

ulm university universität
uulm

Universität Ulm | 89069 Ulm | Germany
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Festkörperphysik

Rastertunnelspektroskopische Untersuchungen von Terthiophen auf Au(111)

Dissertation an der Universität Ulm

Vorgelegt von:
Norbert Maurer
aus Neumarkt i.d. Opf.

März 2013

Amtierender Dekan:
Prof. Dr. Joachim Ankerhold

1. Gutachter:
Prof. Dr. Berndt Koslowski
2. Gutachter:
Prof. Dr. R. Jürgen Behm

Betreuer:
Prof. Dr. Berndt Koslowski

Tag der Promotion:
9.Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie 6

2.1.1 Tunneln durch eine Potenzialbarriere 6

2.1.2 Das Modell nach Tersoff und Hamann 8

2.1.3 Die WKB-Näherung 9

2.1.4 Abbildung einer Topographie 11

2.2 Grundlagen der Rastertunnelspektroskopie 13

2.2.1 IV-Spektroskopie 14

2.2.2 zV-Spektroskopie 15

2.2.3 zI-Spektroskopie 17

2.2.4 Einfluss der Modulationsamplitude des Lock-In-Verstärkers 19

2.3 Inelastische Rastertunnelspektroskopie 20

2.3.1 Messprinzip 21

2.3.2 Energetisches Auflösungsvermögen in der IETS 23

3 Experimentelle Grundlagen **31**

3.1 Der UHV-Cluster 31

3.1.1 Die LT-STM-Kammer 33

3.1.2 Die Präparationskammer 35

3.1.3 Die Analysekammer 36

3.1.4 Die Plasmakammer 37

3.2 Probenpräparation 37

3.2.1 Herstellung und Charakterisierung von Au(111)-Filmen 37

3.2.2 Aufdampfen des Terthiophens 40

3.3 Zur Messung und Auswertung der IET-Spektren 40

3.3.1 Stabilitätsbedingungen 41

3.3.2 Datenverarbeitung 44

3.3.3 Bestimmung der Quanteneffizienz η bei der IETS 48

3.3.4 Statistische Signifikanz der Daten 50

4 Messungen an $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen auf Au(111) 53
4.1 Einleitung und Motivation 53
4.2 Struktur und Vibrationsberechnungen des 3T 53
4.3 Adsorptionsgeometrie 57
4.4 Spektroskopie an 3T 60
4.4.1 zV-Spektroskopie 60
4.4.2 dI/dV-Karten 67
4.4.3 Differentielle Barriere $\hat{\Phi}$ 70
4.5 Inelastische Rastertunnelspektroskopie 74
4.5.1 Messung auf einem Molekül im *fcc*-Bereich 75
4.5.2 Messung auf einem Molekül im *hcp*-Bereich 83
4.5.3 Das Übersichtsspektrum von 0 bis 200 meV 88
4.5.4 Diskussion 91

5 Zusammenfassung 97

6 Conclusion 101

A dI/dV-Karten 105

B Tabellen der berechneten Vibrationsenergien 109

C Tabellen der Fitparameter der IET-Spektren 113

Literaturverzeichnis 127

Abbildungsverzeichnis 141

Tabellenverzeichnis 143

Publikationen und Konferenzbeiträge 145

Lebenslauf 147

Danksagung 149

Erklärung 151

1 Einleitung

Die molekulare Elektronik ist ein breites Gebiet, das in den letzten 20 Jahren einen enormen Aufschwung erlebt hat. Dies ist nicht allein damit begründet, dass die Halbleiterindustrie nach neuen Technologien sucht, um die Strukturen ihrer Bauteile weiter minimieren zu können. Bei organischen Bauteilen geht man von günstigen und sehr variablen Strukturen aus, die mit geringem Stromverbrauch betrieben werden können. Bei einem Blick in die Natur sieht man, dass viele Prozesse wie Photosynthese, Signaltransport oder die Verarbeitung von Reizen auf kleinen, äußerst effektiven, molekularen Strukturen beruhen.

In der molekularen Elektronik liegt das Ziel darin, die anorganischen Halbleiterbauelemente durch organische Moleküle zu ersetzen.

Ein Ansatz ist, viele Moleküle, zum Beispiel als SAM (engl. *self-assembled monolayer*), zwischen Metallelektroden einzubauen und die Eigenschaften der Moleküle für Anwendungen, wie organische Leuchtdioden oder sogar Displays von Mobiltelefonen oder Fernsehern, zu nützen. In der Photovoltaik konnte bereits ein Wirkungsgrad von 12% erreicht werden[1]. Durch die große Zahl an Molekülen und einfache Präparationsmethoden, wie zum Beispiel dem Drucken, erreicht man hier relativ leicht und billig eine kommerzielle Anwendung.

Der zweite Ansatz ist, ein elektronisches Bauteil oder ganze Schaltkreise in einem Molekül unterzubringen. Bereits 1974 schlugen A. Aviram und M. A. Ratner den Bau einer Diode aus einem einzelnen Molekül vor [5]. Inzwischen gibt es nicht nur Gleichrichter [41], sondern auch Schalter [2, 25, 26], Drähte [87, 93, 150] und Transistoren [56, 63, 118, 136, 138] sowie weitere Bauteile [27, 44, 62] auf molekularer Basis. In der Literatur erschienen bereits eine Vielzahl von Reviews und Büchern, die sich mit diesen Themen beschäftigen [24, 49, 64, 66, 112, 141, 95].

Es gibt mehrere Aspekte, die für die Leistungsfähigkeit der molekularen Bauteile wichtig sind. Ein Bestandteil ist die Struktur, die sich bei der Verwendung von SAMs ausbildet. Die energetische Position und Form der Molekülorbitale, die für die Funktion des Bauteils wichtig sind, die Art, wie ein Molekül an anorganische Kontakte bindet, oder die

[1] `http://www.heliatek.com/wp-content/uploads/2013/01/130116_PM_Heliatek-erzielt-Weltrekordeffizienz-fuer-OPV.pdf`; 31.Jannuar 2013

Vibrationen des Moleküls, die den Stromtransport wesentlich mit beeinflussen, sind ebenfalls essentiell. Die Vibrationen sind auch ein bedeutsamer Aspekt im Hinblick auf die Stabilität des Moleküls und geben zusätzlich Aufschluss über die Bindungen im und an das Molekül. Auch in der Biologie werden Vibrationen der Moleküle als Träger von Funktionen, zum Beispiel bei der Funktion des Geruchssinns, diskutiert. Luca Turin führte diese Theorie, die aber immer noch umstritten ist, 1996 ein [37, 143].

Eines der vielfältigsten Analyseinstrumente, das die meisten der angesprochenen Aspekte betrachten kann, ist das Rastertunnelmikroskop (STM, engl. *scanning tunneling microscope*), bei dem eine metallische Spitze über eine leitfähige Probe gerastert und der Strom dazwischen gemessen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im wesentlichen ein STM bei tiefen Temperaturen (LT-STM, engl. *low temperature-STM*), das heißt bei ungefähr $5.5\,\mathrm{K}$, eingesetzt. Seit seiner Erfindung 1982 durch Binnig und Rohrer [15] gibt es viele Anwendungen dieser Technik. Es gibt alternative Methoden, die eine gleich gute oder sogar bessere Auflösung von Molekülen ergeben, wie zum Beispiel das *non-contact* Rasterkraftmikroskop (ncAFM) mit funktionalisierten Spitzen [45]. Solche funktionalisierten Spitzen führen jedoch zu Unsicherheiten für die Interpretation von Spektroskopien. Bei spektroskopischen Messungen bieten elektronenspektroskopische Methoden, wie zum Beispiel UPS (UV-Photospektroskopie), eine bessere energetische Auflösung, die aber über große Ensembles an Molekülen mitteln.

Eine besondere Herausforderung beim STM ist die Bestimmung sogenannter inelastischer Tunnelspektren (IETS, engl. *inelastic electron tunneling spectroscopy*). Dabei werden Vibrationen oder Phononen durch die tunnelnden Elektronen angeregt und diese dann durch Veränderungen im Tunnelstrom detektiert. Wenn sich Moleküle im Tunnelkontakt befinden, kann mit Hilfe der inelastischen Anregungen nicht nur die chemische Struktur [54, 99, 133] oder die Adsorptionsgeometrie [146] bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass man Moleküle mit inelastischen Anregungen induziert bewegen [74, 84, 102, 130, 132, 131], dissoziieren [68] oder in eine andere Isomerie bringen [52] kann. Die Vorteile, die die IETS mit dem STM hat, sind zum einen die atomare Auflösung des STM und damit eine gezielte Auswahl der Messposition und des untersuchten Moleküls. Zum anderen hat die IETS eine sehr hohe Sensitivität, da man Signale schon an einzelnen Molekülen messen kann und es keine Auswahlregeln wie bei optischer Spektroskopie gibt.

Als Probensystem wurde hier das $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen (3T) in einer trans-trans-Konformation auf der Au(111)-Oberfläche gewählt. Das 3T dient als Modellsystem für eine ganze Klasse von Molekülen, den Thiophenen, die in der molekularen Elektronik bereits eine breite Anwendung finden. Der Grundbaustein der Thiophene ist ein aromatischer Ring, bestehend aus vier Kohlenstoff- und einem Schwefelatom. Vorteile der Thiophene

liegen in ihrer hohen Stabilität und der einfachen Möglichkeiten, sie zu funktionalisieren. Damit sind die Thiophene für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet. Sie werden schon erfolgreich als fluoreszierender Sensor [91], im Bereich der organischen Leuchtdioden [107] und Transistoren [3, 57, 100] und vor allem für die organische Photovoltaik genutzt [16, 36, 58, 89, 127].

In dieser Arbeit soll analysiert werden, wie das 3T strukturell und elektronisch auf die Au(111)-Oberfläche bindet. Dazu dienen neben der topographischen Aufnahmen vor allem die verschiedenen Spektroskopiemodi. Mit Hilfe der zV-Spektroskopie und dI/dV-Karten werden die Molekülorbitale analysiert, die für den Stromtransport relevant sind. Durch die IETS können zusätzlich verschiedene Adsorptionsplätze verglichen werden, die elektronisch gleich aussehen, aber zu unterschiedlichen Konformationen des 3T führen.

Diese Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Nach der Einleitung folgt in Kapitel 2 ein Überblick über die theoretischen Grundlagen zum STM sowie zu den verschiedenen Spektroskopiemodi, der IV-, zV-, zI-Spektroskopie und zur IETS. Das Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau, mit dem die Messungen durchgeführt wurden, der Präparation des Probensystems von Au(111)-Filmen, die mit 3T-Molekülen bedampft wurden, sowie mit einigen Überlegungen und Erklärungen zur Auswertung der inelastischen Spektren. Die Berechnungen zum 3T sowie die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert. Dabei wird nach der Vorstellung des Moleküls und der Beschreibung der in der Gasphase berechneten Struktur zunächst die Anordnung der Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche und die elektronische Struktur betrachtet. Tiefer eingegangen wird danach auf die inelastischen Messungen von 3T auf Au(111). Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 5.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind, dargelegt werden. Da im Wesentlichen mit einem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop (LT-STM, engl. *low temperature scanning tunneling micrsoscope*) gearbeitet wurde, bezieht sich das Kapitel auf das Tunneln von Elektronen durch eine Potenzialbarriere und wie damit eine Abbildung der Oberfläche oder ein Spektrum entsteht. Theorien zum Tunneln von Elektronen durch eine Potenzialbarriere wurden nicht erst seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops entwickelt, sondern bereits seit den ersten Erfolgen der Quantenmechanik, mit der die Feldemission von Elektronen erklärt werden konnte.

Die ersten Experimente an Metall-Oxid-Metall-Schichtsystemen (MIM, engl. *metal-insulator-metal*) wurden in den 60er Jahren durchgeführt. Wichtig waren diese Versuche vor allem im Bereich der Supraleitung und der Halbleiter, wofür I. Giaever [42, 43] und L. Esaki den Nobelpreis für Physik 1973 für *„their experimental discoveries regarding tunneling phenomena in semiconductors and superconductors, respectively“*[1] erhalten haben.

Das Rastertunnelmikroskop wurde 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt [13, 14, 15]. 1986 wurde ihnen für diese Entwicklung der Nobelpreis für Physik verliehen. Um die Oberfläche abzubilden, wird eine Metallspitze – meist aus Wolfram oder Platin-Iridium – mit Hilfe einer Piezokeramik über eine leitende Probe gerastert. Der Strom, der zwischen der Spitze und der Probe fließt, wird gemessen. Dieser ist abhängig von der Spannung, die zwischen der Spitze und der Probe anliegt, und der Position, an der sich die Spitze überhalb der Probe befindet. Aus den verschiedenen Abhängigkeiten des Tunnelstroms (Position, Abstand, Spannung) ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten, Informationen über die untersuchte Probe zu erhalten.

Das Kapitel teilt sich in drei Abschnitte. Im ersten Teil werden die Grundlagen zur Abbildung einer metallischen Oberfläche mit dem STM dargestellt. Im zweiten Teil werden die verschiedenen spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der Zustandsdichte der Probe erklärt und im abschließenden Teil wird die inelastische Rastertunnelspektroskopie vorgestellt, die zur Bestimmung von Vibrationsmoden verwendet wird.

[1] "Nobel Prizes 1973"; Nobelprize.org; 22.Jannuar 2013; `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/lists/year/?year=1973`

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Mit einem STM misst man den Strom, der zwischen einer Probe und einer Sonde – hier die Tunnelspitze – fließt. Dieser Strom ist abhängig von der an den Kontakt angelegten Tunnelspannung V und dem Abstand z zwischen Probe und Spitze. Diejenigen Elektronen, die zum Strom beitragen, durchqueren eine Potenzialbarriere, die sie im klassischen Fall nicht überwinden können. Sie *tunneln*.

2.1.1 Tunneln durch eine Potenzialbarriere

Bereits mit dem einfachen Modell einer eindimensionalen, abschnittsweise konstanten Potenzialbarriere kann man ein gutes Verständnis für die Funktionsweise des STM entwickeln. Daher wird nachfolgend zunächst dieses quantenmechanische Modell diskutiert.

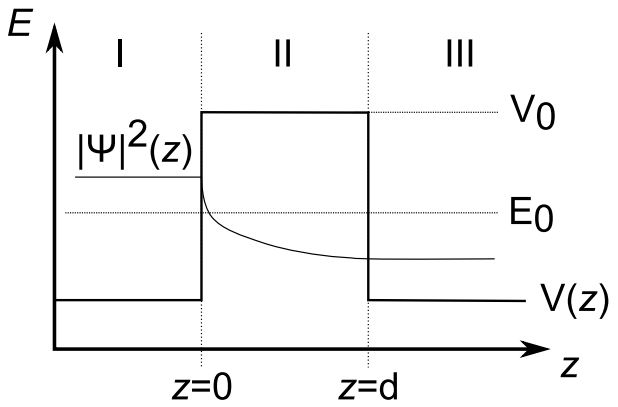


Abbildung 2.1: Skizze zur Veranschaulichung des quantenmechanischen Tunneleffekts am Beispiel einer abschnittsweise konstanten Potenzialbarriere $V(z)$, die eine Höhe von V_0 hat. Im Bereich II nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ exponentiell ab.

Man betrachtet ein Teilchen mit einer Energie E_0 und der Masse m zusammen mit einer Potenzialbarriere $V(z)$, wie sie zum Beispiel in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die zu diesem System gehörige, eindimensionale, stationäre Schrödingergleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z)\right)\Psi(z) = E_0\Psi(z). \tag{2.1}$$

Dabei ist $\hbar$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. In den Bereichen I und III wird diese Gleichung durch die Funktion

$$\Psi_{\text{I/III}}(z) = A_{\text{I/III}} \cdot \exp(+\imath k_z z) + B_{\text{I/III}} \cdot \exp(-\imath k_z z) \tag{2.2}$$

mit $k_z = [2m/\hbar^2 \cdot (E_0 - V(z))]^{1/2}$ gelöst. Der erste Teil beschreibt jeweils eine in positive Richtung laufende Welle und der zweite eine in negative Richtung laufende Welle. Normiert man die einlaufende Welle, so kann man $A_\mathrm{I} = 1$ wählen. B_I steht für den an der Barriere reflektierten Teil der einlaufenden Welle. Im Bereich III hingegen gibt es nur noch einen in positive Richtung laufenden Anteil, da man davon ausgeht, dass kein Teilchen von der positiven Seite her einfällt. Man setzt $B_\mathrm{III} = 0$.

Die Lösung im Bereich II hingegen lautet

$$\Psi_\mathrm{II}(z) = C \cdot \exp(-\kappa z) + D \cdot \exp(+\kappa z). \tag{2.3}$$

Hier gilt $\kappa = [2m/\hbar^2 \cdot (V_0 - E_0)]^{1/2}$. Dies ist jeweils für ein von der negativen beziehungsweise positiven Seite einlaufendes Teilchen eine exponentiell abfallende Funktion mit k_z als Zerfallskonstante. Die Koeffizienten B_I, C, D und A_III können nun aus den Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion Ψ und deren Ableitung bei $z = 0$ und $z = d$ bestimmt werden. Löst man das daraus entstehende Gleichungssystem, so erhält man für die Transmission T für $E_0 < V_0$

$$T = \frac{|C|^2}{|A_\mathrm{I}|^2} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\kappa d)}{4E_0(V_0 - E_0)}\right].$$

In der Näherung $\kappa d \gg 1$, also im Falle einer hohen und breiten Potenzialbarriere, wird T zu [17]

$$T \approx \frac{16E_0(V_0 - E_0)}{V_0^2} \exp(-2\kappa d). \tag{2.4}$$

Daran sieht man, dass das Tunneln eines Teilchens durch eine Potenzialbarriere quantenmechanisch möglich ist. Im STM wird die Möglichkeit des Tunnelns und die oben gezeigte exponentielle Abstandsabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit ausgenutzt.

Bezieht man dieses Modell auf ein STM, so bilden sich folgende Analogien: Das tunnelnde Teilchen ist, wie oben erwähnt, ein Elektron. Das Elektron kann entweder von der Probe zur Spitze oder umgekehrt tunneln. Probe und Spitze sind in dieser Analogie die Bereiche I und III mit einem niedrigen Potenzial. Für die Elektronen gilt zusätzlich die Einschränkung, dass sie nur von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand tunneln können. Im STM stellt die Potenzialbarriere der Bereich zwischen Probe und Spitze dar. Dabei gibt es beim STM verschiedenste Möglichkeiten, diesen Bereich zu *füllen*. Dies kann Vakuum sein, es werden aber auch Luft oder andere Gase sowie Flüssigkeiten verwendet.

2.1.2 Das Modell nach Tersoff und Hamann

Tersoff und Hamann haben die erste quantitative Theorie entwickelt, die das Tunneln zwischen einer realen Oberfläche und einer *modellhaften Spitze* beschreibt [139, 140]. Der Formalismus beruht auf der Transfer-Hamiltonien-Methode von Bardeen [6]. Bardeen verwendete einen dreidimensionalen Vielteilchenansatz zwischen zwei schwach gekoppelten Elektroden, um die experimentellen Ergebnisse von Fisher und Giaever [35, 42, 43] an MIM-Kontakten mit Normalleitern und Supraleitern zu erklären. In einem störungstheoretischen Ansatz ergibt sich der Tunnelstrom zu

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu). \tag{2.5}$$

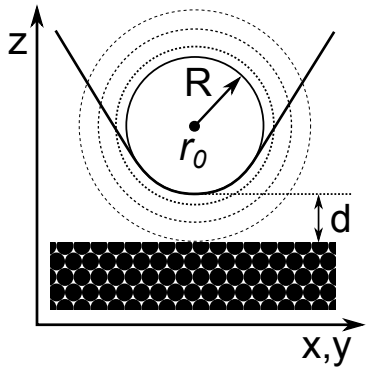


Abbildung 2.2: Skizze zum Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann (nach [139]). Die Spitze wird als kugelförmig mit Radius R am Ort $\vec{r}_0$ angenommen und ist in einem Abstand d zur Oberfläche.

Dabei ist $f(E)$ die Fermifunktion, V die angelegte Spannung[1], $E_{\mu,\nu}$ die Energien der Zustände $\Psi_{\mu,\nu}$ und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen diesen beiden Zuständen. Das Tunnelmatrixelement kann nach Bardeen durch

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \mathrm{d}\vec{S} \cdot \left(\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*\right) \tag{2.6}$$

berechnet werden, wobei das Integral über eine beliebige Fläche innerhalb der Tunnelbarriere ausgeführt werden kann. Tersoff und Hamann verwendeten nun ein vereinfachtes Modell für die Zustände von Spitze und Probe, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Sie besteht aus einer Spitze am Ort $\vec{r}_0$, die einen Krümmungsradius R sowie einen minimalen Abstand d zur Probe hat. Die Spitze wird als ein sphärischer Zustand gesehen und es werden nur s-artige Wellenfunktionen betrachtet. Für die Probe werden die Zustände aufgeteilt in (periodische) Oberflächenanteile sowie einen Anteil, der auf der Vakuumseite exponentiell abfällt.

Damit erhält man ein analytisch lösbares Integral und das Tunnelmatrixelement wird zu

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{4\pi}{k\sqrt{V_S}} \cdot kR\,\mathrm{e}^{kR} \cdot \Psi_\nu(\vec{r}_0). \tag{2.7}$$

[1] auch Bias genannt

Hier ist $k = [2m/\hbar \cdot \Phi]^{1/2}$ die inverse Abklinglänge mit der Austrittsarbeit Φ, die der Einfachheit halber für Spitze und Probe gleich angenommen wird, und V_S das Volumen der Spitze. Setzt man dies in Gleichung (2.5) für den Tunnelstrom ein, so erhält man

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 \Phi^2 \cdot V \cdot \rho_S(E_F) \cdot R^2 k^{-4}\, \mathrm{e}^{2kR} \cdot \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \tag{2.8}$$

$\rho_S(E)$ ist hier die Zustandsdichte der Spitze. Man sieht sofort, dass der Tunnelstrom in diesem Bereich proportional zum Bias V sowie zur Zustandsdichte der Spitze bei der Fermienergie $\rho_S(E_F)$ ist. Mit typischen Werten für einen metallischen Tunnelkontakt ergibt sich die Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \sigma &= 0.1 R^2\, \mathrm{e}^{2kR} \cdot \rho_P(\vec{r}_0, E_F), \\ \rho_P(\vec{r}_0, E) &= \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E). \end{aligned}$$

Somit zeigt sich, dass das Bild, das durch das Abrastern der Oberfläche mit einem STM entsteht, im Wesentlichen eine Hyperfläche konstanter Probenzustandsdichte $\rho_P(E_F, x, y, z)$ ist. Aus der z-Abhängigkeit der Zustandsdichte der Probe ρ_P, die sich wie $|\Psi_\nu|^2 \propto \exp[-2k(R+z)]$ verhält, erkennt man, dass die Leitfähigkeit in z-Richtung mit e^{-2kz} abnimmt, wie es bereits in Gleichung (2.4) für das einfache 1D-Modell berechnet wurde.

2.1.3 Die WKB-Näherung

Ein einfaches, aber effektives Modell für die Analyse der Eigenschaften des Tunnelkontakts ist die sogenannte *WKB-Näherung*. Sie ist nach den Physikern Wentzel, Kramers und Brillouin benannt, die diese Lösung 1926 praktisch zeitgleich entwickelten [149, 81, 18]. Der Tunnelstrom ist hierbei in Analogie zu Gleichung (2.5) durch folgende Gleichung gegeben [86, 126]:

$$I(E, V, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}E\; \rho_P(E - eV) \cdot \rho_S(E) \cdot T(E, V, z) \cdot \Big[f_P(E - eV, T_P) \cdot (1 - f_S(E, T_S)) \Big]. \tag{2.9}$$

Er setzt sich also aus einem Integral über vier verschiedene Teile zusammen. Die ersten beiden Teile sind jeweils die Zustandsdichte ρ_S und ρ_P der Spitze und der Probe. Der dritte Teil ist der Transmissionskoeffizient T. Dieser spiegelt die Form und Höhe

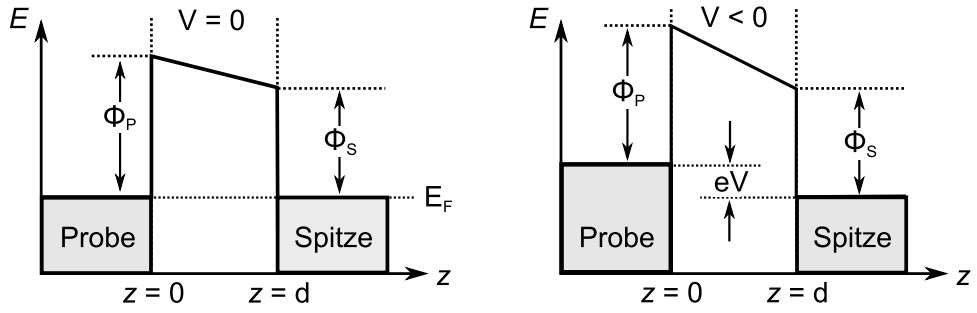
der Potenzialbarriere zwischen der Probe und der Spitze wider. Der vierte Teil ist ein Produkt aus den beiden Besetzungwahrscheinlichkeiten der Spitze und der Probe mit den Fermi-Verteilungen $f_{S,P}$. Für die Temperatur $T = 0\,\mathrm{K}$ werden die Fermi-Verteilungen zu Stufenfunktionen $\Theta(E - eV)$ beziehungsweise $(1 - \Theta(E))$ und die Gleichung (2.9) vereinfacht sich zu

$$I(E, V, z) = \int_0^{eV} \mathrm{d}E\ \rho_P(E - eV) \cdot \rho_S(E) \cdot T(E, V, z). \tag{2.10}$$

Der Transmissionskoeffizient wird nun in der WKB-Näherung bestimmt durch das Phasenintegral

$$T(E, V, z) = \exp\left(-\int_0^z \mathrm{d}z' \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Phi(z') - E\right)}\right). \tag{2.11}$$

Durch $\Phi(z)$ ist der Verlauf der Potenzialbarriere gegeben, der zunächst noch eine beliebige Form hat. Der Potenzialverlauf kann nach Simmons [123, 124] als trapezförmig angenommen werden, wenn keine Bildladungseffekte berücksichtigt werden. Solch ein trapezförmiger Potenzialverlauf ist in Abbildung 2.3(a) für eine Tunnelbarriere ohne angelegte Spannung dargestellt.



(a) WKB-Näherung bei $V = 0\,\mathrm{V}$ **(b)** WKB-Näherung bei $V < 0\,\mathrm{V}$

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Potenzialbarriere zur Erklärung der WKB-Näherung bei $V = 0\,\mathrm{V}$ (a) und $V < 0\,\mathrm{V}$ (b).

In diesem Fall liegen die Ferminiveaus von Spitze und Probe auf gleichem Potenzial. Die beiden Seiten unterscheiden sich vor allem durch unterschiedliche Größen der jeweiligen Austrittsarbeiten Φ_P und Φ_S, wodurch die trapezartige Form der Tunnelbarriere entsteht.

Legt man nun eine Spannung an (vgl. Abbildung 2.3(b)), so fließt ein Nettotunnelstrom zwischen den beiden Elektroden. Im STM ist, wie es in der Literatur Konvention ist, die Spitze geerdet, also auf konstantem Potenzial. Liegt an der Probe eine negative Spannung V an, so können Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe elastisch, also ohne Energieverlust, in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln. Dabei gilt, dass

Elektronen, die näher an der Fermikante der Probe sitzen, eine geringere Tunnelbarriere erfahren. Daher tragen diese Elektronen am meisten zum gemessenen Tunnelstrom bei. Man testet mit den Elektronen, die an der Fermikante der Probe sind, die unbesetzten Zustände der Spitze, die um eV überhalb der Fermikante der Probe liegen. Analog haben bei positiven Spannungen die Elektronen den größten Anteil am Tunnelstrom, die von der Fermikante der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe, die um eV überhalb der Fermikante liegen, tunneln. Daran sieht man, dass das Problem nicht symmetrisch zur angelegten Tunnelspannung V ist, weshalb die Messung von ρ_P im Bereich der unbesetzten Zustände einfacher ist und die Messung für die besetzten Zustände der Probe oft von den unbesetzten Zuständen in der Spitze kaschiert wird.

Vereinfacht man das Modell weiter mit der Annahme, dass $\Phi_P = \Phi_S = \Phi$, so kann man $\Phi(z)$ durch $\Phi(z) = \Phi + V/2$ als rechteckige Potenzialbarriere annähern. Gleichung (2.11) wird zu

$$T(E, V, z) = \exp\left(-\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Phi + \frac{V}{2} - E\right)} \cdot z\right). \tag{2.12}$$

Dieser Transmissionkoeffizient spielt eine wichtige Rolle, um aus Gleichung (2.9) die Zustandsdichte ρ_P der Probe, eine oft gesuchte Messgröße, zu bestimmen. Aufgrund der Asymmetrie von $T(E, V, z)$ in E, V und z ist unter bestimmten Voraussetzungen eine Bestimmung von ρ_P möglich ist.

2.1.4 Abbildung einer Topographie

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, bildet man im von Tersoff und Hamann entwickelten Modell [139, 140] mit dem STM im Wesentlichen die Zustandsdichte der Probe ab. Wie dies technisch umgesetzt wird, wird im folgenden Abschnitt erklärt.

Um eine Abbildung der Topographie zu erhalten, wird die Spitze über die Oberfläche gerastert. Das heißt, dass die Spitze – gesteuert vom Computer (siehe Abbildung 2.4) – zeilenweise ein Gitter von zum Beispiel 256×256 Punkten abfährt. Damit erhält man ein Raster von Messpunkten an den Orten (x, y), die ein Abbild der Oberfläche zeigen. Für das Vermessen der Oberfläche gibt es zwei verschiedene Messmodi, die nachfolgend kurz erklärt werden: den *constant-height*- und den *constant-current*-Modus, bei denen man jeweils ein Messsignal $I(h_0(I_0, V), x, y)$ beziehungsweise $z(I_0, V, x, y)$ erhält.

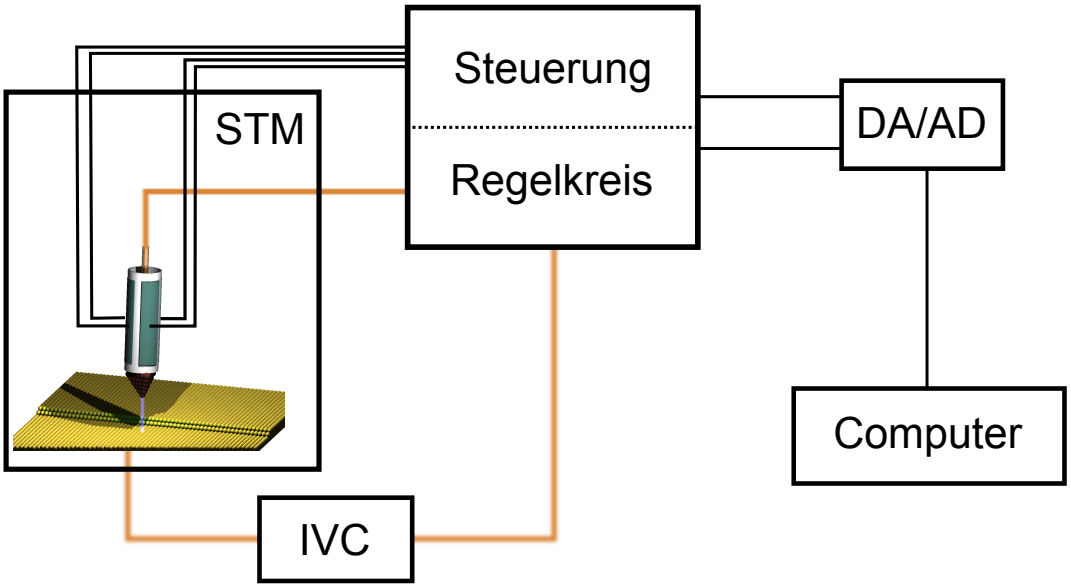


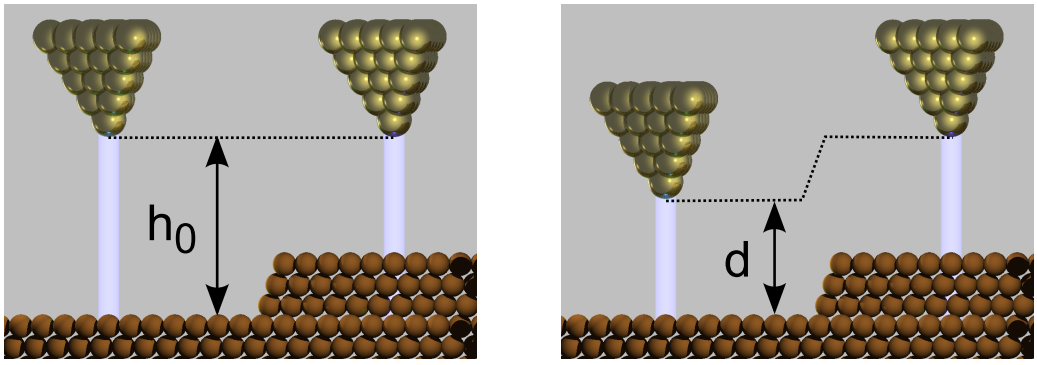
Abbildung 2.4: Schematische Skizze des Regelkreises des STM: Per Computer werden Bias V und Sollstrom I_0, sowie Scanparameter $x,\ y$ über DA-Wandler an die analoge Regelung weitergegeben. Die Steuerung gibt die Signale für $x,\ y$ und z an den Piezoscanner des STM weiter. Ebenso wird das Bias an die Tunnelspitze angelegt. Der Tunnelstrom I wird an der Probe abgegriffen und mit einem IV-Konverter mit einer Verstärkung von 10^9 V/A oder 10^{10} V/A an den Regelkreis weitergegeben.

Constant-height-Modus

Beim *constant-height*-Modus ist der Regelkreis deaktiviert, weshalb man ihn auch ungeregelten Modus nennen kann. Zu Beginn einer Aufzeichnung wird über die Sollparameter I_0 und V eine Ebene in einer Höhe h_0 parallel zur Probenoberfläche festgelegt, in der die Probe abgerastert wird (siehe Abbildung 2.5(a)). Besitzt die Probe nun Stufen oder Verunreinigungen, wird darauf nicht reagiert, sondern in der vorgegebenen Ebene weiter gerastert. Daher ist dieser Modus nur bei sehr flachen und sauberen Proben anwendbar. Den topographischen Kontrast erhält man hier durch die Variationen im Tunnelstrom. Der Vorteil dieses Modus liegt darin, dass man sehr hohe Rastergeschwindigkeiten verwenden kann, was Drifteffekte minimiert.

Constant-current-Modus

Beim *constant-current*-Modus hingegen ist die Regelschleife geschlossen, so dass der gemessene Strom I_{ist} gleich dem Sollstrom I_0 ist. Der Abstand d zur Probenoberfläche wird so angepasst, dass der Sollstrom I_0 bei der vorgegebenen Tunnelspannung V erreicht wird (vgl. Abbildung 2.5(b)). Man kann diesen Modus daher auch geregelten Modus nennen. Den topographischen Kontrast sieht man hier in der Höhe $z(x, y)$ der



(a) *Constant-height*-Modus **(b)** *Constant-current*-Modus

Abbildung 2.5: Erklärung zum *constant-height*- und *constant-current*-Modus: Im *constant-height*-Modus (a) wird ein Abstand h_0 beim Start durch einen Sollstrom festgelegt. Da die Regelschleife offen ist, wird diese Höhe nicht mehr verändert und die Spitze fährt über Stufenkanten hinweg, ohne die Höhe der Spitze anzupassen. Im *constant-current*-Modus (b) ist die Regelschleife geschlossen und stellt zu Beginn einen Abstand d zwischen Probe und Spitze ein. Bewegt man die Spitze über eine Stufenkante, so reagiert die Regelschleife auf die Veränderung im Iststrom und passt die Höhe der Spitze an die Stufe an.

Spitze, die man aus der Regelung der Piezokeramik erhält. Da in diesem Modus die Regelschleife reagieren können muss, ist man in der Rastergeschwindigkeit beschränkt.

2.2 Grundlagen der Rastertunnelspektroskopie

Das Ziel der Rastertunnelspektroskopie (STS, engl. *scanning tunneling spectroscopy*) ist die Bestimmung der lokalen Zustandsdichte (LDOS, engl. *local density of states*). Hierfür gibt es verschiedene Ansätze, die in der Literatur diskutiert werden [9, 29, 77, 79, 96, 103, 104, 111, 145, 148]. Innerhalb der WKB-Näherung ist der Tunnelstrom durch ein Faltungsintegral aus der DOS der Spitze ρ_S und der Probe ρ_P, gewichtet mit dem Tunnelmatrixelement beziehungsweise dem Transmissionskoeffizienten T, gegeben (vgl. Gleichung (2.10)). Man erkennt daran, dass drei verschiedene Messgrößen $V,\ z,\ I$, die keine Eigenschaften der Probe sind, den Tunnelstrom bestimmen. Diese können gezielt und getrennt voneinander variiert werden. Hält man jeweils eine der drei Größen $V,\ z$, und I konstant, variiert eine zweite gezielt und hat die dritte als Messgröße, so erhält man die IV-Spektroskopie ($z = const$), die zV-Spektroskopie ($I = const$) und die zI-Spektroskopie ($V = const$). Diese drei Spektroskopiemodi und ihre Eigenschaften werden in diesem Abschnitt beschrieben.

2.2.1 IV-Spektroskopie ($z = const$)

Die IV-Spektroskopie (engl. *constant distance spectroscopy*) ist der älteste – Fein *et al.* haben sie bereits 1986 zur Bestimmung der Zustandsdichte (DOS) der Si(111)-Oberfläche verwendet [32, 135] – und gebräuchlichste Spektroskopiemodus. Dies liegt auch darin begründet, dass die Messung von IV-Kennlinien in anderen technischen und wissenschaftlichen Bereichen weit verbreitet ist, um elektrische Bauteile oder Geräte zu charakterisieren. Da der Abstand z zwischen Probe und Spitze hier konstant gehalten wird, konnte diese Art der Spektroskopie schon an den statischen MIM-Kontakten verwendet werden. Bereits in den 1960er Jahren wurde von Giaever *et al.* [35, 42, 43] damit die DOS von Supraleitern experimentell bestimmt. Beim STM wird die Regelschleife nach dem Einstellen gewisser Sollparametern I_0, V_0 geöffnet. Damit bleibt der Abstand z zur Probe auch bei einer Variation der Tunnelspannung V konstant. Durch die Variation von V – die Messung muss nicht bei V_0 starten – und der Messung des Tunnelstroms I wird somit eine IV-Kennlinie gemessen.

Auf die IV-Spektroskopie wird im Folgenden im Rahmen der WKB-Näherung eingegangen. Der für eine rechteckige Potenzialbarriere verwendete Transmissionskoeffizient aus Gleichung 2.12, wird hierbei um zwei Parameter β und γ erweitert zu

$$T(E, V, z) = \exp\left(-\sqrt{\alpha\left(\Phi + \frac{V}{\beta} - \gamma E\right)} \cdot z\right) \tag{2.13}$$

mit $\alpha = \frac{\hbar^2}{2m}$. Diese Erweiterungen lassen sich folgendermaßen physikalisch begründen: β beinhaltet die Verbiegung der Barriere, wie sie durch Bildladungseffekte entstehen kann. γ erklärt sich aus der Überlegung, dass die zum Überwinden der Barriere zur Verfügung stehende Energie des tunnelnden Elektrons durch die Energie E_z senkrecht zur Oberfläche bestimmt wird. Sie setzt sich zusammen aus

$$E_z = E - E_{\parallel} \approx \gamma \cdot E, \tag{2.14}$$

wobei E die gesamte Energie und $E_{\parallel}$ die Energie des Elektrons parallel zur Oberfläche ist. Diese Projektion der Energie auf E_z wird über den Faktor γ in erster Ordnung abgeschätzt. Für ein eindimensionales System, wie in Gleichung (2.12) betrachtet, heißt dies, dass $\beta = 2$ und $\gamma = 1$, da das Elektron keine Energie senkrecht zur Oberfläche besitzt. Stammt das Elektron aus einem zweidimensionalen Zustand senkrecht zur Tunnelrichtung, wie zum Beispiel aus einem Oberflächenzustand, so erwartet man, dass $\gamma \approx 0$.

Die LDOS der Probe ρ_P ergibt sich aus dem Transmissionkoeffizienten aus Gleichung (2.13) zusammen mit Gleichung (2.10) zu

$$\begin{aligned} \rho_P(V) \quad &\propto \quad \frac{1}{\rho_S(0) \cdot T(E=V,z)} \cdot \Bigg\{ \partial_V I(V) + \\ &+ \quad \int_0^V \mathrm{d}E\, \rho_P(E) \cdot T(E,V,z) \cdot \left[\partial_E \rho_S(E-V) - \frac{\sqrt{\alpha} \cdot z \cdot \rho_S(E-V)}{4 \cdot \beta \cdot \sqrt{\Phi + \frac{V}{\beta} - \gamma E}} \right] \Bigg\}. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Es konnte von Koslowski *et al.* [77, 79] gezeigt werden, dass hieraus im Rahmen der WKB-Näherung die Zustandsdichten der Probe ρ_P und der Spitze ρ_S bestimmt werden können. Dafür müssen die Daten bei zwei verschiedenen Sollströmen $I_{0,i}$ und damit zwei verschiedenen Abständen z_i an der gleichen Stelle gemessen worden sein. Dann entsteht hier ein gekoppeltes Integrodifferentialsystem, das mit Hilfe des Neumannschen Approximationsschemas numerisch gelöst werden kann. Betrachtet man Gleichung (2.16) in erster Näherung und unter der Annahme, dass $\rho_S = const$, kann über die Entwicklung des Integrals die Zustandsdichte der Probe näherungsweise durch

$$\rho_P(V) \propto \frac{1}{T(E=V,z)} \cdot \left(\partial_V I(V) + \frac{\sqrt{\alpha} z}{4\sqrt{\Phi}} \cdot I(V) \right) \tag{2.16}$$

angegeben werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Barriere Φ viel größer ist als die angelegte Tunnelspannung ($\Phi \gg eV$) [79].

2.2.2 zV-Spektroskopie ($I = const$)

Im Gegensatz zur IV-Spektroskopie bleibt in der zV-Spektroskopie der Regelkreis während der Spektroskopie geschlossen. Damit wird nach dem Einstellen des Sollparameters I_0 der Iststrom I_{ist} durch eine Anpassung des Abstandes z konstant bei I_0 gehalten, während die Spannung V variiert wird. Diese Technik ist vor allem bei der Untersuchung von Molekülen oder anderen leicht beweglichen oder reaktiven Adsorbaten nützlich. Da hier der Tunnelstrom konstant gehalten wird, sind die Stromdichten durch die Moleküle relativ gering und sie werden nicht zerstört oder manipuliert. Allerdings kann in der zV-Spektroskopie nicht über die Biasspannung $0\,\mathrm{V}$ hinweg gemessen werden. Erstens würde es dabei zu einer ungewollten Berührung zwischen der Spitze und der Probe kommen (engl. *tip crash*). Zum Zweiten entsteht bei kleinen Spannungen im dI/dV-Signal ein stark ansteigender, hyperbolischer Hintergrund, der die Interpretation der Daten erschwert. Dies kann durch eine Entfaltung der Zustandsdichten, ähnlich zur Entfaltung bei der IV-Spektroskopie, behoben werden, wie es von Pfeifer *et al.* [111] gezeigt wurde.

Die LDOS $\rho_P(V)$ ergibt sich hier analog zur Bestimmung von Gleichung (2.16) unter Berücksichtigung von $z = z(V) \neq const$. Eine einfachere Methode, wie man aus den Messdaten näher an die wahre Zustandsdichte der Probe gelangt, wurde von Ziegler *et al.* [153] diskutiert. Deren Näherung ist an das Ergebnis aus Gleichung (2.16) angelehnt. Man erhält unter denselben Voraussetzungen für die LDOS der Probe:

$$\rho_P(V) \propto \frac{1}{T(E=V,z)} \cdot \left(\partial_V I(V) + \frac{\sqrt{\alpha} \cdot z(V)}{4\sqrt{\Phi}} \cdot I(V) \right). \tag{2.17}$$

Im Folgenden wird noch eine weitere Näherung betrachtet, die die Polstelle im dI/dV-Signal für $V \to 0$ behebt. Dazu betrachtet man den Fall mit $\rho_P = \rho_S = 1$ und $\Phi \gg V$. Der Transmissionskoeffizient (siehe Gleichung (2.12)) kann dadurch mit

$$T(z) \approx \exp\left(-\sqrt{\alpha\,\Phi}\,z\right) \tag{2.18}$$

angenähert werden. Somit berechnet sich der Tunnelstrom $I(V)$ aus Gleichung (2.10) über

$$I(V)|_{\rho_{S,P}=1} \approx \exp\left(-\sqrt{\alpha\,\Phi}z\right) \cdot V \tag{2.19}$$

und es folgt für die Abstandsabhängigkeit

$$z(V) \propto \frac{1}{\sqrt{\alpha\,\Phi}} \cdot \ln\left(\frac{V}{I_0}\right) \tag{2.20}$$

mit dem konstanten Sollstrom I_0. Betrachtet man nun Gleichung (2.17) in erster Näherung

$$\rho_P(V) \propto \frac{\partial_V I(V,z)}{T(E,V,z)} \tag{2.21}$$

und verwendet Gleichungen (2.19) und (2.20), so erhält man

$$\rho_P(V) \propto \partial_V I(V) \cdot V. \tag{2.22}$$

Im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 4) gemessene zV-Spektroskopien werden deshalb immer in einem $\partial_V I \cdot V$-V Diagramm aufgetragen. Diese Methode hat gegenüber den anderen beiden vorgestellten Methoden vor allem zwei Vorteile. Zum einen entsteht keine Unsicherheit durch die Messung von $z(V)$. Für die Abstandsabhängigkeit $\tilde{z}(V)$ der Messung gilt, dass $\tilde{z}(V) = z(V) + z_0$ mit einem Offset z_0, der durch die Setzparameter bestimmt ist. Der Offset kann dabei nicht sicher bestimmt werden. Der zweite Vorteil ist,

dass der Transmissionskoeffizient nicht weiter berücksichtigt werden muss und somit kein Spielraum in der Wahl der Parameter β und γ entsteht.

2.2.3 zI-Spektroskopie ($V = const$)

In diesem Spektroskopiemodus wird wie bei der zV-Spektroskopie mit geschlossener Regelschleife gemessen. Man wählt ein festes Bias V und variiert den Sollstrom I_0, auf den die Regelschleife regeln soll. Dadurch wird der Abstand z variiert. Es gibt auch die Möglichkeit über eine gezielte Bewegung der Spitze in z-Richtung und die Messung des jeweiligen Tunnelstroms I diese Spektroskopie zu betreiben. Hierbei besteht aber die Gefahr eines *tip crash's*, was die Spitze meist unkontrolliert verändert.

Mit diesem Modus kann die scheinbare Barrierenhöhe Φ_a (engl. *apparent barrier height*) bestimmt werden. Sie wird in der Literatur [8, 9, 23, 72, 73] definiert als

$$\Phi_a(V) = \frac{1}{4\alpha} \cdot \left(\frac{\partial_z I(V)}{I(V)} \right)^2 . \tag{2.23}$$

Durch Lösung der Gleichung (2.23) erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und der scheinbaren Barrierenhöhe. Dieser lautet

$$I(V, z) \propto \exp\left(-2\sqrt{\alpha\, \Phi_a} \cdot z \right) . \tag{2.24}$$

Aus einem exponentiellen Fit an die zI-Spektroskopie bei einer festen Spannung V erhält man direkt Aufschluss über die scheinbare Barrierenhöhe Φ_a an dieser Stelle, die oft gleichgesetzt wird mit der Austrittsarbeit. Variiert man nun die Biasspannung V und wiederholt die Messung, bekommt man einen Datensatz, der die scheinbare Barrierenhöhe in Abhängigkeit des Bias eV angibt.

In Analogie zur Leitfähigkeit und der differentiellen Leitfähigkeit kann man auch eine differentielle Barrierenhöhe definieren [77]. Sie ist gegeben durch

$$\hat{\Phi}(V) \propto \left(\frac{\partial_z \partial_V I(V)}{\partial_V I(V)} \right)^2$$

und ist ein sensibleres Maß für Veränderungen in der Austrittsarbeit als die scheinbare Barrierenhöhe Φ_a. Für $V = 0$ gilt, dass $\hat{\Phi} = \Phi_a$. Zur Veranschaulichung wird nachfolgend die in Abbildung 2.6 gezeigte, von Koslowski *et al.* [77] berechnete, differentielle Barriere erklärt. Die differentielle Barriere wurde für eine Zustandsdichte der Probe, die aus einem konstanten Hintergrund sowie zwei Gauss-Peaks bei ± 1 eV (Fläche 0.2)

besteht, und einer Zustandsdichte der Spitze, die aus drei Gauss-Peaks bei ± 1.3 eV und 0 eV (Fläche 1.33) besteht, berechnet.

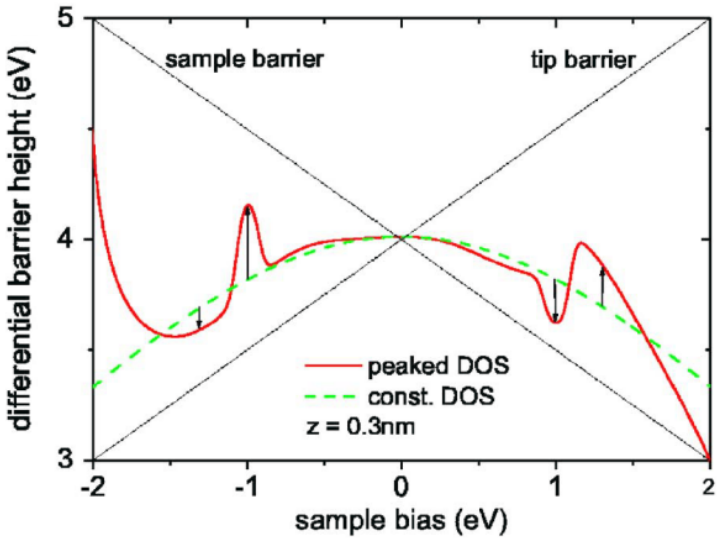


Abbildung 2.6: Berechnete differentielle Barriere mit konstanten Zustandsdichten von Probe und Spitze (grüne, gestrichelte Linie) und mit strukturierten Zustandsdichten von Probe und Spitze (rote Linie) (übernommen aus [77]). Die Berechnung wurde im Rahmen der WKB-Näherung bei einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV und einem Proben-Spitzen-Abstand $z = 0.3$ nm durchgeführt. Zur Erläuterung: siehe Text.

Die Abbildung zeigt $\hat{\Phi}$ für konstante Zustandsdichten von Probe und Spitze mit der grünen, gestrichelten Linie bei einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV und einem Spitzen-Proben-Abstand von $z = 0.3$ nm. Es wurde dafür der Transmissionskoeffizient der eindimensionalen WKB-Näherung (vgl. Gleichung (2.12)) verwendet. Die differentielle Barrierenhöhe für die Zustandsdichten mit den Gauss-Peaks ist die rote, durchgezogene Linie. Die beiden dünnen schwarzen Linien zeigen die Barrierehöhe, die Elektronen an der Fermienergie der Probe (sample) beziehungsweise der Spitze (tip) bei der anliegenden Spannung überwinden müssen. Vergleicht man nun die differentielle Barriere der Zustandsdichten mit Peaks mit der mit konstanten Zustandsdichten, so zeigt die Abweichung immer in die Richtung der Barriere der Probe (Spitze), wenn die Zustandsdichte der Probe (Spitze) bei V größer ist als die Zustandsdichte der Spitze (Probe) bei $V = 0$. Eine ausführliche Diskussion, in der auch die Abhängigkeit von Bildladungseffekten und die Energierelation der Elektronen (vgl. Gleichung (2.14)) berücksichtigt wird, ist bei H. Pfeifer [110] nachzulesen. Damit erhält man zusätzliche Information über die Verhältnisse der Zustandsdichten zueinander.

2.2.4 Einfluss der Modulationsamplitude des Lock-In-Verstärkers

Die Messung von dI/dV- sowie d^2I/dV^2-Spektren wird mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers durchgeführt. Durch diese Messtechnik kann das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SNR, engl. *signal-to-noise ratio*) im Vergleich zur numerischen Ableitung von IV-Spektren deutlich verbessert werden. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf die Messung von d^2I/dV^2, da hier nur sehr kleine Messsignale zu erwarten sind. Allerdings beeinflusst diese Messtechnik das Messergebnis. Im Folgenden wird eine Abschätzung für die Stärke und Art des Einflusses angegeben. Dabei bezieht sich dieses Kapitel nur auf die Messung der ersten Ableitung. Eine ausführliche Betrachtung der Messung von d^2I/dV^2-Spektren folgt im Kapitel 2.3.2 auf Seite 23.

Um die Ableitung nach V zu messen, wird auf die an die Probe angelegte Spannung V eine Modulationsspannung $V_\omega \cos(\omega t)$ mit der Modulationsamplitude V_ω und der Frequenz ω addiert. Experimentell wird meist die Effektivspannung V_m der Modulation angegeben, wobei gilt, dass $V_\omega = \sqrt{2} \cdot V_m$. Für die Modulationsfrequenz $f = \omega/2\pi$ ist zu beachten, dass sie groß genug gewählt ist, so dass die Regelschleife nicht mehr auf diese Spannungsvariationen reagieren kann. Bei zu großen Frequenzen hingegen kann es durch elektronische Filter vorkommen, dass man nur einen Bruchteil des eigentlichen Signals detektieren kann.

Der Tunnelstrom, den man durch die Modulation erhält, ist allgemein durch $I = f(V + V_\omega \cos(\omega t))$ gegeben. Davon lautet die Taylor-Entwicklung um V:

$$\begin{aligned} I(V + V_\omega \cos(\omega t)) &= I(V) + \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V} \cdot V_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}V^2} \cdot V_\omega^2 \cos^2(\omega t) \\ &\quad + \frac{1}{6}\frac{\mathrm{d}^3 I}{\mathrm{d}V^3} \cdot V_\omega^3 \cos^3(\omega t) + \frac{1}{24}\frac{\mathrm{d}^4 I}{\mathrm{d}V^4} \cdot V_\omega^4 \cos^4(\omega t) + \dots \end{aligned} \tag{2.25}$$

Sortiert man dies nach Frequenzen ($n \cdot \omega$), erhält man:

$$\begin{aligned} &I(V + V_\omega \cos(\omega t)) = \\ &= I(V) + \frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}V^2}\frac{V_\omega^2}{4} + \frac{\mathrm{d}^4 I}{\mathrm{d}V^4}\frac{V_\omega^4}{64} + \\ &+ \left[\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}\frac{V_\omega}{1} + \frac{\mathrm{d}^3 I}{\mathrm{d}V^3}\frac{V_\omega^3}{8} + \frac{\mathrm{d}^5 I}{\mathrm{d}V^5}\frac{V_\omega^5}{192} + \dots\right] \cdot \cos(\omega t) \\ &+ \left[\frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}V^2}\frac{V_\omega^2}{4} + \frac{\mathrm{d}^4 I}{\mathrm{d}V^4}\frac{V_\omega^4}{48} + \frac{\mathrm{d}^6 I}{\mathrm{d}V^6}\frac{V_\omega^6}{1536} + \dots\right] \cdot \cos(2\omega t) + \dots \end{aligned} \tag{2.26}$$

Anhand der dritten Zeile von Gleichung (2.26) sieht man, dass die Messung der ersten Harmonischen mit dem Lock-In-Verstärker eine Signal gibt, das in erster Näherung proportional zur ersten Ableitung ist und linear mit der Modulationsamplitude V_ω wächst.

In Analogie zu Klein *et al.* [70], die diesen Ansatz zur Bestimmung der Halbwertsbreite eines IETS-Peaks gewählt haben, kann man die Detektion der ersten Ableitung mit dem Lock-In-Verstärker mathematisch wie folgt formulieren:

$$I_\omega(V) = \frac{2}{\tau} \int_0^\tau f(V + V_\omega \cos(\omega t)) \cdot \cos(\omega t)\, \mathrm{d}t. \tag{2.27}$$

Dabei ist $I_\omega(V)$ das Messsignal, das man durch den Lock-In-Verstärker erhält, $f(V)$ der Tunnelstrom und $\tau = \frac{\pi}{\omega}$. Eine Substitution mit $X = V_\omega \cos(\omega t)$ ergibt dann:

$$I_\omega(V) = \frac{2}{\pi} \int_{-V_\omega}^{V_\omega} f(V + X) \cdot \frac{X}{V_\omega \cdot \sqrt{V_\omega^2 - X^2}}\, \mathrm{d}X. \tag{2.28}$$

Nun kann eine partielle Integration durchgeführt werden und man erhält:

$$I_\omega(V) = \frac{2}{\pi} \int_{-V_\omega}^{V_\omega} f'(V + X) \cdot \frac{(V_\omega^2 - X^2)^{\frac{1}{2}}}{V_\omega}\, \mathrm{d}X. \tag{2.29}$$

Das Messsignal kann nun als Faltung $I_\omega(V) = (f' \circ \Xi)(V)$ der tatsächlichen ersten Ableitung $f'(V)$ und einer Fensterfunktion $\Xi(V)$ geschrieben werden. Dabei gilt für $\Xi(V)$:

$$\begin{aligned} \Xi(V) &= \frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{V_\omega^2 - V^2}}{V_\omega} && \text{für } |V| < V_\omega \\ \Xi(V) &= 0 && \text{für } |V| \geq V_\omega. \end{aligned} \tag{2.30}$$

$\Xi(V)$ hat eine Halbwertsbreite von $2.5 \cdot V_m$. Meist ist dies bei Messungen der Zustandsdichte kein wichtiger Faktor. Will man aber feine Strukturen, wie zum Beispiel ein supraleitendes Gap, ausmessen, so wird diese Faltung ein Faktor, der beachtet werden muss.

2.3 Inelastische Rastertunnelspektroskopie

In der inelastischen Rastertunnelspektroskopie (IETS, engl. *inelastic electron tunneling spectroscopy*) wird die Wechselwirkung der Tunnelelektronen mit Vibrationsmoden

detektiert. Den ersten experimentelle Nachweis für inelastische Anregungen brachten Lambe und Jaklevic im Jahre 1966 [60]. An MIM-Kontakten fanden sie Anzeichen für *OH*-Vibrationen. Bei gezielter Verunreinigung ihrer Übergänge mit Propan- und Ethansäure konnten sie noch weitere Moden, darunter vor allem *CH*-Moden, bestimmen. Bald darauf gab es Diskussionen über die Wechselwirkungsprozesse zwischen den Elektronen und den Molekülen [85, 117], über die Möglichkeit von Auswahlregeln (engl. *selection rules*) ähnlich zu optischen Methoden wie der Raman-Spektroskopie [85] oder über die Möglichkeiten, mit Hilfe der IETS Aufschlüsse über das chemische Bindungsverhalten der Moleküle auf Oberflächen zu erhalten [70].

Nach der Erfindung des STM im Jahre 1982 veröffentlichten Binnig *et al.* [12] bereits 1985 Berechnungen zu den erwarteten Anregungseffizienzen von Vibrationsmoden mit dem STM und die dafür nötige Stabilität des Proben-Spitzen-Abstands. 1986 gab es die erste Messung von Smith *et al.* [128] zu Phononenanregungen mit dem STM auf Graphit.

Im folgenden Abschnitt wird das Messprinzip der IETS und die messtechnische Umsetzung mit dem Lock-In-Verstärker erklärt.

2.3.1 Messprinzip

Betrachtet man ein ideales Signal eines Tunnelkontakts, so ist dessen IV-Kurve in einem energetisch kleinen Bereich nahezu linear [125, 129]. Dies ist in Abbildung 2.7 oben durch die schwarze Kurve exemplarisch gezeigt. Das Signal verändert sich, wenn man zum Beispiel zusätzlich ein Molekül in den Tunnelkontakt bringt. Dieses hat bei kleinen Spannungen meist keinen direkten Einfluss auf die Zustandsdichten der Probe und der Spitze, weshalb der lineare Charakter der IV-Kurve im Wesentlichen erhalten bleibt. Hat das Molekül aber eine Vibrationsmode bei $h\nu$ – im Beispiel hier bei $100\,\mathrm{meV}$ – so öffnet sich ein neuer Tunnelkanal für die Elektronen. Dieser entsteht dadurch, dass Tunnelelektronen, die eine größere Energie als $h\nu$ haben, die Vibrationsmode anregen können und damit Energie verlieren. Der Endzustand dieser Elektronen liegt somit bei einer anderen, niedrigeren Energie als die von Elektronen, die elastisch tunneln. Es gibt also zwei verschiedene Endzustände. Somit erhöht sich von dieser Energie an der Tunnelstrom um einen Anteil, der die Effektivität der Kopplung der Tunnelelektronen an die Vibrationsmode widerspiegelt. Man erhält einen Knick in der IV-Kurve.

Da die Stärke des Knicks sehr klein ist, ist er in der IV-Kurve so gut wie nicht zu sehen. Man verwendet daher die Lock-In-Technik und misst die zweite Ableitung der IV-Kurve. In der ersten Ableitung (siehe Abb. 2.7 Mitte) würde man eine Stufe erkennen. In der zweiten Ableitung (siehe Abb. 2.7 unten) ergibt dies einen Peak bei positiver Energie und eine Senke (engl. *dip*) bei negativer Energie. Die Stärke dieses Signals liegt

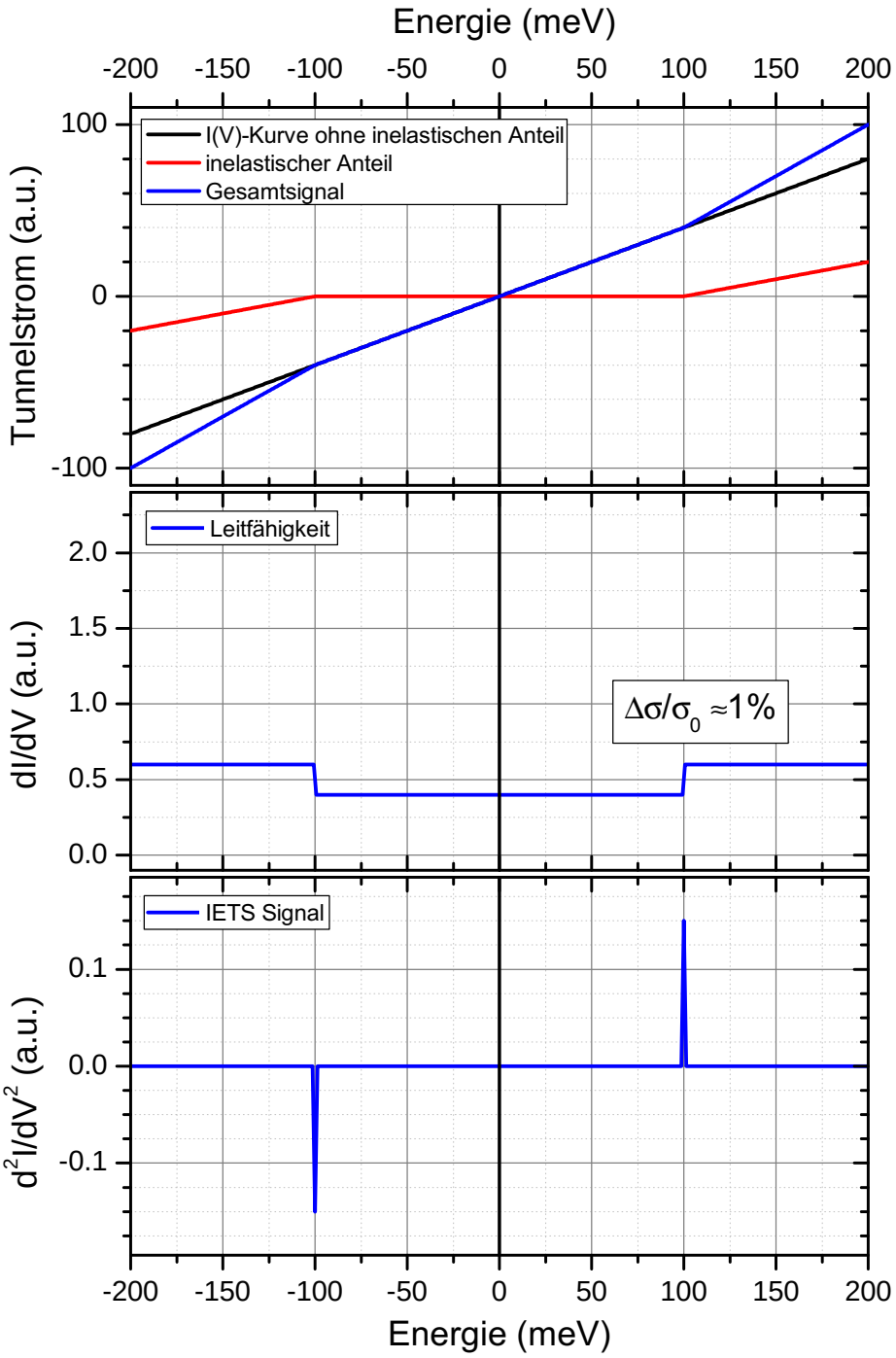


Abbildung 2.7: Erklärung zur Messung des inelastischen Signals im Tunnelstrom. Oben ist eine exemplarische IV-Kurve gezeigt. Dabei zeigt die schwarze Kurve den Anteil eines normalen, ohmschen Tunnelkontakts. Die rote Kurve zeigt nur den Anteil, der durch eine inelastische Anregung bei $h\nu = 100\,\text{meV}$ hinzukommt. Die blaue Kurve zeigt die Summe aus beiden Anteilen. Es entsteht jeweils bei $\pm h\nu$ ein Knick. Der mittlere Graph zeigt die zugehörige dI/dV-Kurve. Hier zeigt sich der Knick als Stufe, die nur einige Prozent des Gesamtsignals ausmacht (hier zur Anschaulichkeit übertrieben groß dargestellt). In der d^2I/dV^2-Kurve (unten) sieht man das Signal der inelastischen Anregung als Peaks, die antisymmetrisch um $0\,\text{eV}$ sind.

typischerweise bei einem Prozent der Leitfähigkeit des Kontakts, was die Schwierigkeiten beim Detektieren des inelastischen Anteils erklärt.

2.3.2 Energetisches Auflösungsvermögen in der IETS

Die Breite eines Peaks und damit das energetische Auflösungsvermögen wird in der IETS durch drei Anteile bestimmt. Als erster Anteil ist die thermische Verbreiterung zu nennen, die zuerst durch Lambe und Jacklevic [85] an MIM-Kontakten gemessen wurde und bald danach von Klein *et al.* [70] in einem einfachen Modell diskutiert wurde. Mit dem STM wurde diese Verbreiterung als Erstes durch Lauhon und Ho [88] bestätigt. Klein *et al.* berechneten in derselben Veröffentlichung auch die Verbreiterung, die durch die Verwendung der Lock-In-Technik in der IETS entsteht. Sie stellt den zweiten Anteil dar. Aufgrund des besseren SNR wird die Lock-In-Technik dennoch der numerischen Ableitung von IV-Kurven vorgezogen. Als dritter Anteil ist noch die intrinsische Breite einer inelastischen Mode zu berücksichtigen, die durch deren Lebensdauer bestimmt wird. Diese drei Effekte sind in der Literatur oft diskutiert und gemessen worden [46, 53, 88, 113]. Sie werden hier dennoch ausführlich diskutiert und vor allem im Hinblick der *optimalen* Einstellung des Lock-In-Verstärkers beleuchtet.

Bei inelastischen Signalen spielt, anders als bei der dI/dV-Spektroskopie, die thermische Verbreiterung des Messsignals schon bei geringen Temperaturen eine wichtige Rolle. Um diese zu bestimmen, verwendet man ein einfaches Modell mit folgenden zwei Annahmen: Erstens besitzt die inelastische Anregung keine natürliche Breite W_i. Sie besteht also aus einem δ-Peak. Zweitens sind die Zustandsdichten ρ_P und ρ_S sowie der Transmissionskoeffizient T im interessanten Energiebereich energieunabhängig. Damit können sie zu einer Konstanten C zusammengefasst werden. Folglich bleibt zur Bestimmung des Tunnelstroms aus Gleichung (2.9) nur noch die Abhängigkeit in den Fermiverteilungen, wobei hier eine der beiden Verteilungen zusätzlich um die Energiedifferenz $h\nu$ der inelastischen Anregung verschoben ist. Man erhält den Tunnelstrom I durch [46, 70]

$$I = C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, f(E - eV) \cdot (1 - f(E - h\nu)) = C \cdot (eV - h\nu) \cdot \frac{e^x}{e^x - 1}$$

mit $x = (eV - h\nu)/k_B T$. Im inelastischen Signal äußert sich dies durch

$$\frac{d^2 I}{dV^2} = C \frac{e^2}{k_B T} e^x \frac{(x-2)e^x + (x+2)}{(e^x - 1)^3}, \tag{2.31}$$

was man durch zweimalige Differentiation erhält. Die Form dieser Funktion ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Man erhält einen annähernd Gauss-förmigen Peak, der eine Halbwertsbreite von $5.4\,k_BT$ hat.

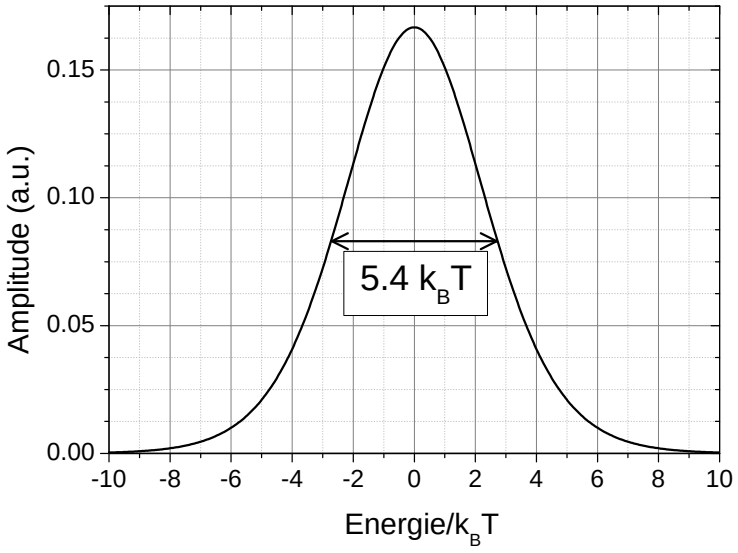


Abbildung 2.8: Kurvenform einer inelastischen Anregung mit intrinsischer Breite $W_i = 0$ durch thermische Verbreiterung. Der resultierende Peak ist in guter Näherung Gauss-förmig und hat eine Halbwertsbreite von $5.4\,k_BT$.

Die Verbreiterung, die durch die Messung mit der Lock-In-Technik entsteht, wird ähnlich zu der in Kapitel 2.2.4 angegebenen Auflösung zur Messung des dI/dV-Signals bestimmt. Allerdings wird die zweite Ableitung der IV-Kurve mit Hilfe der zweiten Harmonischen des Modulationssignals gemessen. Der Tunnelstrom, den man durch die Modulation erhält, ist wie bei der Messung der Leitfähigkeit gegeben durch $I = f(V + V_\omega \cos(\omega t))$. Detektiert wird mit dem Lock-In-Verstärker aber bei 2ω, weshalb sich der Ansatz mit $\tau = \frac{\pi}{\omega} = \frac{T}{2}$ zu

$$I_{2\omega}(V) = \frac{2}{\tau} \int_\tau f(V + V_\omega \cos(\omega t)) \cdot \cos(2\omega t)\,\mathrm{d}t \tag{2.32}$$

verändert [70]. Man verwendet nun die Substitution $X = V_\omega \cos(\omega t)$. Damit gilt

$$\frac{2}{\tau} \cos(2\omega t)\,\mathrm{d}t = \frac{2}{\pi V_\omega^2} \cdot \frac{(V_\omega^2 - 2X^2)}{\sqrt{V_\omega^2 - X^2}}\,\mathrm{d}X \tag{2.33}$$

und das Integral wird zu

$$\frac{\pi}{2} V_\omega^2 \cdot I_{2\omega} = \int_{-V_\omega}^{+V_\omega} f(V + X) \cdot \frac{(V_\omega^2 - 2X^2)}{\sqrt{V_\omega^2 - X^2}}\,\mathrm{d}X. \tag{2.34}$$

Dieses Integral kann man zweimal partiell integrieren und man erhält daraus das Ergebnis, das Klein *et al.* [70] erhalten haben:

$$\frac{\pi}{2} V_\omega^2 \cdot I_{2\omega} = \int_{-V_\omega}^{+V_\omega} f''(V+X) \cdot \frac{(V_\omega^2 - X^2)^{3/2}}{3} \, \mathrm{d}X. \tag{2.35}$$

Die experimentelle Messgröße, die durch den Lock-In-Verstärker angegeben wird, ist $I_{2\omega}$ und entsteht durch die Faltung $I_{2\omega} = (f'' \circ \Psi)(V)$ aus der zweiten Ableitung des Tunnelstroms f'' mit der Fensterfunktion $\Psi(V)$. Die Fensterfunktion $\Psi(V)$ ist dabei gegeben durch

$$\begin{aligned} \Psi(V) &= \frac{2}{3\pi} \frac{(V_\omega^2 - V^2)^{3/2}}{V_\omega^2} && \text{für } |V| < V_\omega \\ \Psi(V) &= 0 && \text{für } |V| \geq V_\omega. \end{aligned} \tag{2.36}$$

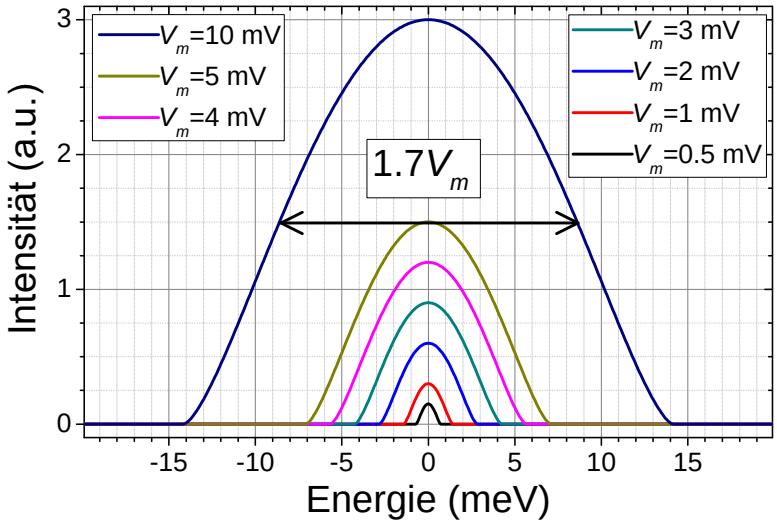


Abbildung 2.9: Die Fensterfunktion $\Psi(V)$ bei verschiedenen Modulationsspannungen $V_m = 0.5{,}1{,}2{,}3{,}4{,}5{,}10\,\mathrm{mV}$. $\Psi(V)$ hat eine Halbwertsbreite von $1.7\,V_m$.

In Abbildung 2.9 ist die Fensterfunktion $\Psi(V)$ für verschiedene Effektivwerte der Modulationsamplituden V_m gezeigt. Die Amplitude des resultierenden Peaks nimmt für größere Modulationsamplituden V_m zu. Der Peak hat eine Halbwertsbreite von $1.7\,V_m$.

Die Amplitude des inelastischen Signals $I_{2\omega}$ – im Beispiel ist es die Höhe des Messsignals bei $V = 0\,\mathrm{V}$, in der Messung die Höhe bei der Energie der Vibrationsmode – lässt sich genauer in Abhängigkeit der Modulationsspannung angeben, wenn man einen bereits thermisch verbreiterten Peak für f'' annimmt. In guter Näherung kann dafür die Funktion aus Gleichung (2.31) durch eine auf die Fläche normierte Gauss-Funktion $g(x, \sigma)$ (vgl.

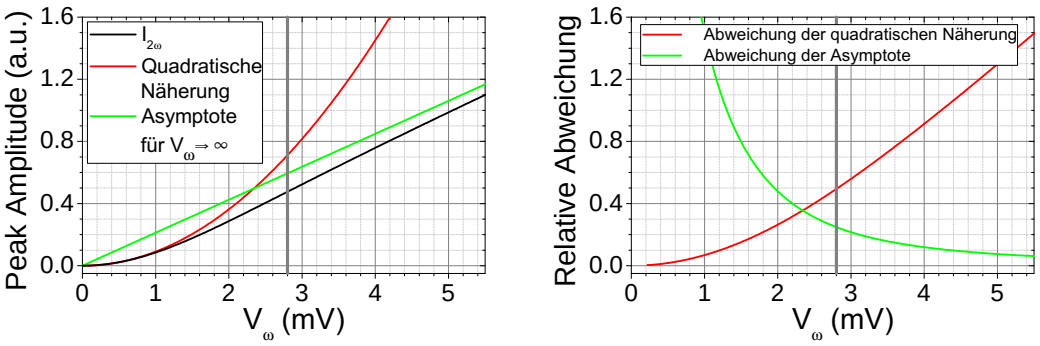
Gl. (3.2)) mit der Halbwertsbreite $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma$ angenähert werden. Dann lässt sich

$$I_{2\omega}(V, V_\omega, \sigma) = \int_{-V_\omega}^{+V_\omega} g(X+V,\sigma)\cdot\Psi(X)\,\mathrm{d}X \tag{2.37}$$

für $V = 0\,\mathrm{V}$ analytisch lösen und man erhält

$$I_{2\omega}(V=0,\sigma,V_\omega) = \frac{2\sqrt{2\pi}}{3\pi}\cdot\sigma\cdot\exp\left(-\left(\frac{V_\omega}{2\sigma}\right)^2\right)\cdot \\ \cdot\left[\left(\frac{V_\omega}{2\sigma}\right)^2 I_0\left(\left(\frac{V_\omega}{2\sigma}\right)^2\right)+\left(\left(\frac{V_\omega}{2\sigma}\right)^2-\frac{1}{2}\right)I_1\left(\left(\frac{V_\omega}{2\sigma}\right)^2\right)\right]. \tag{2.38}$$

Hier ist $I_\nu(x) = \imath^{-\nu}J_\nu(\imath x)$ die modifizierte Besselfunktion ν-ter Ordnung mit der Besselfunktion $J_\nu(x)$. In Abbildung 2.10(a) ist $I_{2\omega}$ in Abhängigkeit von V_ω für $\sigma = 1.1\,\mathrm{meV}$, was einer typischen thermischen Halbwertsbreite von $2.6\,\mathrm{meV}$ ($\hat{=}\,5.6\,\mathrm{K}$) entspricht, gezeigt.



(a) Amplitude des Messsignals $I_{2\omega}$ bei einer Gauss-Kurve als f'' mit $V = 0$ und $\sigma = 1.1\,\mathrm{meV}$

(b) Relative Abweichung der Näherungen zur berechneten Amplitude $I_{2\omega}$

Abbildung 2.10: Amplitude des Messsignals $I_{2\omega}$ (a) und relative Abweichung der Asymptote und der quadratischen Näherung zur Amplitude (b) bei einer Gauss-Kurve als f'' mit $V = 0$ mit $\sigma = 1.1\,\mathrm{meV}$. Die vertikale graue Linie liegt bei typischen experimentellen Parametern der Modulationsamplitude von $V_\omega = 2.8\,\mathrm{mV}$.

Für kleine Modulationsamplituden ($V_\omega < 1.5\,\sigma$) kann $I_{2\omega}$ gut durch eine quadratische Funktion angenähert werden. Die Taylorentwicklung um $V_\omega = 0$ ergibt

$$I_{2\omega}(V_\omega < \sigma) \approx \frac{3}{2\pi}\cdot\frac{3\sqrt{2\pi}}{16}\cdot\frac{V_\omega^2}{\sigma}. \tag{2.39}$$

In diesem Bereich wird die Amplitude um maximal 0.2 überschätzt. Für große Modulationsspannungen nähert sich $I_{2\omega}$ der Asymptote

$$I_{2\omega}(V_\omega \gg \sigma) \approx \frac{2}{3\pi} \cdot V_\omega \tag{2.40}$$

an und ist damit unabhängig von der thermischen Breite σ.

Die relative Abweichung von der exakt berechneten Amplitude zur quadratischen und asymptotischen Näherung ist in Abbildung 2.10(b) zusammengefasst. Für $V_\omega > 2.5\sigma$ ist die Asymptote die bessere Näherung im Vergleich zur quadratischen Näherung. Die Amplitude des Messsignals eines Peaks nimmt in diesem Bereich linear zu. Man kann also die Amplitude des Messsignals durch eine größere Modulationsamplitude erhöhen und damit über das Rauschlimit der Messung gelangen. Allerdings nimmt auch die Breite des Modulationspeaks linear mit steigender Modulationsamplitude V_ω zu (vgl. Abbildung 2.9). Eine größere Modulationsamplitude führt daher nur zu einer besseren Messung, solange die inelastischen Moden energetisch weiter getrennt liegen als $2 \cdot V_m$, das in etwa der Halbwertsbreite eines Peaks entspricht. Liegen die Moden energetisch dichter beieinander, so kann die Anzahl und Position der detektierten Moden stark von der der echten Moden abweichen. Dies wird später genau diskutiert (siehe Abbildung 2.12).

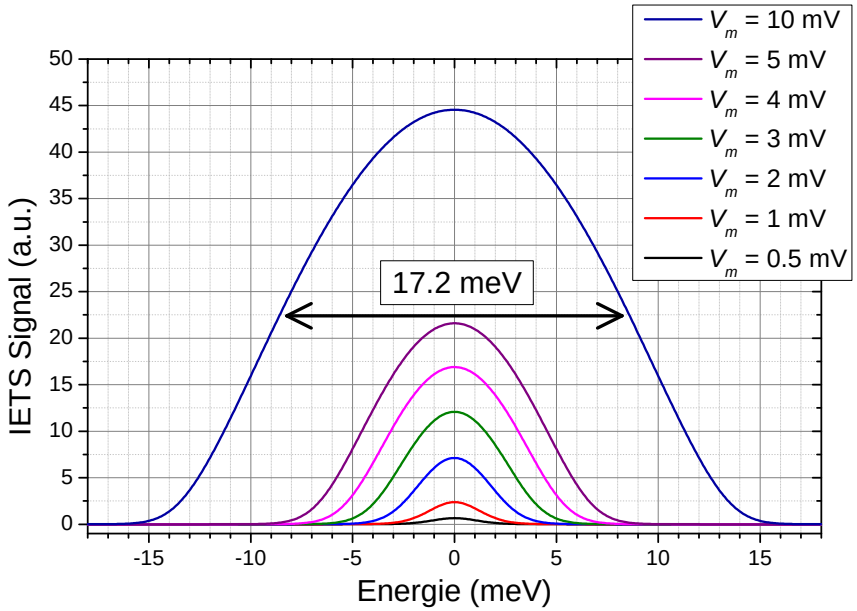


Abbildung 2.11: Ergebnis der Faltung eines Peaks mit thermischer Breite für $T = 5.6\,\mathrm{K}$ mit der Fensterfunktion $\Psi(V)$ für verschiedene Modulationsspannungen $V_m = 10{,}5{,}4{,}3{,}2{,}1{,}0.5\,\mathrm{mV}$.

Die genaue Form des IETS Signals $I_{2\omega}$ einer inelastischen Anregung, die sich aus der thermischen Verbreiterung eines δ-Peaks (vgl. Gl. (2.31)) und der Faltung mit der Fensterfunktion $\Psi(X)$ ergibt, lässt sich numerisch berechnen. Für eine isolierte inelastische Anregung ist der Verlauf des erwarteten Peaks für eine Temperatur von $T = 5.6\,\mathrm{K}$ bei verschiedenen Modulationsspannungen V_m in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Peakform

ist hierbei immer noch sehr nahe an einer Gauss-Kurve. Man erhält durch diese Faltung eine Halbwertsbreite $FWHM$ des Peaks, die sich aus dem geometrischen Mittel

$$FWHM = \sqrt{(1.7\,V_m)^2 + (5.4\,k_B T)^2 + W_i^2} \tag{2.41}$$

der einzelnen Anteile ergibt. Dabei ist W_i die intrinsische oder natürliche Linienbreite. Diese wurde bisher immer als identisch Null angenommen. Über eine einfache Abschätzung zeigt sich, dass der Anteil der intrinsischen Linienbreite nicht ins Gewicht fällt. Für diese Abschätzung nimmt man an, dass die Lebensdauer einer solchen Mode bei etwa $\tau \approx 10\,\text{ps}$ liegt [22, 38, 82, 109]. Über die Unschärferelation kann man folgenden Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ, der Energieunschärfe W_i der Moden und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum $\hbar$ errechnen:

$$W_i = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6.6 \cdot 10^{-16}\,\text{eV}\cdot\,\text{s}}{1 \cdot 10^{-11}\ \text{s}} = 6.6 \cdot 10^{-5}\,\text{eV} \approx 0.1\,\text{mV}$$

Der Anteil der intrinsischen Linienbreite an der gesamten Breite eines inelastischen Peaks kann demnach bei der Auswertung vernachlässigt werden.

Nachdem die Breite eines einzelnen Peaks einer inelastischen Anregung betrachtet wurde, soll nun noch der Einfluss der Modulationsspannung auf die Trennbarkeit von zwei energetisch benachbarten inelastischen Anregungen diskutiert werden, also das energetische Auflösungsvermögen.

Dafür ist in Abbildung 2.12 die Form eines inelastischen Spektrums mit vier Doppellinien bei 20 und $22\,\text{meV}$, bei 30 und $33\,\text{meV}$, bei 40 und $44\,\text{meV}$ und bei 50 und $55\,\text{meV}$ berechnet. Die energetischen Positionen der acht Vibrationen sind mit den schwarzen Balken markiert. Die schwarze Linie zeigt das Signal, wie es sich durch thermische Verbreiterung bei $T = 5.3\,\text{K}$ ergibt. Hier sind bereits die Peaks bei 20 und $22\,\text{meV}$ zu einem Peak zusammengewachsen. Die weiteren Linien (rot, grün, blau, cyan) ergeben sich aus der Faltung des thermisch verbreiterten Signals mit der jeweiligen Fensterfunktion für die Modulationsspannungen $V_m = 1, 2, 5$ und $10\,\text{mV}$ (vgl. Gl. (2.36)). Die Amplitude der verschiedenen Signale ist hier so normiert, dass sie sich in einer Abbildung vergleichen lassen.

In Abbildung 2.12 kann man für $V_m = 1\,\text{mV}$ die Linien bei $30\,\text{meV}$ noch trennen und für $V_m = 2\,\text{mV}$ die Linien bei $40\,\text{meV}$. Bei einer Modulationsspannung von $V_m = 5\,\text{mV}$ erkennt man vier Peaks, die aus den vier Doppellinien entstehen. Fittet man in dieses Signal Gauss-Peaks, so wird jeweils der Mittelwert aus den Energien der Doppellinien als Peak-Zentrum bestimmt. Bei $V_m = 10\,\text{mV}$ ergibt ein Fit mit Gauss-Peaks nur drei Linien, deren Position zudem weit von den Mittelwerten der Doppellinien abweicht.

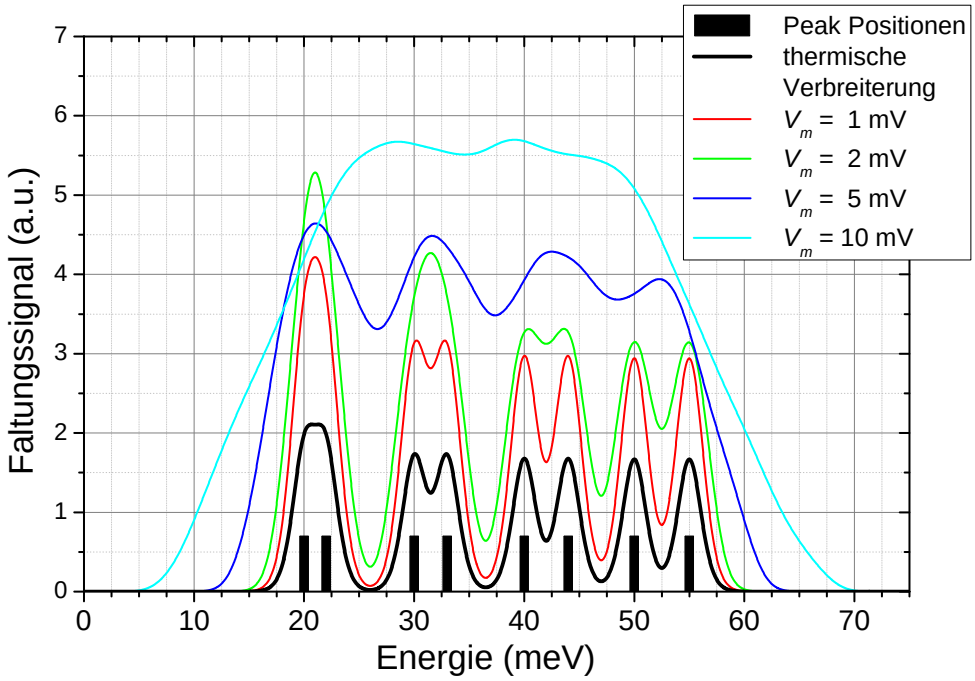


Abbildung 2.12: Durch Faltung berechnetes IETS-Signal mehrerer Peaks bei 20, 22, 30, 33, 40, 44, 50 und 55 meV mit thermischer Verbreiterung für $T = 5.3$ K und verschiedenen Modulationsspannungen V_m. Die Amplitude wurde zur besseren Vergleichbarkeit skaliert.

Vergleicht man die Abstände der Doppellinien, die bei der jeweiligen Modulationsamplitude getrennt werden können, mit der aus Gleichung (2.41) bestimmten Halbwertsbreite für die jeweilige Modulationsamplitude (3.0 meV bei $V_m = 1$ mV und 4.2 meV bei $V_m = 2$ mV für $T = 5.3$ K), so ergibt sich daraus ein Kriterium zur Auflösbarkeit zweier benachbarter Spektrallinien, das auch in der Optik angewandt wird. Dort heißt es, dass zwei Spektrallinien noch getrennt werden können, wenn deren Abstand größer ist als die Halbwertsbreite der Peaks. Ist der energetische Abstand zwischen zwei Vibrationsmoden also geringer als deren Halbwertsbreite, können sie im Experiment als entartet angesehen werden.

3 Experimentelle Grundlagen

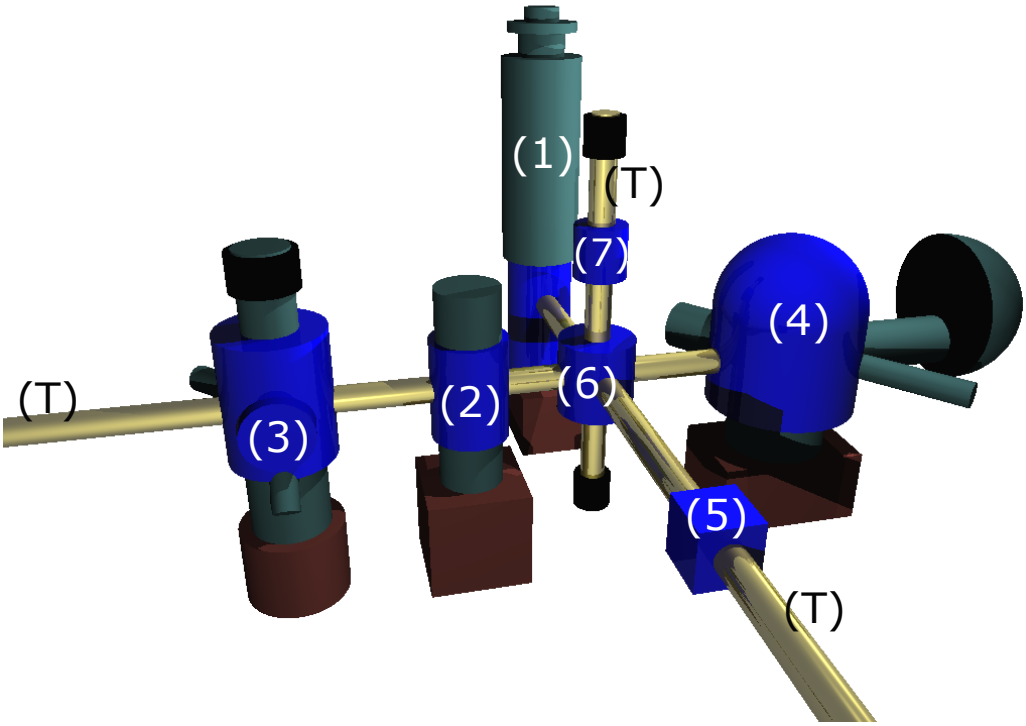
In diesem Kapitel wird auf die experimentellen Voraussetzungen eingegangen, die für die Durchführung und Auswertung der Versuche wichtig sind. Zunächst wird die UHV-Anlage mit ihren verschiedenen Bereichen vorgestellt. Im zweiten Teil werden die zur Präparation des Probensystems notwendigen Schritte ausführlich erklärt. Der dritte und letzte Abschnitt bezieht sich auf die notwendigen Voraussetzungen, die zur Messung von inelastischen Spektren benötigt werden sowie auf einige Überlegungen zur Statistik und Auswertung der IET-Spektren.

3.1 Der UHV-Cluster

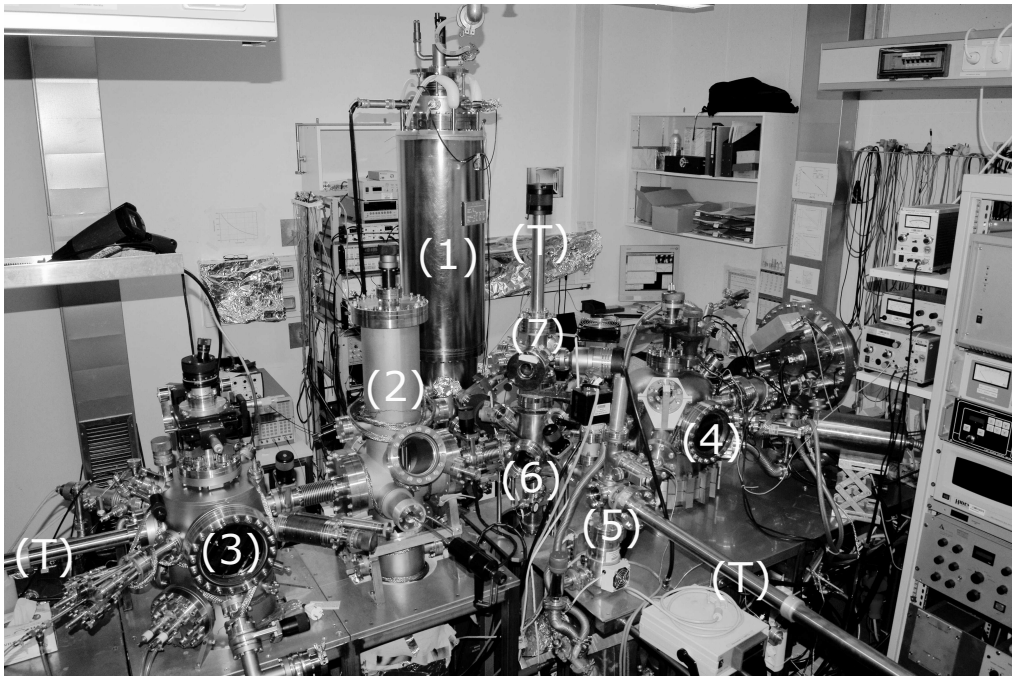
Die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden in einem UHV-Cluster realisiert (siehe Abbildung 3.1). Ein solcher Cluster hat den Vorteil, dass man eine *in situ*-Präparation der Proben mit einer möglichst geringen Verunreinigung des Probensystems erreicht. Dabei sind in diesem Cluster verschiedene Präparationsschritte und Messmethoden in dafür spezialisierten Kammern untergebracht. Durch die Trennung in verschiedene Kammern wird die Verschmutzung der Mess- und Präparationsgeräte, vor allem durch Verdampfen und Heizen, verhindert. Über die folgende, kurze Beschreibung hinaus können weiterführende Details in den Arbeiten von Rainer Notz [97] und Chrisoph Dietrich [28] nachgelesen werden.

Der UHV-Cluster setzt sich aus sieben Kammern (in Abbildung 3.1(a) in blau dargestellt) zusammen. Diese sind jeweils durch Ventile getrennt und werden unabhängig voneinander gepumpt.

Über eine Schnellschleuse (7) können Proben in den UHV-Cluster gebracht werden, ohne die übrigen Teile des Systems belüften zu müssen. Mit Hilfe der drei magnetgelagerten Transferstäbe (T) werden die Proben innerhalb der Anlage bewegt. Das Transferkreuz (6) dient dabei zur Übergabe zwischen den drei Transferachsen und zum Lagern der Proben. Zur Präparation der Proben werden die Präparationskammer (3), sowie die Plasmakammer (5) verwendet. Zudem kann man auch in der Analysekammer (4) Proben heizen. Sie dient aber im Wesentlichen dazu, die Proben mit integralen Methoden zu charakterisieren. Ortsaufgelöste Messungen werden in den beiden STM-Kammern



(a) 3D-Skizze des UHV-Clusters. Die verschiedenen Kammern sind in blau dargestellt



(b) Foto des UHV-Clusters

Abbildung 3.1: Der UHV-Cluster, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde: (1) LT-STM-Kammer, (2) RT-STM-Kammer, (3) Präparationskammer, (4) Analysekammer, (5) Plasmakammer, (6) Transferkreuz, (7) Schnellschleuse, (T) Transferstäbe.

durchgeführt. Das ist zum einen die RT-STM-Kammer (2), deren STM aber in dieser Arbeit nicht genutzt wurde, und zum anderen die LT-STM-Kammer (1).

3.1.1 Die LT-STM-Kammer

Die Kammer mit dem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop (LT-STM) bildet das Herzstück des gesamten UHV-Clusters. Es entstand aus einem STM, das im Rahmen der Habilitation von Berndt Koslowski [75] aufgebaut und später zu einem LT-STM umgerüstet wurde [76]. An diesem STM wurden die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Die gesamte Kammer steht auf drei pneumatischen Füßen. Mit diesen kann die Kammer angehoben und damit von störenden Schwingungen der Umgebung abgekoppelt werden. Um die Kammer überdies vom Rest des Clusters zu entkoppeln, ist sie nur über einen Wellbalg an das Transferkreuz angeschlossen.

Das STM wird mit einem Helium-Badkryostat gekühlt, der in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dieser befindet sich oberhalb des STM, das in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Der Badkryostat besitzt im äußeren Bereich einen Tank (e), in den circa $21\,\mathrm{l}$ flüssiger Stickstoff gefüllt werden können. Im Inneren befindet sich ein an einem Wellbalg befestigter Tank (d) für flüssiges Helium mit einem Volumen von circa $8.5\,\mathrm{l}$. Jeweils unten an diese beiden Tanks ist der Stickstoff- (b,B) beziehungsweise Heliumstrahlungsschild (a,A) montiert, der zur Strahlungsisolierung des STM gegen Raumtemperatur dient. Diese Schilde kann man mit Hilfe eines Drehmechanismus öffnen, wodurch man einfachen Zugriff auf das STM bekommt. Das STM befindet sich innerhalb des Heliumstrahlungsschilds auf einer vergoldeten Kupferplatte (D), die an drei Federn (E) hängend am Boden des Heliumtanks befestigt ist. Um den thermischen Kontakt zu verbessern sind drei Kupferlitzen (F) zwischen der Grundplatte des STM und dem Boden des Heliumtanks angebracht. Auf der Kupferplatte befinden sich neben dem STM selbst (G) noch ein Probenparkplatz, der auch zum Spitzenwechsel benötigt wird, ein Thermoelement sowie ein Heizelement. Für den Proben- und Spitzenwechsel wird die Grundplatte mit Hilfe von drei Druckstangen (c,C) fixiert. Der Wechsel kann somit problemlos mit einer mechanischen Hand von der Transferachse ins STM und umgekehrt erfolgen.

Die LT-STM-Kammer wird mit einer Ionengetterpumpe gepumpt und besitzt zusätzlich eine Titansublimationspumpe. Man erreicht hier im abgekühlten Zustand einen Basisdruck von $< 1 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{mbar}$.

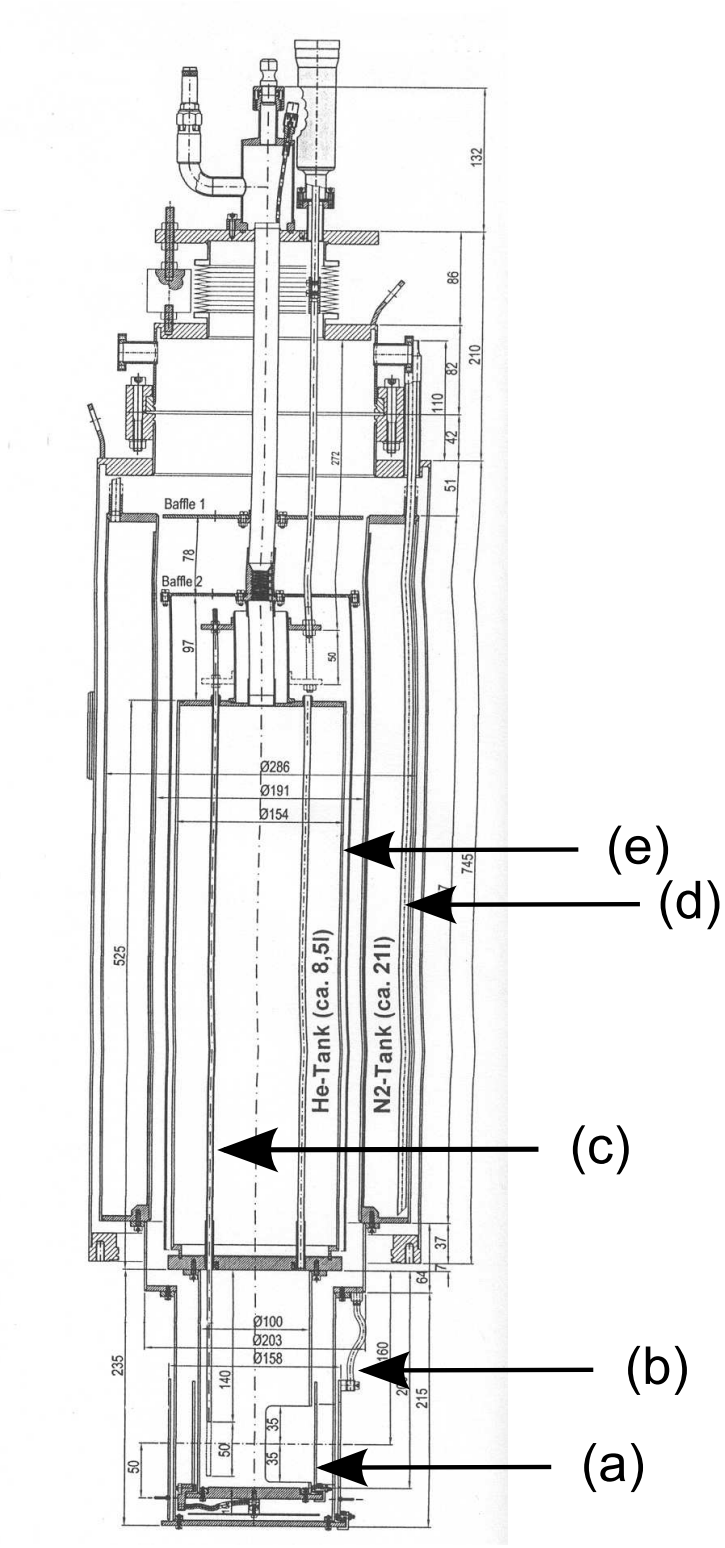


Abbildung 3.2: Konstruktionszeichnung des Badkryostaten. Dabei zeigt (a) den Strahlungsschild des Heliumtanks, (b) den Strahlungsschild des Stickstoffschilds mit einer Litze zur thermischen Ankopplung, (c) eine Druckstange zum Fixieren des STM, (d) den Stickstofftank mit ca. $21\,\mathrm{l}$ Fassungsvermögen und (e) den Heliumtank mit ca. $8,5\,\mathrm{l}$ Fassungsvermögen.

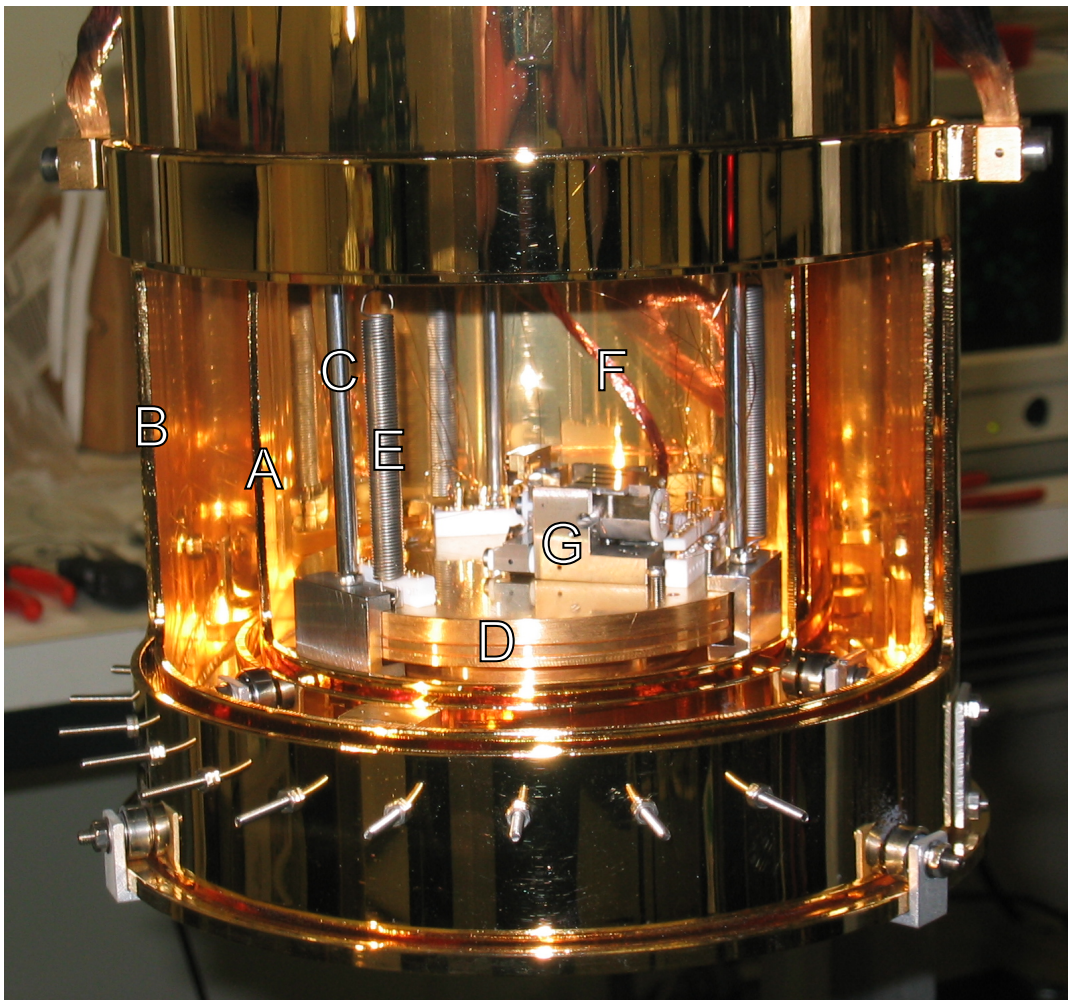


Abbildung 3.3: Foto des STM durch die geöffneten Strahlungsschilde. (A) Heliumstrahlungsschild, (B) Stickstoffstrahlungsschild, (C) Druckstange, (E) Feder zur Aufhängung der Grundplatte (D), (F) Kupferlitze zur besseren thermischen Ankopplung an das Heliumbad, (G) Grundkörper des STM mit Piezoscanner.

3.1.2 Die Präparationskammer

Diese Kammer dient zur Probenpäparation und enthält dafür verschiedene Vorrichtungen. Die Probe wird in dieser Kammer in eine Halterung gesetzt, die über einen Manipulator in fünf Freiheitsgraden – drei Raumrichtungen x, y, z sowie zwei Rotationsrichtungen Φ, Θ – bewegt werden kann, wodurch die Probe auf die einzelnen Präparationselemente ausgerichtet werden kann. In dieser Halterung befindet sich zusätzlich ein resistiver Heizer, der die jeweilige Probe während jeder Präparationsmethode auf bis zu $1100\,\mathrm{K}$ heizen kann. Zur Verfügung stehen vor allem Methoden zur Schichtpräparation. Es gibt einen thermischen Verdampfer für Silber, einen Elektronenstoßverdampfer für Nickel, Eisen und Aluminium sowie ein Magnetonsputterquelle für Niob. Zur Überwachung des Filmwachstums steht ein Quarzschichtdickenmessgerät zur Verfügung. Weiter stehen eine Sputterkanone, mit der *Ar*-Ionen zur Oberflächenpräparation auf die Proben be-

schleunigt werden können sowie ein Gaseinlass, mit dem bis zu vier verschiedene Gase dosiert in die Kammer gebracht werden können, zur Verfügung. Diese Möglichkeiten wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt.

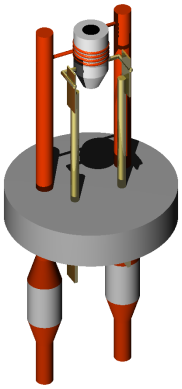


Abbildung 3.4: Skizze der Knudsen-Zelle mit Heizwendel und Thermoelement zur Temperatursteuerung. Sie wird zum Aufdampfen von Molekülen in der Präparationkammer verwendet. Man erreicht damit circa $500°$C.

In der Präparationskammer werden zudem die Moleküle auf die Goldoberflächen aufgedampft (zur Präparation siehe Kapitel 3.2.2). Dies geschieht aus einer selbst gebauten Knudsen-Zelle. Diese ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Sie besteht aus einem Tiegel aus Shapal^{TM}-M, der mit einem Wolframdraht umwickelt ist. Dabei dient der Wolframdraht als resistiver Heizer. Zur Temperaturmessung ist ein Chromel-Alumel© Thermoelement in den Tiegel eingearbeitet. Mit Hilfe einer PI-Regelschleife wird der Heizer gesteuert. Man erreicht Temperaturen bis $500°$C und eine Temperaturstabilität von ± 0.5 K.

Die Präparationskammer wird mit einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Drehschieberpumpe gepumpt. Zusätzlich enthält sie eine Titansublimationspumpe, um den Enddruck zu verbessern. Damit erreicht man in der Präparationskammer einen Basisdruck von $< 3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.1.3 Die Analysekammer

In der Analysekammer stehen einige Methoden zur Verfügung, die die Messungen mit dem STM unterstützen und komplementieren können. Mit einem Halbkugel-Energieanalysator (Specs, HSY 3500) können Photoelektronen energieaufgelöst detektiert werden. Zum Auslösen der Photoelektronen steht eine He-Entladungslampe als UV-Quelle und eine Röntgenröhre als Röntgenquelle zur Verfügung. Dabei dient die UV-Strahlung zum Vermessen der Zustandsdichte im Bereich der besetzten Elektronen der Probe. Die Röntgenstrahlung löst kernnahe Elektronen aus, die zur chemischen Analyse der Probe verwendet werden.

Des Weiteren enthält die Analysekammer eine LEED-Optik (engl. *low energy electron diffraction*, VSI, ErLEED 1000A), die zum Bestimmen der kristallographischen Struktur der Oberfläche dient, und ein Quadrupolmassenspektrometer, das in Kombination mit einer

Elektronenstoßheizung als thermisches Desorptionsspektrometer (TDS, engl. *thermal desorption spectroscopy*) verwendet werden kann.

Die Analysekammer wird mit einer Ionengetterpumpe in Kombination mit einer Titansublimationspumpe gepumpt. Man erreicht dort einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.1.4 Die Plasmakammer

Diese Kammer dient, wie die Präparationskammer, zur Probenpräparation. In ihr kann ein RF-Plasma zum Reinigen oder Reduzieren von Proben gezündet werden. Dafür steht ein evakuierbarer Gaseinlass über ein Nadelventil zur Verfügung, an das Minican®-Druckgasdosen angeschlossen werden können. Die Plasmakammer wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit Sauerstoffgas verwendet. Das Plasma kann über das Regelgerät RFX600 der Firma *advanced energy*™ gesteuert werden. Da keine aktive Kühlung möglich ist, kann man nur Plasmen mit geringen Leistungen (< 25 W) verwenden. Diese Kammer wird über eine Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Drehschieberpumpe gepumpt, mit denen man einen Basisdruck von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht.

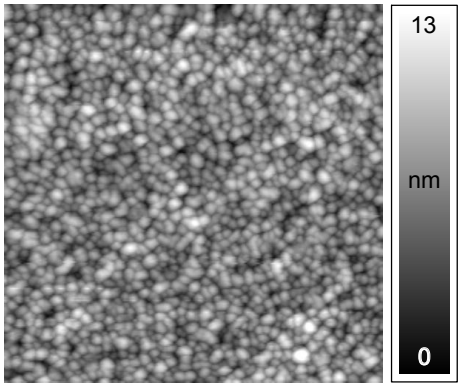
3.2 Probenpräparation

3.2.1 Herstellung und Charakterisierung von Au(111)-Filmen

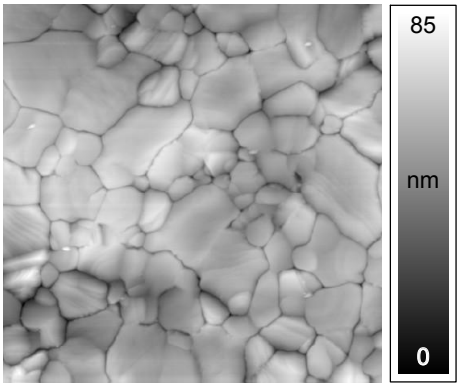
Ein weit verbreitetes, leicht zu präparierendes Substrat, das für Untersuchungen von schwefelhaltigen organischen Molekülen geeignet ist, ist eine Goldoberfläche. Daher wurden Goldfilme mit einer Dicke von ca. 250 nm von arrandee™ (Deutschland) verwendet, die sich durch eine hohe Qualität auszeichnen. Eine AFM-Aufnahme eines unpräparierten Goldfilms ist in Abbildung 3.5(a) gezeigt.

Die Proben werden zunächst *ex situ* in einer Butanflamme in drei Schritten *flammengeglättet*. Das bedeutet, dass sie jeweils auf einer Ceranplatte bis zur Rotglut geheizt werden, dann für eine Minute bei Rotglut gehalten werden und anschließend für je 30 Sekunden abkühlen können, bevor mit der Flamme wieder geheizt wird. Nach dem dritten Heizschritt wird die Probe zum Abschrecken auf eine zweite Ceranplatte gebracht. Durch diesen Prozess steigt die Korngröße auf der Probe von 30 nm auf über $1\,\mu$m an (vgl. Abb. 3.5). In diesem Zustand werden die Proben über die Schleuse in den UHV-Cluster gebracht.

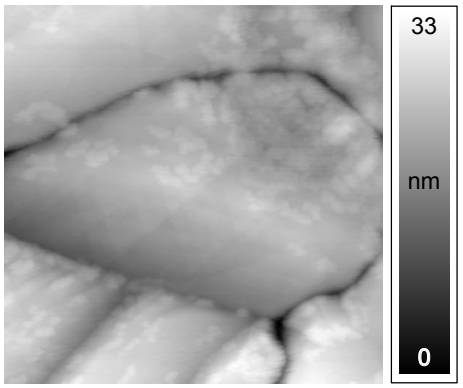
Im UHV-Cluster werden die Proben zunächst dreimal *geflasht*, das heißt dreimal schnell und kurz auf $650°$C geheizt. Dabei segregiert, wie sich aus den XPS-Messungen (siehe



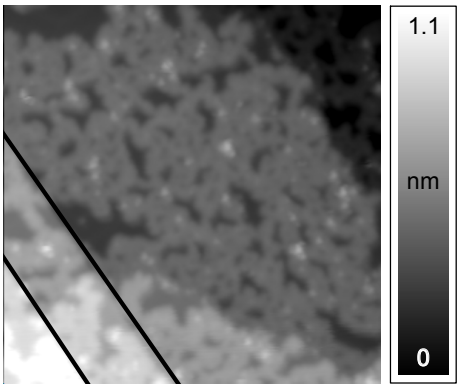
(a) AFM-Aufnahme eines unpräparierten Goldfilms ($2\,\mu$m $\times$ $2\,\mu$m)



(b) AFM-Aufnahme eines Goldfilms, nachdem er flammengeglättet wurde ($10\,\mu$m $\times$ $10\,\mu$m)



(c) AFM-Aufnahme eines einzelnen Korns des flammengeglätteten Goldfilms ($2\,\mu$m $\times$ $2\,\mu$m)



(d) STM-Aufnahme nach dem Heizen in der Präparationskammer (30nm $\times$ $30\,$nm)

Abbildung 3.5: (a-c) AFM- und (d) STM-Aufnahmen des Goldfilms vor (a) und nach (b, c, d) dem Flammenglätten. Durch das Flammenglätten steigt die mittlere Korngröße deutlich von circa $30\,$nm auf über $1\,\mu$m an. Allerdings steigt auch die Rauigkeit des Films an. Nach dem Flammenglätten sieht man in (c) bereits Überstrukturen, die auf Kohlenstoffverunreinigungen der Oberfläche deuten lassen. (d) STM-Aufnahme nach dem Heizen der Probe in der Präparationskammer. Hierbei sieht man deutlich die Überstruktur, die durch das segregierte Kohlenstoffmaterial entsteht.

Tabelle 3.1: Kohlenstoffanteil auf der Au-Oberfläche.

	Atomprozent			Mittlere Dicke
	Au 4d	O 1s	C 1s	des C (nm)
unbehandelte Probe	72	7	21	0.15
nach dem Flashen	67	5	28	0.20
nach dem O-Plasma	84	9	8	0.06

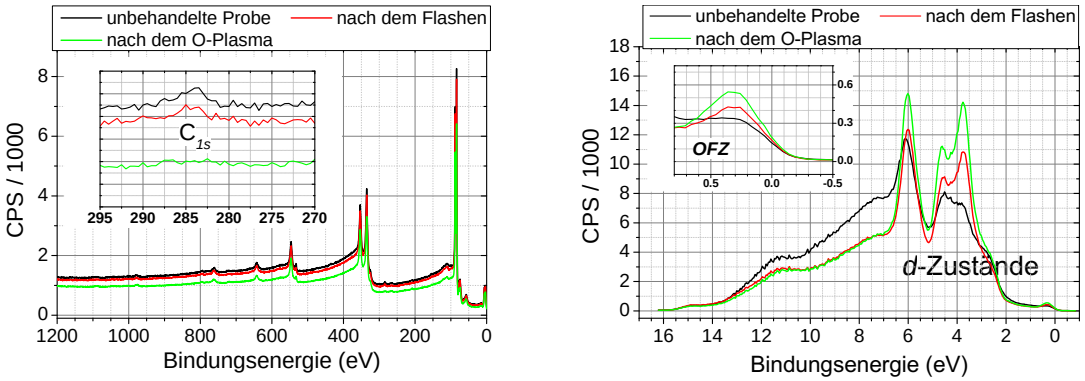


Abbildung 3.6: XPS- (links) und UPS-Messungen (rechts) während der Probenpräparation, die eine Entwicklung des Au-Films zu einer sauberen Au(111)-Oberfläche zeigen. Das Inset in der XPS-Messung zeigt den C_{1s} Peak bei 285 eV, wie er sich im Laufe der Präparation entwickelt. In der UPS-Messung zeigen sich mit fortschreitender Präparation die d-Zustände bei 4 eV und der Oberflächenzustand (OFZ) bei 0.5 eV [50, 59] deutlich ausgeprägter.

Abbildung 3.6 (links) und Tabelle 3.1) zeigt, Kohlenstoff an die Oberfläche. Dieser bildet netzartige Strukturen, die fast die ganze Oberfläche einnehmen und auch über Stufenkanten hinweg gehen (vgl. Abbildung 3.5(d)). Zudem verhindern sie die Ausbildung des Oberflächenzustandes (OFZ), wie man in den UPS-Messungen in Abbildung 3.6 (rechts) sehen kann.

Um diesen Kohlenstoff wieder zu entfernen, wird die Probe für 10 min in ein Sauerstoffplasma ($P = 20$ W, $V_{\text{dc}} \leq -800$ V) gebracht und danach nochmals 10 min auf $650°$C geheizt.

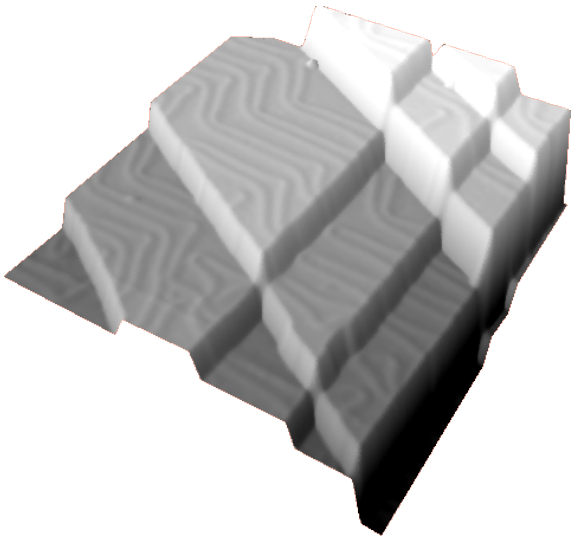


Abbildung 3.7: 3D-Darstellung einer sauber präparierten Au(111)-Oberfläche ($V = 0.9$ V, $I = 60$ pA, $50 \times 50 \times 2.0$ nm^3).

Danach sieht man mit dem STM ausgedehnte Facetten von Goldterrassen. Darauf zeigt sich die für die Au(111)-Oberfläche charakteristische $(22 \times \sqrt{3})$ Rekonstruktion, die

wegen ihrer Form auch *herringbone*-Rekonstruktion (HB) genannt wird (siehe Abbildung 3.7) [7, 47, 48, 137].

3.2.2 Aufdampfen des Terthiophens

Nachdem die Goldoberfläche routinemäßig mit dem LT-STM untersucht wurde, wird auf die Oberfläche das $(2, 2')$-$(5', 2'')$-Terthiophen (3T) aufgedampft. Das 3T wurde uns vom *Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien* der Universität Ulm zur Verfügung gestellt. Es wurde bei Sigma-Aldrich (Deutschland) gekauft und zusätzlich weiter gereinigt. Verdampft wurde es im UHV aus einer Knudsen-Zelle in der Präparationskammer (siehe Abbildung 3.4). Das 3T verdampft bei einer Temperatur um $72°$C mit einem geringen Dampfdruck. Es wurde zwischen 30 und 90 Sekunden lang, manchmal in mehreren Einzelschritten, 3T auf die Probe gedampft. Damit erreicht man auf der Goldoberfläche eine Molekülbedeckung zwischen 0.1 und 0.5 Monolagen. Der Aufdampfprozess und der Transfer zwischen dem LT-STM und der Präparationskammer wurden so schnell durchgeführt, dass die Probe sich nicht auf Raumptemperatur erwärmen konnte. Aus dem Einkühlverhalten des STM wurde abgeschätzt, dass die maximale Probentemperatur während des Aufdampfprozesses $-40°$C nicht überschreitet.

3.3 Zur Messung und Auswertung der IET-Spektren

Die IET-Spektren wurden, wie auch die STS-Spektren, mit der Lock-In-Technik aufgenommen. Dafür standen mit dem SR830 von Stanford Research Systems und dem HF2LI von Zürich Instruments zwei Zwei-Phasen Lock-In-Verstärker zur Verfügung, mit denen die Spektren gleichzeitig aufgenommen wurden. Die Signale wurden nach dem IV-Konverter zunächst mit einem Tiefpass und einem Hochpass auf die Frequenz von 2ω mit dem SR650 Dual-Channel-Filter von Stanford Research Systems gefiltert. Typischerweise wurde als Modulationsfrequenz $f = 456$ Hz verwendet. Die jeweiligen Lock-In-Verstärker hatten einen Eingangsfilter, der auf 18dB/oct eingestellt war und die verwendeten Integrationszeiten lagen typischerweise zwischen 100 ms und 300 ms. Die Phase des Lock-In-Verstärkers wurde mit Hilfe des OFZ der Au(111)-Oberfläche eingestellt. Dies hat mehrere Gründe. Erstens ist dies ein Signal, dass in der Leitfähigkeit eine Stufe ist und damit die gleiche Form hat wie die inelastischen Signale. Zum Zweiten liegt der OFZ bei einer bekannten Energie von etwa -0.5 eV [65, 71, 120, 119]. Drittens kann er, im Gegensatz zu den inelastischen Anregungen, auch gut mit großen Modulationsspannungen ($V_m > 20$ mV) gemessen werden. Eine Phaseneinstellung wie bei

Okabayashi *et al.* [98] ist willkürlich, da bei verschiedenen Frequenzen unterschiedliche Phasenverschiebungen, wie zum Beispiel an Filtern, entstehen können.

Da bei IETS-Messungen nur sehr kleine Ströme mit extrem hoher Präzision gemessen werden, gelten für den gesamten Messaufbau hohe Anforderungen in Bezug auf die Stabilität und das Rauschsignal der Elektronik. Diese zwei Bereiche werden im ersten Teil dieses Kapitels diskutiert. Der zweite Teil betrachtet die Datenaufbereitung, die nötig ist, um die IETS-Daten interpretieren zu können. Wie man aus den Messdaten die Quanteneffizienz η der inelastischen Anregung bestimmen kann, wird im dritten Abschnitt besprochen. Abschließenden wird erklärt, wie die Messdaten statistisch überprüft werden, um die Interpretation von Zufallssignalen in der Messung ausschließen zu können.

3.3.1 Stabilitätsbedingungen

Die Quanteneffizienz η der inelastischen Anregung ist die relative Leitfähigkeitsvariation $\Delta\sigma_{\text{IETS}}/\sigma_0$, der Leitfähigkeitsveränderung $\Delta\sigma_{\text{IETS}}$ durch die inelastische Anregung und der Leitfähigkeit σ_0 des Tunnelkontakts bei $0\,\text{V}$. Die Effizienz η liegt typischerweise in der Größenordnung von einem Prozent. Für den Strom i_{mod} bei der Leitfähigkeit σ_0 gilt in linearer Näherung, wie sie in Kapitel 2.3.2 betrachtet wird, bei der Messung mit einem Lock-In-Verstärker unter Verwendung der Modulationsspannung V_m

$$i_{mod} = \sigma_0 \cdot V_m$$

und damit für den Strom i_{IETS}, der durch das inelastische Signal verursacht wird,

$$i_{\text{IETS}} = \kappa \cdot \eta\, \sigma_0 \cdot V_m.$$

κ ist dabei ein Konversionsfaktor des Lock-In-Verstärkers bei der Frequenz von 2ω, der in etwa 1 ist und mit dem etwaige verwendete Filter berücksichtigt werden können. Für typische Bedingungen mit $V_m = 2\,\text{mV}$, $\sigma_0 = 10\,\text{pA}/0.1\,\text{V}$, $\eta = 1\%$ ergibt sich daraus ein inelastischer Anteil im Strom i_{IETS} von $2\,\text{fA}$. Bereits eine Drift in z-Richtung von $\delta z = 10\,\text{pm}$ ergibt aber bereits eine Änderung im Strom von ungefähr 10%. Damit ist ein absolut oberes Limit für die Dauer eines Spektrums gegeben. Dieses Limit ist nur durch die Drift gegeben, die den Abstand zwischen Probe und Spitze bestimmt. Auch die laterale Drift beeinflusst die Messung, was aber vernachlässigt werden kann, solange man für die Dauer der Messung mit der Spitze über dem Molekül bleibt.

Eine weitere Störung erhält man durch elektronisches Rauschen, das vor allem vom IV-Konverter ausgeht. Hieraus kann man eine Mindestmessdauer bestimmen, die notwendig ist, damit durch Integrationsprozesse das elektronische Rauschen so weit verringert wird, dass eine gute Messung möglich ist.

Geht man von reinem thermischen Rauschen aus, das auch Johnson-Nyquist-Rauschen genannt wird, gilt für den Rauschanteil im Strom:

$$i_{\mathsf{JN}}^2 = \frac{4\,k_B\,T_{IV}\cdot B}{R_{IV}}. \tag{3.1}$$

Tabelle 3.2: Einige Zahlenwerte zum thermischen Rauschen.

Kontaktart	Widerstand GΩ	Temperatur K	Rauschstrom fA/$\sqrt{\mathsf{Hz}}$	Rauschen μV/$\sqrt{\mathsf{Hz}}$
10^{10}-IVC	10	300	1.3	13
10^{9}-IVC	1	300	4.1	4.1
Tunnelkontakt	10	5.8	0.18	0.18 bzw. 1.8

Dabei ist T_{IV} die Temperatur des IV-Konverters, B die Bandbreite und R_{IV} der Strom-zu-Spannung Verstärkungsfaktor beziehungsweise der Widerstand des IV-Konverters. Einige Werte für den durch thermisches Rauschen in den verschiedenen Teilen des Ausbaus entstehenden Strom sind in Tabelle 3.2 angegeben. Man sieht hierbei, dass eine größere Verstärkung im IV-Konverter den absoluten Wert im Rauschen erhöht. Allerdings verbessert sich das SNR. Außerdem erkennt man, dass der Tunnelkontakt selbst nicht relevant zum thermischen Rauschen beiträgt. Dies liegt vor allem in der um circa einen Faktor 50 geringeren Temperatur.

Die betrachtete Bandbreite ergibt sich aus den verwendeten Einstellungen des Lock-In-Verstärkers. Bei Verwendung eines Filters mit -18 dB/Oktave hat dieser eine Bandbreite [1] von

$$B = \frac{3}{32\cdot t_{int}}$$

mit der Integrationszeit t_{int}. Als Bedingung für die Messung eines inelastischen Signals muss der Rauschstrom i_{JN} kleiner sein als der Strom i_{IETS}, der durch das inelastische Signal erzeugt wird, also

$$i_{\mathsf{JN}}^2 < i_{\mathsf{IETS}}^2$$

oder

$$\frac{4\,k_B\,T_{IV}}{R_{IV}} \cdot \frac{3}{32 \cdot t_{int}} < (\kappa\eta\sigma_0 V_\omega)^2.$$

Damit ist die benötigte Integrationszeit für den Lock-In-Verstärker gegeben durch

$$t_{int} > \frac{3}{8}\frac{k_B\,T_{IV}}{R_{IV} \cdot (\kappa\eta\sigma_0 V_\omega)^2}.$$

Das gibt die benötigte Messzeit für einen einzelnen Messpunkt an. Um einen einzelnen Peak gut aufzulösen, benötigt man circa 5 Punkte. Aus der Halbwertsbreite (Gl. (2.41)) ergibt sich daher, dass die Messpunkte in einem Abstand von $\approx k_B T$ liegen müssen. T ist hier die Temperatur am Tunnelkontakt. Damit bekommt man für ein Spektrum, das einen Energiebereich von $\Delta E = -E_{min} \ldots + E_{max}$ abdecken soll, eine minimale Messpunktanzahl N von

$$N = \frac{\Delta E}{k_B\,T}.$$

Die Messung eines einzelnen Spektrums benötigt somit eine Zeit von

$$t_{spec} = N \cdot t_{int} > \frac{3}{8}\frac{T_{IV}}{T} \cdot \frac{\Delta E}{R_{IV} \cdot (\kappa\eta\sigma_0 V_\omega)^2}.$$

Betrachtet man typische Parameter bei der Messung eines IET-Spektrums im Energiebereich von $\Delta E = 240\,\text{mV}$ mit $N = 480$, dem IV-Konverter bei Raumtemperatur $T_{IV} = 300\,\text{K}$ und dem STM bei $T = 5.8\,\text{K}$, so kann man die benötigten Zeiten abschätzen, um, wie oben schon betrachtet, eine inelastische Mode mit der Effizienz von $\eta = 1\%$ detektieren zu können. Die Integrationszeit muss dafür mindestens $0.4\,\text{s}$ betragen. Die Gesamtdauer einer Messung liegt bei circa $t_{spec} = 200\,\text{s}$. Da die z-Stabilität nur eine maximale Dauer pro Spektrum von $t_{spec,max} = 120\,\text{s}$ zulässt, kann die Intgrationszeit pro Messpunkt nur bei $t_{int,max} = 0.25\,\text{s}$ liegen. Betrachtet man davon ausgehend die minimale Effizienz einer noch detektierbaren Mode, so erhält man $\eta_{min} = 1.2\%$. Um Moden mit geringeren Effizienzen messen zu können, ist es notwendig, mehrere Spektren zu mitteln. Nimmt man das Mittel aus n einzelnen Spektren, so skaliert $\eta_{min,n}$ mit $1/\sqrt{n}$, also

$$\eta_{min,n} = \frac{\eta_{min}}{\sqrt{n}}.$$

Wählt man $n = 50$, so erreicht man minimale detektierbare Effizienzen von ungefähr 0.15%. Ein weiterer Weg um die detektierbare Effizienz zu verringern ist, R_{IV} zu ver-

größern. Auch hier skaliert das Rauschen bei einer Vergrößerung um den Faktor l mit dem Faktor $1/\sqrt{l}$. Bei einem Wechsel auf einen IV-Konverter mit $R_{IV} = 10^{10}\,\Omega$ erreicht man bereits ein Detektionsminimum bei einer einzelnen Messung von $\eta_{min} = 0.8\%$. Im Experiment zeigte sich allerdings, dass bei solch einem IV-Konverter wegen der großen Sensitivität – auch auf Störquellen, wie zum Beispiel mechanische Schwingungen – nicht der gewünschte Effekt zu erreichen war.

3.3.2 Datenverarbeitung

Um die Energien und Effizienzen der inelastischen Anregungen im Messsignal des Lock-In-Verstärkers zu bestimmen, werden die Messdaten nach einer bestimmten Prozedur verarbeitet. Dieses Vorgehen wird im Folgenden genau beschrieben und erläutert. Sie besteht aus sechs Einzelschritten, wobei nicht immer jeder einzelne angewandt werden muss. Die sechs Einzelschritte sind:

- Offsetkorrektur
- Mittelwertbildung
- Aufspaltung in geraden und ungeraden Anteil
- Glätten der Daten
- Abzug einer Messbasislinie (engl. *baseline*)
- Fit der Daten mit Gauss-Funktionen

Ein Beispiel zur Datenverarbeitung ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

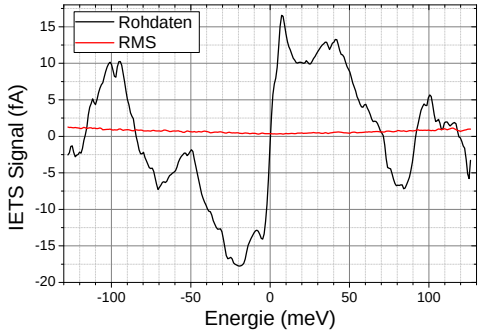
Offsetkorrektur: In einem ersten Schritt wird der Offset korrigiert, der durch die Verwendung eines IV-Konverters sowie durch die *D/A*-Konversion entstehen kann. Im Messsignal kann dies zu Verschiebungen im Strom- und auch im Spannungsnullpunkt führen. Vor allem die Unsicherheit im Spannungsnullpunkt ist für die Messung der Vibrationsenergien ein kritischer Punkt. Beide Offsets werden zunächst direkt an der Messaparatur kompensiert. Sie können auch nachträglich durch das Einführen eines Offsets in die gemessenen Daten korrigiert werden. Man kann sie wiederum auf zwei Arten bestimmen. Bei der ersten Methode werden IV-Kurven mit verschiedenen Sollströmen gemessen. Der Schnittpunkt der verschiedenen Messkurven zeigt die Offsetspannungen. Zum Zweiten sieht man den Offset in der Spannung auch in den gemessenen IETS-Daten. Bei 0 Volt erwartet man im IETS Signal einen scharfen Nulldurchgang. Ist dieser im Messsignal zu erkennen, kann damit der Offset abgeglichen werden. In der Regel bewegt sich dieser Offset im Bereich von wenigen Millivolt.

Mittelwertbildung: Bei einer Messung am Rauschlimit ist eine Mittelwertbildung der Daten unbedingt notwendig. Eine Abschätzung zwischen Rauschen, Drift und der verwendeten Integrationszeit am Lock-In-Verstärker zeigt, dass ohne Mittelung kein über das Rauschen hinausgehendes Messsignal erwarten werden kann (siehe Kapitel 3.3.1). Zusätzlich kann über die Statistik beim Mittelungsprozess Information über die Qualität der Messung erhalten werden. Zum Beispiel müsste der Peak-to-Peak-Wert des Signals bei der Mittelung von n Wiederholungen mit $1/\sqrt{n}$ skalieren, wenn es sich bei der Messung um ein rein statistisches Signal handelt. Liegt also das Verhältnis zwischen dem Peak-to-Peak-Wert des Mittels und dem Peak-to-Peak-Wert aller einzelnen Wiederholungen deutlich über dem Wert von $\sqrt{n}$, so ist dies ein eindeutiges Zeichen, dass in der Messung kein rein statistisches Signal vorliegt. Es hat sich gezeigt, dass hierbei ein Verhältnis von mindestens $2.5 \cdot \sqrt{n}$ nötig ist, damit eine Messung sinnvolle Ergebnisse ergeben kann. Ein bereits gemittelter Datensatz (schwarz) mit dem aus der Mittelung bestimmten Rauschuntergrund (Standardabweichung, rot) ist in Abbildung 3.8(a) gezeigt. Auch der Rauschuntergrund kann als Messwert für die Qualität der Messung gesehen werden. Ist er nicht größer als ein Zehntel des Peak-to-Peak-Werts der Messdaten, so spricht dies für eine gute Messung. Ein drittes Kriterium für gute Messdaten kann man aus dem Verhältnis der Messungen der beiden um $90°$ phasenverschobenen Kanäle des Lock-In-Verstärkers erhalten. Um dies bestimmen zu können, wird der zweite Kanal standardmäßig mit aufgenommen. Dieser gibt ein Maß für das Rauschen in der Messung. Um eine gute Messung zu haben, muss das Verhältnis der Peak-to-Peak-Werte der Mittel aus dem ersten und zweiten Kanal größer als 2.8 sein. Alle drei genannten Kriterien wurden empirisch bestimmt.

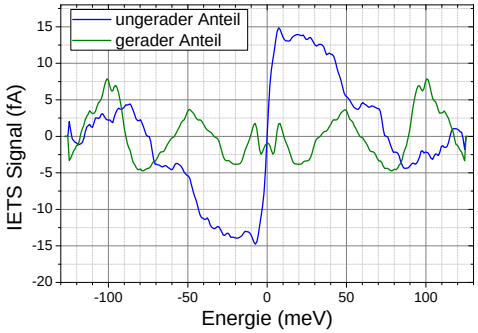
Aufspaltung in geraden und ungeraden Anteil: Da man im IETS-Signal antisymmetrische Strukturen erwartet, wie bereits in Kapitel 2.3.1 erklärt (siehe auch Abb. 2.7), bietet es sich für eine gute Auswertung an, diese aus den Messdaten herauszuarbeiten. Eine beliebige Funktion $f(x)$ lässt sich mathematisch eindeutig in seinen geraden f_g und ungeraden Anteil f_u über

$$\begin{aligned} f(x) &= f_g(x) + f_u(x) \\ f_g(x) &= \frac{f(x) + f(-x)}{2} \\ f_u(x) &= \frac{f(x) - f(-x)}{2} \end{aligned}$$

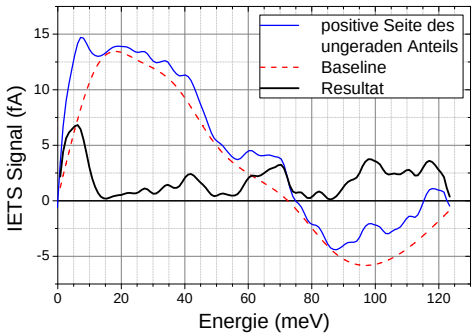
aufteilen. Somit lassen sich die Daten leicht in einen geraden und einen ungeraden Anteil splitten. Abbildung 3.8(b) zeigt den ungeraden (blau) und geraden (grün) Anteil der in



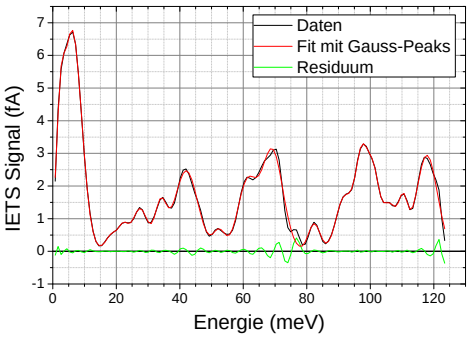
(a) Gemittelte Rohdaten zusammen mit dem Rauschuntergrund



(b) Aufteilen in geraden (symmetrischen) und ungeraden (antisymmetrischen) Anteil



(c) Abzug einer Grundlinie



(d) Fit an die Daten

Abbildung 3.8: Verarbeitung der Messdaten: (a) Die Rohdaten werden gemittelt, woraus sich der Rauschuntergrund (Standardabweichung) ergibt. (b) Die gemittelten Daten werden in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil aufgeteilt. (c) Vom antisymmetrischen Anteil wird eine Baseline abgezogen, so dass die Daten bei positiver Energie positive Werte haben. (d) Die verarbeiteten Daten werden mit Gauss-Peaks angefittet, wobei dabei auf ein nicht zu kleines Residuum geachtet wird.

Abbildung 3.8(a) gezeigten Messdaten. Zur weiteren Auswertung wird nur noch mit dem ungeraden Anteil gearbeitet. Allerdings ist der Tunnelstrom, wie in Kapitel 2.2.1 erklärt wird, aufgrund des Transmissionskoeffizienten nicht symmetrisch. Dies führt auch zu unterschiedlichen Intensitäten für die inelastischen Anteile im gemessenen Signal. Dies wurde bereits von Yanson *et al.* an MIM-Kontakten gemessen [151] und auch in eine erste Theorie gefasst, die aber nach Kirtley *et al.* [69] den Effekt deutlich unterschätzt. Hier wird dies aber in Kauf genommen, um symmetrische Signale, die z.B. aus der elektronischen Zustandsdichte kommen können, aus dem zu bewertenden Signal zu entfernen.

Glätten der Daten: Um das Rauschen im gemessenen Signal zu reduzieren, können die Daten nochmals geglättet werden. Hierfür wurde ein Savitzky-Golay-Filter s-ter Ordnung verwendet [116]. Dieser Filter eignet sich hier besonders gut, da er Maxima und Minima nicht verschiebt oder abschwächt. Je nach Stärke des Filters werden hier n Punkte über ein Polynom s-ter Ordnung korreliert. Dieser Filter wird später mit SG n/s bezeichnet. Typischerweise wurde in der Auswertung der Filter SG 7/2 verwendet. Bei $n = 7$ werden bei einem Punktabstand von $0.5\,$meV die Messpunkte über eine Energiespanne von $3.5\,$meV korreliert. Nach Savitzky und Golay [116] wird das Rauschen im Messsignal dabei näherungsweise um den Faktor $1/\sqrt{n}$ reduziert. Im Experiment zeigte sich, dass sich das Rauschen bei einem SG 7/2 Filter nur um etwa 30% verringert.

Baseline-Abzug: Da sich die Daten nahe am Rauschlimit befinden, ist es nicht möglich ein Referenzspektrum, das selbst auch Rauschanteile enthält, abzuziehen. Aus demselben Grund ist es nicht möglich, ein Normierung mit der Leitfähigkeit vorzunehmen. Daher wird vom antisymmetrischen Teil (blau in Abbildung 3.8(c)) des Spektrums eine Grundlinie (rot, gestrichelt) abgezogen. Dafür wird circa alle $20\,$meV eine minimale Position (für $E > 0$) im Spektrum ausgewählt und durch diese Punkte ein Spline gelegt. Dieser wird dann von den Daten subtrahiert. Damit entsteht ein Spektrum, bei dem das Messsignal $I_{2\omega} > 0$ für $E > 0$ (schwarz) ist.

Fit mit Gauss-Funktionen: An dieses positive Spektrum werden nun i Gauss-Peaks angefittet, da diese, wie im Kapitel 2.3.2 gezeigt wurde, der wahren Form der Peaks sehr nahe kommen. Dabei wird jeweils in das Maximum des Residuums ein neuer Peak hinzugefügt, bis das Residuum im Bereich des aus der Mittelung der Daten bestimmten Rauschuntergrunds liegt. Damit hat man ein erstes Kriterium für einen physikalisch sinnvollen Peak gefunden, das darin besteht, dass die Höhe jedes einzelnen Peaks mindestens die Höhe des Rauschuntergrunds haben muss. Zweitens wird beim Fit, aus dem man i Gauss-Peaks mit den Parametern Peak-Position $x_{c,i}$, Halbwertsbreite $FWHM_i$ und Höhe h_i erhält, darauf geachtet, dass die Halbwertsbreite der einzelnen Peaks nicht unter dem physikalisch sinnvollen Wert ΔE liegt, der sich aus der in Kapi-

tel 2.3.2 abgeleiteten Gleichung (2.41) ergibt. Als drittes Kriterium gilt, dass die Summe der Halbwertsbreiten der einzelnen Peaks nicht die Breite des Messbereichs erreichen darf, damit ausgeschlossen werden kann, dass man mit diesen Ensembles an Peaks jegliches Spektrum hätte anfitten können. In Abbildung 3.8(d) ist an die bearbeiteten Daten (schwarz) ein Ensemble aus 16 Gauss-Peaks (die Summe aus allen einzelnen Peaks ist rot dargestellt) gefittet worden. Grün sieht man das Residuum. Dies liegt etwa bei $1/10$ des Rauschuntergrunds. Allerdings hat auch der Peak mit der geringsten Höhe selbst die Größe des Rauschuntergrunds.

3.3.3 Bestimmung der Quanteneffizienz η bei der IETS

Der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Fit der verarbeiteten Messdaten mit Gauss-förmigen Peaks liefert zusätzlich zur Anregungsenergie der inelastischen Moden auch Informationen über die Effizienz $\Delta\sigma/\sigma$ – d.h. wie viele Elektronen über einen inelastischen Kanal durch das Molekül tunneln – mit der die jeweilige Mode angeregt wird. Hierzu wird die Gauss-Verteilung nochmals genauer betrachtet.

Die normierte Gauss-Verteilung ist gegeben durch

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right). \tag{3.2}$$

Dabei ist μ der Mittelwert und σ die Standardabweichung. Für den Zusammenhang zwischen der Standardabweichung σ und der Halbwertsbreite $FWHM$ gilt:

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma \approx 2.35\cdot\sigma.$$

In der Auswertung werden keine normierten Gauss-Funktionen verwendet. Man hat also eine Funktion der Form $h\cdot\exp(-(x-x_c)^2/(2\sigma^2))$. Dabei ist x_c die Energie der Vibrationsmode. Für die eingeschlossene Fläche, die ein Maß für die Effizienz der inelastischen Anregung angibt, gilt hierbei

$$A = h\cdot\sqrt{2\pi\sigma^2} = h\cdot FWHM\cdot\sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}}. \tag{3.3}$$

Betrachtet man nun den Strom $I_{2\omega}$, den man bei der Messung mit dem Lock-In-Verstärker erhält, so hat dieser nach Gleichung (2.26) die Amplitude:

$$I_{2\omega} = \frac{\partial^2 I}{\partial V^2}\frac{V_\omega^2}{4}.$$

Da ein Lock-In-Verstärker stets den Effektivwert und nicht die Amplitude angibt betrachten wir

$$I_{2\omega,rms} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \frac{V_\omega^2}{4}.$$

Die differentielle Leitfähigkeit ist, wenn man zusätzlich den Effektivwert ($V_\omega = \sqrt{2}\, V_m$) der Modulationsspannung berücksichtigt, gegeben durch

$$\frac{\partial^2 I}{\partial V^2} = \frac{2\sqrt{2}}{V_m^2} \cdot I_{2\omega,rms}.$$

Für einen Gauss-Peak kann man die Fläche nach Gleichung (3.3) bestimmen. Nimmt man also für die Peaks in der zweiten Ableitung des Signals Gauss-Peaks an, so ergibt sich die Änderung $\Delta\sigma$ der differentiellen Leitfähigkeit durch:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(x_c) &= \int_{x_c-\delta E}^{x_c+\delta E} \frac{\partial^2 I}{\partial V^2}\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial^2 I}{\partial V^2}\right)_{max} \cdot FWHM \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}} = \\ &= \frac{I_{m,rms}}{V_m^2} \cdot FWHM \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\ln 2}} = \\ &= \frac{3.0}{V_m^2} \cdot I_{m,rms} \cdot FWHM \end{aligned} \tag{3.4}$$

Dabei ist $I_{m,rms}$ die Amplitude des Gauss-Peaks. Über Gleichung (2.41) kann man – unter Vernachlässigung der intrinsischen Breite der inelastischen Anregung – die Halbwertsbreite unter den verwendeten experimentellen Parametern bestimmen. Man erhält somit für eine Temperatur von $T = 5.3\,\mathrm{K}$ und eine Modulationsspannung von $V_m = 1\,\mathrm{mV}$ beziehungsweise $2\,\mathrm{mV}$, was eine Halbwertsbreite von $FWHM = 3.0\,\mathrm{mV}$ beziehungsweise $4.2\,\mathrm{mV}$ bedeutet, einen Umrechnungsfaktor von

$$\Delta\sigma_{1\,\mathrm{mV}} \approx 9.0\,\frac{\mathrm{pS}}{\mathrm{fA}} \cdot I_{m,rms}$$

beziehungsweise

$$\Delta\sigma_{2\,\mathrm{mV}} \approx 3.2\,\frac{\mathrm{pS}}{\mathrm{fA}} \cdot I_{m,rms}.$$

3.3.4 Statistische Signifikanz der Daten

Um auszuschließen, dass eine Messung aus statistischem Rauschen besteht, werden die Daten mit einer Zufallsverteilung verglichen. Es hat sich gezeigt, dass sich als Ausgangspunkt dafür eine Darstellung in Form eines Histogramms gut eignet. Zunächst muss man sich darüber klar werden, aus welchem statistischen Prozess ein Datensatz und das erzeugte Histogramm entsteht.

Ein ausgewerteter Datensatz besteht aus m einzelnen *Messreihen* (Ensembles). Für jedes Ensemble wird ein Fit mit k_m Gauss-Kurven durchgeführt. Daraus erhält man die Positionen x_c der einzelnen Gauss-Kurven. Füllt man diese nun in ein Histogramm mit einer Breite der Klassen (engl. *bin*) von $1\,\text{meV}$, das den energetischen Messbereich abdeckt, so erhält man n Klassen, die mit insgesamt $\sum_m k_m$ Ereignissen gefüllt sind. Man kann sich daraus eine mittlere Wahrscheinlichkeit p_m beziehungsweise p errechnen, mit der in jedem Ensemble beziehungsweise im gesamten Histogramm eine Klasse besetzt ist:

$$p_m = \frac{k_m}{n} \qquad \text{bzw.} \qquad p = \frac{\sum_m k_m}{n \cdot m}.$$

Da es für jedes Ensemble nur die Möglichkeiten *„eine Klasse ist besetzt“* oder *„eine Klasse ist unbesetzt“* mit der mittleren Wahrscheinlichkeit p oder $1-p$ gibt, handelt es sich hierbei um ein Bernoulliexperiment mit der Wahrscheinlichkeit p. Umgesetzt in die „Sprache der Statistik“ heißt dies, dass, um solch ein Histogramm zu erstellen, n Stichproben auf eine Binomialverteilung (ohne Zurücklegen) mit m Versuchen bei einer Wahrscheinlichkeit p durchgeführt werden. Jede der n Klassen kann nun q-fach (mit $q = 0 \ldots m$) besetzt sein. Die Wahrscheinlichkeit dazu ergibt sich aus der Binomialverteilung durch

$$WSK_{m,p}(q) = \binom{m}{q} p^q \cdot (1-p)^{m-q}.$$

Durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeit $WSK_{m,p}(q)$ mit der Anzahl n der Klassen erhält man die erwartete absolute Häufigkeit, den Erwartungswert $\mu_q = WSK_{m,p}(q) \cdot n$, des Zufallsexperiments. Eine typische Verteilung ist in Tabelle 3.3 für ein Histogramm mit $m = 6$, $n = 103$ und $k = 15$ gezeigt. Für diese Verteilung erhält man einen Mittelwert von $\mu = 0.87$ Ereignissen in der Klasse bei einer Standardabweichung von $\sigma = 0.86$.

Auf Basis der Messdaten und dieses Zufallsexperiments kann man einen Hypothesentest mit der Nullhypothese *„Die Messdaten entsprechen einer Binomialverteilung mit der Wahrscheinlichkeit p und der Anzahl m an Versuchen“* durchführen. Dazu verwendet man den χ^2-Test, der auf der χ^2-Verteilung basiert. Um χ^2 zu berechnen, wird für jede

Tabelle 3.3: Beispiel einer typischen Wahrscheinlichkeitsverteilung für ein Histogramm aus statistischen Daten, die mit IETS-Daten verglichen werden kann ($m = 6$, $n = 103$, $k = 15$, $p = k/n = 14.6$).

Anzahl q	Erwartungs-wert μ_q	$WSK_{m,p}(q)$ (%)
0	40	38.9
1	41	39.8
2	17	16.9
3	4	4.0
4	1	0.5
5	0	$3.5 \cdot 10^{-2}$
6	0	$1 \cdot 10^{-3}$

mögliche absolute Häufigkeit q die quadrierte Differenz zwischen dem Messergebnis C_q und dem Erwartungswert μ_q der Binomialverteilung durch den Erwartungswert μ_q der Binomialverteilung geteilt und aufsummiert. Es wird also

$$\chi^2 = \sum_{q=0}^{m} \frac{(C_q - \mu_q)^2}{\mu_q} \tag{3.5}$$

gebildet. Diese Größe ist annähernd χ^2 verteilt für eine χ^2-Verteilung mit $m - 1$ Freiheitsgraden. Aus diesem Wert kann nun ein Signifikanzniveau α bestimmt werden, mit dessen Wahrscheinlichkeit die Nullhypothese angenommen wird. Für die Gültigkeit dieses χ^2-Tests wird gefordert, dass $k = n \cdot p > 5$. Dafür können mehrere Klassen für q zusammengefasst werden, wodurch die Anzahl der Freiheitsgrade in der χ^2-Verteilung sinkt. Im Beispiel in Tabelle 3.3 wären dies die Klassen von $q = 3$ bis $q = 5$, was die Anzahl an Freiheitsgraden von 5 auf 3 reduziert. Im Experiment wird erwartet, dass die gemessene Verteilung keiner Binomialverteilung entspricht. Daher soll die Nullhypothese abgelehnt werden.

4 Messungen an $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen auf Au(111)

4.1 Einleitung und Motivation

Das $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen wird als ein Modellsystem für die Klasse der Poly- und Oligothiophene betrachtet. Thiophene sind aromatische Moleküle, die halbleitende Eigenschaften zeigen [94]. Sie werden in verschiedenen Bereichen der molekularen Elektronik eingesetzt, wie zum Beispiel als OFET [56] oder für die Photovoltaik [34, 121]. Für die Güte der Anwendungen ist das Adsorptionsverhalten ein wichtiger Faktor. Dies bezieht sich nicht nur auf die Adsorptionsgeometrie, sondern auch auf die Geometrie und energetische Position der Molekülorbitale. Beides kann man mit dem STM gut messen.

Als Substrat wurde die Au(111)-Oberfläche gewählt. Gold ist ein typisches Material, wie es für Kontaktelektroden gewählt wird. Zusätzlich wird es oft in Verbindung mit Thiolen verwendet, da die Schwefel-Gold-Bindung besonders stabil ist. Solch eine Bindung ist hier nicht zu erwarten, was an der Bindungsstruktur des Schwefels im 3T liegt.

In diesem Kapitel wird zunächst vorgestellt, wie sich das 3T in Gasphase mit theoretischen Methoden beschreiben lässt. Dazu zählen die Struktur, die Form der elektronischen Zustände und die Vibrationsmoden. Danach folgt der experimentelle Teil. Hier werden als erstes Topographiemessungen bei submonolagen Bedeckung betrachtet, die die Adsorptionsgeometrie des 3T auf der Au(111)-Oberfläche zeigen. Anschließend folgen als zweites Spektroskopiemessungen. Dabei wird die elektronische Struktur des adsorbierten 3T mit zV- und zI-Spektroskopie sowie mit dI/dV-Karten analysiert. Im dritten Teil folgen die IETS-Messungen der Vibrationsmoden des 3T, die ausführlich für verschiedene Adsorptionsplätze diskutiert werden.

4.2 Struktur und Vibrationsberechnungen des 3T

Die gezeigten Berechnungen zur atomaren und elektronischen Struktur wurden mit dem Quantenchemie Softwarepaket *Gaussian03* [40] in Kombination mit der Benutzeroberfläche *Gaussview* (Version 4.1.2) erstellt. Das Molekül wird dabei immer als isoliertes

Molekül in der Gasphase betrachtet. Es wurde per Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional *B3LYP* und dem Basisfunktionensatz *6-311g++(d,p)* gerechnet. Die Berechnungen der Vibrationsmoden mit anharmonischen Anteilen wurden von S. Chulkov und D.M. Benoit (*University of Hull, UK*) durchgeführt. Auch diese Rechnungen beziehen sich immer auf das 3T-Molekül in der Gasphase.

3T setzt sich aus drei Thiophen-Einheiten zusammen. In dem hier betrachteten Fall handelt es sich um das $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen mit der chemischen Formel $C_{12}S_3H_8$. Die Strukturformel dieses Moleküls ist in Abbildung 4.1 in einer trans-trans-Konformation gezeigt. Das heißt, dass die Schwefelatome der Thiophen-Einheiten jeweils in die entgegengesetzte Richtung zeigen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die trans-trans-Konformation betrachtet. In der Seitenansicht zeigt sich, dass das 3T in dieser Konformation nicht planar ist, sondern die beiden äußeren Ringe jeweils einen dihedralen Winkel gegen den mittleren Ring von $22°$ haben, wie auch bereits in anderen DFT-Rechnungen gezeigt wurde [101]. Das 3T hat eine Länge zwischen den Wasserstoffatomen der beiden äußeren Ringe von 1.24 nm und senkrecht dazu eine Breite von ungefähr 0.5 nm.

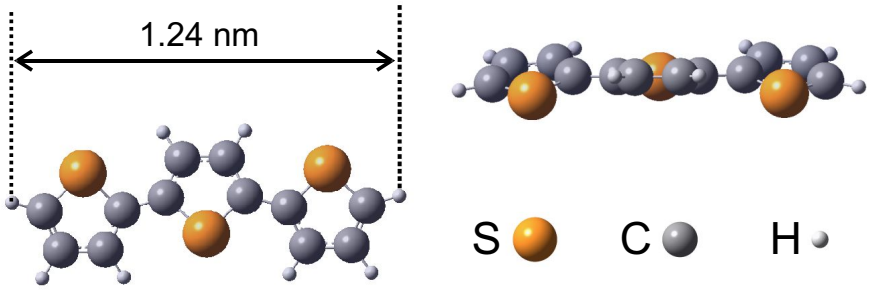
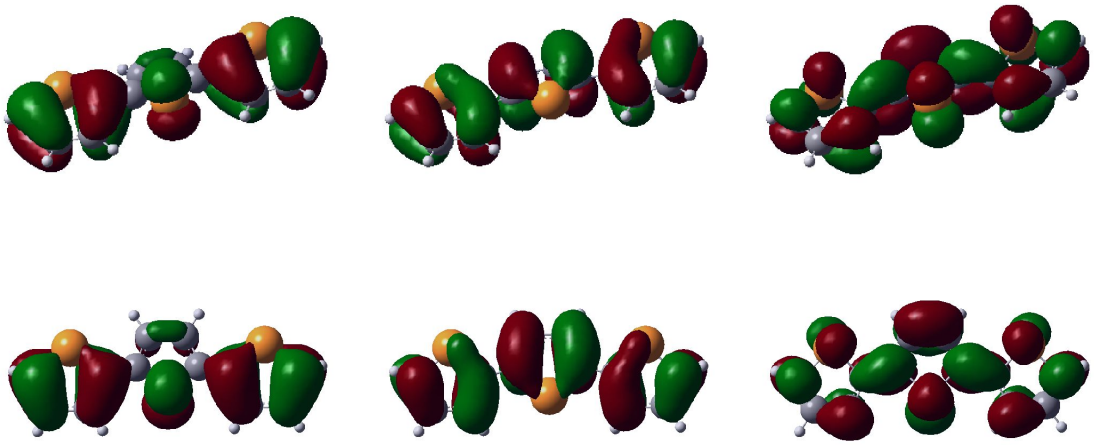


Abbildung 4.1: Die Strukturformel des $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen in einer trans-trans-Konformation. Links ist eine Aufsicht gezeigt, in der die Länge des Moleküls angegeben ist. Auf der rechten Seite sieht man die Seitenansicht, bei der man gut erkennen kann, dass die äußeren beiden Thiophenringe um $22°$ gegen den mittleren Ring gedreht sind.

In dieser Form gehört das 3T zur Symmetriegruppe $C_{2\nu}$ [152]. Es besitzt also die gleiche Symmetrie wie ein Wassermolekül. Das heißt, es hat eine zweizählige Rotationssymmetrie bezüglich einer Rotation um die Achse durch das zentrale Schwefelatom, bei dem die beiden äußeren Thiophen-Ringe aufeinander abgebildet werden. Außerdem besitzt es eine vertikale Spiegelebene. Aufgrund der Symmetrie und der Anzahl von Atomen erwartet man 63 Vibrationsmoden.

Die elektronische Struktur von 3T im relevanten Energiebereich ist in Abbildung 4.2 zusammengefasst. Dort sind das energetisch zweithöchstgelegene besetzte Orbital (HOMO-1, engl. *highest occupied molecular orbital*, Abb. 4.2(a)), das höchstgelegene besetzte Orbital (HOMO, Abb. 4.2(b)) und das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO, engl.

lowest unoccupied molecular orbital, Abb. 4.2(c)) gezeigt. Das obere Bild zeigt dabei jeweils eine Seitenansicht und das untere die Aufsicht (analog zu Abbildung 4.1). Man sieht in rot und grün jeweils die Oberfläche, innerhalb derer sich die Elektronen mit einer Wahrscheinlichkeit von 98% (IV $= 0.02$) aufhalten, wobei die unterschiedlichen Farben die zwei um $180°$ unterschiedlichen Phasen der Wellenfunktion zeigen.



(a) HOMO-1 bei -6.86 eV **(b)** HOMO bei -5.54 eV **(c)** LUMO bei -1.96 eV

Abbildung 4.2: Die elektronische Struktur von Terthiophen in der Gasphase aus der Berechnung mit *Gaussian03* (IV $= 0.02$). Unten ist jeweils die Aufsicht und oben eine Seitenansicht dargestellt.

Berechnungen der Vibrationsenergien mit nur harmonischen Anteilen können oft Unterschiede zwischen verschiedenen Adsorptions- oder Konformationsgeometrien nicht richtig beschreiben [11, 146]. Auch berücksichtigen sie nicht die Potenzialoberfläche (PES, engl. *potential energy surface*) der Moleküle, was zu einer Überschätzung der experimentell bestimmten Energien der *stretch*-Moden in DFT-Rechnungen um circa 30 meV führt.

Die Berechnungen basieren auf dem *fast vibrational self-consistent field* (fast-VSCF)-Ansatz [10, 122] und werden nur für das 3T in Gasphase gemacht. Bei diesem Ansatz wird die PES durch Vorberechnungen getestet, um herauszufinden, welche Vibrationsmoden miteinander Wechselwirken und daher starke anharmonischen Anteile zeigen. Ein anderer Ansatz wäre diese anharmonischen Anteile durch Molekulardynamik-Simulationen zu bestimmen. Es werden nur Zwei-Moden-Wechselwirkungen berücksichtigt. Für eine komplette Beschreibung müsste man bis in die Ordnung $3N_a - 6$ gehen, mit der Anzahl N_a der betrachteten Atome. In dem hier gezeigten Fall des 3T werden 632 von 1953 Zwei-Moden-Wechselwirkungen in die Berechnung der Vibrationen miteinbezogen. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten Ansatzes ist bei

Benoit *et al.* [11] im Allgemeinen und für den konkreten, hier betrachteten Fall des 3T bei Koslowski *et al.* [78] nachzulesen.

Tabelle 4.1: Energien der unterscheidbaren Vibrationsmoden bis 130 meV. Die Energie ist das arithmetischen Mittel der Modenenergien, die ungefähr oder weniger als 4 meV getrennt liegen. Die Entartung gibt die Anzahl der beteiligten Vibrationsmoden an.

Energie (meV)	3.2	7.8	18.8	25.5	29.6	42.8	54.7	60.7	66.5
Entartung	2	2	2	1	1	3	1	1	1
Energie (meV)	74.5	80.0	88.6	92.2	105.5	109.4	115.4	124.9	
Entartung	3	3	1	4	2	2	3	1	

Die Energien aller berechneten Vibrationsmoden sind im Anhang in Tabelle B.1 angegeben. Dort ist zusätzlich die Bezeichnung der Mode, die Symmetrie, die Energie bei rein harmonischer Rechnung und die Differenz zwischen der anharmonischen und der harmonischen Rechnung angegeben.

In Tabelle 4.1 sind nur die Energien der im Sinne von Kapitel 2.3.2 auf Seite 28 als entartet bezeichneten Moden bis 130 meV angegeben. Die Energie bestimmt sich jeweils aus dem arithmetischen Mittel der Energien der einzelnen Moden, die ungefähr oder weniger als 4 meV getrennt liegen. Dies entspricht in etwa der Halbwertsbreite, wie sie für die experimentellen Bedingungen mit $T = 5.3$ K und $V_m = 2$ mV erwartet wird. Mit diesen Modenenergien, die später *unterscheidbare Moden* genannt werden, werden im experimentellen Teil die Messdaten verglichen. Ferner ist in Tabelle 4.1 angegeben, wie viele einzelne Moden entartet sind.

Aus den Modenenergien der anharmonischen Rechnung kann man ein Referenzspektrum, das für die Berechnung von Abbildung 4.15 verwendet wurde, angeben. Das Referenzspektrum ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass jede Mode die gleiche Quanteneffizienz besitzt. Für die Berechnung wurde für jede Mode ein normierter Gauss-Peak mit der Halbwertsbreite 4.2 meV verwendet, was der erwarteten Halbwertsbreite in den nachfolgend besprochenen Experimenten entspricht. Die Peaks aller Moden werden nun zu einem Referenzspektrum zusammengefasst.

Zum Vergleich der gemessenen IET-Spektren im *fcc*- (Kapitel 4.5.1) und *hcp*-Bereich (Kapitel 4.5.2) der Au(111)-$(22 \times \sqrt{3})$-Rekonstruktion wurden zusätzlich zwei rein harmonische Berechnungen der Vibrationsmoden mit *Gaussian03* und den oben genannten Parametern gemacht. Der Unterschied zwischen diesen beiden Rechnungen liegt im dihedralen Winkel zwischen den Thiophen-Ringen. Einmal wurde dabei der dihedrale Winkel mit $22°$ angenommen und im zweiten Fall mit $0°$. Im zweiten Fall liegt also eine planare Anordnung des 3T vor. Die Energien der Vibrationsmoden, die auf diese Art

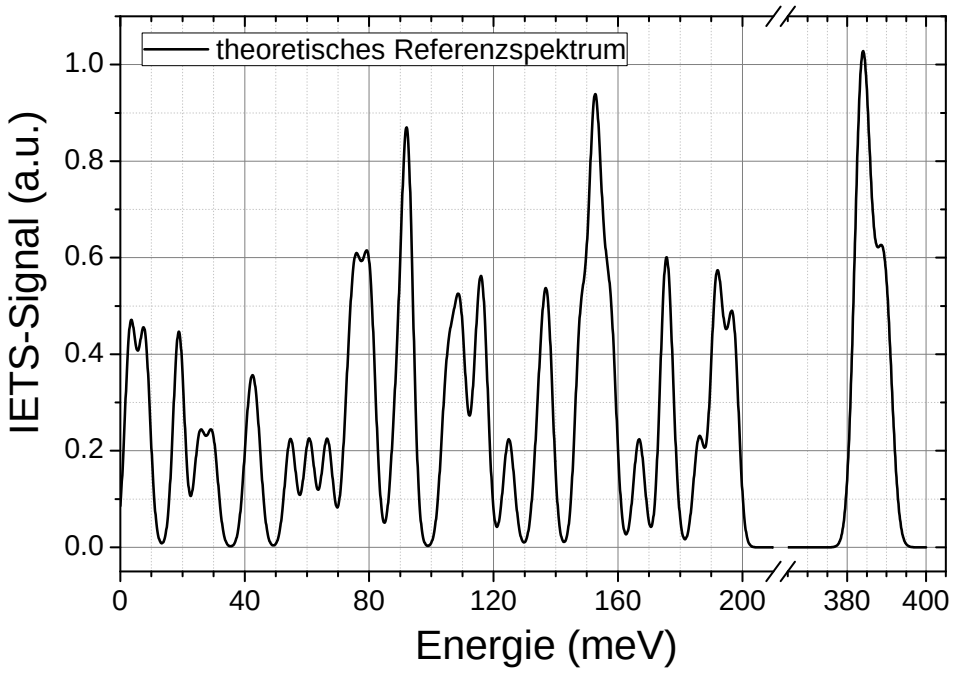


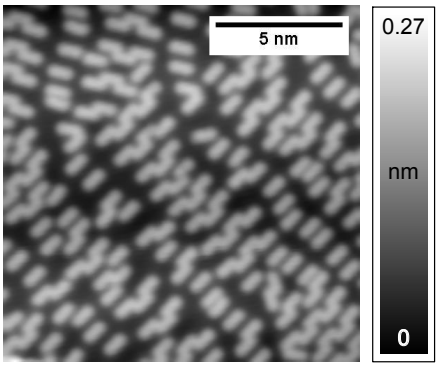
Abbildung 4.3: IET-Spektrum mit den aus der Theorie bestimmten Moden. Es resultiert aus der Summe von Gauss-Peaks mit $FWHM = 4.2$ meV bei den jeweiligen Vibrationsenergien.

berechnet wurden, sind im Anhang in Tabelle B.2 zusammen mit den Differenzen, die zwischen den Rechnungen für diese beiden Molekülkonformationen auftreten, aufgeführt.

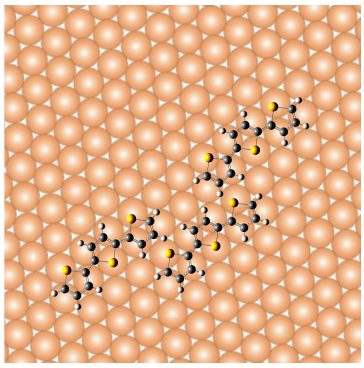
4.3 Adsorptionsgeometrie

Wie Anna Tschetschetkin gezeigt hat, ordnen sich die Terthiophenmoleküle bevorzugt in den *fcc*-Bereichen der Au(111)-Oberfläche an [80, 142]. Sie orientieren sich dabei bevorzugt senkrecht zur HB-Rekonstruktion. Möglicherweise aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung stoßen sich die Moleküle gegenseitig ab [33] und nehmen je nach Bedeckung den größtmöglichen Abstand zueinander ein.

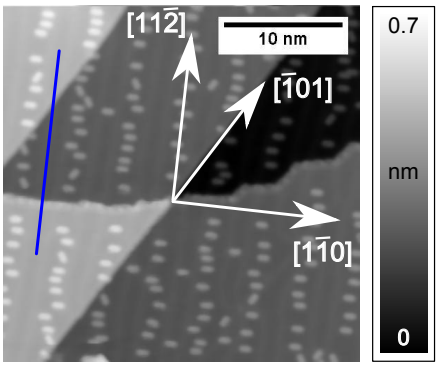
Dies erkennt man gut in den Abbildungen 4.4(a) und 4.4(c), die bei unterschiedlichen Bedeckungen (0.4 ML und 0.1 ML) aufgenommen wurden. Zunächst werden die Stufenkanten dekoriert, die als besonders reaktiv gelten oder eine günstige Wechselwirkung mit dem Dipolmoment des Terthiophen besitzen. Wie man in Abbildung 4.4(c) sieht, werden nicht alle Orientierungen der Stufenkanten besetzt. Ausgehend von der Orientierung der Solitonenwände (in $[11\bar{2}]$-Richtung) ist die diagonal verlaufende Stufenkante in $[\bar{1}01]$-Richtung und die horizontal verlaufende Stufenkante eine Kombination aus einer in $[\bar{1}01]$-Richtung und einer in $[1\bar{1}0]$-Richtung verlaufenden Stufenkante. Die horizontal verlaufende Stufenkante ist komplett dekoriert, auch in den Abschnitten, in denen sie in



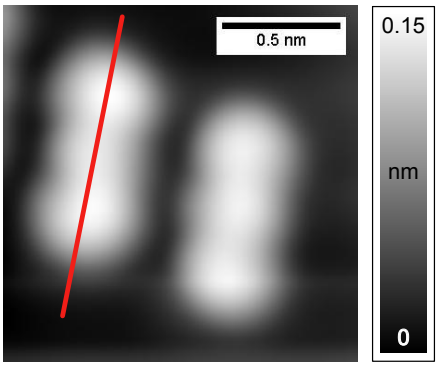
(a) Bedeckung ca. 0.4 ML oder 1 Molekül pro nm^2. ($I = 25$ pA, $V = +0.5$ V)



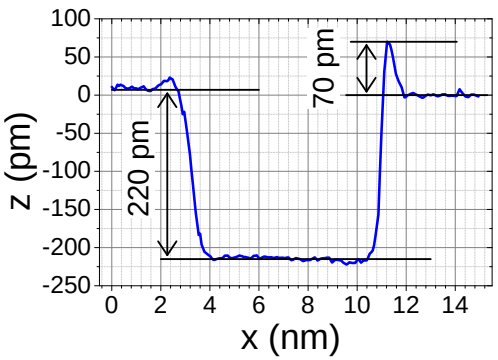
(b) Modell zur *armchair*-Struktur mit drei 3T-Molekülen aus [142]



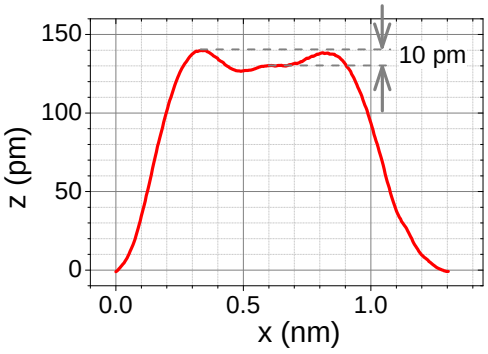
(c) Bedeckung ca. 0.1 ML oder 1 Molekül pro 4 nm^2. ($I = 25$ pA, $V = +1.0$ V)



(d) Zwei einzelne Moleküle bei einer Bedeckung von ca. 0.4 ML. ($I = 63$ pA, $V = +0.05$ V)



(e) Querschnitt aus (c) durch eine mit Terthiophen dekorierte und eine undekorierte Stufenkante



(f) Der Querschnitt aus (d) entlang des Moleküls zeigt die Aufteilung in die drei Thiophenringe

Abbildung 4.4: Analyse der Adsorptionsgeometrie von 3T auf Au(111): Topographien bei unterschiedlichen Bedeckungen in (a) und (c), die die unterschiedliche Dichte der Moleküle zeigen. (b) zeigt ein Modell zur *armchair*-Struktur, die in (a) bei hohen Bedeckungen sichtbar ist. In Abb. (e) ist ein Querschnitt aus (c) gezeigt, der die unterschiedliche Dekoration der Stufenkante zeigt. (d) zeigt eine hochauflösende Aufnahme zweier 3T-Moleküle, die eine dreigeteilte innere Struktur zeigen. Dies ist durch den Querschnitt in (f) nochmals verdeutlicht.

$[\bar{1}01]$-Richtung verläuft. Im Gegensatz dazu ist die Stufenkante, die nur in $[\bar{1}01]$-Richtung verläuft, überhaupt nicht von 3T dekoriert. Aufgrund von verschiedenen Stapelfolgen an der Oberfläche gibt es zwei nicht äquivalente Stufenkanten, die in $[\bar{1}01]$-Richtung verlaufen, was den Unterschied in der Dekoration erklären kann. Dies wurde bereits bei A. Tschetschetkin [142] beobachtet und diskutiert.

Die unterschiedliche Dekoration kann auch im Querschnitt aus Abbildung 4.4(c) (blaue Linie) beobachtet werden, der in Abbildung 4.4(e) gezeigt ist. Man sieht dies an der deutlichen Überhöhung der Stufenkante bei $x = 11$ nm um $\Delta z = 70$ pm. Diese Überhöhung ist im Vergleich zur Höhe des Moleküls (vgl. Abbildung 4.4(f)) sehr gering, was dafür spricht, dass sich die Moleküle auf der unteren Terrasse der Stufenkante befinden.

Wählt man, wie in Abbildung 4.4(a), eine sehr hohe Bedeckung, so bildet das Terthiophen in den Bereichen zwischen den Solitonenwänden eine regelmäßige Struktur. Es sitzt zum Beispiel der rechte Thiophenring des ersten 3T über(unter) dem linken des zweiten 3T und davon der rechte wieder unter(über) dem linken Thiophenring des dritten 3T usw. (vgl. Abbildung 4.4(b)). Damit entsteht eine *armchair*-artige Struktur. Im regelmäßigen Bereich der HB-Rekonstruktion, wo die Solitonenwände parallel zueinander verlaufen, ordnen sich auf diese Art nicht mehr als drei Moleküle hintereinander an. Im Bereich des *elbow* oder an Störungen der HB-Rekonstruktion können auch längere Ketten entstehen.

Betrachtet man die Topographie eines einzelnen Moleküls (Abbildung 4.4(d)), so sieht man eine deutliche Dreiteilung, was den Aufbau des Terthiophen aus drei einzelnen Thiophenringen widerspiegelt. Diese Dreiteilung zeigt auch der Querschnitt entlang der roten Linie, der in Abbildung 4.4(f) gezeigt ist. Man sieht hier, dass der mittlere Ring um circa 10 pm niedriger abgebildet wird. Bei einer Spannung von $V = +0.05$ V hat man eine scheinbare Höhe von 130 bis 140 pm. Diese Höhe variiert allerdings je nach angelegter Tunnelspannung.

Eine ausführliche Diskussion der Adsorptionsgeometrie, sowie der spannungsabhängigen Höhe, Breite und Länge des Terthiophen kann in der Dissertation von Anna Tschetschetkin [142] und bei Koslowski *et al.* [80] nachgelesen werden. Auf die scheinbare Höhe des 3T wird weiter unten nochmals eingegangen. Hier soll der Fokus im Folgenden auf die spektroskopischen Messungen gelegt werden.

4.4 Spektroskopie an 3T

4.4.1 zV-Spektroskopie

Während der Arbeit hat sich herausgestellt, dass zur Messung der elektronischen Struktur des Terthiophen die zV-Spektroskopie am Besten geeignet ist. Verwendet man die IV-Spektroskopie, so werden bei größeren Tunnelspannungen große Ströme (im nA-Bereich) durch das Molekül erreicht. Dabei verändert das 3T oft seine Struktur oder wird sogar zerstört (siehe auch A. Tschetschetkin [142]). Da aber die molekularen Resonanzen bei größeren Energien liegen, werden hier ausschließlich im zV-Modus gemessene Daten diskutiert. Der Bereich zwischen -0.3 eV und $+0.3$ eV kann dabei nicht gemessen werden. Dieser spielt aber für die Diskussion der interessanten Bereiche der elektronischen Struktur des 3T keine Rolle.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erörtert, werden die gemessenen dI/dV-Daten mit der Tunnelspannung V multipliziert. Dadurch wird der hyperbolische Hintergrund für V gegen 0 V kompensiert.

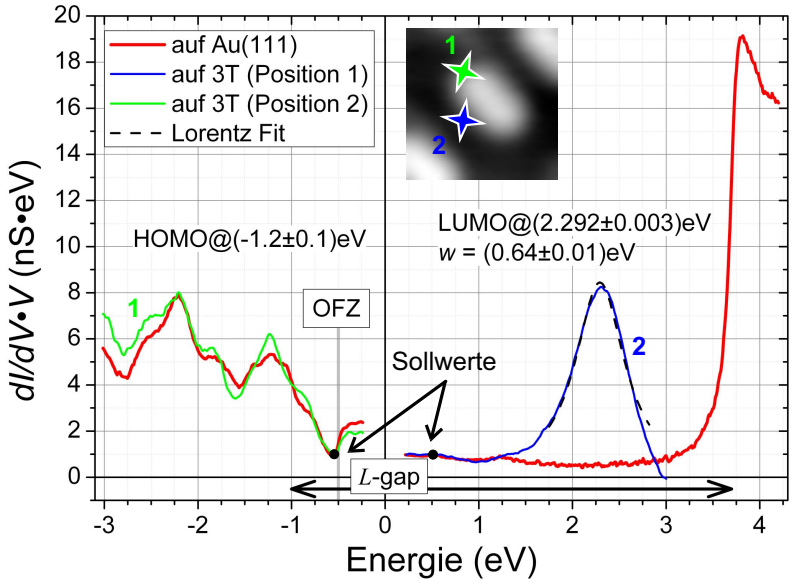


Abbildung 4.5: zV-Spektroskopie am oberen Ende (1,grün) und an der Seite (2,blau) des 3T. Dazu ist jeweils eine auf der reinen Au(111)-Oberfläche gemessene Referenz (rot) gezeigt. Die Sollwerte ($V = \pm 0.5$ eV, $I_0 = \pm 9.5$ pA) sind durch einen schwarzen Punkt markiert.

In Abbildung 4.5 ist eine typische zV-Spektroskopie mit $dI/dV \cdot V$-Daten dargestellt. Die rote Kurve dokumentiert ein in der Nähe des 3T, aber auf der reinen Au(111)-Oberfläche, aufgenommenes Referenzspektrum. Man erkennt hierin die typischen Charakteristika der Au(111)-Oberfläche. Zum Einen zeigt sich der stufenförmige OFZ bei -0.5 eV. Zum

Zweiten ist durch ein konstantes Messsignal zwischen -1.0 eV und $+3.5$ eV das L-Gap der Au(111)-Oberfläche zu erkennen. Unterhalb von -2 eV erkennt man die d-Zustände des Golds [65].

In grün und blau sind die jeweiligen Messungen bei negativer beziehungsweise positiver Energie auf dem Molekül dargestellt. Diese sind an den unterschiedlichen, im Inset gezeigten Messpunkten 1 beziehungsweise 2 aufgenommen worden, was später noch genauer begründet wird.

Die Stufe in der Leitfähigkeit zwischen den Messungen bei positiver und negativer Energie erklärt sich aus den gewählten Sollwerten ($V = \pm 0.5$ eV, $I_0 = \pm 9.5$ pA). Betrachtet man die Leitfähigkeit bei diesen Spannungen, so liegt sie auf dem gleichen Wert und die Stufe entsteht durch die Zunahme der Leitfähigkeit bei negativer Energie in Richtung 0 eV wegen des Oberflächenzustands der Au(111)-Oberfläche.

Bei positiver Energie, also den unbesetzten Zuständen der Probe, ist bis $+1.2$ eV nur ein geringer Unterschied zwischen der Messung auf Gold und der auf dem Molekül zu erkennen. Bei größerer Energie ist eine klare Resonanz auf dem Molekül sichtbar. Deren Zentrum liegt hier bei $(+2.292 \pm 0.003)$ eV. Diese Resonanz wird dem LUMO des Moleküls zugeordnet. Der Fehler entsteht aus dem Fit eines Lorentz-Peaks (in Abbildung 4.5 die schwarze, gestrichelte Kurve) an die Messkurve. Diese Peakform entspricht einem exponentiellen Zerfall des angeregten Zustands beim Tunneln des Elektrons durch das Molekül. Misst man dieses Spektrum für verschiedene Moleküle oder an verschiedenen Stellen des 3T (siehe unten), so variiert diese Energie, und man kann die Lage des LUMO an einem einzelnen Molekül mit (2.35 ± 0.10) eV festlegen. Da der Fehler des Fits so gering ist, aber die Energie des LUMO trotzdem variiert, kann darin ein Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe gesehen werden.

Aus dem Fit kann die Halbwertsbreite w und damit die Lebensdauer $\tau = \hbar/w$ des Elektrons im LUMO bestimmt werden. Die Halbwertsbreite ergibt sich zu $w = (0.64 \pm 0.01)$ eV. Dies entspricht einer Lebensdauer von $\tau = (1.03 \pm 0.02)$ fs. Überhalb des LUMO sinkt die Leitfähigkeit auf dem Molekül wieder unter die der reinen Goldoberfläche. Dies ist zum Teil auf die Methode der zV-Spektroskopie zurückzuführen und kann folgendermaßen erklärt werden: Die Sollwerte werden bei kleinen Spannungen ($V = 0.5$ eV, $I_0 = 9.5$ pA) eingestellt. Da bei kleinen Spannungen keine molekularen Zustände zum Strom beitragen, ist hier die Leitfähigkeit auf dem Molekül und auf Gold gleich. Bei der molekularen Resonanz steigt die Leitfähigkeit auf dem Molekül deutlich an. Um den Tunnelstrom weiterhin konstant zu halten, wird die Spitze rasch von der Probe entfernt. Ist man nun energetisch oberhalb des LUMO, so ist zum einen die Spitze auf dem Molekül deutlich weiter entfernt von der Probe als auf dem Gold. Zum anderen tragen die

Molekülzustände nicht mehr wesentlich zur Leitfähigkeit bei. Damit kann die Leitfähigkeit auf dem 3T sogar unter die auf der Au(111)-Oberfläche fallen.

Bei negativer Energie sind die Unterschiede zwischen den beiden Messungen auf dem Molekül und auf dem Gold bei Weitem nicht so groß wie bei positiver Energie. Zum Beispiel zeigen beide Messungen deutlich den Oberflächenzustand bei -0.5 eV. Bei -1.2 eV zeigt sich auf dem Molekül eine schwache Resonanz. Diese wird dem HOMO des Moleküls zugeordnet. Das HOMO wird ähnlich dem LUMO bei betragsmäßig größeren Energien von einer geringeren Leitfähigkeit als auf dem Gold gefolgt. Das Maximum bei -2.2 eV wird den d-Zuständen des Golds zugeschrieben, da es in beiden Messungen in gleicher Ausprägung auftritt. Bei niedrigeren Energien ist die Leitfähigkeit auf dem Molekül wieder größer, weshalb in diesem Bereich das HOMO-1 erwartet wird.

Damit erhält man ein HOMO-LUMO-Gap von ungefähr 3.55 eV. Vergleicht man dies mit den Berechnungen aus *Gaussian03*, wo das HOMO-LUMO-Gap 3.58 eV beträgt, findet man eine sehr gute Übereinstimmung. Im Vergleich zu DFT-Berechnungen und UV/Vis-Messungen (UV und sichtbares Licht, engl. *visible*) von Casado *et al.* [21] ist kein Unterschied festzustellen. Sie geben das HOMO-LUMO-Gap aus der Rechnung mit 3.5 eV und aus ihren Messungen mit 3.47 eV an. Mit derselben experimentellen Messmethode erhalten Alaverdyan *et al.*, eine Energielücke von 3.49 eV von 3T auf Silber-Nanopartikeln. Das Ergebnis ist also in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

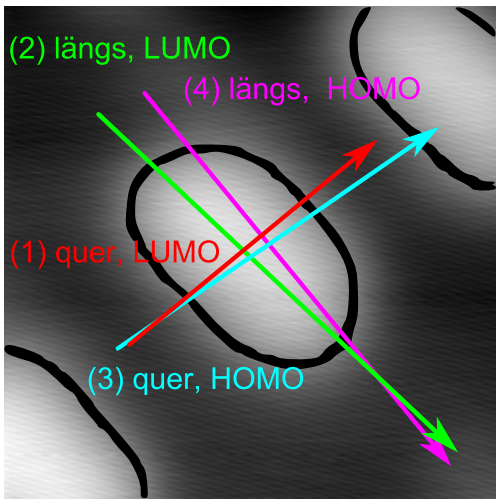
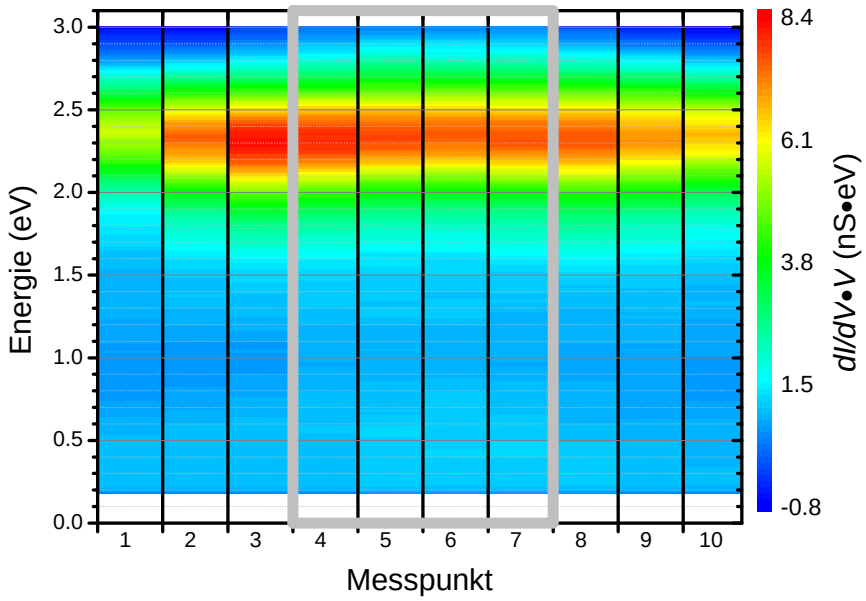


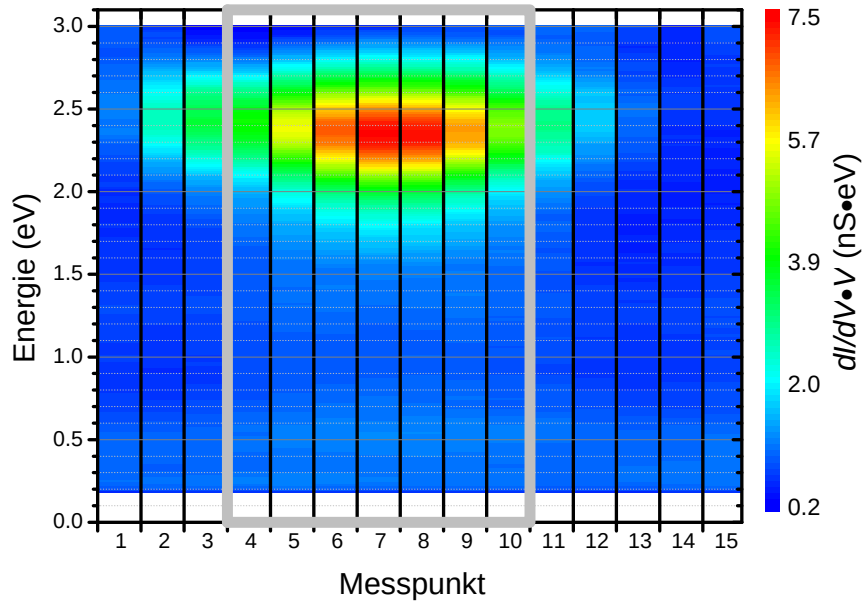
Abbildung 4.6: Messpositionen zu den Spektren in den Abbildung 4.7 und 4.9. (2×2 nm,$V = +1$ V, $I = 10$ pA).

Um einen besseren Überblick über die räumliche Verteilung der elektronischen Struktur des 3T zu bekommen, wurden entlang einer Linie über dem Molekül mehrere Spektren gemessen. Dafür wurden bei positiver bzw. negativer Energie jeweils eine Linie längs (von oben links nach unten rechts in Abbildung 4.6) und eine Linie quer (von unten links nach oben rechts) über dem Molekül gemessen. In einer Linie wurden dabei 10 (für Linie (1)) beziehungsweise 15 (für die Linien (2), (3), (4)) einzelne Spektren gemessen. Diese Messungen sind in Abbildung 4.7 für positive und 4.9 für negative Energie zusammengefasst.

Abbildung 4.7 zeigt die entlang der Linien (1) und (2) aus Abbildung 4.6 gemessenen $dI/dV \cdot V$-Daten in 4.7(a) beziehungsweise 4.7(b). Die Farbskala gibt den $dI/dV \cdot V$-Wert



(a) 10 Spektren im positiven Energiebereich, die entlang einer 1.3 nm langen Linie im Abstand von 0.14 nm quer über das Molekül aufgenommen wurden

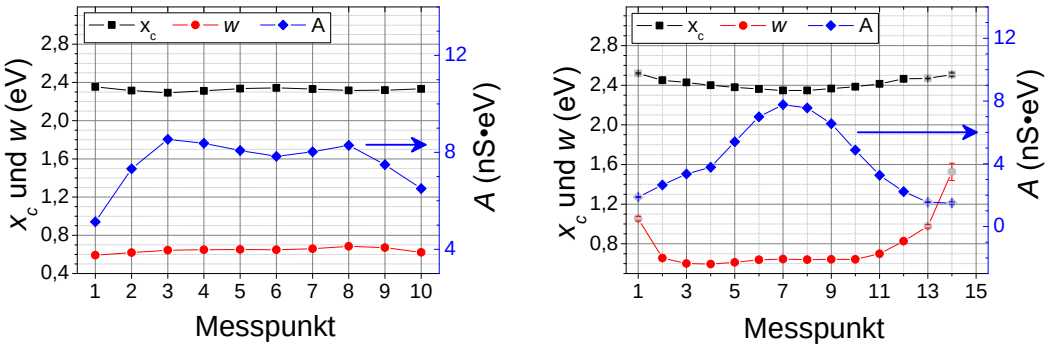


(b) 15 Spektren im positiven Energiebereich, die entlang einer 2.0 nm langen Linie im Abstand von 0.14 nm längs des Moleküls aufgenommen wurden

Abbildung 4.7: zV-Spektroskopie entlang zweier Linien über dem 3T bei positiven Energien. Das graue Rechteck umrandet diejenigen Messungen, die innerhalb des topographischen Umrisses (Abb. 4.6) des 3T gemacht wurden.

an. Entlang der horizontalen Achse ist der Messpunkt aufgetragen, der die Position über dem Molekül festlegt. Entlang der vertikalen Achse ist die Energie aufgetragen. Das graue Rechteck markiert die Messungen, die auf dem 3T stattfanden. Um diese zu bestimmen, wurde die Messposition mit Umriss der Topographie des 3T verglichen. Der Umriss ist in Abbildung 4.6 als schwarze Linie eingezeichnet. Die auffälligste Struktur des $zV \cdot V$-Diagramms ist das starke, rote Maximum, das aufgrund der Energie und der Messpositionen dem LUMO zugeordnet wird. Vor allem in Abbildung 4.7(a) wird deutlich, dass das LUMO eindeutig auch außerhalb des topographischen Abbildes des Moleküls messbar ist. Auf dem Molekül nimmt die Amplitude des LUMO-Peaks sogar ab. Zusätzlich erkennt man eine aufgrund der symmetrischen Topographie des 3T unerwartete Asymmetrie zwischen den Messpunkten 3 und 8.

Diese Asymmetrie kann genauer analysiert werden, wenn man, wie am einzelnen Spektrum in Abbildung 4.5 beispielhaft durchgeführt, alle Spektren jeweils mit einer Lorentz-Kurve annähert. Dieser Fit enthält einen Offset y_0, der für alle Fits mit $y_0 = 0$ festgesetzt wurde. Die Ergebnisse dieses Fits sind in der Abbildung 4.8 für das Quer- (a) und das Längsprofil (b) zusammengefasst. Gegen die linke Achse ist dabei das Peak-Zentrum x_c und die Halbwertsbreite w des Peaks abgetragen, gegen die rechte Achse die Amplitude A des Peaks. Die Fehler des Fits sind so gering, dass sie hinter den Symbolen nicht sichtbar sind, und liegen bei etwa ein Promille des Messwerts.



(a) Fitparameter des Querprofils

(b) Fitparameter des Längsprofils

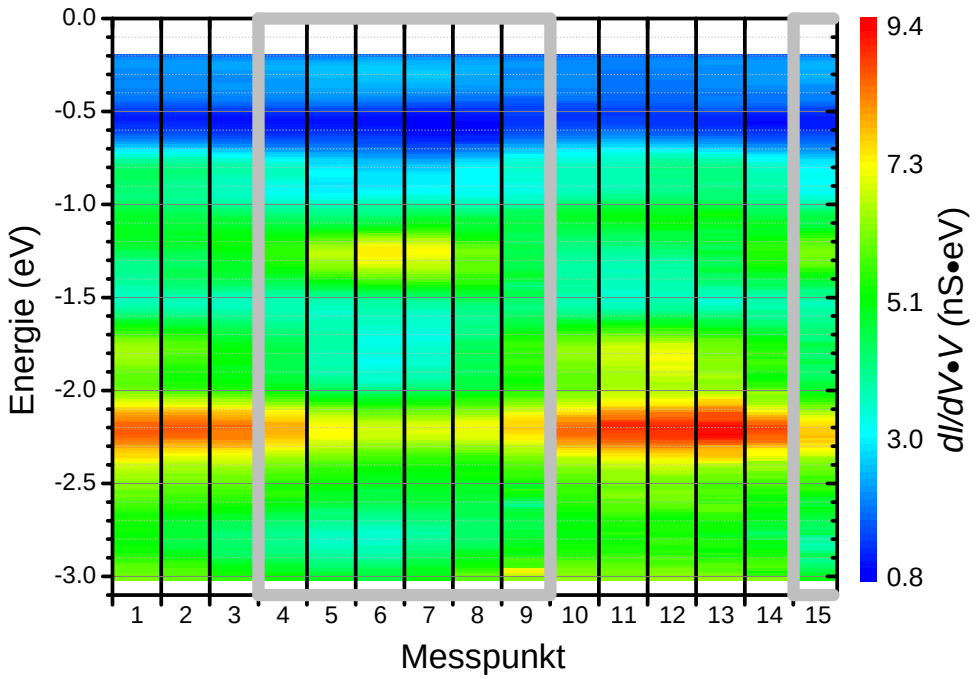
Abbildung 4.8: Fitparameter des Lorentz-Fits der zV-Spektren aus Abbildung 4.7. (a) zeigt die Parameter des Querprofils und (b) des Längsprofils. Aus dem Fit wurde das Zentrum x_c, die Halbwertsbreite w und die Amplitude A des Peaks bestimmt. Die Fehler des Fits sind so gering, dass sie hinter den Symbolen nicht sichtbar sind.

Im Querschnitt 4.8(a) zeigt sich in der Amplitude nochmals deutlich die Zweiteilung mit den zwei Maxima in den Messpunkten 3 und 8, die jeweils außerhalb des topographischen Umrisses liegen. Das Maximum in Messpunkt 3 ist etwas größer als das in Messpunkt 8, wie man bereits in Abbildung 4.7(a) erkennen konnte. In den Endpunkten der Linie (Messpunkt 1 und 10) fällt die Amplitude bereits deutlich ab. Das Peak-Zentrum und die

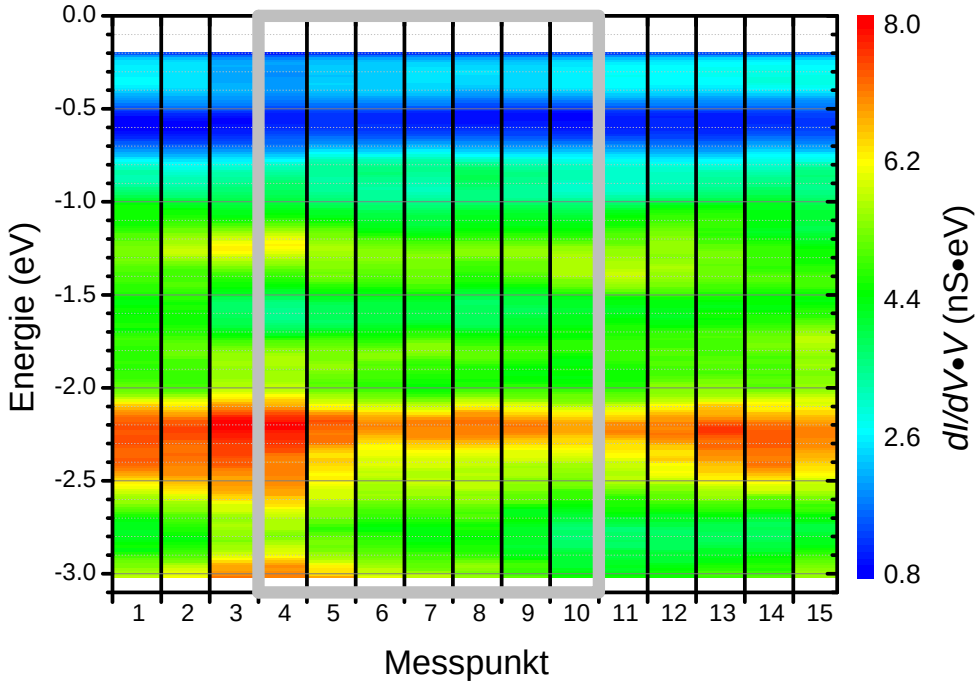
Halbwertsbreite sind hingegen fast konstant und liegen im Mittel bei $x_c = (2.32 \pm 0.02)$ eV beziehungsweise $w = (0.64 \pm 0.03)$ eV oder bei $\tau = (1.03 \pm 0.05)$ fs für die Lebensdauer der Elektronen im LUMO.
Man kann eine schwache Korrelation zwischen der Amplitude A, x_c und w erkennen. Bei großen Amplituden sinkt das Peak-Zentrum x_c etwas ab und die Halbwertsbreite w steigt leicht an. Die Veränderungen in der Energie des Peak-Zentrum sind größer als der Fehler der Messung. Die Verschiebung des Peak-Zentrums ist deutlich sichtbar, wenn man die einzelnen Messungen, dargestellt wie Abbildung 4.5, im direkten Vergleich betrachtet. Dabei erkennt man, dass durch den Lorentz-Fit das Maximum in der Messung gut abgebildet wird. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Variation in der Energie des LUMO auf ein Artefakt des Fits zurückzuführen ist. Dies ist ein Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Feld der Spitze und dem LUMO des 3T, einem spitzeninduzierten Stark-Effekt. Ein spitzeninduzierter Stark-Effekt konnte in der Arbeitsgruppe von R. Berndt am OFZ von Ag(111) und Cu(111) durch die Variation des Tunnelstroms und damit des angelegten elektrischen Felds gezeigt werden [83, 90].

Im Längsschnitt (b) ist nur ein einzelnes Maximum der Amplitude (Messpunkt 7) zu erkennen. Dort ist die Amplitude genauso groß wie im lokalen Minimum des Querprofils (a) (Messpunkt 6). Dieser Messpunkt entspricht dem Kreuzungspunkt der Messungen auf dem 3T. Die Amplitude fällt bereits innerhalb der topographischen Grenze (Messpunkte 4 bis 10) stark ab. Außerhalb ist nahezu kein Peak mehr zu erkennen, weshalb die Daten des Fits hier nicht zuverlässig sind (Messpunkte 1,13,14) beziehungsweise im Messpunkt 15 der Fit nicht zu einem konvergierenden Ergebnis führt. Betrachtet man den mittleren Bereich der Messung (Messpunkte 2 bis 12), erkennt man denselben Zusammenhang zwischen der Amplitude und dem Peak-Zentrum beziehungsweise zwischen der Amplitude der Halbwertsbreite wie beim Querprofil. Die Amplitude und auch das Peak-Zentrum zeigen wiederum im Wesentlichen ein konstantes Verhalten mit $x_c = (2.39 \pm 0.04)$ eV beziehungsweise $w = (0.65 \pm 0.06)$ eV ($\tau = (1.0 \pm 0.1)$ fs).

Die Einzelspektren zu den Linien, die im positiven Energiebereich gemessen wurden ((3) und (4) in Abbildung 4.6), sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Hier ist die Situation nicht so eindeutig wie im positiven Energiebereich. Zum einen ist hier die elektronische Struktur von Gold wesentlich komplexer und zum Zweiten sind die besetzten Zustände der Probe, wie in Kapitel 2.1.3 erklärt, schwieriger zu detektieren. In der Messung quer über das Molekül (Abb. 4.9(a)) sind zunächst die zwei Maxima in Messung 1 und 13 bei etwa -2.2 eV auffällig. Diese werden den d-Zuständen des Golds zugeordnet. Auf dem Molekül (4 bis 9) ist bei dieser Energie das Maximum nicht so ausgeprägt, was im Maximum bei (-1.25 ± 0.15) eV begründet liegt. Dieses Maximum wird dem HOMO zugeordnet. Ähnlich wie bereits bei positiven Energien diskutiert, dämpft ein solcher molekularer Zustand die Zustände des Substrats bei betragsmäßig höher liegenden Energien. Insgesamt scheint



(a) 15 Spektren im negativen Energiebereich, die entlang einer 1.6 nm langen Linie im Abstand von 0.11 nm quer über das Molekül aufgenommen wurden



(b) 15 Spektren im negativen Energiebereich, die entlang einer 2.0 nm langen Linie im Abstand von 0.11 nm längs des Moleküls aufgenommen wurden

Abbildung 4.9: zV-Spektroskopie entlang zweier Linien über das 3T bei negativen Energien. Das graue Rechteck umrandet diejenigen Messungen, die innerhalb des topographischen Umrisses (Abb. 4.6) des 3T gemacht wurden.

es, dass sich die Spektren ab Messpunkt 12 wiederholen. Dies liegt an der regelmäßigen Anordnung der Moleküle im *hcp*-Bereich. Daher wird entlang der gewählten Linie bei Messpunkt 15 bereits wieder auf einem Molekül gemessen.

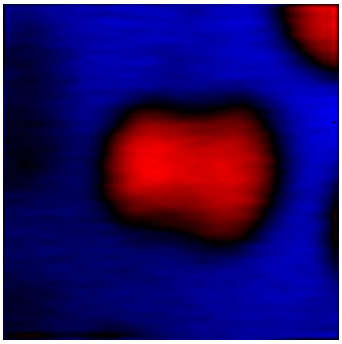
In der Messung längs des Moleküls (Abb. 4.9(b)) lässt sich diese Periodizität nicht erkennen. Hier reicht die Messung nur bis an die Solitonenwand der HB, weshalb auch keine Periodizität zu erwarten ist. Die Spektren zeigen, wie oben, ein ausgeprägtes Maximum bei etwa -2.2 eV. Dies wird wieder auf die d-Zustände des Golds zurückgeführt. Zwei schwache Maxima zeigen sich in den Messungen 3/4 und 10/11 zwischen -1.2 und -1.4 eV. Diese liegen jeweils an den Enden des Moleküls und werden dem HOMO zugeordnet. Bei Energien unter -2.9 eV tritt in den Messungen 2 bis 5 noch ein weiteres Maximum auf. Dies ist ein Hinweis auf das HOMO-1. Alle drei diskutierten Strukturen zeigen, wie im Fall der positiven Energien, eine leichte Asymmetrie, deren Ursprung aber nicht geklärt werden konnte.

Zusammenfassend ordnen wir den gemessenen Energien das LUMO bei (2.35 ± 0.1) eV, das HOMO bei (-1.25 ± 0.15) eV und das HOMO-1 bei (-2.9 ± 0.15) eV zu. Damit ergibt sich eine HOMO-LUMO-Energielücke von 3.6 eV, was mit Berechnungen und UV/Vis-Messungen übereinstimmt [21]. Es kann hier nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Gold und dem 3T vorliegen, da die Berechnungen nur für Gasphasenmoleküle durchgeführt wurden und somit nicht die Adsorption des Moleküls berücksichtigen. Die schwache Wechselwirkung konnte in einer theoretischen Studie zur Adsorption von Polythiophen auf verschieden Metalloberflächen gezeigt werden [31].

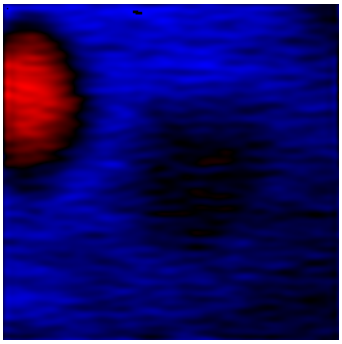
4.4.2 dI/dV-Karten

Nachdem die energetische Position von HOMO-1, HOMO und LUMO durch die ausführliche Analyse der zV-Spektroskopie bestimmt wurde, kann deren geometrische Form über sogenannte dI/dV-Karten gemessen werden. Bei dI/dV-Karten wird parallel zur Messung der Topographie auch die Leitfähigkeit aufgezeichnet. Damit erhält man ein Abbild der elektronischen Struktur bei der verwendeten Tunnelspannung. Eine Serie von dI/dV-Karten eines 3T-Moleküls im *hcp*-Bereich der HB bei ausgewählten Spannungen ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die vollständige Serie ist im Anhang in Abbildung A.1 abgebildet. Eine Topographie des Moleküls bei $V = -1.2$ eV zeigt Abbildung 4.10(i).

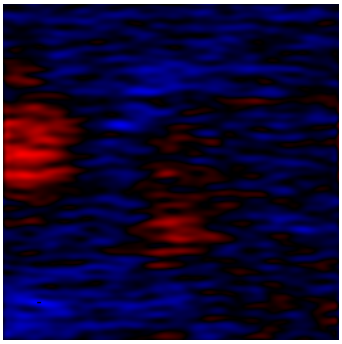
Die dI/dV-Karte 4.10(a) zeigt die Struktur des LUMO bei 2.2 eV. Es hat eine schmetterlingsartige Form, wobei die beiden Flügel nicht symmetrisch sind. Der rechte Flügel ist größer in seiner Ausdehnung, hat aber das kleinere Maximum. Hier bestätigt sich der Plot 4.8(a), auch wenn dort die Unterschiede in der Halbwertsbreite sehr gering sind. Im Vergleich zur berechneten Struktur (j) sieht man deutliche Unterschiede, vor



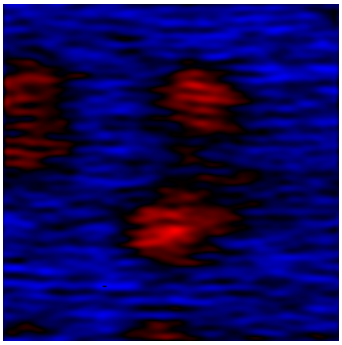
(a) $V = 2.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 37.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=140 pS



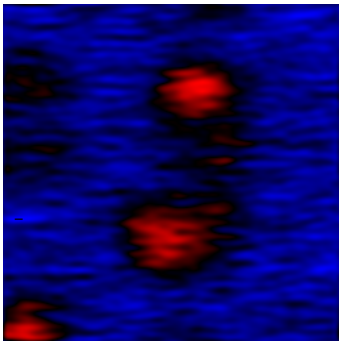
(b) $V = 1.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 41.1\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=56.1 pS



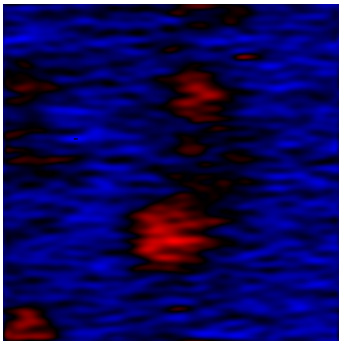
(c) $V = -0.5\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.9\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.1 pS



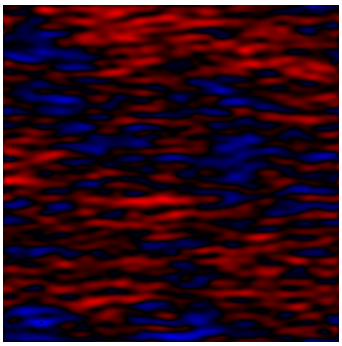
(d) $V = -1.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 56.2\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=30.3 pS



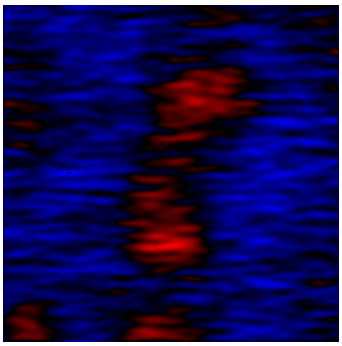
(e) $V = -1.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.0\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=35.5 pS



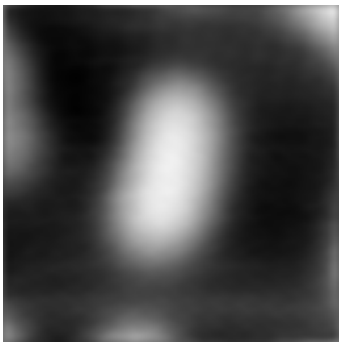
(f) $V = -1.3\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.0\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.2 pS



(g) $V = -2.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 61.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=19.6 pS



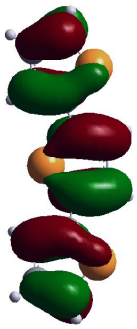
(h) $V = -2.85\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 33.1\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=30.2 pS



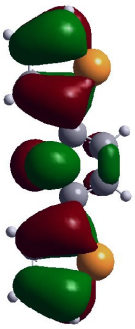
(i) Topographie des 3T bei $V = -1.2\,\text{eV}$



(j) LUMO



(k) HOMO



(l) HOMO-1

Abbildung 4.10: dI/dV-Karten bei verschiedenen Spannungen V bei einem Tunnelstrom von $I_0 = 40\,\text{pA}$. (a) ist nahe der Energie des LUMO, (d)-(f) sind nahe der Energie des HOMO und (h) nahe der Energie des HOMO-1 aufgenommen. $\bar{\sigma}$ ist der 2D-Mittelwert der Leitfähigkeit und $\Delta\sigma$ die Leitfähigkeitsvariation. Die Elektronendichteverteilungen aus Berechnungen sind in (j) bis (l) gezeigt.

allem weil die Ausdehnung des LUMO entlang der Längsachse des 3T wesentlich kürzer ist. Die geringe Abweichung der Struktur von der Achsensymmetrie längs des 3T ist hingegen in der Theorie ebenfalls sichtbar. In der theoretischen Struktur ist auf der Seite der C-Atome des mittleren Thiophenrings (hier: rechts) eine größere Ausdehnung des LUMO zu sehen, was einen ersten Hinweis auf die Orientierung des 3T gibt. Da die Intensitätsmaxima des LUMO an der linken und rechten Flanke des 3T liegen, wurde die Messung zur Bestimmung des LUMO in Abbildung 4.5 an der Flanke des 3T gemacht. Eine Messung an einem der beiden Enden des LUMO hätte zu keinem Ergebnis geführt (vgl. Abb. 4.7(b)).

Die folgenden beiden Abbildungen 4.10(b) und 4.10(c) sind energetisch zwischen den beiden molekularen Resonanzen LUMO und HOMO aufgenommen. In beiden Fällen kann keine Struktur des 3T erkannt werden.

Die dI/dV-Karten 4.10(d) bis 4.10(f) sind ungefähr bei der Energie des HOMO gemessen worden. In allen drei Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass eine erhöhte Leitfähigkeit vor allem an den Enden des Moleküls vorliegt. Deshalb wurde das Spektrum im negativen Energiebereich von Abbildung 4.5 am oberen Ende des 3T gemessen. In (e) besteht eine Verbindung zwischen den beiden Maxima entlang der rechten Seite des 3T. Vergleicht man dies mit der theoretischen Struktur des HOMO (k), so gibt dies wiederum den Hinweis, dass die C-Atome des zentralen Thiophenrings auf der rechten Seite liegen. Dort ist in der Berechnung eine deutlich erhöhte Elektronendichte im Vergleich zum Schwefelatom auf der anderen Seite festzustellen.

Abbildung 4.10(g) ist wiederum zwischen den Energien des HOMO und des HOMO-1 gemessen. Hier zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung der Leitfähigkeit über die gesamte Aufnahme und man kann keine molekularen Strukturen erkennen.

Die Messung zu Abbildung 4.10(h) wurde bei $-2.85\,\mathrm{eV}$ aufgenommen, was in etwa der Energie entspricht, bei der das HOMO-1 erwartet wird. Die beobachtete Form ist ähnlich der des HOMO. Der Unterschied liegt darin, dass die Brücke, die die beiden Maxima an den Enden des Moleküls verbindet, hier entlang der linken Seite des Moleküls verläuft. Dies entspricht dem theoretischen Bild (l), bei dem die Elektronendichte am Schwefelatom des zentralen Thiophenrings höher ist als an den Kohlenstoffatomen.

Insgesamt bestätigt sich das Bild, dass das HOMO-LUMO-Gap circa $3.6\,\mathrm{eV}$ beträgt. Mit der Messung des HOMO-1 bei $-2.9\,\mathrm{eV}$ kann man die Lücke zwischen HOMO und HOMO-1 mit $1.65\,\mathrm{eV}$ angeben. Dies ist deutlich größer als $1.3\,\mathrm{eV}$, was Berechnungen mit *Gaussian03* ergeben und Casado *et al.* [21] angeben. Das energetische Absinken des HOMO-1 gegenüber der Gasphase kann ein Hinweis darauf sein, dass vor allem das HOMO-1 zur Bindung des 3T auf die Au(111)-Oberfläche beiträgt.

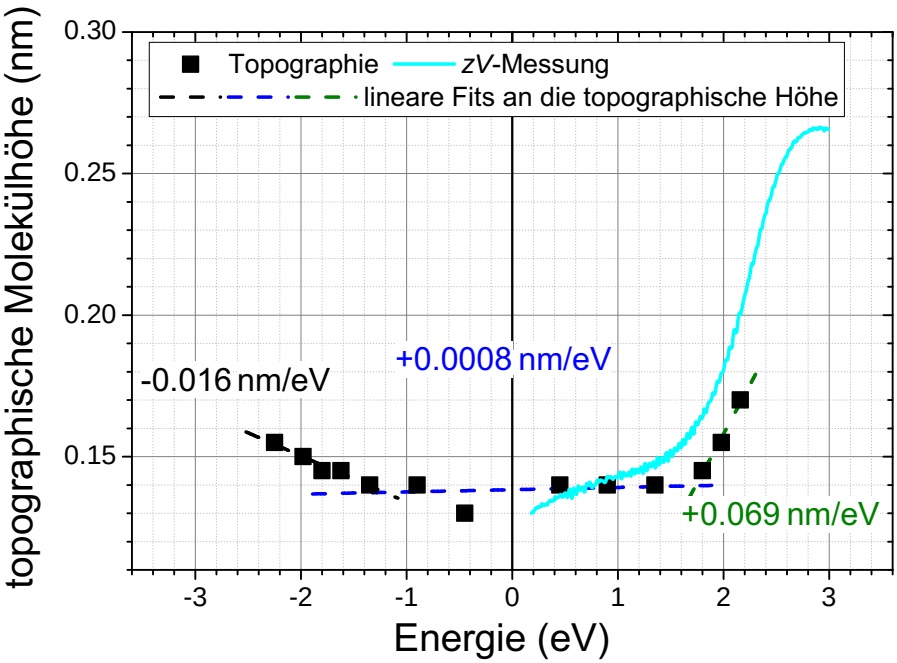
Das Goldsubstrat scheint keinen starken Einfluss auf die energetische Lage von HOMO und LUMO zu haben. Allerdings zeigen sich in der Form der Orbitale durchaus Abweichungen. Das zeigt sich insbesondere daran, dass das LUMO nicht an den Enden des Moleküls detektiert werden kann und das HOMO fast ausschließlich an den Enden zu sehen ist.

4.4.3 Differentielle Barriere $\hat{\Phi}$

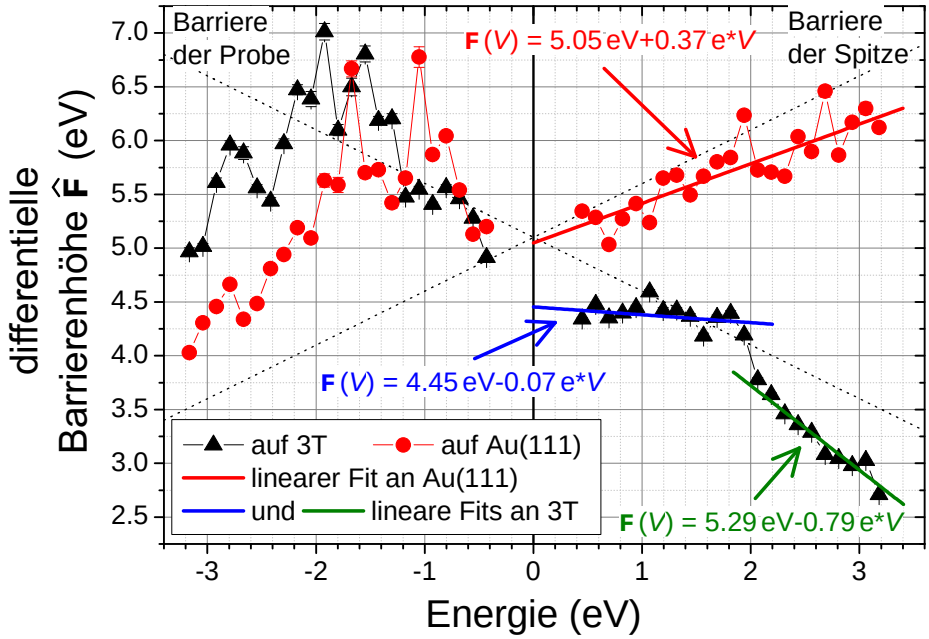
In Abbildung 4.11 ist die spannungsabhängige, scheinbare Höhe (a) und die differentielle Barrierenhöhe $\hat{\Phi}$ (b) des 3T gezeigt. Durch die gemessene differentielle Barriere kann die Höhe des Moleküls, wie sie mit dem STM gemessen wird, ausführlicher diskutiert und erklärt werden.

Die scheinbare Höhe des 3T wurde bereits von Anna Tschetschetkin aus Topographien bei verschiedenen Spannungen bestimmt [142] (nachfolgend und in Abbildung 4.11(a) als Topographie bezeichnet). Dabei wurde in verschiedenen Topographien jeweils ein Quer- und ein Längsschnitt über das 3T betrachtet und daraus die scheinbare Höhe des Moleküls über der Au(111)-Oberfläche bestimmt. In Abbildung 4.11(a) ist zusätzlich die scheinbare Höhe des 3T, wie man sie aus der zV-Spektroskopie bestimmen kann, dargestellt (nachfolgend und in Abbildung 4.11(a) als zV-Messung bezeichnet). Dafür muss zum einen auf dem Molekül und zum anderen auf der reinen Au-Oberfläche eine zV-Spektroskopie mit den gleichen Sollwerten durchgeführt werden. Aus der Differenz resultiert die relative scheinbare Höhe Δz des 3T. Um die absolute scheinbare Höhe z zu bestimmen, muss zusätzlich eine Topographie bei den verwendeten Sollwerten für I_0 und V gemessen werden, die beide Positionen der zV-Spektroskopie enthält. Daraus kann man den Offset z_0 zwischen den beiden Spektroskopien bestimmen und damit z aus $z_0 + \Delta z$ errechnen. Durch diese Prozedur und die Fehler der Einzelmessungen erhält man einen Messfehler in der Molekülhöhe von ± 0.05 nm.

Analysiert man die Höhe des 3T aus den Topographien, so ist diese bei kleinen Energien $|E| < 1.2$ eV nahezu konstant bei 0.14 nm relativ zur Au(111)-Oberfläche. Für $E < -1.3$ eV nimmt die Höhe mit kleiner werdender Energie um 0.016 nm/eV zu. Im positiven Energiebereich ist der Anstieg für $E > 1.6$ eV wesentlich stärker und liegt bei 0.069 nm/eV. Auf beiden Seiten kann der Anstieg damit begründet werden, dass ab diesen Energien Molekülzustände zum Tunnelstrom beitragen, wie auch die vorhergehenden STS-Messungen gezeigt haben. Extrapoliert man die Höhe bei positiver Energie bis zur Energie des LUMO bei 2.35 eV, so hat das 3T dort eine Höhe von 0.181 nm.
Vergleicht man die Höhe aus den Topographien mit der aus der zV-Messung, so kann man drei verschiedene Bereiche feststellen. Bei kleinen Energien $E < 1.6$ eV steigt die



(a) Spannungsabhängige, scheinbare Höhe von 3T bestimmt aus Topographien (schwarze Quadrate, aus [142]) und zV-Spektroskopie (cyan-blaue Kurve)



(b) Differentielle Barrierenhöhe $\hat{\Phi}$ auf 3T und Au(111)

Abbildung 4.11: (a) Spannungsabhängige Höhe des 3T. Für die Steigungen in den linearen Fits an die topographische Höhe gilt: (-0.016 ± 0.002) nm/eV (schwarz), (0.0008 ± 0.002) nm/eV (blau) und (0.069 ± 0.008) nm/eV (grün). (b) Aus der zI-Spektroskopie berechnete, differentielle Barrierenhöhe gemessen auf Au(111) (rote Kreise) und in der Mitte eines 3T-Moleküls (schwarze Dreiecke). Die linearen Fits (grün und blau) zeigen die Abnahme der Barriere auf dem Molekül in den unbesetzten Zuständen. Auf Gold nimmt die Barriere dagegen zu. Für die Fits gilt jeweils: $\hat{\Phi} = (5.05 \pm 0.01)\,\text{eV} + (0.37 \pm 0.01) \cdot E$ auf Gold (rot), $\hat{\Phi} = (4.45 \pm 0.1)\,\text{eV} - (0.07 \pm 0.01) \cdot E$ auf 3T (blau) und $\hat{\Phi} = (5.29 \pm 0.03)\,\text{eV} - (0.79 \pm 0.01) \cdot E$ auf 3T (grün). Die beiden gestrichelten schwarzen Linien geben jeweils $5.1\,\text{eV} \pm E/2$ an.

Höhe im Gegensatz zur anderen Messung linear an. Die Höhe liegt aber im Rahmen des Fehlers im gleichen Bereich. Für $1.6\,\text{eV} < E < 2.2\,\text{eV}$ stimmen die Steigungen in der Höhe gut überein und die Messungen verlaufen fast parallel. Oberhalb von $2.2\,\text{eV}$ steigt die Höhe stärker an als die angenommene lineare Näherung für die Topographien und man erreicht bei der Energie des LUMO eine scheinbare Höhe von $0.23\,\text{nm}$ und bei knapp $3\,\text{eV}$ ein lokales Maximum bei einer Höhe von $0.265\,\text{nm}$.

Beide Messungen ergeben eine scheinbare Höhe bei der Energie des LUMO, die deutlich kleiner ist als $(0.315 \pm 0.005)\,\text{nm}$, das bei NIXSW-Messungen (engl. *normal incident x-ray standing wave*) von Quarterthiophen (4T) auf Ag(111) bestimmt wurde [67]. Zudem besteht die Frage, warum bei betragsmäßig kleinen Energien die Höhe so gering ist und was mit dem STM abgebildet wird, nachdem dort keine Molekülzustände vorliegen, wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde.

Um dies erklären zu können, wurde die differentielle Barrierenhöhe gemessen, die in Abbildung 4.11(b) gezeigt ist. Mit schwarzen Dreiecken ist die Messung auf dem 3T und mit den roten Kreisen die Messung auf Au(111) als Referenz dargestellt. Bei negativen Energien bestimmen Spitzeneigenschaften die Messung und zwischen den Messungen auf Gold und auf 3T kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Bei positiven Energien steigt die differentielle Barrierenhöhe auf Gold von etwa $5.0\,\text{eV}$ konstant mit $(0.37 \pm 0.01)\,\text{eV/eV}$ an. Die Austrittsarbeit ist damit in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wo diese zwischen $5.1\,\text{eV}$ für polykristallines Gold und $5.26\,\text{eV}$ für die Au(111)-Oberfläche angegeben wird [61]. Die Steigung der Barrierenhöhe liegt nahe bei $0.5\,\text{eV/eV}$, was man im Rahmen der WKB-Näherung für einen zweidimensionalen Zustand, wie dem OFZ der Au(111)-Oberfläche, erwartet, bei dem die Elektronen keinen Impuls senkrecht zur Oberfläche besitzen. Dies heißt für den Transmissionskoeffizienten in Gleichung (2.13), dass $\gamma = 0$ und somit keine energetische Abhängigkeit für $E_z(E)$ vorliegt (siehe Gleichung (2.14)).

Auf dem 3T hat die differentielle Barrierenhöhe bei $E \approx 0\,\text{eV}$ einen Wert von $4.45\,\text{eV}$. Sie liegt damit um circa $0.6\,\text{eV}$ niedriger als auf der Goldoberfläche. Es konnte bereits in verschieden Untersuchungen [4, 30, 51, 55, 114] gezeigt werden, dass die Austrittsarbeit durch die Bindung von Molekülen an ein Substrat stark verändert werden kann. Dies gilt auch für Moleküle, die selbst kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen, da durch die Bindung und damit einhergehende Ladungsumverteilungen ein Dipolmoment induziert werden kann.

Im Gegensatz zum Anstieg der differentiellen Barrierenhöhe auf Gold, fällt diese auf dem 3T mit zunehmender Energie ab. Bis zu $E = 2\,\text{eV}$ fällt die Barrierenhöhe nur leicht mit einer Steigung von $-0.07\,\text{eV/eV}$ ab. Die Veränderung der Steigung zeigt, dass sich die Dimensionaliät des Tunnelkontakts im Vergleich zur reinen Au(111)-Oberfläche ändert.

Auf der Goldoberfläche gilt $\gamma = 0$, also $E = E_{\|}$, wie für einen 2D-Zustand parallel zur Oberfläche, und auf dem 3T gilt $\gamma = +0.6$, das $E_{\|} \approx +0.4E$ entspricht.

Bei $E = 2\,\text{eV}$ folgt ein deutlicher Knick in der Barrierenhöhe und sie fällt für $E > 2\,\text{eV}$ mit $-0.79\,\text{eV/eV}$ ab. Dies ist der Bereich, in dem die Molekülzustände des LUMO das Tunneln dominieren. Für die Energieabhängigkeit der Barriere nach Gleichung (2.14) bedeutet dies, dass $E_{\|} \approx -E/3$, was $\gamma = 1.3$ entspricht. Dies ähnelt im Rahmen der WKB-Näherung in etwa dem Verhalten eines Zustands, der ausschließlich einen Impuls senkrecht zur Oberfläche besitzt (Steigung $-0.5\,\text{eV/eV}$). Für den Transmissionskoeffizient bedeutet dies, dass $\beta = 2$ und $\gamma = 1$.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Unterschiede zwischen Gold und 3T in der differentiellen Barrierenhöhe nicht die geringe scheinbare Höhe des 3T bei kleinen Tunnelspannungen erklären können. Dies gilt trotz der Veränderung der Dimelsionalität des Tunnelkontakts von einem zweidimensionalen Zustand auf Au(111) zu einem Übergangszustand für kleine Energien auf 3T hin zu einer eindimensionalen Charakteristik im Energiebereich des LUMO. Man kann aber sagen, dass der Anstieg der Höhe, den die zV-Messung zeigt, durchaus auf den unterschiedlichen Verlauf der Barriere auf dem 3T und auf Gold im Einklang ist und nicht aus der Unsicherheit in der Messung entstammt. Dies gilt vor allem, da alle Barriere-Messungen sowie die zV-Messung mit derselben Spitze gemacht wurden. Da in der zV-Spektroskopie in diesem Energiebereich kaum Unterschiede in den $dI/dV \cdot V$-Daten zwischen der Messung auf Gold und 3T sichtbar sind (vgl. Abbildung 4.5 auf Seite 60), ist es naheliegend anzunehmen, dass man den OFZ der Au(111)-Oberfläche detektiert, der unterhalb des 3T um $0.14\,\text{nm}$ gegenüber der reinen Goldoberfläche nach außen gewölbt ist [80]. Diese Höhendifferenz kann nicht durch den Unterschied der differentiellen Barriere bei $V = 0\,\text{eV}$ allein entstehen, wie eine grobe Abschätzung über Gleichung (2.19) zeigt. Durch die Krümmung des OFZ verlieren die Elektronen im Bereich des 3T ihren zweidimensionalen Charakter, wie man in der Messung der differentiellen Barrierenhöhe sehen kann. Im Energiebereich des LUMO wirken die Elektronen, als sei ihr Impuls nur senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist.

Geht man davon aus, dass der OFZ etwa eine halbe Fermiwellenlänge ($0.15\,\text{nm}$) vor der Ebene der Goldatome liegt, so erhält man für den Abstand zwischen den Goldatomen und dem 3T $0.33\,\text{nm}$ und $0.38\,\text{nm}$ aus den Topographiemessungen beziehungsweise der zV-Messung. Dieser Abstand liegt im Vergleich zum mit NIXSW gemessenen Abstand ($0.315\,\text{nm}$) von 4T auf Ag(111) innerhalb des Fehlersbereichs ($\pm 0.05\,\text{nm}$).

4.5 Inelastische Rastertunnelspektroskopie

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die elektronische Struktur und der Einfluss des 3T auf die differentielle Barriere diskutiert wurden, wird nun das Vibrationsspektrum des 3T auf der Au(111)-Oberfläche analysiert.

Alle Messungen wurden stets im sogenannten *nicht resonanten* Bereich gemacht. Nicht resonantes Tunneln bedeutet, dass die elektronischen molekularen Resonanzen (LUMO und HOMO) im Vergleich zu den inelastischen Anregungsenergien vom Fermi-Niveau weit entfernt liegen. Dies ist wichtig, da elektronische Zustände die Form der inelastischen Peaks stark beeinflussen können. Da die vibronische Anregung die elektrische, elastische Leitfähigkeit verändert, kann sogar anstatt eines Peaks ein Dip auftreten [144]. Liegen aber im energetisch relevanten Bereich um das Fermi-Niveau keine molekularen Zustände vor, so hat die vibronische Anregung keinen Einfluss auf die elastische Leitfähigkeit [105].

Damit im Molekül zu jeder Zeit maximal eine vibronische Mode angeregt ist, wurde mit kleinem Tunnelstrom zwischen 20 pA und 2 nA gearbeitet. Somit tunneln pro Sekunde zwischen 10^8 und 10^{10} Elektronen durch das Molekül. Bei einer Lebensdauer der vibronischen Zustände des Moleküls von 10 ps [22, 38, 82, 109] bedeutet dies, dass das Molekül immer aus dem vibronischen Grundzustand heraus angeregt wird. Es gibt also keine Mehrfachbesetzungen der einzelnen vibronischen Zustände [141]. Zudem kann man bei einer Temperatur von ungefähr 6 K, was einer thermischen Energie von 0.5 meV entspricht, davon ausgehen, dass die Vibrationsmoden nicht thermisch angeregt sind und nur durch die Elektronen, die durch das Molekül tunneln, angeregt werden.

Es werden IET-Spektren des 3T-Moleküls an verschiedenen Positionen der HB-Rekonstruktion diskutiert. Zunächst wird ein Molekül betrachtet, wie es sich typischerweise bei sehr geringer Bedeckung im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion befindet. Die Messung wurde im energetischen Bereich von 0 bis 120 meV durchgeführt. Dafür werden die neuen Methoden zur Auswertung und zur statistischen Signifikanz der Messung ausführlich erläutert und angewendet. Im gleichen Energiebereich wird ein Molekül betrachtet, dass sich im *hcp*-Bereich befindet. Daraufhin wird eine weitere Messung im Bereich bis 200 meV betrachtet, die die beiden ersten Messungen unterstützt und erweitert. Dieses Molekül ist an der *elbow*-Position im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion adsorbiert. Abschließend folgt eine Diskussion der gezeigten Daten.

4.5.1 Messung auf einem Molekül im *fcc*-Bereich

In Abbildung 4.12 ist das Ergebnis einer Messung im *fcc*-Bereich gezeigt. Dieses wurde mit den Sollparametern $I_0 = 225\,\text{pA}$ und $V = 125\,\text{mV}$ bei einer Modulationsspannung von $V_m = 2\,\text{mV}$ aufgenommen. Die gesamte Messung enthält vier Ensembles mit je 60 Einzelspektren. Der Fehler des Mittels liegt bei $0.66\,\text{fA}$. Analysiert man das Spektrum bei $0\,\text{V}$ beginnend, sind zunächst zwei sich überlagernde, aber sehr starke Peaks auffällig. Um $20\,\text{meV}$ folgen sehr schwache Peaks, deren Amplituden im Bereich des Fehlers des Mittels liegen. Um $40\,\text{meV}$, $65\,\text{meV}$ und ab $95\,\text{meV}$ liegen jeweils breite Banden von Peaks, die hier nicht klar in einzelne Peaks getrennt werden können. Als einzelne Peaks gut erkennbar sind nur die Peaks bei 52 und $82\,\text{meV}$.

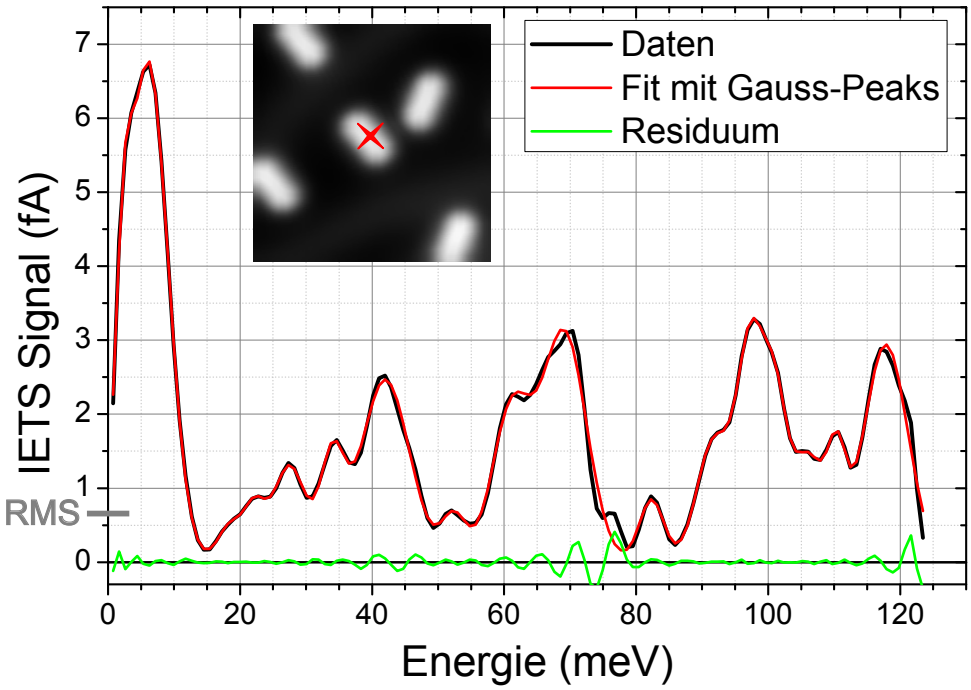


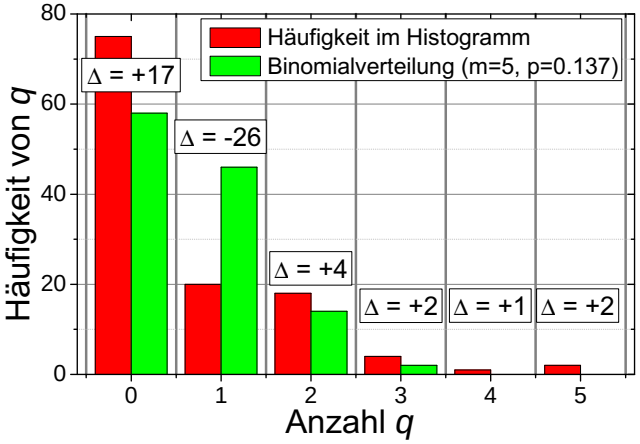
Abbildung 4.12: Verarbeitete Daten des inelastischen Spektrums eines 3T-Moleküls im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion zusammen mit dem Fit bestehend aus 16 Gauss-Peaks und dem Residuum. Der Fehler des Mittels liegt bei $0.66\,\text{fA}$. In der $(4 \times 4 \times 0.17)\,\text{nm}^3$ großen Topographie ($I_0 = 250\,\text{pA}$, $V = -120\,\text{mV}$) des Moleküls vor der IETS-Messung ist mit einem roten Kreuz die Position der Messung markiert.

Ein Fit mit Gauss-Peaks, wie er in Abbildung 4.12 für eines der vier Ensembles gezeigt ist, wurde auch für die drei weiteren Ensembles sowie für das Mittel aus allen 240 Einzelspektren gemacht. Die Summe der Halbwertsbreiten der Gauss-Peaks beträgt im Mittel $95\,\text{meV}$ und ist damit deutlich kleiner als der Messbereich.

Die Energie der Zentren x_c der einzelnen Peaks wurde in einem Histogramm mit $n = 120$ Klassen von $1\,\text{meV}$ Breite zusammengefasst. Dieses Histogramm ist in Abbildung 4.14(a) (rote Säulen) gezeigt. Der Vergleich zur Theorie, deren Ergebnis hier

auch eingezeichnet ist, soll erst später erfolgen. Zunächst wird die statistische Signifikanz der Messdaten diskutiert.

Zur Analyse der statistischen Signifikanz wird die Häufigkeit, mit der die Anzahl q in den 120 Klassen des Histogramms auftritt, gezählt. Diese ist in Abbildung 4.13 in der zweiten Spalte der Tabelle aufgelistet sowie in der linken Abbildung durch die roten Säulen grafisch gezeigt. Sie kann, wie in Kapitel 3.3.4 erläutert, mit einer Binomialverteilung verglichen werden. Die Parameter, die hier für die Binomialverteilung $WSK_{m,p}(q)$ verwendet wurden, ergeben sich aus dem Histogramm von Abbildung 4.14 zu $m = 5$ und $p = \frac{k}{n} = 13.7\,\%$, wobei $k = 16.4$ die mittlere Anzahl von Peaks pro Ensemble ist. Den Erwartungswert $\mu_{m,p}(q)$, der in Abbildung 4.13 (grüne Säulen bzw. dritte Spalte der Tabelle) angegeben ist, erhält man aus dem Produkt $WSK_{m,p}(q) \cdot n$.



q	Data	$\mu_{m,p}(q)$	$\chi^2(q)$
0	**75**	58	5.3
1	**20**	46	14.3
2	**18**	14	0.9
3	**4**	2	1.3
4	**1**	0	–
5	**2**	0	–

Abbildung 4.13: Vergleich zwischen den Häufigkeiten in der IETS und den theoretischen Werten für unabhängige Ereignisse. Für die theoretischen Werte wurde mit einer Binomialverteilung $WSK_{m,p}(q)$ mit $m = 5$ und $p = k/n = 16.4/120 = 13.7\,\%$ gerechnet.

Man erkennt in den Daten eine deutliche Verschiebung der Häufigkeit von „$q = 1$“ zu „$q = 0$“, was ein deutliches Zeichen dafür ist, dass die Daten wesentlich weniger streuen, also gruppiert sind, als es Zufallsdaten machen würden. Außerdem treten alle Werte mit $q \geq 2$ in den Daten häufiger auf als bei einer Zufallsverteilung. Stellt man dennoch die Hypothese auf, dass die Daten zufällig verteilt sind, kann man dies mit Hilfe des χ^2-Tests auf die Binomialverteilung prüfen. Die vierte Spalte der Tabelle in Abbildung 4.13 gibt jeweils den Wert für χ^2 des jeweiligen q an. Der eigentliche Wert von χ^2 wird als Summe der Einzelwerte bestimmt (vgl. Gl. (3.5)). Für $q = 4$ und 5 wurde kein Wert mehr angegeben, da hier der gerundete Erwartungswert bereits $\mu_{m,p}$ gleich Null ist und χ^2 somit nicht definiert ist. Damit kann die Hypothese „Die Daten entsprechen einer Zufallsverteilung und sind binomialverteilt“ mit einer Wahrscheinlichkeit von $99\,\%$ ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis ist auch noch gültig, wenn man die Werte für $q \geq 3$ nicht in die Berechnung der Statistik miteinbezieht. Wählt man die Klassenbreite

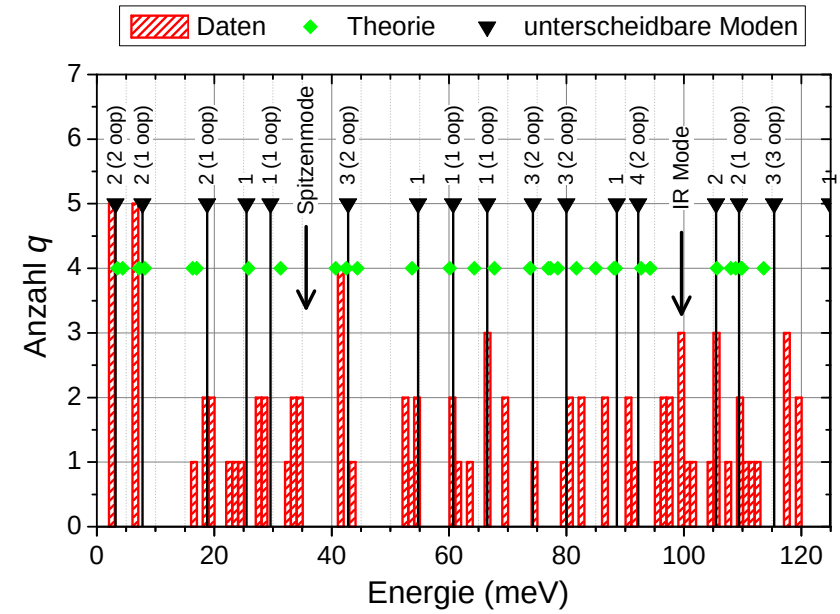
im Histogramm mit 2 meV, so kann die Hypothese von Zufallsdaten sogar mit einer Wahrscheinlichkeit von $99,9$ % ausgeschlossen werden.

Über die zeitliche Korrelation einzelner Messungen sagt dies bisher noch nichts aus. Um diese zu verdeutlichen, werden die Zentren der Peaks der verschiedenen Ensembles nicht in einem Histogramm zusammengefasst, sondern in einem Barcode-Diagramm (Abb. 4.14(b)) gezeigt. Dies heißt, dass in der Klasse, in dem ein Peak-Zentrum sitzt, jeweils ein schwarzer Balken gezeigt wird. Dadurch, dass man die Barcodes der einzelnen Ensembles, die zeitlich nacheinander aufgenommen wurden, übereinander aufträgt, bekommt man einen Eindruck über die zeitliche Veränderung der Messung. Als Orientierung sind rot umrandete Rechtecke in das Diagramm eingezeichnet. Diese haben jeweils eine Breite von 2 meV. Über jedem Rechteck ist dessen energetischer Mittelpunkt (in meV) angegeben. Die Position der einzelnen Boxen ergibt sich aus dem Mittelwert der Moden in den einzelnen Ensembles, die im Histogramm eine Gruppe bilden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Breite des Rechtecks mit 2 meV so gewählt ist, dass meist alle Moden in einer vertikalen Gruppe mindestens den Rand des Rechtecks berühren. Damit lässt sich die experimentelle Genauigkeit für die Messung der Energie einer Vibrationsmode mit ± 1 meV angeben.

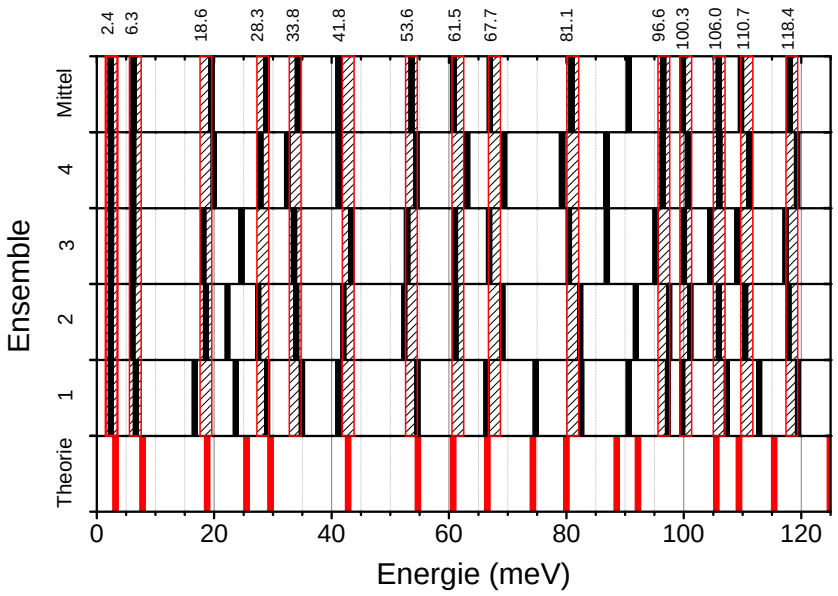
Es gibt drei Bereiche, in denen Peaks gemessen wurden, aber keine Box gezeigt wurde. Im ersten Ensemble tritt bei 74 meV ein einzelner Peak auf. Es besteht die Möglichkeit, dass dies ein *Phantompeak* ist. Dies kann folgendermaßen begründet werden: Die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Ensemble an einem Messpunkt das IETS-Signal um mehr als die Standardabweichung vom Mittelwert abweicht ist 15 %, wenn man nur Abweichungen in positiver Richtung zulässt. Nur diese könnte zu einem Peak in der Messung führen. Damit ein Peak beim Fitten eine sinnvolle Breite hat, müssen mindestens drei Messpunkte hintereinander diese Abweichung zeigen, was nur noch mit einer Wahrscheinlichkeit von $0.15^3 = 0.003$ vorkommt. Da aber ein Spektrum je nach gemessenem Energiebereich zwischen 200 – für eine Messung im Bereich von ± 50 meV – und 1600 – für eine Messung, die die *CH-stretch*-Moden bei 400 meV mit einschließt – Einzelmesspunkten besteht, ist es durchaus möglich, dass so ein Phantompeak entsteht.

Im Bereich unter 25 meV fehlt ein Peak im vierten Ensemble und im Mittelwert. Betrachtet man aber das IETS-Signal der einzelnen Ensembles, so war vor allem in diesem Bereich das Signal sehr nahe am Rauschlimit. Daher ist es wahrscheinlich, dass dieser Peak in einzelnen Ensembles nicht auftaucht.

Besonders interessant ist der Bereich zwischen 85 und 93 meV. Dort tritt in den Ensembles 1 und 2 sowie im Mittel ein Peak oberhalb von 90 meV auf. In den Ensembles 3 und 4 hingegen liegt der Peak deutlich tiefer bei etwa 87 meV. Dafür sind zwei Erklärungen denkbar, die aber mit dieser Messung nicht unterschieden werden können. Zum einen



(a) Histogramm



(b) Barcode-Diagramm

Abbildung 4.14: Messung im Zentrum eines 3T, das im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion liegt.

kann sich zum Beispiel durch Drift die Position der Spitze über dem Molekül so verändern, dass eine andere Mode stärker angeregt wird und die erste so nicht mehr sichtbar ist. Zum anderen kann sich die Bindungsgeometrie des Terthiophen geringfügig ändern. Dadurch können sich Energien einzelner Moden verschieben.

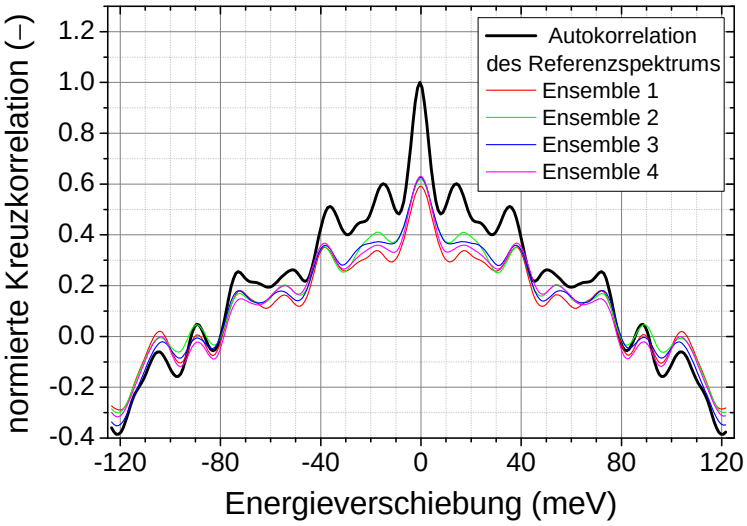


Abbildung 4.15: Kreuzkorrelation zwischen dem Referenzspektrum und den einzelnen Ensembles sowie die Autokorrelation des Referenzspektrums (vgl. Abb. 4.3). Die Normierung wurde nach Gleichung (4.1) gebildet.

Um die Korrelation der Spektren quantifizieren zu können, wird zunächst ein Referenzspektrum erzeugt. Das Referenzspektrum entsteht mit Hilfe der in der Theorie berechneten Daten. Dort wurden die Energien der einzelnen Vibrationsmoden bestimmt. Um dies mit dem Experiment vergleichen zu können, wird für jede Mode bei der bestimmten Energie ein Gauss-Peak mit der experimentellen Halbwertsbreite ($\Delta E = 4.2\,\mathrm{meV}$) und der Fläche 1 gebildet. Die Summe über die Gauss-Peaks aller Vibrationsmoden erzeugt das Referenzspektrum (siehe Abbildung 4.3). Man bildet nun die Korrelationsfunktion

$$\tilde{f}_{g,h}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\; g(E) \cdot h(E+x)$$

mit dem Referenzspektrum als $h(x)$ und dem experimentellen Spektrum als $g(x)$. Dabei ist das experimentelle Spektrum antisymmetrisiert und der Hintergrund ist abgezogen. Normiert man die Korrelationsfunktion mit den jeweiligen Werten der Autokorrelationsfunktionen $\tilde{f}_{g,g}$ bei $x = 0$ nach

$$\hat{f}_{g,h}(x) = \frac{\tilde{f}_{g,h}(x)}{\sqrt{\tilde{f}_{g,g}(0) \cdot \tilde{f}_{h,h}(0)}}, \tag{4.1}$$

so kann man das Ergebnis quantifizieren. Die Autokorrelationsfunktion des Referenzspektrums (schwarz) sowie die verschiedenen normierten Korrelationsfunktionen zwischen dem Referenzspektrum und den Spektren der einzelnen Ensembles sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Durch die Normierung bei 0 meV erhält $\hat{f}_{g,h}(0)$ einen Wert, der charakteristisch ist für die Korrelation zwischen g und h. Ist $g \equiv h$, so ist $\hat{f}_{g,h}(0) = 1$. Bei den hier gezeigten Ensembles liegt dieser Wert zwischen 0.64 und 0.68. Darüber hinaus zeigt das Verhalten für $x \neq 0$ große Ähnlichkeit zur Autokorrelation des Referenzspektrums. Nahezu alle Peaks, die in der Autokorrelation des Referenzspektrums auftreten, sind auch in den Kreuzkorrelationen zu sehen. Da sich darüber hinaus die einzelnen Kreuzkorrlationen untereinander sehr ähnlich sind, müssen sich zudem die Spektren der einzelnen Ensembles ähneln.

Tabelle 4.2: Energien der experimentell bestimmten Vibrationsmoden des 3T-Moleküls im *fcc*-Bereich, die Energien der Theorie, sowie die Differenz ΔE dazwischen (in meV). Die experimentellen Werte sind der Mittelwert, der im Barcode-Diagramm (Abb. 4.14(b)) zusammengefassten Moden. Abweichungen $|\Delta E|$ über 1.2 meV sind orange markiert und über 1.7 meV rot.

Experiment	2.4	6.3	18.6	23.5	28.3	33.8	
Theorie	3.2	7.8	18.8	25.5	29.6	tip	
ΔE	-0.8	-1.5	-0.2	-2.0	-1.3		
Experiment	41.8	53.6	61.5	67.7	74.8	81.1	
Theorie	42.8	54.7	60.7	66.5	74.5	80.0	
ΔE	-1.0	-1.1	0.8	1.2	0.3	1.1	
Experiment	86.9	91.0	96.6	100.3	106.0	110.7	118.4
Theorie	88.6	92.2	IR		105.5	109.4	115.4
ΔE	-1.7	-1.2	(-2.8)		0.5	1.3	3.0

Nachdem die Signifikanz des Spektrums nun sichergestellt ist, kann es physikalisch interpretiert werden. Aus dem Barcode-Diagramm (Abb. 4.14(b)) kann man herauslesen, welche Moden in den verschiedenen Spektren gemessen werden und bei ähnlicher Energie auftreten. Als experimentell gemessene Energie wird der Mittelwert der im Barcode-Diagramm in einer Box zusammengefassten Moden festgesetzt. Diese Energien sind in Tabelle 4.2 mit den zugeordneten Moden der Theorie und der Differenz zwischen beiden zusammengefasst. Dabei wurden auch die unsicheren Moden bei 23.6, 74.8 und um 90 meV mit aufgenommen und Moden aus der Theorie zugeordnet. Insgesamt konnten hier 16 Moden zur Theorie zugeordnet werden. Als ein Maß für die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie kann man die mittlere absolute Abweichung (MAD, engl. *mean absolute deviation*) angeben. Diese beträgt hier 1.2 meV und zeigt

damit innerhalb des experimentellen Fehlers eine exzellente Übereinstimmung an. Die einzelnen Abweichungen werden nachfolgend diskutiert.

Bei der Zuordnung fällt auf, dass für drei experimentelle Moden keine Entsprechung in der Theorie gefunden werden kann. Dies sind die Moden mit 33.8, 96.6 und 100.3 meV. Abbildung 4.14 zeigt allerdings für diese Moden eine geringe Streuung (Standardabweichung zum Mittelwert: 0.9, 0.9 und 0.6 meV) der Modenenergie sowie die Detektion in jedem Ensemble. Darüber hinaus liegen die Amplituden und Halbwertsbreiten dieser Peaks deutlich über den in Kapitel 3.3.2 auf Seite 47 festgelegten Ausschlusskriterien. Die Mode bei 33.8 meV wird einer Vibrationsmode der Spitze zugeordnet. Dass die Möglichkeit von Vibrationsmoden der Tunnelspitze besteht, fanden Vitali *et al.* [147] mit Berechnungen und IETS-Messungen auf Cu(111). Sie zeigten, dass einzelne Adatome auf der Probe oder an der Spitze zu Vibrationsmoden um 30 meV führen können. Für die Moden um 100 meV gibt es verschiedene Vergleichsdaten aus optischen Messungen. In Infrarotmessungen von Zerbi *et al.* [152] wurde bei 99.2 meV eine *CH-stretch*-Vibrationsmode des 3T in CCl_4- bzw. CS_2-Lösung und von 3T als Feststoff detektiert. Auch Sarkar *et al.* [115] konnten bei einer Energie von 100.5 meV mit SERS-Messungen eine Vibrationsmode detektieren, wobei die Messungen in einer Silberkolloid-Lösung gemacht wurden. Bei Messungen von Terthiophen in Acetonnitril-(CH_3CN)-Lösung fanden sie diese Mode nicht. Bei Sarkar *et al.* wurde die Mode zudem keiner Vibrationsmode zugeordnet. Daher ist es wahrscheinlich, dass sich diese Moden durch Verschiebung der Vibrationsenergie bei der Adsorption des 3T auf das Substrat ergeben.

Die größte Abweichung zu einer theoretischen Mode hat die Mode bei 118.4 meV. Hier kann es möglich sein, dass in der Theorie die durch die anharmonische Rechnung erreichte Verschiebung (um ca. $+13$ meV) den eigentlichen Wert noch unterschätzt. Ein anderer Grund kann in Verschiebungen von Modenenergien durch Adsorption liegen, die in den Rechnungen noch nicht berücksichtigt wurden. Bei 115 meV liegen *out-of-plane*-(oop) *CH-bend*-Moden, für die man eine Wechselwirkung mit dem Substrat erwarten kann.

Eine relativ große Abweichung zur Theorie zeigen auch die Moden bei 86.9 und 90.9 meV. Diese beiden Moden sind im Barcode-Diagramm nicht gleichzeitig sichtbar, sondern in zeitlicher Reihenfolge zunächst nur die energetisch höhere und danach nur die energetisch niedrigere Mode. Die Mode bei 86.9 meV ist eine *CSC-stretch*-Mode am zentralen Thiophenring. Möglicherweise wurde durch den Drift der Spitze zu einem späteren Zeitpunkt diese Mode besonders stark angeregt und war zuvor, als die Position der Spitze noch zentraler über dem Molekül lag, durch die *ring-breathing*-Mode überdeckt. Diese liegt in der Theorie bei 92.7 meV.

Quanteneffizienzen

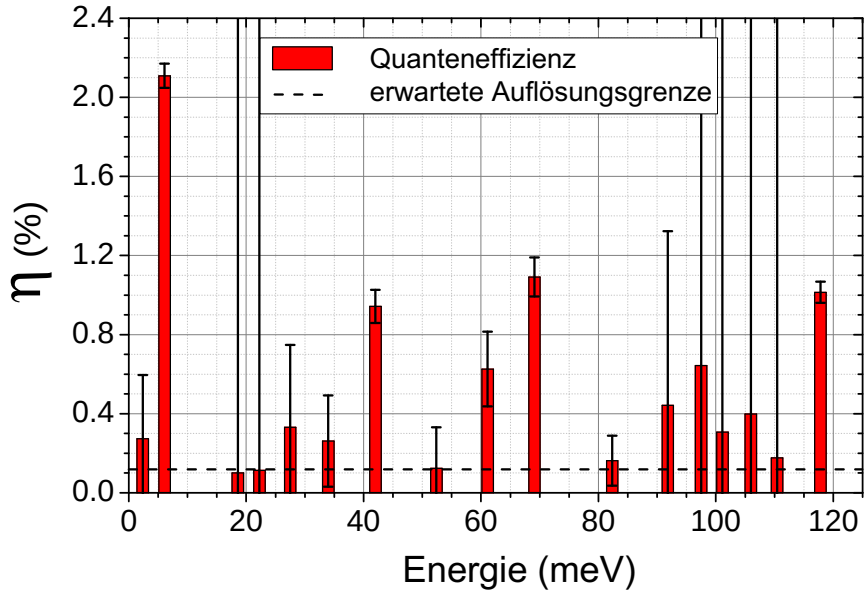


Abbildung 4.16: Effizienzen der Vibrationsmoden des Ensembles 2 bei $V_m = 2\,\text{mV}$ und $\sigma_0 = 1695\,\text{pS}$. Die Fehler wurden aus den Fehlern des Fits der Peak-Flächen berechnet. Die Auflösungsgrenze (0.12%) wird als die Effizienz eines Peaks mit dem Rauschen der Messung $(0.66\,\text{fA})$ als Peakhöhe und der Halbwertsbreite $4.2\,\text{meV}$ festgelegt.

Ein Vorteil des Fits von Gauss-Peaks an die Messdaten ist, dass man zu jeder Mode, die so bestimmt wurde, auch sofort die Quanteneffizienz η angeben kann. Methodisch wurde dies in Kapitel 3.3.3 auf Seite 48 ausführlich dargelegt. Mit der aus dem Fit bestimmten Höhe und Halbwertsbreite sowie der verwendeten Modulationsspannung V_m kann über Gleichung (3.4) die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ berechnet werden. Aus $\eta = \Delta\sigma/\sigma_0$ kann dann die Quanteneffizienz bestimmt werden, wobei σ_0 aus der gleichzeitig zum IET-Spektrum gemessenen Leitfähigkeit bei $V = 0\,\text{V}$ abgelesen wird. Dies ist in Abbildung 4.16 für das Ensemble 2 der Messung gemacht worden. Die Modulationsspannung ist hier $V_m = 2\,\text{mV}$ und die gemessene Leitfähigkeit $\sigma_0 = 1695\,\text{pS}$. Die experimentelle Auflösungsgrenze wurde folgendermaßen bestimmt: Es wird die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ für einen Gauss-Peak mit der Amplitude des Fehlers der Messung und der für die Modulationsspannung und Temperatur erwarteten Halbwertsbreite errechnet. Aus dem Verhältnis mit σ_0 ergibt sich hier eine Auflösungsgrenze von $\eta = 0.12\%$.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die bestimmten Effizienzen sehr klein sind. Über oder bei ungefähr $\eta = 1\%$ liegen nur die Effizienzen der Moden bei 6.3, 41.8, 67.7 und $118.4\,\text{meV}$. Dabei bestehen sowohl die Mode bei 6.3 als auch die bei $41.8\,\text{meV}$ aus mehreren nicht trennbaren Vibrationsmoden. Daher kann die relativ große Effizienz auch aus der Summe der Effizienzen einzelner Tunnelkanäle enstehen. Die kleinste, noch gemessene Effizienz liegt bei circa 0.1% bei den beiden Moden um $20\,\text{meV}$. Diese beiden

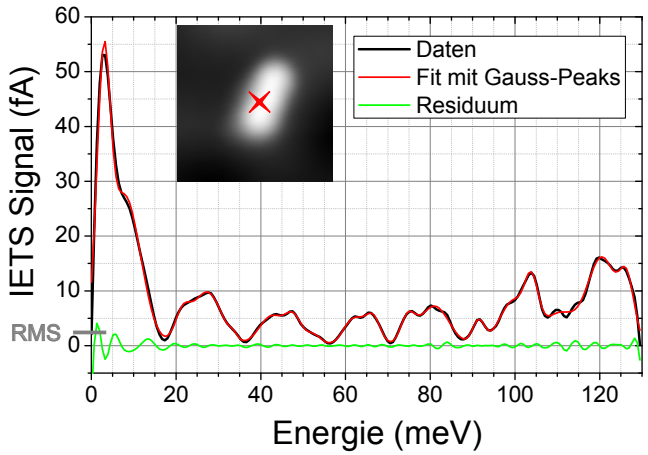
Moden liegen zudem auch an der Grenze des Kriteriums, dass die Höhe größer sein muss als der Fehler der Messung. Nur etwas stärker sind die Moden bei 53.6, 81.1 und 110.7 meV. Die hier gemessenen Effizienzen sowie auch das Detektionslimit liegen um einen Faktor zehn bis 50 unterhalb jener, die in der Literatur bei anderen Molekülen angegeben werden [39, 134]. Die Summe der Effizienzen aller gemessenen Moden ergibt für diesen Energiebereich circa 10%. Das zeigt, wie klein der Anteil der inelastischen Anregungen bei diesem Molekül ist, aber auch, wie gut die Messtechnik sein muss.

4.5.2 Messung auf einem Molekül im *hcp*-Bereich

Analog zum vorhergehenden Abschnitt wird nun das IET-Spektrum eines 3T-Moleküls im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion analysiert. Die hier diskutierte Messung fand mit ähnlichen Parametern wie die vorhergehend analysierte Messung für den *fcc*-Bereich statt. Der Messbereich ist etwas größer und streckt sich von 0 bis 130 meV, wobei der Sollwert für die Regelung bei -130 meV eingestellt war. Das bedeutet, dass die Scanrichtung der Spannung entgegengesetzt zur vorherigen Messung ist. Der Sollstrom liegt etwas höher und wurde zwischen den vier betrachteten Ensembles, die jeweils aus 45 Einzelmessungen bestehen, von 0.8 auf 2 nA erhöht. Der Rauschuntergrund für die IETS-Daten steigt aufgrund der Variation des Sollstroms von 2.4 fA im ersten Ensemble auf 4.7 fA im vierten Ensemble. Es steigt aber auch die Amplitude der Messung von circa 50 fA auf 130 fA an. Die Modulationsspannung beträgt $V_m = 2$ mV. In Abbildung 4.17 sind die bereits verarbeiteten Daten des ersten Ensembles mit Sollstrom $I_0 = 0.8$ nA zusammen mit dem Fit und dem Residuum gezeigt. Die gezeigten Daten sind der antisymmetrische Teil der Messdaten und enthalten einen Offset von -0.7 meV. Dieser Anteil wurde mit einem Savitzky-Golay Filter zweiter Ordnung über sieben Punkte gemittelt und mit einer Baseline korrigiert. Aufgrund des im Vergleich zur *fcc*-Messung größeren Sollstroms sind die resultierenden inelastischen Anteile um fast einen Faktor 10 größer.

Das Spektrum besteht aus etwa sieben Banden (bei $3,\ 28,\ 45,\ 65,\ 80,\ 100$ und 120 meV), die jeweils eine komplexe Unterstruktur aus mehreren Moden besitzen. Am Auffälligsten ist, wie beim Spektrum im *fcc*-Bereich, das erste Maximum bei 3 meV, das deutlich höher ist als der Rest des Spektrums. Die restlichen Maxima liegen bei einer Höhe von 5 bis 17 fA, was klar über dem Rauschuntergrund (2.4 fA) liegt. Im Fit liegt die Amplitude eines Gauss-Peaks (bei 33 meV) unterhalb dieses Wertes.

Um ein Histogramm wie in Abbildung 4.14(a) zu bilden, wurden die vier bei unterschiedlichen Sollströmen gemessenen Ensembles sowie ein Mittel der vier Ensembles mit Gauss-Peaks gefittet. Für das Ensemblemittel wurden die einzelnen Ensembles auf die Amplitude des ersten Maximums bei 3 meV normiert und dann das arithmetische Mittel

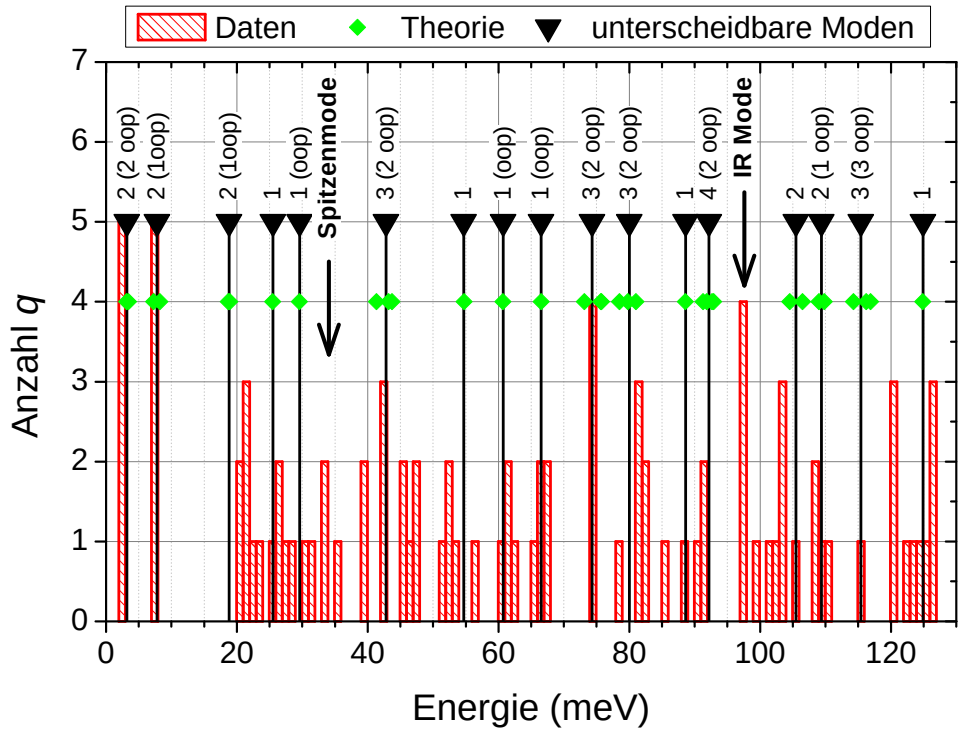


q	Data	$\mu_{m,p}(q)$	$\chi^2(q)$
0	**77**	61	4.4
1	**30**	50	8.0
2	**13**	16	0.7
3	**6**	3	16.9
4	**2**	0	–
5	**2**	0	–

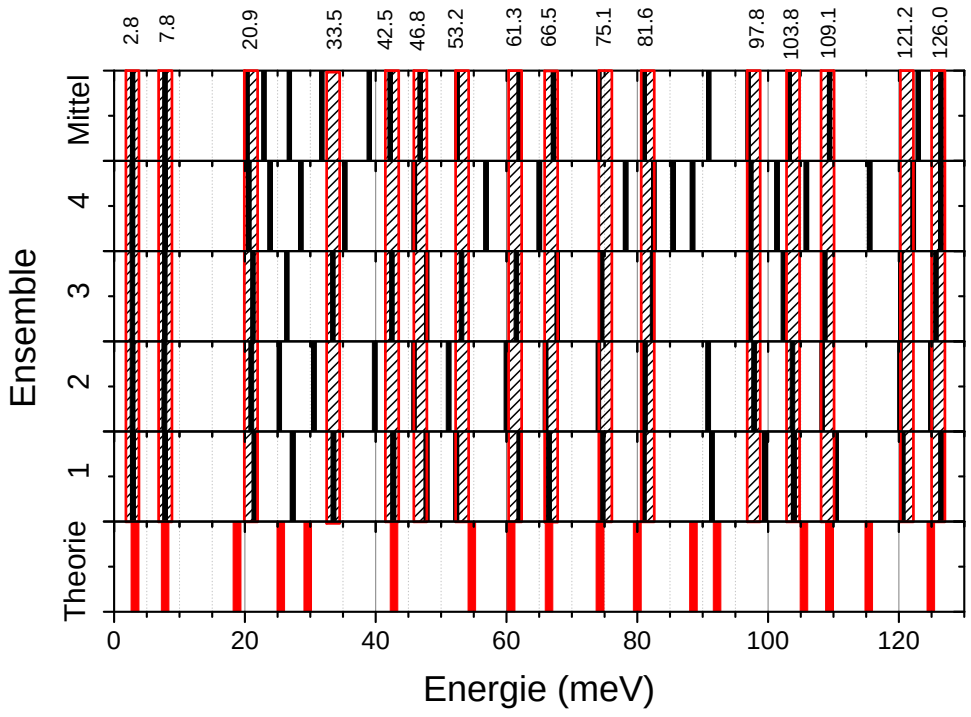
Abbildung 4.17: IET-Spektrum (links) von verarbeiteten Daten, die auf einem 3T-Molekül im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion gemessen wurden, zusammen mit dem Fit bestehend aus 18 Gauss-Peaks und dem Residuum. Die $(2\times2\times0.15)\,\mathrm{nm}^3$ große Topographie ($I_0 = 1\,\mathrm{nA}$, $V = -130\,\mathrm{mV}$) zeigt das Molekül vor der IETS-Messung. Das roten Kreuz markiert die Position der Messung. Die Tabelle (rechts) zeigt die Häufigkeit der Anzahl q im Histogramm 4.18(a) sowie die Erwartungswerte der Binomialverteilung ($m = 5,\ p = 14.2\%$) und den zugehörigen Wert für χ^2.

gebildet. Im Durchschnitt enthält jeder Fit 18.4 Gauss-Peaks oder detektierte Vibrationsmoden. Dies sind zwei mehr, als die Spektren im *fcc*-Bereich enthalten. Eine Mode erklärt sich dadurch, dass dieses Spektrum einen etwas größeren Messbereich hat und dort eine weitere Moden bestimmt wurde. Eine weitere zusätzliche Mode entsteht durch die Aufhebung einer Entartung. Es gibt also Moden, die im *fcc*-Bereich nicht unterscheidbar sind, von denen eine oder mehrere Moden energetisch verschoben werden, so dass sie nun trennbar sind. Durch die größere Anzahl von Peaks ist auch die Summe der Halbwertsbreiten etwas größer als im *fcc*-Bereich und liegt hier bei etwa $100\,\mathrm{meV}$.

Das Histogramm, das die Zentren x_c der Gauss-Peaks zusammenfasst, ist in Abbildung 4.18(a) gezeigt. Es hat 130 Klassen mit einer Klassen-Breite von $1\,\mathrm{meV}$. Insgesamt sind dort 92 „Ereignisse“ erfasst. Auffällig ist, wie im *fcc*-Bereich, dass die Ereignisse im Histogramm meist in Gruppen auftreten. Diese Gruppierung besteht meist aus einem zentralen und den beiden benachbarten Klassen. Dies bestätigt die experimentelle Auflösung von $\pm1\,\mathrm{meV}$, wie sie bereits bei der Messung im *fcc*-Bereich gefunden wurde. Um die Signifikanz des Histogramms zu testen, betrachtet man wieder die Häufigkeit der Ereignisse $q = 0\ldots5$ im Histogramm. Dies ist in der Tabelle in Abbildung 4.17 mit dem Erwartungswert $\mu_{m,p}(q)$ für die Binomialverteilung sowie den Werten für χ^2 zusammengefasst. Betrachtet wurde die Binomialverteilung $WSK_{m,p}(q)$ hier mit $m = 5$ und $p = \frac{k}{n} = \frac{18.4}{130} = 14.2\%$. Am Auffälligsten ist wieder das häufige Auftreten von $q = 0$ und das seltene Auftreten von $q = 1$. Mit dem χ^2-Test auf die Binomialverteilung kann man in diesem Fall eine Zufallsverteilung mit über 99% Wahrscheinlichkeit ausschließen.



(a) Histogramm



(b) Barcode-Diagramm

Abbildung 4.18: Messung im Zentrum eines 3T-Moleküls, das im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion liegt.

Vergleicht man die im Histogramm experimentell sichtbaren Moden mit den unterscheidbaren Moden aus der Theorie, so findet man im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung. Es können 17 experimentell bestimmte Moden der Theorie zugeordnet werden. Dabei hat man einen MAD von 1.6 meV, was nur etwas größer ist als im *fcc*-Bereich. Bei den Moden bei 2.7, 7.8, 42.5, 61.3, 66.5, 75.1, 109.1 und 126.0 meV kann unter Berücksichtigung unserer experimentellen Auflösung kein Unterschied zwischen dem Experiment und der Theorie festgestellt werden. Die Moden bei 20.9, 81.6 und 121.2 meV liegen bei größeren Energien als in der Theorie. Die Mode bei 121.2 meV liegt sogar fast 6 meV höher als die Mode in der Theorie. Zu geringeren Energien ist nur die Mode bei 103.8 meV verschoben. Es treten zwei Moden bei 33.5 beziehungsweise 97.8 meV auf, die keiner Mode in der Theorie zugeordnet werden können. In Analogie zur Messung im *fcc*-Bereich werden diesen die Spitzenmode beziehungsweise die Mode, die in den optischen Messungen erkennbar ist, zugeordnet. Besonders interessant ist die in der Theorie nahezu dreifach entartete Mode bei 42.8 meV. Diese scheint im *hcp*-Bereich ihre Entartung aufzuheben und zeigt sich bei drei verschiedenen Energien (39.5, 42.5 und 46.8 meV).

Nicht klar ist die Situation zwischen den Moden bei 20.9 meV und der Spitzenmode bei 33.5 meV. Betrachtet man in diesem Bereich das Barcode-Diagramm 4.18(b), so sieht man, dass in den Ensembles 1 bis 4 sowie im Ensemblemittel jeweils eine oder zwei gemessene Vibrationsmoden zwischen den oben genannten Moden liegen. Nach der theoretischen Berechnung liegen hier zwei Moden relativ nahe beieinander (25.5 und 29.6 meV), so dass man allerdings erwarten kann, dass sie im Experiment noch zu trennen sind. Aber bereits bei einer kleinen Verschiebung der Modenenergie kann man sie nicht mehr trennen. Deshalb kann man es als Artefakt des Fits ansehen, dass im Experiment unterschiedliche Anzahlen von Moden, die energetisch etwas streuen, gemessen wurden. Also ist im Histogramm 4.18(a) in diesem Bereich keine klare Zuordnung möglich.

Ebenso unsicher ist die Zuordnung um 90 meV. Da hier in der Theorie fünf Moden eng beieinander liegen, sind diese im Experiment nicht eindeutig aufzulösen. Durch geringste Veränderungen, die über die lange Zeitspanne von acht Stunden für die Messung auftreten können, können verschiedene Moden zu unterschiedlichen Zeiten bevorzugt detektiert werden. Dies hat sich bei gleicher Energie bereits bei der Messung im *fcc*-Bereich gezeigt.

Die Energien, der im Barcode-Diagramm (Abb. 4.18(b)) innerhalb der roten Kästen zusammengefassten Moden sowie zusätzlich die Moden bei 24.6, 28.3 und 88.5 meV, die zwar nicht sicher sind, aber aus mindestens drei Ensembles zur gleichen theoretischen Mode zugeordnet wurden, sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Tabelle zeigt auch,

Tabelle 4.3: Energien (in meV) der experimentell bestimmten Vibrationsmoden eines 3T im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion sowie unterscheidbare theoretische Moden und die Differenz dazwischen. Die experimentellen Werte sind jeweils Mittelwerte der zur gleichen theoretischen Mode zugeordneten experimentellen Moden. Abweichungen $|\Delta E|$ über 1.2 meV sind orange markiert und über 1.7 meV rot.

Experiment	2.8	7.8	20.9	24.6	28.3	33.5	39.5
Theorie	3.2	7.8	18.8	25.5	29.6	tip	42.8
ΔE	-0.4	0.0	2.1	-0.9	-1.3		-3.3
Experiment	42.5	46.8	53.2	61.3	66.5	75.1	81.6
Theorie	42.8		54.7	60.7	66.5	74.3	80.0
ΔE	-0.3	4.0	-1.5	0.6	0.0	0.8	1.6
Experiment	91.1	97.8	103.8	109.2	121.2	126.0	
Theorie	92.2	IR	105.5	109.4	115.4	124.9	
ΔE	-1.1	(-1.4)	-1.7	-0.2	5.8	1.1	

zu welcher Mode die experimentellen Moden zugeordnet wurden und die Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Quanteneffizienzen

Wie für das IET-Spektrum im *fcc*-Bereich wurden hier für ein Ensemble (hier: Nummer 1) die Effizienzen der einzelnen Moden berechnet. Hier geht man von einer Modulationsspannung von $V_m = 2$ mV und einer Leitfähigkeit von $\sigma_0 = 6$ nS aus. Die Auflösungsgrenze ergibt sich bei einem Rauschuntergrund von 2.4 fA und einer erwarteten Halbwertsbreite von 4.2 meV zu $\eta = 0.12\%$. Die berechneten Werte sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Man findet nur drei Moden, die mit einer Effizienz von über 1% detektiert werden. Dies sind die beiden niederenergetischsten sowie die Mode bei 120.4 meV. Deutlich unter der Detektionsgrenze liegt die Mode bei 33.5 meV. Der zugehörige Gauss-Peak hat allerdings eine Höhe, die unterhalb des Rauschuntergrunds liegt. In Abbildung 4.17 ist dieser Peak jedoch klar als Schulter neben der sehr breiten Mode bei 27.3 meV ($FWHM = 8$ meV) zu erkennen und hat im Fit nur eine geringe Höhe, da der Untergrund durch den benachbarten Peak ausgefüllt wird. Die übrigen Moden liegen in ihren Effizienzen alle zwischen der Detektionsgrenze und $\eta = 1\%$. Die Summe der Effizienzen ergibt hier 12.5%. Dies ist in etwa der gleiche Wert, wie für die Messung im *fcc*-Bereich.

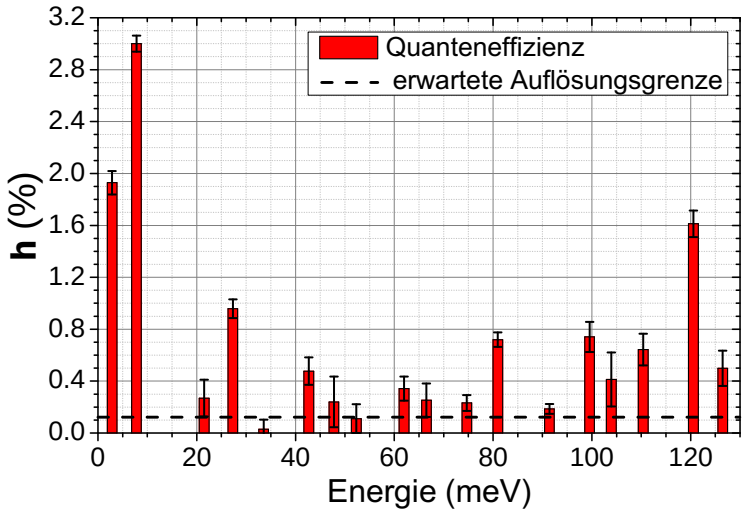


Abbildung 4.19: Effizienzen der Vibrationsmoden des Ensembles 1 bei $V_m = 2\,\text{mV}$ und $\sigma_0 = 6\,\text{nS}$. Die Fehler ergeben sich aus den Fehlern der Fitparamater. Die Auflösungsgrenze (0.12%) wird als diejenige Effizienz festgelegt, die ein Peak mit dem Rauschen der Messung $(2.4\,\text{fA})$ als Peakhöhe und der Halbwertsbreite $4.2\,\text{meV}$ hat.

4.5.3 Das Übersichtsspektrum von 0 bis 200 meV

Abschließend wird hier noch ein Spektrum diskutiert, das den energetischen Bereich bis $200\,\text{meV}$ abdeckt. Ein Problem bei Spektren, die einen größeren Energiebereich abdecken, ist die längere Messzeit. In diesem Fall liegt die Messzeit pro Einzelspektrum bei circa $150\,\text{s}$ und ist damit etwa doppelt so lange wie in Kapitel 4.5.1. Das liegt dabei überhalb der Grenze von $120\,\text{s}$, die durch den experimentellen Aufbau gegeben ist. Das Molekül sitzt bei dieser Messung im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion, allerdings in unmittelbarer Nähe zu einer *elbow*-Position.

Das gemessene und bereits bearbeitete Spektrum dieser Messung ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Es ist bei den Sollparametern $I_0 = 25\,\text{pA}$ und $V = 210\,\text{mV}$ bei einer Modulationsspannung von $V_m = 1\,\text{mV}$ aufgenommen worden. Durch die kleinere Modulationsspannung verspricht man sich ein Spektrum, das eine bessere energetische Auflösung zeigt als die vorhergehenden. Jedoch nimmt man dadurch ein schlechteres Detektionslimit in Kauf. Das Spektrum besteht aus zehn Einzelmessungen und hat einen Rauschuntergrund von $0.38\,\text{fA}$ bei $V = 0\,\text{V}$, der bis $200\,\text{meV}$ auf $0.48\,\text{fA}$ ansteigt. Der zunehmende Rauschuntergrund ist ein Problem von Messungen zu größeren Energien. Der Rauschuntergrund ist nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Spannung linear bis quadratisch zu, was die Detektion von Vibrationsmoden bei höheren Energien erschwert. Da die Messung nur aus zehn Einzelspektren besteht, kann hier nicht der ausführliche Test auf die statistische Signifikanz durchgeführt werden. Durch die geringe Statistik liegt der Rauschuntergrund bezogen auf die Peak-Amplituden im Vergleich

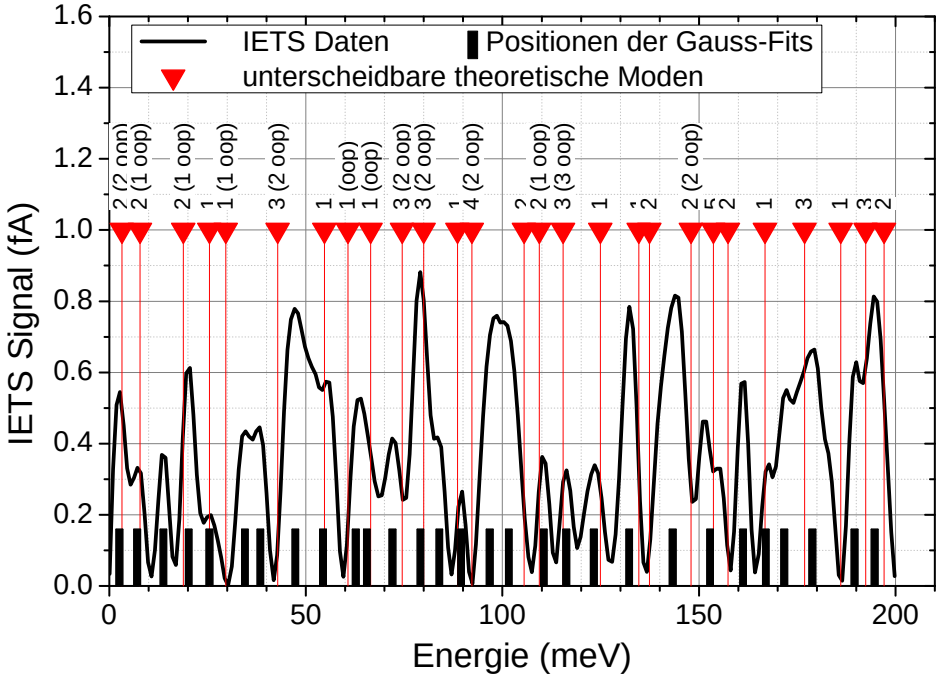


Abbildung 4.20: IET-Spektrum, aufgenommen im Energiebereich von 0 bis 200 meV. Die schwarzen Balken markieren die Mittelpunkte der ermittelten Gauss-Peaks und haben eine Breite von 2 meV.

zu den vorhergehenden Messungen deutlich höher. Wie sich aber im Nachhinein im Vergleich der verschiedenen Messungen zeigt, ist auch dieses Spektrum von hoher Qualität. Es reproduziert die Messungen im kleineren Energiebereich und kann sie auf den Energiebereich bis 200 meV erweitern.

Betrachtet man Abbildung 4.20 und vergleicht die Peakhöhe mit dem Rauschuntergrund von 0.38 fA, so sieht man, dass viele Maxima den Wert nicht oder nur sehr knapp erreichen. Zum Beispiel sind die Peaks bei 14, 25, 90, 110, 116 und 123 meV kleiner als der Rauschuntergrund und somit kritisch zu betrachten. Im Experiment konnten 29 Moden gemessen werden. Theoretisch erwartet man 27 unterscheidbare Moden. Es konnten 25 Moden der Theorie zugeordnet werden (siehe Tabelle 4.4). Sechs experimentelle Moden konnten nicht zur Theorie zugeordnet werden und umgekehrt konnte für drei theoretische Moden keine Entsprechung im Experiment gefunden werden. Für die zugeordneten Moden erhält man einen MAD von 1.9 meV.

Im Energiebereich bis 130 meV, wie er in den beiden vorhergehenden Kapiteln diskutiert wurde, können 16 Moden zugeordnet werden und man hat einen MAD von 1.6 meV, wie für den *hcp*-Bereich. Große Abweichungen treten also vor allem bei noch größeren Energien auf.

Tabelle 4.4: Aus dem Übersichtsspektrum bestimmte Modenenergien im Vergleich zu den auflösbaren Modenenergien der Theorie sowie die Differenz zwischen den beiden Werten (in meV). Abweichungen $|\Delta E|$ über 1.7 meV sind rot markiert.

Daten	2.5	7.1	13.8	20.2	25.5		34.4	38.4	47.3
Theorie	3.2	7.8		18.8	25.5	29.6	tip	42.8	
ΔE	-0.7	-0.7		1.4	0.0			-4.4	4.5
Daten	54.3	62.7	65.5	72.0	79.1	84.0	89.5		
Theorie	54.7	60.7	66.5	74.3	80.0		88.6	92.2	
ΔE	-0.4	2.0	-1.0	-2.3	-0.9		0.9	-2.7	
Daten	96.8	101.6		110.5	116.2	123.2	132.2		143.3
Theorie	IR		105.5	109.4	115.4	124.9	134.7	137.4	148.0
ΔE	(-2.4)			1.1	0.8	-1.7	-2.5		-4.7
Daten	152.8	161.2	167.0	171.7	178.8	189.6	194.7		
Theorie	153.7	157.7	166.8		176.9	186.1	192.4	197.1	
ΔE	-0.9	3.5	0.2		1.9	3.5	2.3	-2.4	

Die Abweichungen zur Theorie werden nachfolgend diskutiert. Die Moden bei 13.8, 84.0, 96.8 und 101.6 meV können keiner Mode in der Theorie zugeordnet werden. Für die beiden Moden um 100 meV ist die Situation aber in der *fcc*-Messung dieselbe. Diese zwei Moden bilden zusammen die starke Anregung bei 100 meV. Für die theoretischen Moden bei 29.6 und 105.5 meV findet man hingegen keine Entsprechung im Experiment. Bei der höherenergetischen Mode kann hier ein Aufspalten beziehungsweise ein Absinken der Energie nicht ausgeschlossen werden, so dass diese Mode zur experimentellen Mode bei 101.6 meV zuzuordnen wäre. Auffällig ist auch die Situation um 43 meV. In beiden vorhergehenden Messungen konnte der theoretischen Mode bei 42.8 meV klar eine gemessene Mode zugeordnet werden. In der Messung im *hcp*-Bereich war diese Mode zudem aufgespalten. Hier sieht man in der Messung jedoch nur die obere und die untere Mode des Tripletts, wie sie im *hcp*-Bereich zu sehen war. Die mittlere Mode bei 42.8 meV wird hier nicht detektiert.

Für den Bereich über 130 meV sieht man in Tabelle 4.4 relativ große Abweichungen zur Theorie, die überhalb der experimentellen Unsicherheit von 2 meV liegen. Zudem findet man keine Zuordnung für die theoretische Mode bei 137.4 meV und die experimentelle Mode bei 171.7 meV. Allerdings bestehen in diesem Bereich auch auf der theoretischen Seite größere Unsicherheiten, da hier viel *stretch*-Moden liegen.

4.5.4 Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der gezeigten IET-Spektren verglichen und Unterschiede, sowie Gemeinsamkeiten diskutiert. Dafür sind die in den Tabellen 4.2 (*fcc*), 4.3 (*hcp*) und 4.4 (*elbow*) angegebenen Energien der Vibrationsmoden zusammen mit den Vibrationsenergien der Berechnung in Abbildung 4.21 zu einem Barcode-Diagramm zusammengefasst. Die roten, 2 meV breiten Rechtecke markieren diejenigen Moden, die in allen drei Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit bei der gleichen Energie gemessen wurden. Diese liegen bei 2.6, 7.0, 19.9, 33.9, 53.7, 61.8, 66.6, 74.0, 80.6, 90.5, 97.0 und 110.1 meV, wobei dies jeweils die Mittelwerte aus den drei Messungen sind. Da die Messungen am *elbow* und im *hcp*-Bereich einen größeren Messbereich abdecken, kann auch noch die Mode bei 124.6 meV zu den Moden, die gut detektierbar sind, hinzugezählt werden.

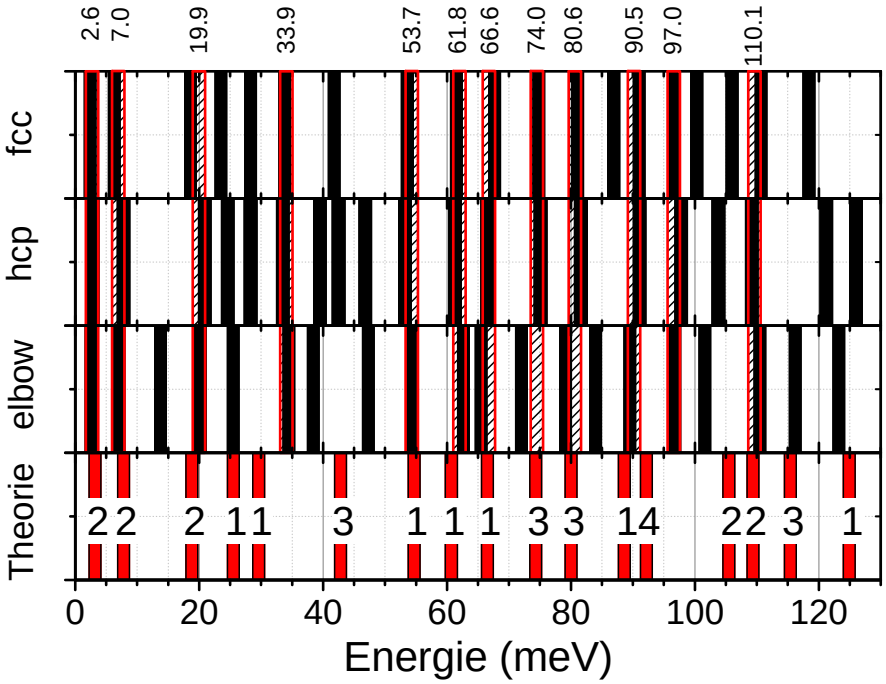


Abbildung 4.21: Vergleich der verschiedenen IET-Spektren und der Theorie in einem Barcode-Diagramm. Die Balken der einzelnen Messungen, der Theorie, sowie der roten Boxen haben eine Breite von 2 meV. Der Mittelpunkt der roten Boxen ist der Mittelwert der Energien der drei Messungen und ist über dem Diagramm in meV angegeben. Die Zahl in der Theorie gibt die Entartung der nicht unterscheidbaren Moden an.

Eine gute Übereinstimmung zur Theorie kann für die Moden bei 2.6, 7.0, 19.9, 53.7, 61.8, 66.6, 74.0, 80.6, 90.5 und 110.1 meV gefunden worden. Die Moden zwischen 50 und 70 meV enthalten dabei einen interessanten Aspekt zur Bewertung der IETS-Messungen. In diesem Bereich liegen in der Theorie drei Moden, die ausreichend weit voneinander getrennt sind, so dass sie in einer Messung unterscheidbar sein müssten. Die drei Moden

sind in allen drei Messungen bei sehr ähnlichen Energien detektiert worden. Damit liegt das eigentliche Problem bei der IETS darin, energetisch fast entartete Moden oder ganze Banden aufzulösen. Dafür liefert der Ansatz des Fits der Spektren mit Gauss-Peaks eine gute Lösungsmöglichkeit. Für das energetische Auflösungvermögen ist es wichtig bei der Messung eine möglichst kleine Modulationsamplitude V_m zu verwenden. Zum Beispiel können die drei betrachteten einzelnen Moden für Modulationsspannungen $V_m > 5\,\mathrm{mV}$ (für $T = 5.3\,\mathrm{K}$) nicht mehr einzeln aufgelöst werden.

Keine Entsprechung in der Theorie gibt es für die Moden bei 33.9 und $97.0\,\mathrm{meV}$. Wie in der Diskussion der *fcc*-Messung bereits erwähnt, kann die Mode bei $33.9\,\mathrm{meV}$ einer Spitzenmode zugeordnet werden [147]. Da diese Moden in allen Messungen gleich auftreten, auch wenn sie mit unterschiedlichen Spitzen gemessen wurden, scheint es eine charakteristische Mode für STM-Spitzen aus Wolfram zu sein, die – wie in unserer Gruppe – mit Feldemission und -desorption präpariert werden. Um $100\,\mathrm{meV}$ werden in verschiedenen optischen Messungen an 3T [115, 152] und in HREELS (engl. *high-resolution electron energy loss spectroscopy*) an 6T [106] Vibrationsmoden gemessen. Da diese in der anharmonischen Theorie des 3T in der Gasphase nicht erwartet werden, ist es naheliegend anzunehmen, dass diese Moden durch die Adsorption des Moleküls stark beeinflusst sind. Dies erklärt auch, weshalb zwischen 100 und $105\,\mathrm{meV}$ die gemessenen Energien in den unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien stark variieren. Für die Zuordnung zur Theorie kann aber im Experiment nicht unterschieden werden, ob die gemessene Mode aus der Bande um $92\,\mathrm{meV}$ oder aus den Moden überhalb von $100\,\mathrm{meV}$ stammt.

Zwischen 20 und $30\,\mathrm{meV}$ sind im *fcc*- und *hcp*-Bereich jeweils zwei Moden detektiert worden, an der *elbow*-Position hingegen nur eine. Allerdings muss für alle drei Positionen berücksichtigt werden, dass sich die Messungen der einzelnen Ensembles unterscheiden und nicht immer zwei Moden detektiert wurden. Wie bei der Analyse der Messung im *hcp*-Bereich bereits erwähnt, ist es in diesem Bereich nicht sicher, dass die beiden in der Theorie vorhergesagten Moden auch wirklich im Experiment getrennt werden können.

Ein Unterschied zwischen *fcc*- und *hcp*-Bereich, der aus dem Barcode-Diagramm 4.21 nicht zu erkennen ist, ist die Mode, die in der Theorie bei $74.3\,\mathrm{meV}$ erwartet wird. Diese konnte im *hcp*-Bereich in vier von fünf Ensembles detektiert werden. Im *fcc*-Bereich hingegen war sie nur im Ensemble 1 enthalten. Woher der Unterschied in der Detektierbarkeit kommt, ist allerdings nicht klar.

Für die theoretischen Mode bei $115.4\,\mathrm{meV}$ ist die Streuung der zugeordneten experimentellen Moden sehr stark. Für den *fcc*-Bereich ist dies die Mode bei $118.4\,\mathrm{meV}$, für den *hcp*-Bereich bei $121.2\,\mathrm{meV}$ und für die *elbow*-Position bei $116.2\,\mathrm{meV}$. Alle drei zugeordneten Moden liegen energetisch höher als aus der Theorie heraus erwartet. Da die

entartete Mode aus drei oop-*CH-bend*-Moden besteht, ist eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche und eine Verschiebung der Vibrationsenergie wahrscheinlich. In jedem Spektrum wird aber nur eine Mode detektiert. Die Entartung wird also nicht aufgehoben, aber die energetische Verschiebung ist für jeden Adsorptionsplatz anders, was hier nicht weiter geklärt werden kann.

Bemerkenswert ist das Verhalten um 42 meV. In der Theorie liegen hier drei Moden sehr dicht beieinander, so dass sie im Experiment nicht unterschieden werden können. Dies entspricht der Messung im *fcc*-Bereich. Betrachtet man aber die Messung im *hcp*-Bereich, so treten hier drei einzelne Moden auf: eine bei 39.5, eine bei 42.5 meV und die dritte bei 46.8 meV. Die Entartung der drei Moden in der Theorie ist hier aufgehoben. An der *elbow*-Position scheint die Entartung auch aufgehoben zu sein, allerdings wurde hier die zentrale Mode nicht detektiert.

Um die energetische Aufspaltung zwischen dem *fcc*- und dem *hcp*-Bereich erklären zu können, wurden zwei Berechnungen durchgeführt. Mit Hilfe von *Gaussian03* wurden die Energien der Vibrationsmoden in harmonischer Näherung für zwei verschiedene Konformationen des dihedralen Winkels Θ zwischen den Thiophenringen berechnet: zum einen für $\Theta = 22°$, wie es auch die Berechnungen von D.M. Benoit ergeben, und zum anderen für $\Theta = 0°$. Diese Berechnungen sind nur in harmonischer Näherung der Vibrationsmoden für ein Molekül in Gasphase durchgeführt worden. Eine Tabelle mit den Energien aller Vibrationsmoden ist im Anhang in Tabelle B.2 aufgeführt. Hier werden nur die zwei Moden mit den Nummern 9 und 6 bei 40.6 und 17.9 meV (bei $\Theta = 22°$) betrachtet. Die Mode 9 liegt bei $\Theta = 0°$ um 2.0 meV niedriger. Dadurch kann eine Aufspaltung der Entartung bei 43 meV entstehen. Die Mode 6 hingegen liegt bei $\Theta = 0°$ um 1.6 meV höher als für $\Theta = 22°$. Vergleicht man in diesem Bereich die Messungen im *fcc*- und im *hcp*-Bereich, so liegt im *fcc*-Bereich die Mode bei 18.6 meV und im *hcp*-Bereich um 2.4 meV höher. Diese Verschiebungen deuten darauf hin, dass das 3T im *fcc*-Bereich einen größeren dihedralen Winkel zwischen den Thiophenringen besitzt als das 3T im *hcp*-Bereich. Diese Beobachtung wird durch das Adsorptionsverhalten unterstützt, wonach der *fcc*-Bereich bevorzugt wird. Da die planare Konformation nicht die Konformation in der Gasphase ist und somit nicht die energetisch günstigste, kostet es Energie, wenn das 3T im *hcp*-Bereich adsorbieren muss.

Diese Analyse zeigt die Möglichkeit der IETS, die Adsorptionsgeometrie von Molekülen genau zu bestimmen, ohne dass man mit dem STM oder anderen Analysemethoden ein atomares Abbild der Oberfläche hat. Dies wurde auch schon am Beispiel des 4-Mercaptopyridin (4MPy) auf Au(111) von Ulusoy *et al.* [146] gezeigt, wo die Bindungsgeometrie des 4MPy zur Goldoberfläche analysiert wurde.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Berechnungen ist bei Mode 8 erkennbar. Diese liegt bei $0°$ um 1.9 meV niedriger als bei $22°$, also bei 26.5 meV. Im Experiment ist sie daher nicht mehr von der darunter liegenden Mode 7 zu trennen. Dies bekräftigt die Messung im *hcp*-Bereich, bei der die Messung der Moden um 25 meV zwischen den verschiedenen Ensembles nicht einheitlich ist.

Diese drei besprochenen Unterschiede in der Berechnung sind die größten Unterschiede zwischen den beiden Rechnungen. Im Allgemeinen sind die Unterschiede kleiner als 0.5 meV und liegen damit unterhalb der experimentellen Unsicherheit in der Bestimmung der Vibrationsenergien.

Vergleich der Quanteneffizienzen

Für den Vergleich der Quanteneffizienzen der beiden Messungen im *fcc*- und im *hcp*-Bereich werden im Folgenden jeweils die Mittelwerte aus den Effizienzen der fünf Ensembles betrachtet. Das Detektionslimit liegt in beiden Messungen bei einer Effizienz von $\eta = 0.12\%$. Damit können alle unterscheidbaren Moden, die aus der Theorie heraus erwartet wurden, gemessen werden. In Summe tragen die inelastischen Anregungen bis 130 meV im *fcc*-Bereich mit 10.0% und *hcp*-Bereich mit 12.7% zum Tunnelstrom bei.

Die Unterschiede der Effizienzen der einzelnen Moden ist zum Teil sehr groß. Abgesehen von den beiden niederenergetischsten Moden, wo durch die Antisymmetrisierung Artefakte entstehen können, ist die maximale Abweichung zwischen zwei Moden, die der gleichen theoretischen Mode bei 66.5 meV zugeordnet sind, 0.9%. Die mittlere absolute Differenz der Effizienzen beträgt 0.4% und ist damit nur geringfügig kleiner als die mittlere Effizienz von 0.5% und 0.6% für den *fcc*- beziehungsweise *hcp*-Bereich.

Die beiden zur theoretischen Mode bei 7.8 meV zugeordneten Moden haben jeweils die größte Effizienz (2.3% bzw. 3.1%). Ob diese große Effizienz nur durch die vibronische Anregung des 3T oder auch im Zusammenhang mit der Rayleigh-Mode auf Au(111) bei 7.5 meV entsteht, kann nicht gesagt werden. Im Allgemeinen sind die Quanteneffizienzen deutlich geringer und liegen bei etwa 0.4%. Dies ist wesentlich geringer als in vielen anderen IETS-Messungen in der Literatur. Dort werden meist nur Moden detektiert, deren Effizienz deutlich über 1% – meist zwischen 5 und 10% – liegt [39, 134].

Bei Franke *et al.* [39] wurden bei C_{60}/Pb(111) besonders starke Anregungen für Jahn-Teller-aktive Moden gefunden. Die großen Effizienzen können dabei aber auch auf die Messung im resonanten Bereich zurückzuführen sein. Für eine solche Situation sagten Persson und Baratoff bereits 1987 Effizenzen voraus, die jenseits von 10% liegen sollen [108]. Allerdings ist die Form des Peaks im IETS-Signals beim resonanten Tunneln

nicht mehr notwendigerweise Gauss'sch, da hierbei der elastische und der inelastische Tunnelkanal in Konkurrenz stehen [144], was die Interpretation der Daten erschwert.

In den betrachteten Daten können keine Auswahlregeln (engl. *selection rules*) gefunden werden, wie man sie bei optischen Methoden kennt. Dies kann ganz natürlich dadurch erklärt werden, dass IETS-Anregungen nicht auf Dipol-Übergängen basieren, sondern auf der lokalen Kopplung zwischen elektronischen und vibronischen Zuständen. Andere Auswahlregeln, wie sie von Lorente *et al.* [92] für die IETS mit dem STM oder von Troisi und Ratner [141] für die IETS mit der Bruchkontaktmethode formuliert worden sind, können ebenso nicht gefunden werden. Als Auswahlkriterium dient hier lediglich die Quanteneffizienz des inelastischen Kanals und die Auflösungsgrenze der Messung. Man kann dies als *propensity rule* in der IETS definieren, wie es in theoretischen Arbeiten von Burema *et al.* [19, 20] für die experimentell zugänglichen Moden formuliert wurde.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen (3T) auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Die Goldoberfläche wurde *ex situ* durch Flammenglätten und nachfolgend *in situ* mittels O-Plasma-Behandlung und Tempern aus kommerziell verfügbaren polykristallinen Goldfilmen (arrandee™, Deutschland) hergestellt. Die Oberfläche wurde mit einem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop (LT-STM) untersucht. Dabei wurde vor allem auf die zV-Spektroskopie (STS) und die inelastische Tunnelspektroskopie (IETS) Wert gelegt, womit man die elektronische und vibronische Struktur des 3T/Au(111) bestimmen kann.

Mit Hilfe der STS wurden die energetische Position und die Geometrie des HOMO-1, des HOMO und des LUMO analysiert. Dabei wurden das HOMO-1 bei (-2.9 ± 0.15) eV, das HOMO bei (-1.25 ± 0.15) eV und das LUMO bei $(+2.35 \pm 0.10)$ eV bestimmt. Daraus ergibt sich ein HOMO-LUMO-Gap von 3.6 eV, was in Übereinstimmung zu DFT-Berechnungen und UV/Vis-Messungen ist. Das LUMO hat in guter Näherung die Form eines Lorentz-Peaks mit einer Halbwertsbreite von (0.65 ± 0.06) eV, was einer Lebensdauer der Elektronen im LUMO von (1.0 ± 0.1) fs entspricht. Die Energie, bei der das LUMO detektiert wird, hängt von der Position der Messung über dem 3T ab, was man als lokalen, spitzeninduzierten Stark-Effekt interpretieren kann. Die Orientierung des 3T konnte über eine Asymmetrie in dI/dV-Karten des 3T bestimmt werden, die auch in der zV-Spektroskopie sichtbar ist. Aus den topographischen Messungen alleine ist dies nicht möglich. Insgesamt ist der Einfluss der Adsorption auf die energetische Position vom HOMO und LUMO gering. Das HOMO-1 hingegen wird energetisch deutlich niedriger detektiert als es DFT-Rechnungen in der Gasphase erwarten lassen, was darauf schließen lässt, dass die Bindung an das Gold über dieses Molekülorbital entsteht. Die Geometrie der Molekülorbitale verändert sich jedoch für alle drei deutlich im Vergleich zur Gasphase.

Mit Hilfe der differentiellen Barrierehöhe (DBH) [77] konnte der Abbildungsmechanismus und die gering scheinbare Höhe des 3T für Energien $|E| < 1.2$ eV geklärt werden. Bei $E = 0$ eV ist die DBH auf dem 3T um 0.6 eV geringer als auf dem Gold. Dies deutet auf eine Ladungsverschiebung hin, die durch die Adsorption entsteht. Auf der Goldoberfläche besitzt die DBH bei positiver Energie den Charakter eines zweidimensionalen Zustands – dem Au(111)-Oberflächenzustand (OFZ) – bei dem die DBH mit 0.5 eV/eV ansteigt. Auf

dem 3T hingegen zeigt die DBH das Verhalten eines eindimensionalen Zustands, bei dem die DBH für größere Energien abnimmt. Sowohl die DBH als auch die spannungsabhängige scheinbare Höhe des 3T führen zu der Schlussfolgerung, dass innerhalb des HOMO-LUMO-Gap mit der STS und dem STM der OFZ von Au(111) detektiert wird. Dieser ist unterhalb des 3T nach außen gewölbt, was zur scheinbaren Höhe des 3T führt. Unter dem Molekül verliert der OFZ allerdings aufgrund der endlichen Krümmung seinen zweidimensionalen Charakter.

Der Abschnitt zur IETS teilt sich in zwei Bereiche. Im erste Teil werden wichtige Aspekte zur Messtechnik, Methodik und Auswertung untersucht. Der zweite Teil bezieht sich auf die Messungen an 3T/Au(111).

Im Bezug auf die Messtechnik wurde die Auflösungsgrenze der IETS in zweierlei Hinsicht diskutiert:

1. Was bestimmt das Detektionslimit in der IETS, wenn die zweite Ableitung $\partial_V^2 I$ mit einem Lock-In-Verstärker gemessen wird? Die Amplitude der Modulationsspannung und die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts bestimmen die Amplitude des IETS-Signals. Der Rauschuntergrund entsteht durch thermisches Rauschen in der Strommessung und setzt eine kritische Grenze für die Dauer einer Messung. Wichtig ist auch, dass die Spitze und die Probe in einem stabilen Zustand sind, da sonst andere Rauschquellen als die thermische den Rauschuntergrund bestimmen.

2. Es wurde auch das energetische Auflösungsvermögen einer IETS-Messung betrachtet: Unter welchen Bedingungen können zwei energetisch benachbarte Moden in der Messung aufgelöst werden? Es konnte gezeigt werden, dass zwei Moden weiter auseinander liegen müssen als ihre Halbwertsbreite. Diese Bedingung setzt die Temperatur, die Modulationsamplitude und die Messdauer miteinander in Beziehung.

Da die Bearbeitung von IETS-Daten schwierig und zeitaufwendig ist, ist es zweckmäßig, eine schnelle Abschätzung der Qualtität der Messdaten zu machen. Dafür wurden drei empirische Kriterien entwickelt. Diese Kriterien beziehen sich auf das Verhalten bei der Mittelwertbildung von n unabhängigen Spektren oder der Quadraturkomponente des IETS-Signals (PPW = Spitze-Spitze-Wert eines Datensatzes):

$$1. \quad \frac{\text{PPW des Mittelwert}}{\max(\text{PPW der Einzelspektren})} > \frac{2.5}{\sqrt{n}},$$

$$2. \quad \frac{\text{PPW des Mittelwert des antisymmetrischen Anteils}}{\text{Rauschuntergrund}} > 10,$$

$$3. \quad \frac{\text{PPW des Mittelwert}}{\text{PPW des Mittelwerts der Quadraturkomponente}} > 2.8.$$

Die weitere Datenverarbeitung umfasst vier Hauptschritte. Erstens, n unabhängige Spektren werden gemittelt und im folgenden als ein Ensemble betrachtet. Zweitens, das Spektrum eines Ensembles wird in seinen symmetrischen und antisymmetrischen Anteil aufgeteilt. Für die weitere Verarbeitung wird nur noch der antisymmetrische Anteil betrachtet. Drittens, eine Basislinie mit etwa einem Stützpunkt pro 15 bis 20 meV wird vom antisymmetrischen Anteil abgezogen, so dass das Signal bei positiver Energie positiv ist. Viertens, an die Daten werden mehrere Gauss-Peaks angepasst. Diese Peaks müssen folgende Kriterien erfüllen:

1. Alle Gauss-Peaks müssen mindestens die thermische Breite haben,
2. alle Gauss-Peaks sollten ungefähr die erwartete Breite haben,
3. die Summe der Halbwertsbreiten aller Gauss-Peaks muss kleiner sein als der betrachtete Energiebereich, und
4. die Höhe jedes Gauss-Peaks muss größer sein als der Rauschuntergrund.

Die Peak-Zentren der Gauss-Peaks werden als die Energien der Vibrationsmoden betrachtet. Die Fläche der Peaks kann in die Quanteneffizienz des jeweiligen inelastischen Kanals umgerechnet werden.

Die Energien der Vibrationsmoden aus m unabhängigen Ensembles, also insgesamt $m \cdot n$ einzelnen Spektren, werden verglichen, um ein Maß für die Signifikanz der Daten anzugeben. Dafür wird ein Histogramm mit 1 meV breiten Klassen konstruiert, das den gesamten Energiebereich der Messung abdeckt. Jede Klasse zählt die Häufigkeit der darin auftretenden Vibrationsenergien. Mit so einem Histogramm wird über den χ^2-Test die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass die Messdaten aus weißem Rauschen entstanden sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass Messdaten, die die oben genannten Kriterien erfüllen, nicht aus weißem Rauschen entstanden sind, ist typischerweise größer als 99%.

Um die Vibrationsspektren zu veranschaulichen, wurden Barcode-Diagramme verwendet, die optischen Linienspektren ähneln. Diese Barcode-Diagramme vereinfachen den Vergleich zwischen verschiedenen Ensembles und geben einen Eindruck für die Korrelation zwischen den einzelnen Ensembles. Das ist vor allem dann interessant, wenn verschiedene Messungen, wie zum Beispiel an verschiedene Messpositionen, verglichen werden sollen.

Es wurden IETS-Messungen am isolierten 3T an drei verschiedenen Adsorptionsplätzen innerhalb der *herringbone*-Rekonstruktion betrachtet: im *fcc*-Bereich, im *hcp*-Bereich und an der *elbow*-Position. An den ersten beiden Positionen konnte die experimentelle Messunsicherheit zu ± 1 meV bestimmt werden. Die Vibrationsenergien wurden mit Berechnungen des 3T in der Gasphase verglichen. Diese Berechnungen beinhalten anharmonische Korrekturen der Vibrationsenergien. Alle drei Messungen zeigen eine

sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie. Daher scheint die Wechselwirkung zwischen dem 3T und der Au(111)-Oberfläche schwach zu sein, was mit der Analyse der zV-Spektroskopie übereinstimmt.

Signifikannte Abweichungen zur Berechnung zeigen sich vor allem in zwei Energiebereiche: um 42 meV und um 100 meV. Bei 100 meV treten im Experiment deutlich sichtbare Moden auf, die aber keine Entsprechung in der Theorie besitzen. Mit UV/Vis- und Raman-Spektroskopie wurden Vibrationsmoden des 3T bei dieser Energie detektiert. Daher sind diese Moden wahrscheinlich empfindlich auf die Adsorption des 3T. Bei 42 meV tauchen in der Theorie drei fast entartete Moden auf. Diese Moden spalten in der Messung im *hcp*-Bereich auf. Berechnungen in harmonischer Näherung der Vibrationsmoden in Gasphase zeigen, dass diese Moden empfindlich auf den dihedralen Winkel zwischen den Thiophenringen reagieren. Daraus folgt, dass 3T im *hcp*-Bereich vermutlich in einer planaren Geometrie adsorbiert, wohingegen der dihedrale Winkel bei der Adsorption des 3T im *fcc*-Bereich etwa $22°$, ähnlich zur Gasphase, beträgt. Dies wird auch durch kleine Verschiebungen der Moden bei 17.9 meV und 28.5 meV unterstützt. Die energetischen Verschiebungen zwischen den beiden Molekülkonformationen, die sich aus der Theorie ergeben, liegen unterhalb von 2 meV, was nahe an der experimentellan Auflösungsgrenze liegt.

6 Conclusion

In the present work the adsorption behavior of $(2,2')$-$(5',2'')$-terthiophene (3T) on Au(111) was analyzed. The gold surface was prepared by *ex situ* flame annealing and *in situ* treatment with oxygen plasma and annealing of commercially available polycrystalline gold films (arrandee™, Germany). The surface was investigated by means of low temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). The spectroscopic measurements focused on z-V spectroscopy and inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) to analyze the electronic and vibrionic structure of 3T, respectively.

By STS the energy positions and the geometry of the HOMO-1, HOMO and the LUMO were analyzed. The HOMO-1 was found at (-2.9 ± 0.15) eV, the HOMO at (-1.25 ± 0.15) eV, and the LUMO at $(+2.35 \pm 0.10)$ eV. Thus, the result is a HOMO-LUMO gap of 3.6 eV, which is in agreement with DFT calculations and UV/vis measurements. In good approximation the LUMO has a Lorentzian shape with a half width of (0.65 ± 0.06) eV which corresponds to a life time of the electrons in the LUMO of (1.0 ± 0.1) fs. The energy of the LUMO depends on the position of the measurement, which we interpret as a local Stark effect induced by the tip. The orientation of the 3T can not be derived from topographic measurements, but from an asymmetry in dI/dV maps of the molecule. This orientation of 3T is also supported by z-V spectroscopy. All in all the influence of the adsorption on the energy of the HOMO and the LUMO is weak. In contrast, the HOMO-1 lies clearly below the energy expected from DFT calculations. This points to a bonding established by this molecular orbital. However, the geometry of the molecular orbitals changes significantly for all three orbitals.

Using the differential tunneling barrier height (DBH) [77], the imaging mechanism and the apparent molecular height within the HOMO-LUMO gap could be clarified. At zero bias the DBH on 3T is 0.6 eV less than on gold. This points to a charge transfer upon adsorption. The DBH at the pure gold surface shows the characteristics of a two dimensional surface state for which the DBH increases with increasing bias. The DBH on the 3T, however, shows a 1D behavior with a DBH decreasing with increasing bias. Both, the DBH and the bias dependence of the molecular height lead to the conclusion that the SS of Au(111) itself is sensed by STM/STS within the HOMO-LUMO gap and the SS bulges outwards

due to the presence of the molecule amounting to the apparent molecular height. On the molecule the SS looses its 2D character due to the finite curvature.

The section dealing with IETS is divided into two parts. In the first part important aspects of instrumentation, methodology and data evaluation are analyzed. The second part examines the experimental results.

In matters of instrumentation the resolution limit of IETS was discussed in two ways:

1. What determines the detection limit in the IETS signal when using a lock-in amplifier to measure the second derivative $\partial_V^2 I$? The amplitude of the modulation and the conductivity of the tunneling junction determine the amplitude of the IETS signal. The noise background is given by thermal noise in the tunneling current measurement and sets a crucial limit to the measurement time. It is important that sample and tip are stable. Otherwise, other noise sources may increase the noise floor.
2. The energetic resolution of the measurement is also considered: Under which conditions can two energetically neighboring modes be separated? It could be shown that the two modes have to be separated by more than their full width at half maximum (FWHM) from each other. This condition relates sample temperature, modulation amplitude, and measurement time.

Since processing of IETS data is quite complex and time consuming, it is convenient to get a quick estimation of the quality of measured data. Three criteria were developed empirically. These criteria deal with the behavior of data when averaging when n independent spectra or the quadrature component of the IETS signal (PPV = peak-to-peak value of a data set):

$$1. \quad \frac{\text{PPV of the average}}{\max(\text{PPV of the single spectra})} > \frac{2.5}{\sqrt{n}}$$

$$2. \quad \frac{\text{PPV of the average of the antisymmetric part}}{\text{noise background}} > 10$$

$$3. \quad \frac{\text{PPV of the average}}{\text{PPV of the average of the phase-shifted channel}} > 2.8.$$

The further data processing comprises four main steps. First, n independent spectra are averaged and are considered as one ensemble. Second, the ensemble is split in a symmetric and a antisymmetric part and only the antisymmetric part of the IETS signal is considered for data evaluation. Third, a baseline (one post per 15 to 20 meV) is subtracted from the antisymmetric part such that the signal is positive for positive bias. Fourth, the data is fitted with multiple Gaussian peaks. These peaks have to fulfill four criteria:

1. all Gaussians have at least thermal width,

2. all Gaussians have approximately the expected width,
3. the sum of the width of the Gaussians is smaller than the considered energy range, and
4. the height of all Gaussians exceeds the noise floor.

The center energies of the fitted Gaussian peaks are considered as the vibrational energies. The areas of the Gaussians are converted to a quantum efficiency of the related inelastic channel.

The energies of the vibrational modes of m independent ensembles comprising in total $m \cdot n$ spectra are compared to obtain a measure of their significance. A histogram spanning the energy range of the measurement with 1 meV wide bins was constructed by counting the occurrences of vibrational energies in each bin. From such a histogram the probability of having data originating from of white noise was determined (χ^2 test). The probability that data satisfying the aforementioned criteria is not originating from white noise is greater than 99%.

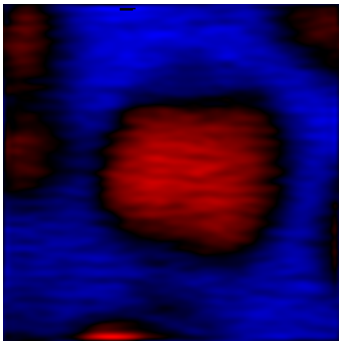
Barcode diagrams were used to visualize vibrational spectra similarly as optical line spectra. The barcode diagrams facilitate the comparison of different ensembles and immediately give an impression of the correlation of different ensembles. This is especially interesting when variations of measurements are being compared such as measurements at different sites.

IETS measurements of isolated 3T molecules were considered at three different adsorption sites of the *herringbone* reconstructed Au(111) surface: the *fcc* area, the *hcp* area and the *elbow* site. In the first two sites the experimental uncertainty of the vibrational energies could be determined to be ± 1 meV. The vibrational energies were compared to calculations of 3T in gas phase. The calculations included anharmonic contributions to the vibrational energies. All three measurements show a high level of accordance with the theory. Therefore, the interaction of 3T and the Au(111) surface appears to be weak, which is consistent with the analysis of z-V spectroscopy data.

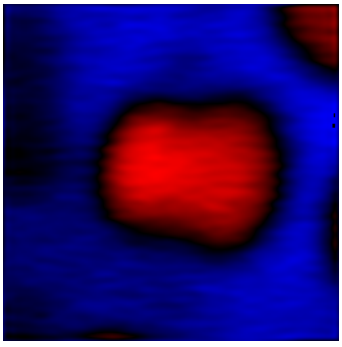
Significant deviations of the experiment from the calculation can be found in two energy ranges: at ≈ 42 meV and at ≈ 100 meV. At 100 meV, vibrational modes have been detected in the experiment, but there is no correspondence in theory. These modes have been detected with UV/vis and Raman spectroscopy at this energy, also. These modes might be sensitive to adsorption. At 42 meV, there are three nearly degenerate modes in theory. These modes split for measurements in the *hcp*-area. Calculations in harmonic approximation show that these modes are sensitive to a change of the dihedral angle between the thiophene rings. As a consequence, the 3T adsorbs possibly in a planar geometry in the *hcp* area, whereas the dihedral angle is $\approx 22^\circ$ in the *fcc* area, similar to

the gas phase. This is supported by a minor shift of the modes at 17.9 meV and 28.5 meV. However, the energy shifts between the two geometries are below 2 meV, which is close to the experimental resolution.

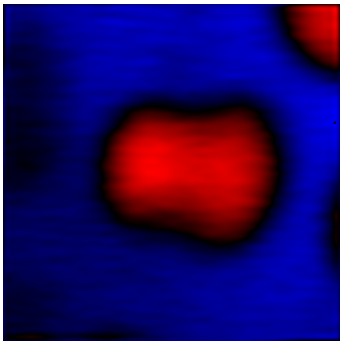
A dI/dV-Karten



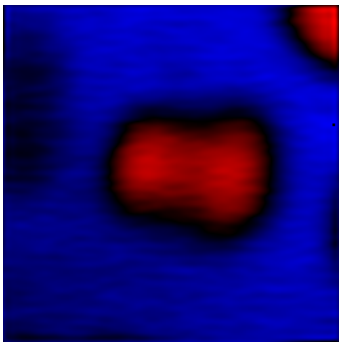
(a) 057, $V = 2.6\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 43.1\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=71.2 pS



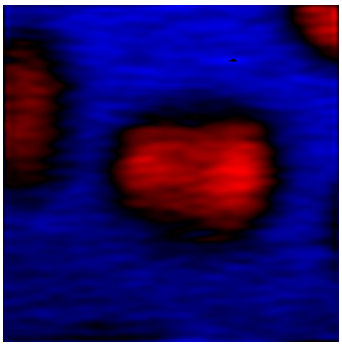
(b) 056, $V = 2.4\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 52.4\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=113 pS



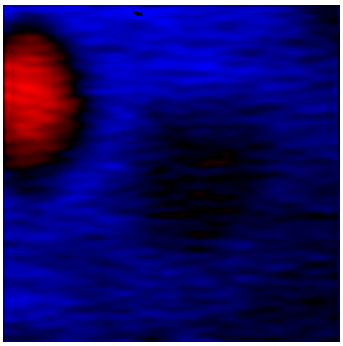
(c) 055, $V = 2.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 37.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=140 pS



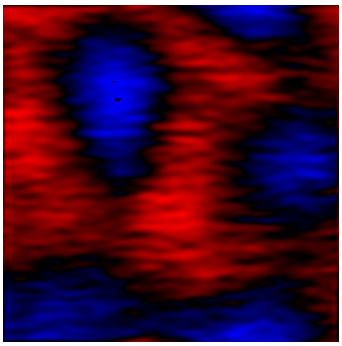
(d) 054, $V = 2.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 44.9\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=114 pS



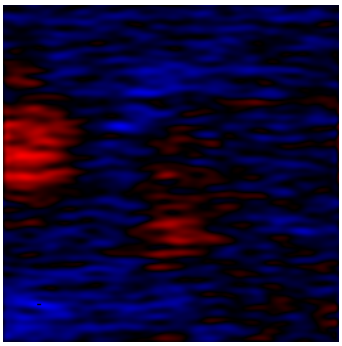
(e) 053, $V = 1.7\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 37.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=62.8 pS



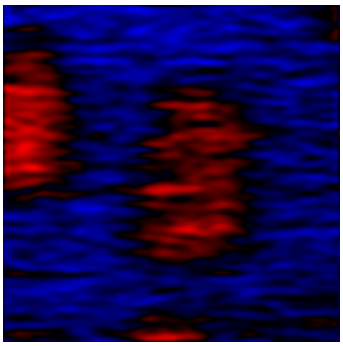
(f) 052, $V = 1.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 41.1\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=56.1 pS



(g) 051, $V = 0.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 164\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=44.8 pS

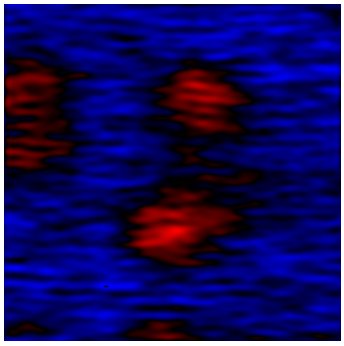


(h) 058, $V = -0.5\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.9\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.1 pS

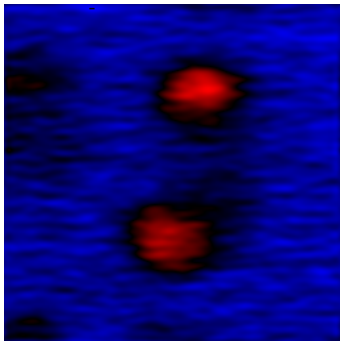


(i) 059, $V = -0.75\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 49.9\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.8 pS

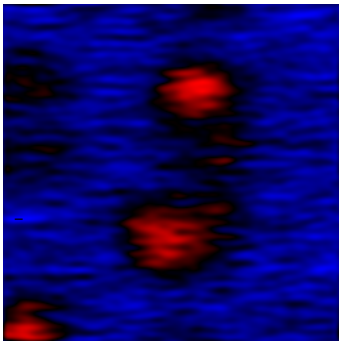
Abbildung A.1: dI/dV-Karten bei verschiedenen Tunnelspannungen V bei gleichem Sollstrom $I_0 = 40\,\text{pA}$ sowie in (w) eine gleichzeitig dazu aufgenommene Topographie.



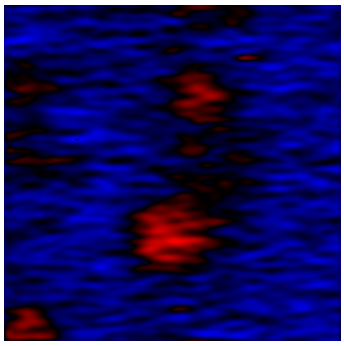
(j) 060, $V = -1.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 56.2\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=30.3 pS



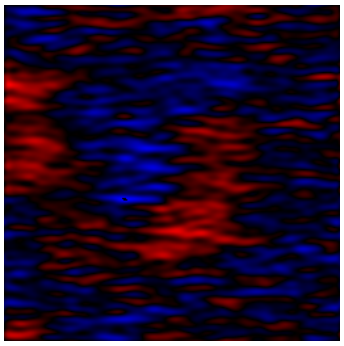
(k) 061, $V = -1.1\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 63.2\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=41.6 pS



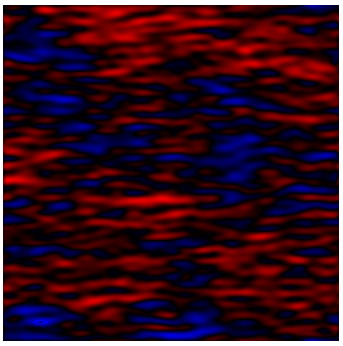
(l) 062, $V = -1.2\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.0\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=35.5 pS



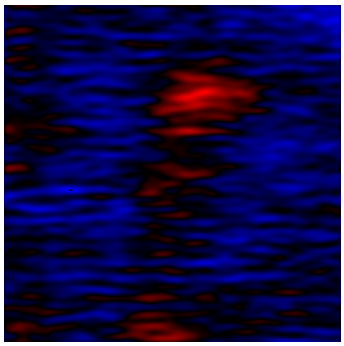
(m) 063, $V = -1.3\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 62.0\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.2 pS



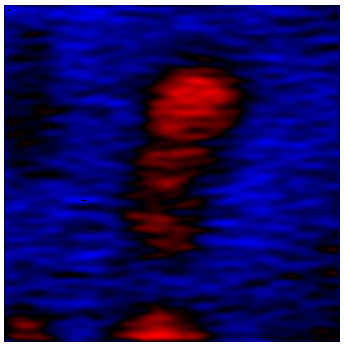
(n) 064, $V = -1.4\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 64.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=17.0 pS



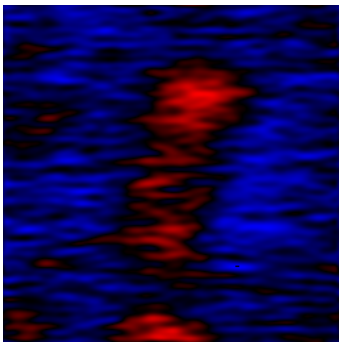
(o) 065, $V = -2.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 61.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=19.6 pS



(p) 068, $V = -2.25\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 38.3\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=26.2 pS

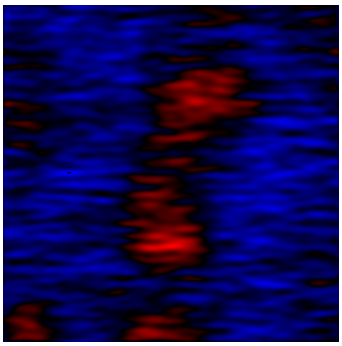


(q) 066, $V = -2.5\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 29.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=30.3 pS

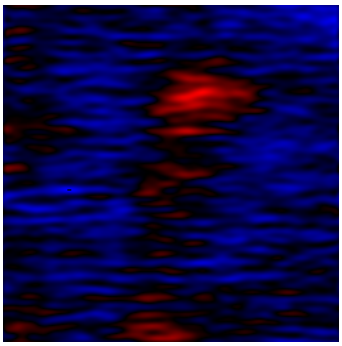


(r) 067, $V = -2.75\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 34.2\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=29.3 pS

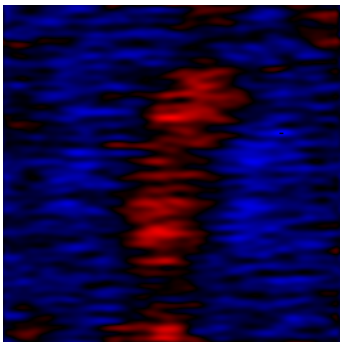
Abbildung A.1: dI/dV-Karten bei verschiedenen Tunnelspannungen V bei gleichem Sollstrom $I_0 = 40\,\text{pA}$ sowie in (w) eine gleichzeitig dazu aufgenommene Topographie.



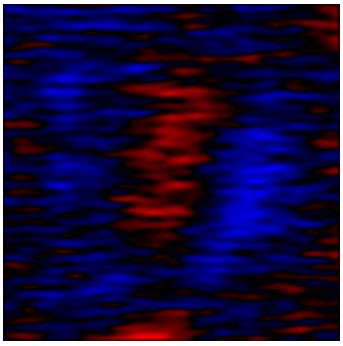
(s) 072, $V = -2.85\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 33.1\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=30.2 pS



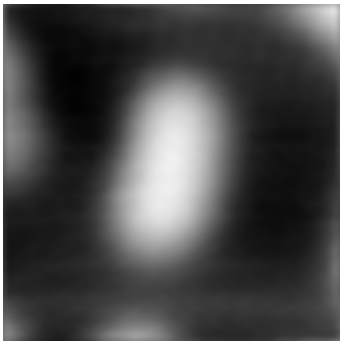
(t) 068, $V = -3.0\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 33.5\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=28.1 pS



(u) 071, $V = -3.1\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 34.7\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=27.4 pS



(v) 070, $V = -3.25\,\text{eV}$, $\bar{\sigma} = 38.9\,\text{pS}$, $\Delta\sigma$=31.0 pS



(w) 062, Topographie des Moleküls bei $V = -1.2\,\text{eV}$ und $I_0 = 40\,\text{pA}$

Abbildung A.1: dI/dV-Karten bei verschiedenen Tunnelspannungen V bei gleichem Sollstrom $I_0 = 40\,\text{pA}$ sowie in (w) eine gleichzeitig dazu aufgenommene Topographie.

B Tabellen der berechneten Vibrationsenergien

Tabelle B.1: Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase in harmonischer Näherung und mit anharmonischen Anteilen und die Verschiebung ΔE, wie sie von S. Chulkov und D.M. Benoit berechnet wurden. a: antisymmetrisch, s: symmetrisch, oop: *out-of-plane*, ip: *in-plane*.

#	Beschreibung	Symm.	Richtung	harm.	anharm.	ΔE
1	frustrated ring rotation	a	oop	3.0	3.1	0.1
2	frustrated ring rotation	s	oop	3.6	3.4	-0.2
3	molecular bending	s	oop	6.6	7.3	0.7
4	frustrated ring rotation	s	ip	8.8	8.2	-0.6
5	ring wag	a	oop	15.9	18.7	2.8
6	frustrated ring rotation	a	ip	18.7	18.9	0.2
7	inner ring breathing	s	ip	25.5	25.5	0.0
8	ring wag	a	oop	28.3	29.6	1.3
9	frustrated ring translation	s	ip	41.7	41.3	-0.4
10	ring wag	a	oop	40.6	43.2	2.6
11	frustrated ring translation	a	ip	43.6	43.7	0.1
12	ring rotation	a	ip	54.7	54.7	0.0
13	ring deformation	s	oop	58.1	60.7	2.6
14	ring deformation	a	oop	63.5	66.5	3.0
15	ring deformation	s	oop	68.9	73.1	4.2
16	ring deformation	a	oop	71.9	75.6	3.7
17	CSC stretch	s	ip	75.6	75.7	0.1
18	ring deformation	s	oop	73.9	78.5	4.6
19	ring deformation	a	oop	75	79.8	4.8
20	outer rings CSC stretch	a	ip	81.2	81.0	-0.2
21	CSC stretch	a	ip	90.6	88.6	-2.0

Tabelle B.1: Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase in harmonischer Näherung und mit anharmonischen Anteilen und die Verschiebung ΔE, wie sie von S. Chulkov und D.M. Benoit berechnet wurden. a: antisymmetrisch, s: symmetrisch, oop: *out-of-plane*, ip: *in-plane*.

#	Beschreibung	Symm.	Richtung	harm.	anharm.	ΔE
22	outer rings CSC stretch	s	ip	91.6	91.3	-0.3
23	outer rings CSC stretch	a	ip	91.8	91.8	0.0
24	ring breathing	s	ip	86.2	92.7	6.5
25	inner ring CH bend	s	oop	100.3	92.9	-7.4
26	outer rings CSC stretch	s	ip	102.3	104.5	2.2
27	outer rings CSC stretch	a	ip	104.5	106.5	2.0
28	CSC stretch	s	ip	109.2	109.0	-0.2
29	outer rings CH bend	s	oop	85.8	109.8	24.0
30	outer rings CH bend	a	oop	85.8	114.3	28.5
31	outer rings CH bend	a	oop	103.2	116.2	13.0
32	outer rings CH bend	s	oop	103.6	116.9	13.3
33	CSC stretch	a	ip	112.9	124.9	12.0
34	inner ring CH bend	s	ip	134.1	134.7	0.7
35	CH bend	s	ip	132.7	137.2	4.5
36	outer rings CH bend	a	ip	133.0	137.5	4.6
37	CH bend of one outer ring	-	oop	113.4	147.7	34.3
38	inner ring CH bend	a	oop	110.7	148.3	37.7
39	SC-CS and HC-CH stretches	s	ip	151.7	151.7	0.0
40	outer rings CH bend	s	oop	113.3	151.8	38.5
41	CH bend	a	ip	151.2	152.6	1.4
42	outer rings CH bend	a	ip	136.8	153.6	16.8
43	SC-CS and outer rings HC-CH stretches	a	ip	153.5	154.9	1.3

Tabelle B.1: Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase in harmonischer Näherung und mit anharmonischen Anteilen und die Verschiebung ΔE, wie sie von S. Chulkov und D.M. Benoit berechnet wurden. a: antisymmetrisch, s: symmetrisch, oop: *out-of-plane*, ip: *in-plane*.

#	Beschreibung	Symm.	Richtung	harm.	anharm.	ΔE
44	CH bend of one outer ring	-	oop	137.1	157.2	20.2
45	SC-CS stretch and outer rings CH bend	s	ip	154.4	158.2	3.9
46	SC-CS stretch and CH bend	a	ip	159.3	166.8	7.5
47	inner ring C-C and outer rings SC-CH stretches	s	ip	164.8	175.0	10.2
48	SC-CS and outer rings CC stretches	a	ip	171.1	175.2	4.1
49	all C-C stretches	s	ip	173.8	176.9	3.1
50	SC-CS and inner ring CC stretches	s	ip	184.8	186.1	1.3
51	all C-C stretches	s	ip	181.7	191.1	9.4
52	SC-CS and outer rings HC-CH stretches	a	ip	181.9	191.6	9.8
53	SC-CH stretch	a	ip	190.9	193.6	2.7
54	SC-CS and outer rings SC-CH stretches	s	ip	194.0	196.8	2.7
55	SC-CS and outer rings SC-CH stretches	a	ip	197.6	197.3	-0.3
56	outer rings CH stretch	a	ip	396.8	382.9	-13.9
57	outer rings CH stretch	s	ip	396.9	383.1	-13.8
58	outer rings CH stretch	s	ip	398.6	384.1	-14.5
59	inner ring CH stretch	a	ip	396.5	384.4	-12.1
60	outer rings CH stretch	a	ip	398.6	385.2	-13.3
61	inner ring CH stretch	s	ip	398.3	387.8	-10.5
62	outer rings CH stretch	a	ip	403.3	389.5	-13.9
63	outer rings CH stretch	s	ip	403.3	390.0	-13.3

Tabelle B.2: Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase der mit Gaussian berechneten Moden mit unterschiedlichem dihedralen Winkel mit 22° und 0° und die Energiedifferenz ΔE.

#	22°	0°	ΔE	#	22°	0°	ΔE	#	22°	0°	ΔE
1	3.1			22	86.0	85.5	-0.5	43	151.6	152.0	0.4
2	4.1			23	86.4	86.2	-0.2	44	153.0	153.5	0.6
3	7.0	5.9	-1.1	24	90.8	90.8	0.0	45	153.8	154.0	0.2
4	8.4	9.0	0.6	25	91.5	91.5	0.0	46	158.6	159.0	0.4
5	15.6	15.9	0.2	26	91.7	91.6	-0.1	47	164.5	164.6	0.1
6	17.9	19.5	1.6	27	100.0	98.9	-1.1	48	170.6	170.7	0.1
7	25.5	25.7	0.2	28	102.5	101.5	-0.9	49	173.0	173.4	0.4
8	28.5	26.5	-1.9	29	102.8	102.0	-0.8	50	181.7	181.9	0.3
9	40.6	38.7	-2.0	30	103.2	102.5	-0.7	51	181.9	182.1	0.1
10	41.2	42.0	0.8	31	104.6	104.7	0.0	52	185.3	185.0	-0.2
11	43.8	43.7	-0.1	32	109.1	109.2	0.1	53	190.7	190.8	0.1
12	54.5	55.0	0.5	33	110.6	109.5	-1.1	54	194.4	194.1	-0.3
13	57.8	56.1	-1.7	34	112.6	112.5	-0.1	55	198.2	198.0	-0.2
14	62.7	61.8	-0.9	35	112.8	112.5	-0.3	56	396.0	395.8	-0.2
15	67.8	67.5	-0.3	36	113.1	112.8	-0.2	57	396.3	396.1	-0.2
16	71.2	69.9	-1.2	37	132.3	132.7	0.4	58	396.3	396.1	-0.2
17	72.7	72.6	-0.1	38	132.6	133.0	0.3	59	397.7	397.6	-0.2
18	73.6	72.9	-0.7	39	133.9	134.4	0.6	60	398.0	397.9	-0.1
19	75.8	75.1	-0.6	40	137.0	136.9	0.0	61	398.0	397.9	-0.1
20	81.3	81.2	-0.1	41	137.0	137.1	0.0	62	402.5	402.4	-0.1
21	86.0	85.4	-0.5	42	150.8	151.0	0.3	63	402.5	402.4	-0.1

C Tabellen der Fitparameter der IET-Spektren

Tabelle C.1: Fitdaten des Ensembles 1 im *fcc*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.4	4.4	3.2	14.9	0.62
6.7	6.7	6.1	43.9	1.82
16.7	0.6	5.5	3.3	0.14
23.7	0.5	3.6	1.9	0.08
29.0	0.5	3.1	1.6	0.07
34.9	0.8	3.6	3.1	0.13
41.2	2.7	11.9	34.2	1.42
54.6	0.6	7.7	5.1	0.21
66.4	2.7	8.6	24.9	1.03
74.8	1.3	5.2	7.4	0.31
82.5	1.5	5.7	8.8	0.37
90.6	1.5	3.8	6.1	0.25
97.3	2.1	4.9	10.9	0.45
99.7	1.1	3.4	4.0	0.17
107.3	1.6	4.1	7.1	0.29
112.8	2.2	8.8	20.5	0.85
119.5	2.4	4.5	11.7	0.48
Anzahl an Peaks				17
Summe		93.9		8.7
Mittelwert	2.0	5.5		0.5
Maximum	6.7	11.9		1.8
Minimum	0.5	3.1		0.07

Tabelle C.2: Fitdaten des Ensembles 2 im *fcc*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.4	2.2	2.7	6.2	0.26
6.1	6.9	7.2	52.3	2.17
18.9	0.5	5.5	2.7	0.11
22.5	0.5	3.4	1.8	0.07
27.5	1.1	5.2	6.0	0.25
34.0	1.2	4.2	5.5	0.23
42.1	2.4	8.4	21.0	0.87
52.4	0.6	4.5	2.8	0.12
60.9	2.0	6.5	13.4	0.56
69.0	3.2	8.5	29.0	1.20
82.2	0.8	4.2	3.5	0.15
91.6	1.5	5.4	8.8	0.37
97.5	3.0	5.6	17.9	0.74
101.2	0.9	3.1	2.8	0.12
106.2	2.4	12.7	32.6	1.35
110.5	0.8	2.9	2.5	0.10
117.9	3.4	7.6	27.3	1.13
Anzahl an Peaks				17
Summe		97.4		9.1
Mittelwert	2.0	5.7		0.6
Maximum	6.9	12.7		2.2
Minimum	0.5	2.7		0.07

Tabelle C.3: Fitdaten des Ensembles 3 im *fcc*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.4	1.7	2.2	4.0	0.17
6.2	7.8	7.7	63.6	2.64
18.1	0.6	5.7	3.8	0.16
24.6	0.6	4.5	2.7	0.11
33.6	3.0	11.1	35.6	1.48
43.3	3.0	9.1	29.5	1.23
52.9	0.8	2.9	2.6	0.11
61.0	1.2	5.9	7.4	0.31
66.8	2.9	9.0	27.6	1.15
80.4	1.4	4.5	6.4	0.27
86.9	0.4	5.1	2.4	0.10
95.2	1.4	4.1	6.0	0.25
100.0	2.7	5.9	16.7	0.70
104.5	1.0	4.1	4.3	0.18
109.1	2.4	6.8	17.4	0.72
117.3	2.9	7.2	22.3	0.93
Anzahl an Peaks				16
Summe		95.6		10.5
Mittelwert	2.1	6.0		0.7
Maximum	7.8	11.1		2.6
Minimum	0.4	2.2		0.10

Tabelle C.4: Fitdaten des Ensembles 4 im *fcc*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.4	1.9	2.3	4.8	0.20
6.2	8.0	7.5	63.6	2.64
19.9	1.1	7.9	9.2	0.38
27.8	1.2	4.2	5.6	0.23
32.4	0.7	3.6	2.9	0.12
41.2	2.5	13.1	35.3	1.47
54.4	0.7	2.9	2.0	0.08
63.1	3.0	8.5	27.4	1.14
69.4	2.8	8.4	24.8	1.03
79.3	1.6	4.9	8.4	0.35
86.8	1.1	3.9	4.7	0.19
96.4	1.1	9.2	11.0	0.46
100.7	0.5	2.9	1.6	0.06
106.0	0.2	2.2	0.4	0.01
111.2	2.5	10.4	27.1	1.13
119.3	2.7	4.9	14.3	0.59
Anzahl an Peaks				16
Summe		96.9		10.1
Mittelwert	2.0	6.1		0.6
Maximum	8.0	13.1		2.6
Minimum	0.2	2.2		0.01

Tabelle C.5: Fitdaten des Ensembles AVG im *fcc*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.4	2.7	2.7	7.8	0.32
6.3	7.2	6.9	52.9	2.20
19.5	0.5	7.0	3.4	0.14
28.9	1.4	8.9	13.0	0.54
34.3	0.9	4.3	4.0	0.17
41.2	3.2	11.5	39.2	1.63
53.6	0.4	3.6	1.7	0.07
60.8	0.7	5.4	3.9	0.16
66.9	2.7	10.3	29.7	1.23
80.9	0.9	6.2	6.0	0.25
90.6	0.6	9.5	6.5	0.27
96.5	0.9	3.9	3.9	0.16
99.8	1.5	4.8	8.0	0.33
105.9	0.3	3.0	0.8	0.04
109.7	1.5	8.0	13.2	0.55
118.0	1.8	5.7	10.8	0.45
Anzahl an Peaks				16
Summe		101.7		8.5
Mittelwert	1.7	6.4		0.5
Maximum	7.2	11.5		2.2
Minimum	0.3	2.7		0.04

Tabelle C.6: Vergleich des Ensemblemittels der Messung im *fcc*-Bereich zur Theorie.

Mittelwert der Ensembles (meV)	Anzahl an Ensembles	Standard-abweichung (meV)	$\bar{\eta}$ (%)	ΔE zur Theorie (meV)	Theorie Energie (meV)	Theorie Entartung
2.4	5	0.02	0.32	-0.8	3.2	2 (2 oop)
6.3	5	0.22	2.28	-1.5	7.8	2 (1oop)
18.6	5	1.28	0.18	-0.2	18.8	2 (1oop)
23.5	3	1.20	0.10	-2.0	25.5	1
28.3	4	0.76	0.29	-1.3	29.6	1 (oop)
33.8	5	0.93	0.43			
41.8	5	0.94	1.34	-1.0	42.8	3 (2 oop)
53.6	5	0.97	0.12	-1.1	54.7	1
61.5	4	1.07	0.56	0.8	60.7	1 (oop)
67.7	5	1.40	1.11	1.2	66.5	1 (oop)
74.8	1		0.31	0.5	74.3	3 (2 oop)
81.1	5	1.36	0.28	1.1	80.0	3 (2 oop)
86.9	2	0.05	0.15	-1.7	88.6	1
91.0	3	0.69	0.32	-1.2	92.2	4 (2 oop)
96.6	5	0.90	0.39	(-2.8)	(99.2)	IR
100.3	5	0.61	0.31			
106.0	5	0.98	0.18	0.5	105.5	2
110.7	5	1.44	0.69	1.3	109.4	2 (1 oop)
118.4	5	0.93	0.69	3.0	115.4	3 (3 oop)
Anzahl				16		
Mittelwert				0.2		
MAD				1.2		
Maximum				2.0		
Minimum				-3.0		

Tabelle C.7: Fitdaten des Ensembles 1 im *hcp*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.9	43.5	3.6	167.9	1.93
7.8	27.4	8.9	261.2	3.00
21.5	5.1	4.3	23.4	0.27
27.3	9.8	8.0	83.3	0.96
33.5	1.0	2.4	2.6	0.03
42.7	5.4	7.2	41.5	0.48
47.8	4.5	4.3	20.8	0.24
52.3	2.0	4.5	9.6	0.11
62.0	4.9	5.7	29.8	0.34
66.5	4.9	4.2	22.0	0.25
74.7	4.7	4.0	20.2	0.23
81.0	7.2	8.1	62.6	0.72
91.4	4.4	3.4	16.1	0.19
99.5	8.0	7.5	64.5	0.74
103.9	8.9	3.8	35.9	0.41
110.4	5.8	9.0	56.0	0.64
120.6	16.0	8.2	140.4	1.61
126.5	10.0	4.1	43.4	0.50
Anzahl an Peaks				18
Summe		101.4		30.6
Mittelwert	9.7	5.6		0.7
Maximum	43.5	9.0		3.0
Minimum	1.0	2.4		0.0

Tabelle C.8: Fitdaten des Ensembles 2 im *hcp*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.8	56.5	3.6	216.4	1.95
7.7	37.0	8.9	351.6	3.16
21.0	5.7	4.1	24.6	0.22
25.2	11.7	6.6	82.4	0.74
30.5	6.2	4.5	29.7	0.27
39.9	3.5	5.0	18.9	0.17
45.9	5.0	8.3	44.2	0.40
51.2	1.9	2.8	5.6	0.05
60.0	2.8	8.8	26.6	0.24
66.0	2.5	3.4	9.2	0.08
74.0	8.6	5.1	47.2	0.42
81.2	10.9	6.4	74.6	0.67
90.8	6.8	3.3	24.4	0.22
97.9	16.2	6.7	115.6	1.04
103.7	20.0	4.7	101.0	0.91
108.3	9.6	4.0	40.7	0.37
120.2	7.1	9.1	68.4	0.62
124.9	17.1	5.2	93.9	0.84
Anzahl an Peaks				18
Summe		100.5		12.4
Mittelwert	12.7	5.6		0.7
Maximum	56.5	9.1		3.2
Minimum	1.9	2.8		0.1

Tabelle C.9: Fitdaten des Ensembles 3 im *hcp*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.8	77.1	3.5	289.8	2.00
7.8	47.9	8.8	447.3	3.09
21.2	3.4	3.3	12.0	0.08
26.4	17.0	8.2	148.5	1.02
33.5	4.4	3.6	16.8	0.12
42.5	1.2	4.2	5.5	0.04
47.8	10.2	5.7	62.2	0.43
53.1	5.9	3.4	21.4	0.15
61.5	9.8	6.0	62.5	0.43
67.8	7.4	2.8	22.1	0.15
74.6	8.4	5.3	47.3	0.33
82.3	14.7	10.0	156.6	1.08
97.3	13.9	5.4	79.6	0.55
102.4	17.3	5.0	93.0	0.64
108.7	15.2	6.0	97.6	0.67
120.3	9.6	6.0	61.6	0.42
125.7	29.1	4.9	153.1	1.06
Anzahl an Peaks				17
Summe		92.4		12.3
Mittelwert	17.2	5.4		0.7
Maximum	77.1	10.0		3.1
Minimum	1.2	2.8		0.0

Tabelle C.10: Fitdaten des Ensembles 4 im *hcp*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.8	103.5	3.5	390.1	2.03
7.8	68.7	8.7	637.3	3.32
20.6	7.1	3.1	23.1	0.12
23.9	12.1	5.1	65.8	0.34
28.6	17.5	7.7	143.1	0.75
35.3	2.7	3.4	9.9	0.05
45.9	13.1	8.8	121.6	0.63
56.9	15.9	8.6	146.5	0.76
65.0	13.1	7.8	108.2	0.56
78.2	9.6	5.2	53.7	0.28
82.5	7.8	3.6	30.1	0.16
85.5	9.4	2.6	26.4	0.14
88.5	7.8	4.5	37.9	0.20
97.3	21.3	5.1	115.9	0.60
101.4	19.3	3.6	73.7	0.38
105.8	22.6	4.1	98.2	0.51
115.5	7.3	3.3	25.4	0.13
122.2	21.0	4.0	88.3	0.46
126.4	29.7	3.7	116.2	0.61
Anzahl an Peaks				19
Summe		96.4		12.0
Mittelwert	21.1	5.1		0.6
Maximum	103.5	8.8		3.3
Minimum	2.7	2.6		0.1

Tabelle C.11: Fitdaten des Ensembles AVG im *hcp*-Bereich.

Peak Center (meV)	Height (fA)	FWHM (meV)	Area (meV·fA)	η (%)
2.8	43.1	3.6	163.0	1.87
7.8	27.9	8.9	264.6	3.04
20.3	2.9	3.0	9.2	0.11
22.9	4.4	4.6	21.3	0.24
26.8	7.2	6.7	51.4	0.59
31.8	3.6	8.7	33.4	0.38
39.0	2.4	3.7	9.3	0.11
42.2	4.0	4.4	18.5	0.21
46.8	7.3	6.2	48.5	0.56
52.5	2.9	5.6	17.2	0.20
61.9	3.6	8.1	31.2	0.36
67.2	2.4	3.6	9.1	0.10
74.1	3.3	4.5	15.9	0.18
81.1	7.0	9.8	73.7	0.85
90.9	1.9	3.3	6.9	0.08
96.9	5.2	4.8	26.9	0.31
103.3	11.3	8.7	104.9	1.21
109.4	1.9	2.7	5.6	0.06
122.9	7.3	6.3	49.6	0.57
126.4	9.0	3.9	37.7	0.43
Anzahl an Peaks				19
Summe		107.4		11.0
Mittelwert	7.9	5.7		0.6
Maximum	43.1	9.8		3.0
Minimum	1.9	2.7		0.1

Tabelle C.12: Vergleich des Ensemblemittels der Messung im *hcp*-Bereich zur Theorie.

Mittelwert der Ensembles (meV)	Anzahl an Ensembles	Standard-abweichung (meV)	$\bar{\eta}$ (%)	ΔE zur Theorie (meV)	Theorie Energie (meV)	Theorie Entartung
2.8	5	0.03	1.96	-0.4	3.2	2 (2 oop)
7.8	5	0.04	3.12	0.0	7.8	2 (1oop)
20.9	5	0.47	0.16	2.1	18.8	2 (1oop)
24.6	4	1.53	0.59	-0.9	25.5	1
28.3	4	1.67	0.64	-1.3	29.6	1 (oop)
33.5	4	1.44	0.15			tip
39.5	2	0.59	0.14	-3.3	42.8	3 (2 oop)
42.5	3	0.25	0.24	-0.3		
46.8	5	0.95	0.45	4.0		
53.2	5	2.18	0.25	-1.5	54.7	1
61.3	4	0.94	0.34	0.6	60.7	1 (oop)
66.5	5	1.06	0.23	0.0	66.5	1 (oop)
75.1	5	1.75	0.29	0.8	74.3	3 (2 oop)
81.6	5	0.76	0.69	1.6	80.0	3 (2 oop)
85.5	1		0.14			
88.5	1		0.20	-0.1	88.6	1
91.1	3	0.30	0.16	-1.1	92.2	4 (2 oop)
97.8	5	1.03	0.65	(-1.4)	(99.2)	IR
101.4	1		0.38			
103.8	5	1.28	0.74	-1.7	105.5	2
109.2	4	0.93	0.44	-0.2	109.4	2 (1 oop)
115.5	1		0.13			
121.2	5	1.26	0.74	5.8	115.4	3 (3 oop)
126.0	5	0.70	0.69	1.1	124.9	1
Anzahl				19		
Mittelwert				-0.2		
MAD				1.5		
Maximum				3.3		
Minimum				-5.8		

Tabelle C.13: Fitdaten der Messung an der *elbow*-Position. MAD = 1.9 meV.

Peak Center (meV)	Höhe (fA)	FWHM (meV)	Fläche (meV·fA)	ΔE (meV)	Theorie (meV)	Theorie Entartung
2.5	0.6	3.2	1.9	-0.7	3.2	2 (2 oop)
7.1	0.3	4.0	1.5	-0.7	7.8	2 (1oop)
13.8	0.4	2.9	1.2			
20.2	0.6	3.6	2.4	1.4	18.8	2 (1oop)
25.5	0.2	4.7	1.0	0.0	25.5	1
					29.6	1 (oop)
34.5	0.5	4.2	2.0			tip
38.4	0.4	3.2	1.4	-4.4	42.8	3 (2 oop)
47.3	0.8	6.2	5.2			
54.3	0.6	6.5	4.1	-0.4	54.7	1
62.7	0.4	2.8	1.1	2.0	60.7	1 (oop)
65.5	0.4	4.7	2.1	-1.0	66.5	1 (oop)
72.0	0.4	4.9	2.2	-2.3	74.3	3 (2 oop)
79.1	0.9	4.6	4.3	-0.9	80.0	3 (2 oop)
84.0	0.4	3.4	1.4			
					88.6	1
89.5	0.3	2.3	0.7	-2.7	92.2	4 (2 oop)
96.8	0.6	4.7	3.1	(-2.4)	(99.2)	IR
101.6	0.7	5.9	4.4			
					105.5	2
110.5	0.4	3.0	1.2	1.1	109.4	2 (1 oop)
116.2	0.3	3.3	1.2	0.8	115.4	3 (3 oop)
123.2	0.3	5.4	2.0	-1.7	124.9	1
132.2	0.8	4.1	3.5	-2.5	134.7	1
					137.4	2
143.3	0.8	7.2	6.5	-4.7	148	2 (2 oop)
152.8	0.4	6.3	2.9	-0.9	153.7	5
161.2	0.6	3.1	2.0	3.5	157.7	2
167.0	0.3	2.6	0.7	0.2	166.8	1
171.7	0.5	5.8	2.8			
178.8	0.7	8.0	5.7	1.9	176.9	3
189.6	0.6	3.1	1.8	3.5	186.1	1
194.7	0.8	5.6	5.0	2.3	192.4	3
				2.4	197.1	2

Literaturverzeichnis

[1] Model SR830 - DSP Lock-In Amplifier (1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 940892006), 2. Aufl.

[2] ALEMANI, M.; PETERS, M. V.; HECHT, S.; RIEDER, K.-H. *et al.* Electric field-induced isomerization of azobenzene by STM. In: *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006) 14446. doi:10.1021/ja065449s.

[3] ALLARD, S.; FORSTER, M.; SOUHARCE, B.; THIEM, H. *et al.* Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors. In: *Angewandte Chemie (International ed.)*, **47** (2008) 4070. doi:10.1002/anie.200701920.

[4] ALLOWAY, D. M.; HOFMANN, M.; SMITH, D. L.; GRUHN, N. E. *et al.* Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV–Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003).

[5] AVIRAM, A. und RATNER, M. A. Molecular rectifiers. In: *Chemical Physics Letters*, **29** (1974) 277. doi:10.1016/0009-2614(74)85031-1.

[6] BARDEEN, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. In: *Physical Review Letters*, **6** (1961) 57. doi:10.1103/PhysRevLett.6.57.

[7] BARTH, J.; BRUNE, H.; ERTL, G. und BEHM, R. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. In: *Physical Review B*, **42** (1990) 9307. doi:10.1103/PhysRevB.42.9307.

[8] BECKER, M. und BERNDT, R. Contrast inversion of the apparent barrier height of Pb thin films in scanning tunneling microscopy. In: *Applied Physics Letters*, **96** (2010) 033112. doi:10.1063/1.3291114.

[9] BECKER, M. und BERNDT, R. Influence of band structure on the apparent barrier height in scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review B*, **81** (2010) 035426. doi:10.1103/PhysRevB.81.035426.

[10] BENOIT, D. M. Fast vibrational self-consistent field calculations through a reduced mode-mode coupling scheme. In: *The Journal of chemical physics*, **120** (2004) 562. doi:10.1063/1.1631817.

[11] BENOIT, D. M.; MADEBENE, B.; ULUSOY, I.; MANCERA, L. *et al.* Towards a scalable and accurate quantum approach for describing vibrations of molecule-metal interfaces. In: *Beilstein journal of nanotechnology*, **2** (2011) 427. doi: 10.3762/bjnano.2.48.

[12] BINNIG, G.; GARCIA, N. und ROHRER, H. Conductivity sensitivity of inelastic scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review B*, **32** (1985) 1336. doi: 10.1103/PhysRevB.32.1336.

[13] BINNIG, G. und ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. In: *Surface Science*, **126** (1983) 236. doi:10.1016/0039-6028(83)90716-1.

[14] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. und WEIBEL, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters*, **49** (1982) 57. doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57.

[15] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. und WEIBEL, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Applied Physics Letters*, **40** (1982) 178. doi:10.1063/1.92999.

[16] BOUDREAULT, P.-L. T.; NAJARI, A. und LECLERC, M. Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications. In: *Chemistry of Materials*, **23** (2011) 456. doi:10.1021/cm1021855.

[17] BRANDSON, B. und JOACHAIN, C. Quantum Mechanics (Pearson Education Ltd, Essex2000), 2. Aufl. ISBN 0582-35691-1.

[18] BRILLOUIN, L. La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives. In: *Comptes rendus*, **183** (1926) 24.

[19] BUREMA, S. R. und BOCQUET, M.-L. Resonance Charges to Encode Selection Rules in Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3** (2012) 3007. doi:10.1021/jz3012832.

[20] BUREMA, S. R. und BOCQUET, M.-L. Sensitizers in inelastic electron tunneling spectroscopy: a first-principles study of functional aromatics on Cu(111). In: *Nanotechnology*, **23** (2012) 315702. doi:10.1088/0957-4484/23/31/315702.

[21] CASADO, J.; ZGIERSKI, M. Z.; EWBANK, P. C.; BURAND, M. W. *et al.* Exploration of Ground and Excited Electronic States of Aromatic and Quinoid S,S-Dioxide Tert-hiophenes. Complementary Systems for Enhanced Electronic Organic Materials. In: *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006) 10134.

[22] CAVANAGH, R.; HEILWEIL, E. und STEPHENSON, J. Time-resolved probes of surface dynamics. In: *Surface Science*, **283** (1993) 226. doi:10.1016/0039-6028(93)90986-T.

[23] CHEN, C. J. Introduction to scanning tunneling microscopy, Bd. 16 (Oxford University Press1993). ISBN 0-19-507150-6. doi:10.1002/sca.4950160210.

[24] CHEN, J.; LEE, T.; SU, J.; WANG, W. *et al.* Molecular Electronic Devices. In: Molecular Nanoelectronics, herausgegeben von M. A. REED und T. LEE (American Scientific Publishers2003). ISBN 978-1-58883-006-7.

[25] CHEN, J.; REED, M. A.; RAWLETT, A. M. und TOUR, J. M. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. In: *Science*, **286** (1999) 1550. doi:10.1126/science.286.5444.1550.

[26] CHOI, J. W.; FLOOD, A. H.; STEUERMAN, D. W.; NYGAARD, S. *et al.* Ground-state equilibrium thermodynamics and switching kinetics of bistable [2]rotaxanes switched in solution, polymer gels, and molecular electronic devices. In: *Chemistry - A European Journal*, **12** (2005) 261. doi:10.1002/chem.200500934.

[27] COLLIER, C. P. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. In: *Science*, **285** (1999) 391. doi:10.1126/science.285.5426.391.

[28] DIETRICH, C. Rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Tunnelkontakten zur Herstellung Coulomb-blockierter Systeme bei Raumtemperatur. Dissertation, Universität Ulm (2006).

[29] DONATI, F.; PICCOLI, S.; BOTTANI, C. E. und PASSONI, M. Three-dimensional approach to scanning tunneling spectroscopy and application to Shockley states. In: *New Journal of Physics*, **13** (2011) 053058. doi:10.1088/1367-2630/13/5/053058.

[30] EGGER, D. A.; RISSNER, F.; RANGGER, G. M.; HOFMANN, O. T. *et al.* Self-assembled monolayers of polar molecules on Au(111) surfaces: distributing the dipoles. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **12** (2010) 4291. doi:10.1039/b924238b.

[31] ELFENINAT, F.; FREDRIKSSON, C.; SACHER, E. und SELMANI, A. A theoretical investigation of the interactions between thiophene and vanadium, chromium, copper, and gold. In: *The Journal of Chemical Physics*, **102** (1995) 6153. doi:10.1063/1.469349.

[32] FEENSTRA, R.; THOMPSON, W. und FEIN, A. Real-space observation of π-bonded chains and surface disorder on Si(111)2x1. In: *Physical Review Letters*, **56** (1986) 608. doi:10.1103/PhysRevLett.56.608.

[33] FERNANDEZ-TORRENTE, I.; MONTURET, S.; FRANKE, K.; FRAXEDAS, J. *et al.* Long-Range Repulsive Interaction between Molecules on a Metal Surface Induced by Charge Transfer. In: *Physical Review Letters*, **99** (2007) 176103. doi:10.1103/PhysRevLett.99.176103.

[34] FISCHER, M. K. R.; LÓPEZ-DUARTE, I.; WIENK, M. M.; MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V. *et al.* Functionalized dendritic oligothiophenes: ruthenium phthalocyanine complexes and their application in bulk heterojunction solar cells. In: *Journal of the American Chemical Society*, **131** (2009) 8669. doi:10.1021/ja901537d.

[35] FISHER, J. C. und GIAEVER, I. Tunneling Through Thin Insulating Layers. In: *Journal of Applied Physics*, **32** (1961) 172. doi:10.1063/1.1735973.

[36] FITZNER, R.; MENA-OSTERITZ, E.; MISHRA, A.; SCHULZ, G. *et al.* Correlation of π-conjugated oligomer structure with film morphology and organic solar cell performance. In: *Journal of the American Chemical Society*, **134** (2012) 11064. doi:10.1021/ja302320c.

[37] FRANCO, M. I.; TURIN, L.; MERSHIN, A. und SKOULAKIS, E. M. C. Molecular vibration-sensing component in Drosophila melanogaster olfaction. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108** (2011) 3797. doi:10.1073/pnas.1012293108.

[38] FRANKE, K. J. und PASCUAL, J. I. Effects of electron-vibration coupling in transport through single molecules. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24** (2012) 394002. doi:10.1088/0953-8984/24/39/394002.

[39] FRANKE, K. J.; SCHULZE, G. und PASCUAL, J. I. Excitation of Jahn-Teller Active Modes during Electron Transport through Single C_{60} Molecules on Metal Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (2010) 500. doi:10.1021/jz900260v.

[40] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E. *et al.* Gaussian 03, Revision C.02 (2004).

[41] GEDDES, N. J.; SAMBLES, J. R.; JARVIS, D. J.; PARKER, W. G. *et al.* Fabrication and investigation of asymmetric current-voltage characteristics of a metal/ Langmuir-Blodgett monolayer/metal structure. In: *Applied Physics Letters*, **56** (1990) 1916. doi:10.1063/1.103043.

[42] GIAEVER, I. Electron Tunneling Between Two Superconductors. In: *Physical Review Letters*, **5** (1960) 464. doi:10.1103/PhysRevLett.5.464.

[43] GIAEVER, I. Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling. In: *Physical Review Letters*, **5** (1960) 147. doi:10.1103/PhysRevLett.5.147.

[44] GREEN, J. E.; CHOI, J. W.; BOUKAI, A.; BUNIMOVICH, Y. *et al.* A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10^{11} bits per square centimetre. In: *Nature*, **445** (2007) 414. doi:10.1038/nature05462.

[45] GROSS, L.; MOHN, F.; MOLL, N.; LILJEROTH, P. *et al.* The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. In: *Science*, **325** (2009) 1110. doi:10.1126/science.1176210.

[46] HANSMA, P. K. Inelastic electron tunneling. In: *Physics Reports*, **30** (1977) 145. doi:10.1016/0370-1573(77)90054-0.

[47] HARTEN, U.; LAHEE, A. M.; TOENNIES, J. P.; WÖLL, C. *et al.* Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction. In: *Physical Review Letters*, **54** (1985) 2619. doi:10.1103/PhysRevLett.54.2619.

[48] HASEGAWA, Y. und AVOURIS, P. Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. In: *Science*, **258** (1992) 1763. doi:10.1126/science.258.5089.1763.

[49] HEATH, J. R. und RATNER, M. A. Molecular Electronics. In: *Physics Today*, **56** (2003) 43. doi:10.1063/1.1583533.

[50] HEIMANN, P. und NEDDERMEYER, H. Ultraviolet photoemission from single crystals and the bandstructure of gold. In: *Journal of Physics F: Metal Physics*, **7** (1977) L37. doi:10.1088/0305-4608/7/1/008.

[51] HEIMEL, G.; ROMANER, L.; ZOJER, E. und BRÉDAS, J.-L. Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: a first-principles study on self-assembled monolayers of π-conjugated molecules on noble metals. In: *Nano Letters*, **7** (2007) 932. doi:10.1021/nl0629106.

[52] HENZL, J.; MEHLHORN, M.; GAWRONSKI, H.; RIEDER, K.-H. *et al.* Reversible cis-trans isomerization of a single azobenzene molecule. In: *Angewandte Chemie (International ed.)*, **45** (2006) 603. doi:10.1002/anie.200502229.

[53] HIPPS, K. W. und PETER, S. L. Line shape in normal metal tunneling spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry*, **93** (1989) 5717. doi:10.1021/j100352a015.

[54] HO, W. Single-molecule chemistry. In: *The Journal of Chemical Physics*, **117** (2002) 11033. doi:10.1063/1.1521153.

[55] HOFMANN, O. T.; RANGGER, G. M. und ZOJER, E. Reducing the Metal Work Function beyond Pauli Pushback: A Computational Investigation of Tetrathiafulvalene and Viologen on Coinage Metal Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 20357.

[56] HOROWITZ, G. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. In: *Solid State Communications*, **72** (1989) 381. doi:10.1016/0038-1098(89)90121-X.

[57] HOROWITZ, G.; HAJLAOUI, R.; FICHOU, D. und EL KASSMI, A. Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors. In: *Journal of Applied Physics*, **85** (1999) 3202. doi:10.1063/1.369661.

[58] HOROWITZ, G.; ROMDHANE, S.; BOUCHRIHA, H.; DELANNOY, P. *et al.* Optoelectronic properties of sexithiophene single crystals. In: *Synthetic Metals*, **90** (1997) 187. doi:10.1016/S0379-6779(98)80005-2.

[59] HUSSAIN, Z. und SMITH, N. Determination of the E($k_{||}$) relation for a surface state on Au(111). In: *Physics Letters A*, **66** (1978) 492. doi:10.1016/0375-9601(78)90407-3.

[60] JAKLEVIC, R. und LAMBE, J. Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling. In: *Physical Review Letters*, **17** (1966) 1139. doi:10.1103/PhysRevLett.17.1139.

[61] JAKOBI, K. Work function data. In: Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Bd. 24b, herausgegeben von G. CHIAROTTI, 338 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg1994). ISBN 3-540-56070-X. doi:10.1007/b47750.

[62] JLIDAT, N.; HLIWA, M. und JOACHIM, C. A semi-classical XOR logic gate integrated in a single molecule. In: *Chemical Physics Letters*, **451** (2008) 270. doi:10.1016/j.cplett.2007.12.028.

[63] JOACHIM, C.; GIMZEWSKI, J.; SCHLITTLER, R. und CHAVY, C. Electronic Transparence of a Single C_{60} Molecule. In: *Physical Review Letters*, **74** (1995) 2102. doi:10.1103/PhysRevLett.74.2102.

[64] JOACHIM, C.; GIMZEWSKI, J. K. und AVIRAM, A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. In: *Nature*, **408** (2000) 541.

[65] KEVAN, S. und GAYLORD, R. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. In: *Physical Review B*, **36** (1987) 5809. doi:10.1103/PhysRevB.36.5809.

[66] KIGUCHI, M. und KANEKO, S. Electron Transport through Single π-Conjugated Molecules Bridging between Metal Electrodes. In: *ChemPhysChem*, **13** (2012) 1116. doi:10.1002/cphc.201100772.

[67] KILIAN, L.; WEIGAND, W.; UMBACH, E.; LANGNER, A. *et al.* Adsorption site determination of a large π-conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: End-capped quaterthiophene on Ag(111). In: *Physical Review B*, **66** (2002) 075412. doi:10.1103/PhysRevB.66.075412.

[68] KIM, Y.; KOMEDA, T. und KAWAI, M. Single-Molecule Reaction and Characterization by Vibrational Excitation. In: *Physical Review Letters*, **89** (2002) 126104. doi:10.1103/PhysRevLett.89.126104.

[69] KIRTLEY, J.; SCALAPINO, D. und HANSMA, P. Theory of vibrational mode intensities in inelastic electron tunneling spectroscopy. In: *Physical Review B*, **14** (1976) 3177. doi:10.1103/PhysRevB.14.3177.

[70] KLEIN, J.; LÉGER, A.; BELIN, M.; DÉFOURNEAU, D. *et al.* Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions. In: *Physical Review B*, **7** (1973) 2336. doi:10.1103/PhysRevB.7.2336.

[71] KLIEWER, J.; BERNDT, R.; CHULKOV, E. V.; SILIKIN, V. M. *et al.* Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States. In: *Science*, **288** (2000) 1399. doi:10.1126/science.288.5470.1399.

[72] KOBAYASHI, K.; KUROKAWA, S.; HASEGAWA, S. und SAKAI, A. Local Tunneling Barrier Height at and around Subsurface Dopant Sites on p-GaAs(110). In: *Japanese Journal of Applied Physics*, **49** (2010) 105201. doi:10.1143/JJAP.49.105201.

[73] KOBAYASHI, K.; KUROKAWA, S. und SAKAI, A. Scanning Tunneling Microscopy and Barrier-Height Imaging of Subsurface Dopants on GaAs(110). In: *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (2005) 8619. doi:10.1143/JJAP.44.8619.

[74] KOMEDA, T.; KIM, Y.; KAWAI, M.; PERSSON, B. N. J. *et al.* Lateral hopping of molecules induced by excitation of internal vibration mode. In: *Science*, **295** (2002) 2055. doi:10.1126/science.1069016.

[75] KOSLOWSKI, B. Charakterisierung von Nanostrukturen mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie und Raster-Tunnel-Spektroskopie. Habilitation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm (2003).

[76] KOSLOWSKI, B.; DIETRICH, C.; TSCHETSCHETKIN, A. und ZIEMANN, P. Design of an extremely stable low-temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. In: *Review of Scientific Instruments*, **77** (2006) 063707. doi:10.1063/1.2213171.

[77] KOSLOWSKI, B.; DIETRICH, C.; TSCHETSCHETKIN, A. und ZIEMANN, P. Evaluation of scanning tunneling spectroscopy data: Approaching a quantitative determination of the electronic density of states. In: *Physical Review B*, **75** (2007) 035421. doi:10.1103/PhysRevB.75.035421.

[78] KOSLOWSKI, B.; MAURER, N.; STOCKER, M.; BENOIT, D. M. *et al.* Analysis of rich inelastic electron tunneling spectra: case study of terthiophene on Au(111). In: *Review of Scientific Instruments*, (2013) submitted.

[79] KOSLOWSKI, B.; PFEIFER, H. und ZIEMANN, P. Deconvolution of the electronic density of states of tip and sample from scanning tunneling spectroscopy data: Proof of principle. In: *Physical Review B*, **80** (2009) 165419. doi:10.1103/PhysRevB.80.165419.

[80] KOSLOWSKI, B.; TSCHETSCHETKIN, A.; MAURER, N.; MENA-OSTERITZ, E. *et al.* Terthiophene on Au(111): A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2** (2011) 561. doi:10.3762/bjnano.2.60.

[81] KRAMERS, H. A. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. In: *Zeitschrift für Physik*, **39** (1926) 828. doi:10.1007/BF01451751.

[82] KRISHNA, V. und TULLY, J. C. Vibrational lifetimes of molecular adsorbates on metal surfaces. In: *The Journal of chemical physics*, **125** (2006) 054706. doi:10.1063/1.2227383.

[83] KRÖGER, J.; LIMOT, L.; JENSEN, H.; BERNDT, R. *et al.* Stark effect in Au(111) and Cu(111) surface states. In: *Physical Review B*, **70** (2004) 033401. doi:10.1103/PhysRevB.70.033401.

[84] KUDERNAC, T.; RUANGSUPAPICHAT, N.; PARSCHAU, M.; MACIÁ, B. *et al.* Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface. In: *Nature*, **479** (2011) 208. doi:10.1038/nature10587.

[85] LAMBE, J. und JAKLEVIC, R. Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. In: *Physical Review*, **165** (1968) 821. doi:10.1103/PhysRev.165.821.

[86] LANG, N. D. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B*, **34** (1986) 5947. doi:10.1103/PhysRevB.34.5947.

[87] LANGLAIS, V.; SCHLITTLER, R.; TANG, H.; GOURDON, A. *et al.* Spatially Resolved Tunneling along a Molecular Wire. In: *Physical Review Letters*, **83** (1999) 2809. doi:10.1103/PhysRevLett.83.2809.

[88] LAUHON, L. J. und HO, W. Effects of temperature and other experimental variables on single molecule vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. In: *Review of Scientific Instruments*, **72** (2001) 216. doi:10.1063/1.1327311.

[89] LI, Y. und ZOU, Y. Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. In: *Advanced Materials*, **20** (2008) 2952. doi:10.1002/adma.200800606.

[90] LIMOT, L.; MAROUTIAN, T.; JOHANSSON, P. und BERNDT, R. Surface-State Stark Shift in a Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review Letters*, **91** (2003) 196801. doi:10.1103/PhysRevLett.91.196801.

[91] LIU, T.; DING, L.; HE, G.; YANG, Y. *et al.* Photochemical stabilization of terthiophene and its utilization as a new sensing element in the fabrication of monolayer-chemistry-based fluorescent sensing films. In: *ACS applied materials & interfaces*, **3** (2011) 1245. doi:10.1021/am2000592.

[92] LORENTE, N.; PERSSON, M.; LAUHON, L. und HO, W. Symmetry Selection Rules for Vibrationally Inelastic Tunneling. In: *Physical Review Letters*, **86** (2001) 2593. doi:10.1103/PhysRevLett.86.2593.

[93] MAGOGA, M. und JOACHIM, C. Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel. In: *Physical Review B*, **59** (1999) 16011. doi:10.1103/PhysRevB.59.16011.

[94] MENA-OSTERITZ, E.; URDANPILLETA, M.; EL-HOSSEINY, E.; KOSLOWSKI, B. *et al.* STM study on the self-assembly of oligothiophene-based organic semiconductors. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2** (2011) 802. doi:10.3762/bjnano.2.88.

[95] VAN DER MOLEN, S. J. und LILJEROTH, P. Charge transport through molecular switches. In: *Journal of physics: Condensed matter*, **22** (2010) 133001. doi:10.1088/0953-8984/22/13/133001.

[96] NAYDENOV, B. und BOLAND, J. Variable-height scanning tunneling spectroscopy for local density of states recovery based on the one-dimensional WKB approximation. In: *Physical Review B*, **82** (2010) 245411. doi:10.1103/PhysRevB.82.245411.

[97] NOTZ, R. Charakterisierung von (001)-Oberflächen heteroepitaktische gewachsener WO_3-Filme und $SrTiO_3$-Einkristallen auf atomarer Akala - Effekte der Ionenbestrahlung. Dissertation, Universtiät Ulm (2005).

[98] OKABAYASHI, N.; PAULSSON, M. und KOMEDA, T. Inelastic electron tunneling process for alkanethiol self-assembled monolayers. In: *Progress in Surface Science*, **88** (2013) 1. doi:10.1016/j.progsurf.2012.11.001.

[99] OKABAYASHI, N.; PAULSSON, M.; UEBA, H.; KONDA, Y. *et al.* Site Selective Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy Probed by Isotope Labeling. In: *Nano Letters*, **10** (2010) 2950. doi:10.1021/nl1011323.

[100] ONG, B. S.; WU, Y.; LI, Y.; LIU, P. *et al.* Thiophene polymer semiconductors for organic thin-film transistors. In: *Chemistry - A European Journal*, **14** (2008) 4766. doi:10.1002/chem.200701717.

[101] ORELLANA, W. und VÁSQUEZ, S. Endohedral terthiophene in zigzag carbon nanotubes: Density functional calculations. In: *Physical Review B*, **74** (2006) 125419. doi:10.1103/PhysRevB.74.125419.

[102] PASCUAL, J. I.; LORENTE, N.; SONG, Z.; CONRAD, H. *et al.* Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry. In: *Nature*, **423** (2003) 525. doi: 10.1038/nature01649.

[103] PASSONI, M. und BOTTANI, C. Transfer Hamiltonian analytical theory of scanning tunneling spectroscopy. In: *Physical Review B*, **76** (2007) 115404. doi:10.1103/PhysRevB.76.115404.

[104] PASSONI, M.; DONATI, F.; LI BASSI, A.; CASARI, C. *et al.* Recovery of local density of states using scanning tunneling spectroscopy. In: *Physical Review B*, **79** (2009) 045404. doi:10.1103/PhysRevB.79.045404.

[105] PAULSSON, M.; FREDERIKSEN, T.; UEBA, H.; LORENTE, N. *et al.* Unified Description of Inelastic Propensity Rules for Electron Transport through Nanoscale Junctions. In: *Physical Review Letters*, **100** (2008) 226604. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.226604.

[106] PELLEGRINO, O.; REI VILAR, M.; HOROWITZ, G.; KOUKI, F. *et al.* Characterization of oligothiophene films by high resolution electron energy loss spectroscopy. In: *Thin Solid Films*, **327** (1998) 252. doi:10.1016/S0040-6090(98)00639-7.

[107] PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F.; MENG, H. und WUDL, F. Light-Emitting Polythiophenes. In: *Advanced Materials*, **17** (2005) 2281. doi:10.1002/adma.200500461.

[108] PERSSON, B. und BARATOFF, A. Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes. In: *Physical Review Letters*, **59** (1987) 339. doi:10.1103/PhysRevLett.59.339.

[109] PERSSON, M. und HELLSING, B. Electronic Damping of Adsorbate Vibrations on Metal Surfaces. In: *Physical Review Letters*, **49** (1982) 662. doi:10.1103/PhysRevLett.49.662.

[110] PFEIFER, H. Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Charakterisierung von funktionalen Nanostrukturen. Dissertation, Universität Ulm (2011).

[111] PFEIFER, H.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P. Deconvolution of the density of states of tip and sample through constant-current tunneling spectroscopy. In: *Beilstein journal of nanotechnology*, **2** (2011) 607. doi:10.3762/bjnano.2.64.

[112] PRAUZNER-BECHCICKI, J. S.; GODLEWSKI, S. und SZYMONSKI, M. Atomic- and molecular-scale devices and systems for single-molecule electronics. In: *Physica Status Solidi (a)*, **209** (2012) 603. doi:10.1002/pssa.201127623.

[113] REED, M. A. Inelastic electron tunneling spectroscopy. In: *Materials Today*, **11** (2008) 46. doi:10.1016/S1369-7021(08)70238-4.

[114] ROUSSEAU, R.; DE RENZI, V.; MAZZARELLO, R.; MARCHETTO, D. *et al.* Interfacial electrostatics of self-assembled monolayers of alkane thiolates on Au(111): work function modification and molecular level alignments. In: *The journal of physical chemistry. B*, **110** (2006) 10862. doi:10.1021/jp061720g.

[115] SARKAR, U. K.; PAL, A.; CHAKRABARTI, S. und MISRA, T. Classical and chemical effects of SERS from (2,2'):(5,2")-terthiophene adsorbed on Ag-sols. In: *Chemical Physics Letters*, **190** (1992) 59. doi:10.1016/0009-2614(92)86102-N.

[116] SAVITZKY, A. und GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry*, **36** (1964) 1627. doi:10.1021/ac60214a047.

[117] SCALAPINO, D. und MARCUS, S. Theory of Inelastic Electron-Molecule Interactions in Tunnel Junctions. In: *Physical Review Letters*, **18** (1967) 459. doi:10.1103/PhysRevLett.18.459.

[118] SCHMECHEL, R.; AHLES, M. und VON SEGGERN, H. A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory. In: *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 084511. doi:10.1063/1.2106009.

[119] SCHOUTEDEN, K.; LIEVENS, P. und VAN HAESENDONCK, C. Fourier-transform scanning tunneling microscopy investigation of the energy versus wave vector dispersion of electrons at the Au(111) surface. In: *Physical Review B*, **79** (2009) 195409. doi:10.1103/PhysRevB.79.195409.

[120] SCHOUTEDEN, K.; LIJNEN, E.; JANSSENS, E.; CEULEMANS, A. *et al.* Confinement of surface state electrons in self-organized Co islands on Au(111). In: *New Journal of Physics*, **10** (2008) 043016. doi:10.1088/1367-2630/10/4/043016.

[121] SCHULZE, K.; UHRICH, C.; SCHÜPPEL, R.; LEO, K. *et al.* Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C_{60}. In: *Advanced Materials*, **18** (2006) 2872. doi:10.1002/adma.200600658.

[122] SCRIBANO, Y. und BENOIT, D. M. Iterative active-space selection for vibrational configuration interaction calculations using a reduced-coupling VSCF basis. In: *Chemical Physics Letters*, **458** (2008) 384. doi:10.1016/j.cplett.2008.05.001.

[123] SIMMONS, J. G. Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics*, **34** (1963) 2581. doi:10.1063/1.1729774.

[124] SIMMONS, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics*, **34** (1963) 1793. doi:10.1063/1.1702682.

[125] SIMMONS, J. G. Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions. In: *Journal of Applied Physics*, **34** (1963) 238. doi:10.1063/1.1729081.

[126] SIMMONS, J. G. Generalized Thermal J-V Characteristic for the Electric Tunnel Effect. In: *Journal of Applied Physics*, **35** (1964) 2655. doi:10.1063/1.1713820.

[127] SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P. J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M. *et al.* Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. In: *Nature*, **401** (1999) 685. doi:10.1038/44359.

[128] SMITH, D. P. E.; BINNIG, G. und QUATE, C. F. Detection of phonons with a scanning tunneling microscope. In: *Applied Physics Letters*, **49** (1986) 1641. doi:10.1063/1.97252.

[129] SOMMERFELD, A. und BETHE, H. Elektronentheorie der Metalle. In: Handbuch der Physik, 333–622 (Springer Verlag, Heidelberg1933), 24. Aufl.

[130] STIPE, B.; REZAEI, M.; HO, W.; GAO, S. *et al.* Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons. In: *Physical Review Letters*, **78** (1997) 4410. doi:10.1103/PhysRevLett.78.4410.

[131] STIPE, B. C. Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule. In: *Science*, **279** (1998) 1907. doi:10.1126/science.279.5358.1907.

[132] STIPE, B. C.; REZAEI, M. A. und HO, W. Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule. In: *Physical Review Letters*, **81** (1998) 1263. doi:10.1103/PhysRevLett.81.1263.

[133] STIPE, B. C.; REZAEI, M. A. und HO, W. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. In: *Science*, **280** (1998) 1732. doi:10.1126/science.280.5370.1732.

[134] STIPE, B. C.; REZAEI, M. A. und HO, W. Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity. In: *Physical Review Letters*, **82** (1999) 1724. doi:10.1103/PhysRevLett.82.1724.

[135] STROSCIO, J.; FEENSTRA, R. und FEIN, A. Electronic Structure of the Si(111) 2x1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters*, **57** (1986) 2579. doi:10.1103/PhysRevLett.57.2579.

[136] SWENSEN, J. S.; YUEN, J.; GARGAS, D.; BURATTO, S. K. *et al.* Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field effect transistor: Analysis of

the device physics. In: *Journal of Applied Physics*, **102** (2007) 013103. doi: 10.1063/1.2752582.

[137] TAKEUCHI, N.; CHAN, C. und HO, K. Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure. In: *Physical Review B*, **43** (1991) 13899. doi:10.1103/PhysRevB.43.13899.

[138] TANS, S. J.; VERSCHUEREN, A. R. M. und DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. In: *Nature*, **393** (1998) 49. doi: 10.1038/29954.

[139] TERSOFF, J. und HAMANN, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review Letters*, **50** (1983) 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.1998.

[140] TERSOFF, J. und HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B*, **31** (1985) 805. doi:10.1103/PhysRevB.31.805.

[141] TROISI, A. und RATNER, M. A. Molecular transport junctions: Propensity rules for inelastic electron tunneling spectra. In: *Nano Letters*, **6** (2006) 1784. doi: 10.1021/nl0609394.

[142] TSCHETSCHETKIN, A. STM- und STS-Untersuchungen an Molekülen auf Metalloberflächen. Dissertation, Universität Ulm (2009).

[143] TURIN, L. A Spectroscopic Mechanism for Primary Olfactory Reception. In: *Chemical Senses*, **21** (1996) 773. doi:10.1093/chemse/21.6.773.

[144] UEBA, H.; MII, T. und TIKHODEEV, S. Theory of inelastic tunneling spectroscopy of a single molecule – Competition between elastic and inelastic current. In: *Surface Science*, **601** (2007) 5220. doi:10.1016/j.susc.2007.04.195.

[145] UKRAINTSEV, V. Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy. In: *Physical Review B*, **53** (1996) 11176. doi:10.1103/PhysRevB.53.11176.

[146] ULUSOY, I. S.; SCRIBANO, Y.; BENOIT, D. M.; TSCHETSCHETKIN, A. *et al.* Vibrations of a single adsorbed organic molecule: anharmonicity matters! In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **13** (2011) 612. doi:10.1039/c0cp01289k.

[147] VITALI, L.; BORISOVA, S. D.; RUSINA, G. G.; CHULKOV, E. V. *et al.* Inelastic electron tunneling spectroscopy: A route to the identification of the tip-apex structure. In: *Physical Review B*, **81** (2010) 153409. doi:10.1103/PhysRevB.81.153409.

[148] WAHL, P.; DIEKHÖNER, L.; SCHNEIDER, M. A. und KERN, K. Background removal in scanning tunneling spectroscopy of single atoms and molecules on metal surfaces. In: *Review of Scientific Instruments*, **79** (2008) 043104. doi: 10.1063/1.2907533.

[149] WENTZEL, G. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. In: *Zeitschrift für Physik*, **38** (1926) 518. doi:10.1007/BF01397171.

[150] YANSON, A. I.; YANSON, I. K. und VAN RUITENBEEK, J. M. Observation of shell structure in sodium nanowires. In: *Nature*, **400** (1999) 144. doi:10.1038/22074.

[151] YANSON, I.; BOGATINA, N.; VERKIN, B. und SHKLYAREVSKII, O. Asymmetry of Tunnel Spectrum Intensities of Impurity Organic Molecules. In: *Soviet Physics JETP*, **35** (1972) 540.

[152] ZERBI, G.; CHIERICHETTI, B. und INGANAS, O. Vibrational spectra of oligothiophenes as model of polythiophenes. In: *The Journal of Chemical Physics*, **94** (1991) 4637. doi:10.1063/1.460592.

[153] ZIEGLER, M.; NÉEL, N.; SPERL, A.; KRÖGER, J. *et al.* Local density of states from constant-current tunneling spectra. In: *Physical Review B*, **80** (2009) 125402. doi:10.1103/PhysRevB.80.125402.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Skizze zur Veranschaulichung des quantenmechanischen Tunneleffekts . 6
2.2 Skizze zum Tunnelmodell nach Tersoff und Hamann (nach [139]) 8
2.3 Schematische Darstellung der Potenzialbarriere zur Erklärung der WKB-Näherung 10
2.4 Schematische Skizze des Regelkreises des STM 12
2.5 Erklärung zum *constant-height*- und *constant-current*-Modus 13
2.6 Berechnete differentielle Barriere (übernommen aus [77]) 18
2.7 Erklärung zur Messung des inelastischen Signals im Tunnelstrom 22
2.8 Kurvenform einer inelastischen Anregung mit intrinsischer Breite $W_i = 0$ durch thermische Verbreiterung 24
2.9 Die Fensterfunktion $\Psi(V)$ bei verschiedenen Modulationsspannungen . . 25
2.10 Amplitude des Messsignals $I_{2\omega}$ und relative Abweichung der Asymptote und der quadratischen Näherung zur Amplitude 26
2.11 Ergebnis der Faltung eines Peaks mit thermischer Breite für $T = 5.6\,\mathrm{K}$ mit der Fensterfunktion $\Psi(V)$ für verschiedene Modulationsspannungen . . . 27
2.12 Durch Faltung berechnetes IETS-Signal mehrerer Peaks mit thermischer Verbreiterung für $T = 5.3\,\mathrm{K}$ und verschiedenen Modulationsspannungen V_m 29

3.1 Der UHV-Cluster, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde 32
3.2 Konstruktionszeichnung des Badkryostaten 34
3.3 Foto des STM durch die geöffneten Strahlungsschilde 35
3.4 Skizze der Knudsen-Zelle 36
3.5 AFM- und STM-Aufnahmen des Goldfilms vor und nach dem Flammenglätten 38
3.6 XPS- und UPS-Messungen während der Au(111)-Probenpräparation . . . 39
3.7 3D-Darstellung einer sauber präparierten Au(111)-Oberfläche 39
3.8 Verarbeitung der Messdaten 46

4.1 Die Strukturformel des $(2,2')$-$(5',2'')$-Terthiophen in einer trans-trans-Konformation 54
4.2 Die elektronische Struktur von Terthiophen in der Gasphase aus der Berechnung mit *Gaussian03* 55
4.3 IET-Spektrum mit den aus der Theorie bestimmten Moden 57

4.4 Analyse der Adsorptionsgeometrie von 3T auf Au(111) 58
4.5 zV-Spektroskopie von 3T am Ende (1, grün) und an der Flanke (2, blau) des Moleküls. Dazu ist jeweils eine auf der sauberen Au(111)-Oberfläche gemessene Referenz (rot) gezeigt 60
4.6 Messpositionen zu den Spektren in den Abbildung 4.7 und 4.9 62
4.7 zV-Spektroskopie entlang zweier Linien über dem 3T bei positiven Energien 63
4.8 Fitparameter des Lorentz-Fits der zV-Spektren aus Abbildung 4.7 64
4.9 zV-Spektroskopie entlang zweier Linien über dem 3T bei negativen Energien 66
4.10 dI/dV-Karten bei verschiedenen Spannungen V 68
4.11 Spannungsabhängige Höhe und differentielle Barrierenhöhe $\hat{\Phi}$ auf 3T und Au(111) 71
4.12 Verarbeitete Daten des inelastischen Spektrums eines 3T-Moleküls im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion 75
4.13 Vergleich zwischen den Häufigkeiten in der IETS und den theoretischen Werten für unabhängige Ereignisse 76
4.14 Messung im Zentrum eines 3T, das im *fcc*-Bereich der HB-Rekonstruktion liegt 78
4.15 Kreuzkorrelation zwischen dem Referenzspektrum und den einzelnen Ensembles sowie die Autokorrelation des Referenzspektrums 79
4.16 Effizienzen der Vibrationsmoden des Ensembles 2 82
4.17 IET-Spektrum von verarbeiteten Daten, die auf einem 3T-Molekül im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion gemessen wurden, zusammen mit dem Fit aus 18 Gauss-Peaks und dem Residuum 84
4.18 Messung im Zentrum eines 3T-Moleküls, das im *hcp*-Bereich der HB liegt 85
4.19 Effizienzen der Vibrationsmoden des Ensembles 1 88
4.20 IET-Spektrum, aufgenommen im Energiebereich von 0 bis 200 meV 89
4.21 Vergleich der verschiedenen IET-Spektren und der Theorie in einem Barcode-Diagramm 91

A.1 dI/dV-Karten bei verschiedenen Tunnelspannungen V bei gleichem Sollstrom $I_0 = 40$ pA sowie in (w) eine gleichzeitig dazu aufgenommene Topographie 105

Tabellenverzeichnis

3.1 Kohlenstoffanteil auf der Au-Oberfläche 38
3.2 Einige Zahlenwerte zum thermischen Rauschen 42
3.3 Beispiel einer typischen Wahrscheinlichkeitsverteilung für ein Histogramm aus statistischen Daten, die mit IETS-Daten verglichen werden kann ($m = 6$, $n = 103$, $k = 15$, $p = k/n = 14.6$) 51

4.1 Energien der unterscheidbaren Vibrationsmoden bis 130 meV 56
4.2 Energien der experimentell bestimmten Vibrationsmoden des 3T-Moleküls im *fcc*-Bereich, die Energien der Theorie, sowie die Differenz ΔE dazwischen 80
4.3 Energien (in meV) der experimentell bestimmten Vibrationsmoden eines 3T im *hcp*-Bereich der HB-Rekonstruktion sowie unterscheidbare theoretische Moden und die Differenz dazwischen 87
4.4 Aus dem Übersichtsspektrum bestimmte Modenenergien im Vergleich zu den auflösbaren Modenenergien der Theorie sowie die Differenz zwischen den beiden Werten (in meV). Abweichungen $|\Delta E|$ über 1.7 meV sind rot markiert 90

B.1 Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase in harmonischer Näherung und mit anharmonischen Anteilen und die Verschiebung ΔE, wie sie von S. Chulkov und D.M. Benoit berechnet wurden. a: antisymmetrisch, s: symmetrisch, oop: *out-of-plane*, ip: *in-plane* 109
B.2 Energien der Vibrationsmoden in meV des 3T in Gasphase der mit Gaussian berechneten Moden mit unterschiedlichem dihedralen Winkel mit $22°$ und $0°$ und die Energiedifferenz ΔE 112

C.1 Fitdaten des Ensembles 1 im *fcc*-Bereich 113
C.2 Fitdaten des Ensembles 2 im *fcc*-Bereich 114
C.3 Fitdaten des Ensembles 3 im *fcc*-Bereich 115
C.4 Fitdaten des Ensembles 4 im *fcc*-Bereich 116
C.5 Fitdaten des Ensembles AVG im *fcc*-Bereich 117
C.6 Vergleich des Ensemblemittels der Messung im *fcc*-Bereich zur Theorie . 118
C.7 Fitdaten des Ensembles 1 im *hcp*-Bereich 119
C.8 Fitdaten des Ensembles 2 im *hcp*-Bereich 120

C.9 Fitdaten des Ensembles 3 im *hcp*-Bereich 121
C.10 Fitdaten des Ensembles 4 im *hcp*-Bereich 122
C.11 Fitdaten des Ensembles AVG im *hcp*-Bereich 123
C.12 Vergleich des Ensemblemittels der Messung im *hcp*-Bereich zur Theorie . 124
C.13 Fitdaten der Messung an der *elbow*-Position. MAD = 1.9 meV 125

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen:

- ULUSOY, I. S.; SCRIBANO, Y.; BENOIT, D. M.; TSCHETSCHETKIN, A.; MAURER, N.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P.: Vibrations of a single adsorbed organic molecule: anharmonicity matters! In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, **13**, 612 (2011) – DOI: 10.1039/c0cp01289k.
- KOSLOWSKI, B.; TSCHETSCHETKIN, A.; MAURER, N. und ZIEMANN, P.: 4-Mercaptopyridine on Au(111): a scanning tunneling microscopy and spectroscopy study. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, **13**, 4045 (2011) DOI: 10.1039/c0cp02162h.
- KOSLOWSKI, B.; TSCHETSCHETKIN, A.; MAURER, N.; MENA-OSTERITZ, E.; BÄUERLE, P. und ZIEMANN, P.: Terthiophene on Au(111): A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2**, 561 (2011) – DOI: 10.3762/bjnano.2.60.

Eingereicht oder in Vorbereitung:

- KOSLOWSKI, B.; MAURER, N.; STOCKER, M.; BENOIT, D. M.; CHULKOV, S. und ZIEMANN, P.: Analysis of rich inelastic electron tunneling spectra: case study of terthiophene on Au(111). Eingereicht bei: *Review of Scientific Instruments* (2013).
- KOSLOWSKI, B.; TSCHETSCHETKIN, A.; MAURER, N.; ZIEMANN, P.; J.KUCERA und GROSS, A.: Formation of SAM/metal system under UHV conditions: combined STM, STS, and DFT study of 4,4'-Dithiodipyridine/Au(111). In Vorbereitung (2013).

Konferenzbeiträge:

- Vortrag:
  MAURER, N.; TSCHETSCHETKIN, A.; KOSLOWSKI, B.; ZIEMANN, P.; RESPONDEK, I. und BENOIT, D. M.: Vibrational spectroscopy of 4-mercaptopyridine on Au(111): A comparison of STS and calculations. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie*, Regensburg (2010).

- Vortrag:
  MAURER, N.; TSCHETSCHETKIN, A.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P.: 4,4'-dithiodipyridine on Au(111): An STM and STS study. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie*, Dresden (2011).

- Vortrag:
  MAURER, N.; TSCHETSCHETKIN, A.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P.: Single-molecule spectroscopy of terthiophene adsorbed on Au(111): electronic and vibronic properties. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie*, Berlin (2012).

- Vortrag:
  MAURER, N.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P.: Single-molecule spectroscopy of terthiophene adsorbed on Au(111): electronic and vibronic properties. *International Conference on Nanoscience + Technology*, Paris (2012).

- Poster:
  STOCKER, M.; MAURER, N.; KOSLOWSKI, B. und ZIEMANN, P.: Analysis of rich inelastic electron tunneling spectra: case study of terthiophene on Au(111). *Trends in Nanoscience*, Kloster Irsee, Deutschland (2013)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Norbert Maurer
Geburtstag	07.Mai 1983
Geburtsort	Neumarkt i.d. Opf.
Familienstang	ledig
Anschrift	Hafnerweg 7
	89231 Neu-Ulm

Schulische Laufbahn:

09/1989 – 07/1993	Grundschule Beilngries
09/1993 – 06/2002	Willibald-Gluck-Gymnasium
	Neumarkt i.d. Opf
	Abschluss: Abitur

Zivildienst:

08/2002 – 05/2003	Verband evangelischer Posaunenchöre in Bayern e.V.
	Nürnberg

Akademische Laufbahn:

10/2003 – 04/2009	Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität
	Erlangen-Nürnberg
	Abschluss: Diplom
08/2005 – 01/2006	Auslandsaufenthalt an der Université Joseph Fourier
	Grenoble, Frankreich
seit 07/2009	Promotion am Lehrstuhl für Festkörperphysik
	Universität Ulm

Ulm, März 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Berndt Koslowski für die gute Betreuung während dieser Arbeit mit vielen ausführlichen Diskussionen, für Hilfe bei allerlei Problemen mit der Messelektronik und der Wartung der Messsoftware
- Prof. Dr. R. Jürgen Behm für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Prof. Dr. Paul Ziemann für die Möglichkeit, eine Promotion am Institut für Festkörperphysik an der Universität Ulm mit guter technischer Ausstattung durchführen zu können sowie für die hilf- und lehrreichen Diskussionen
- Dr. David M. Benoit und Sergey Chulkov für die konstruktive Kooperation und vor allem für die Berechnung der inelastischen Spektren, die anharmonische Anteile beinhalten
- Dr. Elena Mena-Osteritz für die zur Verfügung gestellten und gereinigten 3T-Moleküle
- Matthias Stocker für die gute Zusammenarbeit im Büro und im Labor mit vielen Diskussionen und für das viele Korrekturlesen dieser Doktorarbeit
- Dr. Holger Pfeifer für die gute Zusammenarbeit im Büro und das Einarbeiten in die UHV-Anlage
- Hans-Dieter Kerpes und Sven Pernes für die reibungslose Versorgung mit flüssigem Helium, die Wartung der vielen Pumpen und die Hilfe bei Reparaturen an der UHV-Anlage
- Volker Besserer für das Reparieren und Aufbauen allerlei elektronischen Geräts
- Gabriele Dinger und Tanja Hager für die Unterstützung bei der Vielzahl an administrativen Hürden
- AOR Dr. Alfred Plettel und Dr. habil. Ulf Wiedwald für die wissenschaftlichen Diskussionen
- Martin Schilling für die AFM-Aufnahmen des unpräparierten Goldfilms und des Au(111)-Einkristalls

- Thomas Häberle, Steffen Nothelfer und Dominik Reitzle für das angenehme Arbeitsklima im Büro
- allen Mitgliedern des Instituts für Festkörperphysik der Universität Ulm für die gute Zusammenarbeit und das angenehme und offene Arbeitsklima
- der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 569 und des Einzelantrags „Funktionelle Nanostrukturen für Bauelemente mit unterschiedlichen Oligothiophen-Architekturen“

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meinen Eltern und meiner Freundin Cornelia bedanken, die mich in guten und vor allem in schweren Zeiten während dieser Arbeit immer unterstützt haben.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ulm, den

_____

Norbert Maurer