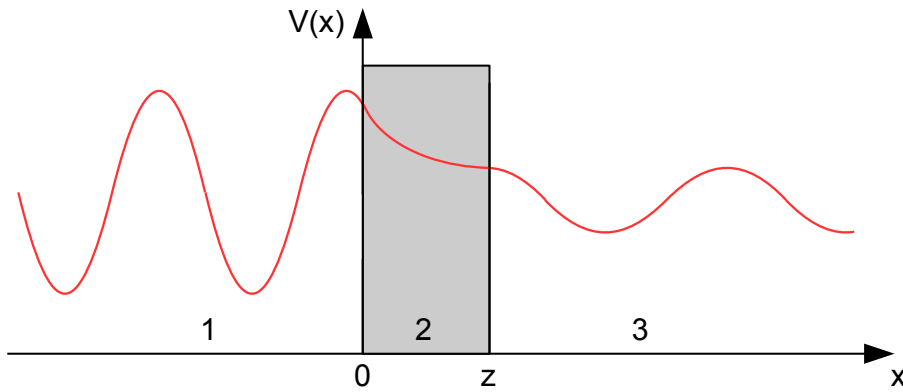
Hier stehen  $v_{q/f}$  für die Schergeschwindigkeiten des Quarzkristalls bzw. des Films und  $v_{c/f}$  für die Frequenz des bedampften Quarzkristalls bzw. der mechanischen Resonanzfrequenz des deponierten Films. Mit

$$v_f = \frac{v_f}{2l_f} \quad (2.8)$$

kann nun die Schichtdicke bestimmt werden.

### 2.1.3 Rastertunnelmikroskopie

Mit der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) können die Strukturen einer leitfähigen Oberfläche atomar aufgelöst werden. Der Abbildungsmechanismus basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Wird eine Spannung zwischen Probe und Spitze angelegt, können Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch eine klassisch unüberwindbare Potentialbarriere tunneln. Dieser Elektronenfluss ist als Tunnelstrom messbar und exponentiell abhängig von der Abklinglänge der Wellenfunktion. Der Abstand zwischen Probe und Spitze muss dabei sehr gering sein (wenige Ångström). Der grundlegende Tunnelprozess für ein freies Elektron ist in Abb. 2.2 dargestellt. Das Elektron bewegt sich von links auf eine Potentialbarriere mit konstanter Höhe zu.



**Abb. 2.2:** Schematische Abbildung des Tunnelprozesses. Das Elektron (rote Linie) bewegt sich von links (Bereich 1) auf die Potentialbarriere (Bereich 2) mit konstanter Höhe und einer Breite von  $z$  zu. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kann es die Potentialbarriere überwinden und sich in Bereich 3 weiter bewegen.

Obwohl die Energie des Elektrons geringer ist als die Höhe der Potentialbarriere kann es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit diese durchtunneln und seine Bewegung in Bereich 3 fortführen. In diesem Fall spricht man von Transmission. Für die theoretische Beschreibung dieses Prozesses wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung benutzt.

$$E(x)\Psi(x) = -\frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi(x)}{dx} + V(x)\Psi(x) \quad (2.9)$$

$\Psi(x)$  steht dabei für die Wellenfunktion des Elektrons,  $V(x)$  für das Potential am Ort  $x$ ,  $m$  für die Elektronenmasse und  $E$  für die Energie. Diese Beschreibung gilt für das Tunneln zwischen zwei ebenen unendlich ausgedehnten Metallplatten. Neben der oben beschriebenen Transmission tritt auch Reflexion an der Potentialbarriere auf. Für die weiteren Betrachtungen ist jedoch nur der transmittierte Teilchenstrom  $T(E)$  von Bedeutung, welcher durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha^2 + k^2)^2}{4\alpha^2 k^2} \sinh^2(\alpha z)}. \quad (2.10)$$

Der transmittierte Teilchenstrom ist somit von der Barrierenlänge  $z$ , dem Elektronenimpuls  $k$  und einem Koeffizienten  $\alpha$  abhängig. Weiter gilt:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.11)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(V - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.12)$$

Unter Annahme einer sehr breiten Potentialbarriere ( $\alpha z \gg 1$ ) und mit  $\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$  kann Gleichung 2.10 zu

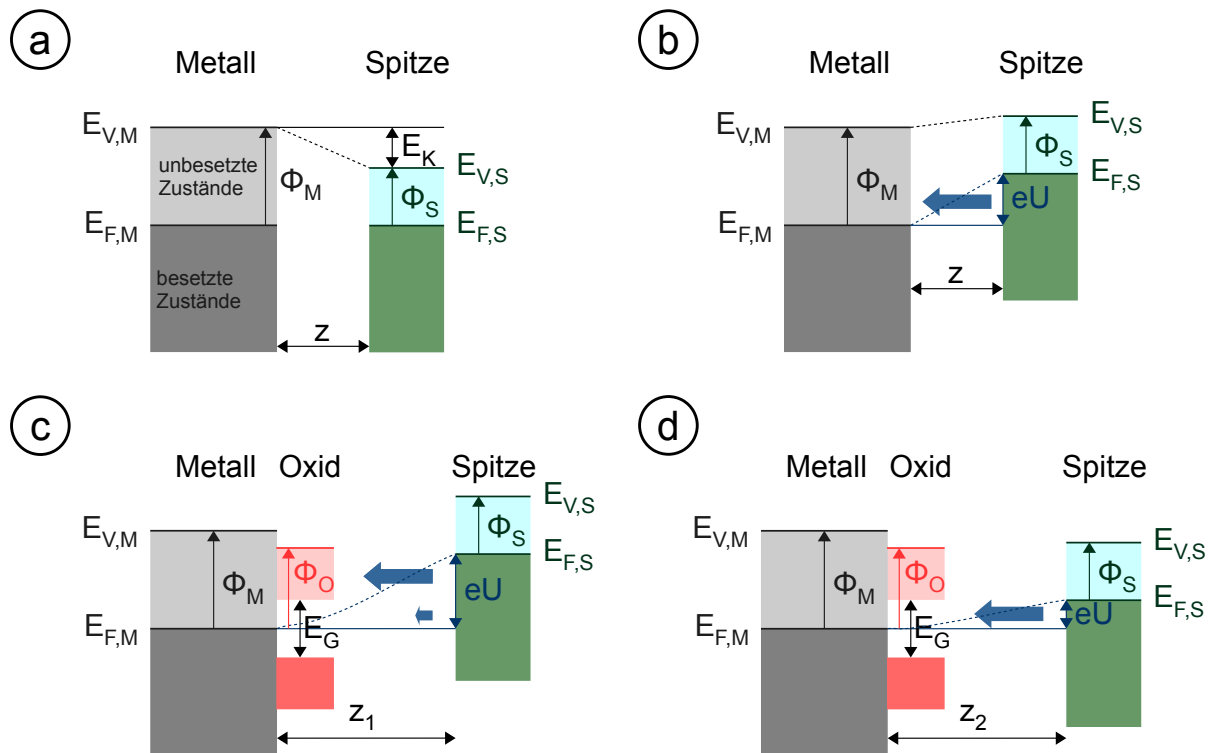
$$T(E) \approx e^{-2\alpha z} = e^{-\frac{2z}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}} \quad (2.13)$$

vereinfacht werden. Aus dieser Gleichung lässt sich die exponentielle Abhängigkeit des Teilchenstroms bzw. des Tunnelstroms von der Länge der Potentialbarriere ablesen. Dies bedeutet, dass eine kleine Abstandsänderung zwischen Probe und Spitze von einem Ångström zu einer Stromänderung von einer Größenordnung führt. Mithilfe des modifizierten Ansatzes von Bardeen für die Beschreibung der Wellenfunktion bei Metall-Vakuum-Metall-Übergängen [46] und der Näherung von Tersoff und Hamann, dass der Tunnelkontakt zwischen einer ebenen metallischen Probe und einer kugelförmigen metallischen Spitze existiert [47, 48], können weitere Abhängigkeiten des Tunnelstroms aufgezeigt werden. Aus diesem Ansatz geht folgendes hervor:

$$I \approx U \cdot \rho(E_F) \cdot e^{-2kz}. \quad (2.14)$$

Diese Proportionalitätsgleichung für den Tunnelstrom verdeutlicht nicht nur eine Abhängigkeit von dem Abstand zwischen Probe und Spitze, sondern auch von der angelegten Tunnelspannung  $U$  und der lokalen Zustandsdichte der Elektronen der Probe am Fermienergie  $\rho(E_F)$ . Wie zuvor beschrieben, werden für STM-Messungen sowohl eine leitfähige Spitze als auch eine leitfähige Probe benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch dünne Oxidschichten auf einer Metalloberfläche vermessen.

Um die Besonderheiten dieser Messungen zu verdeutlichen, sind in Abb. 2.3 die Potentialverläufe bei unterschiedlichen Messbedingungen dargestellt. In Abb. 2.3 (a) sind die Potentialverläufe ohne Anlegen einer Tunnelspannung gezeigt. Beim Annähern der Spitze an eine metallische Probe gleichen sich die jeweiligen Fermienergien an. Aufgrund der Differenz zwischen den Austrittsarbeiten entsteht ein Kontaktpotential  $E_K$ . Durch das Anlegen einer Tunnelspannung verschieben sich die Fermienergien gegeneinander und ein Nettostrom fließt. Ist die angelegte Spannung positiv, wie in Abb. 2.3 (b), tunneln die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der metallischen Probe und müssen dabei die Potentialbarriere zu überwinden. Findet eine Messung an einer dünnen Oxidschicht statt, ist die Wahl der richtigen Tunnelparameter wichtig. Da die Oxidschicht eine Isolator-Bandlücke ( $E_G$ ) besitzt, gibt es Topographieunterschiede beim Anlegen unterschiedlicher Tunnelspannungen. Ist die Tunnelspannung groß genug ( $eU > \frac{E_G}{2}$ ), tunneln die meisten Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Oxidschicht und der Tunnelstrom wird nahezu ausschließlich von Elektronen, die nur die



**Abb. 2.3:** Potentialverläufe für unterschiedliche Messbedingungen. In (a) ist der Metall-Vakuum-Spitze-Übergang ohne Anlegen einer Tunnelspannung gezeigt. Die beiden Fermienergien gleichen sich an, es entsteht ein Kontaktpotential  $E_K$ . Die Änderung durch Anlegen einer positiven Spannung an der Spitze stellt (b) dar. Der Metall-Oxid-Vakuum-Spitze-Übergang bei einer Tunnelspannung von  $eU > E_G/2$  zeigt (c). In (d) ist der Potentialverlauf bei einer geringeren Tunnelspannung ( $eU < E_G/2$ ) verdeutlicht.  $E_{V,M}$  und  $E_{V,S}$  stehen für die Vakuumniveaus der metallischen Probe bzw. der Spitze,  $E_{F,M}$  und  $E_{F,S}$  beschreiben die Fermienergien der beiden. Die Austrittsarbeiten des Metalls, der Spitze und des Oxids sind mit  $\Phi_M$ ,  $\Phi_S$ ,  $\Phi_O$  abgekürzt.  $E_G$  ist die Bandlücke des Oxids und  $z$  die Länge der Vakuumbarriere nach [49].

Vakuumbarriere überwunden haben, erzeugt (vgl. Abb. 2.3 (c)). In diesem Fall entspricht das resultierende Topographiebild dem tatsächlichen Höhenprofil der Oberfläche. Ist die Tunnelspannung jedoch relativ gering gewählt ( $eU < \frac{E_G}{2}$ ) tunneln die Elektronen nicht nur durch die Vakuumbarriere sondern auch durch die Bandlücke des Oxidfilms in die metallische Probe. Da hier die Barriere größer ist (siehe Abb. 2.3 (d)), ist die Tunnelwahrscheinlichkeit verringert und im Topographiebild ist nicht das reale Höhenverhältnis abgebildet. Die Oxidschicht ist bei diesen Tunnelspannungen vielmehr transparent für das STM.

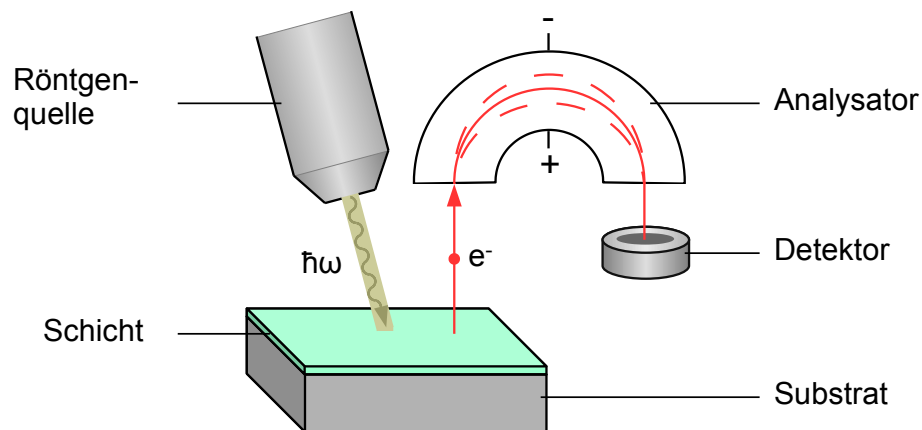
Für die Messung von STM-Bildern gibt es zwei unterschiedliche Messmoden [50]. Einerseits kommt der Konstante-Höhe-Modus (constant-height-mode) zum Einsatz. Hierbei bleibt der Abstand zwischen Spitze und Probe durch Regelung des Tunnelstroms immer konstant. Bei der anderen Messvariante, der Konstant-Strom-Modus (constant-current-mode), wird die Höhe der Spitze über der Probe so angepasst, dass



der Tunnelstrom immer gleich bleibt. In dieser Arbeit wurde der zweite Messmodus verwendet.

### 2.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) bietet die Möglichkeit der Elementanalyse einer Probe durch die Betrachtung der elementspezifischen Rumpfniveaustände. Dabei wird die kinetische Energie von emittierten Elektronen nach der Anregung mit Röntgenstrahlung analysiert.



**Abb. 2.4:** Schematischer Aufbau des XPS-Systems. Durch Röntgenstrahlung werden Elektronen von der Probe emittiert. Diese werden mithilfe eines Analysators und eines Detektors in Abhängigkeit ihrer Energie gemessen nach [51].

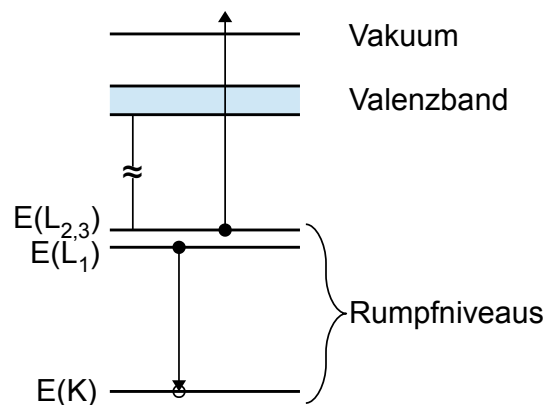
Die Röntgenstrahlen mit einer Energie von  $E = \hbar\omega$  treffen auf die Probe und lösen dort aufgrund des photoelektrischen Effekts Elektronen mit der Bindungsenergie  $E_B$  heraus. Diese werden in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie im Spektrometer gemessen. Für die kinetische Energie der Elektronen gilt folgende Gleichung:

$$E_{kin} = \hbar\omega - |E_B| - \Phi_{Sp}. \quad (2.15)$$

Somit ist die kinetische Energie durch die Anregungsenergie der Röntgenstrahlung bestimmt, die um den Betrag der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{Sp}$  verringert ist. Ein weiterer auftretender Anregungsmechanismus ist der Augereffekt. Hierbei füllt ein Elektron aus einer höheren Schale mit  $E(L_1)$  das durch Ionisation frei gewordene Loch mit  $E(K)$  in einer niedrigeren Schale auf. Die freigesetzte Energie wird an ein Elektron einer benachbarten Schale mit  $E(L_2)$  übertragen, das nun eine ausreichend hohe kinetische Energie von  $E_{kin}(KL_1L_2)$  besitzt um das Atom zu verlassen. Die kinetische Energie dieses Elektrons ist elementspezifisch. Dieser Prozess ist

in Abb. 2.5 dargestellt. Gleichung 2.16 beschreibt die Energiebilanz beim Augereffekt am Beispiel eines KLL-Augerelektrons. Die kinetische Energie wird zusätzlich durch die Wechselwirkung der beiden Elektronen bzw. Löcher in  $L_1$  und  $L_2$  ( $U_{eff}$ ) verringert.

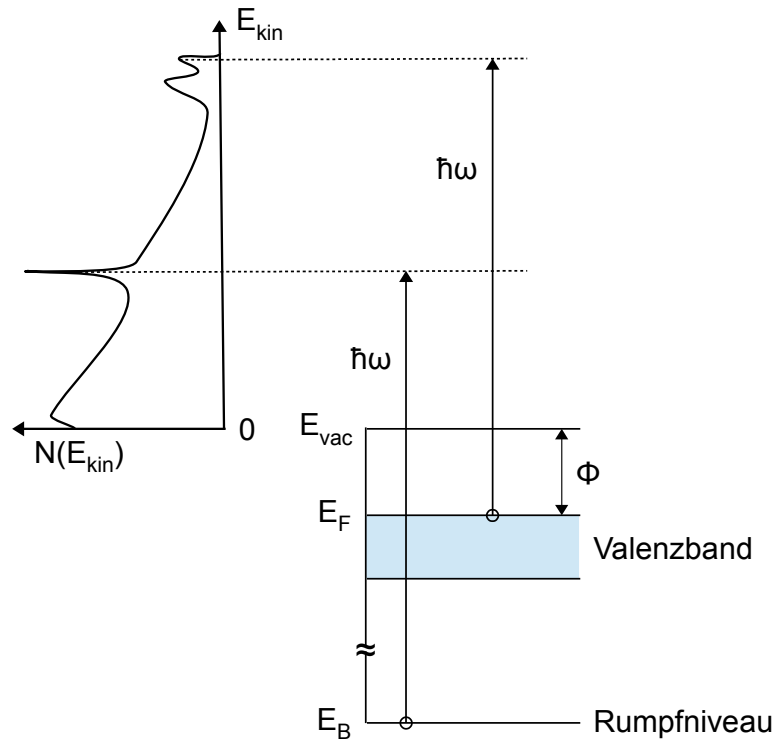
$$E_{kin}(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2) - U_{eff} \quad (2.16)$$



**Abb. 2.5:** Anregungsprozess mit Energieschema bei einem KLL-Augereffekt nach [52].

In Abb. 2.6 ist ein exemplarisches XPS-Spektrum mit den dazugehörigen Anregungsmechanismen dargestellt. Die Elektronen, die für einen Peak bei höchsten kinetischen Energien sorgen, stammen aus der Nähe des Fermi-niveaus  $E_F$ . Die resultierenden Peaks der Valenzelektronen sind durch inelastische Verluste verbreitert. Elektronen aus dem Rumpfniveau besitzen hingegen eine geringere kinetische Energie. Für den strukturierten Untergrund des Spektrums sind hochenergetische Rumpfelektronen, die inelastisch gestreut werden, verantwortlich.

Anhand des XPS-Spektrums können nicht nur die Elemente einer Probe bestimmt werden, sondern auch eine quantitative Aussage über die Stoffkonzentrationen getroffen werden. Zur Bestimmung der Stöchiometrie eines Materials ist eine bewährte Methode die Auswertung der Intensitätsverteilungen eines signifikanten Peaks der einzelnen Komponenten. Um ein exakteres Ergebnis zu erhalten, wird zunächst mit einer von Shirley vorgeschlagenen Methode der Untergrund der inelastischen Elektronen abgezogen [54] und anschließend die Peakflächen bestimmt. Zusätzlich können die Bindungszustände der Atome in dem System mithilfe des XPS-Spektrums analysiert werden. Die gemessene Bindungsenergie eines Elektrons  $E_{B,eff}$  setzt sich aus der Bindungsenergie im Atom, der chemischen Verschiebung  $\Delta E_{Chem}$ , bei ionischen Kris-



**Abb. 2.6:** Bei XPS mögliche Anregungsmechanismen mit dem daraus resultierenden Spektrum nach [53].

tallen dem Madelungsterm  $\Delta E_{Mad}$  und den Relaxationseffekten  $\Delta E_r$  zusammen.

$$E_{B,eff} = E_B(Atom) + \Delta E_{Chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r \quad (2.17)$$

Die chemische Energie und der Madelungsterm beschreiben statische Effekte, die den Grundzustand modifizieren. Die Relaxationseffekte hingegen beruhen auf dynamischen Prozessen und beeinflussen den Endzustand. Beispielsweise spüren Elektronen bei einer schnellen Anregung eine höhere effektive Bindungsenergie als bei einer langsamen Anregung, wodurch ihre Energieniveaus etwas abgesenkt sind. In diesem Fall wird nicht das Minimum des Potentials des gesamten Systems angeregt. Eine chemische Verschiebung tritt auf, wenn sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen aufgrund der chemischen Verbindung ändert. In einem ionischen Kristall gibt der Madelungsterm das elektrische Potential aller Gitterbausteine am Ort des zentralen Atoms wieder [55]. Bei der Betrachtung des XPS-Spektrums fällt auf, dass es eine Aufspaltung bestimmter Linien gibt. Dies kann sowohl an Anfangs- als auch an Endzustandseffekten liegen. Ein Endzustandseffekt beruht auf der Spin-Bahn-Kopplung  $J = L \pm S$  der Elektronenzustände. Sie führt zu einem höheren oder niedrigeren Gesamtdrehimpuls und somit zu unterschiedlichen kinetischen Energien der emittierten Elektronen. Zu einer Spaltung der Peaks kann

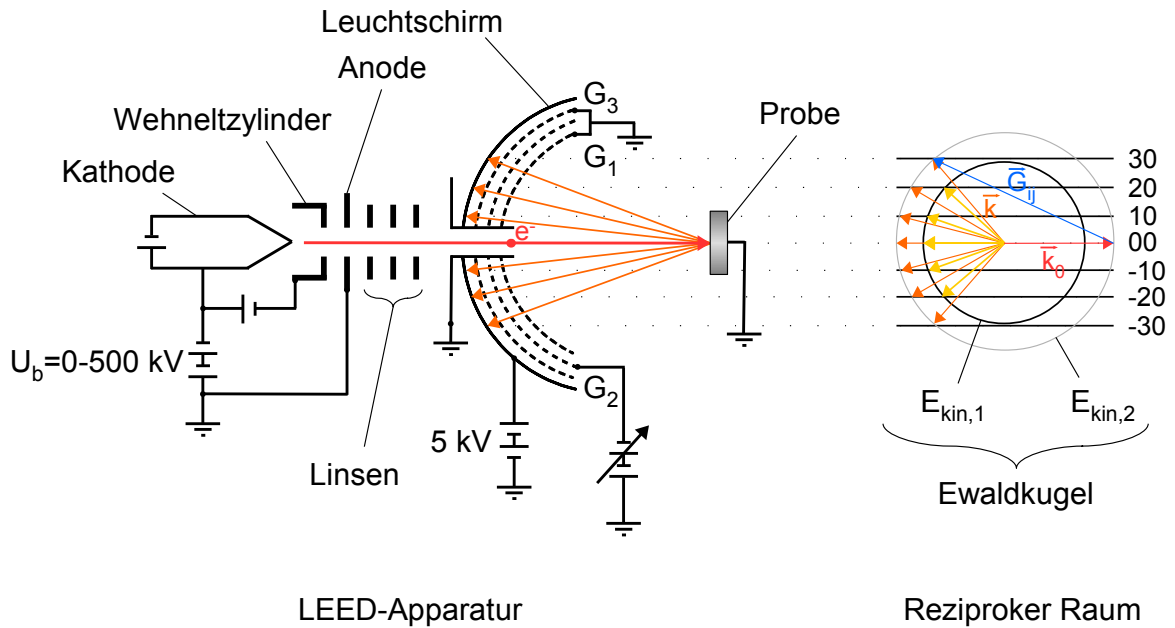
auch die Spin-Spin-Kopplung führen. Hierbei kommt eine Spaltung dadurch zustande, dass der Spin eines ungepaarten Rumpfelektrons mit einem Spin eines weiteren ungepaarten Elektrons im Atom unterschiedlich kopplern kann, wodurch bei der Relaxation des Systems Energie übertragen wird [52, 56].

### 2.1.5 Beugung niederenergetischer Elektronen

Mit der Beugung von niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED) können Beugungsbilder der Oberflächenstruktur von Festkörpern dargestellt werden. Dabei werden Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 10 und 500 eV auf die Oberfläche beschleunigt. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_e$  beträgt dabei nach Gleichung 2.18 zwischen ca. 0,5 - 5 Å [57] und liegt somit in der Größenordnung der Gitterabstände von Festkörpern. Dies ermöglicht ein Auflösungsvermögen im atomaren Bereich.

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin,e}}} \quad (2.18)$$

In dieser Gleichung steht  $h$  für das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  für die Elektronenmasse und  $E_{kin,e}$  für die kinetische Energie der Elektronen. Für die Oberflächenempfindlichkeit der Methode sorgt die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen bei den oben genannten kinetischen Energien. Mithilfe der Universalcurve, die die typische Reichweite von Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie in Festkörpern beschreibt, lässt sich eine durchschnittliche Austrittstiefe von weniger als 1 nm bestimmen [58]. Somit sind lediglich die obersten Atomlagen maßgebend für das Beugungsbild. Bei dem Aufbau eines LEED-Systems gibt es zwei Varianten. Einerseits die 3-Gitter-Optik und andererseits die 4-Gitter-Optik wobei man mit Letzterer zusätzlich Augerspektren messen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Optiken verwendet. In Abb. 2.7 links ist der schematische Aufbau für eine 3-Gitter-LEED-Optik dargestellt. Die von einer Kathode emittierten Elektronen werden mithilfe eines Wehneltzylinders und elektrostatischer Linsen auf die Probe beschleunigt und fokussiert. Daraufhin treffen sie mit einer vorgegebenen kinetischen Energie auf die Oberfläche und werden an dieser gebeugt. Die elastisch gestreuten Elektronen treffen anschließend auf einen auf Hochspannung gelegten fluoreszierenden Leuchtschirm. Dabei müssen sie drei Gitter passieren. Für einen feldfreien Raum zwischen Probe und Schirm sorgen das erste und dritte Gitter, die auf Erdpotential liegen. Um nur die elastisch gestreuten Elektronen auf dem Leuchtschirm zu erhalten, liegt am zweiten Gitter eine negative Abbremsspannung an. Unelastisch gestreute Elektronen werden somit herausgefiltert. In einer 4-Gitter-Optik liegen Gitter 1 und 4 auf Erdpotential und Gitter 2 und 3 sind negativ vorgespannt [53].



**Abb. 2.7:** Links: Aufbau eines 3-Gitter-LEEDs. Rechts: Reziproker Raum mit Ewald-Kugel, es gilt  $E_{kin,1} < E_{kin,2}$  nach [53].

Um Reflexe auf dem Leuchtschirm zu erhalten, muss die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz für die elastisch zurückgestreuten Elektronen eingehalten werden. Bei der Betrachtung von Oberflächen ist diese lediglich in der Oberflächenebene zu erfüllen und lautet somit wie folgt:

$$\vec{k}^{\parallel} - \vec{k}_0^{\parallel} = \vec{G}_{i,j}^{\parallel} \quad (2.19)$$

Die Laue-Bedingung ist demnach erfüllt, wenn die Differenz der Wellenvektoren der einfallenden ( $\vec{k}_0^{\parallel}$ ) und reflektierten Elektronenwelle ( $\vec{k}^{\parallel}$ ) gleich dem reziproken Gittervektor ( $\vec{G}_{i,j}^{\parallel}$ ) ist. Die Vereinfachung der Bedingung zu einer 2D Beschreibung für Oberflächen ist aufgrund der fehlenden Translationsinvarianz in Richtung der Oberflächennormalen möglich [53]. Hierbei sind die Gitterpunkte zu Gitterstäben entartet. Abbildung 2.7 rechts veranschaulicht mithilfe der Ewald-Kugel die konstruktive Interferenz nach Laue. Dort wo sich die Gitterstäbe mit der Ewald-Kugel kreuzen, ist die Laue-Bedingung erfüllt. Wird die vorgegebene kinetische Energie der Elektronen erhöht, vergrößert sich der Radius der Ewald-Kugel. Dabei werden Reflexe höherer Ordnungen auf dem Leuchtschirm sichtbar und die vorhandenen Reflexe rücken näher zum (00)-Reflex hin. In Abb. 2.7 rechts ist dies für zwei verschiedene Energien dargestellt. Bei einer bestimmten kinetischen Energie  $E_{kin,e,1}$  sind Reflexe bis zur zweiten Beugungsordnung sichtbar. Wird eine höhere kinetische Energie  $E_{kin,e,2}$  eingestellt ist eine weitere Beugungsordnung auf dem Leuchtschirm zu sehen.

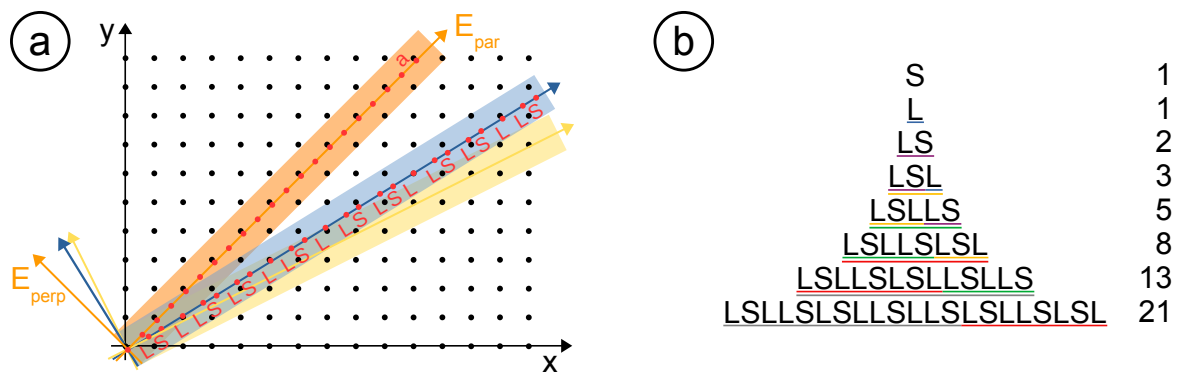
## 2.2 Quasikristalle

Quasikristalle sind Materialien, die eine langreichweitige aber aperiodische Ordnung aufweisen und eine „verbotene“ Rotationssymmetrie besitzen. Trotzdem sind scharfe Bragg-Reflexe im Beugungsbild eines Quasikristalls zu sehen [59]. Nach der Entdeckung der Quasikristalle durch Dan Shechtman [4] musste das Konzept der Kristallographie erweitert werden, denn Quasikristalle weisen zuvor nicht erlaubte fünf-, acht-, zehn-, oder zwölfzählige Symmetrien auf. Fünzfählige Quasikristalle können in drei Dimensionen aperiodisch sein, während acht-, zehn- und zwölfzählige Quasikristalle nur in zwei Dimensionen aperiodisch sind und in der senkrechten Dimension dazu periodisch. In der Literatur findet man verschiedene Arten von Quasikristallen. Einerseits gibt es viele metallische Verbindungen [60] und andererseits Polymere oder Kolloide [61, 62], die einen Quasikristall bilden. Darüber hinaus wurden aber auch Quasikristalle in Mineralien gefunden. Zunächst vermutete man einen irdischen Ursprung [63], konnte aber später nachweisen, dass diese Bestandteile eines Meteoriten, also extraterrestrischen Ursprungs, waren [64, 65]. Zweidimensionale Quasikristalle treten häufig in Polymer-, Kolloid- oder Molekül-Systemen auf [66–70].

Die einzigartige Struktur der intermetallischen Quasikristalle führt dazu, dass sie ungewöhnliche Eigenschaften wie eine starke Festigkeit, geringe Oberflächenenergie, hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation, haftabweisende Eigenschaften vergleichbar mit Teflon, geringe thermische Leitfähigkeit und mehr besitzen können [71–77]. Gerade diese Eigenschaften machen Quasikristalle für technische Anwendungen sehr interessant.

Neben den Quasikristallen gibt es auch periodische Phasen, die stark mit dem Quasikristall verwandt sind. Diese werden Approximanten genannt, da die Anordnung der Atome in ihrer Einheitszelle ähnlich der lokalen Anordnung der Atome im Quasikristall sind. Approximanten bieten eine gute Möglichkeit, mehr über die Bildung, die Stabilität und die physikalischen Eigenschaften von Quasikristallen in Erfahrung zu bringen [78], da sie aufgrund der Periodizität Zugang zu theoretischen Modellen geben.

Im Folgenden wird das Konzept des Quasikristalls und des Approximanten anhand der Methode der Streifenprojektion illustriert. Alle Quasikristalle sind in einem höherdimensionalen Raum periodisch. So ist zum Beispiel ein ikosaedrischer Quasikristall periodisch in sechs Dimensionen und die Projektion der sechs Dimensionen auf drei aperiodisch. Diese komplizierte Tatsache kann an einem vereinfachten Beispiel verdeutlicht werden. Abbildung 2.8 (a) zeigt wie man mithilfe der Methode der Streifenprojektion einen eindimensionalen (1D) Quasikristall aus einem zweidimensionalen (2D) periodischen Quadratgitter erhält. Dieses Gitter wird unter verschiedenen Win-



**Abb. 2.8:** Das Konzept des Quasikristalls und seiner Approximanten ist in (a) durch die Methode der Streifenprojektion visualisiert. Wenn die Steigung von  $E_{par}$   $\tau^{-1}$  mit  $\tau=1,618\dots$  beträgt, beschreibt die Projektion einen Quasikristall. Bei rationalen Steigungen (orange und gelbe Linie) ist die Projektion auf  $E_{par}$  ein Approximant. Die Inflation der Fibonacci-Kette bis zur achten Generation ist in (b) gezeigt. In der achten Generation besteht sie bereits aus 21 Segmenten.

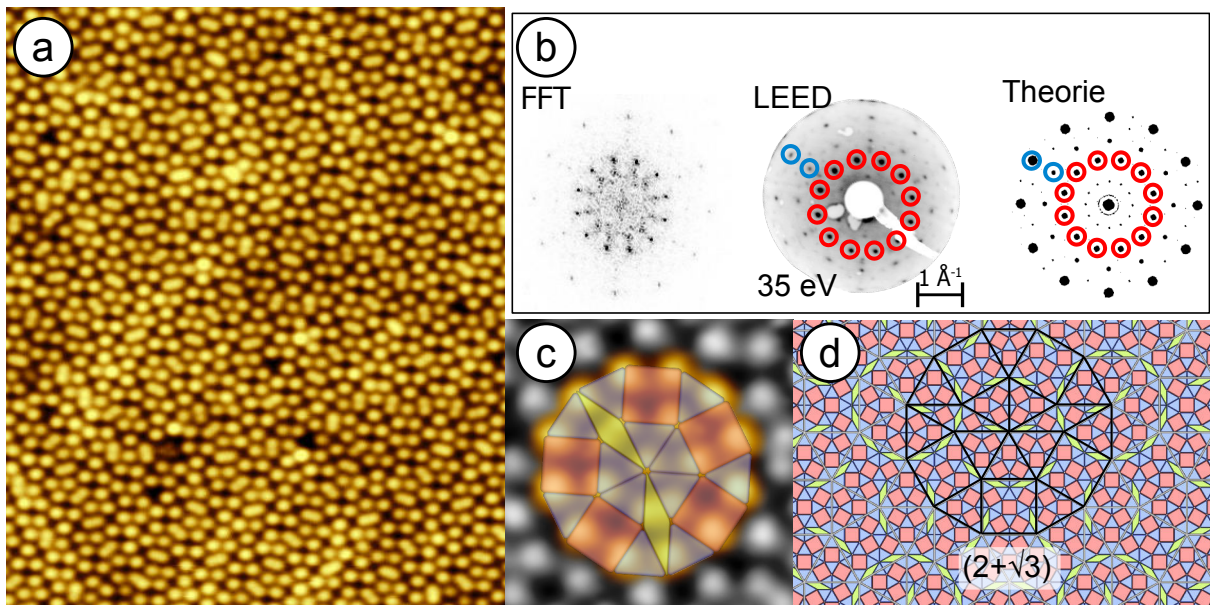
keln geschnitten. Dafür werden zwei neue Achsen definiert, die im Folgenden  $E_{perp}$  (in der Literatur auch als *internal space* zu finden) und  $E_{par}$  (oder auch *external* oder *physical space*) genannt werden. In Orange ist ein Schnitt unter  $45^\circ$ , folglich mit einer Steigung von 1, eingezeichnet. Die Breite des Streifens um  $E_{par}$  entspricht der Abmessung der Einheitszelle des Quadratgitters entlang der Senkrechten ( $E_{perp}$ ). Innerhalb dieses Streifens werden die Gitterpunkte auf  $E_{par}$  projiziert. Daraus ergibt sich eine periodische Struktur mit einem Gittervektor  $a$  entlang  $E_{par}$ . Ein anderer Anstieg, wie z.B. 0,5 (in Abb. 2.8 (a) in Gelb dargestellt), liefert eine periodische Struktur mit der Basis LSL. Dabei steht L für ein langes Segment und S für ein kurzes. Wählt man einen irrationalen Anstieg erhält man eine aperiodische Struktur. Hier im Beispiel (blauer Schnitt) ist ein Anstieg von  $\tau^{-1}$  mit  $\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618\dots$  gewählt worden. Es ergibt sich eine aperiodische Sequenz aus langen und kurzen Segmenten, die der Fibonacci-Kette folgt. In Abb. 2.8 (b) ist die Inflationsregel der Fibonacci-Sequenz bis zur achten Generation (von oben nach unten) veranschaulicht. So werden in der folgenden Generation alle langen durch lange und kurze Segmente (L wird zu LS) ersetzt und alle kurzen durch lange (S wird zu L). Die Fibonacci-Kette unterliegt der Selbstähnlichkeit. Die Selbstähnlichkeit ist ein typisches Merkmal für aperiodische Strukturen. So enthält die nachfolgende Generation immer die gleichen Sequenzen wie die beiden vorherigen. Dies ist in Abb. 2.8 (b) durch die unterschiedliche Farbgebung der Sequenzen dargestellt. Die Länge L ist um den Faktor  $\tau$  größer als S und tritt  $\tau$ -mal so häufig auf wie S. Die zuvor genannten periodischen Strukturen, die aus einem Schnitt mit rationalem Anstieg entstehen, heißen Approximanten. Approximanten geben näherungsweise die Sequenz der aperiodischen Struktur wieder. Je näher der rationale Anstieg an  $\tau^{-1}$  kommt, desto besser ist die Approximation. Experimentell wurden 1D Quasikristal-

le in Al-Cu-Co-, Al-Ni-Si- und Al-Cu-Mn-Verbindungen entdeckt [79]. Die Struktur in der Ebene ist dabei periodisch, während die Stapelung der einzelnen Lagen der Fibonacci-Sequenz folgt.

## 2.3 BaTiO<sub>3</sub>-basierter Quasikristall und seine Approximanten

### 2.3.1 Oxidischer Quasikristall

2013 wurde erstmals vom Wachstum eines oxidischen Quasikristalls (OQC) auf einem dreizähligen Metallsubstrat berichtet [29]. Diese aperiodische Struktur entsteht aus einer dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(111) beim Erhitzen auf 1150 K im UHV. Die STM-Analyse bei 77 K in Abb. 2.9 (a) zeigt die Anordnung der einzelnen Ti-Atome dieser Schicht.



**Abb. 2.9:** In (a) ist ein STM-Bild vom OQC bei 77 K gezeigt ( $27 \times 22 \text{ nm}^2$ ,  $-1,0 \text{ V}$ ,  $15 \text{ pA}$ ). Der Vergleich der Reflexe der Fouriertransformierten des STM-Bildes mit dem Beugungsbild der Schicht und dem theoretischen Beugungsmuster einer dodekagonalen Struktur in ist (b) dargestellt. Die rot umkreisten Reflexe entsprechen den Reflexen der zweiten Beugungsordnung. Die blau umkreisten sind Reflexe höherer Ordnung. Der typische Ring des OQC-Musters (c) ist aus Quadraten, Dreiecken und Rhomben aufgebaut. Die Veranschaulichung der Selbstähnlichkeit bei einer idealen Nüzki-Gähler-Kachelung ist in (d) gezeigt [29].

Es treten immer charakteristische Dodekagone mit 12 Atomen im äußeren Ring auf. Diese sind aus 5 Quadraten, 12 Dreiecken und 2  $30^\circ$ -Rhomben aufgebaut, wie in Abb. 2.9 (c) zu sehen ist. Der Abstand zwischen zwei Atomen beträgt dabei  $6,85 \text{ \AA}$ . Die Fouriertransformierte dieses STM-Bildes beweist eine zwölfzählige Symme-

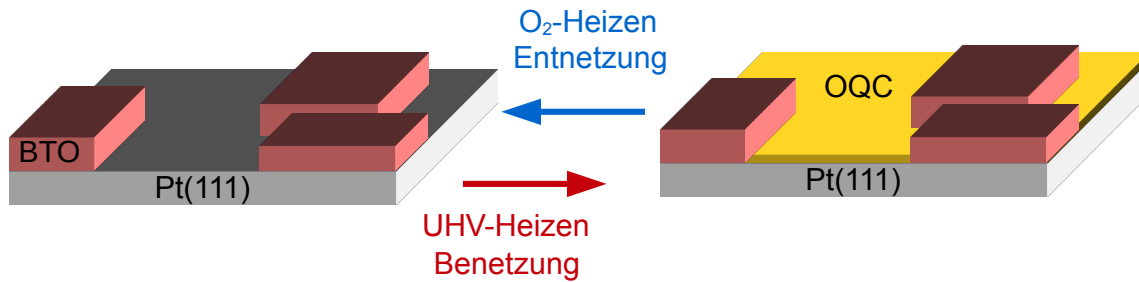


trie. Das Beugungsbild der OQC-Schicht ist identisch mit der Fouriertransformierten des STM-Bildes. Die roten Kreise markieren hier die dominanten Beugungsreflexe der zweiten Ordnung und die blauen Markierungen zeigen Beugungsreflexe höherer Ordnung. Der Vergleich mit dem theoretischen Beugungsbild einer dodekagonalen Struktur zeigt eine starke Ähnlichkeit (vgl. Abb. 2.9 (b)). Die zuvor genannten Dodekagone füllen die gesamte Oberfläche, wobei die Bereiche zwischen benachbarten Dodekagonen durch Dreiecke und Quadrate aufgefüllt werden. Dieses Muster ist als sogenannte Nieveski-Gähler-Kachelung [80, 81] bekannt. Das ideale OQC-Gitter folgt dabei der Regel der Selbstähnlichkeit. Dieses Prinzip ist in Abb. 2.9 (d) dargestellt. Der Mittelpunkt jedes Dodekagons ist der Eckpunkt einer gleichen, aber mit dem Faktor von  $2 + \sqrt{3}$  größeren, Struktur. Die Nieveski-Gähler-Kachelung kann durch eine Rekursion generiert werden [82]. Hierbei werden in einem Deflationsschritt jedes Dreieck durch sieben Dreiecke und drei Quadrate ersetzt und jedes Quadrat durch 16 Dreiecke, fünf Quadrate und vier Rhomben. Aus den Rhomben entstehen acht Dreiecke, zwei Quadrate und drei Rhomben. Die detaillierte Beschreibung dieser Rekursionsregel in Bezug auf den OQC ist in [30] gegeben.

Der Prozess der Strukturbildung der aperiodischen Wiederbenetzungsschicht in ultradünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Filmen auf Pt(111) ist schematisch in Abb. 2.10 dargestellt. Nach Aufbringen einer homogenen  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht mittels Molekularstrahlverdampfung oder Magnetron-Sputtern werden durch Heizen im Sauerstoff  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln mit freien Pt-Bereichen dazwischen gebildet [32]. Durch Heizen im UHV breitet sich zunächst von den  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln ausgehend eine ungeordnete zweidimensionale Benetzungsschicht aus. Im Beugungsbild ist lediglich ein Ring zu sehen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung bilden sich abhängig von der Temperatur verschiedene Strukturen aus. Bei 1150 K entsteht die aperiodische Ordnung in der Wiederbenetzungsschicht. Dieser Prozess ist reversibel, d.h. durch Heizen in Sauerstoff läuft die Wiederbenetzungsschicht wieder in Inseln zusammen und kann sich danach durch UHV-Heizen auf der Oberfläche auch wieder ausbreiten. Die dreidimensionalen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln werden hierfür nicht benötigt. Sie stellen überschüssiges Material da. Später wird in Kap. 4.1 beschrieben, wie perfekte Monolagen mit der Molekularstrahlepitaxie hergestellt werden können. In einem Sonderbeitrag wurden kürzlich alle bisherigen Ergebnisse zum OQC zusammengefasst veröffentlicht [83].

### 2.3.2 $\sigma$ -Phase

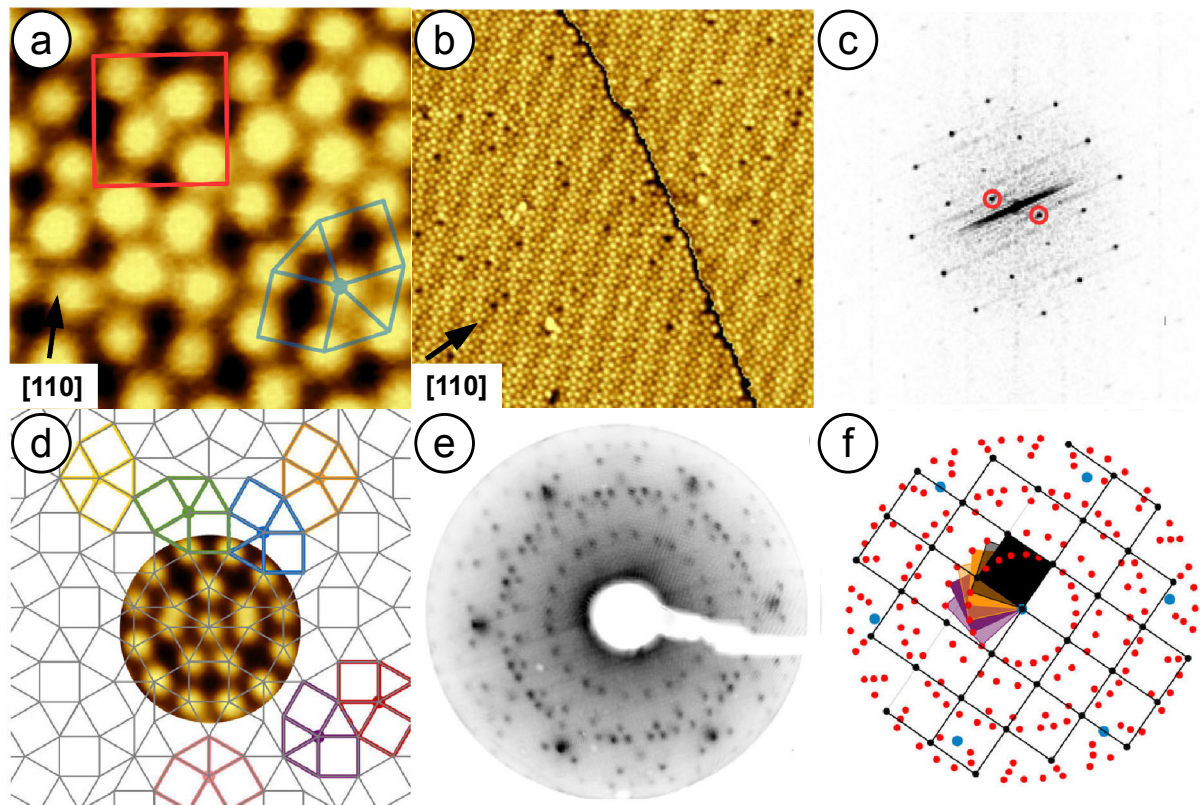
Von periodischen Strukturen in diesem System wurde bereits in [84] berichtet. Hier wurden Wiederbenetzungsstrukturen beschrieben, die aus Quadraten, Dreiecken oder dem sogenannten *wagon wheel* aufgebaut sind. Die Benennung eines ersten oxidischen Quasikristallapproximanten fand in [85] statt. Dieser Approximant besitzt eine ver-



**Abb. 2.10:** Bildungsmechanismus des OQCs. Durch Heizen im UHV benetzt ein reduzierter zweidimensionaler Oxidfilm die freien Pt-Bereiche zwischen BaTiO<sub>3</sub>-Inseln. Bei 1150 K bildet sich die aperiodische Struktur. Beim Heizen in Sauerstoffatmosphäre zerfällt die Wiederbenetzungsschicht in dreidimensionale BaTiO<sub>3</sub>-Inseln.

zerrte 3<sup>2</sup>.4.3.4 archimedische Kachelung [1, 86] und wird im Folgenden  $\sigma$ -Phase genannt. Das Bildungsmuster dieses Approximanten besteht lediglich aus 2 Quadraten und 3 Dreiecken. Die hier beschriebene Kachelung ist seit 400 Jahren durch Kepler bekannt [1]. Sie wird in der Literatur auch *snub square tiling* genannt. Die  $\sigma$ -Phase bildet sich beim Heizen zu 1250 K im UHV als Wiederbenetzungsschicht nach identischer Präparation wie beim OQC aus. In Abb. 2.11 (a) und (b) sind STM-Bilder dieser periodischen Struktur zu sehen. In Abb. 2.11 (a) ist in Rot die fast quadratische Einheitszelle mit Kantenlängen von 12,9 Å und 13,1 Å eingezeichnet. Der eingeschlossene Winkel zwischen den Einheitsvektoren beträgt 90,5°. Die Einheitszelle lässt sich auch mit einer Überstrukturmatrix von  $\begin{pmatrix} 27/5 & 2 \\ 3/4 & 5 \end{pmatrix}$  in Bezug zum Pt(111)-Substrat wiedergeben. Der Nächste-Nachbarn-Abstand zwischen zwei Ti-Atomen beträgt in diesem Fall 6,7 Å und ist somit um lediglich 2,2% gegenüber der fundamentalen Länge im OQC komprimiert. Jedes Ti-Atom dieses Approximanten hat eine identische lokale Nachbarschaft von 5 Ti-Nachbaratomen, die zusammen eine Struktur mit fünf Ecken bilden. Dies ist in Abb. 2.11 (a) in Blau dargestellt. Bei genauerer Betrachtung eines größeren Ausschnitts der Struktur im STM in Abb. 2.11 (b) fällt eine leichte Höhenvariation auf. Diese Variation kann mit dem Vorhandensein einer Moiré-Überstruktur erklärt werden. Das Moiré resultiert aus dem Einrasten von 5×4 kleinen Zellen in einer kommensuranten Struktur auf Pt(111) mit einer Überstrukturmatrix von  $\begin{pmatrix} 27 & 10 \\ 3 & 20 \end{pmatrix}$ . Die Streifen des Moirés haben eine Periodizität von 2,78 nm. Die Kachelung der  $\sigma$ -Phase ist Teil der OQC-Kachelung, wie in Abb. 2.11 (d) verdeutlicht ist. Im LEED-Bild in Abb. 2.11 (e) sind 6 Domänen zu identifizieren, die um 8° in Bezug auf die <110>-Richtung von Pt(111) rotiert sind. Diese Tatsache ist in Abb. 2.11 (f) anhand einer Simulation der Beugungsreflexe der 6 Domänen genauer verdeutlicht.

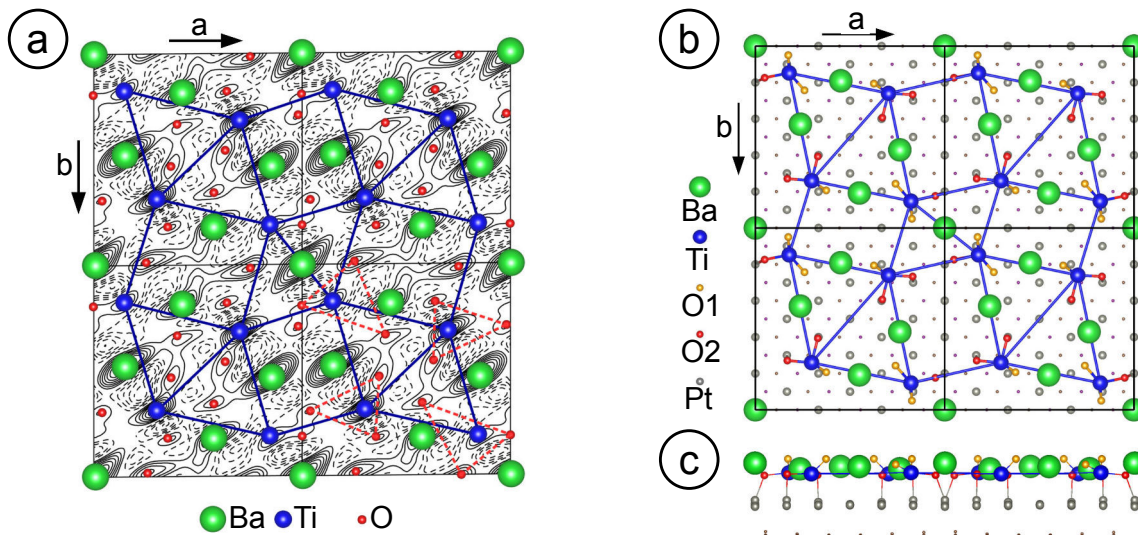
In [85] wurden Strukturmodelle für die  $\sigma$ -Phase mittels Oberflächenröntgenbeugung (surface x-ray diffraction, SXRD) und



**Abb. 2.11:** Das STM-Bild (a) zeigt die  $\sigma$ -Phase. Die Einheitszelle ist rot eingezeichnet. Die fünfatomige Nachbarschaft jedes Ti-Atoms dieser Struktur ist blau markiert ( $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $0,3 \text{ nA}$ ,  $1,0 \text{ V}$ ). In einem größeren Bildbereich (b) ist die Moiré-Struktur zu erkennen ( $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $0,5 \text{ nA}$ ,  $-1,0 \text{ V}$ ). Die Fouriertransformierte des STM-Bildes (b) ist in (c) dargestellt. Die rot umkreisten Reflexe gehören zur Moiré-Struktur. Eine Veranschaulichung der Tatsache, dass die  $\sigma$ -Phase Teil der quasikristallinen Kachelung ist, ist in (d) gezeigt. In (e) ist ein LEED-Bild der Struktur bei  $20 \text{ eV}$  zu sehen. Die Simulation der Beugungsreflexe des Approximanten (f) bestätigt das Vorhandensein von sechs Domänen [85].

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (density-functional theory, DFT) aufgestellt.

Die SXRD-Analyse bestätigt, dass der STM-Kontrast durch das Ti-Teilgitter gegeben ist. In Abb. 2.12 (a) und (b) ist die Struktur des Approximanten, die durch einerseits die SXRD-Analyse und andererseits die DFT-Rechnung bestimmt wurde, gezeigt. Alle Ti-Atome sind von drei O-Atomen umgeben. Im Ti-Gitter treten jeweils zwei verschiedene Arten von Doppeldreiecken und Rechtecken auf. Im kleinen Doppeldreieck befindet sich ein Ba-Atom im Mittelpunkt, während bei großen Doppeldreiecken die äußeren Kanten mit jeweils einem Ba-Atom dekoriert sind. Bei beiden Rechtecken sitzen ein Ba-Atom nahe der beiden längeren Kanten. Wie aus Abb. 2.12 (c) zu erkennen, bleiben die Ti-Atome in der Ebene. Jedoch relaxieren sie in Richtung des Pt-Substrats. Im Gegensatz dazu relaxieren die Ba-Atome aus der Ebene hinaus und sind somit wenige pm über den Ti-Atomen platziert.

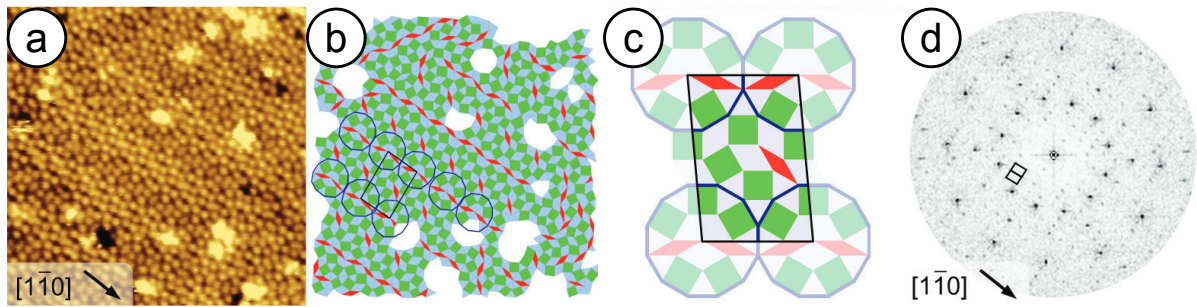


**Abb. 2.12:** Das aus SXR-Messungen erhaltene Ladungsdichteprofil von 4 2D Einheitszellen der  $\sigma$ -Phase ist in (a) dargestellt. In Blau ist die charakteristische Ti-Kachelung eingezeichnet. Peaks in der Ladungsdichte konnten Ba- (grün), Ti- (blau) und O-Atomen (rot) zugeordnet werden. Die relaxierte Approximantenstruktur aus der DFT-Rechnung ist in (b) als Ansicht von oben und in (c) als Seitenansicht gezeigt [85].

### 2.3.3 Giant-Approximant

Ein Approximant mit sechsmal so vielen Kachelungsbausteinen im Vergleich zur  $\sigma$ -Phase wurde in reduzierten  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{BaTiO}_3$ -Filmen auf Pt(111) gefunden [30, 87]. In Abb. 2.13 (a) ist eine STM-Aufnahme dieses Approximanten gezeigt und in Abb. 2.13 (b) das daraus resultierende Kachelungsmuster. Der hier beschriebene Approximant wurde Giant-Approximant genannt. Im STM-Bild fallen die Reihen aus dunkler und heller erscheinenden Ti-Atomen auf. Die dunkler erscheinenden Reihen sind aus Ketten von Rhomben aufgebaut. Diese Ketten resultieren aus aneinander gereihten gleich orientierten Dodekagonen. In den Zwischenbereichen der Ketten befinden sich einzelne Rhomben. Daraus entsteht eine relativ große monokline Einheitszelle, die aus 36 Kachelungsbausteinen besteht. Diese ist in Abb. 2.13 (c) dargestellt. Jede Einheitszelle enthält 24 gleichseitige Dreiecke, neun Quadrate und drei Rhomben. Die Länge der kurzen Seite der Einheitszelle entspricht genau dem Durchmesser eines Dodekagons ( $25,1 \text{ \AA}$ ) und somit dem  $(2+\sqrt{3})$ -fachen der fundamentalen Länge des OQCs. Diese Achse der Einheitszelle ist parallel zur  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung vom Substrat und schließt mit der langen Seite einen Winkel von  $95,1^\circ$  ein. Die Länge der langen Seite beträgt  $37,7 \text{ \AA}$ .

In Abb. 2.13 (d) ist die Fouriertransformierte der aus dem STM-Bild bestimmten Anordnung der Kachelung dargestellt. Sie weist prominente Reflexe annähernd an den Positionen der OQC-Reflexe der zweiten und dritten Ordnung (vgl. Abb. 2.9) auf. Diese Reflexe sind jedoch Reflexe höherer Ordnung des kleinen schwarz eingezeichneten



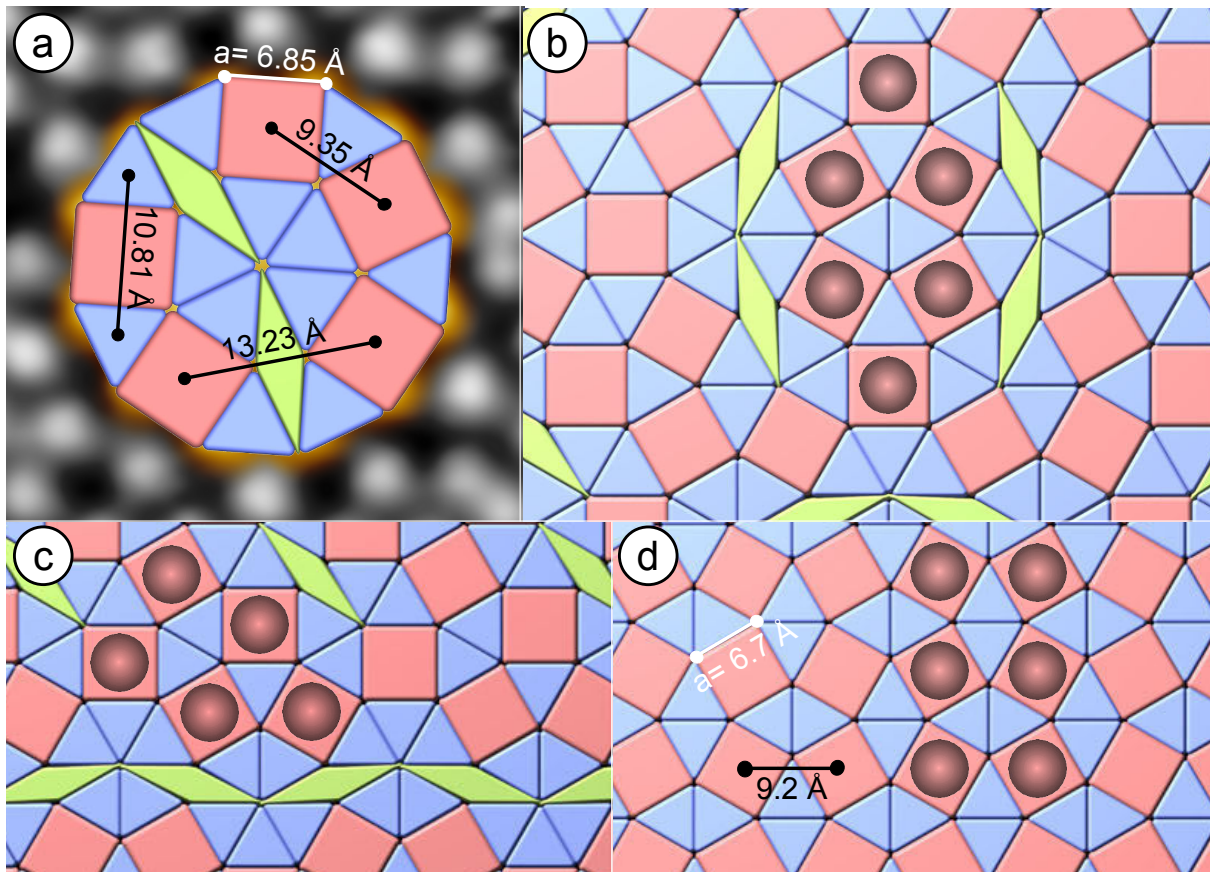
**Abb. 2.13:** Das STM-Bild des SrTiO<sub>3</sub>-basierenden Giant-Approximanten ist in (a) gezeigt (20×20 nm<sup>2</sup>, 20 pA, -0,1 V). Die lokale Anordnung der Quadrate, Dreiecke und Rhomben aus dem STM-Bild ist schematisch in (b) dargestellt. Die ideale Einheitszelle des Giant-Approximanten (c) ist aus 36 Elementen aufgebaut. Die berechnete Fouriertransformierte (d) des Schemas aus (b) weist ein ähnliche Anordnung der Reflexe wie der OQC auf [87].

Gitters des Approximanten. Das Besondere dieses Approximanten ist, dass in seinem Kachelungsmuster nicht nur die Rhomben enthalten sind, sondern ganze Dodekagone wie bei der Nieveski-Gähler-Kachelung. Somit ist die Struktur sehr viel ähnlicher zum OQC als die der  $\sigma$ -Phase. Der Giant-Approximant tritt immer in Koexistenz mit dem OQC als lokale periodische Abweichung zum aperiodischen Muster auf.

### 2.3.4 Längenbetrachtung der unterschiedlichen Strukturen

Für die Adsorption von Molekülen auf dem OQC bzw. seinen Approximanten ist eine detaillierte Betrachtung der auftretenden Längen der lokalen Struktur von großer Bedeutung. In Abb. 2.14 sind verschiedene Abstände von sich wiederholenden Elementen des OQCs eingezeichnet. Neben der fundamentalen Länge von 6,85 Å treten auch Längen wie 9,35 Å für zwei benachbarte Quadrate, 10,81 Å für zwei Dreiecke mit einem Quadrat dazwischen oder 13,23 Å für zwei Quadrate mit einem Rhombus dazwischen auf. Diese Längen treten im OQC immer wieder auf.

Wie im Abschnitt zuvor bereits beschrieben, folgt der OQC der Regel der Selbstähnlichkeit. D.h. es könnten auch Adsorptionsplätze in einem  $2 + \sqrt{3}$  oder  $\sqrt{2 + \sqrt{3}}$  größeren Längenbereich besetzt werden. In diesen Fällen würde der Abstand für benachbarte Moleküle 25,56 Å, wie in Abb. 2.9 (d) dargestellt, oder 13,23 Å betragen. Bei dieser Kachelung wird jedoch lediglich die Position der Ti-Atome betrachtet und die Ba- und O-Atomen vernachlässigt. Aus dem Strukturmodell der  $\sigma$ -Phase lassen sich Rückschlüsse auf die Positionen der anderen Atomsorten ziehen. So könnten Moleküle auch Verbindungen mit ausschließlich Ba- oder O-Atomen eingehen und die lokale Struktur der adsorbierten Moleküle stark von der Nieveski-Gähler-Kachelung abweichen. Aus der DFT-Rechnung für die  $\sigma$ -Phase (siehe Abb. 2.12 (c)) ist auch ein Höhenprofil für die BaTiO<sub>3</sub>-Wiederbenetzungsschicht bekannt. Diese zeigt



**Abb. 2.14:** Im charakteristischen Dodekagon des OQCs (a) sind verschiedene sich wiederholende Längen eingetragen. In (b) ist die ideale Nieszki-Gähler-Kachelung mit möglichen Adsorptionsplätzen in den Quadratmitten dargestellt. Das ideale Giant-Approximantmuster ist in (c) gezeigt. Bei Adsorption auf den Quadraten entsteht ein anderes Muster als bei (b). In der Kachelung der  $\sigma$ -Phase (d) sind verschiedene Längen markiert. Hier beträgt der Abstand zwischen zwei Quadraten  $9,2 \text{ \AA}$ .

relativ große Mulden in den Quadraten der Struktur. Diese könnten bevorzugte Adsorptionsplätze darstellen. In Abb. 2.14 (b) bis (d) ist dieser Fall beispielhaft für den OQC, den Giant-Approximanten und die  $\sigma$ -Phase gezeigt. Bei allen drei Wiederbelegungsschichten bilden sich unterschiedliche Motive aus den Adsorptionsplätzen auf den Quadraten. Diese werden bei dem OQC und dem Giant-Approximanten von den Rhomben unterbrochen. Nur bei der  $\sigma$ -Phase könnte sich aufgrund der fehlenden Rhomben bei einer solchen Bedeckung eine geschlossene Monolage des adsorbierten Moleküls bilden. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Quadraten ist hier mit  $9,2 \text{ \AA}$  etwas geringer im Vergleich zum OQC. Dies liegt unter anderem an dem geringeren Nächste-Nachbarn-Abstand von  $6,7 \text{ \AA}$ .

## 3 Vakuumanlagen

Die hier beschriebenen Experimente wurden an verschiedenen UHV-Anlagen mit unterschiedlichen Analysemethoden durchgeführt, um ein möglichst weitreichendes Verständnis der Untersuchungen zu erhalten. Neben den beiden hauptsächlich genutzten Vakuumanlagen, die im Weiteren näher erläutert werden, wurden für Teile der Experimente auch die HREELS-, Joule-Thomson-STM- und nc-AFM-Anlage (TU Wien) genutzt. Diese Anlagen sind in [88–90] im Detail beschrieben.

### 3.1 Omicron-Anlage

Für die Experimente von  $C_{60}$  auf dem OQC bei Raumtemperatur wurde eine UHV-Anlage der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist in [91] zu finden. Im Folgenden wird ausschließlich auf die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten der Anlage genauer eingegangen.

Die Anlage besteht aus zwei Kammern und einer Schleuse. Um Proben im UHV von einer zur anderen Kammer zu bringen, gibt es ein Transfersystem. Sowohl die Analyse- als auch die Präparationskammer sind jeweils mit einer Turbomolekularpumpe, einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe ausgestattet. So wird nach mehrstäufigem Ausheizen des kompletten Systems ein Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar in der Analyse- und Präparationskammer erreicht. Die Druckmessung erfolgt dabei mithilfe eines Kaltkathoden- und eines Ionisationsmanometers. Über die Schleuse können Proben und STM-Spitzen innerhalb weniger Stunden in die UHV-Anlage eingeschleust werden.

In der Präparationskammer können die Proben durch Sputtern gereinigt werden. Hierfür steht eine Sputterkanone (ISE 10, Omicron) und ein Ar-Gasventil zur Verfügung. Die kinetische Energie der  $Ar^+$ -Ionen kann zwischen 500 und 1000 eV variiert werden. Für die Druckmessung bis zu einem Druck von  $10^{-5}$  mbar dient ein Ionisationsmanometer (AML). Bei einem weiteren Druckanstieg über  $10^{-5}$  mbar muss der Druck mithilfe eines Pirani/Kaltkathodenkopfes (Balzers) gemessen werden. Zum Heizen der Proben gibt es zwei verschiedene Heizmöglichkeiten: Einerseits eine Widerstandsheizung für Temperaturen bis 1000 K und andererseits eine Elektronenstoßheizung, um Temperaturen bis 1800 K im UHV zu erreichen. Die Messung der Temperatur erfolgt dabei mithilfe eines Pyrometers (Cyclops 72/Minolta). Über ein Gasdo-

siersystem können verschiedene Gase eingelassen werden. Für die Beschichtung der Proben wurde ein Molekularstrahlverdampfer verwendet (3-fach-/1-fach-Verdampfer der Firma Focus) und über eine Quarzwaage die Schichtdicke kontrolliert. Das Auslesen der Frequenzänderung der Quarzwaage erfolgt über einen Schichtdickenmonitor MC 13 von PreVac. Als Quarzkristall dient ein mit Gold beschichtetes Quarzplättchen der Firma Maxtek Inc. Dieser besitzt eine Eigenfrequenz von 6 MHz und ist auf eine Temperatur von 343 K optimiert. Deshalb wird die Quarzwaage beim Bedampfen auf einer Temperatur von 343 K gehalten. Das Bedampfen von  $C_{60}$  erfolgt durch eine an die Präparationskammer angebaute Knudsenzelle.

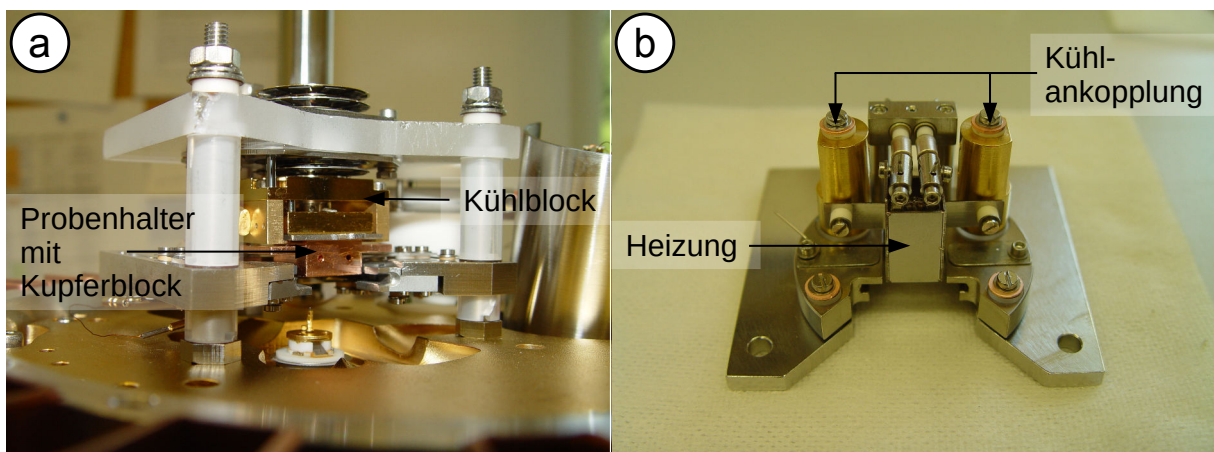
Die Analyse kammer ist mit verschiedenen Analysemethoden ausgestattet. Mit einem LEED-System von Omicron können die Reflexe von niederenergetisch gebeugten Elektronen betrachtet werden. Die Bildaufnahme erfolgt mit einer CCD-Kamera (Pixelfly, PCO). Als Kathode dient in diesem LEED-System ein thoriertes Wolframdraht. Die Röntgenquelle des XPS-Systems (VG Mircotech) kann mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV ( $AlK\alpha$ ) oder 1253,6 eV ( $MgK\alpha$ ) betrieben werden. Zum Detektieren der Photoelektronen dient ein Zylindersektor-Analysator. Mithilfe des Messprogramms Spectra von Omicron können die im Einkanal-Channeltron detektierten Elektronen ausgewertet werden. Für die Analyse der Anordnung der Oberflächenatome dient ein STM, das über eine Zwei-Prozessor-Workstation (Scala v2.2, Omicron) gesteuert wird. In diesem STM befindet sich die Probe auf dem Piezoscanner und kann lateral um 6  $\mu m$  verschoben werden. Die Daten, die mit der Workstation aufgenommen werden, werden in weiteren Schritten mit dem Programm Gwyddion [92] bearbeitet und teilweise mit Mathematica (Wolfram Research) weiter analysiert. Als STM-Spitze wurde ein chemisch geätzter Wolframdraht, der kurz im UHV geglüht wurde, verwendet. Um Schwingungen bei den STM-Messungen zu unterbinden, ist das STM mit einer Wirbelstrombremse ausgestattet. Zudem kann die gesamte Anlage auf Luftfüße gestellt werden.

## 3.2 VT-SPM-Anlage

Die Tieftemperaturexperimente zur Deposition von  $C_{60}$  auf dem OQC und der  $\sigma$ -Phase, aber auch Experimente zur Adsorption von Cyclopentadien, wurden an einer UHV-Anlage mit einem Rastersondenmikroskop für variable Temperaturen (variable temperature scanning probe microscope, VT-SPM) der Firma Omicron durchgeführt [93]. Das System besteht aus einer Hauptkammer und einer Schleuse, die über ein Probentransfersystem verbunden sind. Sowohl die Hauptkammer als auch die Schleuse werden jeweils von einer Turbomolekularpumpe sowie einer gemeinsamen Drehschieberpumpe abgepumpt. In der Hauptkammer gibt es zusätzlich ei-



ne Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe, so dass nach mehrtägigem Ausheizen bei 400 K ein Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar erreicht wird. Der Druck wird dabei mithilfe eines Ionisationsmanometers (UHV-24, Varian) gemessen. Zur Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer (VGQ, Vacuum Generators) zur Verfügung. Für die Probenpräparation befinden sich eine Sputterkanone (IQE 11/35, Specs), verschiedene Gasdosierventile und zwei Heizungen in der Kammer. Einerseits können die Proben mit einer Widerstandsheizung und andererseits mit einer Elektronenstoßheizung für Temperaturen bis 1400 K im UHV geheizt werden. Für die Analyse der langreichweitigen Ordnung der Proben befindet sich ein LEED mit 4-Gitter-Optik (Spectraleed, Omicron) in der Hauptkammer. Mit diesem System können auch Augerelektronenspektroskopie-Spektren mithilfe der Lock-In-Technik aufgenommen werden. Um die Anordnung der Oberflächenatome und adsorbierten Moleküle zu analysieren, wurde das VT-SPM verwendet. Für die Schwingungsdämpfung sorgt eine Wirbelstrombremse. Zusätzlich dazu steht die gesamte Kammer auf einem separaten Fundament und kann auf Luftfüße gestellt werden. Für die STM-Messungen wurden chemisch geätzte Wolframspitzen verwendet. Das VT-SPM-System kann sowohl geheizt als auch durch einen Durchflusskyrostaten gekühlt werden.



**Abb. 3.1:** Details des VT-SPM-Aufbaus. In (a) ist die alte Variante der Kühlankopplung dargestellt. Hier wurde in den Kühlblock ein Probenhalter mit Kupferblock eingesetzt, der durch Aufliegen auf der Probe diese kühlt. Die Neuerung nach Vorbild der VT AX Serie von Omircon zeigt (b). Die Probe kann auf direkte Weise geheizt und gekühlt werden.

Für die thermische Ankopplung zum Kühlen der Probe wurde ein Probenhalter mit einem Kupferblock in den Kühlblock gespannt, sodass er auf der Probe auflag (vgl. Abb. 3.1 (a)). Durch einen Testprobenhalter mit angeschweisem Thermoelement (Typ K) konnte die tiefste erreichbare Probentemperatur bei einer Flüssigstickstoffkühlung zu 150 K bestimmt werden. Zusätzlich wurde ein Pt100-Thermoelement an der Rückseite des Kühlblocks angebracht. Durch einen in der Elektronikwerkstatt des Instituts gebauten Temperaturregler kann einerseits die Temperatur am Kühlblock aus-

gelesen und andererseits eine bestimmte Temperatur durch Gegenheizen eingestellt werden. Öffnungen in der Bodenplatte des VT-SPM-Systems ermöglichen das Depositionieren von verschiedenen Materialien direkt auf die im SPM befindliche Probe. So kann beispielsweise während des Aufdampfes eine STM-Messung erfolgen. Im Laufe dieser Arbeit wurden einige Änderungen an dem VT-SPM-System vorgenommen, um Schwingungen bei den Messungen zu minimieren und eine bessere Handhabung zu erzielen. Die gesamte Probenhalterung wurde nach dem Vorbild der VT XA Serie von Omicron geändert wie in Abb. 3.1 (b) gezeigt. Durch die Änderungen können nun die Standardprobenhalter von Omicron verwendet und rückseitig geheizt oder gekühlt werden. Mit diesem Aufbau können Temperaturen zwischen 175 K und über 675 K an der Probe erreicht werden. Als Heizung dient eine Glühbirne mit maximal 20 Watt.

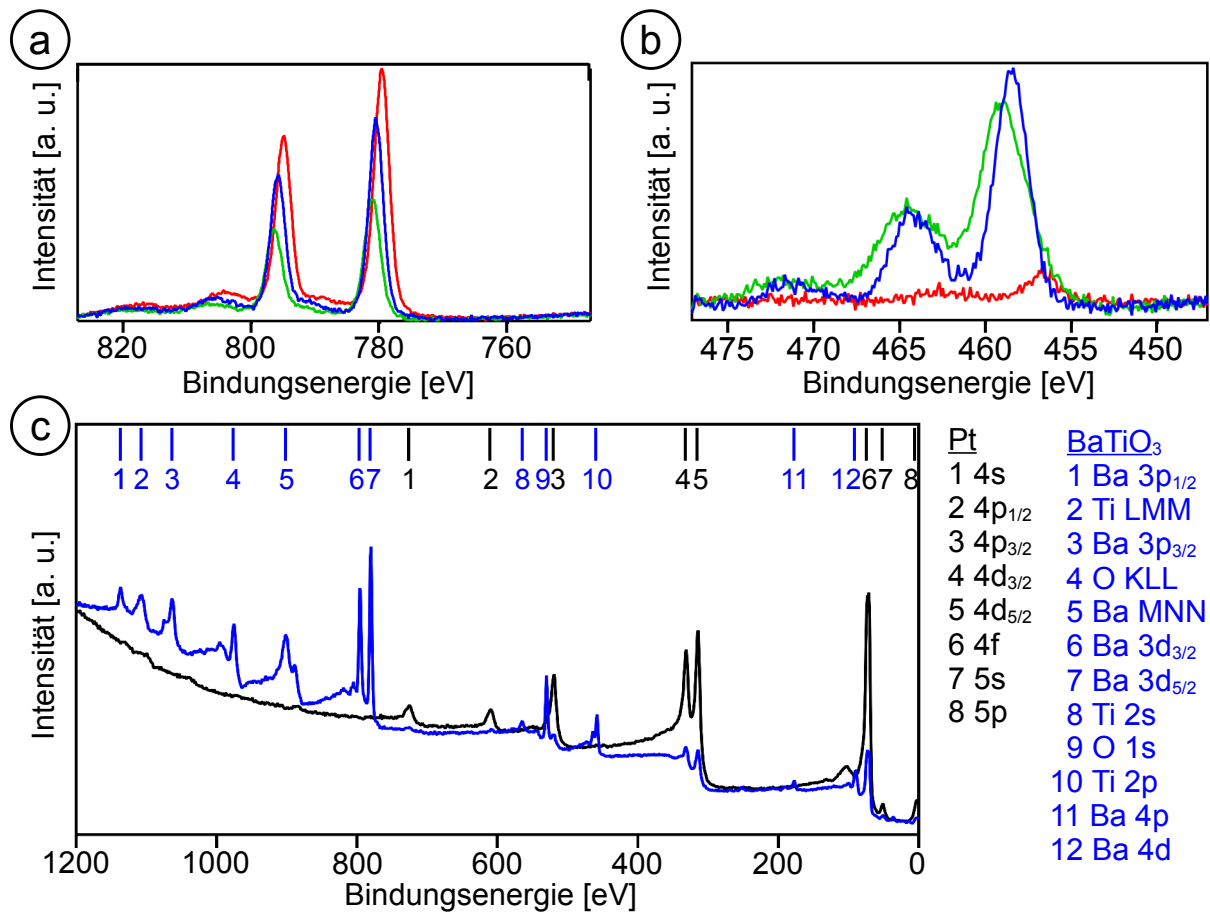
# 4 Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die experimentellen Parameter und die detaillierte Vorgehensweise der Präparation der 2D Wiederbenetzungsschichten genauer beschrieben. Im Weiteren werden bisher unbekannte Strukturen, die im Verlauf der Präparationen erstmals aufgetreten sind, analysiert.

## 4.1 Herstellung von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurden mittels MBE präpariert. Einerseits wurde ein Tiegel mit BaTiO<sub>3</sub>-Bruchstücken verwendet und andererseits ein Titan-Stab. Die BaTiO<sub>3</sub>-Bruchstücke stammen aus einem Magnetron-Sputter-Target und weisen eine perfekte 1:1:3-Stöchiometrie der einzelnen Komponenten auf. Jedoch werden die verschiedenen Elemente bei der MBE nicht zu gleichen Teilen aus dem Tiegel verdampft.

Für die Bestimmung des Ba/Ti-Verhältnisses wurden in den XPS-Spektren zunächst die Al-Satellitenpeaks und der Shirley-Untergrund [54] abgezogen und die Spektren normiert. Anschließend wurden die Flächeninhalte der relevanten Peaks bestimmt und mit einem elementspezifischen Parameter für den Wirkungsquerschnitt (1,1 für Ba und 6,1 für Ti) ins Verhältnis gesetzt [94]. Abbildungen 4.1 (a) und (b) zeigen die Detailspektren der Ba-3d- und des Ti-2p-Rumpfniveaus zu unterschiedlichen Zeitpunkten einer Präparation. Das rote Spektrum ist direkt nach dem Aufdampfen aus dem BaTiO<sub>3</sub>-Tiegel aufgenommen. Die Analyse der Peakflächen vom Ba-3d- und Ti-2p-Dublett zeigt, dass das Ba/Ti-Verhältnis 11,1 zu 1,0 beträgt. Es verdampft somit dominant BaO. Im Vergleich zu metallischem Ba (780,4 eV [95]) ist die Bindungsenergie des 3d<sub>5/2</sub>-Niveaus um 0,7 eV zu niedrigeren Bindungsenergie verschoben. Für BaO oder einen BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristall wurden hingegen sehr ähnliche Werte von 779,65 eV [94] und 779,5 eV [96] bestimmt. Das Ti-2p-Detailspektrum nach diesem Aufdampfschritt lässt sich hingegen schwieriger erklären. Bei der geringen aufgedampften Menge ist lediglich das 2p<sub>3/2</sub>-Niveau zu erkennen. Dieses liegt bei einem Wert von 456,8 eV und befindet sich somit zwischen dem für metallisches Ti und dem für BaTiO<sub>3</sub> erwarteten Wert von 454,0 und 459,0 eV [96]. In BaTiO<sub>3</sub> liegt Ti im 4+-Bindungszustand vor. Hier könnte die Verschiebung für einen anderen Bindungszustand sprechen. Um das Ti-Defizit auszugleichen, wurde Ti nachgedampft. In Abb. 4.1 (a) und (b) sind die grünen



**Abb. 4.1:** XPS-Spektren einer Präparation von ultradünnem BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111). Die Detailspektren in (a) und (b) zeigen die Ba-3d- und Ti-2p-Zustände nach verschiedenen Präparationsschritten. Die roten Spektren wurden direkt nach Verdampfung aus dem BaTiO<sub>3</sub>-Tiegel aufgenommen. In Grün sind die Energieniveaus nach der zusätzlichen Deposition von TiO<sub>x</sub> dargestellt. Die Veränderung nach Heizen in Sauerstoffatmosphäre verdeutlichen die blauen Spektren. In (c) sind die Übersichtsspektren der sauberen Pt-Probe (schwarz) und der BaTiO<sub>3</sub>/Pt-Probe nach dem ersten Heizen (blau) gezeigt.

XPS-Spektren nach diesem Schritt zu sehen. Hier beträgt das Ba/Ti-Verhältnis 0,5 zu 1,0. Beide Depositionen wurden mit einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff durchgeführt. Nach dem zweiten Aufdampfschritt scheint laut XPS zu viel Ti auf der Probe zu sein. Dies liegt jedoch daran, dass TiO<sub>x</sub> die oberste Lage der Schicht bildet und der Ba-Peak dadurch abgeschwächt gemessen wird. Die Bindungsenergie des Ti-2p-Zustandes hat sich deutlich zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Werte von 459,1 und 464,4 eV stimmen sehr gut mit den für BaTiO<sub>3</sub> zu erwartenden Werten von 459,0 und 464,6 eV [96] überein. Um eine gute Durchmischung der einzelnen Komponenten zu erhalten, folgte ein Heizschritt bei 940 K für 20 min in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff. Die blauen Spektren in (a) und (b) zeigen die Ba- und Ti-Peaks nach dem Heizen zu 940 K. Wie an der Intensität der Ba-Peaks zu erkennen ist, hat sich BaTiO<sub>3</sub> aus BaO und TiO<sub>2</sub> gebildet, und der Peak erscheint wieder etwas größer. Im Ti-Detailspektrum

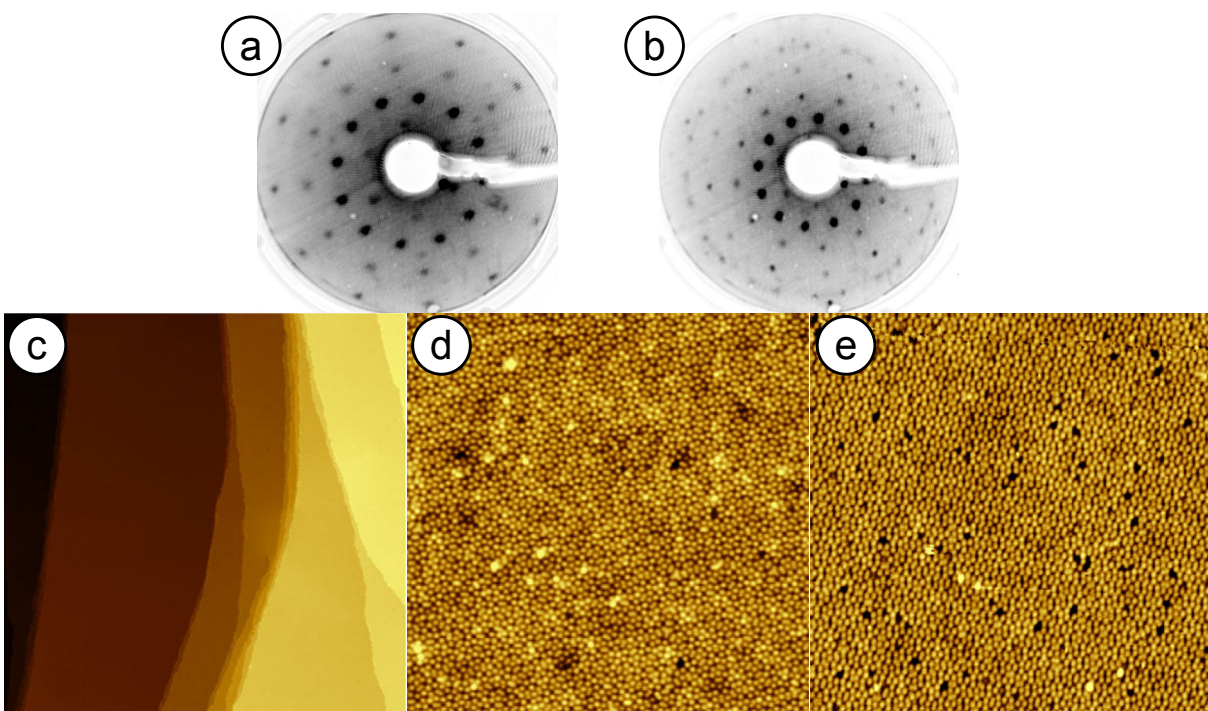
ist die Peakfläche mit einem Wert von 231 Flächeneinheiten kleiner als in dem zuvor gemessenen Spektrum (286 Flächeneinheiten). Dass die Peakintensität hier höher ist, liegt an einer um 1 eV geringeren Halbwertsbreite von 2,3 eV im Vergleich zum zuvor beschriebenen Spektrum. Durch das Heizen und der damit verbundenen Bildung von BaTiO<sub>3</sub> liegt nur noch eine Komponente des Titans vor. Aus diesen Spektren lässt sich das tatsächliche Mischungsverhältnis der aufgedampften Schicht von Ba und Ti von 1,1 zu 1,0 bestimmen. Die genaue Sauerstoffmenge ist für die Präparation des OQCs unmaßgeblich. In Abb. 4.1 (c) sind zwei Übersichtsspektren mit allen zugeordneten Peaks einerseits vom sauberen Pt (schwarz) und andererseits von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt nach dem ersten Heizschritt (blau) gezeigt. Die in diesem Beispiel aufgedampfte Schichtdicke beträgt insgesamt 10 Å.

Die als Template für die Moleküladsorption verwendeten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten besitzen größtenteils eine Gesamtdicke von 4 Å. Die Schichtdicke wurde während der Deposition mithilfe der Quarzwaage kontrolliert. Die Quarzwaagen-Elektronik zeigt bei der Deposition direkt die aus der Frequenzänderung errechnete Aufdampftrate an. Für diese Berechnung werden die Dichte und die akustische Impedanz des zu verdampfenden Materials benötigt. Bei der Ti-Verdampfung in Sauerstoffatmosphäre wurden Werte von 4,26 g/cm<sup>3</sup> und 22,07 g/cm<sup>3</sup>s für TiO<sub>2</sub> und 6,02 g/cm<sup>3</sup> und 24,58 g/cm<sup>3</sup>s für BaTiO<sub>3</sub> verwendet. Typische Verdampfungsparameter für den Ti-Stab sind eine Hochspannung von 920 V, ein Filamentstrom von 1,97 A, ein Emissionsstrom von 20 mA sowie einen Ionenstrom von 100 nA. Der BaTiO<sub>3</sub>-Tiegel wurde typischerweise bei 750 V und 2,01 A betrieben. Der Emissionsstrom beträgt hier 70 mA und der Ionenstrom 3 µA. In beiden Fällen ist die Verdampfungsrate ca. 0,03 Å/s.

## 4.2 Perfekte OQC-Monolagen

In anfänglichen Präparationen waren neben Bereichen mit dem OQC auch immer periodische BaTiO<sub>3</sub>-Inseln aus überschüssigem Material zu finden (vgl. Kap. 2.3.1). Diese Inseln behindern die Analyse mit flächenintegrierenden Methoden und können die Moleküladsorption beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Schichten hergestellt werden, die kein Material für Inseln aufweisen und bei denen sich der OQC über die gesamte Oberfläche ausbreitet. Für die Herstellung von perfekten Monolagen wurden nacheinander  $2,0 \pm 0,1$  Å BaO and  $2,0 \pm 0,1$  Å TiO<sub>x</sub> in einer Sauerstoffatmosphäre von 10<sup>-6</sup> mbar auf die Pt(111)-Oberfläche deponiert. Um das Material vollständig zu oxidieren, wurde die Schicht für 20 min in 10<sup>-5</sup> mbar O<sub>2</sub> bei 920 K geheizt. Durch das Heizen zu 1100 K für 5 min im UHV bildet sich der OQC flächendeckend aus. Die LEED-Bilder in Abb. 4.2 (a) und (b) einer solchen Präparation bestätigen, dass hier keine BaTiO<sub>3</sub>-Inseln, die eine 2×2-Überstruktur in Bezug zum Pt-Substrat zeigen würden,

vorhanden sind. Das überragende Signal-Untergrund-Verhältnis zusammen mit der Schärfe der Reflexe ist ein Indiz für eine ausgeprägte langreichweitige Ordnung. Um die hohe Qualität solcher Schichten zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.2 (c) bis (e) STM-Bilder verschiedener Präparationen bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Die STM-Bilder in (c) und (d) sind bei einer Zusammenarbeit mit der TU Wien bei 4,8 K aufgenommen worden [31]. In (c) sind auf einer Skala von  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  verschiedene Terrassen zusehen, die alle mit dem OQC bedeckt sind. Die Detailaufnahme einer Terrasse in (d) zeigt eine sehr gute OQC-Ordnung anhand des wiedergegebenen Ti-Gitters. Auch bei Raumtemperatur kann die aperiodische Struktur von einer anderen Präparation mittels STM gut aufgelöst werden (vgl. Abb. 4.2 (e)).



**Abb. 4.2:** In (a) und (b) sind LEED-Bilder und in (c) bis (e) STM-Daten einer perfekten OQC-Monolage auf Pt(111) von unterschiedlichen Präparationen einer  $4 \text{ \AA}$ -Schicht gezeigt [31]. Die LEED-Bilder verdeutlichen die gute Ordnung des OQCs bei 35 und 66 eV. Die STM-Bilder in (c) und (d) bei 4,8 K aufgenommen an der TU Wien und in (e) bei Raumtemperatur zeigen eine lückenlose Bedeckung der Oberfläche von verschiedenen Präparationen (c:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ , 30 pA, 0,5 V; d:  $40 \times 40 \text{ nm}^2$ , 25 pA, 1,0 V; e:  $40 \times 40 \text{ nm}^2$ , 100 pA, 1,0 V).

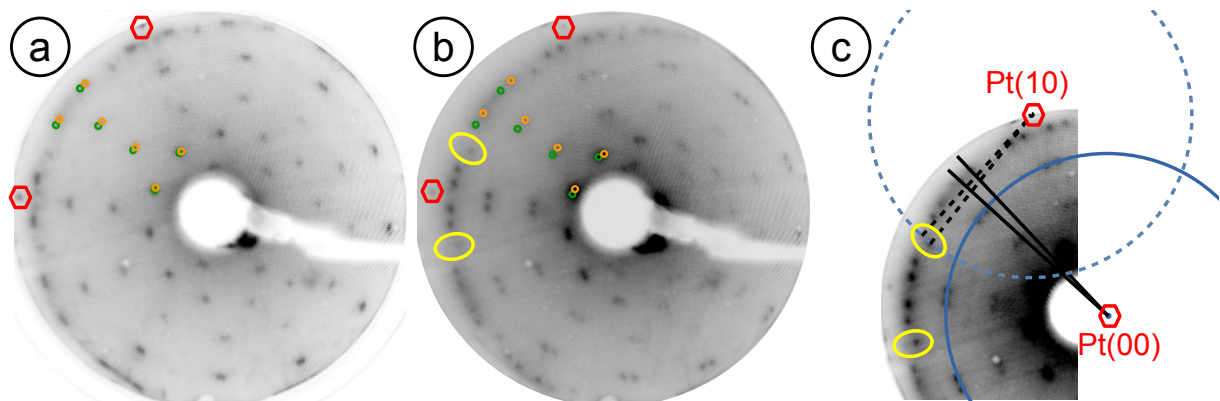
Alle OQC-Schichten wurden in der Omicron-Anlage hergestellt, aber an unterschiedlichen Anlagen charakterisiert. Der Transfer zwischen den Kammern erfolgte durch Luft. Nach dem Einschleusen zeigt die Oberfläche zunächst keine Struktur im LEED. Doch durch Heizen für 10 min bei 920 K in  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$  und anschließend für 5 min bei 1100 K im UHV kann die aperiodische Schicht wieder hergestellt werden [32].

### 4.3 Variationen der Wiederbenetzungsstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit sind viele BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf unterschiedlichen Proben hergestellt und untersucht worden. Hierbei wurden nicht nur die bereits bekannten Strukturen beobachtet, sondern auch Variationen von diesen und neue Approximanten. Im Folgenden wird auf die Rotation des OQCs und der  $\sigma$ -Phase im Detail eingegangen, wobei Letzteres bereits in [97] publiziert ist. In diesem Zusammenhang wird auch ein von BaTiO<sub>3</sub>-abgeleiteter Approximant auf Ru(0001) und ein neuer Approximant auf Pt(111) vorgestellt.

#### Strukturelle Variationen des OQCs und der $\sigma$ -Phase auf Pt(111)

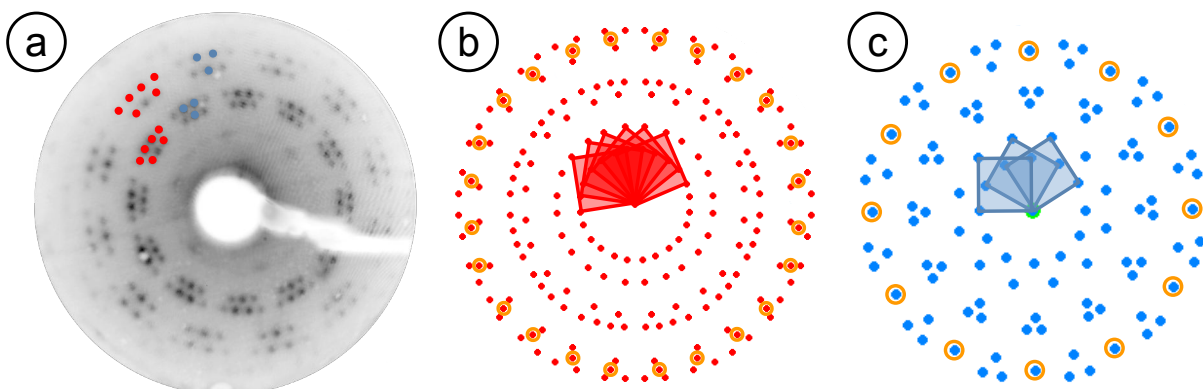
Einige OQC-Schichten wurden auf einem Pt(111)/Si-Substrat präpariert. Dieses Substrat besteht aus einem Si-Wafer mit einer Zr-Zwischenschicht auf der 200 nm Pt abgeschieden wurden [98]. Bei einer dieser Präparationen traten Rotationen der OQC-Reflexe auf. Nach dem Aufbringen von etwa 3 Å BaTiO<sub>3</sub> wurde die Probe zunächst in Sauerstoffatmosphäre und anschließend für 20 min zu 1110 K geheizt. In dieser Präparation bildete sich ein OQC. Abbildung 4.3 (a) zeigt das LEED-Bild der Struktur. Hier sind alle OQC-Reflexe doppelt vorhanden und um  $\pm 0,75^\circ$  gegen die unrotierten OQC-Reflexe und somit auch gegen das Substrat gedreht. Die Aufspaltung der Reflexe beträgt folglich ca.  $1,5^\circ$ . In Abb. 4.3 (a) sind die einige Reflexe der beiden rotierten Phasen des OQCs in Orange und Grün markiert.



**Abb. 4.3:** Rotation des OQCs auf einem Pt(111)/Si-Substrat um zwei verschiedene Winkel abhängig von der Heiztemperatur. Das LEED-Bild bei 45 eV der Überlagerung der Reflexe der beiden rotierten OQC-Phasen (grün und orange) nach Erhitzen zu 1110 K ist in (a) gezeigt. Hier beträgt der Aufspaltungswinkel ca.  $1,5^\circ$ . In (b) ist ein LEED-Bild bei 45 eV nach Erhitzen zu 1170 K dargestellt. Der Aufspaltungswinkel ist auf einen Wert von ca.  $4,2^\circ$  vergrößert. Der Ausschnitt eines LEED-Bildes bei 40 eV in (c) zeigt auch die Aufspaltung der zurückgefalteten Reflexe. Gelb umkreist ist ein am Pt(10)-Reflex zurückgefalteter OQC-Reflex. Rot markiert sind die Pt-Reflexe.

Durch erneutes entnetzen und benetzen bei einer Heiztemperatur von 1170 K für 20 min im UHV kann die Aufspaltung der Reflexe vergrößert werden. Dies ist in Abb. 4.3 (b) dargestellt. Hierbei konnte ein Aufspaltungswinkel von ca.  $4,2^\circ$  bestimmt werden.

Um ausschließen zu können, dass es sich um einen Approximanten handelt, müssen alle Reflexe des OQCs doppelt vorhanden sein, auch die Reflexe, die durch die Pt-Reflexe zurückgefaltet sind. Die Aufspaltung eines zurückgefalteten Reflexes wurde am Beispiel eines Reflexes nahe dem Pt-Reflex untersucht. Durch die Rückfaltung wird das komplette OQC-Beugungsbild um jeden Pt-Reflex ein weiteres Mal abgebildet. Der hier betrachtete am Pt(10)-Reflex zurückgefaltete OQC-Reflex ist in Abb. 4.3 (b) und (c) gelb umkreist. Wird nun ein Kreis mit identischem Durchmesser um einen Pt-Reflex gezogen, befindet sich der genannte Reflex auf diesem Kreis (vgl. Abb. 4.3 (c)). Bei Anpassung des Kontrastes werden beide Reflexe sichtbar. Zudem kann ausgeschlossen werden, dass die Aufspaltung durch unterschiedlich gedrehte Pt-Domänen entsteht. Wie in Abb. 4.3 (a) und (b) zu sehen ist, sind die Pt-Reflexe (durch ein rotes Hexagon markiert) scharfe einzelne Reflexe. Somit besteht das Substrat eindeutig nur aus einer Pt-Domäne. Jedoch weisen die Pt/Si-Proben eine hohe Anzahl von kleinen Terrassen auf. Diese Tatsache könnte die Bildung von zwei rotierten OQC-Phasen begünstigen. Auf einem Pt(111)-Einkristall ist eine Aufspaltung bisher nicht beobachtet worden.



**Abb. 4.4:** Rotation der  $\sigma$ -Phase bei  $\text{BaTiO}_3$  auf Pt(111). Das LEED-Bild bei 25 eV in (a) zeigt die Überlagerung der um  $8^\circ$  und um  $15^\circ$  rotierten  $\sigma$ -Phase. Die Simulationen des reziproken Gitters für die  $8^\circ$  und  $15^\circ$  gedrehte  $\sigma$ -Phase sind in (b) und (c) dargestellt. Die eingezeichneten Quadrate veranschaulichen die Einheitszelle der einzelnen Domänen. In Orange sind Reflexe der Simulationen markiert, die nicht im LEED-Bild auftreten.

Die Rotation einer Wiederbenetzungsstruktur konnte ebenso bei der  $\sigma$ -Phase gefunden werden [97]. Bei einer Präparation von  $3 \text{ \AA}$   $\text{BaTiO}_3$  auf einem Pt(111)-Einkristallsubstrat zeigen sich zwei verschiedene Rotationen der  $\sigma$ -Phase nach Heizen zu 1200 K im UHV. In Abb. 4.4 (a) ist das Beugungsbild der Probe dargestellt. Es besteht aus der Superposition der aus [85] bekannten  $\sigma$ -Phase, die um  $\pm 8^\circ$  gegen das Pt-Substrat rotiert ist (rot markiert) und einer neuen Phase dieses Approximanten

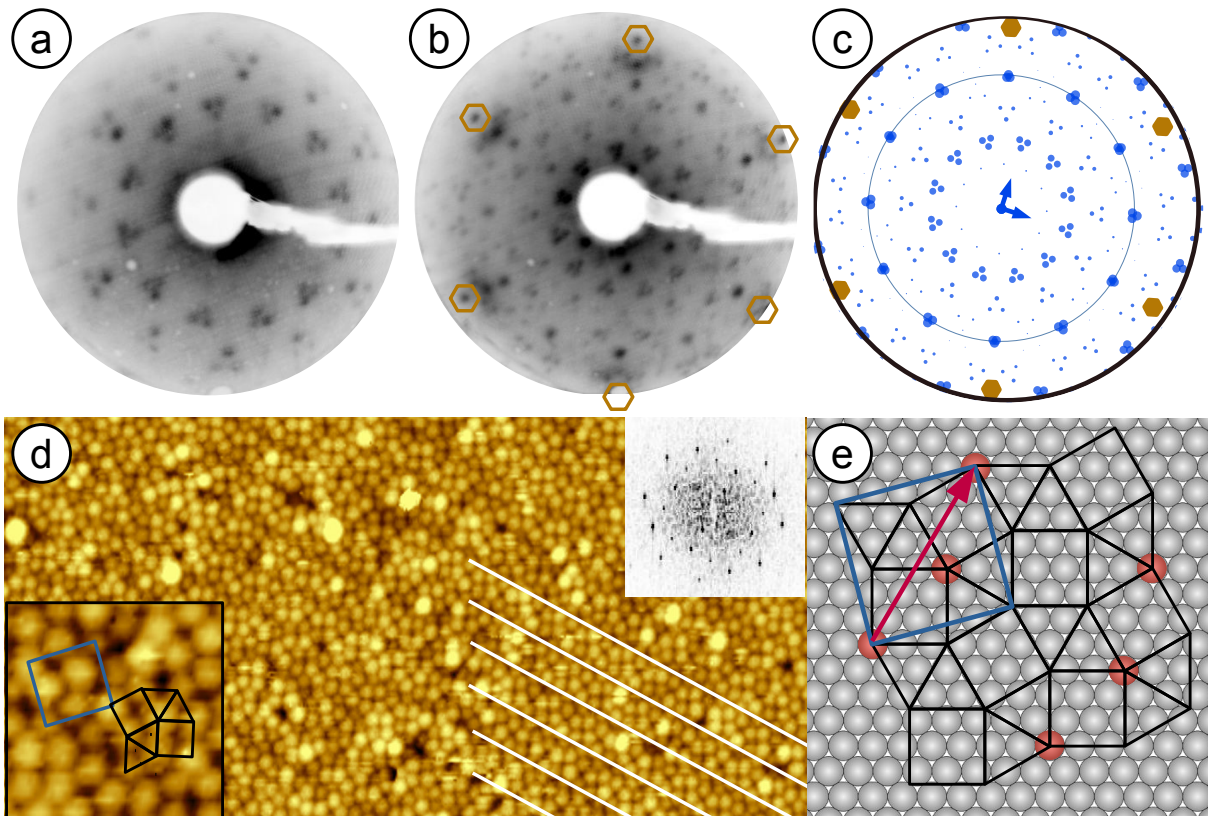


(blau markiert). Die Reflexe beider Strukturen sind auf einem Kreis angeordnet, was auf eine gleiche Gitterkonstante in beiden Strukturen hindeutet. Unter der Annahme einer kommensuraten Überstruktur lässt sich die Überstrukturmatrix der neuen Phase zu  $\begin{pmatrix} 3,8 & -1,4 \\ 3,8 & 5,2 \end{pmatrix}$  bestimmen. Die Struktur ist um  $15,1^\circ$  gegen das Substrat rotiert. Die Einheitsvektoren haben beide eine Länge von  $12,9 \text{ \AA}$  und schließen einen Winkel von  $90,2^\circ$  ein. Somit ist der Einheitsvektor der um ca.  $15^\circ$  rotierten Phase identisch mit dem kurzen Einheitsvektor der um  $8^\circ$  rotierten Phase [85]. Die Ti-Ti-Richtungen liegen hierbei parallel zum Pt(111)-Substrat. Die Abb. 4.4 (b) und (c) zeigen Simulationen des reziproken Gitters der beiden Phasen des Approximanten. Der Unterschied hinsichtlich der Anzahl der Reflexe in beiden Phasen beruht auf der Tatsache, dass unter einer Rotation von ca.  $15^\circ$  nur drei Domänen zu unterscheiden sind. Die einzelnen Domänen sind in Abb. 4.4 (b) und (c) durch die roten bzw. blauen Quadrate dargestellt. In Orange sind Reflexe in den Simulationen markiert, die nicht im LEED-Bild auftreten. Diese sind die (0,3)-, (0,-3)-, (3,0)- und (-3,0)-Reflexe der einzelnen Domänen. Der Strukturfaktor führt zur Auslöschung dieser Reflexe im LEED-Bild.

### **BaTiO<sub>3</sub>-abgeleiteter Approximant auf Ru(0001)**

Die um  $15^\circ$  rotierte Phase der  $\sigma$ -Phase konnte auch auf dem Material/Substrat-System von BaTiO<sub>3</sub> auf Ru(0001) präpariert werden. Sie entsteht nach Heizen einer  $4 \text{ \AA}$  dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht zu  $1250 \text{ K}$  im UHV. Abbildungen 4.5 (a) und (b) zeigen Beugungsbilder dieser Struktur bei verschiedenen kinetischen Energien. Mithilfe der Simulation der Beugungsreflexe (siehe Abb. 4.5 (c)) konnte die Struktur gelöst werden. Sie besitzt eine nahezu quadratische Einheitszelle mit zwei gleich langen Einheitsvektoren mit einer Länge von  $13,3 \text{ \AA}$ , die einen Winkel von  $90,6^\circ$  einschließen. Die Einheitszelle ist um  $\pm 15,3^\circ (\pm 0,1^\circ)$  gegen das Ru-Substrat gedreht.

Auffällig sind in den Beugungsbildern die dreieckigen Gruppen aus Reflexen alle  $30^\circ$  mit unterschiedlichen reziproken Längen. Diese zwölfzählig wirkende Symmetrie beruht auf der Koexistenz der drei möglichen Domänen. Bei dem bei  $2,0 \text{ \AA}^{-1}$  eingezeichneten Kreis wird die Reduzierung auf eine sechszählige Symmetrie deutlich durch die abwechselnden fast überlappenden und klar von einander getrennten Reflexe. Die Struktur kann mit einer  $\begin{pmatrix} 4 & -1,5 \\ 4 & 5,5 \end{pmatrix}$ -Überstrukturmatrix beschrieben werden. In Abb. 4.5 (d) ist ein STM-Bild dieser Struktur gezeigt. Die Fouriertransformierte des Bildes verdeutlicht eine quadratische Einheitszelle. Im Detailausschnitt ist die nahezu quadratische Einheitszelle in blau eingezeichnet. Alle im STM-Bild zu sehende Atome sind von fünf gleich weit entfernten Nachbaratomen umgeben. Das wiederholende Motiv ist in schwarz eingezeichnet und besteht aus vier Dreiecken und zwei Quadraten. Aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass die Atome bei BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111), die bei Tunnelspannungen nahe der Fermienergie im STM-Bild zu sehen sind,



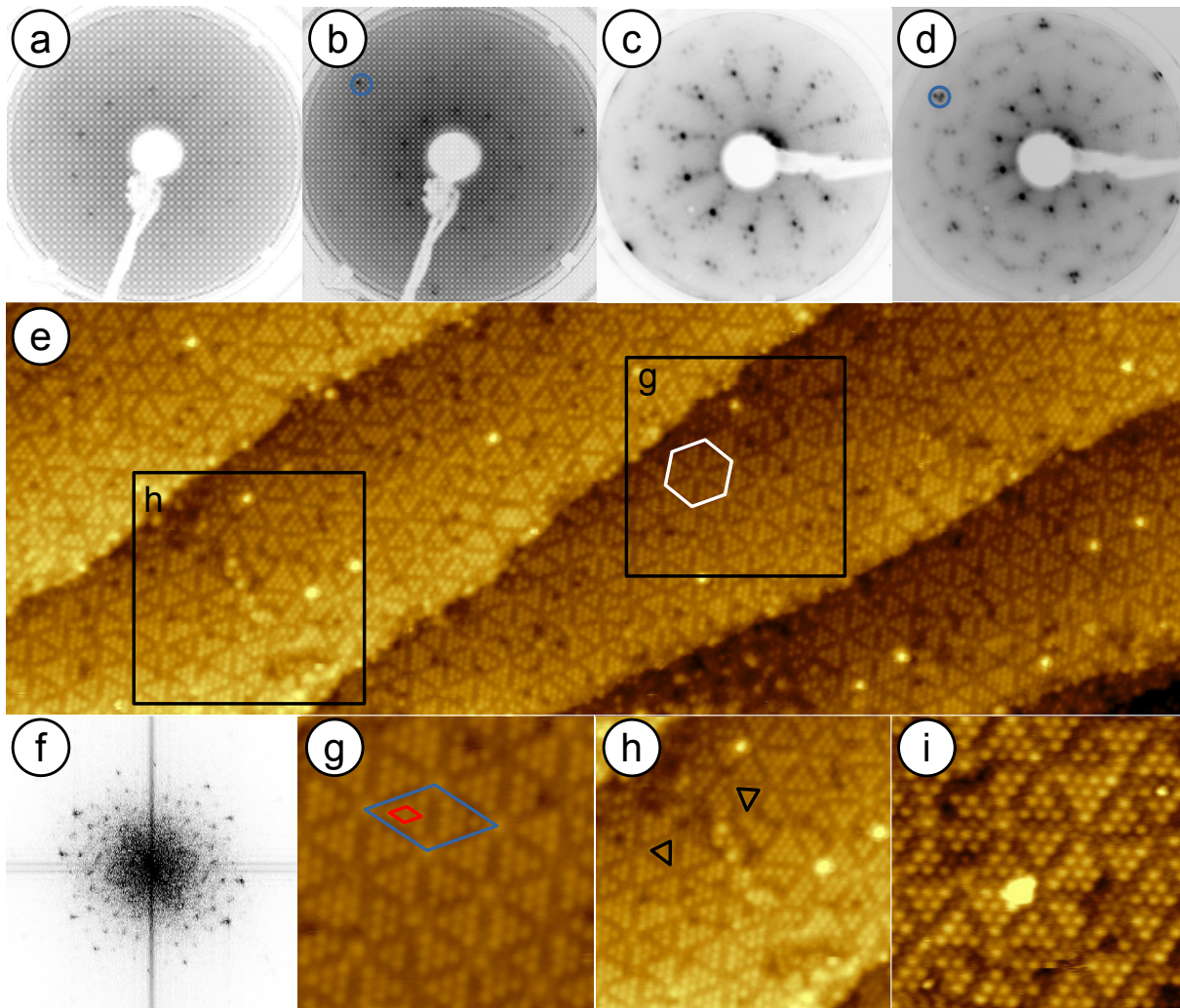
**Abb. 4.5:**  $\sigma$ -Phase auf Ru(0001). Die LEED-Bilder in (a) und (b) zeigen die Struktur bei 25 eV und 60 eV. Die Ru-Reflexe sind braun markiert. In (c) ist eine Simulation des Beugungsbilds der Struktur zu sehen. In (d) ist das STM-Bild der Struktur gezeigt ( $19,3 \times 9,7 \text{ nm}^2$ , 130 pA, -2,6 V). In Weiß sind die periodischen Helligkeitsvariationen verdeutlicht. Die Fouriertransformierte des Bildes zeigt eine quadratische Struktur. Im Detailausschnitt ( $6,6 \times 6,6 \text{ nm}^2$ ) ist die Einheitszelle in Blau markiert und in Schwarz die sich wiederholende Kachelungseinheit. Die schematische Darstellung des Ti-Untergitters einer  $15^\circ$  rotierten  $\sigma$ -Phase auf dem Ru(0001)-Substrat ist in (e) gezeigt. Die roten Ru-Atome markieren Positionen, wo sich die Ti-Atome on-top auf den Ru-Atomen befinden. In Blau ist die Einheitszelle eingezeichnet.

das Ti-Teilgitter darstellen [29, 33, 85]. In dem Übersichtsbild in (d) sind leichte periodische Höhenvariationen zu erkennen. Diese stehen im Zusammenhang mit der Einheitszelle (vgl. Abb. 4.5 (e)). Die Streifen erscheinen unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Einheitszelle und ihre Periode hat die Länge der Diagonalen der Einheitszelle. Im Vergleich zu Pt(111) besitzt Ru(0001) eine kleinere Gitterkonstante. Die Einheitszelle dieser Struktur ist jedoch größer als auf Pt(111). Grund hierfür ist das Einrasten dieser Struktur auf dem Substrat, wodurch auch die Höhenvariationen im STM entlang der Diagonalen entstehen. Diese Struktur ist ähnlich wie auf Pt(111) durch erneutes Heizen in Sauerstoffatmosphäre und im UHV immer wieder reproduzierbar. Abhängig von der Temperatur konnte noch eine weitere BaTiO<sub>3</sub>-Struktur auf Ru(0001) beobachtet werden. Auf diese soll hier nicht weiter eingegangen werden. Sie wurde bereits in [97, 99, 100] detailliert beschrieben.

## Ti-reiche Monolagenphase auf Pt(111)

Ein weiterer Approximant auf Pt(111) wurde bei zwei verschiedenen Präparationen einer perfekten Monolage entdeckt. Nach der Deposition von insgesamt 4 Å BaTiO<sub>3</sub> wurden die Proben zu 1080 bis 1110 K im UHV für 2 bis 3 min geheizt. Die genauen Präparationsdetails sind hier beschrieben: [101]. In Abb. 4.6 (a) bis (d) sind LEED-Bilder dieses Approximanten zu sehen. Die LEED-Bilder in (c) und (d) zeigen den gleichen Approximanten wie in (a) und (b), jedoch mit mehr Reflexen. Diese zusätzlichen Reflexe beruhen vermutlich auf einem Moiré. Die LEED-Bilder in (c) und (d) konnten nach einer weiteren Deposition von 0,5 Å TiO<sub>x</sub> auf eine 4 Å BaTiO<sub>3</sub>-Schicht erhalten werden. Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser Struktur um eine Ti-reiche Phase handelt. Mithilfe von XPS-Messungen lässt sich dies nicht eindeutig bestimmen, da die Ti-Peaks nur sehr schwach sind.

Typisches Merkmal dieses Approximanten sind die beiden intensiven Reflexe, die dicht bei den Pt(111)-Reflexen bei 2,74 Å<sup>-1</sup> liegen. In Abb. 4.6 (b) und (d) sind diese blau umkreist. Ähnlich wie bei den charakteristischen Reflexen des OQCs bei einer reziproken Länge von 1,03 Å<sup>-1</sup> tritt auch hier ein Ring mit zwölf intensiven Reflexen bei niedrigen Energien auf. Im Vergleich wird dieser Ring bei dem Approximanten jedoch bei einer kleineren reziproken Länge von 0,89 Å<sup>-1</sup> beobachtet. In Abb. 4.6 (e) ist ein STM-Bild dieser Struktur gezeigt. Es sind vier Terrassen zu sehen, die vollständig mit dem Approximanten bedeckt sind. Die Struktur besitzt eine hexagonale Anordnung mit deutlichen Höhenvariationen. Aufgrund der Form dieser Anordnung wird sie im Folgenden Wagenrad genannt. Eines dieser Wagenräder ist in Abb. 4.6 (e) weiß markiert. Ein Wagenrad besteht aus sechs Pyramiden mit hexagonaler Ordnung. Meist bilden sechs Atome eine Pyramide. Es gibt aber auch Abweichungen wie Pyramiden aus drei oder zehn Atomen. Perfekte Wagenräder, die ausschließlich aus Pyramiden mit sechs Atomen aufgebaut sind, besitzen ein weiteres Atom im Mittelpunkt. Dieses Atom im Mittelpunkt ist bei einigen anders aufgebauten Wagenrädern nicht zu finden. Unterschiedlich aufgebaute Pyramiden in einem Wagenrad führen zu einer Verschiebung des Mittelpunktes, sodass es dort teilweise keinen Platz für ein weiteres Atom gibt. Zusätzlich sind in einigen Pyramiden Defekte, wie fehlende Atome, zu sehen. Abbildung 4.6 (f) zeigt die Fouriertransformierte des STM-Bildes. Hier lässt sich eine sechszählige Struktur erkennen. Durch den Aufbau aus Wagenrädern ergeben sich zwei verschiedene Einheitszellen: eine kleine, die die hexagonale Ordnung innerhalb der Pyramiden wiedergibt, und eine große, die die Mittelpunkte der Wagenräder verbindet. In Abb. 4.6 (g) sind diese rot und blau markiert. Der Einheitsvektor der kleinen Einheitszelle beträgt ca. 7 Å und der der großen ca. 31 Å. Die Wagenräder sind nicht alle gleich rotiert. Auf unterschiedlichen Terrassen ist die Rotation verschieden. Aber auch innerhalb einer Terrasse treten Domänenwände auf. In Abb. 4.6 (h) ist eine



**Abb. 4.6:** Weiterer Approximant beim Materialsystem  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(111)$ . In (a) bis (d) sind LEED-Bilder der Struktur von verschiedenen Präparationen bei 35 eV und 66 eV. Ein STM-Bild dieses Approximanten ist in (e) gezeigt. In Weiß ist ein sogenanntes Wagenrad markiert ( $105 \times 46 \text{ nm}^2$ , 50 pA, -2,0 V). In (f) ist die Fouriertransformierte des STM-Bildes aus (e) zu sehen. Die Detailaufnahmen in (g) bis (i) zeigen die Einheitszellen, eine Domänenwand und die Ordnung der tiefer liegenden Atome.

Domänenwand vergrößert dargestellt. Der Rotationswinkel zwischen den beiden eingezeichneten Pyramiden beträgt  $30^\circ$ . In der Detailaufnahme in (i) konnte die hexagonale Ordnung der tiefer liegenden Atome zwischen den Pyramiden aufgelöst werden. Wagenräder-Strukturen sind bei dünnen  $\text{TiO}_x$ -Schichten auf beispielsweise  $\text{Pt}(111)$  bekannt [102–105]. Dabei beträgt der typische Abstand zwischen den Atomen 3 bis 4 Å. In dem hier vorgestellten Approximanten beträgt der Abstand zwischen den im STM sichtbaren Atomen 7 Å und liegt damit in der Größenordnung des Abstandes zwischen Ti-Atomen im OQC und seiner Approximanten. Somit lässt sich eine reine  $\text{TiO}_x$ -Schicht in der obersten Lage ausschließen.

## 5 Adsorption von C<sub>60</sub>

Seit seiner Entdeckung im Jahr 1991 hat sich das C<sub>60</sub>-Molekül zu einem Standardmolekül zur Untersuchung der Wechselwirkung von Molekülen und Oberflächen entwickelt. Hierzu sind bis heute mehr als 300 Publikationen erschienen. Aufgrund ihrer Struktur werden C<sub>60</sub>-Moleküle nach dem Architekten Richard Buckminster Fuller auch Buckminster-Fullerene genannt. Sie bestehen aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, die zusammen einen Ikosaederstumpf bilden. Der Käfig dieser Moleküle besitzt Achsen mit zwei-, drei- und sechszähliger Symmetrie. Diese besonderen Symmetrieeigenschaften und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Deformation bei der Adsorption machen es zu einem interessanten Molekül für oberflächenphysikalische Untersuchungen [106]. Zunächst wurde die Adsorption der Moleküle auf Metalloberflächen untersucht [34, 107–114]. Bei beispielsweise Pt(111), dem Substrat unter dem OQC, bildet sich eine  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ -Überstruktur bei Raumtemperatur und eine dichtere  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einem Molekül-Molekül-Abstand von 9,6 Å nach dem Heizen [106]. Die ersten Adsorptionsexperimente von C<sub>60</sub> auf einem Quasikristall fanden Anfang der 2000er Jahre statt [27]. Zu dieser Zeit war es Ziel, die Struktur von quasikristallinen Oberflächen zu verstehen und herauszufinden, wie diese aperiodischen Oberflächenstrukturen mit den periodischen Festkörpermodellen, wie z.B. aus der Röntgendiffraktometrie bekannt, zusammenhängen [76]. Dafür wurde C<sub>60</sub> als Molekül gewählt, da es inert und potentiell interessant für technologische Anwendungen ist. Beispielsweise könnten die Reibungseigenschaften durch die Moleküle auf Quasikristallen verbessert werden [27]. Es wird auch erwartet, dass die Substratstruktur als Vorlage für die Molekülstruktur genutzt werden kann. Bei ersten Experimenten auf einem fünfzähligen Al-Pd-Mn-Quasikristall konnte dieses Ziel nicht erreicht werden [27]. Die Analyse der STM-Daten zeigt kleine Inseln oder Cluster bei Raumtemperatur, und bei höherer Bedeckung bildet sich eine ungeordnete Schicht ohne Beugungsbild. Dennoch zeigen die Abstände zwischen einzelnen Molekülen eine Fibonacci-Skalierung, die proportional zum Goldenen Schnitt von  $\tau=1,618\dots$  ist und somit dem Skalierungsfaktor der Selbstähnlichkeit in ikosaedrischen Quasikristallen folgt. Folglich sitzen die Moleküle auf bevorzugten Plätzen. Die teilweise Desorption beginnt bei 600 K. Ähnliche Ergebnisse brachte auch die Adsorption von C<sub>60</sub> auf einem dodekagonalen Quasikristall einer Al-Ni-Co-Verbindung bei Raumtemperatur [115]. Im STM zeigt sich keine Ordnung. Das erfolgreiche Wachstum einer quasiperi-

odischen Molekülschicht wurde erst vor kurzem publiziert [9]. Hierbei wurde  $C_{60}$  bei hohen Substrattemperaturen von 773 bis 973 K auf i-Al-Cu-Fe deponiert. Bei diesen Temperaturen ist der Haftkoeffizient reduziert und nur die tieferen Adsorptionsplätze können populierte werden. Dies führt zur Bildung einer gesättigten lückenhaften Submonolagenschicht. Die dazugehörige Autokorrelation der aus dem STM-Bild extrahierten Molekülpositionen zeigt ein aperiodisches Muster mit zehnzähliger Rotationsymmetrie, woraus zu schließen ist, dass die Moleküle auf Quasigitterplätzen sitzen. Für die Adsorptionsexperimente auf dem OQC wurde das  $C_{60}$ -Molekül gewählt, da es mit einem Käfigdurchmesser von 7 Å und einem Van-der-Waals-Durchmesser von 10 Å in die Größenordnung der auftretenden Längen passt (vgl. Kapitel 2.3.4). Nachfolgend werden die Ergebnisse von  $C_{60}$  auf dem OQC bei Raumtemperatur vorgestellt. Dabei wurde die Bedeckung von Submonolagen bis hin zu Multilagen variiert. Im Anschluss werden die Änderungen bei Temperaturerhöhung dargestellt und abschließend die in-situ Adsorption bei tiefen Temperaturen auf dem OQC und der  $\sigma$ -Phase verglichen und diskutiert. Ein Großteil der hier beschriebenen Ergebnisse sind in [116] veröffentlicht.

## 5.1 Deposition von $C_{60}$ -Molekülen

Vor jeder Deposition von Molekülen wurde die Qualität der quasikristallinen Anordnung der  $BaTiO_3$ -Schicht mittels LEED überprüft. Die Experimente bei Raumtemperatur fanden in der Omicron-Anlage statt. Hier wurden zunächst die  $C_{60}$ -Moleküle in der Präparationskammer auf dem OQC aufgebracht und die bedampfte Probe für die weitere Analyse in die Analysekommer transferiert. Die Tieftemperaturexperimente wurden am VT-SPM-System durchgeführt. Dieses System bietet die Möglichkeit die Moleküle direkt auf die eingekühlte OQC-Schicht zu verdampfen. In beiden Fällen wurden die  $C_{60}$ -Moleküle von Iolitec nanomaterials mit einer Reinheit von 99,99% mit Hilfe einer Knudsenzelle bei einer Temperatur von 607 K verdampft. Vor der Verdampfung von  $C_{60}$  wurde der Verdampfer mit den Molekülen bei einer Temperatur von 570 K ausgegast.

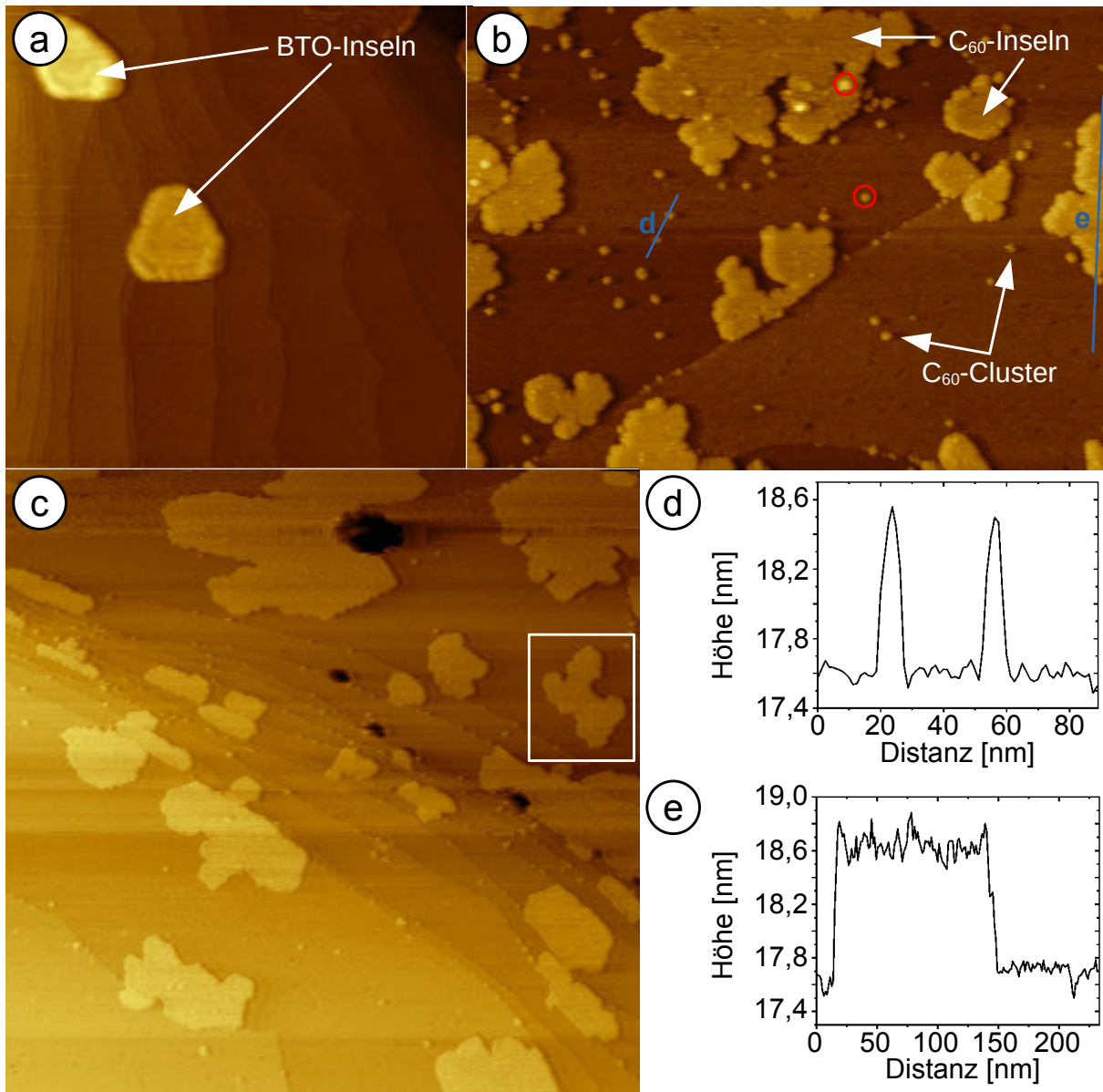
## 5.2 $C_{60}$ -Moleküle auf dem OQC bei Raumtemperatur

Ultradünne  $BaTiO_3$ -Schichten weisen nach dem Heizen unter reduzierenden Bedingungen bei 1120 K eine Koexistenz dreidimensionaler Inseln, mit hexagonaler  $BaTiO_3$ -Struktur, und des OQCs auf [29].

Um die Adsorption auf dem OQC ohne Einfluss von  $BaTiO_3$ -Inseln zu untersuchen, wurde die Probenpräparation wie in Kap. 4.1 beschrieben optimiert. Hierdurch kann

ten Proben mit einer sehr geringen BaTiO<sub>3</sub>-Inseldichte hergestellt werden. In Abb. 5.1 (a) ist die Oberfläche nach einer solchen Präparation zu sehen. Es gibt nur wenige BaTiO<sub>3</sub>-Inseln und große Bereiche mit dem OQC. Das Bild zeigt eine Vielzahl von Stufen, die in vertikaler Richtung verlaufen. Dabei verringert sich die Höhe von links nach rechts um jeweils eine Atomlage Platin. Im gezeigten Bildausschnitt von 500 × 500 nm<sup>2</sup> befinden sich nur zwei Inseln mit ca. 100 nm Durchmesser. Dabei handelt es sich um BaTiO<sub>3</sub>-Inseln, deren hexagonale Struktur sich auch in den Berandungen ablesen lässt: Die Kanten der Inseln weisen jeweils einen Winkel von 120° zueinander auf. Abbildungen 5.1 (b) und (c) zeigen die Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,3 ML C<sub>60</sub>. Die C<sub>60</sub>-Moleküle liegen in zwei verschiedenen Konfigurationen vor. Einerseits bilden sie unregelmäßig geformte flache Inseln in verschiedenen Größen, andererseits gibt es kleine C<sub>60</sub>-Cluster. Typischerweise beginnt die Nukleation einer Insel an der unteren Kante einer Stufe. In Abb. 5.1 (c) ist jedoch auch eine Insel in der Mitte einer Terrasse abgebildet. Diese Insel könnte an einem Defekt des OQCs gepinnt sein. Bedingt durch die unregelmäßige Umrandung der Inseln lässt sich keine Aussage über die Molekülanordnung innerhalb der Inseln treffen.

Die Höhe der Inseln kann durch Linienprofile bei verschiedenen Tunnelströmen zu ca. 9 Å bestimmt werden. Ein beispielhaftes Linienprofil über eine Insel ist in Abb. 5.1 (e) gezeigt. Die Molekülcluster besitzen unterschiedliche Größen und bestehen aus mehreren Molekülen. Die Höhe dieser Cluster ist nahezu identisch zu der Höhe der Inseln. Aus den in Abb. 5.1 (d) dargestellten Linienprofilen über zwei Cluster geht eine Höhe von 9 Å und ein typischer Durchmesser von etwa 10 nm hervor. Jedoch treten auch vereinzelt Durchmesser zwischen 4 und 12 nm auf. Wie in Abb. 5.1 (b) bei den mit einem rotem Kreis markierten Clustern zu sehen, befinden sich C<sub>60</sub>-Cluster sowohl auf dem OQC als auch auf den Molekülinseln. Ein Unterschied zwischen den Inseln und den Clustern besteht in ihrer Mobilität. Während sich einige Cluster über einen Zeitraum von einigen Minuten hinweg bewegen, bleiben alle Inseln ortsfest. In Abb. 5.2 ist eine Sequenz aus STM-Bildern, die direkt nacheinander aufgenommen wurden, dargestellt. Die Aufnahme jedes Bildes hat ca. 10 Minuten gedauert, sodass hier der zeitliche Verlauf von insgesamt 50 Minuten dargestellt ist. Betrachtet man zunächst nur die C<sub>60</sub>-Cluster, lässt sich erkennen, dass einige auf der Oberfläche diffundieren, während andere auf ihrem Adsorptionsplatz verharren. Beispiele für ortsfeste Cluster sind in Grün oder Weiß markiert. Der blau markierte Cluster ist erst ab dem vierten Bild sichtbar und diffundiert daraufhin lediglich um einige Nanometer weiter. Andere wechseln ihren Adsorptionsplatz nur minimal im gesamten dargestellten Zeitraum, wie beispielsweise der rot markierte Cluster. Bei der Betrachtung des OQCs wird besonders in Abb. 5.2 (c) und (d) eine gewisse Rauigkeit in der OQC-Kachelung deutlich. Diese Rauigkeit entsteht durch Defekte im Muster. Diese Defekte weisen eine

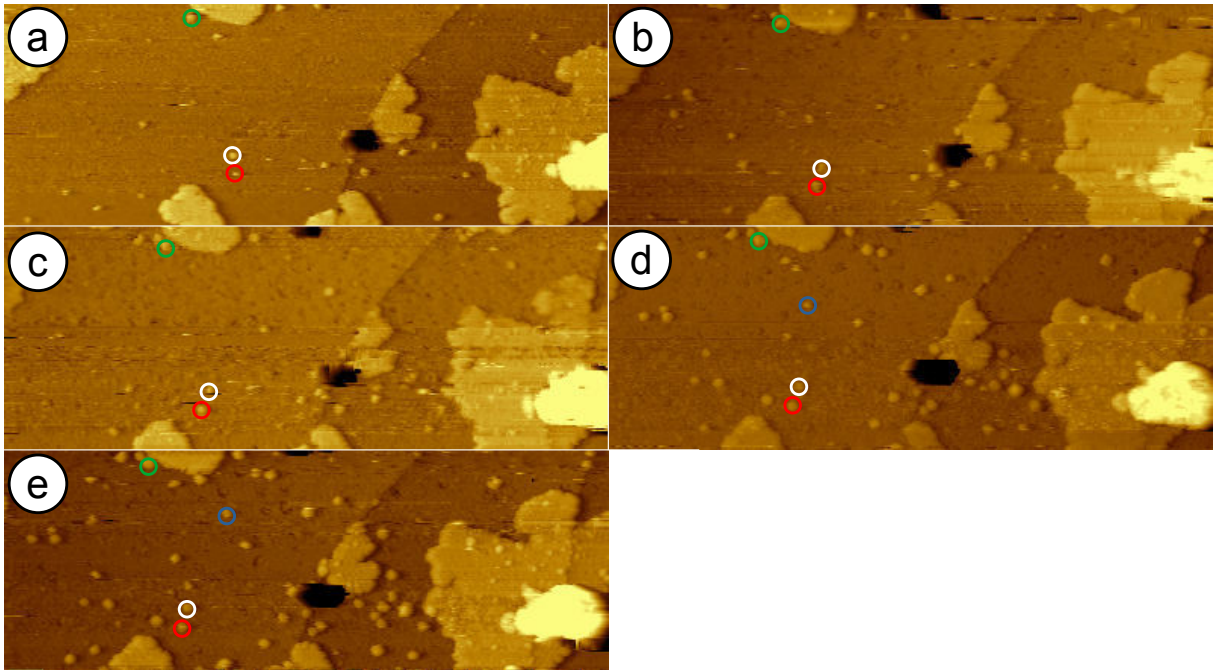


**Abb. 5.1:** In (a) ist ein STM-Bild der Probenoberfläche vor der Bedampfung mit C<sub>60</sub>-Molekülen bei Raumtemperatur dargestellt. Es sind zwei BaTiO<sub>3</sub>-Inseln mit großen OQC-Bereichen dazwischen zu sehen (500×500 nm<sup>2</sup>, 1 nA, -1,5 V). Das STM-Bild der Oberfläche nach der Depositon von C<sub>60</sub>-Molekülen (b) zeigt, dass sich Molekülinseln und kleine Cluster bilden. Rot markiert ist jeweils ein Cluster auf dem OQC und auf einer Molekülinsel (360×500 nm<sup>2</sup>, 0,8 nA, 2,0 V). Neben den Molekülinseln, die an Stufen oder Defekten zu wachsen beginnen, gibt es auch eine Insel in der Mitte der Terrasse, die in (c) weiß markiert ist (440×440 nm<sup>2</sup>, 1,5 nA, 1,5 V). Die Höhenprofile von zwei Molekülclustern und einer -insel aus (b) sind in (d) und (e) dargestellt.

Größe von mehreren Nanometern auf, sodass sie nicht nur aus einzelnen fehlenden Ti-Atomen bestehen können. In diesen lückenhaften Bereichen müssen ganze Kachelungselemente des OQCs fehlen. Die über die Zeit stabilen Adsorptionsplätze für die Moleküle könnten die genannten bevorzugten Defekte in der OQC-Schicht sein. Sowohl auf diesen höherkoordinierten Defekten als auch, wie bereits beschrieben, an



Stufenkanten ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit für C<sub>60</sub>-Moleküle erhöht.

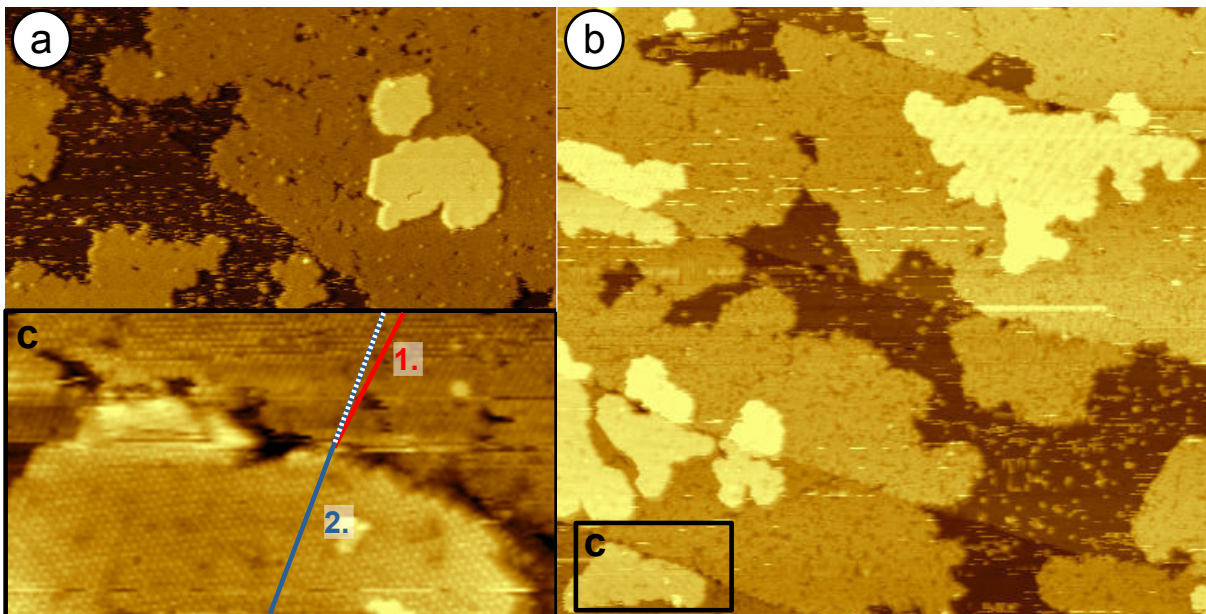


**Abb. 5.2:** Sequenz von nacheinander aufgenommenen STM-Bildern von C<sub>60</sub>-Molekülen auf dem OQC bei Raumtemperatur. Die zeitliche Differenz zwischen den einzelnen Bildern beträgt ca. 10 Minuten. Einige der Cluster sind mobil und diffundieren mit der Zeit zu einem anderen Platz (blau und rot), andere bleiben auf dem gleichen Adsorptionsplatz (grün und weiß) ( $185 \times 500 \text{ nm}^2$ , 0,8 nA, 2,0 V).

Während die Cluster im genannten Zeitintervall eine gewisse Mobilität zeigen, bleiben hingegen die Form und die Position der Inseln identisch. Dies konnte auch in einem deutlich größeren Zeitraum von ca. drei Stunden beobachtet werden (hier nicht dargestellt). Auch die Umrandung der Inseln bleibt konstant. Die Inselgröße nimmt durch die diffundierenden Cluster mit voranschreitender Zeit nicht zu. Die Tatsache, dass es viele Spitzenänderungen während der STM-Messung bei Raumtemperatur gibt, ist ein Anzeichen dafür, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und den Molekülen gering ist. Ein Abrastern der Probe mit der STM-Spitze hat zur Folge, dass die Moleküle teilweise an der Spitze adsorbieren. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Position der Moleküle auf der Probe durch die Wechselwirkung mit der Spitze, z.B. über den induzierten Strom, variiert wird. Zudem fällt eine Zunahme der Anzahl der Molekülcluster mit der Zeit in dem Bildausschnitt aus der Sequenz in Abb. 5.2 auf. In (a) können ca. 23 Cluster gezählt werden. Die Anzahl nimmt in der gezeigten Sequenz kontinuierlich zu, bis zu einem Wert von über 50 Clustern in der letzten Aufnahme. Hier könnte im Laufe der Zeit eine Nukleation von Molekülen aus dem C<sub>60</sub>-Gittergas stattfinden. Die Moleküle des Gittergases diffundieren dabei so schnell, dass sie nicht von dem STM aufgelöst werden können. Ausgelöst durch die an der Spitze

anliegende Tunnelspannung bzw. den Tunnelstrom beginnt eine Nukleation einzelner Gittergasmoleküle auf dem OQC bis zur Bildung von kleinen Clustern.

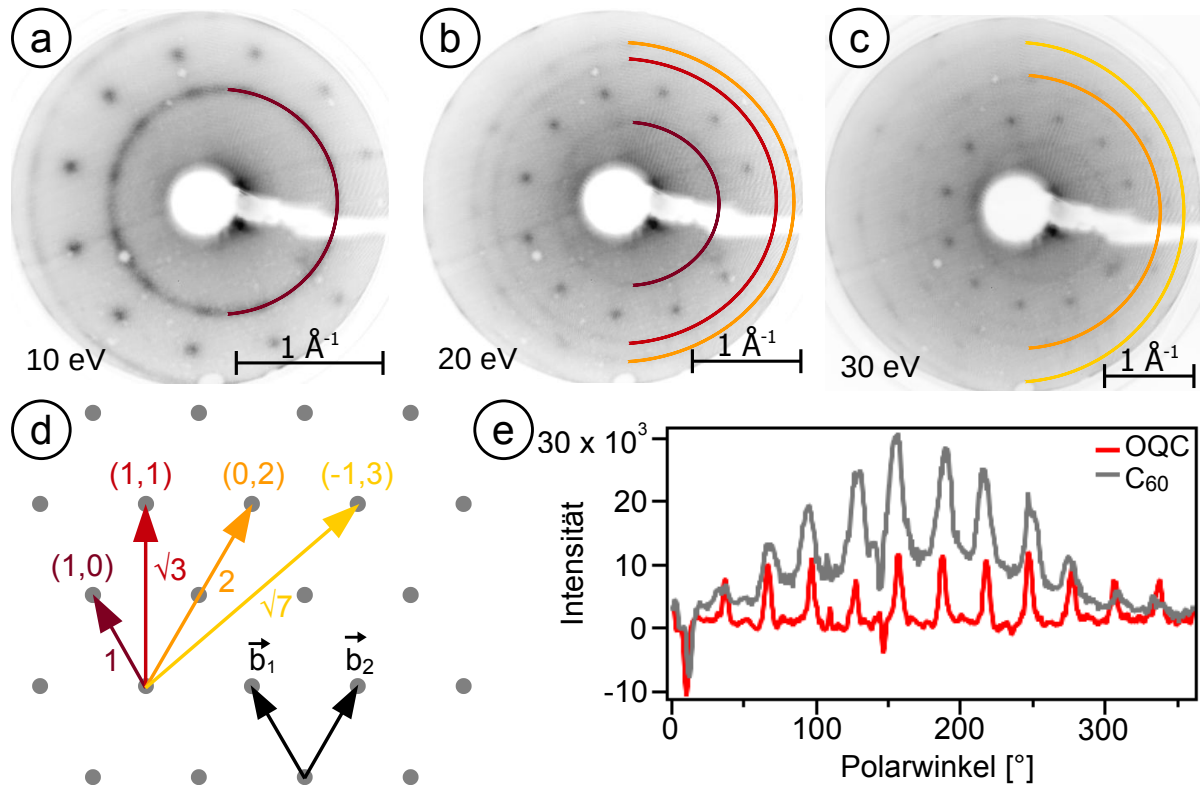
Abbildung 5.3 (a) zeigt die Oberfläche nach Erhöhung der Bedeckung auf ein Äquivalent von 0,77 ML. Die Moleküle bilden Inseln der zweiten Lage aus, ohne dass die erste Lage geschlossen ist. Hier befinden sich 91% aller deponierten Moleküle in Inseln der ersten Lage, während bereits 9% in der zweiten Lage vorliegen. Eine weitere Erhöhung der Molekülbedeckung bis zu einer 1 ML (vgl. Abb. 5.3 (b)) verdeutlicht, dass obwohl noch 19% der Fläche frei ist, bereits 14% der Fläche mit Molekülen in der zweiten Lage belegt sind.



**Abb. 5.3:** STM-Aufnahme (a) des OQC mit einer 0,77 ML äquivalenten  $C_{60}$ -Bedeckung bei Raumtemperatur. Es hat sich eine zweite Lage von Molekülinsele gebildet, obwohl die erste Lage noch nicht geschlossen ist ( $125 \times 200 \text{ nm}^2$ , 0,8 nA, 1,0 V). In (b) ist ein STM-Bild mit 1 ML äquivalenten  $C_{60}$ -Bedeckung gezeigt ( $300 \times 300 \text{ nm}^2$ , 0,8 nA, -1,5 V). Der Detailausschnitt (c) aus Bild (b) zeigt die unterschiedliche Orientierung der ersten und zweiten Lage der  $C_{60}$ -Inseln.

Im Gegensatz zu den  $C_{60}$ -Inseln bei 0,37 ML gibt es hier ausgedehnte Inseln der ersten Lage, die ungeordneter und defektreich sind. Dies lässt sich sowohl bei der 0,77 ML als auch bei der 1 ML Bedeckung feststellen. Die Inseln der zweiten Lage sind dagegen viel homogener und besitzen weniger Defekte. Die Detailaufnahme benachbarter Inseln der ersten und zweiten Lage in Abb. 5.3 (c) zeigt einzeln aufgelöste Moleküle. In beiden Fällen sind die Moleküle hexagonal dicht gepackt. Die Orientierung der beiden Lagen ist nicht identisch, vielmehr ist die zweite Lage in diesem Fall um ca.  $7^\circ$  zur ersten gedreht.

Die Analyse des Beugungsbildes der Moleküle auf dem OQC bei Raumtemperatur zeigt eine langreichweitige Ordnung. In Abb. 5.4 (a) bis (c) sind LEED-Bilder bei



**Abb. 5.4:** LEED-Bilder bei unterschiedlichen Energien von 1 ML C<sub>60</sub> (a) bis (c) auf dem OQC bei Raumtemperatur. Die mit halben Ringen markierten Kreise spiegeln die Ordnung der C<sub>60</sub>-Moleküle wider. Eine schematische Darstellung der auftretenden Längen in einem idealen hexagonalen Gitter im reziproken Raum ist in (d) dargestellt. Die Längenverhältnisse für die Nächste-Nachbarn-Abstände stimmen mit denen der C<sub>60</sub>-Ringe aus (a) bis (c) überein. In (e) sind die kreisförmigen Linienprofile des C<sub>60</sub>-Ringes bei 0,73 Å<sup>-1</sup> (10 eV) sowie der OQC-Reflexe bei 1,03 Å<sup>-1</sup> (20 eV) dargestellt.

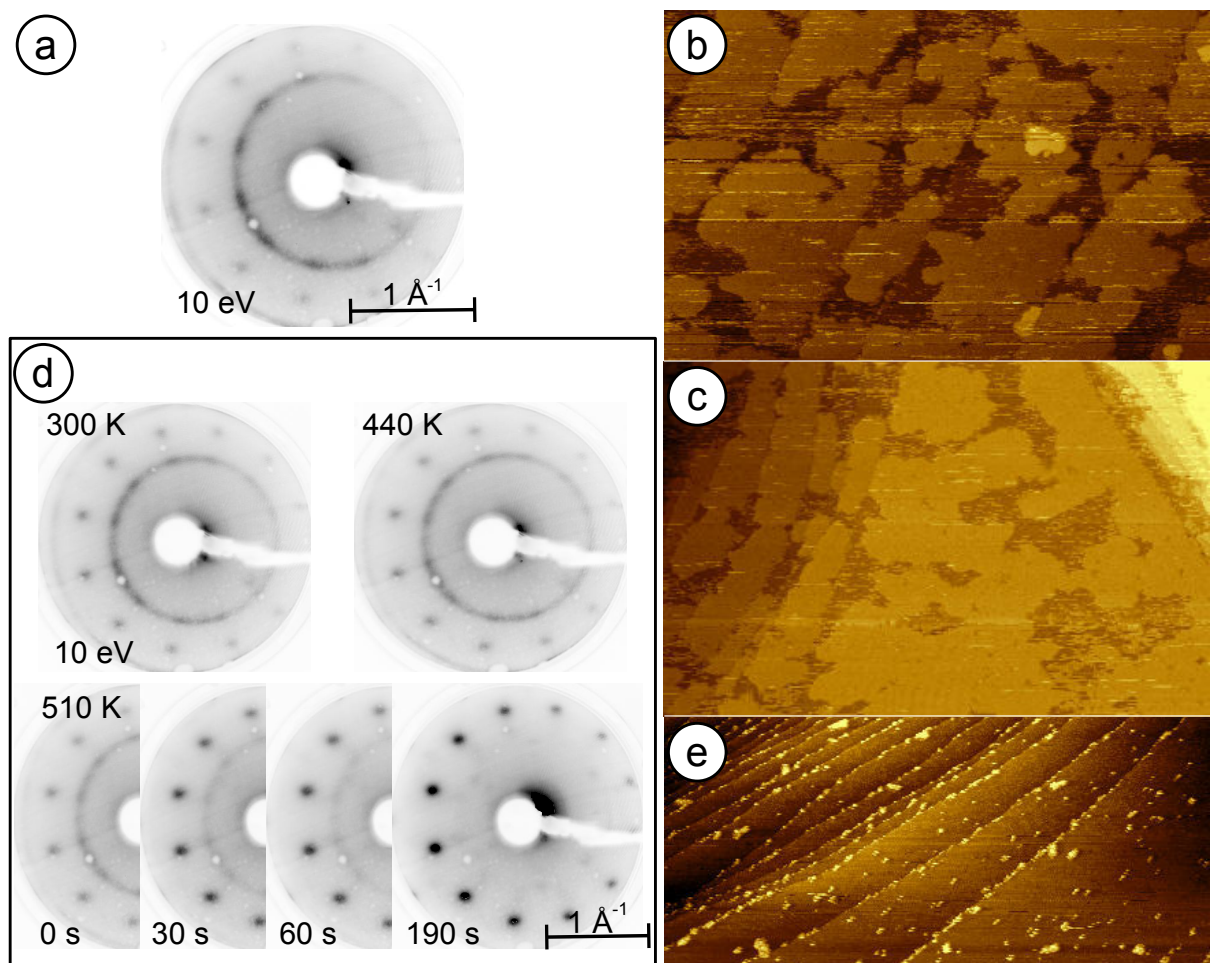
unterschiedlichen kinetischen Energien dargestellt. Neben den OQC-Reflexen ist ein innerer Ring bei 10 eV zu sehen. Dieser Ring entspricht einer inversen Länge von 0,73 Å<sup>-1</sup>. Bei höheren Energien erscheinen im LEED-Bild weitere Ringe bei 1,23, 1,46 und 1,96 Å<sup>-1</sup> (vgl. Abb. 5.4 (b) und (c)). Betrachtet man deren Längenrelation, so erhält man ein Verhältnis von 1,0 : 1,7 : 2,0 : 2,7. Diese Verhältnisse ergeben sich als Längenrelation einer idealen hexagonalen Struktur, die in Abb. 5.4 (d) dargestellt ist. Die Abstände zu den nächsten vier Nachbarn, also zur (1,0)-, (1,1)-, (0,2)- und (-1,3)-Position, stehen im Verhältnis von 1:√3:2:√7, was gerundet nahezu perfekt die experimentell bestimmten Verhältnisse für die C<sub>60</sub>-Moleküle ergibt. Aus dieser Analyse lässt sich eindeutig zeigen, dass die Moleküle hexagonal auf dem OQC wachsen. Der Nächste-Nachbarn-Abstand beträgt hierbei 9,9 Å. Die Tatsache, dass es Ringe und nicht definierte Reflexe sind, verdeutlicht eine beliebige Rotation der Inseln in Bezug zum OQC. Eine hexagonale Anordnung mit einer Gitterkonstante von ca. 10 Å ist für C<sub>60</sub> bei einer dominierenden Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu erwarten. Da diese

Ordnung nicht maßgeblich durch die Bindung zum OQC gestört wird, ist auch bei dieser Molekül-Substrat-Bindung von einer schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung auszugehen. Jedoch zeigt das LEED-Bild keinen Ring mit einheitlicher Intensität. Vielmehr treten hier Intensitätsmaxima in Richtung der intensiven OQC-Reflexe auf. In Abb. 5.4 (e) ist die Überlagerung des kreisförmigen Linienprofils des  $C_{60}$ -Rings bei  $0,73 \text{ \AA}^{-1}$  (10 eV) und des Linienprofils der OQC-Reflexe bei  $1,03 \text{ \AA}^{-1}$  (20 eV) nach Abzug des Untergrunds dargestellt. Der Untergrund wurde aus einem Kreisausschnitt minimal neben den Reflexen bestimmt. Die Abnahme des Signals bei kleinen und großen Winkeln liegt an einer Verkippung der Probe gegenüber dem LEED-Schirm und ist auch in den LEED-Bildern in Abb. 5.4 (a) bis (c) zu sehen. Die Intensitätsmaxima des  $C_{60}$ -Rings stimmen in ihrer Richtung gut mit den OQC-Reflexen überein. Somit besitzen die hexagonalen  $C_{60}$ -Inseln eine bevorzugte Ausrichtung in  $15^\circ$ -Richtung gegen das Pt(111)-Substrat und damit gegen die Kanten der OQC-Kachelung. Im Graphen der Moleküle in Abb. 5.4 (e) liegen die Maxima auf einem zusätzlichen Untergrund, der durch den isotropen Anteil entsteht. Aus dem Verhältnis des Untergrunds zu den Maxima lässt sich der in diskreten Winkeln ausgerichtete Anteil der Molekülinseln zu 37% bestimmen.

### 5.3 $C_{60}$ -Moleküle auf dem OQC bei erhöhten Temperaturen

Um die langreichweitige Ordnung der  $C_{60}$ -Moleküle zu verbessern, wurden die Molekülschichten im UHV geheizt. Abbildung 5.5 (a) zeigt das LEED-Bild einer 0,7 ML-Schicht nach dem Heizen zu 470 K für 5 min. Bei der gewählten Temperatur ist keine Veränderung der langreichweitigen Ordnung zu beobachten. Weiterhin sieht man die Ringe der hexagonalen  $C_{60}$ -Inseln und die abgeschwächten Spots der OQC-Unterlage. Auch auf den Längenskalen des STMs erscheinen die Oberflächen unverändert. Stellvertretend sind in Abb. 5.5 (b) und (c) die STM-Bilder vor und nach dem Heizen bei 470 K gegenübergestellt. In beiden Bildern bedecken irregulär berandete Inseln vergleichbarer Größe die Oberfläche. Es kommt bei diesen Temperaturen und der damit verbundenen Erhöhung der thermischen Energie der Moleküle nicht zu einer merklichen Koaleszenz benachbarter  $C_{60}$ -Inseln. Dass nur in (b) Inseln der zweiten Lage auftreten und nicht in (c) ist vermutlich auf lokale Unterschiede zurückzuführen. Es könnte ein Hinweis auf die Desorption der zweiten Lage sein, doch ist dieser nicht durch weitergehende Messungen ausreichend belegt. Eine weitere Erhöhung der Heiztemperatur einer 1 ML-Schicht  $C_{60}$  auf dem OQC auf 510 K führt zur Desorption der  $C_{60}$ -Moleküle. Abbildung 5.5 (d) zeigt eine Sequenz von LEED-Bildern, die während des Heizens aufgenommen wurden. Die ersten drei Bilder zeigen das unveränderte

Beugungsbild bis zum Erreichen von 510 K. Nach wenigen Sekunden bei dieser Temperatur beginnt der innere Ring, welcher die Ordnung der Moleküle widerspiegelt, schwächer zu werden. Nach etwa 190 Sekunden bei 510 K ist dieser Ring vollkommen verschwunden und die Reflexe des OQCs sind intensiver geworden. Sogar die sechs aus der benachbarten Brillouin-Zone zurückgefalteten Reflexe des OQCs sind wieder sichtbar [31]. STM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.5 (e)) nach dieser Messung bestätigen die Desorption der Moleküle. Lediglich kleinere Cluster auf den Terrassen bzw. vermehrt an den Stufenkanten sind zurückgeblieben.



**Abb. 5.5:** LEED-Bilder und STM-Bilder einer 0,7 ML- ((a) bis (c)) und einer 1 ML-Schicht ((d) und (e)) von C<sub>60</sub>-Molekülen nach Heizen zu unterschiedlichen Temperaturen: In (a) ist ein LEED-Bild nach dem Heizen zu 470 K dargestellt. Die dazugehörigen STM-Bilder vor und nach diesem Heizen zeigen (b) und (c) (320×500 nm<sup>2</sup>, 0,8 nA, -1,5 V). Eine Serie von LEED-Bildern bei verschiedenen Temperaturen ist in (d) gezeigt. Bei 510 K desorbieren die Moleküle mit der Zeit. Das STM-Bild nach der Desorption in (e) verdeutlicht (230×500 nm<sup>2</sup>, 0,8 nA, -1,5 V).

Die Desorption der C<sub>60</sub>-Moleküle vom OQC setzt bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ein. Von der reinen Pt(111)-Oberfläche desorbiert C<sub>60</sub> bis zu Temperaturen von 1050 K noch nicht. Aufgrund der starken kovalenten Pt-C-Bindung zerfällt

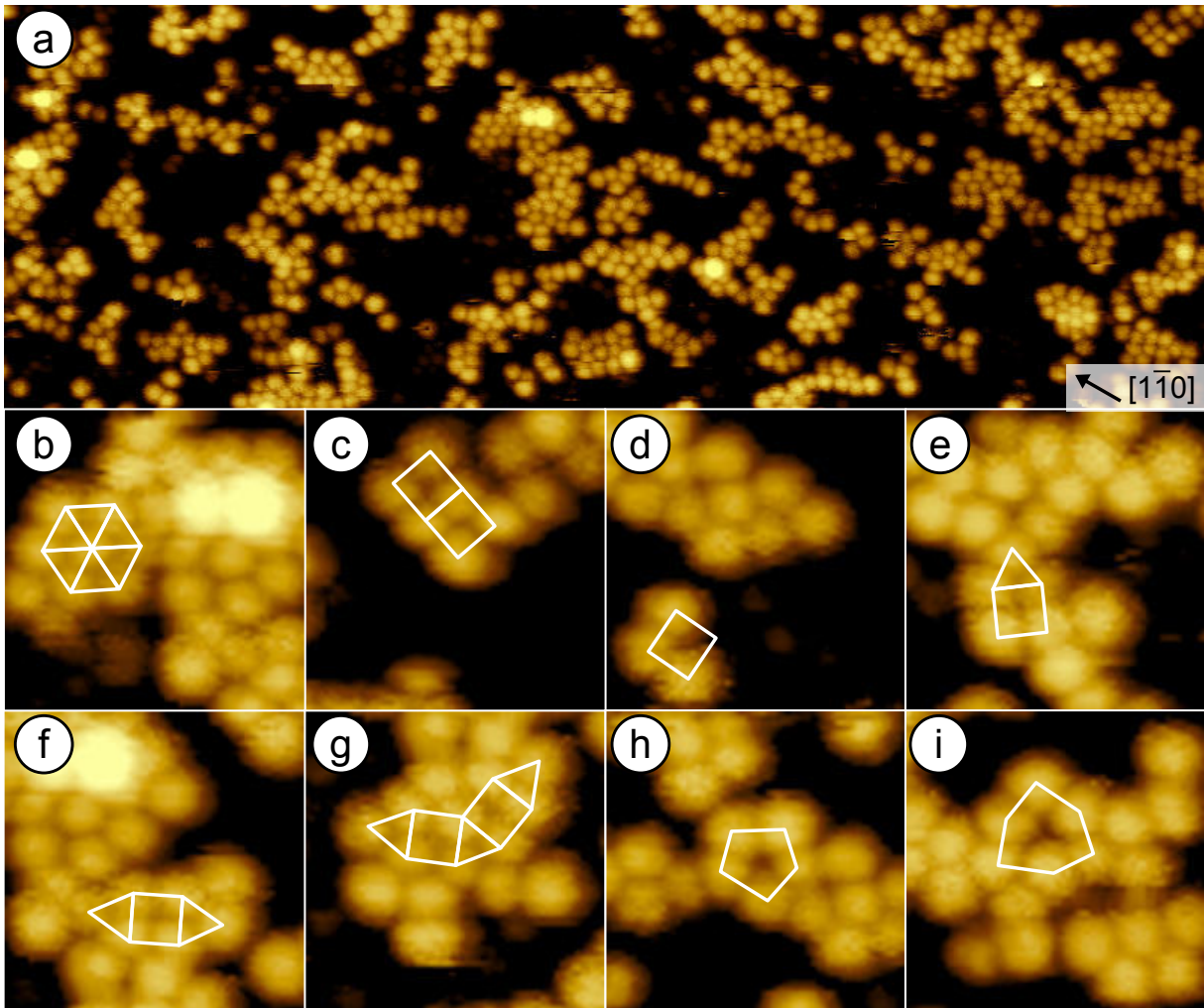
es bei diesen Temperaturen eher zu Carbiden auf der Pt-Oberfläche als zu desorbieren [117]. Auch auf den inerten Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen desorbiert eine  $C_{60}$ -Monolage bei höheren Temperaturen von 685 K bzw. 770 K [107, 111, 118]. Die hier ermittelte geringe Desorptionstemperatur bedeutet, dass die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um die Oberfläche zu verlassen, klein ist und somit eine schwache Wechselwirkung zwischen den  $C_{60}$ -Molekülen und dem OQC besteht.

## 5.4 $C_{60}$ -Moleküle auf dem OQC bei tiefen Temperaturen

Um den Einfluss der aperiodischen Oberflächenpotentiale auf die Wahl der Adsorptionsplätze des  $C_{60}$  zu erhöhen und die Mobilität der Moleküle zu minimieren, fanden weitere Experimente bei einer Temperatur von ca. 150 K statt. In Abb. 5.6 (a) ist eine STM-Aufnahme bei tiefen Temperaturen und einer Bedeckung von ca. 0,4 ML gezeigt. Der Kontrast ist so gewählt, dass nur der obere Teil der Moleküle deutlich zu erkennen ist. Dadurch erscheint die Terrasse des Substrats als strukturloser Untergrund. Die  $C_{60}$ -Moleküle sind im Bild einzeln aufgelöst. Es sind einzelne Moleküle und kleine Inseln von Gruppen mit bis zu 49 Molekülen zu finden. Die Inseln sind nicht kompakt, sondern verästelt. Bei dieser Temperatur gibt es eine hohe Dichte von Nukleationskeimen, im Gegensatz zu den Experimenten bei Raumtemperatur. Dieses Merkmal verdeutlicht die stark verringerte Mobilität der Moleküle auf dem OQC bei 150 K. Zudem gibt es bereits vereinzelt Moleküle in der zweiten Lage auf den kleinen Inseln.

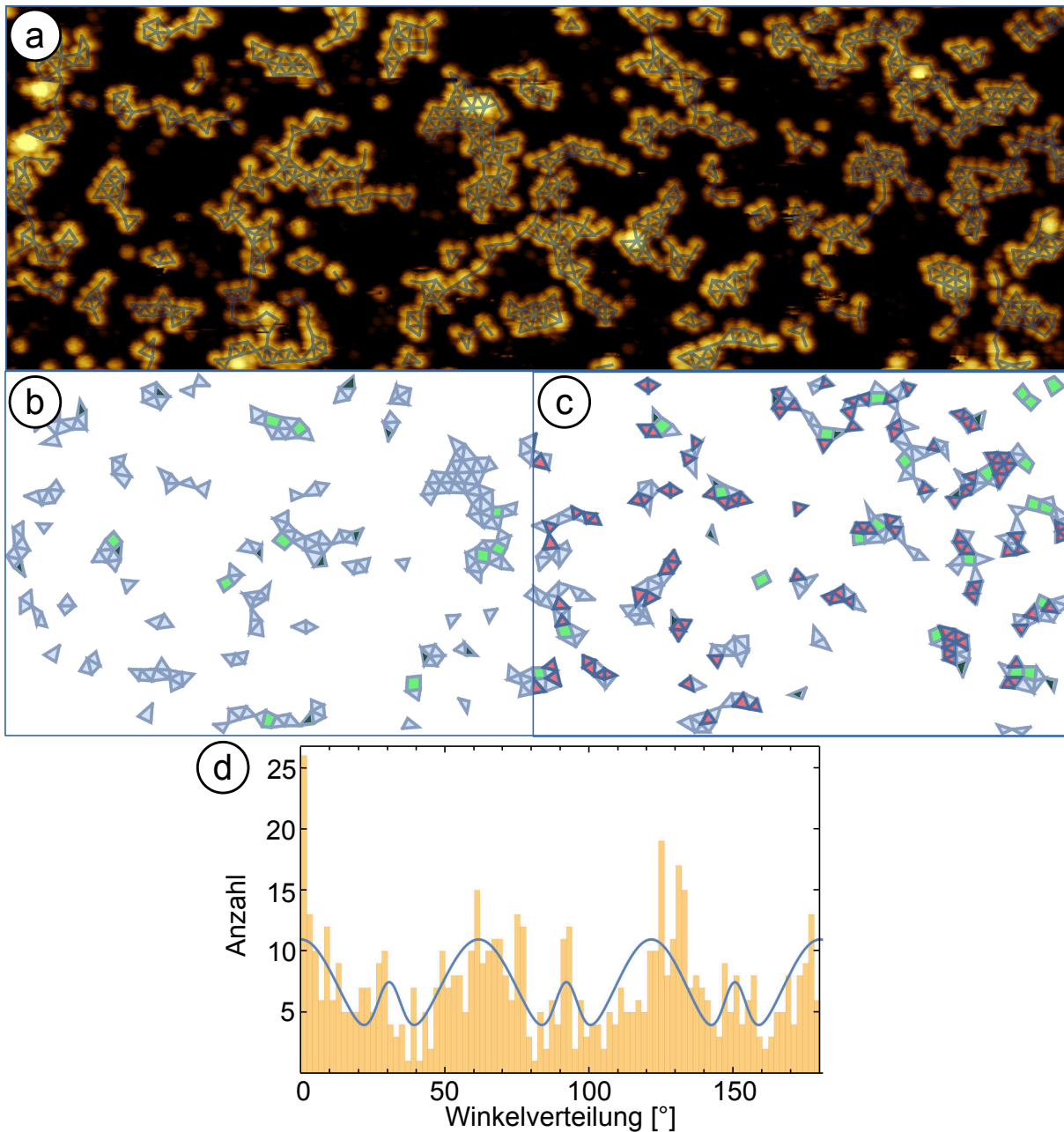
Das Besondere der Adsorption bei tiefen Temperaturen ist die Tatsache, dass die lokale Anordnung der Moleküle nicht ausschließlich hexagonal ist. Es lassen sich Kombinationen von Dreiecken (Abb. 5.6 (b)), Quadraten (Abb. 5.6 (c)) und unvollständigen Quadraten (Abb. 5.6 (d)) finden. Die unvollständigen Quadrate bestehen aus einer Anordnung von drei Molekülen, die einen  $90^\circ$ -Winkel bilden und somit einer quadratischen Struktur zugeordnet werden können. Die Dreiecke und Quadrate formen unterschiedliche Strukturen. Einfache Kombinationen aus einem Dreieck und einem Quadrat oder zwei Dreiecken mit einem Quadrat dazwischen sind in Abb. 5.6 (e) und (f) dargestellt. Aber auch komplexere Anordnungen aus drei Dreiecken und zwei Quadraten (vgl. Abb. 5.6 (g)) haben sich gebildet. Neben den Dreiecken und Quadraten gibt es auch weniger dichte Anordnungen von Molekülen, wie z.B. ein Ring aus fünf bzw. sechs Molekülen (vgl. Abb. 5.6 (h) und (i)). Alle genannten lokalen Anordnungen der Moleküle sind auch in der OQC-Kachelung zu finden, jedoch hier auf einer anderen Längenskala von ca.  $10 \text{ \AA}$ , wie zuvor aus den Raumtemperaturdaten bestimmt.

Für eine statistische Auswertung der Nachbarschaftsbeziehung der Moleküle in den Clustern wurden zunächst die Positionen aller zusammenhängender  $C_{60}$ -Moleküle mit Hilfe von Mathematica bestimmt und daraus ein Punktgitter erzeugt. Im folgenden



**Abb. 5.6:** Das STM-Bild (a) zeigt 0,4 ML C<sub>60</sub> auf dem OQC bei 150 K ( $82 \times 28 \text{ nm}^2$ , 0,66 nA, 2,5 V,  $\Delta z = 10 \text{ \AA}$ ). In den Detailbildern (b) bis (i) sind Besonderheiten der auftretenden lokalen Molekülanordnungen aus (a) hervorgehoben.

Schritt wurden alle Punkte mit den nächsten Nachbarn verbunden, wobei die Länge der Verbindungslinie eingeschränkt wurde. In Abb. 5.7 (a) sind alle Verbindungslinien zu den dichtesten nächsten Nachbarn dargestellt. Mithilfe dieser Daten können die aus benachbarten Molekülen gebildeten geometrischen Strukturen der C<sub>60</sub>-Moleküle automatisch identifiziert und analysiert werden. Abbildung 5.7 (b) zeigt alle identifizierten Dreiecke (hellblau), Quadrate (hellgrün) und unvollständigen Quadrate (dunkelgrün). Die Suchkriterien sind dabei so gewählt, dass alle Kombinationen aus drei Molekülen als Dreieck erkannt werden. Daraus werden die rechtwinkligen Dreiecke aussortiert, wenn einer der eingeschlossenen Winkel zwischen  $75^\circ$  und  $100^\circ$  beträgt. Wenn die Hypothenusen von zwei rechtwinkligen Dreiecken aufeinander fallen, wird diese Struktur als Quadrat gezählt. Falls nur ein rechtwinkliges Dreieck auftritt, fällt es in die Kategorie unvollständiges Quadrat. Durch diese Analyse können 472 Dreiecke, 33 Quadrate und 23 unvollständige Quadrate identifiziert werden. Somit sind



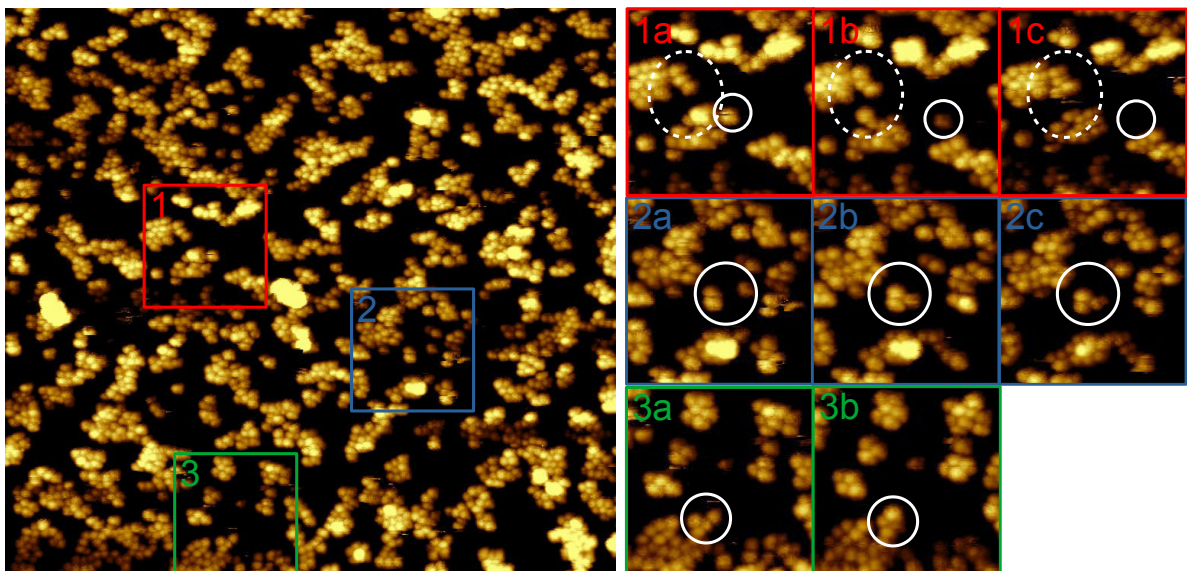
**Abb. 5.7:** Statistische Auswertung der C<sub>60</sub>-Moleküle auf dem OQC bei 150 K. In (a) ist das STM-Bild aus Abb. 5.6 überlagert mit dem Punktgitter benachbarter Moleküle mit einem Abstand kleiner als 14 nm. Alle aus dem Punktgitter bestimmten Dreiecke, Quadrate und unvollständigen Quadrate sind in (b) hellblau, hellgrün und dunkelgrün markiert. Zusätzlich sind in (c) alle gleichseitigen Dreiecke in Rot eingezeichnet. Die Richtungsanalyse der gleichseitigen Dreiecke ist in (d) dargestellt.

11% der von den C<sub>60</sub>-Molekülen gebildeten Strukturen quadratisch. Im Vergleich dazu sind in der idealen Niizeki-Gähler-Kachelung 26% der Strukturen Quadrate. Abbildung 5.7 (c) zeigt alle gefundenen gleichseitigen Dreiecke in Rot. Die Richtungsanalyse dieser Dreiecke in Abb. 5.7 (d) weist drei breite Maxima in den Richtungen 0°, 60° und 120° auf. Zudem gibt es eine erhöhte Menge an Verbindungslinien in der 30°-, 90°-



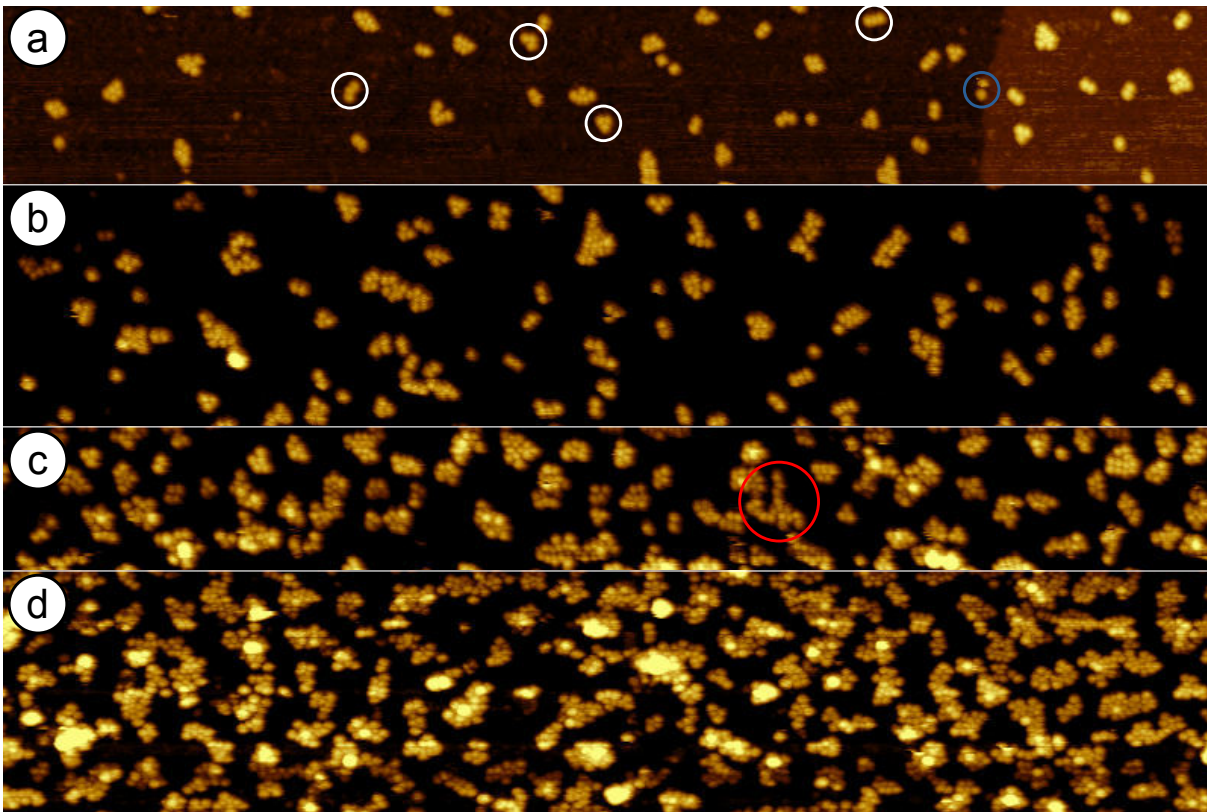
und 150°-Richtung. Die Verteilung wurde durch zwei Kurvenanpassungen mit jeweils drei Gauß-Funktionen mit einem Abstand von 60° angefitet. Die beiden Anpassungen sind um 30° zueinander verschoben. Aus der Richtungsverteilung lässt sich eine klare Präferenz für die Ausrichtung der gleichseitigen Dreiecke in Richtung der OQC-Schicht ablesen.

Durch die Reduzierung der thermischen Energie der Moleküle ist eine Bewegung von ganzen Molekülclustern nicht mehr möglich. In diesem Temperaturbereich kann lediglich die Mobilität einzelner Moleküle beobachtet werden. In Abb. 5.8 sind drei Beispiele der Moleküldiffusion gezeigt. Während die meisten Moleküle an ihren Adsorptionsplatz gebunden bleiben, gibt es wenige die diffundieren. Die Detailbilder in Abb. 5.8 sind mit zeitlichem Versatz aufgenommene Bilder von der gleichen Stelle der Oberfläche. Zwischen dem ersten und zweiten Detailbild liegen ca. 30 Minuten und zwischen dem ersten und dritten ca. 3 Stunden. Im ersten Beispiel desorbiert ein Molekül von einem Bild zum darauffolgenden Bild von einer Insel (vgl. Abb. 5.8 (1a) und (1b) weiß markiert). Nach weiteren zwei Stunden ist dieses Molekül zu einem undefinierten Adsorptionsplatz weiter diffundiert (vgl. Abb. 5.8 (1c)). Des Weiteren diffundiert ein Molekül von einem Adsorptionsplatz auf einer Molekülinsel an die Kante der darunter liegenden Insel. Im weiteren zeitlichen Verlauf diffundiert dieses Molekül wiederum zu einer anderen nahegelegenen Insel und adsorbiert dort (vgl. Abb. 5.8 (1a) bis (1c), gestrichelter Bereich).



**Abb. 5.8:** STM-Bilder einer 0,4 ML-Schicht C<sub>60</sub> auf dem OQC bei 150 K, die die Mobilität einzelner C<sub>60</sub>-Moleküle zeigen. Auf der linken Seite sind drei interessante Bereiche im Übersichtsbild markiert, die auf der rechten Seite detaillierter betrachtet werden (100×93 nm<sup>2</sup>, 2,5 V, 0,66 nA). Die mit (a) beschrifteten Bilder sind aus dem linken Bild entnommen. (b) zeigt die gleiche Stelle nach 30 min und (c) nach etwa 3 Stunden. In Weiß sind diffundierende Moleküle markiert.

Das zweite Beispiel zeigt genau das Gegenteil. Hier adsorbiert ein zunächst einzelnes Molekül an einer Insel und verbleibt während der weiteren Messungen an diesem Platz (vgl. Abb. 5.8 (2a) bis (2c)). Des Weiteren tritt auch Kantendiffusion auf. Dies kann im dritten Beispiel beobachtet werden (vgl. Abb. 5.6 (3a) und (3b)). Hier wechselt ein Molekül geringfügig seinen Platz am Rand einer Insel, bleibt dabei aber an der Insel gebunden.

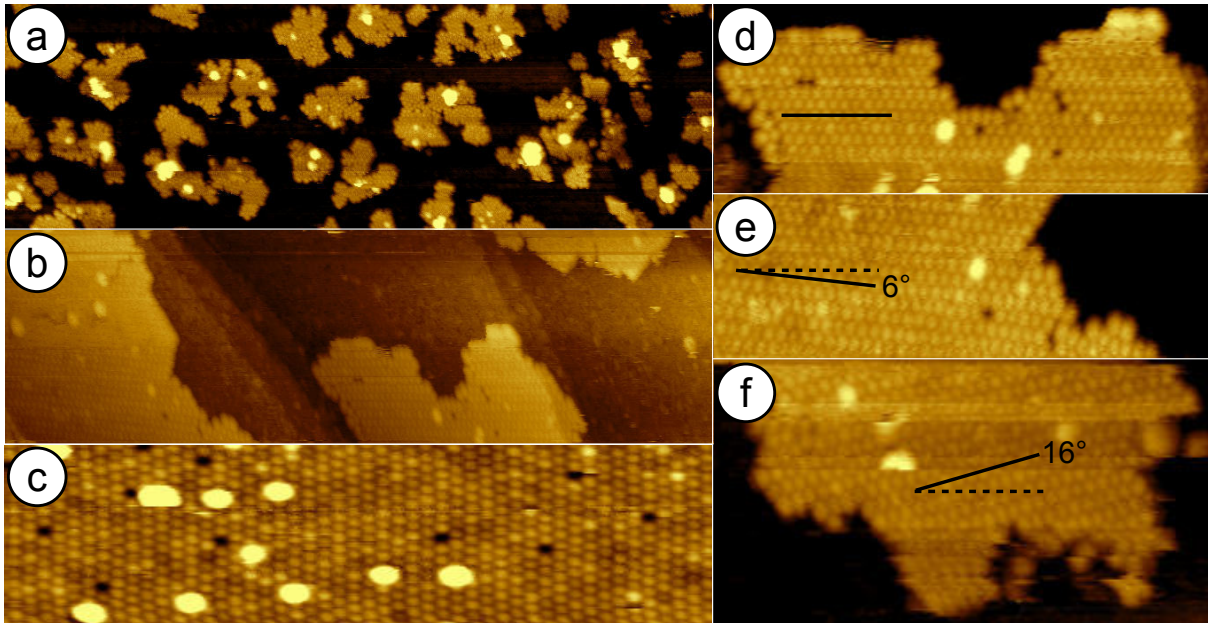


**Abb. 5.9:** STM-Bilder verschiedener  $C_{60}$ -Bedeckungen auf dem OQC bei 150 K. Bei einer Bedeckung von 0,06 ML  $C_{60}$  sind verschieden angeordnete Cluster aus drei Molekülen weiß markiert. Zwei Moleküle (blau) sind an der Stufenkante adsorbiert ( $250 \times 37 \text{ nm}^2$ , 0,42 V, 0,03 nA). Das STM-Bild in (b) zeigt eine 0,14 ML Molekülbedeckung ( $200 \times 40 \text{ nm}^2$ , 2,46 V, 0,05 nA). Bei einer Bedeckung von 0,34 ML (c) ist ein besonders verästelter Cluster in Rot hervorgehoben ( $200 \times 24 \text{ nm}^2$ , 2,46 V, 0,05 nA). Bereits bei einer Bedeckung von 0,5 ML (d) gibt es Moleküle in der zweiten Lage ( $200 \times 42 \text{ nm}^2$ , 2,46 V, 0,08 nA).

In weiteren Experimenten wurde die Bedeckung der  $C_{60}$ -Moleküle schrittweise erhöht. Abbildung 5.9 zeigt STM-Bilder bei vier verschiedenen Bedeckungen. Die geringste Bedeckung von 0,06 ML  $C_{60}$  ist in Abb. 5.9 (a) dargestellt. Hier adsorbieren die Moleküle einzeln bis hin zu Clustern aus sechs Molekülen, gleichmäßig verteilt auf der OQC-Oberfläche. Dabei kann die lokale Anordnung sehr unterschiedlich sein. Am Beispiel von Clustern aus drei Molekülen lässt sich dies verdeutlichen. Vier verschiedene solcher Cluster sind in Abb. 5.9 (a) weiß markiert. Hier sind die drei Moleküle entweder in einer Geraden oder einer leicht gebogenen Reihe angeordnet. Sie können

aber auch ein gleichseitiges oder rechtwinkliges Dreieck bilden. In Blau sind zwei einzelne Moleküle markiert, die an der Stufenkante adsorbiert sind. Im Vergleich zu den Raumtemperaturexperimenten befinden sich jedoch nur vereinzelt Moleküle an den Stufenkanten und die Inselbildung beginnt nicht vermehrt an diesen. Bei einer Erhöhung der Bedeckung zu 0,14 ML (Abb. 5.9 (b)) nimmt die Größe einiger Cluster zu und es können Cluster mit mehr als zehn Molekülen identifiziert werden. Jedoch sind auch noch einzelne Moleküle und Cluster aus zwei Molekülen sichtbar. Im dritten Beispiel mit 0,34 ML C<sub>60</sub> (Abb. 5.9 (c)) ist ein besonders interessanter Cluster rot eingekreist. Dieser Cluster ist nicht wie die meisten anderen dicht gepackt, sondern aus verschiedenen Molekülreihen aufgebaut. Dies ist eine untypische Anordnung von C<sub>60</sub>-Molekülen, die eine hexagonale Anordnung bevorzugen, und veranschaulicht das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem OQC. Bei dieser Bedeckung sind bereits vereinzelt Moleküle in der zweiten Lage vorhanden. Diese Moleküle in der zweiten Lage nehmen mit der Zunahme der Bedeckung weiter zu. Wie in Abb. 5.9 (d) zu sehen, befinden sich bei einer Bedeckung von 0,5 ML bereits 12% der Moleküle in der zweiten Lage. Bei weiterer Erhöhung der Bedeckung (hier nicht dargestellt) konnte sowohl eine vergrößerte Ausdehnung der Cluster in der ersten Lage beobachtet werden als auch die Zunahme der Anzahl der Moleküle in der zweiten Lage. Durch die Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Molekülen konnten hier jedoch keine einzelnen Moleküle im STM-Bild aufgelöst werden.

Des Weiteren wurde die lokale Anordnung der Moleküle bei zwei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 150 K und Raumtemperatur untersucht. In Abb. 5.10 (a) und (b) sind zwei STM-Bilder von verschiedenen Depositionen bei diesen Temperaturen zu sehen. Abbildung 5.10 (a) zeigt die lokale Anordnung bei tieferen Temperaturen als in (b). Dies ist an der Anzahl und Größe der Molekülinseln zu erkennen. In Abb. 5.10 (a) sind bei einer Bedeckung von 0,42 ML die Molekülcluster bereits sehr viel ausgedehnter als bei 150 K. Jedoch gibt es weiterhin eine größere Anzahl von Inseln, und auch Moleküle in der zweiten Lage sind zu finden. In Abb. 5.10 (b) sind bereits, wie auch bei Raumtemperatur, wenige ausgedehnte Inseln zu erkennen. Eine Detailaufnahme einer Insel mit hexagonaler Anordnung ist in Abb. 5.10 (c) dargestellt. Es sind Einzelmoleküldefekte sichtbar und auch einzelne Moleküle auf der Insel. Die Admoleküle adsorbieren dabei immer on-top auf einer der Molekülreihen der darunterliegenden Insel. Jedoch ist ein on-top-Platz eines C<sub>60</sub> auf einer C<sub>60</sub>-Insel sehr unwahrscheinlich, da in Fullerenen (C<sub>60</sub>-Festkörper) bei Raumtemperatur eine fcc-Struktur vorliegt [119]. Es ist eher davon auszugehen, dass es auf einem der zuvor genannten Defekte in der Insel adsorbiert. Weiterhin zeigt dieses Bild, dass sich die Moleküle bei dieser Temperatur drehen und keine bestimmte Molekülorientierung vorliegt. Bei der Adsorption mit einer bestimmten stabilen Orientierung der Moleküle zum Substrat sollten bei der



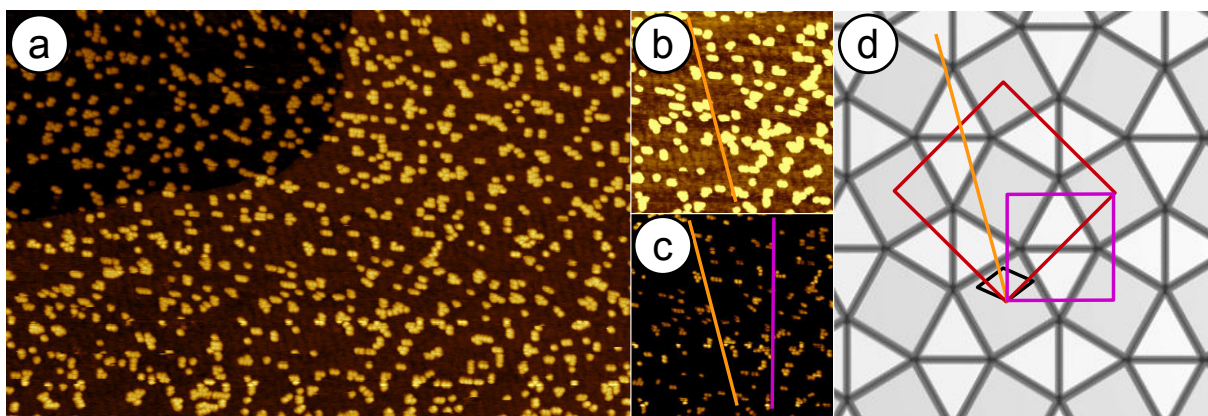
**Abb. 5.10:** STM-Bilder der lokalen Anordnung von  $C_{60}$  auf dem OQC bei zwei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 150 K und Raumtemperatur. In (a) ist das STM-Bild bei einer geringeren Temperatur als der in (b) bis (f) gezeigt ((a):  $200 \times 65 \text{ nm}^2$ , 2,46 V, 0,04 nA und (b):  $150 \times 50 \text{ nm}^2$ , 2,36 V, 0,06 nA). Der Ausschnitt in (c) zeigt eine Detailaufnahme einer Molekülinsel aus (b) ( $15 \times 20 \text{ nm}^2$ , 2,36 V, 0,06 nA). Die Detailaufnahmen (d) bis (f) zeigen unterschiedlich rotierte Molekülinseln ((d):  $60 \times 30 \text{ nm}^2$ , 2,36 V, 0,06 nA, (e):  $18 \times 49 \text{ nm}^2$ , 2,36 V, 0,06 nA und (f):  $42 \times 34 \text{ nm}^2$ , 2,36 V, 0,06 nA).

gewählten positiven Tunnelspannung (2,36 V) die unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) sichtbar sein [120]. Hier sind jedoch keine bestimmten Orbitale zu sehen. Durch die freie Rotation erscheinen die Moleküle als homogene Kugeln. Bei  $C_{60}$ -Monolagen auf rekonstruierten Metalloberflächen adsorbiert das Molekül meist mit einem Pentagon in Richtung des Substrats [121–124]. Auf einer dünnen TiO-Schicht hingegen nehmen die  $C_{60}$ -Moleküle bei 77 K unterschiedliche Orientierungen an [120]. Bei der Analyse der Rotation der Inseln in Bezug zum Substrat findet man unterschiedliche Winkel. In Abb. 5.10 (d) bis (f) sind drei Beispiele für verschieden rotierte Inseln gezeigt. Die auftretenden Winkel von  $0^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $16^\circ$  spiegeln eine willkürliche Rotation wider. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem erhaltenden Beugungsbild bei Raumtemperatur, bei dem ein Ring zu sehen ist.

## 5.5 $C_{60}$ -Moleküle auf der $\sigma$ -Phase bei tiefen Temperaturen

Um einen Anhaltspunkt für die relative Lage der  $C_{60}$ -Moleküle in Bezug zur der Kachelung des OQCs zu erhalten, wurde die Adsorption von  $C_{60}$  auf der Quadrat-Dreieck-Kachelung der  $\sigma$ -Phase bei 150 K ebenfalls untersucht. Diese Oberfläche ist

durch ihre Periodizität mit einer Einheitszelle von  $12,9 \times 13,1 \text{ \AA}^2$ , die zwei Quadrate und vier Dreiecke enthält, deutlich einfacher als der OQC (siehe Kap. 2.3.2). In Abb. 5.11 (a) ist ein STM-Bild von 0,22 ML C<sub>60</sub> auf dem fast quadratischen Gitter der  $\sigma$ -Phase gezeigt. Wie auch auf dem OQC bilden sich viele kleine Cluster mit unterschiedlich vielen Molekülen, und auch einzelne Moleküle sind zu finden. Es sind zwei Terrassen abgebildet, auf denen die C<sub>60</sub>-Moleküle bevorzugt in Reihen von zwei bis vier Molekülen in bestimmten Richtungen adsorbieren. Auf der oberen Terrasse ist eine Höhenvariation zu erkennen. Diese spiegelt die Moiré-Struktur der  $\sigma$ -Phase wider [85]. In den Detailabbildungen 5.11 (b) und (c) sind Ausschnitte des in (a) gezeigten STM-Bildes mit zwei verschiedenen Kontrasten dargestellt. Hiermit lässt sich die Ausrichtung zwischen den Molekülreihen und der Moiré-Struktur der  $\sigma$ -Phase identifizieren. In Abb. 5.11 (b) beschreibt die orange Linie die Richtung des Moirés. Der Winkel zwischen dieser Linie und der in Abb. 5.11 (c) bestimmten violetten Linie für die Vorzugsrichtung der Molekülreihen beträgt ca.  $15^\circ$ . Das Moiré ist um  $30^\circ$  gegen die Einheitszelle des Approximanten gedreht [85]. Daraus folgt weiter, dass der Winkel zwischen den Molekülreihen und der Einheitszelle  $45^\circ$  oder  $75^\circ$  beträgt. Im Weiteren wird von einem  $45^\circ$  Winkel ausgegangen. In Abb. 5.11 (d) sind die Zusammenhänge der einzelnen Materialien für ein besseres Verständnis noch einmal verdeutlicht. In Grau ist die Einheitszelle des Pt-Substrats dargestellt. Diese ist um  $8^\circ$  gegen die Einheitszelle der  $\sigma$ -Phase (rot) gedreht [85]. Die Richtung der Moiréstreifen (orange) ist wiederum um  $30^\circ$  gegen die Einheitszelle rotiert [85]. Die violette Zelle beschreibt die Orientierung der Moleküle, die um ca.  $15^\circ$  gegen die Moiréstreifen gedreht ist.



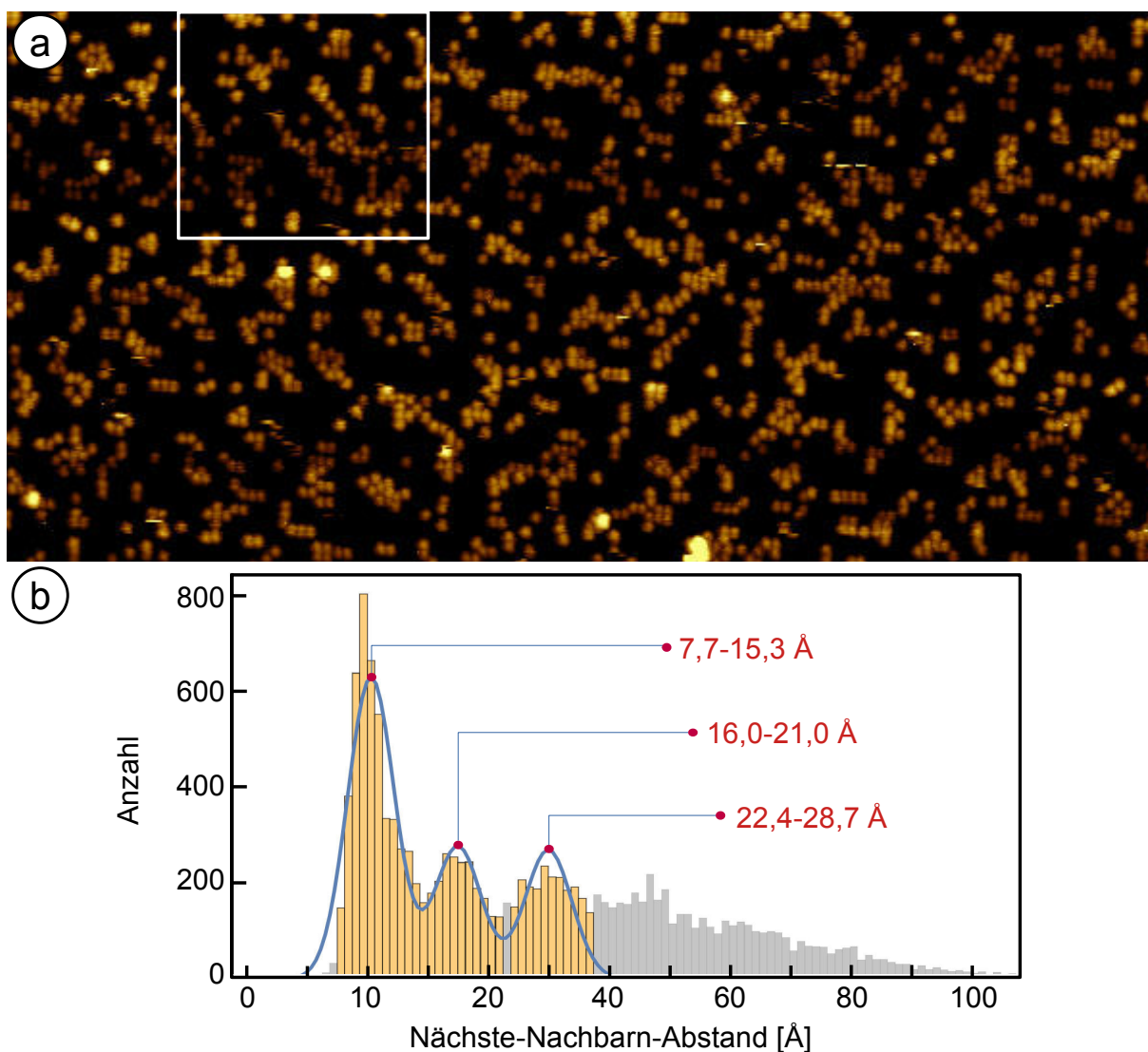
**Abb. 5.11:** Die STM-Aufnahme (a) zeigt 0,22 ML C<sub>60</sub> auf der  $\sigma$ -Phase bei 150 K ( $156 \times 125 \text{ nm}^2$ , 2,56 V, 0,1 nA). In (b) und (c) sind Ausschnitte aus (a) mit unterschiedlichem Kontrast zur Bestimmung der Rotation der Molekülreihen gegen die Streifen des Moirés der  $\sigma$ -Phase dargestellt ( $66 \times 66 \text{ nm}^2$ , 2,56 V, 0,1 nA). Der Zusammenhang der Rotationen und der verschiedenen Strukturen ist in (d) ersichtlich. In Grau ist die Einheitszelle vom Pt(111)-Substrat eingezeichnet. In Rot ist die Einheitszelle der  $\sigma$ -Phase verdeutlicht. Die Richtung des Moirés ist in Orange markiert. Die violette Zelle zeigt die Orientierung der Molekülreihen.

In einer STM-Aufnahme mit einer Bedeckung von 0,4 ML C<sub>60</sub> (Abb. 5.12 (a)) lassen sich die Vorzugsorientierungen der Molekülreihen noch deutlicher erkennen. Diese befinden sich in der Horizontalen und der Vertikalen des Bildes und werden im Folgenden als 0°- und 90°-Richtungen bezeichnet. Die nahezu quadratische Unterlage scheint die Adsorptionsplätze der Moleküle zu bestimmen. Der Einheitsvektor der Unterlage ist hier in 45°-Richtung zu finden. Für die statistische Analyse der Längenverteilung der C<sub>60</sub>-Molekülpaare in diesem STM-Bild wurden die Molekülpositionen mittels Mathematica bestimmt. Abbildung 5.12 (b) zeigt ein Histogramm aller auftretenden Nächste-Nachbarn-Abstände. Für kleinere Abstände sind drei diskrete Maxima zu finden. Für größere Abstände wird die Verteilung unspezifisch. Die drei ersten Maxima können durch Längenbereiche von 7,7 bis 15,3 Å, 16,0 bis 21,0 Å und 22,4 bis 28,7 Å beschrieben werden. Dabei wurde die Position des ersten Maxima, wie später noch einmal erläutert, auf eine Länge von 9,9 Å festgelegt, die aus den Raumtemperaturdaten bekannt ist. Innerhalb der einzelnen Längenbereiche (Klassen) wurden die Winkelverteilungen analysiert, d.h. die Orientierung jedes einzelnen Paares mit einem bestimmten Abstand zu einander bzgl. der Horizontalen des STM-Bildes.

In Abb. 5.13 sind die Winkelverteilungen für die Klassen um die ersten drei Maxima dargestellt und in den Ausschnitten des STM-Bildes (b), (d) und (f) die zu diesen Abstandsklassen gehörigen Molekülpaare eingezeichnet. Für die erste Klasse (7,7 bis 15,3 Å) ergeben sich zwei scharfe Maxima bei 0° und 90° und zwei breite Maxima bei ca. 40° und 130°. Diese verschieden breiten Häufungen lassen sich auf unterschiedliche Abstände innerhalb dieser Klasse zurückführen. Dazu zeigt Abb. 5.14 (a) die zu den Paaren unter ca. 90° zugehörige Verteilung der Nächste-Nachbarn-Abstände. Die Mehrheit der Paare besitzt einen Abstand von 9,9 Å. Die Breite der Verteilung beträgt ca. 2,5 Å. Dies ist fast identisch für die Moleküle bei 0°- bzw. 180°-Orientierung wie in Abb. 5.14 (b) zu sehen. Die Moleküle mit einer Orientierung von ca. 130° sind dagegen 12,8 Å von einander entfernt (siehe Abb. 5.14 (c)) was eine Zunahme des Abstandes um das 1,3-fache entspricht.

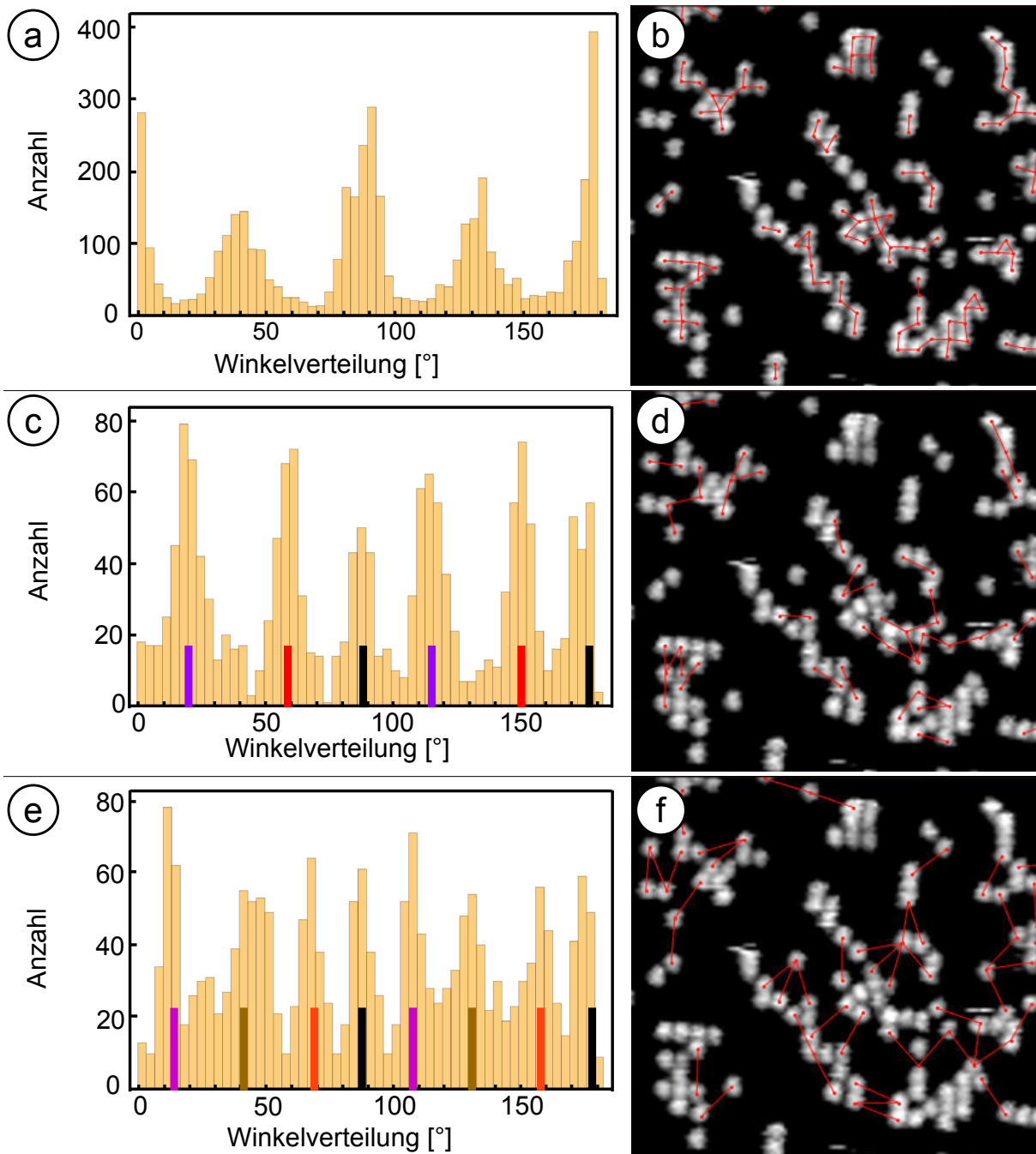
Die Analyse der zweiten Klasse weist sechs Maxima auf. Erneut sind Maxima bei 0° und 90° zu erkennen. Zusätzlich zu diesen sind hier noch jeweils ein Maximum bei ±30° gegen 0° und 90° vorhanden. Für die dritte Klasse sind acht Maxima zu identifizieren. Neben den Maxima bei 0° und 90° treten weitere bei ±20° und bei ±45° gegen 0° und 90° auf. Alle auftretenden Winkel- und Abstandswerte der verschiedenen Klassen sind in Tab. 5.1 noch einmal aufgelistet.

Aus dieser Analyse geht hervor, dass C<sub>60</sub>-Paare mit diskreten Abständen in sehr speziellen Richtungen orientiert sind. Das dichteste Gitter mit gleichen Adsorptionsplätzen bei der σ-Phase, das zur Größenordnung des Van-der-Waals-Durchmessers der Moleküle passt, bilden die Mittelpunkte der Quadrate mit einem Abstand von 9,2 Å.



**Abb. 5.12:** In (a) ist eine STM-Aufnahme von 0,4 ML C<sub>60</sub> auf der  $\sigma$ -Phase bei 150 K dargestellt. In Weiß markiert ist ein Ausschnitt, der in Abb. 5.13 detailliert betrachtet wird ( $117 \times 55$  nm<sup>2</sup>, 2,6 V, 0,8 nA,  $\Delta z = 10$  Å). Die statistische Analyse der Längenverteilung der C<sub>60</sub>-Molekülpaare ist in (b) gezeigt. In Gelb hinterlegt sind die drei diskreten Maxima bei kleinen Abständen mit den gewählten Klassenbreiten.

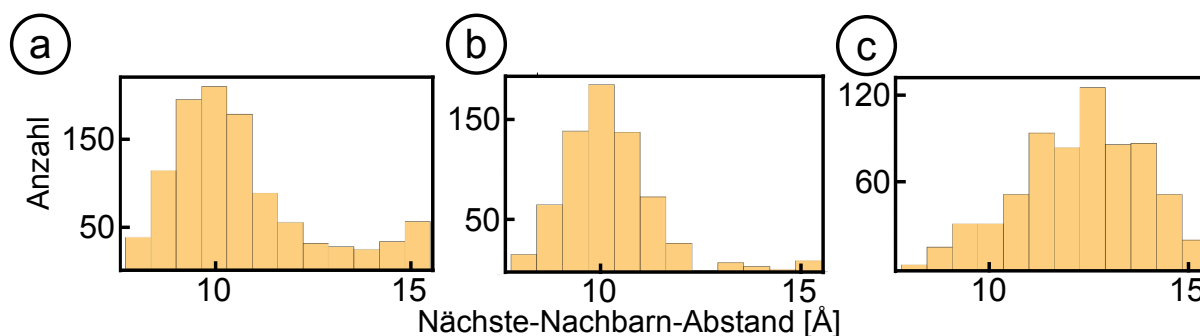
In Abb. 5.15 sind die sieben kürzesten Paarlängen für diesen Adsorptionsplatz aufgetragen. Man sieht, dass sich diskrete Winkel zu der hier in grün eingezeichneten Einheitszelle ergeben. Der kürzeste Abstand ist um  $45^\circ$  gegen die Einheitszelle gedreht. Der zweit-kürzeste Abstand ist entlang des Einheitsvektors. Die Zusammenfassung aller Abstände und zugehörigen Winkel sind in Tab. 5.1 gezeigt. Hier sind diese zudem mit den experimentell aus Abb. 5.12 und Abb. 5.13 bestimmten Längen und Orientierungen gegenübergestellt. Die kleinste Länge ist sowohl theoretisch als auch experimentell bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  zu sehen. Die Abweichung bei der kleinsten Länge beruht auf der Tatsache, dass die C<sub>60</sub>-Moleküle aufgrund ihres Van-der-Waals-Durchmessers von



**Abb. 5.13:** Analyse der Winkelverteilungen von unterschiedlichen Molekülpaarabständen aus dem STM-Bild aus Abb. 5.12. Die Darstellungen (a) und (b) gehören zu der ersten Klasse (7,7 bis 15,3 Å), (c) und (d) zu der zweiten (16,0 bis 22,0 Å) und (e) und (f) zu der dritten (22,4 bis 28,7 Å). Die farbigen Markierungen sind in Abb. 5.15 näher erläutert. Die Ausschnitte des STM-Bildes (b), (d) und (f) aus Abb. 5.12 (a) zeigen die in den verschiedenen Klassen betrachteten Paare (30×27 nm<sup>2</sup>, 2,6 V, 0,8 nA).

10 Å nicht dichter adsorbieren können. Eine Länge von 12,8 Å ist experimentell für die Richtung entlang des Einheitsvektors des Approximanten bestimmt worden. Dieser Abstand bestätigt durch die Übereinstimmung mit dem  $\sqrt{2}$ -Abstand, der entlang der Einheitsvektoren verläuft, dass die Annahme des ersten Maximums der Vertei-





**Abb. 5.14:** Längenverteilung zwischen den Molekülpaaren aus Abb. 5.12 (a) innerhalb der ersten Klasse für verschiedene Winkel. In (a) ist der Winkelbereich von  $80^\circ$  bis  $100^\circ$ , in (b) von  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  und in (c) von  $120^\circ$  bis  $140^\circ$  gezeigt.

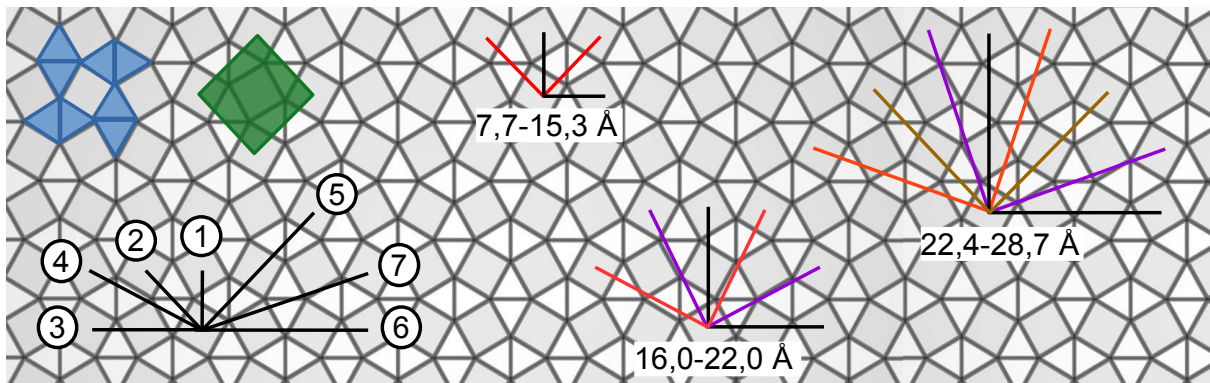
lung aus Abb. 5.12 bei  $9,9 \text{ \AA}$  stimmt. Generell ist eine gute Übereinstimmung zwischen den auftretenden Längen und Orientierungen der idealen und der gemessenen Werte zu vermerken. Dies spricht für einen bevorzugten Adsorptionsplatz im Mittelpunkt der Quadrate. In Abb. 5.15 sind die auftretenden Winkel für die drei Klassen in Zusammenhang mit der Approximanten-Kachelung gebracht worden. Die Tatsache, dass sich keine ausgedehnten Inseln bilden, lässt sich mit der Fehlanpassung zwischen dem Van-der-Waals-Durchmesser der Moleküle und den Längen zwischen den Quadraten erklären. Die beiden Gitter laufen bereits nach wenigen Einheiten auseinander, sodass keine weiteren Moleküle mehr auf diesen Plätzen adsorbieren können. Dies verhindert die Anordnung in einer dichten Packung mit kurzem Abstand.

**Tabelle 5.1:** Zusammenstellung der theoretisch und experimentell auftretenden Längen und Orientierungen der C<sub>60</sub>-Paare für den Adsorptionsplatz im Mittelpunkt eines Quadrates.

	theoretische Länge [Å]	theoretisch Orientierung [°]	gemessene Länge [Å]	gemessene Orientierung [°]
1	9,2	0; 90	9,9	0; 90
2	13,0	45; 135	12,8	40; 130
3	18,4	0; 90	16,0-21,0	0; 90
4	20,6	26,6; 63,4; 116,6; 153,4		20; 60; 115; 150
5	26,0	45; 135		40; 130
6	27,6	0; 90	22,4-28,7	90; 175
7	29,1	18,4; 71,6; 108,4; 161,6		15; 70; 110; 160

Eine scheinbare Alternative ist die Verschiebung aus den Quadratmitten auf die Mittelpunkte der aus zwei Dreiecken gebildeten Rhomben. Diese Rhomben sind in Abb. 5.15 blau eingezeichnet. Aus [85] ist jedoch bekannt, dass die Rhomben eine unterschiedliche atomare Dekoration besitzen. Bei der einen Art von Rhomben befindet sich ein Ba-Atom im Zentrum, während bei der anderen Art die Kanten der Rhomben durch Ba-Atome dekoriert werden. Damit stellen sie inäquivalente Adsorptions-

plätze dar. Aufgrund dieser Unterschiede scheint es eher unwahrscheinlich, dass die Rhomben als Adsorptionsplätze gleicher Präferenz dienen. Vielmehr wäre in diesem Fall eine Verdoppelung der Periodizität zu erwarten. Auch eine Adsorption auf den Ti-Atomen kann hier ausgeschlossen werden. Mit einem Abstand von  $6,7 \text{ \AA}$  zwischen zwei benachbarten Ti-Atomen ist eine vollständige Bedeckung aller Ti-Atome nicht realisierbar. Der Übernächste-Nachbarn-Abstand zwischen den Ti-Atomen ist bereits größer als  $11 \text{ \AA}$  und bei einer Dekoration ausschließlich dieser können keine quadratischen Strukturen gebildet werden.

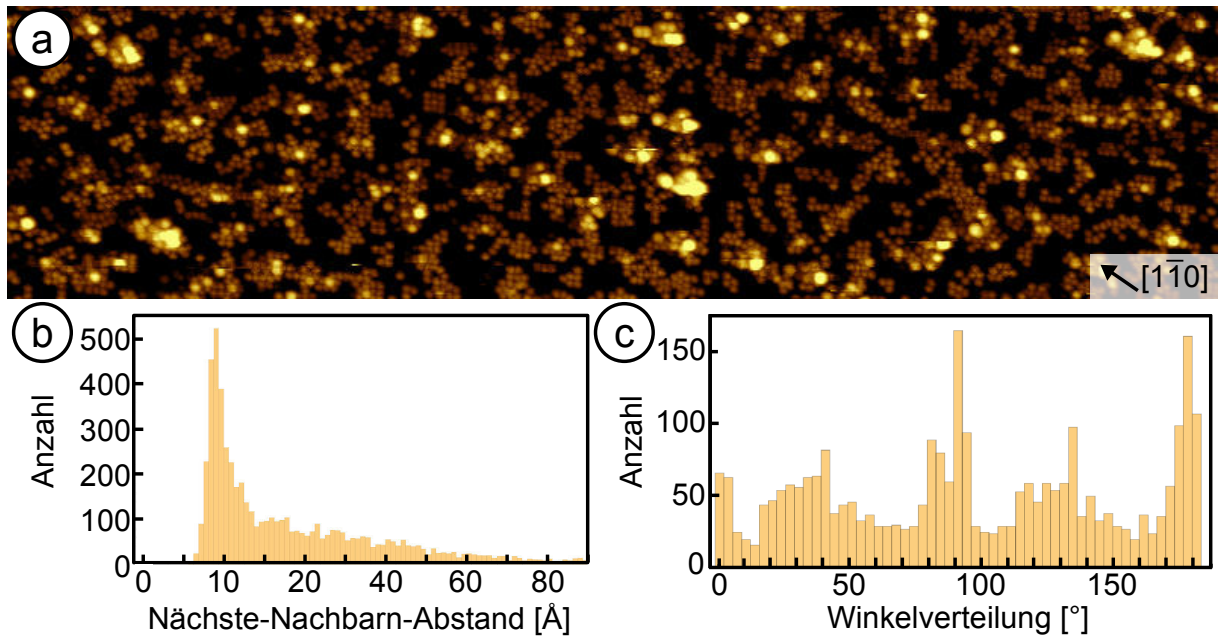


**Abb. 5.15:** Schematische Veranschaulichung der auftretenden Orientierungen der  $C_{60}$ -Molekülpaare auf der  $\sigma$ -Phase. In Grün ist die Einheitszelle der  $\sigma$ -Phase eingezeichnet und in Blau die im Text beschriebenen aus zwei Dreiecken aufgebauten Rhomben. Die eingezeichneten sieben Abstände verdeutlichen die Orientierung und Längen der sieben nächsten Abstände benachbarter Quadrate. Im rechten Teil sind die drei Klassen mit den auftretenden Orientierungen dargestellt.

Bei einer Erhöhung der Bedeckung der Moleküle auf der  $\sigma$ -Phase beginnt das dreidimensionale Wachstum ähnlich wie auf dem OQC, bevor die erste Monolage geschlossen ist. In Abb. 5.16 (a) ist ein STM-Bild mit  $0,6 \text{ ML } C_{60}$  auf der  $\sigma$ -Phase gezeigt. Die Größe der Molekülinseln hat zugenommen, jedoch gibt es keinen geschlossenen Film. Während  $87\%$  der Moleküle sich in der ersten Lage befinden, adsorbieren bereits  $13\%$  in der zweiten Lage. Die Analyse der Längenverteilung der  $C_{60}$ -Paare weist in diesem Fall nur ein diskretes Maxima bei ca.  $10 \text{ \AA}$  auf (vgl. Abb. 5.16 (b)). Das Fehlen von weiteren Maxima bei größeren Längen verdeutlicht die nicht vorhandene langreichweitige Kohärenz der Molekülanordnung. Bei der Betrachtung der Winkelverteilung des Maximas um  $7,7$  bis  $15,3 \text{ \AA}$  erhält man eine ähnliche Verteilung wie bei  $0,4 \text{ ML}$  mit gleichen Peaks. Hier ist jedoch der Untergrund stark erhöht.

## 5.6 Abschlussdiskussion

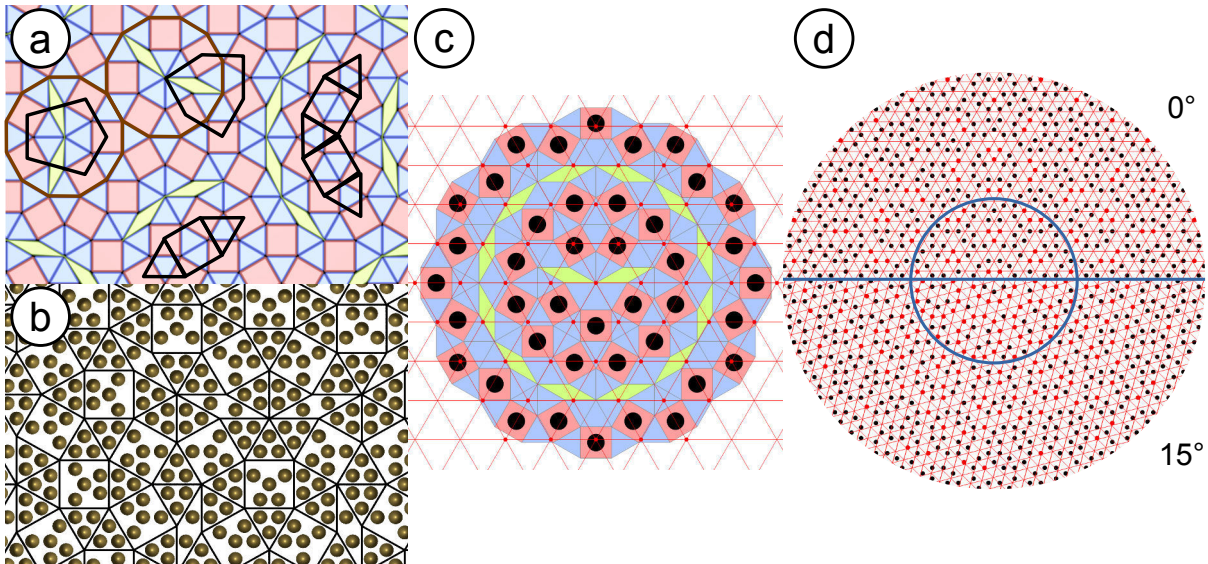
Die Adsorptionsexperimente auf der  $\sigma$ -Phase haben gezeigt, dass die  $C_{60}$ -Moleküle bevorzugt die Zentren der Quadrate besetzen. Mit diesem Wissen kann auch die Cha-



**Abb. 5.16:** Adsorption von 0,6 ML  $C_{60}$  auf der  $\sigma$ -Phase bei 150 K. In (a) ist ein STM-Bild dieser Adsorption zu sehen ( $84 \times 40 \text{ nm}^2$ , 2,6 V, 1 nA). Die Längenverteilung der Molekülpaarabstände ist in (b) dargestellt und die Winkelverteilung der Molekülpaarabstände von 7,7 bis 15,3 Å in (c).

rakteristik der  $C_{60}$ -Adsorption auf dem OQC erklärt werden. Auf dem OQC sind die Längen zwischen Quadraten leicht verändert im Vergleich zu denen im Approximanten. Hier ist ein leicht vergrößerter Abstand von 9,4 Å zu finden, der jedoch immer noch kleiner als der Van-der-Waals-Durchmesser der Moleküle von 10 Å ist. Deshalb gibt es auch auf dem OQC nur kleine Molekülinseln bei 150 K. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der Approximanten- und der OQC-Kachelung ist ein drittes Kachelungselement: der Rhombus. Bei der Adsorption auf nächstgelegenen Quadraten werden die Inseln durch die Rhomben gestört. Die Rhomben selbst sind zu schmal, um als Adsorptionsplätze zu dienen. Überdies ist der Abstand zwischen der Mitte eines Rhombus zum nächstgelegenen Quadrat für die Adsorption von  $C_{60}$  zu gering. Dies führt dazu, dass es keine langreichweitig geordnete Inseln gibt. Wie bereits bei der Adsorption auf der  $\sigma$ -Phase diskutiert, ist auch hier die Adsorption innerhalb der von zwei Dreiecken gebildeten Rhomben auszuschließen, da in diesem Fall keine rechten Winkel gebildet werden könnten. In Abb. 5.17 (a) sind die in Abb. 5.6 (f) bis (i) gezeigten  $C_{60}$ -Strukturen auf dem idealen OQC dargestellt. Nach einer Anordnung der  $C_{60}$ -Moleküle zu drei Dreiecken und zwei Quadraten verhindern die Rhomben die weitere Ausdehnung der Inseln in alle Richtungen. Somit stellt dies die größtmögliche Anordnung dar, wenn kein Defekt in der OQC-Unterlage vorliegt. Zwei weitere Beispiele für  $C_{60}$ -Anordnungen, die auch im STM-Bild (vgl. Abb. 5.6) zu finden sind, sind in Abb. 5.17 (a) dargestellt. Der fünf-gliedrige Ring dekoriert alle Quadrate in dem typischen

OQC-Kachelungselement. Hier entstehen zwei längere Abstände beim Überwinden der Rhomben. Diese Längenvariation zeigt sich auch in der gemessenen Struktur in Abb. 5.6 (h). Ein Ring aus sechs Gliedern kann nur durch einen Defekt in der Mitte des typischen OQC-Kachelungselements realisiert werden. Dieser Defekt ist jedoch auch der häufigst auftretende Defekt im OQC.



**Abb. 5.17:** Eine schematische Darstellung der  $C_{60}$ -Adsorption auf dem OQC ist in (a) gezeigt. Die eingezeichneten Motive entsprechen den in Abb. 5.6 (b) bis (i) gezeigten Molekülanordnungen. Das braune Dodekagon markiert den charakteristischen Teil der OQC-Kachelung. In (b) ist die ideale  $C_{60}$ -Anordnung dargestellt, wenn alle Quadrate der Nizeki-Gähler-Kachelung mit einem Molekül besetzt sind. Das eingezeichnete Gitter ist die um den Faktor  $2 + \sqrt{3}$  vergrößerte ursprüngliche Kachelung. Die Überlagerung der idealen Nizeki-Gähler-Kachelung mit einer Kantenlänge von 6,85 Å und einem hexagonalen Gitter mit 9,9 Å ist in (c) gezeigt. Die schwarzen Kreise stellen die idealen  $C_{60}$ -Adsorptionsplätze in der Mitte der Quadrate dar. Die Visualisierung der Treffer des hexagonalen Gitters mit den Quadraten in der Nizeki-Gähler-Kachelung ist für zwei Rotationswinkel zwischen den Gittern ( $0^\circ$  und  $15^\circ$ ) in (d) gezeigt. Alle roten Kreise stellen einnehmbare Adsorptionsplätze dar und zählen als Treffer. Wird ein Quadrat nicht von dem hexagonalen Gitter getroffen und stellt somit keinen möglichen Adsorptionsplatz dar, ist es schwarz dargestellt.

In Abb. 5.17 (b) ist das zu erwartete Molekülmuster bei der Belegung von allen Quadraten der idealen Nizeki-Gähler-Kachelung gezeigt. Das eingezeichnete schwarze Gitter stellt die um einen Wert von  $2 + \sqrt{3}$  vergrößerte ursprüngliche Nizeki-Gähler-Kachelung dar. Hier lässt sich die lokale  $C_{60}$ -Anordnung bzgl. der Elemente der Nizeki-Gähler-Kachelung ablesen. In dem charakteristischen Dodekagon bilden die Moleküle pro Quadrat ein Dreieck und 1,5 quadratische Strukturen (ein halbes Quadrat und zwei halbe rechtwinklige Dreiecke). Pro Rhombus sind vier halbe rechtwinklige Dreiecke zu finden. Bei den Dreiecken müssen die auf dem äußeren Ring liegenden von den fünf zentrumsnahen unterschieden werden. In den äußeren Dreiecken bilden die Moleküle ein Dreieck, ein halbes Quadrat und zwei halbe rechtwinklige Dreiecke.

Im Vergleich dazu ist in den inneren Dreiecken ein halbes rechtwinkliges Dreieck weniger zu finden. In der Summe ergibt sich für die ideale  $C_{60}$ -Anordnung innerhalb eines Dodekagons eine Anzahl von 17 Dreiecken und 27 quadratischen Strukturen. Somit sollten bei einer vollständigen Molekülbelegung aller Quadrate der OQC-Kachelung 61% aller Strukturen quadratisch sein. Wie zuvor erwähnt sind jedoch in der Realität nur 11% der gebildeten Molekülstrukturen quadratisch. Dies zeigt deutlich, dass es eine energetische Präferenz für die Bildung der  $C_{60}$ -typischen hexagonalen dichtesten Packung trotz der zwölfzähligen Unterlage geben muss. Auch im Vergleich zu der Adsorption auf der  $\sigma$ -Phase ist die Tendenz zur Bildung von hexagonalen Strukturen trotz des größeren Abstandes zwischen den Quadraten auf dem OQC stark erhöht. Wenn hexagonale Molekülinseln auf dem OQC wachsen, besitzen diese dennoch eine Vorzugsrichtung bzgl. des OQCs. Dies ist sowohl in der Winkelverteilung der kleinen Molekülcluster bei 150 K (vgl. Abb. 5.7 (c)) zu sehen als auch im LEED für große Molekülinseln bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 5.4). Dies bedeutet, dass die Orientierung einer hexagonalen Struktur mit einem Abstand von  $9,9 \text{ \AA}$  durch den OQC mit einer fundamentalen Länge von  $6,85 \text{ \AA}$  stabilisiert wird. Um den Grund dafür zu finden, wurde eine Simulation durchgeführt. Bei dieser Simulation wurde die Anzahl der Quadrate in der OQC-Kachelung, die von den hexagonalen Inseln mit einem Einheitsvektor von  $9,9 \text{ \AA}$  getroffen werden, gezählt. Es wurden verschiedene Rotationswinkel zwischen den beiden Gittern getestet und die Überlagerung zueinander verschoben. In Abb. 5.17 (c) ist das Zählprinzip dargestellt. Die Zentrumsregion eines Quadrates stellt einen Adsorptionsplatz dar. Die Größe dieser beträgt 50% des gesamten Flächeninhalts des Quadrates und ist in Abb. 5.17 (c) schwarz markiert. Trifft das hexagonale rote Gitter auf diesen Bereich, zählt es als ein durch ein Molekül besetzter Adsorptionsplatz und wird in Abb. 5.17 (d) rot markiert. Um unabhängig von dem Startpunkt zu sein, wurden 950 Quadrate und 1270 Gitterpunkte betrachtet. In Abb. 5.17 (d) sind zwei Extremfälle maximalen Unterschieds gezeigt. Bei einer Rotation von  $0^\circ$  gibt es 158 Treffer. Die Trefferzahl ist um 52% erhöht bei einer Rotation um  $15^\circ$  (240 Treffer). Dieser Unterschied ist sogar noch größer bei der ausschließlichen Betrachtung eines kleinen Bereiches um den Ursprung herum. In Abb. 5.17 (d) ist dieser Bereich durch den blauen Kreis gekennzeichnet. In diesem Fall gibt es für  $0^\circ$  38 und für  $15^\circ$  90 Treffer. Das entspricht einer Erhöhung um 137% für die Rotation um  $15^\circ$ . Die Abhängigkeit von der Systemgröße ist der Tatsache geschuldet, dass bei  $0^\circ$  die Treffer homogen in Paaren bzw. Clustern von jeweils drei Treffern über das gesamte System verteilt sind. Dies führt zu einer quadratischen Skalierung mit der Zunahme des Durchmessers. Bei  $15^\circ$  hingegen gibt es viele Treffer im Zentrum. Die Übereinstimmung nimmt jedoch mit der Systemgröße ab. Die hier gezeigte Systemgröße stellt annähernd das Minimum dar, bevor die Trefferzahl für größere Systeme wieder zunimmt. Durch diese Simulati-

on lässt sich die bevorzugte Rotation von  $15^\circ$  gegen die Kanten der OQC-Kachelung in kleinen hexagonalen  $C_{60}$ -Inseln erklären, die sich auch durch Heizen nicht verändert, und auch die bevorzugte Adsorption auf den Quadraten des OQCs. Eine große Anzahl von kleinen Inseln mit limitierter Größe bietet die beste lokale Anpassung an die Unterlage. Das System besitzt so eine geringere totale Energie im Vergleich zu größeren  $C_{60}$ -Inseln, die nur teilweise gut zur Unterlage passen.

# 6 Adsorption von CO

Die Adsorption von CO-Molekülen auf dem OQC wurde in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe der Oberflächenphysik an der TU Wien untersucht. Gemeinsam wurden Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie im Nicht-Kontakt-Modus (non-contact atomic force microscopy, nc-AFM) mit einer CO-funktionalisierten Spitze an verschiedenen CO-Bedeckungen durchgeführt. Diese Methode erlaubt es simultan das Tunnelstrom- und das Kraftwechselwirkungssignal zu messen. Die Messungen erfolgten bei 5 K im Modus konstanter Höhe. Die CO-Moleküle wurden über ein Feindosierventil für eine bestimmte Zeit bei Drücken von  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  mbar dosiert. Auf diese Weise wurden bei verschiedenen Substrattemperaturen Mengen zwischen 0,24 und 5 L angeboten. In dem in Wien zur Verfügung stehenden Probenmanipulator konnte die Probe zu 100 K gekühlt werden um CO zu dosieren. Des Weiteren wurden die CO-Moleküle auf die im Kryostaten befindliche auf 5 K gekühlte Probe adsorbiert. Dies hat den Nachteil, dass die Dosierung sehr indirekt ist. Die Wahrscheinlichkeit der CO-Adsorption auf der Probenoberfläche ist im Kryostaten durch die kleine Öffnung und die starke Pumpwirkung der gekühlten Wände deutlich verringert. Alternativ wurde die im Kryostaten gekühlte Probe für kurze Zeit mit einem vorgekühlten Greifer in eine mit CO gefüllte Kammer gehalten. Dabei wird sich die Probe auf ca. 60 K erwärmt haben, bevor sie wieder in den Kryostaten kam und zu 5 K gekühlt wurde.

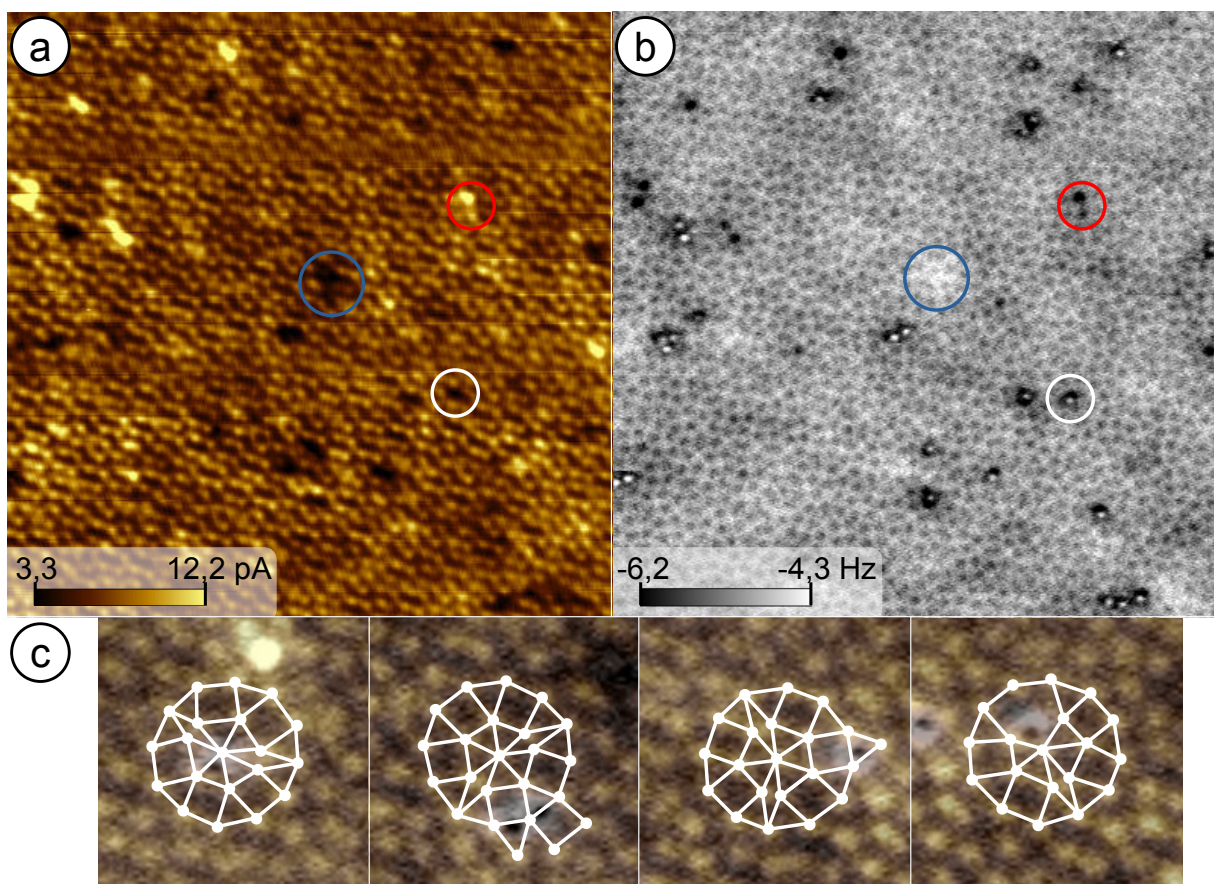
## 6.1 Submonolagenbedeckung

Bei der Adsorption von CO-Molekülen direkt auf die im nc-AFM befindliche Probe beträgt die Probentemperatur 5 K. Auf diese Weise werden typischerweise einzelne Moleküle adsorbiert, um damit gezielt die AFM-Spitze zu terminieren. Hierbei erhält man eine geringe Adsorptionsrate durch die schmale Öffnung und das aktive Pumpen der kalten Wände. Abbildungen 6.1 (a) und (b) zeigen die simultan gemessenen STM- und AFM-Bilder nach der Dosierung von 0,6 L CO, bestimmt aus dem Kammerhintergrunddruck. Die Bilder sind leicht gegeneinander verschoben. Im Strombild (STM-Bild) erscheinen die Ti-Atome hell, da an diesen Stellen die Zustandsdichte erhöht ist [33]. Im AFM-Bild erscheint dasselbe Muster mit dunklem Kontrast. Das entspricht einer attraktiven Wechselwirkung der CO-terminierten Spitze mit der Oberfläche [31]. CO-Moleküle adsorbieren typischerweise aufrecht mit dem Kohlenstoffa-

tom an der Grenzfläche. Dies führt zu einer repulsiven Wechselwirkung mit der CO-terminierten Spitze und führt zu einem hellen Kontrast für die Moleküle im AFM-Bild. Um die CO-Moleküle ist ein dunkler asymmetrischer Schatten zu sehen, der die Folge des größeren Abstandes zwischen Spitze und Probe sein könnte. Infolge der Unsicherheit der Anzahl von CO-Adsorptionsplätzen auf dem OQC kann die Bedeckung in ML nur abgeschätzt werden. Die CO-Bedeckung in Abb. 6.1 entspricht 0,004 ML unter Annahme eines Moleküldurchmessers von 0,34 nm, der aus Aufnahmen mit höherer Bedeckung (siehe Seite 76) bestimmt wurde. Eine Bedeckung von 1 ML CO auf dem OQC ist im Folgenden definiert als 11 Moleküle pro  $\text{nm}^2$ . Aus der Überlagerung des AFM- und STM-Bildes lassen sich die Molekülpositionen ins Tunnelstrombild übertragen. Ein CO-Molekül ist in beiden Aufnahmen in Abb. 6.1 mit einem weißen Kreis markiert. Im STM-Bild besitzt das Molekül eine deutlich verringerte Zustandsdichte im Vergleich zu Ti-Atomen. Dies gilt für alle im AFM gemessenen Moleküle. Die beiden Aufnahmen zeigen weitere Unterschiede. In blau ist ein dunkel erscheinender Bereich mit verringerter Zustandsdichte im STM-Bild markiert, der jedoch unter Berücksichtigung des AFM-Bildes nicht auf CO-Moleküle zurückzuführen ist. Im AFM-Bild zeigt sich an dieser Stelle keine spezifische Wechselwirkung. Der rote Kreis markiert einen Bereich erhöhter attraktiver Wechselwirkung im AFM-Bild und erhöhter Zustandsdichte im STM-Bild. Diese Defekte sind vermutlich metallische Adatome. Aus der Überlagerung des STM-Bildes mit dem farblich invertierten AFM-Bild können die CO-Adsorptionsplätze relativ zur Ti-Kachelung bestimmt werden. Durch die Invertierung des AFM-Bildes wird die Helligkeit der Ti-Atome erhöht und die CO-Moleküle erscheinen als schwarze Punkte. In Abb. 6.1 (c) sind beispielhaft vier Ausschnitte gezeigt, bei denen die lokale Ti-Kachelung bestimmt werden konnte. In den ersten drei Beispielen sind jeweils die charakteristischen Dodekagone des OQCs durch das eingezeichnete weiße Muster verdeutlicht. Im ersten Beispiel befindet sich das CO-Molekül auf einem der inneren Dreiecke, wobei es eher auf der Kante zwischen zwei Dreiecken als in der Dreiecksmitte platziert ist. Im nächsten Beispiel sind zwei CO-Moleküle mit fast gleichen Adsorptionsplätzen adsorbiert: eines in der Mitte einer Kante zwischen einem Quadrat und einem Dreieck und das andere direkt daneben in der Mitte der Kante eines Dreiecks. Das dritte Beispiel zeigt ein CO-Molekül, das sich inmitten eines Dreiecks außerhalb des Dodekagons befindet. Im letzten Beispiel adsorbiert das CO-Molekül dicht an dem Ti-Atom im Zentrum. Hier kann allerdings die Ti-Anordnung nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Höchstwahrscheinlich schließt sich ein Rhombus rechts an das CO-Molekül an, was bedeutet, dass das Molekül im Zentrum eines Dreiecks sitzt. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass hier ein Defekt im OQC vorliegt. Diese Beispiele zeigen bereits, dass die CO-Moleküle keinen bestimmten exklusiven Adsorptionsplatz auf dem OQC einneh-



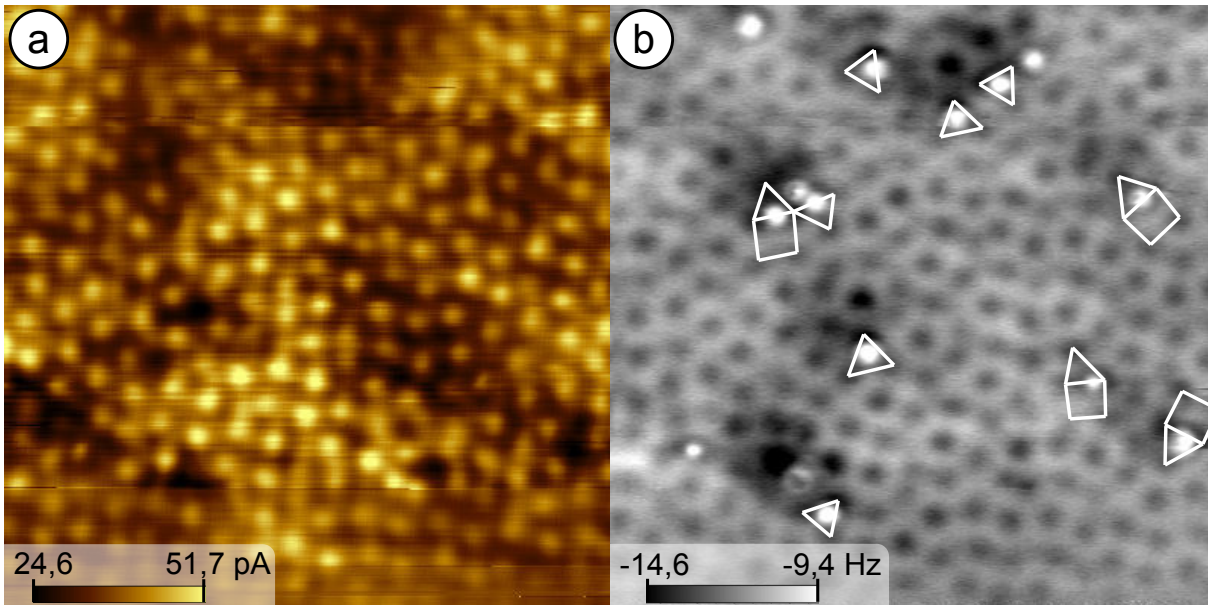
men. Mit ihrer geringen Größe können sie an verschiedenen Plätzen bezüglich der Unterlage adsorbieren. Einzig ein on-top-Platz auf den Ti-Atomen kann ausgeschlossen werden. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass es zwei mögliche Adsorptionsplätze für die CO-Moleküle gibt. Einerseits auf den Kanten der Dreiecke bzw. Quadrate oder im Zentrum eines Dreiecks. Verallgemeinert man diese Beobachtung so ergeben sich pro Quadrat  $4 \cdot 0,5$  Moleküle auf den Kanten, pro Dreieck  $2,5$  Moleküle (eins im Zentrum und  $3 \cdot 0,5$  an den Kanten) und keine in den Rhomben. Dies ergibt pro Dodekagon  $2,5 + 2,5 \cdot 12 = 40$  Moleküle, wobei wahrscheinlich nicht alle Plätze gleichzeitig besetzt sein können. Die Adsorption eines CO im Zentrum eines Dreiecks, dessen Kanten bereits mit Molekülen dekoriert ist, ist unwahrscheinlich.



**Abb. 6.1:** STM- (a) und AFM-Aufnahme (b) von  $0,004$  ML CO auf dem OQC bei  $5$  K. Die weißen Kreise markieren ein CO-Molekül. Defekte im OQC oder Adatome sind mit einem blauen oder roten Kreis hervorgehoben ( $26 \times 26$  nm<sup>2</sup>,  $0,02$  V). Zur Identifizierung der CO-Adsorptionsplätze sind in (c) die Positionen der CO-Moleküle relativ zu den Ti-Atomen bestimmt. In weiß sind die typischen Dodekagone der OQC-Unterlage eingezeichnet.

Um höhere Bedeckungen zu erreichen, wurde die Probe im Manipulator bei  $100$  K einer Dosis von  $5$  L CO ausgesetzt. Mit einem am Manipulator gekühlten Wobblestick wurde die Probe in das AFM eingesetzt. Das Ergebnis der Präparation ist in Abb. 6.2

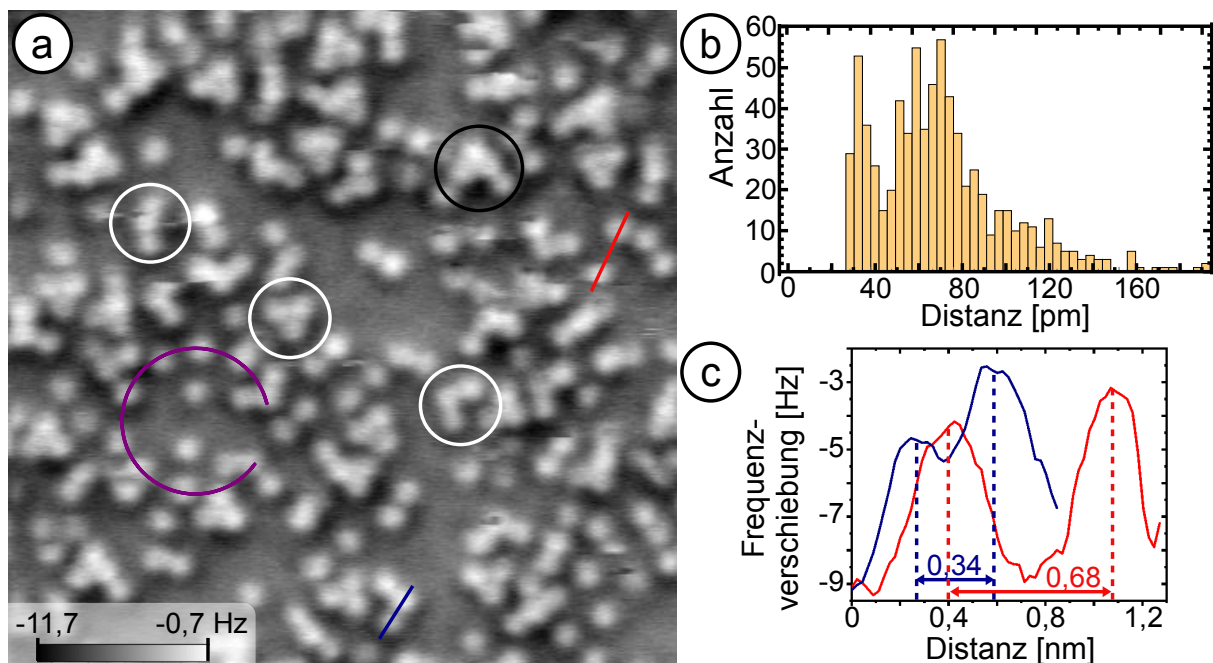
gezeigt. Bei dieser deutlich höheren Adsorptionstemperatur bleibt nur eine mit Abb. 6.1 (a) und (b) vergleichbare Bedeckung von CO-Molekülen auf der Oberfläche haften. Aus dem AFM-Bild erhält man eine Bedeckung von 0,012 ML. Dies entspricht einem Haftfaktor von 0,002 für die Adsorption von CO bei 100 K. Das bedeutet, dass CO bei 100 K so gut wie nicht haftet. Die sichtbaren Moleküle im AFM-Bild in Abb. 6.2 (b) bestätigen eine bevorzugte Adsorption an den Kanten der Quadrate und Dreiecke des OQCs oder in der Mitte eines Dreiecks.



**Abb. 6.2:** STM- (a) und AFM-Aufnahme (b) nach der Dosierung von 5 L CO bei 100 K analysiert bei 5 K. Die tatsächliche Bedeckung beträgt 0,012 ML. In weiß sind Ausschnitte der unterliegenden OQC-Kachelung eingezeichnet ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , 0,04 V).

Bei einem weiteren Versuch zur Erhöhung der Bedeckung wurde die Probe aus dem AFM-System genommen und im Greifer dem Gas in der Kammer ausgesetzt. Dabei stieg die Probentemperatur auf ca. 60 K. Nach einer 20 s Exposition der Probe bei einem Hintergrunddruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar CO wurde sie zum Kühlen wieder in das AFM eingesetzt. Insgesamt wurde dieser Vorgang dreimal wiederholt. In der Summe wurde die Probe somit ca. 0,24 L CO ausgesetzt. Das AFM-Bild dieser Präparation zeigt Abb. 6.3 (a). Die CO-Moleküle erscheinen im Bild als ausgedehnte helle, kugelförmige Kontraste. Sie sind deutlich symmetrischer und besitzen nicht mehr einen asymmetrischen dunklen Schatten wie in Abb. 6.1 (b). Dies ist vermutlich das Ergebnis eines kleineren Abstandes zwischen Spitze und Probe und führt zu einer höheren Dynamik in der Frequenzverschiebung (siehe Skala in Abb. 6.3 (a)). Das Ti-Muster des OQCs, das in Abb. 6.1 (a) und (b) noch zu sehen ist, ist hier nun verschwunden und einem homogenen Untergrund gewichen. Im AFM-Bild in Abb. 6.3 (a) ist zu sehen, dass CO als einzelne Moleküle oder aber auch als Cluster mit bis zu vier Molekülen adsorbieren. Es

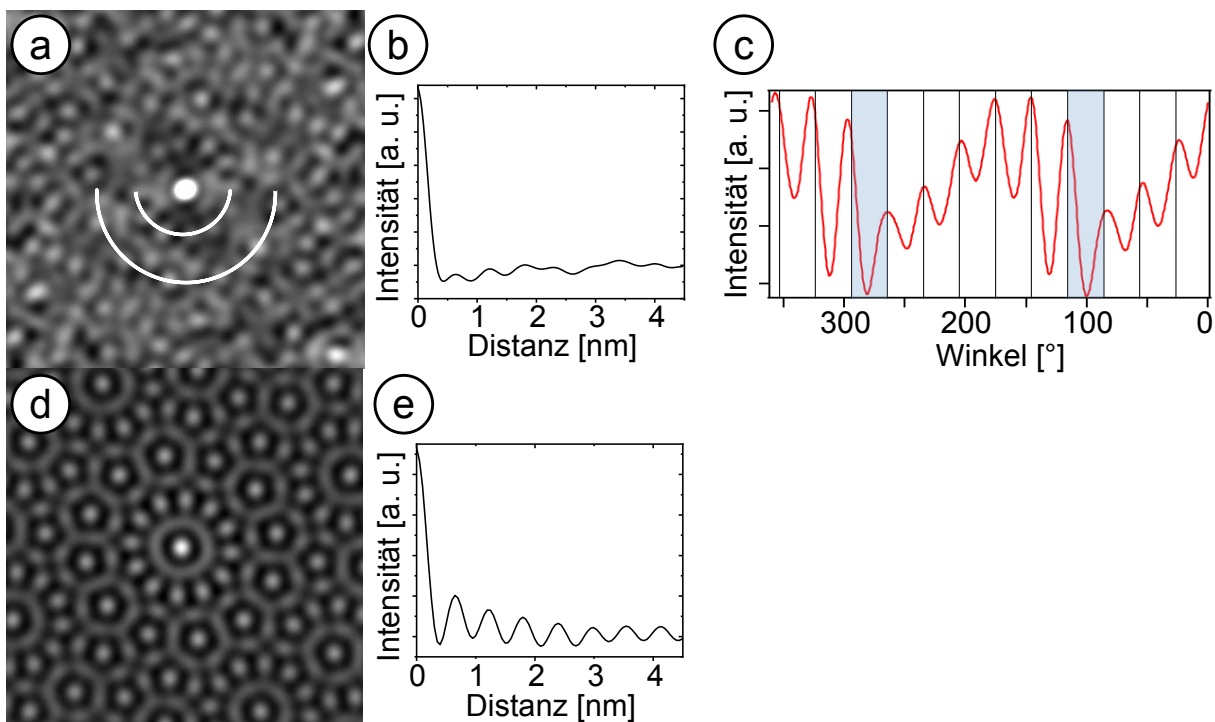
sind selten einzelne Moleküle mit einem Abstand von über 0,68 nm zu dem Nachbarmolekül zu finden. Oft treten Paare von CO-Molekülen auf. Die Linienprofile in Abb. 6.3 (c) zeigen die charakteristischen Abstände zwischen diesen. Oft findet man den kurzen Abstand (Abb. 6.3 (c)) von  $0,34 \pm 0,02$  nm. Dieser Wert wurde aus der Mittelung über zehn Profile extrahiert. Dies ist der minimale Abstand zwischen zwei Molekülen. Man findet ihn auch in den Clustern. Cluster aus drei Molekülen liegen in drei Arten (siehe Abb. 6.3 (a), weiße Kreise) vor. Einerseits formen Cluster mit drei Molekülen ein gleichseitiges Dreieck oder andererseits ein unvollständiges Quadrat als rechtwinkliges Dreieck. Vereinzelt treten auch Reihen aus drei Molekülen auf. Die größten Cluster enthalten vier Moleküle und zeigen hingegen immer die gleiche Anordnung von einem Dreieck mit einem zusätzlichem vierten Molekül als Verlängerung eines Schenkels (schwarzer Kreis). Der andere charakteristische Abstand beträgt  $0,68 \pm 0,05$  nm.



**Abb. 6.3:** Analyse der Adsorption von CO-Molekülen (0,27 ML) auf dem OQC. AFM-Bild (a) von CO auf dem OQC bei 5 K. Verschiedene Anordnungen von dreier Clustern sind in weiß markiert. In schwarz ist ein typischer vierer Cluster hervorgehoben. Ein unvollständiger Zwölfer-Ring ist in violett gezeigt ( $9 \times 9$  nm<sup>2</sup>). Statistische Analyse der Längenverteilung (b) zwischen zwei Molekülen. Linienprofile von zwei benachbarten Molekülen aus (a) sind in (c) dargestellt.

Eine zusätzliche statistische Auswertung wurde mit Mathematica vorgenommen. Dazu wurden zunächst die Mittelpunktswerte aller Moleküle bestimmt. Abbildung 6.3 (b) zeigt das Ergebnis der Bestimmung des Abstandes zwischen allen Molekülpaaren mit zwei Maxima. Das scharfe erste Maximum bei minimalen Längen wurde auf den zuvor aus dem AFM-Bild bestimmten minimalen Abstandswert von 0,34 nm gesetzt und damit die Längenverteilung skaliert. Das breite zweite Maximum

liegt bei dem doppelten Abstand des ersten und somit bei ca. 0,68 nm. Die fundamentale Länge im OQC von 6,85 Å liegt dabei sehr nah an diesem Wert. Um die Bedeckung aus der AFM-Messung zu bestimmen, wurde zunächst die Gesamtzahl der Moleküle ermittelt. In Abb. 6.3 (a) sind 252 Moleküle adsorbiert. Mit dem aus Abb. 6.3 (c) (blau) ermittelten Nächste-Nachbarn-Abstand von 0,34 nm lässt sich unter der Annahme der Molekülfläche als Kreisscheibe dieses Durchmessers eine von allen Molekülen belegte Fläche von 22,93 nm<sup>2</sup> berechnen. Daraus ergibt sich eine Molekülbedeckung von 0,27 ML, die mit der angebotenen Menge gut übereinstimmt. In Abb. 6.3 (a) ist in violett ein fast geschlossenes Dodekagon mit dem doppelten Abstand (0,68 nm) markiert. Ein Dodekagon dieser Art ließe sich bilden, indem alle elf der zwölf äußeren Kanten in ihrer Mitte mit einem CO-Molekül besetzt werden. Interessant sind auch die beiden Moleküle innerhalb des Dodekagons. Diese scheinen entlang einer geraden Linie durch den Mittelpunkt zu adsorbieren. Ihr Abstand zum äußeren Ring ist identisch mit dem größeren charakteristischen Abstand.



**Abb. 6.4:** Analyse der Adsorption von CO-Molekülen (0,27 ML) auf dem OQC. 2D Autokorrelation des AFM-Bildes (a) aus Abb. 6.3 (a) mit zwölfzähliger Symmetrie (siehe weiße Ringe). Die radiale Verteilungsfunktion der 2D Autokorrelation ist in (b) dargestellt. Der radiale Schnitt über den Bereich des inneren Rings aus (a) zeigt eine 30°-Teilung. Zum Vergleich die 2D Autokorrelation mit radialer Verteilungsfunktion von einem sauberen OQC in (d) und (e).

Das 2D Autokorrelationsbild des AFM-Bildes in Abb. 6.4 (a) weist eine langreichweitige Ordnung der CO-Moleküle nach. Zum Vergleich zeigt Abb. 6.4 (d) die im selben Instrument gemessene 2D Autokorrelation eines AFM-Bildes des reinen OQCs. Im

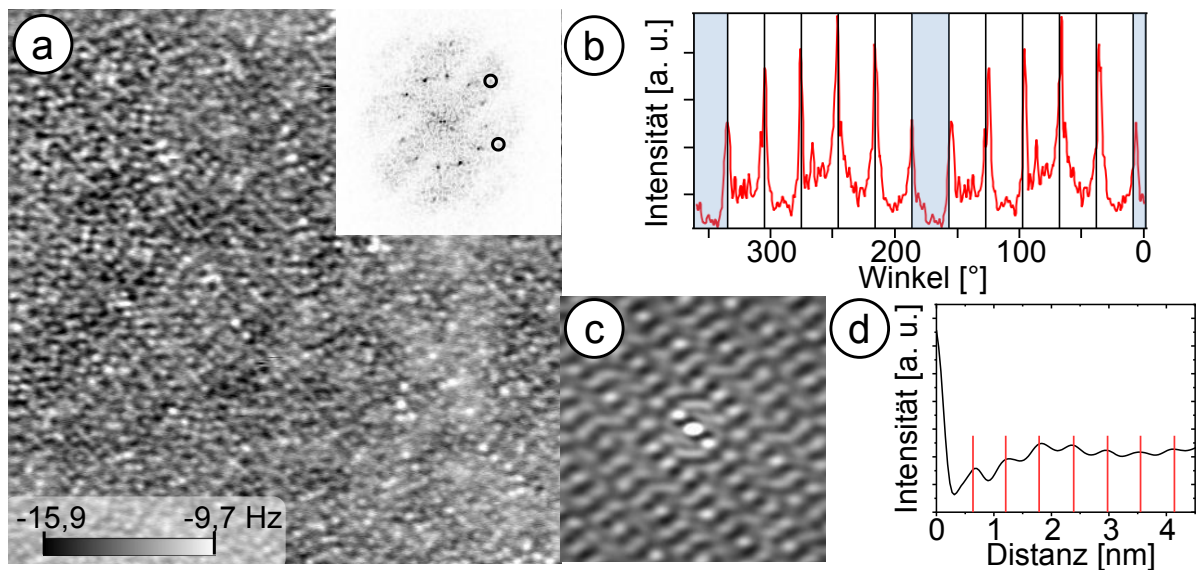
OQC findet man einen Ring durch verschieden gedrehte Rauten. Die radiale Verteilungsfunktion (siehe Abb. 6.4 (e)) besitzt scharfe Maxima bei folgenden Abstandswerten für die ersten vier Maxima: 0,69, 1,27, 1,88 und 2,50 nm. Auch für die 0,27 ML CO sind scharfe Maxima über den ganzen Bildbereich der 2D Autokorrelation zu sehen, was für eine wohldefinierte Fernordnung innerhalb der Abmessungen des Bildausschnittes spricht. Zentrumsnah tritt ein Ring mit zwölf ausgezeichneten bevorzugten Nachbarschaftsplätzen in einer Entfernung von 0,67 nm auf. Ein radialer Schnitt in diesem Bereich ist in Abb. 6.4 (c) dargestellt und bestätigt eine zwölfzählige Symmetrie mit Peaks in den Richtungswinkeln der Vielfachen von  $30^\circ$ . Lediglich die Abstände zwischen den zwei blau hinterlegten Peaks sind etwas vergrößert, so dass die Peaks  $<100^\circ$  und  $>300^\circ$  nicht mehr auf der eingezeichneten  $30^\circ$ -Teilung liegen. Der Grund für die Vergrößerung bei den genannten Peaks ist nicht bekannt. Da sich die 12 Reflexe auf einer um ein Zentrum liegenden Kreisbahn befinden, kann eine Verzerrung im AFM-Bild ausgeschlossen werden. Mit größerem Abstand vom Ursprung entfernt gibt es weitere zwölf scharfe Maxima, von denen sechs deutlich intensiver sind als die um je  $30^\circ$  gedrehten sechs. Dies ist jedoch keine einfache hexagonale Struktur, da die Linearkombination nicht zu vergleichbar hohen Intensitäten führt. Die radiale Verteilungsfunktion des AFM-Bildes in Abb. 6.4 (b) zeigt Peaks bei folgenden vier kleinen Abstandswerten: 0,67, 1,26, 1,89 und 2,38 nm. Diese Werte stimmen gut mit den ersten vier Abstandswerten der radialen Verteilungsfunktion eines OQCs überein. Abschließend betrachtet zeigt die Deposition von Submonolagen von CO auf dem OQC, dass sich viele kleine kompakte Cluster ausbilden und die Ordnung der OQC-Unterlage trotz Variabilität des Adsorptionsplatzes der Moleküle in den Kachelungselementen erkennbar ist. Dabei wird wahrscheinlich mindestens eines der Moleküle in den Clustern mit Kantenlängen um 0,34 nm auf einem wohldefinierten Platz der dodekagonalen Unterlage sitzen.

## 6.2 CO-gesättigte Oberfläche

Um eine gesättigte Monolage CO auf dem OQC zu erhalten, wurde die Probe weitere dreimal für jeweils 20 s aus dem AFM-System genommen und einem ansteigenden Druck von  $8,5 \cdot 10^{-9}$ ,  $9,0 \cdot 10^{-9}$  und  $12 \cdot 10^{-9}$  mbar ausgesetzt. Die Probe war während der Deposition im Greifer, sodass wieder eine maximale Temperatur von ca. 60 K angenommen werden kann. Die Probe wurde nach jeder Deposition zunächst wieder zum Kühlen in das geöffnete AFM gebracht, bevor weitere Depositionsschritte folgten. Wie erwartet zeigt Abb. 6.5 (a) eine dichte Anordnung von CO-Molekülen. Augenscheinlich handelt es sich um 1 ML. Zudem gibt es keine weiteren Moleküle oder Inseln in der zweiten Lage, sodass die Multilagenadsorption bei diesen Temperaturen ausgeschlos-

sen werden kann. Die CO-Moleküle sind hier keine perfekten Kugeln. Cluster aus mehreren Molekülen gleichen vielmehr einer verästelten Struktur. Der Grund dafür ist eine nicht perfekte Spitze. Die Fouriertransformierte des Bildes (siehe Abb. 6.5 (a) oben rechts) weist eine zwölfzählige Symmetrie in der Anordnung der Moleküle auf. Um den Ursprung erkennt man deutlich zwölf Reflexe mit gleichem reziprotem Abstand. Ein Schnitt mit diesem konstanten Radius ist in Abb. 6.5 (b) als Linienprofil dargestellt. Die Hilfslinien weisen Vielfache von  $30^\circ$  aus. Die Maxima des Linienprofils zeigen in den blau hinterlegten Bereichen Abweichungen von den  $30^\circ$ -Positionen. Es gibt jedoch keine Anzeichen von systematischen paarweisen auftretenden Änderungen im Winkel, die z.B. auf eine hexagonale Domäne unter einem Winkel  $\neq 30^\circ$  hinweisen. Die in der Fouriertransformierten des AFM-Bildes eingekreisten Reflexe bei höherem reziprotem Abstand entsprechen höheren Beugungsordnungen der dodekagonalen Struktur. Abbildung 6.5 (c) zeigt einen Ausschnitt der 2D Autokorrelation des AFM-Bildes aus Abb. 6.5 (a) auf einer Skala von  $8 \times 8 \text{ nm}^2$ . Der Vergleich zur 2D Autokorrelation vom sauberen OQC (siehe Abb. 6.4 (d)) zeigt, dass in beiden die gleichen charakteristischen Intensitäten vorliegen. In der von der CO gesättigten Oberfläche ist eine zusätzliche ausgeprägte Nahordnung um den Bildmittelpunkt und die Zentren der sich um das zentrale Dodekagon anschließenden Zwölfer-Ringe zu erkennen. In der Nachbarschaft des Ursprungs gibt es zwei intensive Maxima im Abstand von 0,59 nm unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Horizontale. In der radialen Verteilungsfunktion des Gesamtbildes in Abb. 6.5 (d) findet man für diesen Wert keinen deutlichen Peak. Durch die radiale Integration ist der Beitrag dieser zwei Maxima vergleichsweise gering. Hier können die ersten vier Peaks zu folgenden Distanzen bestimmt werden: 0,71, 1,33, 1,91 und 2,46 nm. Somit liegen die Werte für die CO-gesättigte Oberfläche weiterhin nahe der für den sauberen OQC. Der erste Wert entspricht in der 2D Autokorrelation den zwei sichelförmigen Bereichen höherer Intensität in vertikaler Richtung. Während die Abstände der Submonolagenbedeckung kleiner waren als die Werte des sauberen OQCs, weichen die Abstände zwischen den CO-Molekülen auf der gesättigten Oberfläche zu größeren Werten ab.

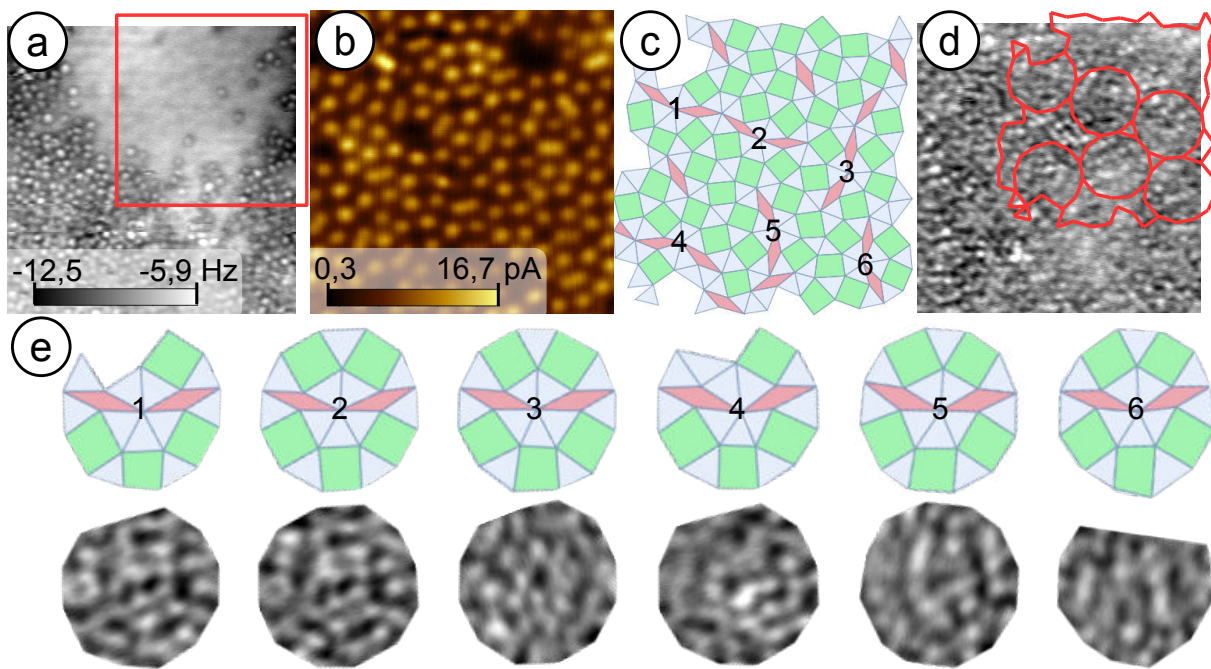
Um ein Verständnis über die Adsorptionsplätze der Moleküle auf dem OQC zu erhalten, ist es notwendig das lokale Muster des unterliegenden OQCs sichtbar zu machen. Dies konnte durch Spannungspulse erreicht werden. Es wurden während der Messung zwei 4,8 V Pulse für jeweils 100 ms an die Spitze angelegt. Dies hat zur Desorption der Moleküle unter der Spitze geführt. In dem AFM-Bild in Abb. 6.6 (a) ist neben den CO-Molekülen ein heller Bereich im oberen Teil des Bildes zu sehen. Hier sind die Moleküle desorbiert und es sind die Ti-Atome des OQCs im gleichzeitig aufgenommenen Tunnelstrombild sichtbar. Die Vergrößerung des freigelegten Bereiches ist im STM-Bild in Abb. 6.6 (b) zu sehen. Aus diesem Bild wurden die Ti-Atompositionen



**Abb. 6.5:** Analyse einer mit CO gesättigten OQC-Oberfläche. AFM-Bild (a) der gesättigten Oberfläche. Die Fouriertransformierte des AFM-Bildes (oben rechts) zeigt eine zwölfzählige Symmetrie ( $21 \times 21 \text{ nm}^2$ ). Das radiale Linienprofil mit  $30^\circ$ -Teilung über die Reflexe in der Fouriertransformierten (b) bestätigt eine zwölfzählige Symmetrie. Die 2D Autokorrelation in (c) eines  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  Ausschnitts aus (a) zeigt neben den Reflexen in zwölf Richtungen eine weitere Nahordnung um die Zentren der benachbarten Dodekagone. Die radiale Verteilungsfunktion des AFM-Bildes (d) zeigt eine leichte Verschiebung zu höheren Abständen im Vergleich zum OQC (rote Linien).

bestimmt. Dafür wurden allen Ti-Atomen atomare Koordinaten durch das Anpassen der Intensitätsmaxima im STM-Bild durch ein 2D Gauß-Profil zugeordnet [30]. Abbildung 6.6 (c) zeigt die vorliegende Kachelung des OQCs in diesem Bereich. Insgesamt gibt es acht sich überlappende Dodekagone in verschiedenen Orientierungen. Die lokale OQC-Kachelung wurde mithilfe der Rücktransformation der zwölf Hauptreflexe der Fouriertransformierten des AFM-Bildes auf das zuvor gemessene Bild der molekülbedeckten Oberfläche übertragen. Abbildung 6.6 (d) zeigt die Überlagerung des OQC-Musters mit der Ausgangsmessung der 1 ML-Bedeckung.

Zur besseren Veranschaulichung der Adsorptionsplätze von CO in den Dodekagonen, wurden sechs verschiedene nicht überlappende Dodekagone aus (d) ausgeschnitten und gleich rotiert. Dies ist in Abb. 6.6 (e) gezeigt. Die Verteilung der CO-Moleküle auf den ersten beiden Dodekagonen ist nahezu identisch. Diese sind auch in der Kachelung gleich ausgerichtet. In den anderen Dodekagonen weicht die Dekoration davon ab. Im Zentrum der Dodekagone 1 bis 4 ist jeweils ein verzerrtes Viereck zu erkennen. Ansonsten ist in den Dodekagonen 3 bis 6 keine Systematik ersichtlich. Schlussfolgernd liegt somit insgesamt keine einheitliche Dekoration vor. Da der Kontrast der Moleküle im AFM-Bild teilweise verschmiert ist, ist es schwer, eine genaue Aussage über die Anzahl der CO-Moleküle je Dodekagon zu treffen. Für die ersten beiden kann man noch recht gut 30 Moleküle abzählen. In den Weiteren sind vermut-

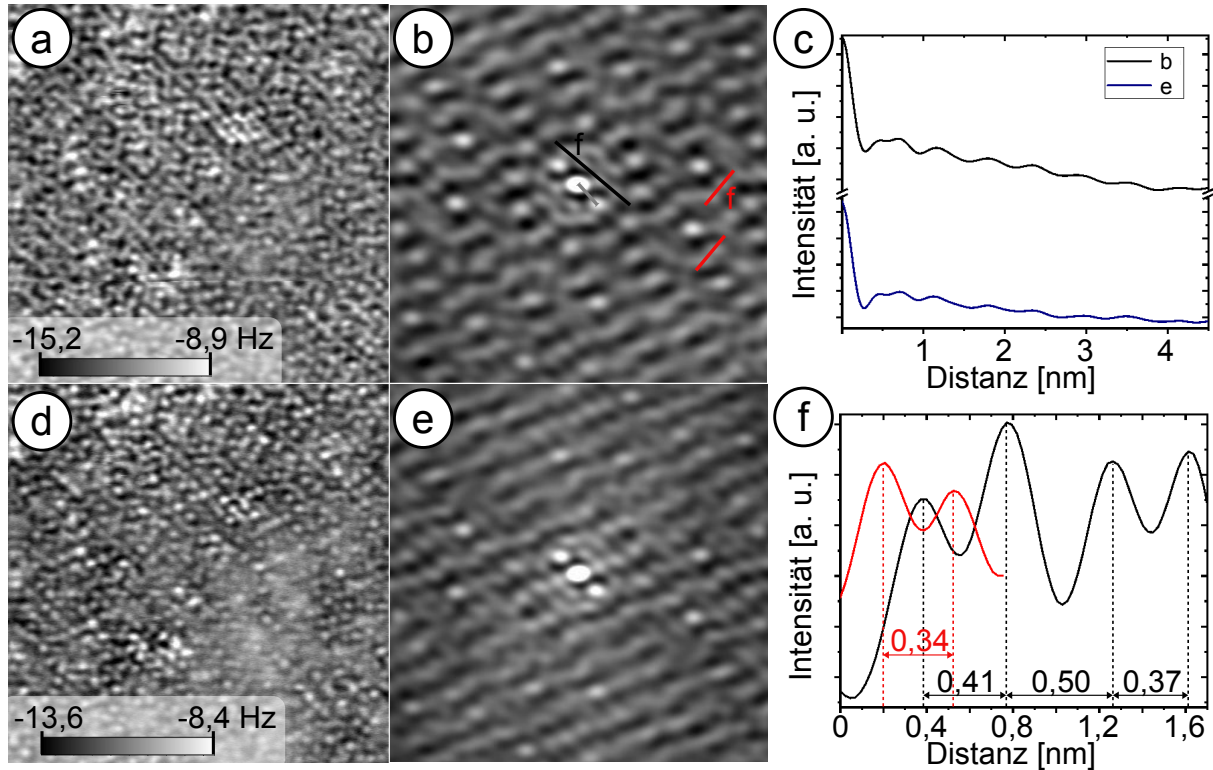


**Abb. 6.6:** AFM-Bild (a) nach der gezielten Desorption von CO durch Spannungspulse. Im oberen Bereich sind die Moleküle desorbiert und der OQC freigelegt ( $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ). In rot markiert ist der Bereich in dem das STM-Bild in (b) aufgenommen wurde. Dieses STM-Bild zeigt die lokale Anordnung der Ti-Atome des OQCs in dem freigelegtem Bereich ( $8 \times 8 \text{ nm}^2$ ,  $0,8 \text{ V}$ ). Das abgetragene OQC-Muster ist in (c) und in (d) in finale Überlagerung des Musters mit dem AFM-Bild vor der Desorption der Moleküle dargestellt ( $11 \times 11 \text{ nm}^2$ ). Die detaillierte Betrachtung der Adsorptionsplätze von CO innerhalb der Dodekagone des OQC-Musters aus (d) ist in (e) zu sehen.

lich 30-35 Moleküle enthalten. Versucht man die Adsorptionsplätze zu bestimmen fällt auf, dass die für die Submonolagen beobachtete Präferenz für die Adsorption auf den Kanten der Quadrate und Dreiecke oder in den Zentren der Dreiecke hier nicht zu erkennen ist. Eine Adsorption auf den Ti-Atomen ist wieder ausgeschlossen. Das Dodekagon bietet dafür 20 Plätze, die klar sichtbar nicht eingenommen werden. Unter der Annahme einer Zusammensetzung von Ba:Ti:O von 1:1:2,5 [85] bietet das Dodekagon auch 20 Plätze auf den Ba-Atomen und ca. 50 Sauerstoffplätze. Bei der Anzahl der CO-Moleküle von über 30 ist es wahrscheinlich, dass bezüglich deren Positionen und denen des Sauerstoffs im OQC ein Zusammenhang besteht. Die Beobachtung einer dodekagonalen Fernordnung aber unterschiedlicher Dekoration der Elemente in Abb. 6.6 (e) legt nahe, dass die CO-Moleküle teilweise und lokal verschieden das dichte Netz der Sauerstoffadsorptionsplätze belegen. Wenngleich die genaue Position der Sauerstoffionen im OQC noch nicht bekannt ist, so muss auch dieses Untergitter die dodekagonale Symmetrie des Gesamtsystems aufweisen. Aus DFT-Rechnungen für die Adsorption von CO auf  $\text{BaTiO}_3$  geht eine relativ schwache Wechselwirkung hervor [37]. Als System wurde 1 ML CO auf der BaO terminierten  $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche betrachtet. Den von den Molekülen bevorzugten Adsorptionsplatz stellt der on-top-Platz



auf dem Sauerstoffatom dar. Hier adsorbieren die Moleküle nicht vertikal, sondern mit einem Winkel von  $31,3^\circ$  zur Oberfläche. Als weiterer Adsorptionsplatz ist auch der Ba-O Brückenplatz energetisch möglich. Der on-top-Platz auf den Ba-Atomen ist hingegen instabil.



**Abb. 6.7:** AFM-Bilder (a) und (d) des OQCs mit 1 ML CO, die nacheinander aufgenommen wurden ( $21 \times 21 \text{ nm}^2$ ). Die 2D Autokorrelationen der AFM-Bilder in (b) und (e) verdeutlichen eine zwölzfähige Symmetrie, die abgeschwächt und mit anderen Strukturen überlagert ist. In den radialen Verteilungsfunktionen (c) tritt ein weiterer Peak bei 0,50 nm auf. In (b) sind weitere kleinere Abstände zu finden, die in (f) als Linienprofile dargestellt sind.

Die dodekagonale Ordnung der CO-Moleküle auf dem OQC verändert sich im Verlauf der Messung. Die Abbildungen 6.7 (a) und (d) zeigen zwei AFM-Bilder der gleichen Stelle, die direkt nacheinander aufgenommen wurden. Diese stellen einen vergrößerten Bereich aus Abb. 6.5 (a) dar. Während in den AFM-Bildern auf den ersten Blick noch keine signifikanten Änderungen der Molekülpositionen auffallen, ist die Zwölzfähigkeit der 2D Autokorrelation in (e) deutlich abgeschwächt. Die radiale Verteilungsfunktionen der beiden AFM-Bilder (c) zeigt einen Peak, der nicht zu den charakteristischen Peaks des OQCs passt und bei einem Abstandswert von 0,50 nm liegt. Dieser Peak nimmt mit der Zeit an Intensität zu. Die weiteren Peaks des aus (b) stammenden Linienprofils liegen bei 0,72, 1,21, 1,87 und 2,43 nm und die des aus (e) stammenden bei 0,74, 1,17, 1,87 und 2,45 nm. Bis auf den Anstieg des Peaks bei 0,50 nm weisen die Abstandswerte eine hohe Übereinstimmung mit Abb. 6.5 (d) auf.

Vermutlich durch das angelegte Feld unter der Spitze verändert sich die Struktur der CO-Moleküle und sie nehmen vermehrt einen Abstand zueinander von 0,50 nm ein. In Abb. 6.7 (b) sind weitere kleinere Abstände markiert. Zum einen kann die minimale Länge der Submonolagenbedeckung von 0,34 nm an verschiedenen Stellen gefunden werden (rotes Linienprofil) und zum anderen weitere Werte zwischen 0,37 und 0,50 nm (schwarzes Linienprofil). Die zentrumsnahen Bereiche sehr hoher Intensität, die um  $45^\circ$  gegen die Horizontale gedreht sind, haben hier einen Abstandswert von 0,56 nm (graue Markierung), der somit etwas kleiner als bei der Submonolagenbedeckung ist. Wie aus den Profilen ersichtlich entwickeln sich kurze Abstände in verschiedene Richtungen, d.h. Cluster mit kurzem Abstand entstehen. Dennoch bleibt das globale dodekagonale Muster in der 2D Autokorrelation deutlich bestehen. Dies spricht dafür, dass die Cluster mit einzelnen Molekülen auf dem OQC einrasten, wie es auch schon für die Submonolagenbedeckung beobachtet werden konnte.

## 7 Adsorption von CO<sub>2</sub>

Das CO<sub>2</sub>-Molekül ist ein potentiell interessantes Molekül für die Adsorption auf dem OQC, da es mit einer Atomsorte des OQC eine stabile Bindung eingehen und somit als Marker für die Position dieser Atome dienen könnte. Hier sind aus der Literatur zum Beispiel sehr stabile Bariumcarbonatverbindungen bekannt [36]. Auch BaTiO<sub>3</sub> wird unter anderem aus der Reaktion von nanokristallinen TiO<sub>2</sub> mit BaCO<sub>3</sub> synthetisiert [125]. Zudem bilden sich bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf Bariumoxid (BaO(poly)) und Titandioxid Carbonatverbindungen [36, 126]. In (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Kristallen verlässt Ba in Anwesenheit von Luft die Perowskitphase und bildet BaCO<sub>3</sub> oder Bariumoxide [127]. Andererseits wurde in [37] mithilfe einer DFT-Berechnung die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf BaTiO<sub>3</sub> untersucht. Dabei wurde die Adsorptionsenergie für 1 ML CO<sub>2</sub> auf der BaO terminierten (001)-Oberfläche bestimmt. Es zeigt sich, dass die Adsorptionsenergie gering ist und nur die Adsorption auf einem on-top-Platz des Sauerstoffatoms möglich ist. Auf einem on-top-Platz von Bariumatomen ist das System instabil. Temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente (TPD-Experimente) von CO<sub>2</sub> auf BaTiO<sub>3</sub> zeigen hingegen vier Peaks bei Temperaturen von 374, 387, 861 und 1021 K. Diese Ergebnisse weisen auf zwei verschiedene Bindungszustände hin: einen mit schwacher und einen mit starker Wechselwirkung zum Substrat [128]. Zudem gibt es Unterschiede bzgl. der CO<sub>2</sub>-Adsorption bei makro- und nanoskopischen BaTiO<sub>3</sub>-Kristallen. Während CO<sub>2</sub> auf makroskopischen Kristallen kaum adsorbiert, bindet es bei der Adsorption auf nanoskopischen Kristallen schwach chemisorbiert [129]. Auch auf dünnen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Filmen chemisorbiert CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. DFT-Berechnungen zeigen dabei, dass für eine starke Adsorbat-Oberflächen-Reaktivität Oberflächendefekte wichtig sind [130]. Die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit metallischen Einkristallen ist intensiv untersucht worden [126]. Auf fast allen Metallen findet eine Physisorption der Moleküle bei einer Temperatur von 80 K statt [131]. Auch auf dem in dieser Arbeit genutzten Pt(111)-Substrat physisorbiert CO<sub>2</sub> bei 80 K und bildet eine (3×1)-Überstruktur auf der Oberfläche aus. Die Desorptionstemperatur von CO<sub>2</sub> auf Pt(111) beträgt 95 K.

Die Experimente zur Adsorption von CO<sub>2</sub> auf dem OQC fanden mittels der hochaufgelösten Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (high-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) und LEED an einer Vakuumanlage, die in [88] detailliert beschrieben ist, statt. Mithilfe von HREELS können Schwingungen über einen großen

Energiebereich untersucht werden. Die Methode beruht auf der inelastischen Streuung von Elektronen an einer geordneten Kristalloberfläche. Hierbei werden Schwingungsprozesse angeregt, die eine Energie- und Impulsänderung der gestreuten Elektronen zur Folge haben. Durch die charakteristischen Schwingungen können Rückschlüsse auf die Bindungszustände von Oberflächenatomen oder adsorbierten Molekülen gezogen werden. Die CO<sub>2</sub>-Moleküle wurden direkt aus einer Gasflasche mithilfe eines Feindosierventils dosiert. Vor der ersten Benutzung wurden alle Zuleitungen mehrfach gereinigt. Die Qualität des OQCs wurde vor jeder Deposition mittels LEED überprüft. Für die Experimente bei tiefen Temperaturen wurde ein mit Flüssigstickstoff gekühlter Manipulator mit einer Minimaltemperatur von 83 K verwendet. Alle im Folgenden gezeigten HREELS-Spektren wurden mit einer Primärenergie von 4 eV und unter einem Einfallswinkel von 60° aufgenommen.

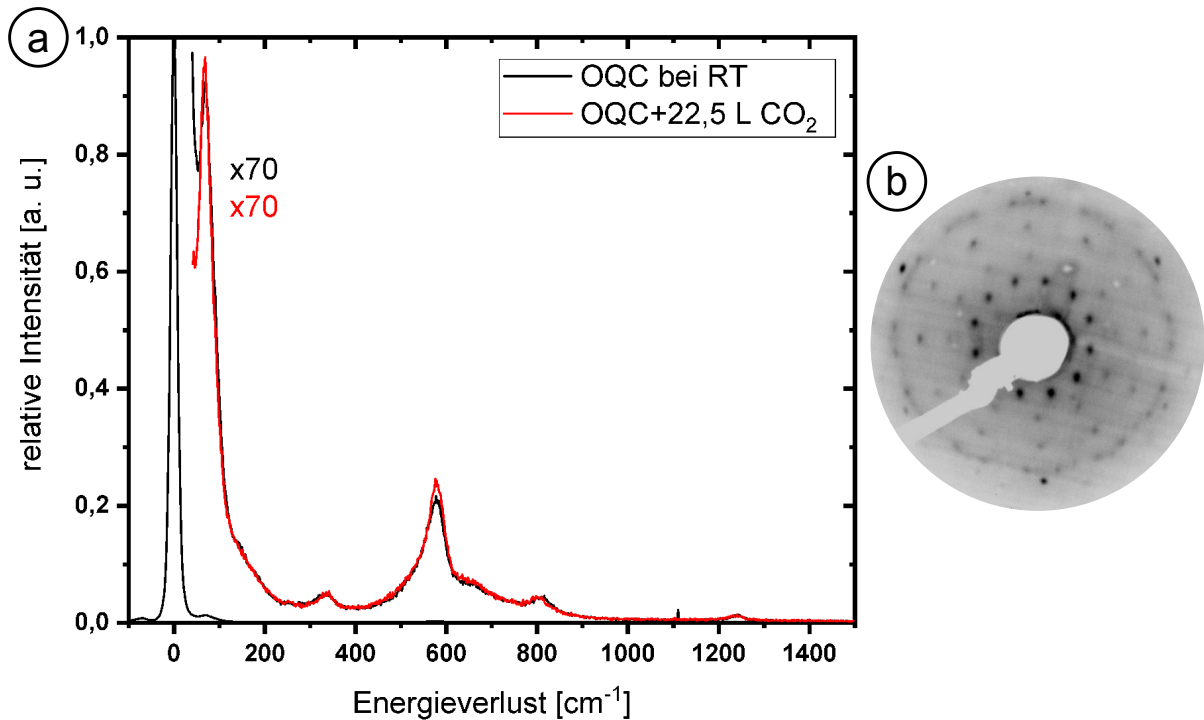
## 7.1 CO<sub>2</sub>-Adsorption bei Raumtemperatur

Aus der Dissertation von Florian Schumann [88] sind bereits Schwingungsspektren einer OQC-Schicht mit BaTiO<sub>3</sub>-Inseln bei Raumtemperatur bekannt. Die hieraus bestimmten charakteristischen Peaks sind für den OQC bei 70, 350, 580 und 805 cm<sup>-1</sup> und für die BaTiO<sub>3</sub>-Inseln bei 460 und 700 cm<sup>-1</sup>. In Abb. 7.1 (a) ist in Schwarz das Schwingungsspektrum der sauberen hier vermessenen OQC-Oberfläche gezeigt. Das Spektrum bestätigt, dass keine BaTiO<sub>3</sub>-Inseln vorhanden sind, da es bei 460 und 700 cm<sup>-1</sup> keine Peaks gibt. Lediglich die OQC-Peaks bei 68, 335, 574, 804 und 1240 cm<sup>-1</sup> sind zu sehen. Der zusätzliche Peak bei 1240 cm<sup>-1</sup> wurde bei den Messungen in [88] nicht identifiziert, da dort nur bis 1200 cm<sup>-1</sup> gemessen wurde.

Diese Schicht wurde für 5 min einem CO<sub>2</sub>-Hintergrunddruck von 1·10<sup>-6</sup> mbar ausgesetzt. Das nach der CO<sub>2</sub>-Dosierung gemessene Schwingungsspektrum ist in Abb. 7.1 (a) in Rot eingezeichnet. Hier ist deutlich zu erkennen, dass es keine Veränderung im Spektrum gibt. Auch im LEED-Bild (vgl. Abb. 7.1 (b)) sind nur die Reflexe des OQCs sichtbar. Schlussfolgernd adsorbieren die CO<sub>2</sub>-Moleküle bei Raumtemperatur nicht auf dem OQC.

## 7.2 CO<sub>2</sub>-Adsorption bei 83 K

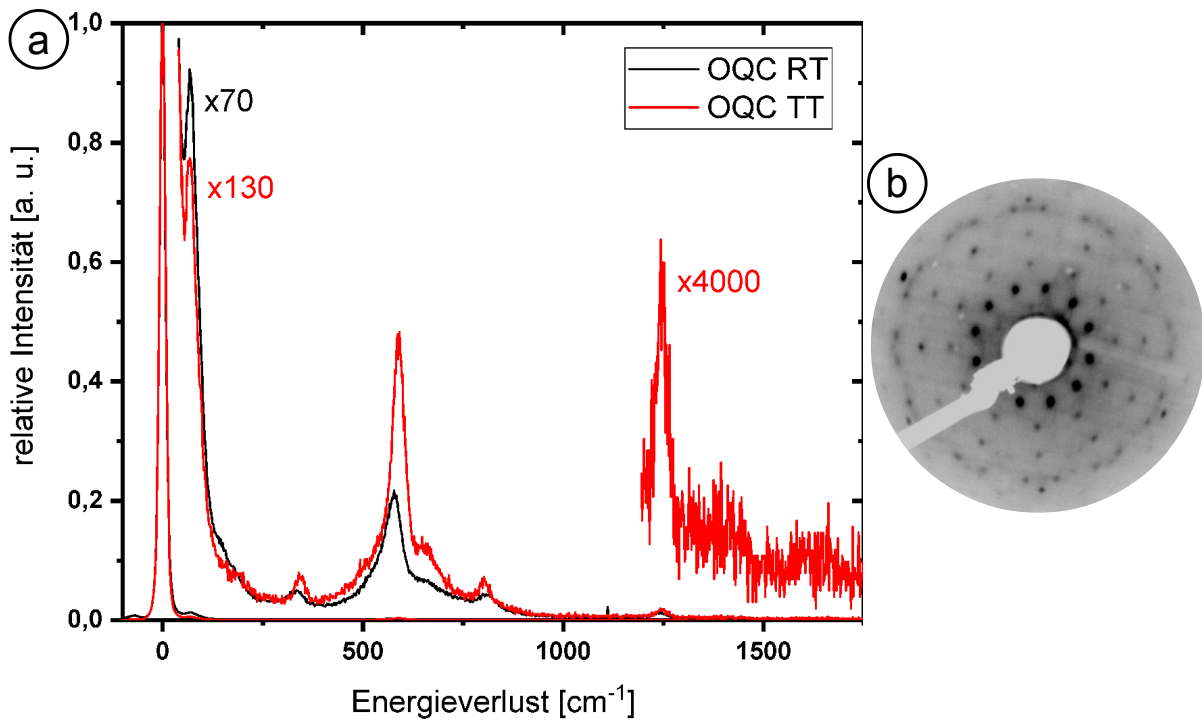
In Vorbereitung der Tieftemperaturadsorptionsexperimente wurde die OQC-Probe auf 83 K gekühlt. Abbildung 7.2 (a) zeigt das Schwingungsspektrum bei 83 K im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur gemessenen Spektrum. Diese Messung ist die erste Messung an dieser Struktur bei tiefen Temperaturen. Generell ist die Intensität des Spektrums bei tiefen Temperaturen erniedrigt. Die einzelnen Peaks sind bis zu 15 cm<sup>-1</sup> ge-



**Abb. 7.1:** HREELS-Spektren und LEED-Bild des Adsorptionsexperiments von CO<sub>2</sub> auf dem OQC bei Raumtemperatur. Der Vergleich der Schwingungsspektren von dem OQC vor (schwarz) und nach der Exposition von CO<sub>2</sub> (rot) ist in (a) dargestellt. Das LEED-Bild (b) nach der Exposition von CO<sub>2</sub> bei 66 eV zeigt keine weiteren Reflexe.

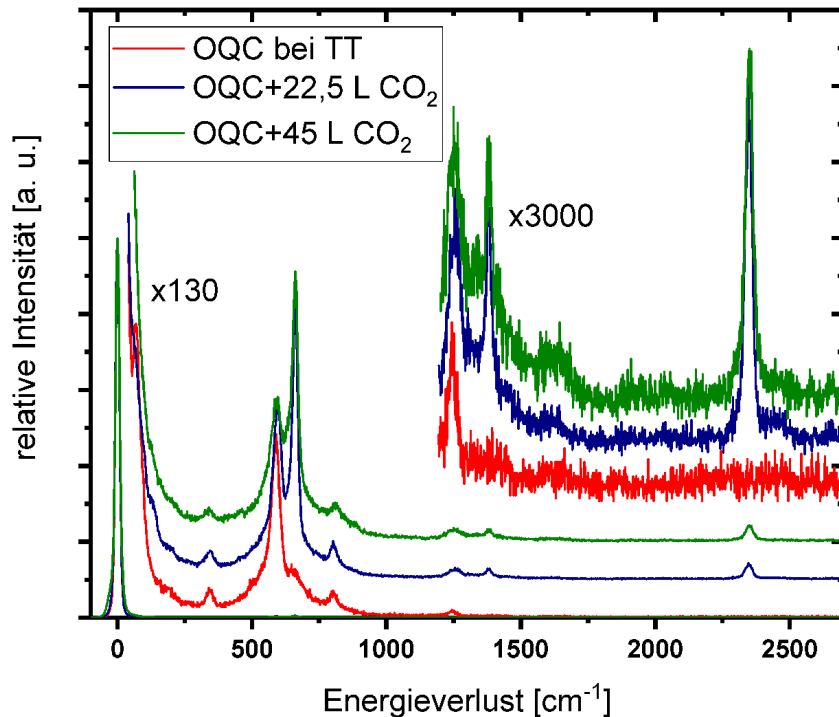
geneinander verschoben. Es lassen sich folgende Peakpositionen bei 83 K bestimmen: 65, 342, 589, 802 und 1245 cm<sup>-1</sup>. Bei tiefen Temperaturen ist die Schulter der Schwingung bei 588 cm<sup>-1</sup> intensiver ausgeprägt als bei Raumtemperatur und ein weiterer schwacher Peak bei ca. 1636 cm<sup>-1</sup> zu finden. Zudem sind die relativen Peakhöhen zwischen den einzelnen Schwingungsmoden verschieden. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den Peaks bei 65/68 und 574/588 cm<sup>-1</sup>. In Abb. 7.2 (b) ist das LEED-Bild bei 83 K von dem OQC gezeigt. Es sind die gleichen Reflexe wie bei der Raumtemperaturmessung zu sehen. Das Signal-Untergrund-Verhältnis ist gegenüber Abb. 7.1 (b) deutlich verbessert. Jedoch kann dies nicht eindeutig als Folge der tiefen Temperaturen bestimmt werden. Durch die temperaturbedingte Längenänderung konnte nicht sichergestellt werden, dass hier der exakt gleiche Bereich der Oberfläche analysiert worden ist.

Die OQC-Schicht wurde bei 83 K für 5 min einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre von 1·10<sup>-7</sup> mbar ausgesetzt, was einer Dosis von 22,5 L entspricht. Das Schwingungsspektrum nach der Deposition ist in Abb. 7.3 dem Spektrum der sauberen Oberfläche und dem Spektrum nach Dosierung von insgesamt 45 L gegenübergestellt. Der Vergleich der Spektren vor und nach der Dosierung von 22,5 L CO<sub>2</sub> zeigt, dass der Peak bei 65 cm<sup>-1</sup> nach der Dosierung verschwunden ist. Die Position und die Höhe des Peaks bei 342



**Abb. 7.2:** Vergleich der Schwingungsspektren vom OQC (a) bei Raumtemperatur und 83 K. Das LEED-Bild (b) bei 83 K und 66 eV bestätigt eine hervorragende Ordnung des OQCs.

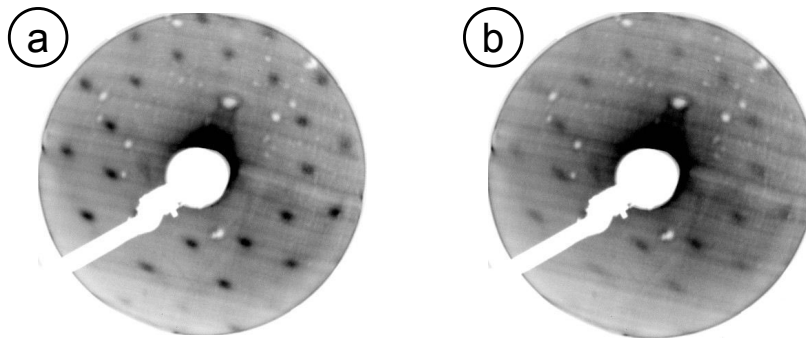
cm<sup>-1</sup> sind gleich geblieben, wobei er etwas breiter geworden ist. Die Peaks bei 589 und 1245 cm<sup>-1</sup> schieben zu einem Wert von 594 bzw. 1255 cm<sup>-1</sup>, während der Peak bei 802 cm<sup>-1</sup> unverändert bleibt. Zusätzlich treten noch Energieverluste bei 661, 1380 und 2346 cm<sup>-1</sup> auf. Diese können den Normalmoden von CO<sub>2</sub> zugeordnet werden. Das lineare CO<sub>2</sub> besitzt vier Normalmoden: zwei Deformationsschwingungen und zwei Streckschwingungen. In der Gasphase liegen die beiden Deformationsschwingungen bei einem identischen Energieverlust von 667 cm<sup>-1</sup> und die Streckschwingungen bei 1338 und 2349 cm<sup>-1</sup> [132]. Da die Energieverluste für die adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle nahe denen der Gasphase liegen und keine weiteren Peaks zu sehen sind, ist von einer Physisorption der Moleküle auf dem OQC auszugehen. Jedoch zeigt die Verschiebung der Mode bei 1338 cm<sup>-1</sup> um 42 cm<sup>-1</sup> gegenüber der Gasphasenmode, dass eine Wechselwirkung zwischen dem OQC und den Molekülen besteht. Durch die später beschriebene Analyse der Veränderung der Molekülschwingungen bei Erwärmung, wie in Kap. 7.3 näher beschrieben, kann allerdings eindeutig eine Chemisorption ausgeschlossen werden. Für eine Dosis von 45 L gibt es keine weiteren Änderungen im Schwingungsspektrum. Sowohl die Positionen als auch die Intensitäten der Peaks der Moleküle bleiben gleich. Lediglich die Phononen des OQCs sind in ihrer Intensität reduziert. Der Haftkoeffizient der Moleküle auf dem OQC ist bei 83 K groß genug, dass bereits nach einer Dosis von 22,5 L die Oberfläche mit CO<sub>2</sub> gesättigt ist.



**Abb. 7.3:** Vergleich der HREELS-Spektren des sauberen OQCs, nach der Dosierung von 22,5 L CO<sub>2</sub> und von 45 L CO<sub>2</sub> bei 83 K.

Die LEED-Messung nach der Dosierung von 22,5 L CO<sub>2</sub> bei 83 K in Abb. 7.4 (a) zeigt ausschließlich das zwölfzählige Muster des OQCs. Zu Beginn der Messung haben die Reflexe eine sehr hohe Intensität und sind scharf. Im Verlauf der Messung nehmen die Intensitäten jedoch mit der Messdauer ab (siehe Abb. 7.4 (b)). Innerhalb weniger Sekunden verliert der innere Zwölfer-Ring ca. 56% seiner Anfangsintensität, während sich die Intensität des äußeren Rings bereits um ca. 72% verringert. Das Verblässen der Reflexe kann zwei Ursachen haben. Einerseits könnten die CO<sub>2</sub>-Moleküle die Ordnung der OQC-Unterlage angenommen haben. In diesem Fall sind geordnete Moleküllagen im LEED-Bild nicht vom OQC zu unterscheiden. Unter dem Einfluss des Elektronenbeschusses im LEED kann es zu Elektronen-induzierter Umordnung oder Diffusion kommen, in deren Folge die langreichweitige Molekülordnung zerstört wird. Folglich würde in der LEED-Messung die Ordnung der unveränderten OQC-Schicht durch eine ungeordnete Moleküllage erkennbar sein, was eine entsprechende Intensitätsabschwächung in Abb. 7.4 (b) erklärt. Andererseits könnten die Moleküle unter Einwirkung des Elektronenstrahls mit der OQC-Schicht reagiert und z.B. Carbonate gebildet haben. In der Folge wird die OQC-Schicht zerstört. Da der OQC sich nur in einer Monolage ausbreitet, bedeutet jede neue Bindung, dass eine ursprüngliche Bindung unter Verschlechterung der OQC-Ordnung bricht.

Eine zuverlässige Aussage zu der Ordnung der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf dem OQC kann

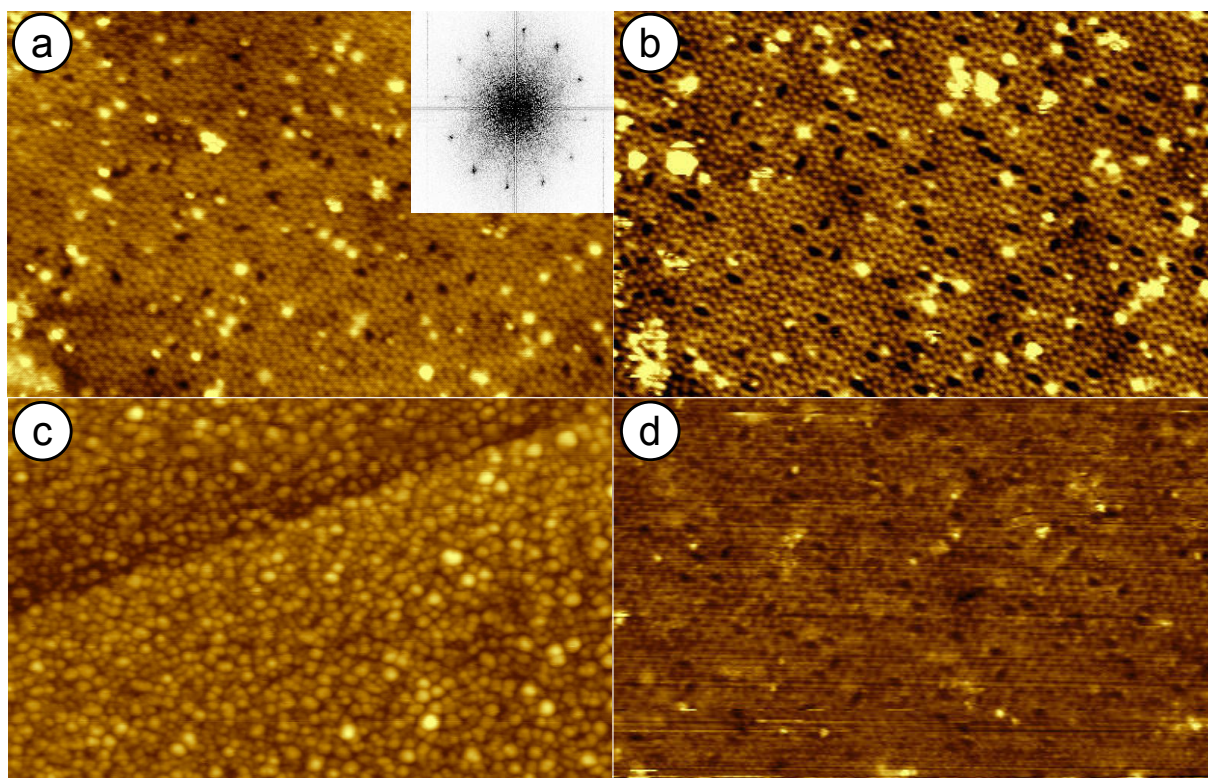


**Abb. 7.4:** Die LEED-Bilder bei 20 eV in (a) und (b) zeigen die Ordnung nach der Dosierung von 22,5 L CO<sub>2</sub> im zeitlichen Verlauf während der LEED-Messung. Die Intensität der OQC-Reflexe nimmt unter dem Elektronenstrahl ab.

aus diesen Experimenten nicht geschlossen werden. Um die durch LEED bedingten Änderungen mittels HREELS überprüfen zu können, müsste die Probe großflächig mit dem Elektronenstrahl abgerastert werden. Bereits in [131] wird auf die experimentellen Schwierigkeiten der Überprüfung der Ordnung der Molekülstruktur von physisorbierten CO<sub>2</sub>-Molekülen hingewiesen. Der bei LEED verwendete Elektronenstrahl kann leicht die geordneten CO<sub>2</sub>-Strukturen beeinflussen. Eine Lösung des Problems könnte die Verwendung von Heliumatomstrahlstreuung sein, die weniger invasiv ist.

Um die laterale Anordnung der Moleküle auf dem OQC zu bestimmen, wurden erste Experimente mittels STM bei 77 K durchgeführt. Die Dosierung erfolgte direkt auf die im Kryostaten befindliche Probe. Die durch ein Feindosierventil eingelassenen Moleküle wurden durch ein Röhrchen in Richtung Probenoberfläche fokussiert. Mit dieser Vorgehensweise sollte die Adsorption an der gekühlten Kryostatenwand minimiert werden. Auf diese Art wurden in mehreren Schritten jeweils  $5 \times 10^{-9}$  mbar für 200 s in die Kammer dosiert. In Abb. 7.5 (a) ist das STM-Bild einer OQC-Schicht nach der Dosierung von 0,75 L gezeigt. Das Ti-Gitter des OQCs ist deutlich sichtbar. Die Fouriertransformierte des Bildes bestätigt die zwölfzählige Symmetrie der hier atomar aufgelösten Struktur. Auf der Oberfläche sind dunkle Löcher und helle Flächen unterschiedlichen Durchmessers zu sehen, also Bereiche mit erniedrigter und erhöhter Zustandsdichte. Zur Zuordnung wurde die CO<sub>2</sub>-Dosis verdoppelt bzw. verdreifacht. Das Ergebnis ist allerdings nicht eindeutig. Während nach der Verdoppelung der Dosis im gemessenen STM-Bild (Abb. 7.5 (b)) sich der Flächeninhalt der Löcher verdoppelt hat, reduziert sich andererseits der Anteil der erhöht dargestellten Elemente von 9 auf 4%. Abbildungen 7.5 (c) und (d) zeigen die Oberfläche nach Verdreifachung der CO<sub>2</sub>-Bedeckung. Obwohl beide die gleiche Präparation zeigen, sehen sie sehr unterschiedlich aus. In Abb. 7.5 (c) scheinen sehr viele große Moleküle oder Cluster auf der Oberfläche zu sein. Weder die Fouriertransformierte noch die zweidimensionale Autokorrelation dieses Bildes zeigen eine Ordnung. Die Änderung der Tunnelspannung





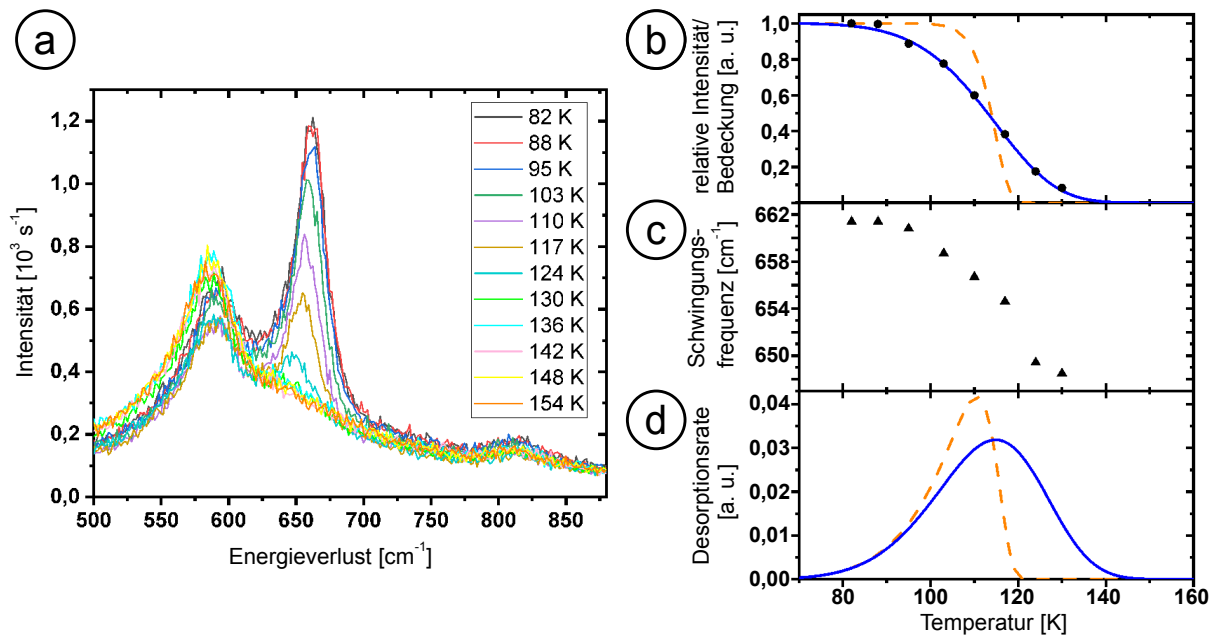
**Abb. 7.5:** STM-Aufnahmen von der CO<sub>2</sub>-Adsorption auf dem OQC bei 77 K. Das STM-Bild nach der Dosierung von 0,75 ML CO<sub>2</sub> auf den OQC ist in (a) gezeigt (1 V, 0,1 nA, 40×40 nm<sup>2</sup>). In (b) ist die Oberfläche nach dem anbieten von 1,5 L CO<sub>2</sub> dargestellt (1 V, 0,2 nA, 40×40 nm<sup>2</sup>). Die Ergebnisse der weiteren Erhöhung der Dosis zu 2,25 L ist in (c) und (d) zu sehen. (c: 1 V, 0,14 nA, 80×80 nm<sup>2</sup>; d: -1,6 V, 0,16 nA, 80×80 nm<sup>2</sup>).

und des Messbereiches in (d) führt dazu, dass das STM-Bild mit 2,25 L dem Bild in (b) sehr ähnelt. Hier ist keine weitere Erhöhung der Bereiche mit erniedrigten Zustandsdichte zu sehen. Im Rahmen dieser Experimente wurden verschiedene Tunnelspannungen von -2,5 bis +2,5 V bei verschiedenen Stromwerten getestet. Jedoch konnten in dem genannten Spannungsbereich keine CO<sub>2</sub>-Moleküle eindeutig analysiert werden. Über die lokale Anordnung der CO<sub>2</sub>-Moleküle bzgl. der OQC-Kachelung kann somit aus den STM-Experimenten kein Rückschluss gezogen werden.

### 7.3 Desorptionsverhalten der CO<sub>2</sub>-Moleküle

Um das Desorptionsverhalten der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf dem OQC zu untersuchen wurden Schwingungsspektren während der Erwärmung der Probe aufgenommen. Bei der Erwärmung des Manipulators verändert sich seine Länge und Position relativ zur Messposition. Deshalb wurde die Position des Manipulators vor jeder neuen Messung auf die maximale Zählrate optimiert. In einem ersten Experiment wurde die 22,5 L-Schicht erwärmt und die Veränderungen in einem Energieverlustbereich zwischen 500

und 870 cm<sup>-1</sup> betrachtet. Die Schwingungsspektren sind in Abb. 7.6 (a) für einen Temperaturbereich von 82 bis 154 K dargestellt. Ab einer Temperatur von 95 K beginnt der Peak bei 661 cm<sup>-1</sup> an Intensität zu verlieren und ab 103 K tritt eine merkliche Verschiebung zu geringeren Energieverlusten auf. Bis zu einer Temperatur von 124 K verändert sich die Schwingungsenergie kontinuierlich von 661 auf 647 cm<sup>-1</sup>, bis der Peak ab einer Temperatur von 130 K verschwindet. Der Beginn der Intensitätsabnahme zeigt das Einsetzen der Desorption der CO<sub>2</sub>-Moleküle an. Bei 130 K sind alle Moleküle desorbiert.

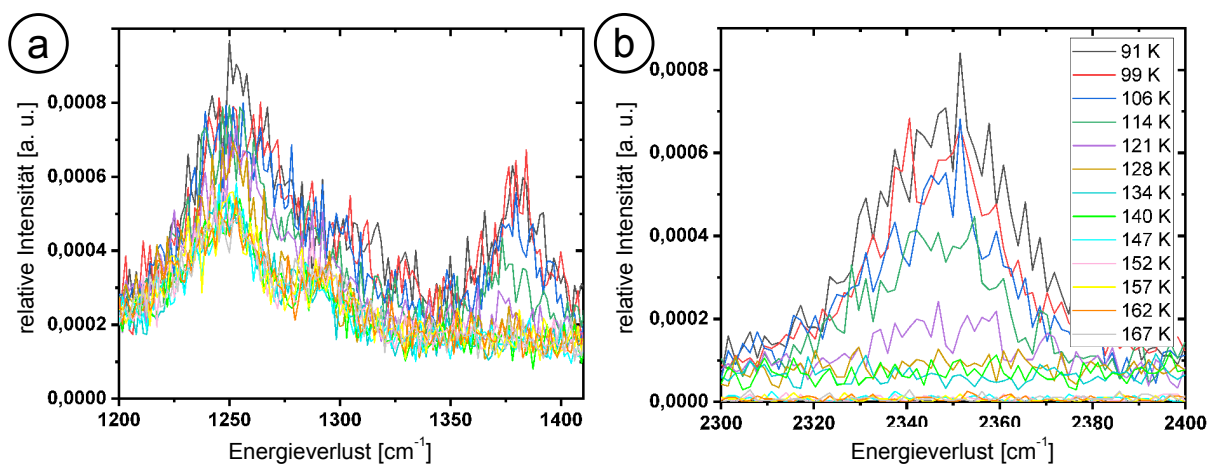


**Abb. 7.6:** Die HREELS-Spektren der Deformationsschwingungen in (a) zeigen das temperaturabhängige Verhalten für die 22,5 L-Schicht. In (b) und (c) sind die aus (a) bestimmten Punkte der Intensitätsabnahme bzw. der Bedeckung und der Frequenzverschiebung des Peaks bei 650 cm<sup>-1</sup> mit zunehmender Temperatur in Schwarz dargestellt. In (b) sind zwei Kurvenanpassungen mit unterschiedlichen Vorfaktoren von  $\nu = 4 \text{ s}^{-1}$  (blau) bzw.  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (orange) eingezeichnet. Die aus den beiden Kurvenanpassung bestimmten Graphen für die Desorptionsrate ist in (d) dargestellt.

In Abb. 7.6 (b) und (c) ist die Intensitätsabnahme und die Frequenzverschiebung des Peaks bei 650 cm<sup>-1</sup> mit zunehmender Temperatur gezeigt. Die Frequenzverschiebung mit geringer werdender Bedeckung zeigt leicht unterschiedlich energetisch präferierte Adsorptionsplätze bei der ML-Bedeckung an. Aus dem Graphen der Intensitätsabnahme lässt sich die Bindungsenergie ( $\Delta E$ ) der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf dem OQC abschätzen. Für die Desorptionsrate bei einer Desorption 1. Ordnung (nicht-dissoziativ) gilt folgendes:

$$r_{des}(\theta, T) = -\frac{\theta}{\beta} \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (7.1)$$

Dabei steht  $\theta$  für die Bedeckung,  $\beta$  für die Heizrate,  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante und  $\nu$  für den Frequenzfaktor. Dieser Vorfaktor beschreibt auf atomarer Ebene die Zahl der notwendigen Versuche eines Teilchens um zu desorbieren und somit die Wahrscheinlichkeit das Bindungspotential zu verlassen. Die Heizrate beträgt bei diesem Experiment 0,014 K/s. Im Weiteren wird angenommen, dass die Intensität des Peaks die Molekülbedeckung wiedergibt. Die Kurvenanpassung des Graphen in Abb. 7.6 (b) in Blau liefert mithilfe der Gleichung 7.1 eine Bindungsenergie von 82 meV und einem Vorfaktor von  $\nu=4 \text{ s}^{-1}$ . Der im Vergleich zu Vorfaktoren in der Desorption vieler anderer Physisorptionssysteme ( $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) sehr niedrige und physikalische schwierig zu begründende Wert ergibt sich aus der Breite des Abfalls in Abb. 7.6 (b). Alternativ kann dieser breite Verlauf auch durch leicht verschiedene Bindungsenergien in der Monolage entstehen. Unter der Annahme eines Vorfaktors von  $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$ , wie in vielen Redhead-Analysen verwendet [133], ergibt sich eine mittlere Desorptionsenergie von 350 meV (orange gestrichelte Linie in Abb. 7.6 (d)). Die Variation der Desorptionsenergien liegt bei  $\pm 50 \text{ meV}$ . Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz mit abnehmender Bedeckung unterstützt diese Interpretation. In Abb. 7.6 (d) ist die Desorptionsrate für die unterschiedlichen Kurvenanpassungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



**Abb. 7.7:** Die temperaturabhängigen HREELS-Spektren in (a) und (b) zeigen das Verhalten der Streckschwingungen bei Erwärmung für die 45 L-Schicht. Die Legende in (b) ist auch für (a) gültig. Die Intensitätsabnahme der Peaks bei 1380 und 2350  $\text{cm}^{-1}$  zeigt die Desorption der CO<sub>2</sub>-Moleküle vom OQC an.

Das Experiment wurde für die 45 L-Schicht wiederholt. In diesem Durchlauf wurden die Änderungen in den Bereichen von 1200 bis 1410  $\text{cm}^{-1}$  und 2300 bis 2400  $\text{cm}^{-1}$  protokolliert. Die temperaturabhängigen HREELS-Spektren sind in Abb. 7.7 (a) und (b) dargestellt. Hier beginnen die CO<sub>2</sub>-Peaks bei 1380 und 2347  $\text{cm}^{-1}$  ab einer Temperatur von 106 K deutlich an Intensität zu verlieren. Bei 128 K sind sie komplett verschwunden. Bei diesen Schwingungen verschiebt die Frequenz mit der Temperatur-

erhöhung um drei Wellenzahlen zu einem geringeren Wert. Von der Adsorption von CO<sub>2</sub> auf Graphen auf Pt(111) ist bekannt, dass 1 ML bei einer Temperatur von 85 K desorbiert. Diese Temperatur ist bei der Multilagendesorption auf 90 K erhöht [134]. Auf diesem System wurden auch die Schwingungsmoden für verschieden dicke CO<sub>2</sub>-Schichten mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie ermittelt. Für 1 ML CO<sub>2</sub> wurde die charakteristische Molekülschwingung bei 2350 cm<sup>-1</sup> identifiziert. Bei einer Erhöhung der Bedeckung bis zu 10 ML CO<sub>2</sub> tritt zusätzlich ein weiterer Peak bei 2378 cm<sup>-1</sup> auf, der den CO<sub>2</sub>-Multilagen zugeordnet werden kann. Die Verschiebung zwischen diesen beiden Schwingungen beträgt somit 28 cm<sup>-1</sup>. Obwohl in den hier dargestellten Experimenten bis zu 45 L CO<sub>2</sub> dosiert wurde, ist kein weiterer Peak in den gemessenen Spektren zu sehen; auch die leichte kontinuierliche Verschiebung bei der Erwärmung lässt sich nicht mit der Desorption der Multilage erklären. Somit adsorbiert maximal 1 ML CO<sub>2</sub> auf dem OQC bei 83 K. Der Grund hierfür wird die Temperatur von 83 K sein, die dicht an der genannten Desorptionstemperatur von CO<sub>2</sub>-Multilagen liegt. Aufgrund der Tatsache, dass bei Raumtemperatur alle CO<sub>2</sub>-Moleküle desorbiert sind, lässt sich eine Chemisorption der Moleküle, z.B. unter der Bildung von sehr stabilen Carbonaten, ausschließen.

## 7.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Experimente konnte gezeigt werden, dass der Haftfaktor von CO<sub>2</sub> auf dem OQC bei Raumtemperatur Null beträgt. Bei 83 K hingegen adsorbiert 1 ML der Moleküle. Die Schwingungsmoden liegen in diesem Fall bei 661, 1380 und 2346 cm<sup>-1</sup>. Diese liegen nahe den Frequenzen von CO<sub>2</sub> in der Gasphase. Somit physisorbieren die Moleküle auf dem OQC bei 83 K. Des Weiteren kann eine Bildung von stabilen Verbindungen, wie beispielsweise Carbonaten, ausgeschlossen werden. Die Desorptionstemperatur von CO<sub>2</sub> auf dem OQC konnte zu ca. 95 K bestimmt werden. Die Abschätzung der Bindungsenergie der CO<sub>2</sub>-Moleküle auf dem OQC ergibt eine breitere Verteilung mit 350±50 meV.

## 8 Adsorption von Cyclopentadien

Das Molekül 1,3-Cyclopentadien ( $C_5H_6$ ) ist aus einem Fünfringsystem mit zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufgebaut. Es stellt die Vorläufersubstanz des einfach negativ geladenen Cyclopentadienyl-Anions (Cp) dar, das als Ligand  $\eta^5$ -Komplexverbindungen mit Metallkationen bildet [38, 135]. Dies geschieht beispielsweise in Metallocenen, Sandwich- oder Tripeldecker-Komplexen. Die Größe des Fünfrings beträgt dabei 4 Å. Cyclopentadien wird durch thermische Spaltung aus Dicyclopentadien erhalten. In der Praxis wird es einfach destilliert. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die leicht flüchtig ist und einen Dampfdruck von 479 hPa bei 300 K besitzt. Bei Raumtemperatur ist Cyclopentadien relativ instabil und schnell zu verarbeiten, da es sonst zu Dicyclopentadien dimerisiert. Obwohl die Adsorption von Benzenen vielfach untersucht wurde, ist über die Adsorption von anderen Aromaten wenig bekannt. Das Adsorptionsverhalten von Cyclopentadien wurde auf verschiedenen Metalloberflächen, wie Ir(111) und Pt(111) analysiert [136]. Auf Pt(111) wurde die Adsorption und Reaktivität von Cyclopentadien mittels EEL-Spektroskopie und TPD untersucht [137]. Bei einer Temperatur von 90 K adsorbiert Cyclopentadien auf der Oberfläche. Eine Temperaturerhöhung zu 155 K führt zur Desorption der Multilagen und ab einer Temperatur von 200 K beginnt Cyclopentadien selektiv zu dehydrieren, sodass sich adsorbierte Cp-Moleküle bilden. Diese behalten ihren aromatischen Charakter und sind über eine  $\pi$ -Bindung parallel zur Oberfläche ähnlich wie Metallocene gebunden. Diese Spezies ist bis zu einer Temperatur knapp unter 500 K auf der Oberfläche stabil, während Cyclopentadien bei 430 K vollständig desorbiert ist. Auf Ag(100) chemisorbiert Cp und besitzt eine unerwartet geringe Mobilität bei Raumtemperatur. In diesem Fall wird aufgrund der Schwingungsmoden nicht von einer  $\pi$ -Bindung ausgegangen, sondern von einer ionischen Bindung [138, 139]. Im Vergleich dazu sind Cyclopentadien-Moleküle auf der gleichen Oberfläche mobil. Es findet eine schnelle Diffusion auf den Terrassen mit einer stärkeren Affinität zu Stufenkanten statt [138]. Detaillierte Untersuchungen zur Adsorption von Cyclopentadien auf Oxiden gibt es nicht.

Für die hier vorgestellten Experimente wurde Cyclopentadien aus der Gasphase dosiert und der Moleküldampf über ein Feindosierventil kontrolliert in die UHV-Kammer eingelassen. Vor den hier vorgestellten Experimenten wurde Cyclopentadien frisch destilliert, mittels der freeze-pump-thaw-Methode (mehrere Zyklen) entgast

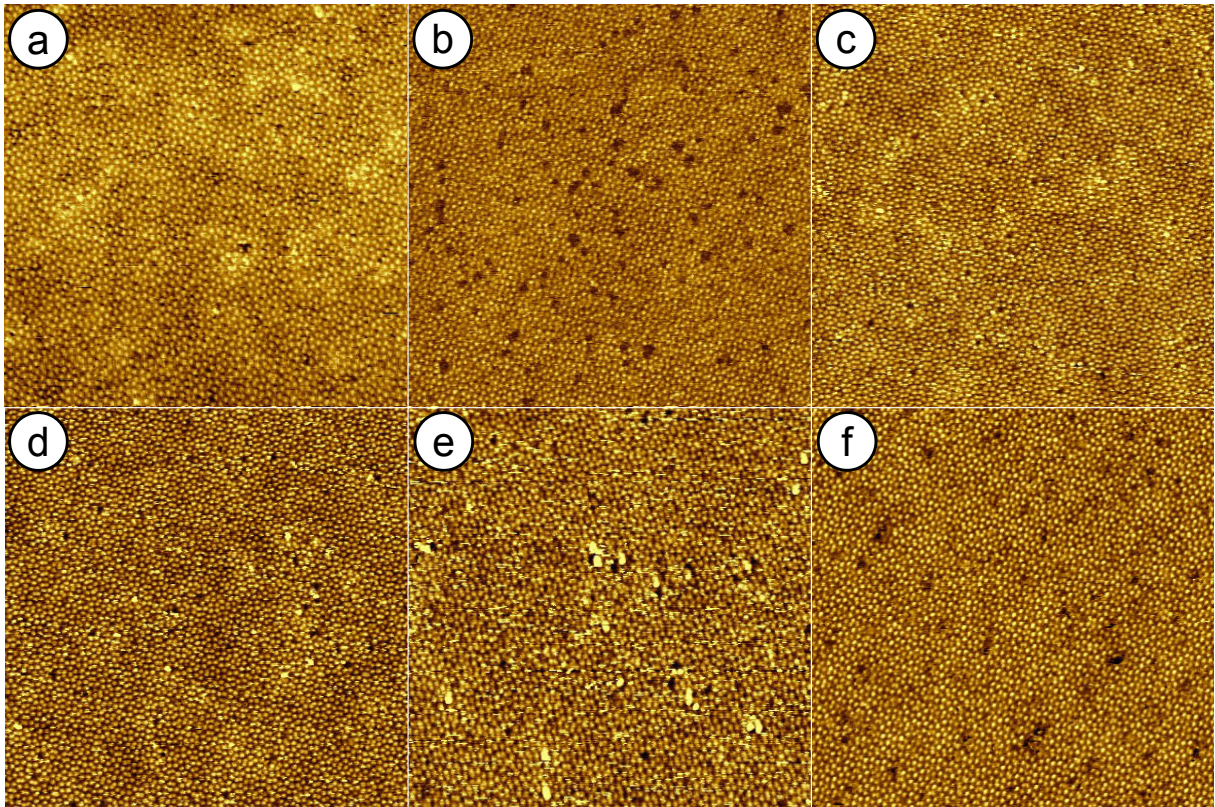
und anschließend unter Vakuum verschlossen. Bei den STM-Messungen wurde vor jeder Dosierung die Spitze von der Probe ca. 10 mm zurückgezogen, damit eine Abschattung durch diese ausgeschlossen werden kann.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC beschrieben. Es wurden verschiedene Adsorptionstemperaturen gewählt und die Probe nach der Deposition zu unterschiedlichen Temperaturen im UHV und in Sauerstoffatmosphäre geheizt. Als Analysemethoden standen HREELS, STM, LEED und XPS zur Verfügung.

Nach der Präparation einer sauberen wohlgeordneten OQC-Schicht wurde diese schrittweise einer immer höheren Dosis von Cyclopentadien bei Raumtemperatur ausgesetzt. Abbildung 8.1 (a) zeigt ein STM-Bild der Oberfläche mit der OQC-Ordnung vor der Bedampfung. Im Vergleich dazu ist in (b) bis (f) die Oberfläche nach der Dosis von 0,5, 1, 4, 8 und 60 L Cyclopentadien dargestellt. Nach der Dosierung von 0,5 L gibt es vermehrt dunkle Bereiche mit erniedrigter Zustandsdichte, die die Moleküle darstellen könnten. Jedoch sind in Abb. 8.1 (c) nach einer Cyclopentadien-Dosis von insgesamt 1 L weniger dunkle Bereiche vorhanden. Auch nach einer weiteren Erhöhung der Dosis zu 4, 8 und 60 L ist keine Zunahme der Bereiche erniedrigter Zustandsdichte erkennbar. Diese Bereiche stellen somit nicht die adsorbierten Moleküle dar. Vielmehr scheint es, dass bei den für (b) und (e) gewählten Bias-Spannungen Defekte in der OQC-Schicht prominenter dargestellt werden. Auch im LEED-Bild (hier nicht gezeigt) gibt es keine Veränderung nach der Dosierung von Cyclopentadien. Somit konnte hier gezeigt werden, dass Cyclopentadien bei Raumtemperatur nicht auf dem OQC adsorbiert. Die Adsorptionsenergie der Moleküle auf dem OQC ist geringer als die mittlere kinetische Energie der Moleküle  $k_B T$  bei  $T=300$  K.

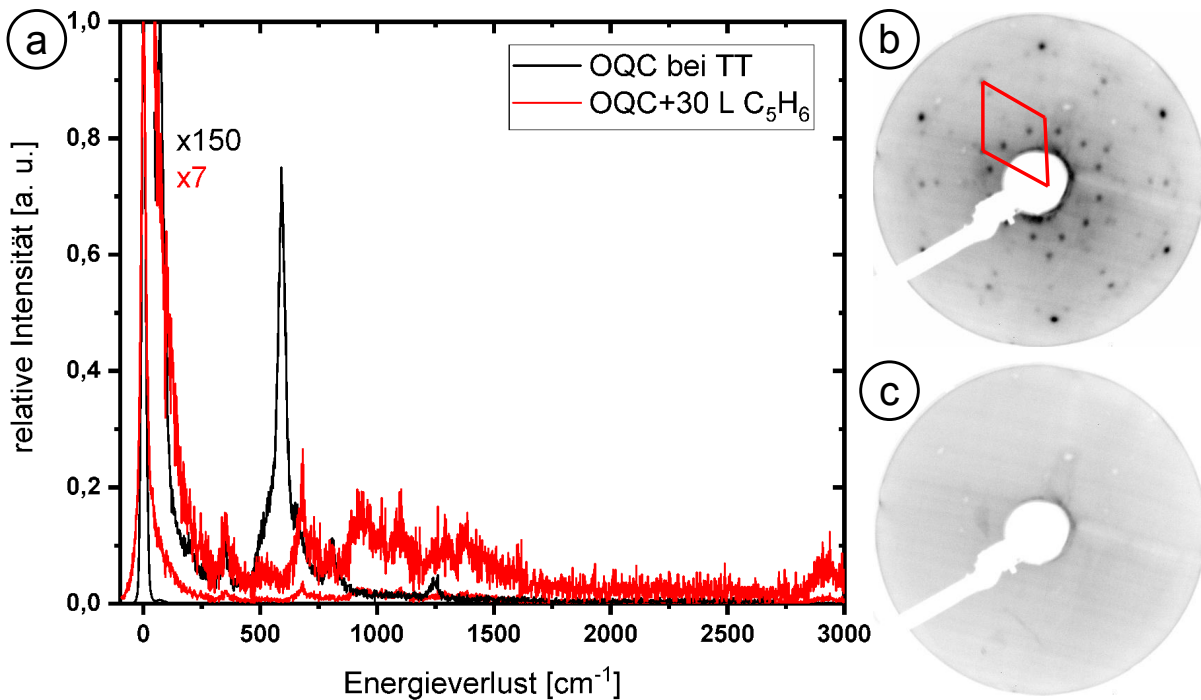
Um die mittlere kinetische Energie der Moleküle zu reduzieren und somit die Adsorption auf dem OQC zu ermöglichen, wurde das Adsorptionsexperiment bei tiefen Temperaturen wiederholt und mittels HREELS und STM analysiert. Zunächst werden die Ergebnisse der HREELS-Messungen vorgestellt: In Abb. 8.2 (a) sind die Schwingungsspektren der Probe vor und nach der Dosierung von 30 L Cyclopentadien bei 83 K gegenübergestellt. Die saubere Probe weist Phononenpeaks bei 67, 354, 593, 807 und  $1244\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese können alle den Schwingungsmoden des OQCs zugeordnet werden (vgl. Kapitel 7.2).

Das LEED-Bild in Abb. 8.2 (b) zeigt hingegen neben den OQC-Reflexen auch Reflexe einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur. Die Einheitszelle ist rot markiert. Sie spiegelt die Ordnung der überschüssigen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln wider. Da keine Schwingungsmoden der Inseln in dem Spektrum vorhanden sind, liegen die Inseln nur in einem sehr geringem Flächenanteil vor. Die  $\text{BaTiO}_3$ -Schwingungsmoden der Inseln werden bei Energieverlusten von 460 und  $700\text{ cm}^{-1}$  erwartet [88]. Nach der Deposition von 30 L Cyclo-



**Abb. 8.1:** STM-Bilder der OQC-Oberfläche nach dem Angebot unterschiedlicher Mengen von Cyclopentadien bei Raumtemperatur. In (a) ist ein STM-Bild der Probe vor der Dosierung gezeigt ( $45 \times 45 \text{ nm}^2$ ,  $0,34 \text{ nA}$ ,  $0,43 \text{ V}$ ). Die STM-Bilder in (b) bis (e) zeigen die Oberfläche nach einer Moleküldosis von 0,5, 1, 4, 8 und 60 L (b:  $53 \times 53 \text{ nm}^2$ ,  $0,34 \text{ nA}$ ,  $-0,53 \text{ V}$ ; c:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $0,34 \text{ nA}$ ,  $0,79 \text{ V}$ ; d:  $54 \times 54 \text{ nm}^2$ ,  $0,34 \text{ nA}$ ,  $0,79 \text{ V}$ ; e:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $0,33 \text{ nA}$ ,  $-0,77 \text{ V}$ ).

pentadien verändert sich das Schwingungsspektrum entscheidend. Die Phononenschwingungen des OQCs bei  $67$  und  $593 \text{ cm}^{-1}$  sind durch die Molekülschicht unterdrückt, während die Schwingungen bei  $354$  und  $807 \text{ cm}^{-1}$  nahezu unverändert bleiben. Zusätzlich treten ein scharfer Peak bei  $679 \text{ cm}^{-1}$  sowie breite Peaks im Bereich um  $949$ ,  $1099$ ,  $1291$ ,  $1381$  und  $2931 \text{ cm}^{-1}$  auf. Alle Schwingungen in diesem Spektrum können Moden von Cyclopentadien zugeordnet werden. In Tab. 8.1 sind die hier gemessenen Schwingungsmoden mit den für Cyclopentadien auf Pt(111) bei  $90 \text{ K}$  in [137] bestimmten gegenübergestellt. Die acht Moden stimmen bis auf wenige Wellenzahlen überein. Die geringen Verschiebungen der Energieverluste könnten durch eine unterschiedliche Bindung, Molekülorientierung oder Messtemperatur bedingt sein. Eine für kovalent zu Metallen gebundene Cyclopentadien-Moleküle typische Schwingungsmoden bei  $840 \text{ cm}^{-1}$  wird hier nicht beobachtet [137]. Es findet also keine Dehydrierung statt, und es liegen keine  $\pi$ -gebundenen Moleküle vor. Cyclopentadien physisorbiert demnach auf dem OQC bei  $83 \text{ K}$ . In Abb. 8.2 (c) ist ein LEED-Bild der 30 L-Schicht bei  $83 \text{ K}$  gezeigt. Hier sind keine Reflexe zu sehen. Daher ist von einer ungeordneten



**Abb. 8.2:** HREELS-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC bei 83 K. In (a) sind die Schwingungsspektren der Probe vor und nach der Dosierung von 30 L Cyclopentadien gezeigt. Das LEED-Bild (66 eV) in (b) stellt die Oberfläche vor der Deposition dar. Neben den OQC-Reflexen ist eine (2×2)-Überstruktur (rot) zu sehen, die BaTiO<sub>3</sub>-Inseln zugeordnet werden kann. Nach der Deposition von 30 L Cyclopentadien bei 83 K sind keine LEED-Reflexe (c) mehr vorhanden (66 eV).

Multilageng-Cyclopentadienschicht auf dem OQC auszugehen, die die OQC-Reflexe der Unterlage komplett abschwächt.

**Tabelle 8.1:** Vergleich der Molekülschwingungen von Cyclopentadien nach Adsorption auf dem OQC und Pt(111) in cm<sup>-1</sup>. Werte für Pt(111) aus [137].

OQC	Pt(111)	Schwingungsmode
354	350	B <sub>2</sub> Biegeschwingung des Rings
679	665	B <sub>2</sub> out-of-plane Biegeschwingung von CH
807	800	B <sub>1</sub> Biegeschwingung des Rings
949	960	B <sub>1</sub> Streckschwingung des Rings, Biegeschwingung von CH
1099	1105	A <sub>1</sub> Ringschwingung
1291	1290	B <sub>1</sub> Biegeschwingung von CH, Ringschwingung
1381	1365	A <sub>1</sub> Biegeschwingung von CH <sub>2</sub>
2931	2900	A <sub>1</sub> Streckschwingung von CH <sub>2</sub>

In Abb. 8.3 (a) sind die Schwingungsspektren der 30 L-Schicht nach Heizen zu 99 K und zu Raumtemperatur gegenübergestellt. Die gekühlte Probe wurde dafür gegengeheizt. Durch die räumliche Distanz zwischen Thermoelement und Probe kann die gemessene Temperatur von der tatsächlichen Temperatur in der Größenordnung von mehr als 20 K abweichen. Ab einer gemessenen Temperatur von 99 K findet ei-

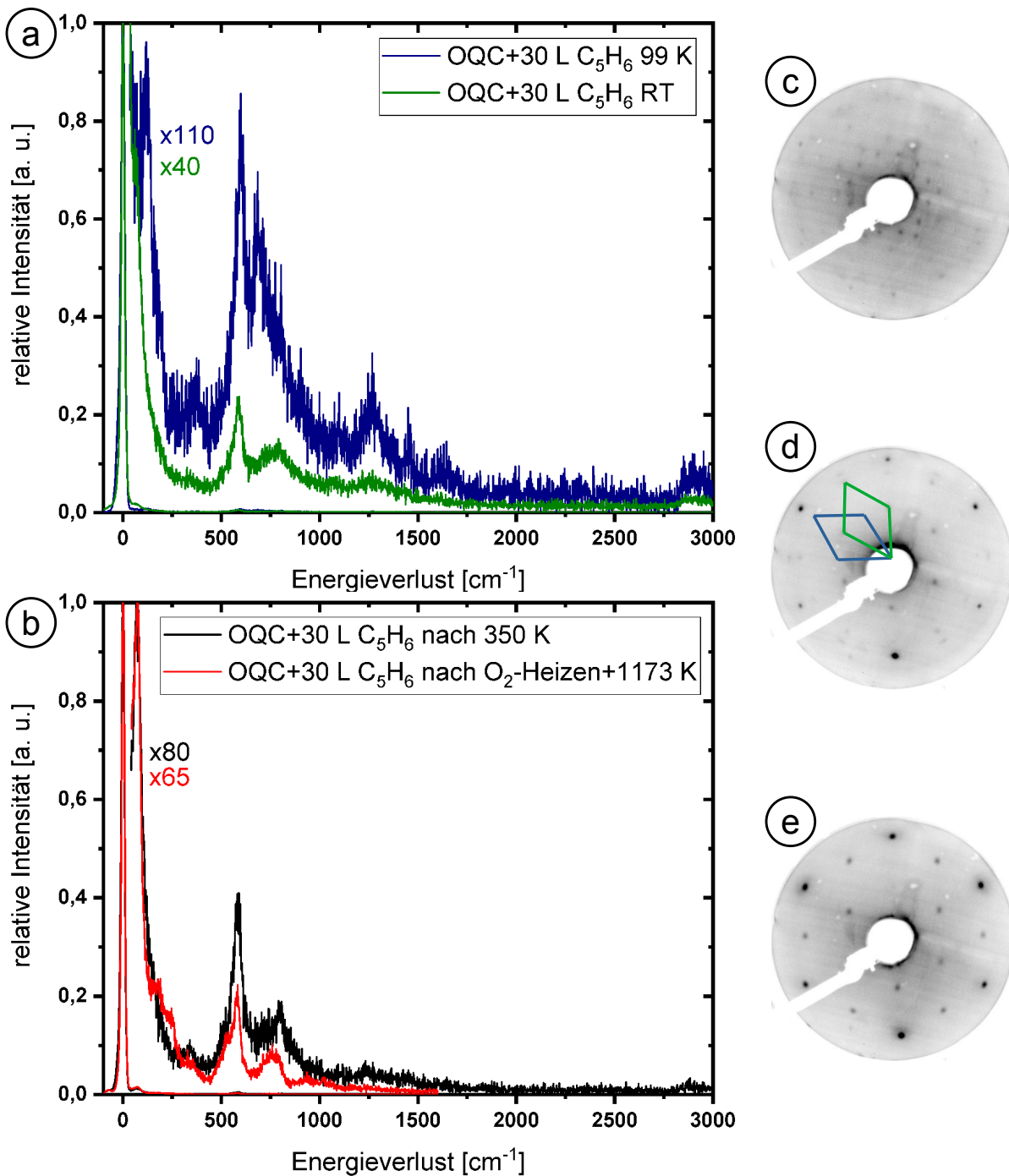


---

ne Änderung im Schwingungsspektrum statt. Bei dieser Temperatur sind Peaks von Energieverlusten bei 118, 371, 598, 687, 1270, 1454, 1625 und  $2922\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Diese können entweder der OQC-Schicht oder auch den Molekülen zugeordnet werden. Die Phononen bei 118, 371, 598 und  $1270\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Schwingungen der OQC-Schicht; die restlichen Peaks sind Schwingungen der Moleküle. Die bei 83 K noch nicht vorhandene Schwingung bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch eine Kombination von Schwingungen oder Doppelverlusteffekten [137]. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur zu Raumtemperatur sind nur noch Peaks bei 585, 1270, 2922 und im Bereich zwischen  $650$  und  $810\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Auch hier sind neben den Schwingungen des OQCs auch Moden der Moleküle sichtbar. Im Bereich von  $650$  bis  $810\text{ cm}^{-1}$  können zwei Schwingungen liegen. Eine bei ca.  $680\text{ cm}^{-1}$  und die andere bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ , die somit den Molekülen und dem OQC zugeordnet werden können. Obwohl bei Raumtemperatur wieder Schwingungen des OQCs vorhanden sind, sind im LEED-Bild (hier nicht gezeigt) weiterhin keine Reflexe sichtbar. Wie aus [137] bekannt ist, desorbieren Multilagen von Cyclopentadien bei 155 K. So sind zwar trotz einer vollständigen und ungeordneten Monolage Cyclopentadien die Schwingungsmoden des OQCs sichtbar, aber die fehlende langreichweitige Ordnung führt zu einem diffusen LEED-Bild.

Anschließend wurde die HREELS-Probe für 3 min zu 350 K im UHV geheizt. Im Schwingungsspektrum in Abb. 8.3 (b) sind neben den Phononen des OQCs bei 70, 335, 580, 800 und  $1235\text{ cm}^{-1}$  lediglich eine zusätzliche Schwingungsmoden des Moleküls bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Das LEED-Bild zeigt nun eine schwache OQC-Struktur (vgl. Abb. 8.3 (c)). Die HREELS-Probe wurde bis zu einer Temperatur von 1173 K für 5 min im UHV geheizt. Das im Anschluss aufgenommene LEED-Bild ist in Abb. 8.3 (d) gezeigt. Es haben sich eine  $(2\times 2)$ - und eine schwache  $(2\times 2)R30^\circ$ -Überstruktur gebildet. Neben den bereits erwähnten  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln sind diese Überstrukturen auch für  $\text{BaO}_x$  auf Pt(111) nach Heizen zu 1073 K im UHV für 60 min bekannt [140]. Die entsprechenden Einheitszellen dieser Strukturen sind in Abb. 8.3 (d) grün und blau eingezeichnet.

Um wieder eine geordnete OQC-Schicht zu erhalten, wurde die HREELS-Probe für 5 min zu 920 K in  $5\cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$  und anschließend für 5 min zu 1173 K im UHV geheizt. Doch sowohl im Schwingungsspektrum als auch im LEED-Bild ist keine wohlgeordnete OQC-Schicht zu identifizieren. Das Schwingungsspektrum nach dieser Präparation ist in Abb. 8.3 (b) in Rot gezeigt. Es sind Peaks bei 70, 170, 240, 525, 580 und im Bereich von  $710$  bis  $810\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Während sich die Schwingungen bei 70, 580 und  $800\text{ cm}^{-1}$  durch die OQC-Moden erklären lassen, ist die Herkunft der anderen unbekannt. Das LEED-Bild in Abb. 8.3 (e) nach dieser Präparation zeigt eine reine  $(2\times 2)$ -Überstruktur. Diese Probe wurde weiterhin mittels XPS analysiert. Hierfür wurde sie durch Luft zur XPS-Kammer transferiert. Das XPS-Spektrum zeigt, dass die Schicht nahezu kein Ti mehr enthält. Nur Ba, O und C sind auf der Oberfläche deut-



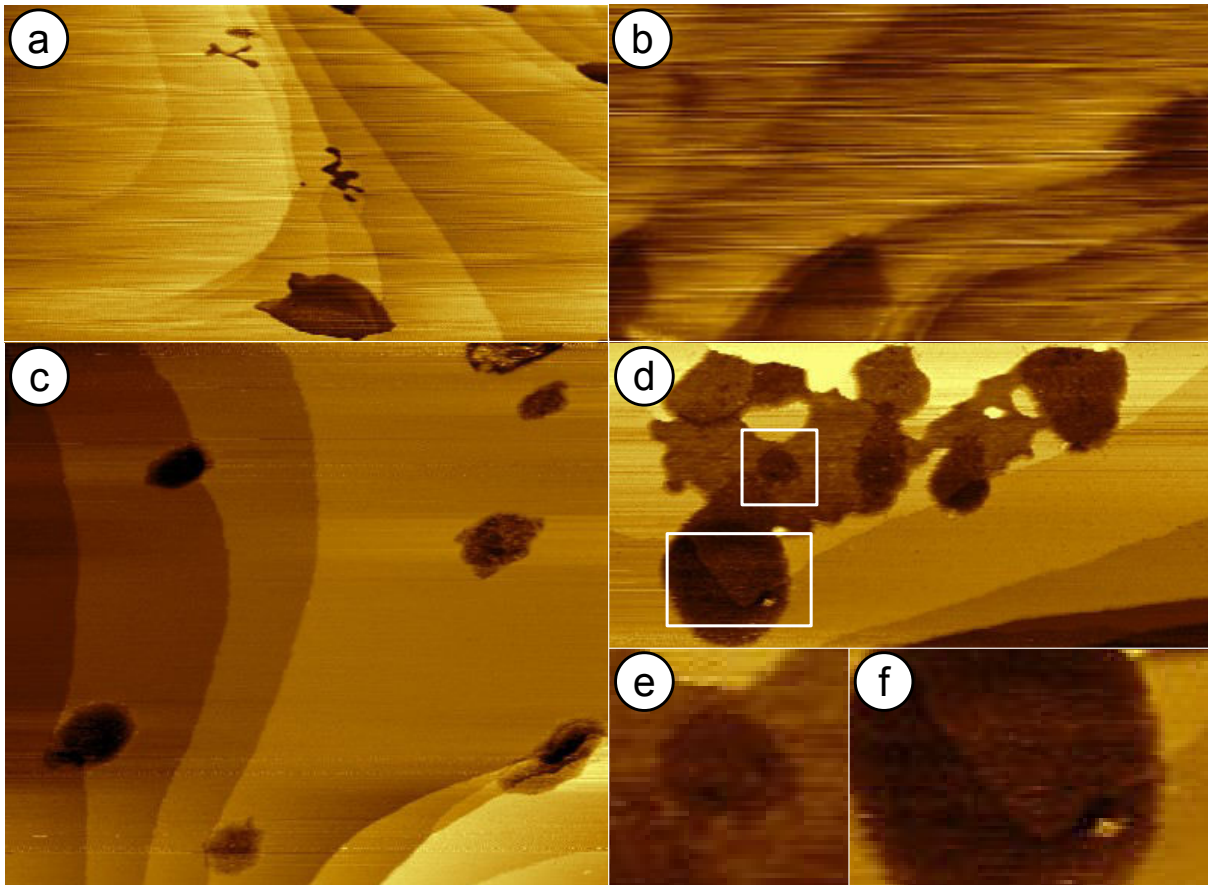
**Abb. 8.3:** HREELS-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC bei Erwärmung. In (a) sind die Schwingungsspektren der 30 L-Schicht bei 99 K und bei Raumtemperatur gezeigt. Der Vergleich der Schwingungsspektren der 30 L-Schicht nach Heizen zu 350 K im UHV für 3 min und nach weiterem Heizen zu 920 K in Sauerstoffatmosphäre und anschließend zu 1173 K im UHV für jeweils 5 min ist in (b) dargestellt. Die LEED-Bilder sind nach Heizen zu 350 K im UHV (b), zu 1173 K im UHV (d) und zu 920 K in Sauerstoffatmosphäre und 1173 K im UHV (e) jeweils bei 66 eV aufgenommen worden. In Grün und Blau ist die Einheitszelle einer  $(2 \times 2)$ - und einer  $(2 \times 2)R30^\circ$ -Überstruktur markiert.

---

lich vorhanden. Der C-Peak ist dabei größer als bei vergleichbaren Messungen nach dem Transfer durch Luft, woraus man auf Molekülreste auf der Oberfläche schließen kann. Es wäre möglich, dass Cyclopentadien durch die Bildung von Titanocen dem OQC bei hoher Erwärmung das Ti entzieht und desorbiert. Dies wäre im Hinblick auf die typische Herstellung von Metallocenen durchaus plausibel. Bei der Herstellung von Ferrocen reagiert Cyclopentadien-Dampf mit reduziertem Eisen<sup>3+</sup> bei 573 K unter Bildung von Ferrocen [38, 135]. In der Wiederbenetzungsschicht liegt Ti ebenfalls dreiwertig vor [29]. Nach der Bildung eines Titanocens wäre auch von einer niedrigen Desorptionstemperatur auszugehen, da es bei Raumtemperatur bereits als Dimer vorliegt [141]. Auch das Ferrocen, das bei Raumtemperatur als Monomer vorliegt, bindet nur sehr schwach an Metalloberflächen und desorbiert bereits bei 250 K [142]. Lediglich auf Pt(111) konnte Ferrocen bei 300 K und 423 K deponiert werden [143]. Die BaO<sub>x</sub>-Strukturen im LEED-Bild bestätigen den Ti-Verlust.

Für die Untersuchung der lokalen Anordnung der Moleküle mittels STM wurden 0,5 L Cyclopentadien bei 175 K auf den OQC dosiert. Die STM-Bilder nach der Deposition sind in Abb. 8.4 (a) und (b) gezeigt. Auf der Oberfläche sind dunkle Bereiche mit stark erniedrigter Zustandsdichte zu sehen. Diese befinden sich vermehrt an Stufenkanten und besitzen teilweise eine geschlungene Form. Zusätzlich befinden sich vereinzelt Molekülinseln auf einer Terrasse. Hier könnte die Nukleation an einem Defekt in der OQC-Unterlage beginnen. Bei der hier verwendeten Temperatur scheinen die Moleküle noch sehr mobil zu sein. Sie laufen in Inseln zusammen und benetzen die OQC-Schicht nicht. Die hohe Mobilität der Moleküle zeigt sich auch in den häufigen Spitzenänderungen während der Aufnahme (vgl. Abb. 8.4 (b)).

Auch die STM-Bilder in Abb. 8.4 (c) bis (f) bestätigen, dass Cyclopentadien nach Erwärmung zu Raumtemperatur weiterhin teilweise auf dem OQC adsorbiert sind. Die Form und der Kontrast der Inseln in Abb. 8.4 (c) ist identisch. Hierbei fällt auf, dass sich die Molekülinseln an typischen Orten für BaTiO<sub>3</sub>-Inseln befinden, welche wiederum auch oft an Pt-Kanten gepinnt sind. Es lässt sich nicht ausschließen, dass unter manchen der Molekülinseln BaTiO<sub>3</sub>-Inseln sind. In (d) ist eine besondere Insel abgebildet. Innerhalb dieser Molekülinsel treten verschiedene Kontraste auf, was auf eine unterschiedliche topographische oder elektronische Struktur hinweisen kann. Die Detailaufnahme in (e) zeigt einen solchen Kontrastunterschied. Dass es sich hierbei um unterschiedliche Höhen handelt, kann ausgeschlossen werden, da bei Raumtemperatur bereits die Multilagendeschichten desorbiert sind. Auch ist es untypisch für BaTiO<sub>3</sub>-Inseln vereinzelt dicht nebeneinander zu liegen. Des Weiteren ist ein Loch im Pt-Substrat sehr unwahrscheinlich durch die hohen Präparationstemperaturen. Lediglich eine unterschiedliche Packungsart mit unterschiedlicher elektronischer Struktur wäre denkbar. Zusätzlich verlaufen die Molekülinseln über Stufenkanten des Substrates hinweg. Dies

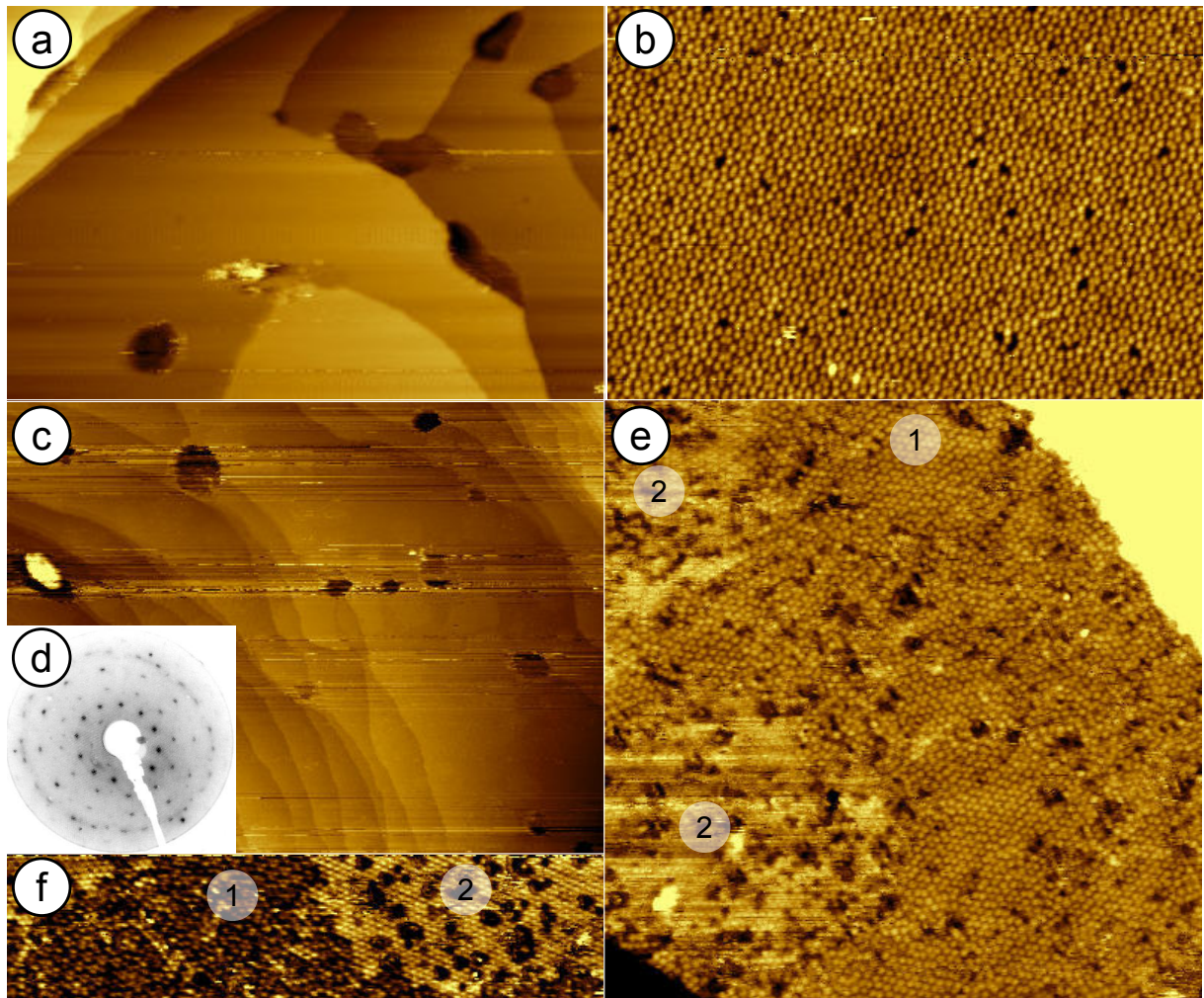


**Abb. 8.4:** STM-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC bei 175 K. Die STM-Bilder nach der Deposition von 0,5 L Cyclopentadien bei 175 K in (a) und (b) zeigen dunkle Bereiche, die Molekülinseln darstellen (a:  $500 \times 280 \text{ nm}^2$ , 0,33 nA, 0,56 V; b:  $350 \times 200 \text{ nm}^2$ , 0,15 nA, 0,71 V). Die STM-Bilder der 0,5 L-Schicht in (c) bis (f) bei Raumtemperatur zeigen, dass sich weiterhin Cyclopentadien auf dem OQC befindet. In (d) ist eine besondere Molekülinsel zusehen. Einerseits gibt es unterschiedliche Kontraste innerhalb der Inseln (e) und andererseits scheint eine Stufenkante durch (f) (c:  $500 \times 450 \text{ nm}^2$ , 0,35 nA, 0,58 V; d:  $500 \times 250 \text{ nm}^2$ , 0,37 nA, 0,43 V).

ist in der Detailaufnahme in (f) dargestellt.

Auch die STM-Sonde wurde für jeweils 3 min bei 400 bzw. 470 K im UHV geheizt und anschließend bei Raumtemperatur analysiert. In Abb. 8.5 (a) ist zu erkennen, dass sich nach 400 K unveränderte Molekülinseln auf der Oberfläche befinden. Die OQC-Ordnung in den Bereichen zwischen den Inseln ist in ihrer Qualität gleich geblieben. Dies zeigt das STM-Bild in (b) nach Heizen zu 470 K.

Bei weiteren Untersuchungen wurde 1 L Cyclopentadien bei 175 K auf dem OQC deponiert und zunächst jeweils für 1 h zu 470 und 920 K in  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$  und anschließend für 5 min zu 1145 K im UHV geheizt. Danach zeigt das LEED-Bild (siehe Abb. 8.5 (d)) ausschließlich eine OQC-Ordnung. Auch das Übersichtsbild in Abb. 8.5 (c) zeigt die typischen Molekülinseln. Erst die atomar aufgelösten STM-Bilder in (e) und (f) verdeutlichen die Umordnung der Oberflächenatome. Generell liegt eine hohe Dichte



**Abb. 8.5:** STM-Ergebnisse der Adsorption von Cyclopentadien auf dem OQC bei Erwärmung. Die STM-Bilder der 0,5 L Schicht in (a) und (b) sind nach Heizen zu 400 bzw. 470 K im UHV aufgenommen worden (a:  $755 \times 660 \text{ nm}^2$ , 0,94 nA, -0,25 V; b:  $50 \times 30 \text{ nm}^2$ , 0,11 nA, 0,95 V). (c), (e) und (f) zeigen STM-Bilder der 1 L-Schicht nach Heizen zu 470 K und 920 K in Sauerstoffatmosphäre für jeweils 1 h und weiterem Heizen zu 1145 K im UHV (c:  $503 \times 380 \text{ nm}^2$ , 0,33 nA, -1,85 V; e:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ , 0,09 nA, -1,01 V; f:  $50 \times 12 \text{ nm}^2$ , 0,13 nA, 1,01 V). Auf dem dazugehörigen LEED-Bild bei 66 eV (d) ist nur der OQC sichtbar. Die atomare Auflösung in (e) und (f) zeigt eine bisher unbekannte (1) und eine hexagonale (2) Ordnung.

von Fehlstellen in der neu geordneten Schicht vor. Lokal gibt es Bereiche, die eine unbekannte (1) und eine hexagonale (2) Struktur zeigen. Der Grund für die Umordnung wird in der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und den Ti-Atomen der Schicht liegen. Es ist auch hier davon auszugehen, dass die Moleküle oder Molekülfragmente die Ti-Atome aus der OQC-Schicht entfernen. Durch die hier geringe deponierte Menge geschieht dies nur sehr lokal, sodass im LEED oder in Übersichtsbildern keine Änderung zu erkennen ist. Falls, wie zuvor beschrieben, Ti durch die Cyclopentadien-Moleküle aus der Schicht gelöst wird, würde die Dichte von Ti reduziert sein. Die hier beobachtete Umstrukturierung passt zu einer reduzierten Menge der Ti-Atome. Bei

der Adsorption der Moleküle bei 83 K und bei 175 K treten somit Unterschiede im Verhalten der Moleküle bei Erwärmung auf. Während bei den bei 83 K adsorbierten Molekülen bei Raumtemperatur die ganze OQC-Fläche mit Cyclopentadien belegt ist und beim Heizen die OQC-Schicht komplett zerstört wird, liegt der OQC bei der Adsorption bei 175 K im Wesentlichen frei und wird durch Heizen nur gering beschädigt.

## 9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Adsorption von Molekülen auf dem OQC. Hierfür musste zunächst die Präparation von dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten dahin gehend verbessert werden, dass sich perfekte OQC-Monolagen ohne überschüssige BaTiO<sub>3</sub>-Inseln ausbilden. Dies konnte durch eine Veränderung der Präparationsparameter erreicht werden. In diesem Rahmen wurden strukturelle Variationen des OQCs und der  $\sigma$ -Phase sowie eine weitere Ti-reiche Monolagenphase entdeckt und analysiert.

Auf den OQC-Monolagenschichten wurde erstmalig die Adsorption von Molekülen untersucht. Die hierfür gewählten Moleküle waren C<sub>60</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und Cyclopentadien. Diese Auswahl lag in der unterschiedlichen Größe und möglichen Wechselwirkung mit dem OQC begründet. Die Struktur der Adsorbatkomplexe wurde mittels STM, nc-AFM, LEED oder HREELS bei verschiedenen Temperaturen analysiert. Alle genannten Moleküle physisorbieren auf dem OQC. Durch die schwache Wechselwirkung bleibt die OQC-Unterlage nach der thermischen Desorption intakt.

Auf der  $\sigma$ -Phase formt C<sub>60</sub> bei 150 K kleine quadratische Inseln und adsorbiert in den Zentren der Quadrate der OQC-Unterlage. Aufgrund der Fehlanpassung zwischen dem Abstand der Quadrate und dem Van-der-Waals-Durchmesser der Moleküle können sich keine ausgedehnten Inseln bilden. Bei der Adsorption von C<sub>60</sub> auf dem OQC bei 150 K zeigt sich auch ein präferierter Adsorptionsplatz in den Zentren der Quadrate. Die Moleküle passen sich der Unterlage an, indem sie kleine Inseln aus Dreiecken und Quadraten formen. Durch die Rhomben der OQC-Kachelung können sich jedoch auch hier keine ausgedehnten Inseln bilden. Generell besitzen die Moleküle eine schwache Wechselwirkung mit der OQC-Unterlage. Dies zeigt sich auch in der geringen Desorptionstemperatur von 510 K. Bei Raumtemperatur formen sich auf dem OQC ausgedehnte hexagonale C<sub>60</sub>-Inseln mit einer leicht bevorzugten Ausrichtung in 15°-Richtung gegen das Pt(111)-Substrat und somit gegen die Kanten der OQC-Unterlage. Unter diesem Rotationswinkel ist ein Maximum der C<sub>60</sub>-Moleküle innerhalb des hexagonalen Gitters in den Quadraten der OQC-Unterlage zentriert.

Das CO-Molekül adsorbiert auf dem OQC unterhalb einer Temperatur von 100 K und besetzt bei geringeren Bedeckungen (<0,27 ML) zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze in der Nizezki-Gähler-Kachelung: Einerseits kann CO die Kanten der Dreiecke und Quadrate besetzen und andererseits in den Zentren der Dreiecke adsorbieren.

Trotz der Variabilität des Adsorptionsplatzes wird die Ordnung der OQC-Unterlage in der Autokorrelation des nc-AFM-Bildes widerspiegelt. Auch die Fouriertransformierte und die Autokorrelation der nc-AFM-Bilder einer mit CO gesättigten Oberfläche zeigen eine zwölfzählige Symmetrie. Es zeigt sich, dass die Dekoration der OQC-Dodekagone bei verschiedenen Rotationen unterschiedlich sein kann und über 30 CO-Moleküle auf einem Dodekagon adsorbieren. Aufgrund der hohen Anzahl von Molekülen pro Dodekagon kann von einem Zusammenhang zwischen den Adsorptionsplätzen und dem O-Untergitter ausgegangen werden.

CO<sub>2</sub>-Moleküle adsorbieren bei einer Temperatur von 83 K auf dem OQC. Ihre Desorptionstemperatur in diesem System liegt bei ca. 95 K. Die Schwingungsmoden der Moleküle auf dem OQC bei 83 K liegen bei 661, 1380 und 2346 cm<sup>-1</sup>. Die Bindungsenergie von CO<sub>2</sub> auf dem OQC beträgt 350±50 meV und stellt den ersten jemals bestimmten Wert für eine Bindungsenergie von Molekülen auf dem OQC dar. Aus den Schwingungsmoden und der Bindungsenergie lässt sich eine Physisorption der Moleküle ableiten. In Vorbereitung zu diesen Experimenten wurden erstmals die Schwingungsmoden eines OQCs bei 83 K aufgenommen. Diese liegen bei 65, 342, 589, 802 und 1245 cm<sup>-1</sup>.

Cyclopentadien physisorbiert auf dem OQC bei 83 K in ungeordneten Multilag. Hierbei haben die Molekülschwingungen Frequenzen von 354, 679, 807, 949, 1099, 1291, 1381 und 2931 cm<sup>-1</sup>. Bei Erwärmung zu Raumtemperatur desorbieren die Multilagen. Bei Submonolagenbedeckungen bilden sich nach Deposition bei 175 K bei Raumtemperatur Inseln aus. Der Haftfaktor bei Raumtemperaturadsorption beträgt jedoch null. Die Erwärmung des Systems zu 350 bzw. 470 K im UHV führt zur teilweisen Desorption der Moleküle. Weiterhin reagiert Cyclopentadien bei hohen Temperaturen (1170 K) im UHV mit den Ti-Atomen des OQCs und entzieht diese der Schicht unter Zerstörung der OQC-Ordnung.

Diese vier Systeme verglichen zeigen, dass bei einer zu schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem OQC die laterale Wechselwirkung der Moleküle untereinander dominiert und sich Inseln mit einer für das jeweilige Molekül typischen Anordnung ausbilden. Die Adsorption von C<sub>60</sub> zeigte zudem, dass die Größe der Moleküle eine vollständige Besetzung aller Adsorptionsplätze verhindert. Jedoch können zu kleine Moleküle, wie am Beispiel von CO zu sehen, zu viele inäquivalente Adsorptionsplätze haben. Die Annahme der Bildung von stärkeren Bindungen zwischen CO<sub>2</sub> oder Cyclopentadien und dem OQC konnte mithilfe der Schwingungsspektroskopie ausgeschlossen werden.

Aus diesen Erkenntnissen lassen sich für weiterführende Experimente folgende Auswahlkriterien für Moleküle zusammenfassen: Einerseits sind stärkere Bindungen zwischen den Molekülen und dem OQC bzw. reaktive Moleküle notwendig und an-



---

dererseits ist die Größe der Moleküle entscheidend. Größere Moleküle in der Größe der fundamentalen Länge des OQCs (6,85 Å) oder der Dodekagone des OQCs (25,5 Å) stellen hierbei interessante Adsorptionspartner dar.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Kepler, *Harmonices mundi*, 1619.
- [2] R. Penrose: *The role of aesthetics in pure and applied mathematical research*, Bulletin of the Institute of Mathematics and Its Applications, 1974.
- [3] R. Penrose: *Pentaplexity: A Class of Non-Periodic Tilings of the Plane*, The Mathematical Intelligencer, 2, 32-37, 1979.
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn: *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, Physical Review Letters, 53, 1951-1953, 1984.
- [5] J. Ledieu, P. Unsworth, T. A. Lograsso, A. R. Ross und R. McGrath: *Ordering of Si atoms on the fivefold Al-Pd-Mn quasicrystal surface*, Physical Review B, 73, 012204, 2006.
- [6] E. Rotenberg, W. Theis, K. Horn und P. Gille: *Quasicrystalline valence bands in decagonal AlNiCo*, Nature, 406, 602-605, 2000.
- [7] H. R. Sharma, K. J. Franke, W. Theis, Ph. Gille, P. Ebert und K. H. Rieder: *Low-energy surface phonons of decagonal and icosahedral quasicrystals by inelastic He-atom scattering*, Physical Review B, 68, 054205, 2003.
- [8] E. Abe, S. J. Pennycook und A. P. Tsai: *Direct observation of a local thermal vibration anomaly in a quasicrystal*, Nature, 421, 347-350, 2003.
- [9] J. A. Smerdon, K. M. Young, M. Lowe, S. S. Hars, T. P. Yadav, D. Hesp, V. R. Dhankar, A. P. Tsai, H. R. Sharma und R. McGrath: *Templated Quasicrystalline Molecular Ordering*, Nano Letters, 14, 1184-1189, 2014.
- [10] J. A. Smerdon, J. K. Parle, L. H. Wearing, T. A. Lograsso, A. R. Ross und R. McGrath: *Nucleation and growth of a quasicrystalline monolayer: Bi adsorption on the fivefold surface of  $i$ -Al<sub>70</sub>Pd<sub>21</sub>Mn<sub>9</sub>*, Physical Review B, 78, 075407, 2008.
- [11] J. Ledieu, M. Krajčí, J. Hafner, L. Leung, L. H. Wearing, R. McGrath, T. A. Lograsso, D. Wu und V. Fournée: *Nucleation of Pb starfish clusters on the five-fold Al-Pd-Mn quasicrystal surface*, Physical Review B, 79, 165430, 2009.

- [12] H. R. Sharma, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso und A. P. Tsai: *Real-space observation of quasicrystalline Sn monolayer formed on the fivefold surface of icosahedral Al-CuFe quasicrystal*, Physical Review B, 72, 045428, 2005.
- [13] J. Ledieu, J. T. Hoeft, D. E. Reid, J. A. Smerdon, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, A. R. Ross und R. McGrath: *Pseudomorphic Growth of a Single Element Quasiperiodic Ultrathin Film on a Quasicrystal Substrate*, Physical Review Letters, 92, 135507, 2004.
- [14] V. Fournée, T. C. Cai, A. R. Ross, T. A. Lograsso, J. W. Evans und P. A. Thiel: *Nucleation and growth of Ag films on a quasicrystalline AlPdMn surface*, Physical Review B, 67, 033406, 2003.
- [15] T. Cai, J. Ledieu, R. McGrath, V. Fournée, T. Lograsso, A. Ross und P. Thiel: *Pseudomorphic starfish: Nucleation of extrinsic metal atoms on a quasicrystalline substrate*, Surface Science, 526, 115-120, 2003.
- [16] K. J. Franke, H. R. Sharma, W. Theis, P. Gille, Ph. Ebert und K. H. Rieder: *Quasicrystalline Epitaxial Single Element Monolayers on Icosahedral Al-Pd-Mn and Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystal Surfaces*, Physical Review Letters, 86, 156104, 2002.
- [17] M. Shimoda, J. Q. Guo, T. J. Sato und A. P. Tsai: *Epitaxial Film Growth of Au-Al Alloy on a Quasiperiodic Surface of Icosahedral Al<sub>72</sub>Pd<sub>19.5</sub>Mn<sub>8.5</sub>*, Japanese Journal of Applied Physics, 40, 6073-6076, 2001.
- [18] E. Y. Vedmedenko, U. Grimm und R. Wiesendanger: *Interplay between magnetic and spatial order in quasicrystals*, Philosophical Magazine, 86, 733-739, 2006.
- [19] J. Ledieu, J. T. Hoeft, D. E. Reid, J. A. Smerdon, R. D. Diehl, N. Ferralis, T. A. Lograsso, A. R. Ross und R. McGrath: *Copper adsorption on the fivefold Al<sub>70</sub>Pd<sub>21</sub>Mn<sub>9</sub> quasicrystal surface*, Physical Review B, 72, 035420, 2005.
- [20] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H. U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier und J. M. Dubois: *Neutron and X-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase*, Journal of Physics: Condensed Matter, 4, 10149-10168, 1992.
- [21] A. Yamamoto und H. Takakura: *Relations between the six-dimensional structure of icosahedral Al-Pd-Mn and its 1/1 crystal approximants*, Physical Review B, 68, 132201, 2003.
- [22] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt und J.-B. Suck: *Investigation of the icosahedral quasicrystal Al<sub>68</sub>Pd<sub>23</sub>Mn<sub>9</sub> by LEED and STM*, Zeitschrift für Physik B, 96, 93-96, 1994.

- [23] M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, C. J. Jenks, C.-M. Zhang und P. A. Thiel: *Structural Analysis of the Fivefold Symmetric Surface of the  $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$  Quasicrystal by Low Energy Electron Diffraction*, Physical Review Letters, 78, 467-470, 1997.
- [24] G. Kasner, Z. Papadopolos, P. Kramer und D. E. Bürgler: *Surface structure of  $i-Al_{68}Pd_{23}Mn_9$ : An analysis based on the  $\tau^{*(2F)}$  tiling decorated by Bergman polytopes*, Physical Review B, 60, 3899-3907, 1999.
- [25] L. Barbier, D. Le Floch, Y. Calvayrac und D. Gratias: *Identification of the Atomic Structure of the Fivefold Surface of an Icosahedral Al-Pd-Mn Quasicrystal: Helium Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy Studies*, Physical Review Letters, 88, 085506, 2002.
- [26] Z. Papadopolos, G. Kasner, J. Ledieu, E. J. Cox, N. V. Richardson, Q. Chen, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, A. R. Ross und R. McGrath: *Bulk termination of the quasicrystalline fivefold surface of  $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$* , Physical Review B, 66, 184207, 2002.
- [27] J. Ledieu, C. A. Muryn, G. Thornton, R. D. Diehl, T. A. Lograsso, D. W. Delaney und R. McGrath:  *$C_{60}$  adsorption on the quasicrystalline surface of  $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$* , Surface Science, 472, 89-96, 2001.
- [28] W. Allers, C. Hahn, M. Löhndorf, S. Lukas, S. Pan, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger: *Nanomechanical investigations and modifications of thin films based on scanning force methods*, Nanotechnology, 7, 346-350, 1996.
- [29] S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann und W. Widdra: *Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system*, Nature, 502, 215-218, 2013.
- [30] S. Schenk, E. M. Zollner, O. Krahn, B. Schreck, R. Hammer, S. Förster und W. Widdra: *Full real-space analysis of a dodecagonal quasicrystal*, Acta Crystallographica Section A, 75, 307-313, 2019.
- [31] E. M. Zollner, S. Schenk, M. Setvin und S. Förster: *Perfect Monolayers of the  $BaTiO_3$ -Derived 2D Oxide Quasicrystals Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy*, Physica Status Solidi B, 1900620, 2019.
- [32] S. Förster, J. I. Flege, E. M. Zollner, F. O. Schumann, R. Hammer, A. Bayat, K.-M. Schindler, J. Falta und W. Widdra: *Growth and decay of a two-dimensional oxide quasicrystal: High-temperature in situ microscopy*, Annalen der Physik, 529, 1600250, 2017.

- [33] C.-T. Chiang, M. Ellguth, F. O. Schumann, C. Tusche, R. Kraska, S. Förster und W. Widdra: *Electronic band structure of a two-dimensional oxide quasicrystal*, Physical Review B, 100, 125149, 2019.
- [34] K. Motai, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, H. W. Pickering, Y. Nishina und T. Sakurai: *C<sub>60</sub> Grown on the Cu(111)1×1 Surface*, Japanese Journal of Applied Physics, 32, L450-L453, 1993.
- [35] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer: *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*, Science, 325, 1110-1114, 2009.
- [36] G. Busca und V. Lorenzelli: *Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces*, Materials Chemistry, 7, 89-126, 1982.
- [37] G. Rakotovelofy, P. S. Mousounda, M. F. Haroun, P. Légaré, A. Rakotomahevitra, M. Rakotomalala und J. C. Parlebas: *Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and NO molecules on a BaTiO<sub>3</sub> (001) surface*, Surface Science, 603, 1221-1228, 2009.
- [38] S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremaine: *Dicyclopentadienyliron*, Journal of the Chemical Society, 114, 632-635, 1952.
- [39] A. Y. Cho: *Growth of Periodic Structures by the Molecular-Beam Method*, Applied Physics Letters, 19, 467-468, 1971.
- [40] G. Sauerbrey: *Wägung Dünner Schichten mit Schwingquarzen*, Physikalische Verhandlungen, 8, 193, 1957.
- [41] G. Sauerbrey: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik, 155, 206-222, 1959.
- [42] C.-S. Lu und O. Lewis: *Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load*, Journal of Applied Physics, 43, 4385-4390, 1972.
- [43] R. M. Mueller und W. White: *Direct gravimetric calibration of a quartz crystal microbalance*, Review of Scientific Instruments, 39, 291, 1968.
- [44] J. G. Miller und D. I. Bolef: *Sensitivity Enhancement by the Use of Acoustic Resonators in cw Ultrasonic Spectroscopy*, Journal of Applied Physics, 39, 4589-4593, 1968.
- [45] J. G. Miller und D. I. Bolef: *Acoustic Wave Analysis of the Operation of Quartz-Crystal Film-Thickness Monitors*, Journal of Applied Physics, 39, 5815-5816, 1968.

- [46] C. J. Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, 1993.
- [47] J. Tersoff und D. R. Hamann: *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters, 50, 1998-2001, 1983.
- [48] J. Tersoff und D. R. Hamann: *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B, 31, 805-813, 1985.
- [49] S. Förster: *Wachstum und Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Platin-Substraten.*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2011.
- [50] C. Bai: *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, Shanghai, 2003.
- [51] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, 2007.
- [52] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [53] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov und M. Katayama: *Surface Science - An Introduction*, Springer Verlag, Berlin, 2003.
- [54] D. A. Shirley: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B, 5, 4709-4714, 1972.
- [55] J. Q. Broughton und P. S. Bagus: *A Study of Madelung Potential Effects in the ESCA Spectra of Metal Oxides*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20, 261-280, 1980.
- [56] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [57] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer Spektrum, 2005.
- [58] D. R. Penn: *Electron mean free paths for free-electron-like materials*, Physical Review B, 13, 5248-5254, 1976.
- [59] T. Yadav und N. K. Mukhopadhyay: *Quasicrystal: a low-frictional novel material*, Current Opinion in Chemical Engineering, 19, 163-169, 2018.
- [60] A. P. Tsai: *Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals-a view of metallurgy*, Science and Technology of Advanced Materials, 9, 013009, 2008.

- [61] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey und J. K. Hobbs: *Supramolecular dendritic liquid quasicrystals*, *Nature*, 428, 157-160, 2004.
- [62] T. Dotera: *Quasicrystals in Soft Matter*, *Israel Journal of Chemistry*, 51, 1197-1205, 2011.
- [63] L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao und P. J. Lu: *Natural Quasicrystals*, *Science*, 324, 1306-1309, 2009.
- [64] G. J. MacPherson, C. L. Andronicos, L. Bindi, V. V. Distler, M. P. Eddy, J. M. Eiler, Y. Guan, L. S. Hollister, A. Kostin, V. Kryachko, W. M. Steinhardt, M. Yudovskaya und P. J. Steinhardt: *Khatyrka, a new CV3 find from the Koryak Mountains, Eastern Russia*, *Meteoritics and Planetary Science*, 48, 1499-1514, 2013.
- [65] L. Bindi, N. Yao, C. Lin, L. S. Hollister, C. L. Andronicos, V. V. Distler, M. P. Eddy, A. Kostin, V. Kryachko, G. J. MacPherson, W. M. Steinhardt, M. Yudovskaya und P. J. Steinhardt: *Natural quasicrystal with decagonal symmetry*, *Scientific Reports*, 5, 9111, 2015.
- [66] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano und Y. Matsushita: *Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in ABC Star Polymers*, *Physical Review Letters*, 98, 195502, 2007.
- [67] J. Mikhael, J. Roth, L. Helden und C. Bechinger: *Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces*, *Nature*, 454, 501-504, 2008.
- [68] S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner und S. Förster: *Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 1810-1814, 2011.
- [69] N. A. Wasio, R. C. Quardokus, R. P. Forrest, C. S. Lent, S. A. Corcelli, J. A. Christie, K. W. Henderson und S. A. Kandel: *Self-assembly of hydrogen-bonded two-dimensional quasicrystals*, *Nature*, 507, 86-89, 2014.
- [70] J. I. Urgel, D. Écija, G. Lyu, R. Zhang, C.-A. Palma, W. Auwärter, N. Lin und J. V. Barth: *Quasicrystallinity expressed in two-dimensional coordination networks*, *Nature Chemistry*, 8, 657, 2016.
- [71] J.-M. Dubois: *Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys*, *Chemical Society Reviews*, 41, 6760-6777, 2012.
- [72] J.-M. Dubois: *So Useful, Those Quasicrystals*, *Israel Journal of Chemistry*, 51, 1168-1175, 2011.



- [73] A.-P. Tsai: *Discovery of stable icosahedral quasicrystals: progress in understanding structure and properties*, Chemical Society Reviews, 42, 5352, 2013.
- [74] E. Huttunen-Saarivirta: *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review*, Journal of Alloys and Compounds, 363, 150-175, 2004.
- [75] D. Rouxel und P. Pigeat: *Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals*, Progress in Surface Science, 81, 488-514, 2006.
- [76] P. A. Thiel: *Quasicrystal Surfaces*, Annual Review of Physical Chemistry, 59, 129-152, 2008.
- [77] R. R. Shahi, T. P. Yadav, M. A. Shaz, O. N. Srivastava und S. van Smaalen: *Effect of processing parameter on hydrogen storage characteristics of as quenched  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  quasicrystalline alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 592-599, 2011.
- [78] A. I. Goldman und R. F. Kelton: *Quasicrystals and crystalline approximants*, Reviews of Modern Physics, 65, 213-230, 1993.
- [79] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang und K. H. Kuo: *One-Dimensional Quasicrystal in Rapidly Solidified Alloys*, Physical Review Letters, 61, 1116-1118, 1988.
- [80] N. Niizeki und H. Mitani: *Two-dimensional dodecagonal quasilattices*, Journal of Physics A: Mathematical and General, 20, L405-L410, 1987.
- [81] J. Gähler: *Quasicrystalline Materials. Proceedings of the ILL/CODEST Workshop*, Singapore: World Scientific, 13, 1988.
- [82] L.-G. Liao, W.-B. Zhang, T.-X. Yu und Z.-X. Cao: *A Single Cluster Covering for Dodecagonal Quasiperiodic Ship Tiling*, Chinese Physics Letters, 30, 026102, 2013.
- [83] S. Förster, S. Schenk, E. M. Zollner, O. Krahn, C.-T. Chiang, F. O. Schumann, A. Bayat, K.-M. Schindler, M. Trautmann, R. Hammer, K. Meinel, W. A. Adeagbo, W. Hergert, J. I. Flege, J. Falta, M. Ellguth, C. Tusche, M. DeBoissieu, M. Muntwiler, T. Greber und W. Widdra: *Quasicrystals and their Approximants in 2D Ternary Oxides*, Physica Status Solidi B, 1900624, 2019.
- [84] S. Förster, K. Meinel, K.-M. Schindler und W. Widdra: *Oxygen-deficient ordered phases of ultrathin  $BaTiO_3$  films on Pt(111): Ordered phases of  $BaTiO_3$  on Pt(111)*, Surface and Interface Analysis, 44, 628-634, 2012.
- [85] S. Förster, M. Trautmann, S. Roy, W. A. Adeagbo, E. M. Zollner, R. Hammer, F. O. Schumann, K. Meinel, S. K. Nayak, K. Mohseni, W. Hergert, H. L. Meyerheim und W. Widdra: *Observation and Structure Determination of an Oxide Quasicrystal Approximant*, Physical Review Letters, 117, 095501, 2016.

- [86] B. Grünbaum und G. C. Shephard: *Tilings by regular polygons*, Mathematics Magazine, 50, 227-247, 1977.
- [87] S. Schenk, S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, B. Leibundgut, M. Paleschke, J. Pantzer, C. Dresler, F. O. Schumann und W. Widdra: *Observation of a dodecagonal oxide quasicrystal and its complex approximant in the SrTiO<sub>3</sub>-Pt(111) system*, Journal of Physics: Condensed Matter, 29, 134002, 2017.
- [88] F. O. Schumann: *Experimentelle Bestimmung der Phononen von Perowskit-Oberflächen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2017.
- [89] O. Krahn: *Entwicklung und erste Experimente eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops*, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2016.
- [90] M. Setvin, J. Hulva, G. S. Parkinson, M. Schmid und U. Diebold: *Electron transfer between anatase TiO<sub>2</sub> and an O<sub>2</sub> molecule directly observed by atomic force microscopy*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 114, E2556-E2562, 2017.
- [91] C. Hagendorf: *Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallem BaTiO<sub>3</sub>*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2000.
- [92] D. Nečas und P. Klapetek: *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, Central European Journal of Physics, 10, 181-188, 2012.
- [93] M. Christl: *Charakterisierung ferroelektrischer Eigenschaften von ultradünnen epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mittels Rastersondenuntersuchungen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2017.
- [94] C. Wagner, W. Riggs, L. Daves, J. Moulder und G. Muilenberg: *Handbook Of Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [95] A. Fischer, A. Krozer und L. Schlapbach: *Mg/Pd and Ba/Pd interfaces with and without hydrogen*, Surface Science, 269/270, 737-742, 1992.
- [96] L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S. W. Robey, D. Temple und R. L. Stockbauer: *Surface core-level shifts of barium observed in photoemission of vacuum-fractured BaTiO<sub>3</sub>(100)*, Physical Review B, 47, 10832-10838, 1993.
- [97] E. M. Zollner, F. Schuster, K. Meinel, P. Stötzner, S. Schenk, B. Allner, S. Förster und W. Widdra: *Two-dimensional wetting layer structures of reduced ternary oxides on Ru(0001) and Pt(111)*, Physica Status Solidi B, 1900655, 2020.

- [98] S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck und B. Stritzker: *Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111)*, Journal of Crystal Growth, 311, 3731-3736, 2009.
- [99] E. M. Zollner: *Wiederbenetzungsverhalten von Perowskiten auf Pt und Ru*, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(Saale), 2015.
- [100] F. Schuster: *Charakterisierung reformierter Bariumtitanatschichten auf Ru(001) mittels analytischer und abbildender Verfahren der Oberflächenphysik*, Bachelorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(Saale), 2014.
- [101] 1. Präparation: 4 Å BaTiO<sub>3</sub> deponiert, 30 min Heizen in  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> bei 940 K und 30 min Heizen im UHV bei 1020 K, 5 min Heizen im UHV bei 1070 K, 2 min Heizen im UHV bei 1080 K.  
2. Präparation: 4 Å BaTiO<sub>3</sub> deponiert, 2,5 min Heizen im UHV bei 1080 K, 3 min Heizen im UHV bei 1110 K, 1 min Heizen im UHV bei 1170 K, 0,5 Å TiO<sub>x</sub> nachgedampft, 2,5 min Heizen im UHV bei 1080 K, 3 min Heizen im UHV bei 1110 K.
- [102] G. Barcaro, E. Cavaliere, L. Artiglia, L. Sementa, L. Gavioli, G. Granozzi und A. Fortunelli: *Building Principles and Structural Motifs in TiO<sub>x</sub> Ultrathin Films on a (111) Substrate*, The Journal of Physical Chemistry C, 116, 13302-13306, 2012.
- [103] G. Barcaro und A. Fortunelli: *2D oxides on metal materials: concepts, status, and perspectives*, Physical Chemistry Chemical Physics, 21, 11510, 2019.
- [104] F. Sedona, S. Agnoli und G. Granozzi: *Ultrathin Wagon-Wheel-like TiO<sub>x</sub> Phases on Pt(111): A Combined Low-Energy Electron Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy Investigation*, The Journal of Physical Chemistry B, 110, 15359-15367, 2006.
- [105] A. B. Boffa, H. C. Galloway, P. W. Jacobs, J. J. Benitez, J. D. Batteas, M. Salmeron, A. T. Bell und G. A. Somorjai: *The growth and structure of titanium oxide films on Pt(111) investigated by LEED, XPS, ISS, and STM*, Surface Science, 326, 80-92, 1995.
- [106] J. Ledieu, É. Gaudry, V. Fournée, J. A. Smerdon und R. D. Diehl: *Fullerene adsorption on intermetallic compounds of increasing structural complexity*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 232, 629-645, 2017.
- [107] E. I. Altman und R. J. Colton: *Determination of the orientation of C<sub>60</sub> adsorbed on Au(111) and Ag(111)*, Physical Review B, 48, 18244-18249, 1993.
- [108] J. K. Gimzewski, S. Modesti und R. R. Schlittler: *Cooperative Self-Assembly of Au Atoms and C<sub>60</sub> on Au(110) Surfaces*, Physical Review Letters, 72, 1036-1039, 1994.

- [109] M. K. J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray, P. A. Brühwiler, D. C. Mancini, L. S. O. Johansson und N. Mårtenssona: *Scanning tunneling microscopy of C<sub>60</sub>/Al(111)-6×6: Inequivalent molecular sites and electronic structures*, Physical Review B, 54, 13472-13475, 1996.
- [110] P. W. Murray, M. Ø. Pedersen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher: *Growth of C<sub>60</sub> on Cu(110) and Ni(110) surfaces: C<sub>60</sub>-induced interfacial roughening*, Physical Review B, 55, 9360-9363, 1997.
- [111] H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, R. McGrath und R. D. Diehl: *Surface Geometry of C<sub>60</sub> on Ag(111)*, Physical Review Letters, 103, 056101, 2009.
- [112] H. I. Li, K. J. Franke, J. I. Pascual, L. W. Bruch und R. D. Diehl: *Origin of Moiré structures in C<sub>60</sub> on Pb(111) and their effect on molecular energy levels*, Physical Review B, 80, 085415, 2009.
- [113] G. Xu, X.-Q. Shi, R. Q. Zhang, W. W. Pai, H. T. Jeng und M. A. Van Hove: *Detailed low-energy electron diffraction analysis of the (4 × 4) surface structure of C<sub>60</sub> on Cu(111): Seven-atom-vacancy reconstruction*, Physical Review B, 86, 075419, 2012.
- [114] H. Shin, A. Schwarze, R. D. Diehl, K. Pussi, A. Colombier, É. Gaudry, J. Ledieu, G. M. McGuirk, L. N. Serkovic Loli, V. Fournée, L. L. Wang, G. Schull und R. Berndt: *Structure and dynamics of C<sub>60</sub> molecules on Au(111)*, Physical Review B, 89, 245428, 2014.
- [115] E. J. Cox, J. Ledieu, V. R. Dhanak, S. D. Barrett, C. J. Jenks, I. Fisher und R. McGrath: *An STM and SXPS study of the interaction of C<sub>60</sub> with the ten-fold surface of the Al<sub>72</sub>Ni<sub>11</sub>Co<sub>17</sub> quasicrystal*, Surface Science, 566-568, 1200-1205, 2004.
- [116] E. M. Zollner, S. Schenk, S. Förster und W. Widdra: *C<sub>60</sub> adsorption on a dodecagonal oxide quasicrystal*, Physical Review B, 100, 205414, 2019.
- [117] M. Huang: *First-principles study on the reconstruction induced by the adsorption of C<sub>60</sub> on Pt(111)*, Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 4959-4963, 2012.
- [118] E. I. Altman und R. J. Colton: *Nucleation, growth, and structure of fullerene films on Au(111)*, Surface Science, 279, 49-67, 1992.
- [119] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith und D. E. Cox: *Orientational Ordering Transition in Solid C<sub>60</sub>*, Physical Review Letters, 66, 2911-2914, 1991.

- [120] M. Paßens, M. Moors, R. Waser und S. Karthäuser: *Energy Level Alignment at the Fullerene/Titanium Oxide Ultrathin Film Interface*, The Journal of Physical Chemistry C, 121, 2815-2821, 2017.
- [121] X.-Q. Shi, M. A. Van Hove und R.-Q. Zhang: *Survey of structural and electronic properties of C<sub>60</sub> on close-packed metal surfaces*, Journal of Materials Science, 47, 7341-7355, 2012.
- [122] M. Paßens, R. Waser und S. Karthäuser: *Enhanced fullerene–Au(111) coupling in  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  superstructures with intermolecular interactions*, Beilstein Journal of Nanotechnology, 6, 1421-1431, 2015.
- [123] M. Paßens und S. Karthäuser: *Interfacial and intermolecular interactions determining the rotational orientation of C<sub>60</sub> adsorbed on Au(111)*, Surface Science, 642, 11-15, 2015.
- [124] C. Liu, Z. Qin, J. Chen, Q. Guo, Y. Yu und G. Cao: *Molecular orientations and interfacial structure of C<sub>60</sub> on Pt(111)*, The Journal of Chemical Physics, 134, 044707, 2011.
- [125] M. T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia und R. Alessio: *Solid-State Synthesis of Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Powders from Nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 88, 2374-2379, 2005.
- [126] H.-J. Freund und M. W. Roberts: *Surface chemistry of carbon dioxide*, Surface Science Reports, 25, 225-273, 1996.
- [127] Y. Fujisaki, Y. Shimamoto und Y. Matsui: *Analysis of Decomposed Layer Appearing on the Surface of Barium Strontium Titanate*, Japanese Journal of Applied Physics, 38, L52-L54, 1999.
- [128] Z. Wang, J. Lin, R. Wang und K. Wei: *Ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on perovskite type BaTiO<sub>3</sub>*, Catalysis Communications, 32, 11-14, 2013.
- [129] T. Watanabe, S. M. Khan, H. Kanoh und T. Ohba: *Significant CO<sub>2</sub> Adsorption Ability of Nanoscale BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Fabricated by Carbon-Template-Solvothermal Reactions*, Physical Chemistry: An Indian Journal, 12, 1, 2017.
- [130] J. D. Baniecki, M. Ishii, K. Kurihara, K. Yamanaka, T. Yano, K. Shinozaki, T. Imada und Y. Kobayashi: *Chemisorption of water and carbon dioxide on nanostructured BaTiO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub>(001) surfaces*, Journal of Applied Physics, 106, 054109, 2009.
- [131] U. Burghaus: *Surface chemistry of CO<sub>2</sub> – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum*, Progress in Surface Science, 89, 161-217, 2014.

- [132] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter: *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [133] P. A. Redhead: *Thermal Desorption of Gases*, Vacuum, 203-211, 1962.
- [134] R. S. Smith und B. D. Kay: *Desorption Kinetics of Carbon Dioxide from a Graphene-Covered Pt(111) Surface*, The Journal of Physical Chemistry A, 123, 3248-3254, 2019.
- [135] P. L. Pauson: *Ferrocene-how it all began*, Journal of Organometallic Chemistry, 637-639, 3-6, 2001.
- [136] R. F. Howe, R. N. Lamb und K. Wandel: *Surface Science - Principles and Applications*, Springer Verlag, 1993.
- [137] N. R. Avery: *Adsorption and Reactivity of 1-3 Cyclopentadiene on Pt(111)* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 39, 1-9, 1986.
- [138] W. W. Pai, Z. Zhang, J. Zhang und J. F. Wendelken: *Direct visualization in manipulation of stable molecular radicals at room temperature*, Surface Science, 393, L106-L112, 1997.
- [139] A. Bérces, T. Ziegler und L. Fan: *Density Functional Study of the Harmonic Force Fields of  $Cp^-$ ,  $LiCp$ , and Ferrocene*, The Journal of Physical Chemistry, 98, 1584-1595, 1994.
- [140] E. I. Vovk, E. Emmez, M. Erbudak, V. I. Bukhtiyarov und E. Ozensoy: *Role of the Exposed Pt Active Sites and  $BaO_2$  Formation in  $NO_x$  Storage Reduction Systems: A Model Catalyst Study on  $BaO_x/Pt(111)$* , The Journal of Physical Chemistry C, 115, 24256-24266, 2011.
- [141] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton und G. A. Lawless: *The Elusive Titanocene*, Journal of the American Chemical Society, 120, 10264-10265, 1998.
- [142] K.-F. Braun, V. Iancu, N. Pertaya, K.-H. Rieder und S.-W. Hla: *Decompositional Incommensurate Growth of Ferrocene Molecules on a Au(111) Surface*, Physical Review Letters, 96, 246102, 2006.
- [143] R. Paul, R. G. Reifenberger, T. S. Fisher und D. Y. Zemlyanov: *Atomic Layer Deposition of FeO on Pt(111) by Ferrocene Adsorption and Oxidation*, Chemistry of Materials, 27, 5915-5924, 2015.

# Abkürzungsverzeichnis

<b>1D</b>	Eindimensional
<b>2D</b>	Zweidimensional
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>fcc</b>	Kubisch flächenzentriertes Gitter
<b>HREELS</b>	Hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
<b>LEED</b>	Beugung niederenergetischer Elektronen
<b>MBE</b>	Molekularstrahlepitaxie
<b>ML</b>	Monolage
<b>nc-AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie im Nicht-Kontakt-Modus
<b>OQC</b>	Oxidischer Quasikristall
<b>SPM</b>	Rastersondenmikroskopie
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskopie
<b>SXRD</b>	Oberflächenröntgenbeugung
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie





# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit *Moleküladsorption auf einem oxidischen Quasikristall* selbständig angefertigt habe. Ich habe sie in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht in einem anderen Studiengang als Prüfungsleistung vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Zitate wurden kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Eva Maria Zollner  
Geburtsdatum: 13.11.1989  
Geburtsort: Frankenberg/Eder  
Geschlecht: weiblich  
Wohnsitz: Steinstraße 23, 04275 Leipzig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Bildungsweg

12/2018 Mutterschutz- und Elternzeitunterbrechung von insgesamt 6,5 Monaten

ab 10/2015 Promotion im Bereich Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Fachgruppe „Oberflächen- und Grenzflächenphysik“  
Dissertation mit dem Titel „Moleküladsorption auf einem oxidischen Quasikristall“

10/2012 - 12/2014 Masterstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Masterarbeit im Studienschwerpunkt „Oberflächenphysik, dünne Schichten und Nanostrukturen“  
Abschluss: Master of Science in Physik

10/2009 - 09/2012 Bachelorstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Bachelorarbeit zum Thema der Nanostrukturierung  
Abschluss: Bachelor of Science in medizinischer Physik

09/2000 - 06/2009 Edertalschule Gymnasium des Landkreises Waldeck-Frankenberg in Frankenberg/Eder  
Abschluss: Abitur

09/1996 - 09/2000 Grundschule Bromskirchen



# Publikationsliste

1. A. Bayat, A. Chassé, R. Denecke, S. Förster, P. Huth, E. M. Zollner und K.-M. Schindler: *Nearest Neighbor Distances in SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> from the Projection Analysis of the Extended X-Ray Adsorption Fine Structure*, Physica Status Solidi B, 1900621, 2020.
2. E. M. Zollner, F. Schuster, K. Meinel, P. Stötzner, S. Schenk, B. Allner, S. Förster und W. Widdra: *Two-dimensional wetting layer structures of reduced ternary oxides on Ru(0001) and Pt(111)*, Physica Status Solidi B, 1900655, 2020.
3. S. Förster, S. Schenk, E. M. Zollner, O. Krahn, C.-T. Chiang, F. O. Schumann, A. Bayat, K.-M. Schindler, M. Trautmann, R. Hammer, K. Meinel, W. A. Adeagbo, W. Hergert, J. I. Flege, J. Falta, M. Ellguth, C. Tusche, M. DeBoissieu, M. Muntwiler, T. Greber und W. Widdra: *Quasicrystals and their Approximants in 2D Ternary Oxides*, Physica Status Solidi B, 1900624, 2019.
4. E. M. Zollner, S. Schenk, M. Setvin und S. Förster: *Perfect Monolayers of the BaTiO<sub>3</sub>-Derived 2D Oxide Quasicrystals Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy*, Physica Status Solidi B, 1900620, 2019.
5. E. M. Zollner, S. Schenk, S. Förster und W. Widdra: *C<sub>60</sub> adsorption on a dodecagonal oxide quasicrystal*, Physical Review B, 100, 205414, 2019.
6. S. Schenk, E. M. Zollner, O. Krahn, B. Schreck, R. Hammer, S. Förster und W. Widdra: *Full real-space analysis of a dodecagonal quasicrystal*, Acta Crystallographica Section A, 75, 307-313, 2019.
7. S. Förster, J. I. Flege, E. M. Zollner, F. O. Schumann, R. Hammer, A. Bayat, K.-M. Schindler, J. Falta und W. Widdra: *Growth and decay of a two-dimensional oxide quasicrystal: High-temperature in situ microscopy*, Annalen der Physik, 529, 1600250, 2017.
8. S. Roy, K. Mohseni, S. Förster, M. Trautmann, F. Schumann, E. Zollner, H. Meverheim und W. Widdra: *The Kepler tiling as the oldest complex surface structure in history: X-ray structure analysis of a two-dimensional oxide quasicrystal approximant* Zeitschrift für Kristallographie, 231, 749-755, 2016.

9. S. Förster, M. Trautmann, S. Roy, W. A. Adeagbo, E. M. Zollner, R. Hammer, F. O. Schumann, K. Meinel, S. K. Nayak, K. Mohseni, W. Hergert, H. L. Meyerheim und W. Widdra: *Observation and Structure Determination of an Oxide Quasicrystal Approximant*, Physical Review Letters, 117, 095501, 2016.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf unterschiedlichste Weise bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra, Herrn Dr. Stefan Förster und Herrn Ralf Kulla.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra nicht nur für die Bereitstellung dieses interessanten Themas bedanken, sondern auch für die vielen Anregungen, das entgegengebrachte Vertrauen und die herzliche Betreuung während der gesamten Zeit. Ich bin beeindruckt wie er durch die engagierte Leitung der Fachgruppe der Oberflächen- und Grenzflächenphysik ein optimales Arbeitsumfeld schafft.

Herrn Dr. Stefan Förster danke ich nachdrücklich für sein immer offenes Ohr für die verschiedensten Themen. Ohne seine motivierende Diskussionsbereitschaft und seine konstruktiven Ratschläge und Ideen wäre die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen. Weiterhin danke ich ihm für die gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Ralf Kulla möchte ich für seine kreativen Lösungsideen bei technischen Problemen an den Apparaturen danken. Durch seine fachliche Kompetenz und Erfahrung konnten so manche Sonderwünsche erfolgreich verwirklicht werden und ich mein Wissen im Bereich der Vakuumtechnik erweitern. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten für die stets schnelle und professionelle Realisierung der Aufträge.

Für die tolle Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit, während und neben der Arbeit, danke ich der gesamten Fachgruppe.

Vielen Dank an meine Eltern, ohne deren allgegenwärtige Hilfe ich nicht an dieser Stelle stehen würde, und insbesondere auch an meinen Vater für das Lektorat dieser Arbeit.

Zum Schluss danke ich noch meinem Partner für die fürsorgliche Unterstützung und meiner Tochter für die schöne -wenn auch nicht immer meinerseits gewollte- Ablenkung.