

Elektronenspektroskopische Untersuchungen der  
induzierten Spinübergänge von  
Eisen(II)-Komplexverbindungen auf metallischen,  
magnetischen und halbleitenden Oberflächen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
vorgelegt von

SEBASTIAN ROHLF

Kiel, 2020



Erster Gutachter: Prof. Dr. Kai Roßnagel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Felix Tucek

Tag der mündlichen Prüfung: 15. September 2020

Zum Druck genehmigt: 15. September 2020

gez. Prof. Dr. Frank Kempken

Dekan



## Abstract

Molecular spintronics is an emerging research field exploiting the versatility of organic molecular electronics together with the spin degree of freedom as information carrier. Especially the use of functional organic molecules in this area opens perspective for highly integrated spintronic devices. Spin-crossover (SCO) molecules exhibit intriguing intrinsic functionality and therefore high potential for molecular spintronic applications. These complexes can exist in two distinct spin configurations with different optic, geometric and magnetic properties. Moreover, they can be specifically switched between both states by external perturbations like temperature, pressure or light irradiation. However, the fascinating functionality is accompanied by a pronounced fragility of the molecular structure impeding applications in device-like environments, e.g., on metallic surfaces. The main goal of this thesis is therefore to identify the limitations and possibilities of novel, robust SCO molecules, including the interactions with different surfaces, as candidates for molecular opto-spintronic interfaces.

To this end, the new SCO compound  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{phen})$  (Fe-pypyr) was examined regarding its fundamental SCO properties as bulk material and in thermally vacuum-evaporated thin films ( $\sim 40$  monolayer) on a Au(111) surface using near-edge x-ray absorption fine-structure (NEXAFS) spectroscopy. The spin-transition temperature, well above room temperature for the bulk complex, is drastically lowered in thin films. Furthermore, while within the experimentally accessible temperature range ( $2\text{ K} < T < 410\text{ K}$ ) the bulk material shows indication of neither light-induced excited spin-state trapping nor soft X-ray-induced excited spin-state trapping, these effects are observed for molecules within thin films up to temperatures of around 100 K. Thus, by arranging the molecules into thin films, the nominal low-spin (LS) complex Fe-pypyr is effectively transformed into a spin-crossover complex.

Based on these results, the further aim was to exploit the usually increased robustness of LS complexes together with the observed generation of SCO functionality after surface adsorption. Therefore, sub-monolayer coverages of Fe-pypyr were prepared on several substrates with electronic properties ranging from metallic to semiconducting. While dissociation is observed on metal surfaces, efficient light-induced switching is realized on semimetallic and semiconducting surfaces. This indicates that the density of states at the Fermi level plays a role for the integrity and functionality of the adsorbed complexes. In an intermediate case, namely Fe-pypyr on graphene-covered Ni(111), functional and dissociated species are found to coexist. This result indicates that some previous studies may deserve to be reconsidered because the possibility of coexisting intact and fragmented SCO complexes was neglected so far.

Finally, vacuum-ultraviolet angle-resolved photoelectron spectroscopy (VUV-ARPES) was used alternatively to synchrotron-based NEXAFS to investigate ultrathin SCO films. In particular, it is demonstrated how the spin state of several Fe(II)-based SCO complexes can be identified in the measured valence-band structure. Moreover, employing semiconducting substrates, even sub-monolayer coverages of SCO molecules can be probed. In contrast to the limited beamtime of a typical NEXAFS measurement, preferably used for SCO sub-monolayer investigations, VUV-ARPES is a common lab-based method. Therefore, VUV-ARPES investigations are foreseen to provide faster results on newly synthesized Fe(II) SCO molecules in device-like environments and speed up the development cycle of SCO systems for spintronic applications.



## Kurzfassung

Das Forschungsgebiet der molekularen Spintronik vereint die Vielseitigkeit der organischen molekularen Elektronik mit der Ausnutzung des Spinfreiheitsgrades der Elektronen als Informationsträger. Insbesondere die Verwendung von funktionalen organischen Molekülen eröffnet in diesem Bereich die Möglichkeit für komplexe integrierte spintronische Bauteile. Spin-Crossover- (SCO)-Moleküle weisen eine faszinierende intrinsische Funktionalität und somit ein hohes Potential für Anwendungen in der molekularen Spintronik auf. Diese Verbindungen können in zwei Spinzuständen mit jeweils verschiedenen optischen, geometrischen und magnetischen Eigenschaften vorliegen. Zudem kann durch externe Einflüsse wie Temperatur-, Druckänderung oder Lichteinstrahlung ein reversibler Wechsel zwischen beiden Spinzuständen herbeigeführt werden. Die bemerkenswerte Funktionalität geht jedoch einher mit einer ausgeprägten Fragilität der molekularen Struktur, was die Verwendung in bauteilähnlichen Umgebungen, zum Beispiel auf einer Metalloberfläche, meist behindert. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Grenzen und Möglichkeiten von neuen, robusteren SCO-Verbindungen, insbesondere in Wechselwirkung mit verschiedenen Oberflächen, als potentielle molekulare opto-spintronische Schnittstelle zu ermitteln.

Zunächst wurde dazu die neue SCO-Verbindung  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{phen})$  (Fe-pypyr) in Hinblick auf die grundlegenden SCO-Eigenschaften als molekularer Feststoff und als thermisch vakuumsublimierte Schicht ( $\sim 40$  Moleküllagen) auf einer Au(111)-Oberfläche untersucht. Während die thermische Spinübergangstemperatur im Feststoff deutlich oberhalb Raumtemperatur liegt, ist sie in der dünnen Schicht drastisch verringert. Zusätzlich konnte für den Feststoff im experimentell erreichbaren Temperaturbereich ( $2\text{ K} < T < 410\text{ K}$ ) weder ein lichtinduzierter noch ein weichröntgenlichtinduzierter Spinzustandswechsel beobachtet werden, wohl aber in der vakuumsublimierten Schicht bis zu einer Temperatur von etwa 100 K. Somit konnte der nominelle Low-Spin- (LS-)Komplex Fe-pypyr über die Anordnung in einer dünnen Schicht effektiv in eine SCO-Verbindung transformiert werden.

Auf Basis dieser Ergebnisse war das weitere Ziel, die für gewöhnlich erhöhte Robustheit des LS-Komplexes zusammen mit der Generierung von SCO-Eigenschaften nach der Adsorption auf einer Oberfläche auszunutzen. Daher wurde die Verbindung Fe-pypyr in Submonolagen auf metallischen bis halbleitenden Substraten aufgebracht. Während auf den metallischen Oberflächen eine Dissoziation der Komplexe zu beobachten ist, konnten auf semimetallischen und halbleitenden Substraten effiziente lichtinduzierte Spinzustandswechsel in Kontakt zur Oberfläche erreicht werden. Dies legt nahe, dass die elektronische Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie relevant für die Integrität und Funktionalität der adsorbierten Verbindungen ist. An einer Submonolage Fe-pypyr auf einer graphenbedeckten Ni(111)-Oberfläche konnten gleichzeitig funktionale sowie dissoziierte Moleküle nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass einige Studien möglicherweise neu interpretiert werden müssen, da bisher die Koexistenz von intakten und fragmentierten SCO-Verbindungen vernachlässigt wurde.

Abschließend wird die winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie mit vakuum-ultraviolettem Licht (VUV-ARPES) als Alternative zur synchrotronbasierten NEXAFS-Spektroskopie eingesetzt, um molekulare SCO-Schichten zu untersuchen. Insbesondere wird für mehrere Fe(II)-SCO-Verbindungen demonstriert, wie der Spinzustand anhand der gemessenen Valenzbandstruktur bestimmt werden kann. Weiterhin wird gezeigt, dass durch die Verwendung von halbleitenden Substraten selbst Untersuchungen von SCO-Verbindungen in Submonolagen möglich sind. Im Gegensatz zur begrenzten Messzeit bei NEXAFS-Messungen, die vorwiegend für die Untersuchung von SCO-Submonolagen eingesetzt werden, ist VUV-ARPES eine verbreitete laborbasierte Methode. Mittels VUV-ARPES-Messungen können somit zeitnah Ergebnisse für neu synthetisierte Fe(II)-SCO-Moleküle in bauteilähnlicher Umgebung erzielt werden, wodurch der Entwicklungszyklus der SCO-Systeme für Anwendungen in der molekularen Spintronik beschleunigt werden kann.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1	Einleitung	3
2	Spin-Crossover-Komplexverbindungen	7
2.1	Grundlagen des Spin-Crossover-Effekts . . . . .	8
2.2	Induzierte Spinübergänge . . . . .	9
2.3	Spin-Crossover-Verbindungen auf Oberflächen . . . . .	16
3	Methoden und technische Details	19
3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	20
3.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	28
3.3	Experimentelle Realisierung . . . . .	31
4	Materialien	39
4.1	Übergangsmetaldichalkogenide . . . . .	39
4.2	Fe(II)-Spin-Crossover-Verbindungen . . . . .	42
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
5	Low-Spin-zu-Spin-Crossover-Transformation eines Fe(II)-Komplexes durch Adsorption	49
5.1	Details zur Methodik . . . . .	50
5.2	Fe-PyPyr als molekularer Feststoff . . . . .	51
5.3	Fe-PyPyr in einer dünnen Schicht auf 1T-TiTe <sub>2</sub> . . . . .	52
5.4	Dynamik der induzierten Spinübergänge . . . . .	54
5.5	Zusammenfassung . . . . .	57
6	Fe(py(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pyr) <sub>2</sub> (phen) in direktem Kontakt zu metallischen, magnetischen und halbleitenden Substraten	59
6.1	Details zur Methodik . . . . .	60
6.2	Fe-pyPyr in Kontakt zu metallischen Oberflächen . . . . .	62
6.3	Koexistenz von intakten und dissoziierten Molekülen . . . . .	65
6.4	Fe-pyPyr in Kontakt zu semimetallischen und halbleitenden Substraten	68
6.5	Zusammenfassung . . . . .	70
7	VUV-ARPES an Fe(II)-SCO-Komplexen in Submonolagen auf 1T-HfS <sub>2</sub>	73
7.1	Identifikation des Spinzustandes im Valenzband . . . . .	74
7.2	Temperatur- und beleuchtungsabhängiger Spinzustand eines SCO-Films	78

7.3	Methodische Optimierung zur Untersuchung von Submonolagen . . . . .	81
7.4	Induzierte Spinübergänge der VUV-Lichtquelle . . . . .	87
7.5	Zusammenfassung . . . . .	90
<b>III Zusammenfassung und Ausblick</b>		<b>93</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>IV Anhang</b>		<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Zusatzinformationen zu den Spin-Crossover-Messungen</b>	<b>103</b>
A.1	Vorläufige Messergebnisse zu den neuen Verbindungen $\text{Fe}(((\text{py})\text{py})\text{pyr})_2$ und $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{pic})$ . . . . .	103
A.2	Berechnung der Molekülorbitalenergien . . . . .	106
<b>Publikationen</b>		<b>107</b>
<b>Präsentationen</b>		<b>109</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>110</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>123</b>
<b>Messdatenverzeichnis</b>		<b>125</b>
<b>Danksagung</b>		<b>129</b>

**Teil I**

**Einführung**



# 1 Einleitung

Ausgehend von der Erfindung siliziumbasierter elektronischer Schaltungen gegen Ende der 1950er Jahre sind mikroprozessorgesteuerte Geräte in unserem Alltag inzwischen allgegenwärtig geworden. Um immer leistungsstärkere und energieeffizientere Lösungen für die Ansprüche der Rechenzentren, Flug- und Automobilindustrie, Mobilgerätehersteller und noch vieler weiterer Branchen entwickeln zu können, wird kontinuierlich an der Optimierung von integrierten Schaltkreisen gearbeitet. Die fortschreitende Miniaturisierung der Technik wird dabei häufig mit dem Moore'schen Gesetz paraphrasiert. Dieses basiert auf den Aussagen von Intel Mitbegründer Gordon Moore aus dem Jahr 1965 und prognostiziert, dass sich die Leistungsfähigkeit integrierter Schaltkreise in regelmäßigen Abständen von 12-24 Monaten verdoppelt.

Für viele Jahrzehnte konnte dieser Zusammenhang - vermutlich auch als selbsterfüllende Prophezeiung - eingehalten werden. Inzwischen stößt diese Gesetzmäßigkeit jedoch an ihre Grenzen. Aktuell werden Prozessorstrukturen in der sogenannten 5 nm-Technik mit über 100 Millionen Transistoren pro Quadratmillimeter hergestellt. Das entspricht einer mittleren Fläche von unter  $(100 \times 100) \text{ nm}^2$  pro Transistor. In diesen Dimensionen bestehen einige Strukturen des Transistors aus nur wenigen 10-100 Atomen, sodass quantenmechanische Prozesse die elektrischen Eigenschaften zunehmend beeinflussen. Tunnelströme durch isolierende Schichten sorgen z.B. für Verlustleistung und somit Wärme, die nur bis zu einer gewissen Menge abtransportiert werden kann [1]. Zudem nehmen die Fertigungskosten mit kleiner werdenden Strukturen überproportional zu, sodass vor der Ausschöpfung aller physikalischen Möglichkeiten voraussichtlich zuerst ökonomische Gründe die weitere Miniaturisierung begrenzen.

Um Moores Gesetz nicht gänzlich ad acta zu legen, wird seit vielen Jahren nach Alternativen zur siliziumbasierten Elektronik geforscht. Dabei werden neben neuen Materialien auch gänzlich neue Konzepte in Erwägung gezogen. Ein Beispiel für eine neue, bereits kommerzialisierte Materialklasse ist die organische molekulare Elektronik, die auf der Erzeugung von elektronischen Schaltungen aus gedruckten oder mikrostrukturierten Polymerketten basiert [2]. Ein Beispiel für ein theoretisches Konzept als Alternative zur Elektronik ist die sogenannte Spintronik, bei der anstelle des klassischen Bewegungsstroms das Spinnmoment der Elektronen zur Informationsübertragung bzw. -verarbeitung ausgenutzt wird [3, 4]. Damit könnten die Energieverluste drastisch reduziert werden, da an der Übertragung der gleichen Informationsmenge deutlich weniger Elektronen beteiligt wären. Das Feld der molekularen Spintronik hat nun als Ziel, diese beiden Forschungsgebiete zu vereinen, indem Eigenschaften der molekularen Schicht durch maßgeschneiderte organische Verbindungen gezielt an Anwendungen angepasst werden [5, 6]. Dadurch werden nicht nur bestehende elektronische Schaltungen imitiert, vielmehr können intrinsische Eigenschaften der verwendeten Moleküle, wie z.B. variable Leitfähigkeiten, magnetische Momente oder

multiferroische Effekte, zusätzlich für Anwendungen ausgenutzt werden.

Eine Molekülklasse mit intrinsischer Funktion und dadurch erheblichem Potential für die molekulare Spintronik bilden die sogenannten Spin-Crossover-Komplexe. Diese Moleküle basieren auf einem zentralen Übergangsmetallatom mit  $d^3$ - bis  $d^7$ -Elektronenkonfiguration, welches zwei verschiedene Spinzustände mit entweder maximalem ( $HS^1$ -Zustand) oder minimalem ( $LS^2$ -Zustand) Gesamtspin einnehmen kann. Die herausragende Eigenschaft dieser Molekülklasse ist, dass durch externe Stimuli, zum Beispiel über Temperatur-, Druckänderungen oder Lichteinstrahlung, ein gezielter, reversibler Wechsel zwischen beiden Spinzuständen herbeigeführt werden kann, ein sogenannter Spin-Crossover (SCO). Speziell für Fe(II)-Verbindungen, die bei weitem häufigste Art von SCO-Komplexen, bedeutet dies ein Wechsel zwischen einem diamagnetischen ( $LS$ ,  $S = 0$ ) und paramagnetischen ( $HS$ ,  $S = 2$ ) Moment. Daneben beeinflusst der Spinzustand unter anderem die elektrische Leitfähigkeit [7]. Für die Grenze der Miniaturisierung im Rahmen der molekularen Spintronik bedeutet dies, dass mittels SCO-Verbindungen selbst einzelmolekulare Datenspeicher über den Erhalt des magnetischen Moments oder Transistoren über die variable Leitfähigkeit denkbar sind.

Zur Realisierung von Bauteilen auf Basis funktionaler Moleküle müssen die Verbindungen zunächst in eine makroskopische Struktur eingebettet, im einfachsten Fall z.B. auf die Oberfläche eines leitfähigen Substrates gebracht werden. Dabei stellte sich allerdings früh heraus, dass die Wechselwirkung mit der Umgebung die Eigenschaften organischer Moleküle drastisch beeinflussen kann [8, 9]. Mitunter können dadurch auch weitere spintronische Effekte auftreten, sodass diese Grenzschichten zwischen organischen Molekülen und leitfähigen Oberflächen auch als Spinterface<sup>3</sup> bezeichnet werden [10, 11]. Der Einsatz von SCO-Komplexen ist für solche Spinterfaces jedoch sehr herausfordernd, da die Moleküle zum Erhalt der Funktionalität sehr fragil aufgebaut sind. Dadurch gibt es zum einen bis heute nur etwa 10-20 Komplexe und deren Derivate, die nach einer Sublimation unter Vakuumbedingungen, die zur Erzeugung hochreiner Grenzschichten notwendig ist, intakt bleiben [12]. Zum anderen sorgt selbst der Kontakt zur inerten Au(111)-Oberfläche für eine Dissoziation vieler Verbindungen [13]. Um die Eignung von SCO-Verbindungen für Bauteile in der molekularen Spintronik zu untersuchen, müssen also nicht nur die Eigenschaften der SCO-Moleküle, sondern insbesondere die Kombination aus Substrat und Molekül betrachtet werden.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, die sich mit der Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften von neuen, stabileren SCO-Verbindungen sowie den Änderungen der SCO-Funktionalität in Kontakt zu verschiedenen metallischen, magnetischen und halbleitenden Substraten befasst. Zusätzlich wurde eine weitere spektroskopische Messmethode für die Untersuchung von SCO-Spinterfaces optimiert, die sich im Vergleich zu den bisher etablierten Messmethoden durch eine höhere Verfügbarkeit und geringere Kosten auszeichnet.

Entstanden ist diese Arbeit in enger Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Felix Tuczek (Anorganische Chemie der CAU Kiel) innerhalb eines gemeinsamen Pro-

---

<sup>1</sup>High-Spin

<sup>2</sup>Low-Spin

<sup>3</sup>Schachtelwort: Spintronik und *interface* (Grenzfläche).

jektes von Prof. Kai Roßnagel und Prof. Felix Tuczek im Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“. Alle SCO-Moleküle, die innerhalb dieser Arbeit untersucht wurden, sind in diesem Arbeitskreis entwickelt und synthetisiert worden. Die grundlegenden Fragestellungen waren dabei zum einen, wie sich die Eigenschaften der SCO-Moleküle zwischen Gasphase, Feststoff und auf Oberflächen unterscheiden und wodurch eventuelle Unterschiede begründet sein könnten. Zum anderen war ein Schwerpunkt die Entwicklung von robusteren SCO-Verbindungen, die nicht nur vakuumsublimierbar sind, sondern auch in Kontakt zu verschiedenen Oberflächen ihre strukturelle Integrität und Funktionalität erhalten. Aus physikalischer Sicht lag der Schwerpunkt bei den Wechselwirkungen der Adsorbate mit verschiedenen Substraten, insbesondere in Hinblick auf elektronische und magnetische Wechselwirkungen. Dabei war von Interesse, ob ein Spinübergang der Moleküle auch die Eigenschaften des Substrates, z.B. dessen elektronische Struktur, beeinflussen kann oder ob umgekehrt z.B. eine Kopplung des magnetischen Moments eines Substrates an die magnetischen Momente der Adsorbatmoleküle möglich ist.

Im Einführungsteil dieser Arbeit werden zunächst in Kapitel 2 die Grundlagen des SCO-Effekts, sowie verschiedene Mechanismen zur Induzierung eines Spinübergangs erläutert und ein kurzer Literaturüberblick über einige Meilensteine bei der Untersuchung von SCO-Verbindungen auf Oberflächen gegeben. Zudem werden in Kapitel 3 die verwendeten spektroskopischen Methoden, die Röntgenabsorptions- sowie Photoelektronenspektroskopie, vorgestellt und elementare Bereiche der experimentellen Umsetzung thematisiert. Den Abschluss des Einführungsteils bildet in Kapitel 4 die Vorstellung der verwendeten Materialien, insbesondere der als Substrat genutzten Übergangsmetalldichalkogenide und der verschiedenen Fe(II)-SCO-Verbindungen.

Im Ergebnisteil werden insgesamt drei Studien präsentiert. In Kapitel 5 wird zunächst der neue SCO-Komplex  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{phen})$  mittels SQUID<sup>4</sup>-Magnetometrie sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie auf seine grundlegenden Eigenschaften hin untersucht. Dieser Verbindung wurde auf Grundlage von Berechnungen eine hohe strukturelle Stabilität zugeschrieben, die jedoch zum Verlust der SCO-Funktionalität führt und somit im Feststoff ein LS-Komplex vorliegt. In der Studie stellte sich unter anderem heraus, dass der gleiche Komplex als vakuumdeponierte Schicht auf einer Oberfläche jedoch die gewünschten SCO-Eigenschaften aufweist, ein Novum im Bereich der SCO-Komplexverbindungen. Somit konnten Übergangstemperaturen der Verbindung in dünnen Schichten sowie das dynamische Verhalten unter Lichteinstrahlung genauer betrachtet werden. In der nächsten Studie in Kapitel 6 wurde der Einfluss verschiedener Substrate auf die gleiche Verbindung in direktem Kontakt zum Substrat mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Dafür wurden Oberflächen mit unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen ausgewählt, von der metallischen Co/Cu(100)- (starke Wechselwirkung) bis zur halbleitenden HfS<sub>2</sub>-Oberfläche (schwache Wechselwirkung). Die Studie zeigt zudem anhand eines Falles mit mittlerer Wechselwirkung, dass die charakteristischen spektroskopischen Signaturen, die zur Auswertung des Spinzustandes der Moleküle genutzt werden, bei geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis leicht fehlinterpretiert werden können. Kapitel 7 enthält darüber hinaus eine Studie zu einer methodischen Weiterentwicklung. Hier wird gezeigt, wie

---

<sup>4</sup>Superconducting *quantum interference device*: Supraleitende Quanteninterferenzeinheit.

mittels Photoelektronenspektroskopie mit Laborlichtquellen der Spinzustand dreier Fe(II)-SCO-Komplexe temperatur- und lichteinstrahlungsabhängig untersucht werden kann. Dabei konnten durch die Wahl geeigneter Substrate auch Moleküle in Submonolagen auf Oberflächen untersucht werden, was bislang vorwiegend über deutlich aufwändigere Röntgenabsorptionsmessungen realisiert wurde.

Die grundlegenden Ergebnisse, die in dieser Arbeit erzielt wurden, führen im Zusammenspiel mit vielen weiteren literaturbekannten Erkenntnissen auf dem Gebiet der SCO-Verbindungen zu einem besseren Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen und können somit hilfreich auf dem Weg zur Realisierung von Bauteilen auf Basis von SCO-Molekülen sein.

## 2 Spin-Crossover-Komplexverbindungen

Organische Komplexverbindungen mit einem Übergangsmetallatom im Zentrum, dessen Spinzustand gezielt beeinflusst werden kann, sind unter dem Begriff der SCO-Verbindungen bekannt. Die Entdeckung dieses Effektes geht auf Cambi und Szegö zurück, die 1931 erstmals Übergangsmetallkomplexe auf Basis eines zentralen Fe(III)-Atoms beschrieben, die temperaturabhängig in unterschiedlichen Spinkonfigurationen vorliegen können [14]. Ein allgemeines Interesse an diesem Forschungsthema kam jedoch erst in den 1960er Jahren auf, als weitere Komplexverbindungen mit Fe(II)- sowie Co(II)-Zentralatom synthetisiert [15, 16] und die Untersuchung der neuen Systeme mit Hilfe der gerade entwickelten Mößbauerspektroskopie möglich wurde. Auch die theoretische Beschreibung des SCO-Effekts wurde zu dieser Zeit vorangetrieben. Die erste korrekte Interpretation als Spinübergang eines Moleküls geht dabei auf Orgel zurück [17], später gelang Ewald und White eine genauere Erklärung auf Basis der LFT<sup>5</sup> [18, 19].

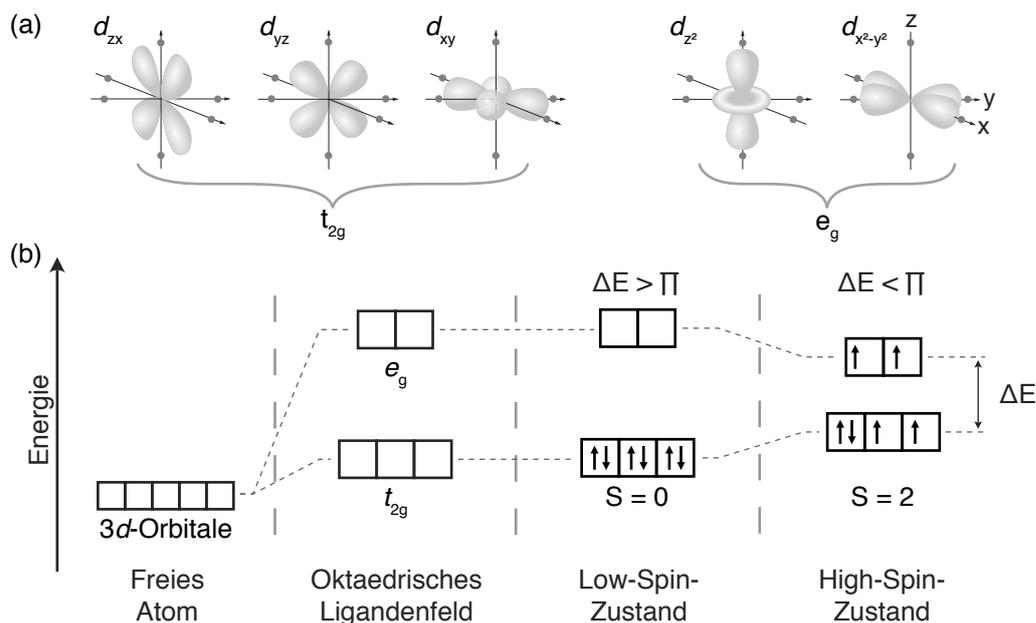
Eine der für Anwendungen interessantesten Entdeckungen war dabei, dass der Spinzustand der Moleküle nicht nur thermisch beeinflusst, sondern durch externe Einflüsse wie Druck [18] oder Lichteinstrahlung [20] gezielt und reversibel verändert werden kann. Dadurch ergaben sich die Möglichkeiten, solche Verbindungen als z.B. molekulare Speichermedien, empfindliche Sensoren oder auch für mikroelektromechanische Aktuatoren nutzen zu können [21–25]. Spätestens seit den 1980er Jahren führte dies dazu, dass intensiv an weiteren SCO-Verbindungen und deren zugrundeliegenden Mechanismen geforscht wurde.

Ein weiterer Meilenstein auf dem Weg zur Verwendung von SCO-Komplexen in bauteilähnlicher Umgebung war die Entdeckung von Verbindungen, die unter Ultrahochvakuumbedingungen thermisch sublimiert werden können, ohne dass die fragilen Moleküle dabei zerstört werden [26]. Erst dadurch war es möglich, hochreine Schichten der schaltbaren Komplexe auf Oberflächen aufzubringen und mittels Rastertunnelmikroskopie oder Röntgenabsorptionsspektroskopie die Spinübergänge sowie Adsorbat-Adsorbat- bzw. Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen zu untersuchen.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen des SCO-Effekts auf Basis der LFT erläutert und es wird auf die verschiedenen Stimuli eingegangen, mit denen SCO-Moleküle gezielt in einen anderen Spinzustand überführt werden können. Abschließend werden die Besonderheiten für SCO-Moleküle auf Oberflächen, also einer typischen bauteilähnlichen Umgebung, thematisiert.

---

<sup>5</sup>Ligandenfeldtheorie



**Abbildung 2.1:** (a) Illustration der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen in den  $d$ -Orbitalen eines freien Atoms, das sich im Zentrum des kartesischen Koordinatensystems befindet. Die Position von oktaedrisch angeordneten Liganden entlang der Hauptachsen ist durch graue Punkte angedeutet (nach [28]). (b) Darstellung der energetischen Aufspaltung der  $d$ -Orbitale durch ein oktaedrisches Ligandenfeld und Besetzungsmöglichkeiten der Orbitale für eine  $d^6$ -Elektronenkonfiguration. In Abhängigkeit der durch das Ligandenfeld hervorgerufenen energetischen Aufspaltung  $\Delta E$  und der Spinpaarungsenergie  $\Pi$  können die Elektronen einen Zustand mit maximalem Gesamtspin (High-Spin) bzw. minimalem Gesamtspin (Low-Spin) ausbilden.

## 2.1 Grundlagen des Spin-Crossover-Effekts

Die grundlegenden Mechanismen des Spinübergangs eines SCO-Moleküls werden im Folgenden, basierend auf den Ausführungen von Hauser [27], zunächst allgemein und nachfolgend speziell für Fe(II)-Komplexe mit oktaedrisch angeordneten Liganden erläutert. Diese repräsentieren die bei weitem häufigste Art der SCO-Verbindungen und werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet. Prinzipiell sind auch andere geometrische Anordnungen der Liganden sowie alle Elemente mit  $d^3$ - bis  $d^7$ -Elektronenkonfiguration als Zentralatom möglich.

Die Valenzelektronen der Zentralatome können die in Abb. 2.1a illustrierten  $3d$ -Orbitale besetzen, die für ein freies Atom energetisch entartet sind. Befinden sich nun um das Zentralatom oktaedrisch angeordnete Liganden (Koordinationspositionen mit grauen Punkten markiert), so führt dies aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung der Orbitale mit den Liganden zu einer Aufhebung der energetischen Entartung. Die  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale besitzen dabei jeweils antibindenden Charakter und werden als energetisch höhere  $e_g$ -Orbitale zusammengefasst. Die weiteren Orbitale besitzen nichtbindenden Charakter und entsprechen den energetisch niedrigeren  $t_{2g}$ -Orbitalen. Die energetische Aufspaltung  $\Delta E$  resultiert dabei aus der Ligandenfeldstärke, die in

der Literatur zumeist als  $10Dq$  angegeben wird. In Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke und der Elektron-Elektron-Abstoßung, auch als Spinpaarungsenergie  $\Pi$  bezeichnet, gibt es nun folgende Zustandsmöglichkeiten:

- $\Delta E > \Pi$  Ist die energetische Aufspaltung deutlich größer als die Spinpaarungsenergie, so entsteht eine Konfiguration mit der maximalen Anzahl gepaarter Elektronen, der sogenannte LS-Zustand mit minimalem Gesamtspin.
- $\Delta E < \Pi$  Überwiegt die Spinpaarungsenergie, wird sich nach der Hund'schen Regel eine Konfiguration mit der maximalen Anzahl ungepaarter Elektronen ausbilden. Somit ergibt sich der sogenannte HS-Zustand mit maximalem Gesamtspin.
- $\Delta E \gtrsim \Pi$  Ist der Unterschied zwischen Ligandenfeldstärke und Spinpaarungsenergie in der Größenordnung von  $k_B T$ , so kann der LS-Zustand thermisch in den HS-Zustand angeregt werden. In diesem Fall entspricht die Verbindung einem SCO-Komplex, bei dem eine Änderung des Spinzustandes durch externe Einflüsse induziert werden kann.

Eine wichtige Reaktionskoordinate bei SCO-Übergängen ist der Metall-Liganden-Abstand  $r_{ML}$ . Da im HS-Zustand die antibindenden  $e_g$ -Orbitale besetzt werden, ist hier  $r_{ML}$  typischerweise 10% größer als im LS-Zustand [27]. Die Ligandenfeldstärke ist wiederum abhängig von  $r_{ML}$  mit einer Proportionalität von etwa  $\Delta E \propto 1/r_{ML}^n$  mit  $n = 5 - 6$  [27]. Bei einem LS→HS-Übergang vergrößert sich demnach abrupt die Bindungslänge, was zu einer Verringerung von  $\Delta E$  führt. Da  $\Pi$  annähernd gleich bleibt, ist nun  $\Delta E < \Pi$  und der HS-Zustand ist die bevorzugte Elektronenkonfiguration. Die entscheidenden Mechanismen bei einem Spinübergang sind also die Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke von  $r_{ML}$  zusammen mit den verschiedenen Bindungslängen im LS- und HS-Zustand.

Für einen Fe(II)-Komplex mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration sind die LS- und HS-Zustände in Abb. 2.1b dargestellt. Besonders an dieser Konfiguration ist der Wechsel der magnetischen Eigenschaften zwischen beiden Zuständen: Der LS-Zustand weist einen Gesamtspin von  $S = 0$ , also ein diamagnetisches Moment auf, wohingegen der HS-Zustand mit  $S = 2$  paramagnetisch ist. Diese drastischen Eigenschaftsänderungen bei einem Spinübergang haben diese Klasse der SCO-Komplexe in Hinblick auf Anwendungen als molekularer Datenspeicher in den Fokus der SCO-Forschung gerückt [29].

Ein Spinübergang kann entsprechend der Definition eines SCO-Komplexes insbesondere thermisch induziert werden. Daneben gibt es jedoch noch weitere Einflüsse, die einen SCO hervorrufen können, von denen der lichtinduzierte Spinübergang für potentielle Anwendungen einer der interessantesten ist. Auf die verschiedenen Möglichkeiten, den Spinzustand gezielt zu manipulieren wird daher im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

## 2.2 Induzierte Spinübergänge

Die Vielfältigkeit der potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von SCO-Komplexen resultiert primär aus der Möglichkeit, den Spinzustand mit verschiedenen externen

Stimuli zu beeinflussen. Einige Beispiele für externe Kontrollparameter sind: Temperatur [14], Druck [18], Laserlicht [20], Weichröntgenstrahlung [30], VUV<sup>6</sup>-Licht [31], Elektroneninjektion mittels Rastertunnelmikroskopie [32], radioaktiver Kernzerfall [33], Veränderung der chemischen Umgebung [34] oder Koordinationsmodifikation über schaltbare Liganden [35]. Davon werden im Folgenden die für diese Arbeit relevanten induzierten Spinübergänge detailliert vorgestellt, genauer der thermische und der lichtinduzierte Übergang, auch LIESST<sup>7</sup>-Effekt genannt, sowie die durch höherenergetisches Licht induzierten VUVIESST<sup>8</sup>- und SOXIESST<sup>9</sup>-Effekte.

### 2.2.1 Thermische Spinübergänge

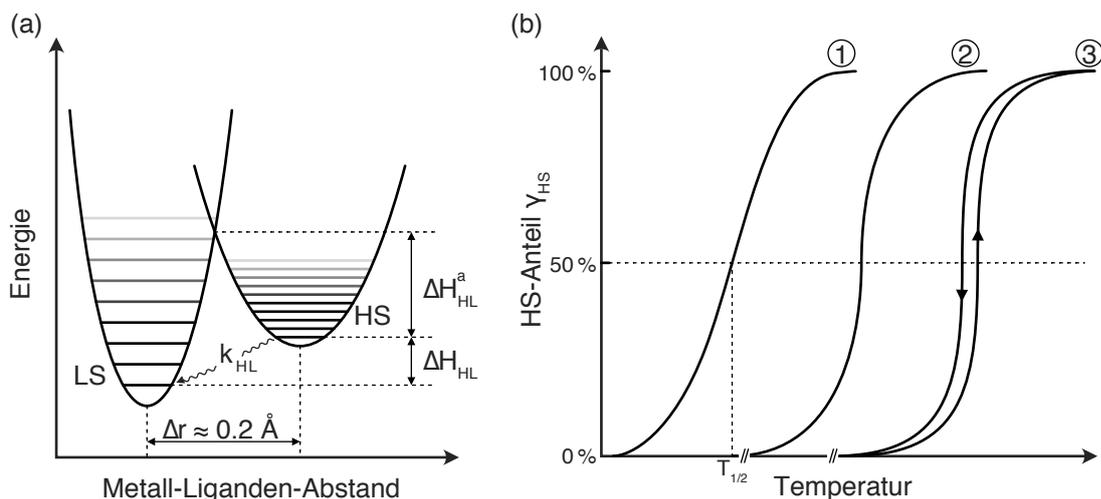
Der historisch zuerst beobachtete und für die Charakterisierung eines SCO-Moleküls wichtigste Prozess ist der temperaturabhängige Spinübergang. Dieser Mechanismus lässt sich vorwiegend anhand einer thermodynamischen Betrachtung nachvollziehen. Die verschiedenen Metall-Liganden-Abstände  $r_{ML}$  in den jeweiligen Spinzuständen sorgen durch die Proportionalität zur Ligandenfeldstärke für eine unterschiedliche potentielle Energie in den beiden Zuständen. In Abb. 2.2a sind für einen typischen SCO-Komplex die energetischen Potentialgrenzen in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate  $r_{ML}$  in den jeweiligen Zuständen schematisch dargestellt [27]. Der geringere Bindungsabstand im LS-Zustand ermöglicht dabei höhere Schwingungsfrequenzen,

<sup>6</sup>Vacuum ultraviolet: Vakuumultraviolett.

<sup>7</sup>Light-induced excited spin state trapping: Lichtinduzierter Spinübergang.

<sup>8</sup>Vacuum ultraviolet induced excited spin state trapping: Ultraviolettlichtinduzierter Spinübergang.

<sup>9</sup>Soft-x-ray induced excited spin state trapping: Weichröntgeninduzierter Spinübergang.



**Abbildung 2.2:** (a) Energieschema der LS- und HS-Zustände eines typischen Fe(II)-Komplexes aufgetragen gegen den Metall-Liganden-Abstand. (b) Beispiele für die möglichen Verläufe eines thermischen Spinübergangs mit zunehmender kooperativer Wechselwirkung zwischen den Molekülen: (1) Graduell, (2) abrupt, (3) mit Hysterese. Mit steigender Kooperativität ist eine Erhöhung der Übergangstemperatur wahrscheinlich, aber nicht zwangsläufig zu erwarten.

was sich wiederum durch größere Abstände der Schwingungszustände sowie eine schmalere Potentialparabel im Vergleich zum HS-Zustand äußert.

Der thermodynamisch stabile Zustand weist nun die geringere freie Enthalpie  $G = H - TS$  auf, mit der Enthalpie  $H$ , Temperatur  $T$  und Entropie  $S$ . Die Betrachtung der Differenz zwischen beiden Zuständen ergibt

$$\Delta G_{\text{HL}} = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} = \Delta H_{\text{HL}} - T \cdot \Delta S_{\text{HL}}. \quad (2.1)$$

Aus dieser Gleichung ist zunächst ersichtlich, dass ein SCO nur auftreten kann, wenn die Energie der Nullpunktsschwingung im LS- niedriger als im HS-Zustand ist bzw.  $\Delta H_{\text{HL}} > 0$  gilt. Zusätzlich lässt sich ableiten, dass für  $T \rightarrow 0$  K nun  $\Delta G_{\text{HL}} = \Delta H_{\text{HL}} > 0$  gilt und der LS-Zustand somit der thermodynamisch stabile Zustand ist. Ein Spinübergang muss daher entropiegetrieben über den Term  $T \cdot \Delta S_{\text{HL}}$  erfolgen. Die Entropie setzt sich dabei aus einem elektronischen und einem vibronischen Anteil zusammen, die jeweils im HS-Zustand größer sind ( $\Delta S_{\text{HL}} > 0$ ), wobei der vibronische Anteil für gewöhnlich überwiegt [27, 36]. Betrachtet werden im folgenden nur Systeme bei konstantem Druck  $p$ . Anhand der Druckabhängigkeit der Enthalpie  $H \propto pV$  ist allerdings ersichtlich, dass ein Spinübergang auch durch äußeren Druck beeinflusst bzw. herbeigeführt werden kann.

Mit steigender Temperatur werden nun höhere Schwingungszustände des LS-Zustandes bis hin zu dem Schnittpunkt der Potentialparabeln beider Zustände besetzt. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet dort der SCO in den HS-Zustand statt. Neben der thermischen LS→HS-Anregung kann ebenso eine thermische HS→LS-Relaxation erfolgen. Dafür muss die thermische Energie größer als die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_{\text{HL}}^a$  aus dem HS-Schwingungsgrundzustand bis zum Schnittpunkt der Parabeln sein. Oberhalb von 100 K ist dies für gewöhnlich der Fall, die Relaxationsrate beträgt dann etwa  $k_{\text{HL}} \approx 10^6\text{--}10^8 \text{ s}^{-1}$ . Für niedrigere Temperaturen, also  $k_{\text{B}}T \leq \Delta H_{\text{HL}}^a$  liegt  $k_{\text{HL}}$  in der Größenordnung von  $1 \text{ s}^{-1}$  und für  $T \lesssim 30$  K erfolgt die Relaxation nur noch als quantenmechanischer Tunnelprozess mit  $k_{\text{HL}} \approx 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  [37]. Bei diesen geringen Temperaturen ist der HS-Zustand somit als metastabil anzusehen. Eine Anregung in den metastabilen HS-Zustand kann nun zwar nicht thermisch, allerdings über externe Stimuli erfolgen.

Bei der Untersuchung einer SCO-Verbindung wird für gewöhnlich nicht ein einzelnes Molekül, sondern ein Kristall oder eine Schicht der Verbindung untersucht, bei der jedes einzelne Molekül natürlich nur in einem der beiden Spinzustände vorliegen kann. Zur Auswertung wird dann für gewöhnlich der Anteil der Moleküle, die sich im HS-Zustand befinden  $\gamma_{\text{HS}}$  betrachtet. Aus Gl. 2.1 lässt sich folgern, dass es eine Gleichgewichtstemperatur gibt, für die  $\Delta G = 0$  ist und somit die Hälfte der Moleküle im HS- bzw. LS-Zustand vorliegen. Diese Temperatur ist als thermische Übergangstemperatur

$$T_{1/2} = T(\gamma_{\text{HS}} = 0.5) = \Delta H_{\text{HL}} / \Delta S_{\text{HL}} \quad (2.2)$$

definiert.

Der temperaturabhängige Verlauf des Übergangs kann nun verschiedenste Formen aufweisen, einige Beispiele sind in Abb. 2.2b illustriert. Die Form des Übergangs hängt insbesondere von den Wechselwirkungen der Moleküle untereinander ab. Bei geringen

oder antikooperativen Wechselwirkungen kann ein gradueller Übergang (Beispiel 1) über mehrere 10 bis 100 K beobachtet werden wohingegen ein abrupter Übergang (Beispiel 2) auf kooperative Wechselwirkungen hindeutet. Ist diese Kooperativität sehr stark ausgeprägt, kann der Übergang auch mit einer Hysterese erfolgen (Beispiel 3). Abhängig davon, ob die Temperatur steigt oder sinkt existieren dann zwei Übergangstemperaturen  $T_{1/2\uparrow} > T_{1/2\downarrow}$ . Einige Verbindungen weisen eine Hysterese von bis zu 70 K im Bereich der Raumtemperatur oder 140 K oberhalb der Raumtemperatur auf und sind z.B. für Anwendungen als molekulare Speicher oder Displays interessant [38, 39].

Für die quantitative Auswertung der thermischen Übergänge und insbesondere der Kooperativität existieren unterschiedliche theoretische Modelle, die auf verschiedenen Ursprüngen und Verläufen der kooperativen Wechselwirkungen basieren. Für einen Überblick und Details der verschiedenen Modelle sei an dieser Stelle auf einen Übersichtsartikel von Pavlik und Boča verwiesen [40]. Eines der ersten Modelle, welches die Kooperativität in eine thermodynamische Beschreibung des SCO-Effekts integriert, wurde von Slichter und Drickamer vorgestellt [41]. Es ist insbesondere für inhomogene, nukleationsgetriebene Prozesse geeignet und basiert auf der temperaturabhängigen Betrachtung der freien Enthalpie eines Systems aus beiden Spinspezies

$$G(\gamma_{\text{HS}}, T) = \gamma_{\text{HS}}\Delta G_{\text{HL}} + \gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}})\Gamma - TS_{\text{mix}} \quad (2.3)$$

mit der Mischungsentropie

$$S_{\text{mix}} = -k_{\text{B}} [\gamma_{\text{HS}} \ln \gamma_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln (1 - \gamma_{\text{HS}})] \quad (2.4)$$

und dem phänomenologischen Kooperativitätsparameter  $\Gamma$ . Eine Auswertung von Gl. 2.3 mit Gl. 2.1 im thermodynamischen Gleichgewicht  $\partial G/\partial \gamma_{\text{HS}} = 0$  liefert

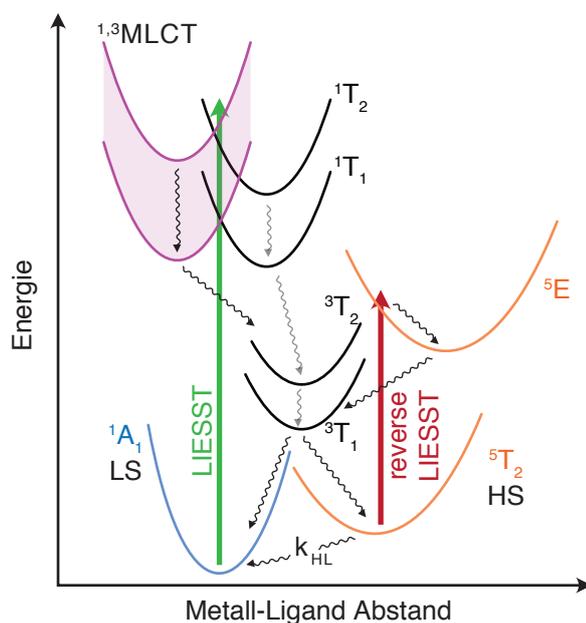
$$k_{\text{B}}T \ln \left( \frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right) = \Delta H_{\text{HL}} - T \cdot \Delta S_{\text{HL}} + (1 - 2\gamma_{\text{HS}})\Gamma. \quad (2.5)$$

Diese Gleichung kann genutzt werden, um entweder die Parameter  $\Delta H_{\text{HL}}$ ,  $\Delta S_{\text{HL}}$  und  $\Gamma$  aus einer  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  Kurve zu extrahieren [42, 43] oder die Übergangskurve mittels berechneter Parameter vorherzusagen.

### 2.2.2 Lichtinduzierte Spinübergänge

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von, je nach Verbindung, 30–100 K sorgt die verringerte Relaxationsrate  $k_{\text{HL}} \approx 1-10^{-7} \text{ s}^{-1}$  für einen metastabilen HS-Zustand. Ein Spinübergang in den HS-Zustand kann hier z.B. mittels Lichteinstrahlung erfolgen, wie nachfolgend gezeigt wird. Dieser Prozess ist als sog. LIESST-Effekt bekannt. Die Temperatur, bis zu der dieser Effekt beobachtbar ist, wird als  $T_{\text{LIESST}}$  bezeichnet [44]. Zusätzlich zum lichtinduzierten LS→HS-Übergang gibt es auch den reverse-LIESST-Effekt, bei dem Moleküle per Lichteinstrahlung aus dem HS- zurück in den LS-Zustand gebracht werden können.

Beobachtet wurde der LIESST-Effekt erstmals 1982 in Lösung von McGarvey und kurz darauf von Decurtins auch im Feststoff [45, 46]. Seitdem wird der LIESST-Mechanismus intensiv im Hinblick auf potentielle Anwendungen in der Spintronik erforscht.



**Abbildung 2.3:** Illustration des LIESST- und reverse-LIESST-Prozesses (angelehnt an [37, 49, 50]). Im Energieschema sind neben den  $^1A_1$ - (LS-) und  $^5T_2$ - (HS-) Grundzuständen die am Prozess beteiligten Ligandenfeldzustände  $^{1,3}T_{1,2}$ ,  $^5E$  und das Metall-zu-Ligand-Ladungstransferband  $^{1,3}MLCT$  eingezeichnet. Mögliche Relaxationswege nach der initialen Anregung aus einem der beiden Grundzustände sind durch geschwungene Pfeile angezeigt.

Der tiefe Temperaturbereich erschwert dabei jedoch eine praktische Anwendung in einigen Bereichen. Eine Erhöhung von  $T_{LIESST}$  ist indes nicht beliebig möglich, da dies für gewöhnlich mit einer Verringerung von  $T_{1/2}$  einhergeht, sodass entweder die thermische HS-Anregung überwiegt oder sogar ein reiner HS-Komplex vorliegt [47]. Als Alternative zur Ermöglichung von lichtinduzierten Spinübergängen bei höheren Temperaturen wird an Komplexen geforscht, die einen ligandengetriebenen lichtinduzierten Übergang aufweisen, auch bekannt als LD-CISS<sup>10</sup> [35]. Diese Verbindungen sind bisher vorwiegend in Lösung funktional und werden daher z.B. als lichtschtbares Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie in Betracht gezogen [48].

Der Mechanismus, der den LIESST- und reverse-LIESST-Prozess ermöglicht, ist in einem Energieschema in Abb. 2.3 illustriert. Grundsätzlich erfolgt in beiden Fällen eine Anregung des elektronischen Molekülsystems gefolgt von einer Relaxation, die stochastisch in einem der beiden Zustände endet. Durch kontinuierliche Anregung eines makroskopischen Systems vieler Moleküle aus einem der beiden Zustände wird somit der jeweils andere Zustand bevölkert. Notwendig ist dafür, dass die Anregung für beide Prozesse mit unterschiedlichen Wellenlängen erfolgt. Typische Fe(II)-Verbindungen weisen Absorptionsbanden für den LIESST-Effekt im Bereich der Wellenlänge von ultraviolett bis zum sichtbaren gelben Licht auf während der umgekehrte Effekt im niederenergetischen Bereich mit infrarotem Licht induziert werden kann [49]. Die

<sup>10</sup>Ligand-driven coordination-induced spin-state switching: Ligandengetriebener Spinübergang.

Relaxation nach der Anregung kann nun auf verschiedenen Pfaden erfolgen. Anhand von UV-Vis- sowie ultraschnellen Laser- und Röntgenabsorptionsstudien werden im Folgenden kurz die für Fe(II)-Verbindungen wahrscheinlichsten Varianten vorgestellt. Neben den  $^1A_1$ - (LS-) und  $^5T_2$ - (HS-) Grundzuständen können an den Übergängen die angeregten Singulett- und Triplett-Ligandenfeldzustände  $^{1,3}T_{1,2}$  sowie der Quintett-Zustand  $^5E$  und MLCT<sup>11</sup>-Zustände beteiligt sein. Bei der ersten Variante erfolgt die LIESST-Anregung nun aus dem  $^1A_1$ - in den  $^1T_{1,2}$ -Zustand. Neben der direkten Rückrelaxation gibt es auch die Möglichkeit, über ein zweifaches ISC<sup>12</sup> den  $^3T_1$ -Zustand zu erreichen, von dem aus das angeregte Molekül stochastisch sowohl in den HS- als auch in den LS-Zustand relaxieren kann [49]. Insbesondere bei Verbindungen ohne MLCT- bzw. mit energetisch sehr hohen MLCT-Zuständen ist  $^1A_1 \rightarrow ^1T_{1,2} \rightarrow ^3T_{1,2} \rightarrow ^5T_2$  ein wahrscheinlicher Weg. Studien an  $[\text{Fe}(2,2\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ , die vorwiegend die Geschwindigkeiten der Prozesse detaillierter untersucht haben, legen für typische Fe(II)-SCO-Verbindungen jedoch einen anderen Relaxationspfad nahe [50, 51]. Demnach erfolgt die Anregung in den  $^1\text{MLCT}$ -, gefolgt von einem sehr schnellen ISC ( $< 30$  fs) in den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand und einem weiteren ISC ( $\approx 130$  fs) direkt in den Quintett-Zustand  $^5T_2$ . Die verbleibende vibronische Energie wird auf der Zeitskala von Pikosekunden abgebaut, bis sich das Molekül im HS-Grundzustand befindet. Der gesamte Pfad lautet also  $^1A_1 \rightarrow ^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5T_2$  und wurde insbesondere bevorzugt, da somit die bemerkenswerte Quanteneffizienz des LIESST-Effekts von nahezu 100 % [49] erklärt werden konnte. Später wurde dieser Pfad jedoch noch um die Einbeziehung des Triplett-Zustandes ergänzt zu  $^1A_1 \rightarrow ^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^3T_{1,2} \rightarrow ^5T_2$  [52]. Obwohl in einer weiteren Studie der ursprüngliche Pfad ohne Triplett-Zustand favorisiert wurde [53], ist der Relaxationsweg mit Einbeziehung des  $^3T_{1,2}$ -Zustandes inzwischen ein weiteres Mal bestätigt [54]. Anzumerken ist hier, dass die erwähnten Studien allesamt an  $[\text{Fe}(2,2\text{-bipyridine})_3]^{2+}$  durchgeführt wurden und somit möglicherweise gültig für polypyridine Fe(II)-SCO-Verbindungen sein könnten [50], aber nicht notwendigerweise auch allgemein für Fe(II)-SCO-Komplexe gültig sind.

Für den umgekehrten Effekt, den reverse-LIESST, erfolgt zunächst eine Anregung des Quintett-Grundzustandes, von wo aus über den Triplet-Zustand direkt der LS-Grundzustand erreicht werden kann, der Weg lautet also  $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$  [37]. Zum reverse-LIESST-Effekt existieren jedoch deutlich weniger Studien als zum LIESST-Effekt, dessen Umkehrung bzw. Reproduzierbarkeit für gewöhnlich über die Erwärmung oberhalb  $T_{\text{LIESST}}$  und anschließende Abkühlung gezeigt wird. Dies kann unter anderem daran liegen, dass die Untersuchung des Effekts durch die etwa zehnfach geringere Quanteneffizienz im Vergleich zum LIESST-Effekt erschwert wird [49]. Bei überlappenden Anregungsbanden für beide Effekte sorgt die Quanteneffizienz zudem dafür, dass vorrangig nur der LIESST-Effekt beobachtet werden kann.

### 2.2.3 VUV- und weichröntgeninduzierte Spinübergänge

Die Anregung in den bei tiefen Temperaturen metastabilen HS-Zustand kann nicht nur mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich erfolgen. Beobachtet wurde ein zum LIESST ähnlicher Effekt bereits mit ultravioletem Licht (VUVIESST [31]), Weichrönt-

<sup>11</sup>*Metal-to-ligand charge-transfer*: Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer.

<sup>12</sup>*Intersystem Crossing*: Strahlungsloser Übergang des elektronischen Zustandes.

genstrahlung (SOXIESST [30]) und Hartröntgenstrahlung (HAXIESST<sup>13</sup> [55]). Ein weiterer Effekt, der bei intensiver Beleuchtung mit hochenergetischen Photonen auftreten kann, ist die chemische Veränderung bis hin zur Dissoziation der Moleküle, die auch als SOXPC<sup>14</sup> bekannt ist [30]. Dieser Effekt erschwert insbesondere die Untersuchung von molekularen Schichten mit synchrotronbasierten Methoden, worauf in Kapitel 6 näher eingegangen wird. Detaillierter erläutert werden sollen nachfolgend insbesondere die SOXIESST- und VUVIESST-Effekte, die für die vorliegende Arbeit die größte Relevanz haben.

Nach der erstmaligen Beobachtung durch Collison 1997 [30] wurde der SOXIESST-Effekt über viele Jahre hinweg nur wenig beachtet. Grund dafür könnte unter anderem eine Studie sein, die den Effekt bei ähnlichen Bedingungen nicht nachweisen konnte [56]. Erst in den letzten Jahren wurde vermehrt an einer qualitativen Untersuchung und Beschreibung des Effekts gearbeitet, nachdem die Existenz und einige Details zur Dynamik anhand zweier Fe(II)-Verbindungen vorgestellt wurden [57]. Demnach sind sowohl Temperaturbereich als auch die Relaxationsdynamik für SOXIESST und LIESST vergleichbar, während die maximal erreichbare HS-Amplitude beim LIESST-Effekt höher ausfällt. Später wurde in einer weiteren Studie zur Dynamik des Vorgangs auch der reverse-SOXIESST demonstriert und eine mögliche Erklärung für die Art der Anregung angeführt [58]. Anhand einer Abschätzung des Wirkungsquerschnitts und der daraus resultierenden Anregungsrate scheint eine direkte Anregung des Moleküls durch die einfallenden Photonen nicht möglich zu sein, da die gemessene Anregungsrate deutlich höher als die berechnete ist. Ein Vergleich der theoretischen Rate mit den experimentellen Daten deutete eher darauf hin, dass die direkte Absorption von Photonen für den SOXPC-Effekt verantwortlich ist. Die Erklärung für den SOXIESST, die dort favorisiert wurde, ist ein Anregungsmechanismus ähnlich zum ELIESST<sup>15</sup>, bei dem mittels Rastertunnelmikroskopie SCO-Moleküle durch Elektroneninjektion in einen anderen Spinzustand überführt werden konnten [32]. Analog dazu könnten beim SOXIESST-Effekt die aus dem Substrat oder umgebenden Molekülen ausgelösten Sekundärelektronen für eine Anregung in den HS-Zustand verantwortlich sein. Diese Erklärung führte zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der berechneten Anregungsraten mit den experimentellen Ergebnissen [58]. Die Erklärungen für die SOXPC- sowie SOXIESST-Mechanismen wurden in einer weiteren Studie bestätigt, dort konnte auch die Stärke des SOXIESST-Effekts gezielt durch die Polarisation des Substrates verändert werden, was ebenfalls auf eine elektronische und keine direkte optische Anregung hindeutet [59].

Vergleichbare Beobachtungen wie beim SOXIESST- wurden auch beim VUVIESST-Effekt gemacht [31]. Hier konnte ebenfalls bei tiefen Temperaturen ein Fe(II)-Komplex mittels VUV-Licht bis zu etwa einem Anteil von  $\gamma_{\text{HS}} = 80\%$  in den HS-Zustand angeregt werden. Abgesehen von der qualitativen Beobachtung des Effekts sind über die zugrundeliegenden Mechanismen bisher keine Details bekannt, in Kapitel 7 wird jedoch noch näher auf den VUVIESST-Effekt eingegangen.

<sup>13</sup>*Hard-x-ray induced excited spin state trapping*: Hartröntgeninduzierter Spinübergang.

<sup>14</sup>*Soft-x-ray induced photo chemistry*: Photochemie durch Weichröntgenstrahlung.

<sup>15</sup>*Electron-induced excited spin state trapping*: Elektroneninduzierter Spinübergang.

### 2.3 Spin-Crossover-Verbindungen auf Oberflächen

Das Aufbringen von SCO-Verbindungen auf Oberflächen kann im Wesentlichen in zwei Bereiche unterteilt werden. Zum einen die nasschemische Erzeugung von makroskopischen molekularen Schichten mittels z.B. Langmuir-Blodgett-Technik, Rotationsbeschichtung oder direkter Synthese der Verbindungen auf Oberflächen. Die so erzeugten Filme lassen sich zusätzlich mittels verschiedener lithographischer Methoden (nano-)strukturieren, um die funktionalen Filme gezielt für Anwendungen anzupassen [60]. Durch die Kombination von SCO- und anderen Molekülen lassen sich z.B. die Eigenschaften von organischen Halbleitern durch den SCO-Effekt beeinflussen oder die Elektrolumineszenz von entsprechenden Verbindungen gezielt aktivieren bzw. deaktivieren [60]. Im zweiten Bereich geht es um die Erzeugung von hochreinen molekularen Schichten, um Wechselwirkungen der funktionalen Moleküle untereinander oder mit dem Substrat zu untersuchen. Die geeignetste Methode zur Realisierung dieser Systeme ist die Vakuumsublimation, bei der ein molekularer Feststoff thermisch sublimiert wird. In Abhängigkeit der Sublimationszeit lassen sich damit Schichtdicken vom Mikrometerbereich bis hin zu Submonolagen einer Molekülspezies auf Oberflächen erzeugen. Diese geringen Bedeckungen sind insbesondere von Interesse, da die Wechselwirkungen der Moleküle mit der Oberfläche weitere faszinierende spintronische Effekte hervorrufen können. Systeme aus organischen Molekülen auf Oberflächen sind daher auch unter dem Begriff der Spinterfaces<sup>16</sup> bekannt [10, 11]. Da die Thematik der vorliegenden Arbeit vorwiegend in diesem Bereich angesiedelt ist, werden im Folgenden kurz einige Meilensteine der bisherigen Forschung auf dem Gebiet der vakuumsublimierbaren SCO-Verbindungen auf Oberflächen vorgestellt.

Eines der kritischen Probleme bei der Erzeugung dünner funktionaler SCO-Schichten ist die im Allgemeinen ausgeprägte Fragilität von SCO-Komplexen, die für den Großteil der Verbindungen selbst die Vakuumsublimation verhindert. Bis heute gibt es nur eine Anzahl in der Größenordnung von etwa 10-20 Verbindungen, die nach diesem Prozess weiterhin thermische und lichtinduzierte SCO-Effekte aufweisen [12]. Davon ist einer der ersten untersuchten Komplexe  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (kurz Fe-NCS-phen), dessen Eignung für die Vakuumsublimation sich jedoch erst 2009 herausstellte [15, 26]. Weitere Komplexe, die inzwischen in vielfältigen Studien auf Oberflächen erforscht wurden, sind die Verbindungen  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz}))_2(\text{phen})$  (kurz Fe-Bpz) und  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz}))_2(\text{bipy})$  (kurz Fe-Bpz-bipy) [61, 62].

Das gesamte Feld der hochreinen SCO-Filme auf Oberflächen als potentielle Systeme für die molekulare Spintronik ist somit erst in den letzten 10 Jahren gewachsen. Ausgangspunkt war eine Studie an Fe-NCS-phen Molekülen, die mittels Vakuumsublimation in 200–300 nm dicken Schichten auf Silizium und Glas aufgebracht wurden und weiterhin einen thermischen Spinübergang aufwiesen [26]. Kurze Zeit später konnte auch für Fe-Bpz und Fe-Bpz-bipy gezeigt werden, dass beide Moleküle nach thermischer Verdampfung intakt bleiben und selbst der LIESST-Effekt weiterhin beobachtet werden kann [62].

Da die Schichtdicke durch die Sublimationszeit sehr präzise beeinflusst werden kann, wurden anschließend die Bedeckungen verringert und auch mögliche Spin-

<sup>16</sup>Schachtelwort: Spintronik und *interface* (Grenzfläche).

übergänge von Einzelmolekülen in Kontakt zu Oberflächen untersucht. Sowohl für Fe-NCS-phen als auch Fe-Bpz konnte in zwei unabhängigen Studien gezeigt werden, dass mittels Spannungspulsen bei der Rastertunnelmikroskopie (STM<sup>17</sup>) der Spinzustand von einzelnen SCO-Molekülen reversibel und gezielt geschaltet werden kann [9, 32]. Für beide Komplexe war dies jedoch nur auf schwach wechselwirkenden Oberflächen möglich, zum einen auf einer N-passivierten Cu(100)-Oberfläche und zum anderen erst in der zweiten molekularen Lage auf einer Au(111)-Oberfläche.

Der direkte Kontakt zur Au(111)-Oberfläche führt jedoch im Allgemeinen zur Dissoziation der Fe-Bpz Moleküle, während die zweite molekulare Lage soweit entkoppelt ist, dass die SCO-Eigenschaften erhalten bleiben [13]. Bei einer Verringerung der Wechselwirkungsstärke des Substrates konnte an einer Submonolage von Fe-Bpz auf Bi(111) zumindest ein teilweiser SCO beobachtet werden [63]. Erst auf dem sehr schwach wechselwirkenden hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG<sup>18</sup>) konnte für Fe-Bpz ein vollständiger thermischer sowie lichtinduzierter SCO in direktem Kontakt zur Oberfläche nachgewiesen werden [64].

Für Fe-NCS-phen existiert bisher eine Studie basierend auf Röntgenabsorptionsmessungen, die einen zumindest partiellen SCO in Kontakt zur Au(111)-Oberfläche zeigt [65]. STM-Untersuchungen an diesem System konnten im Gegensatz dazu allerdings keine SCO-Effekte für Fe-NCS-phen in Kontakt zur Cu(111)-, Cu(100)- oder Au(111)-Oberfläche bestätigen [66]. Es konnte jedoch schon früh gezeigt werden, dass Fe-NCS-phen auf HOPG einen vollständigen thermischen Spinübergang aufweist [67].

Die bisher einzige überzeugende Demonstration eines Spinübergangs eines SCO-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche wurde von Bairagi et al. veröffentlicht [68]. In der umfassenden Studie wurde sowohl theoretisch als auch experimentell mittels STM-Messungen der Komplex  $\text{Fe}[\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz})_3]_2$  untersucht. Bei diesem SCO-Molekül werden im Gegensatz zu den bisher betrachteten Verbindungen tridentate Liganden verwendet, die eine höhere strukturelle Stabilität vermuten lassen. Nach der Vakuumsublimation einer Submonolage auf eine Au(111)-Oberfläche bildeten sich geordnete molekulare Inseln mit einer Domänengröße von bis zu  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  aus. Durch die Beleuchtung der Probe bei 4,6 K mit blauem Licht (405 nm Wellenlänge) ließen sich etwa 2/3 der Moleküle über den LIESST-Effekt in den HS-Zustand überführen. Ohne Lichteinstrahlung lässt sich anschließend eine Relaxation mit einer Zeitkonstante von  $(131 \pm 5) \text{ min}$  beobachten. Eine komplementäre Studie mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie am gleichen System war aufgrund einer ungenügenden Schichtdickenbestimmung jedoch nicht eindeutig [69, 70].

Eine Studie, die insbesondere die Sensibilität der SCO-Verbindungen in Bezug auf das direkte Umfeld der Moleküle zeigt, wurde von Kipgen et al. veröffentlicht [43]. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde hier die thermische und lichtinduzierte Schaltbarkeit von Fe-Bpz-bipy auf HOPG in Schichtdicken von 0,35–10 Monolagen untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass sich die Übergangsbreite des thermischen Spinübergangs antiproportional zur Schichtdicke verhält, was auf eine ansteigende Kooperativität mit wachsender Schichtdicke hindeutet. Quantitativ wurden die Übergangskurven mit dem Modell von Slichter und Drickamer (siehe Gl. 2.3) ausgewertet.

<sup>17</sup> *Scanning tunneling microscopy*: Rastertunnelmikroskopie.

<sup>18</sup> *Highly oriented pyrolytic graphite*: Hochorientiertes pyrolytisches Graphit.

Dabei konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Kooperativitätsparameter  $\Gamma$  wie erwartet mit wachsender Schichtdicke ansteigt und für Bedeckungen unter einer Monolage sogar ein antikooperatives Verhalten mit  $\Gamma < 1$  beobachtet werden kann.

Aus den aufgeführten Beispielen ist insbesondere ersichtlich, dass für Anwendungen auf Oberflächen nicht nur das SCO-Molekül, sondern auch das Substrat eine entscheidende Rolle spielt. Die Anzahl der verfügbaren Komplexe wächst zwar stetig, ist aber nach wie vor sehr begrenzt. Daher ist es im Hinblick auf maßgeschneiderte Anwendungen umso wichtiger, den Einfluss der verwendeten Substrate auf die SCO-Eigenschaften beurteilen zu können. Unter anderem zeigt auch die bedeckungsabhängige Kooperativität, dass neben dem Substrat-Adsorbat-Zusammenspiel auch weitere Freiheitsgrade existieren, mit denen gezielt die SCO-Funktionalität beeinflusst werden kann.

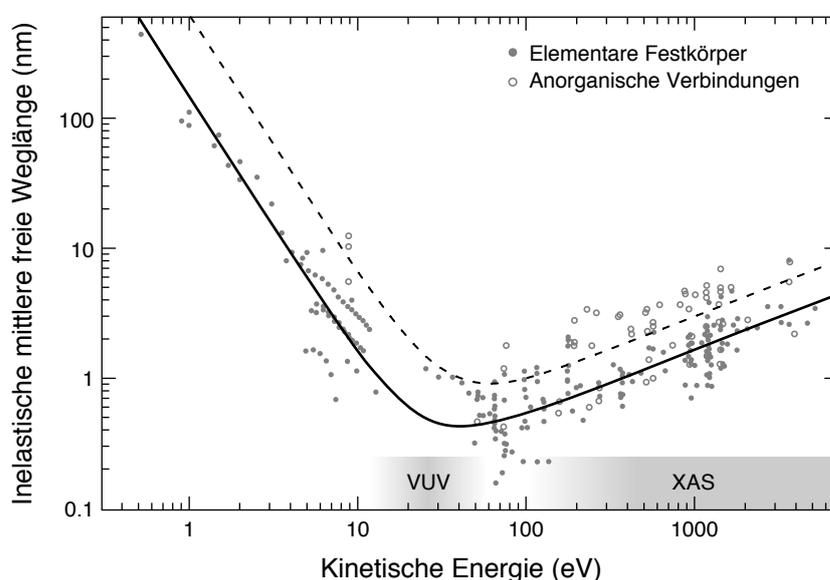
### 3 Methoden und technische Details

Die Untersuchung von SCO-Systemen erfolgte historisch zunächst in Lösung oder als Feststoff, zum Beispiel anhand der magnetischen Suszeptibilität. Später ermöglichten weitere Messmethoden, wie z.B. Transmissionsmessungen mittels UV/VIS- oder Mößbauerspektroskopie, eine Verkleinerung der betrachteten SCO-Systeme. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorbatschichten mit einer Dicke von unter einer molekularen Lage auf Oberflächen liegen jedoch unter den Detektionsgrenzen dieser Methoden. Das Verhältnis von Molekülen zu Substratatomten ist derart gering, dass für Untersuchungen eine außerordentliche Oberflächensensitivität der gewählten Messmethode notwendig ist. Gleichzeitig sollte weiterhin eine der vom SCO-Effekt beeinflussten Eigenschaften der Moleküle detektiert werden können.

Diesen Anforderungen entsprechen insbesondere die Photoelektronenspektroskopie (PES<sup>19</sup>) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS<sup>20</sup>). Beide Methoden sind

<sup>19</sup>Photoelectron spectroscopy: Photoelektronenspektroskopie.

<sup>20</sup>X-ray absorption spectroscopy: Röntgenabsorptionsspektroskopie.



**Abbildung 3.1:** Inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen in Festkörpern und anorganischen Verbindungen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Zusätzlich zu den Messpunkten sind die sog. universellen Kurven für elementare Festkörper (durchgezogene Linie) bzw. anorganische Verbindungen (unterbrochene Linie) eingezeichnet [71]. Nahe der Energieachse sind die typischen Energiebereiche für Spektroskopie mit VUV-Laborlichtquellen sowie für XAS-Messungen angegeben.

sensitiv auf die elektronische Struktur der Probe, die sich bei einem SCO durch die Umbesetzung der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale drastisch ändert (vgl. Abb. 2.1). Zusätzlich besitzen sie intrinsisch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, die aus der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP<sup>21</sup>) der Elektronen resultiert. Diese Größe beschreibt die mittlere Strecke, die ein Elektron mit einer gewissen kinetischen Energie ohne Wechselwirkungen in einem Material zurücklegen kann. In Abb. 3.1 ist die IMFP in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Elemente und anorganische Verbindungen dargestellt. Näherungsweise lassen sich die freien Weglängen dabei durch die sog. universelle Kurve beschreiben, deren Minimum im Bereich der Energie liegt, die mittels vakuumultravioletter Laborlichtquellen (VUV-Licht) photoemittierte Elektronen aufweisen. In diesem Energiebereich liegt die IMFP in der Größenordnung von nur einigen wenigen atomaren bzw. molekularen Lagen und entspricht somit auch etwa der Oberflächenempfindlichkeit von PES-Messungen mit VUV-Licht.

Untersuchungen mittels XAS basieren ebenfalls auf der Wechselwirkung von Photonen mit Materie, die Oberflächenempfindlichkeit kann jedoch in Abhängigkeit der Detektionsart des Messsignals variiert werden. Die Detektionsmethoden mit hoher Oberflächensensitivität basieren jedoch auch bei XAS-Messungen auf der durch die IMFP begrenzten Ausdringtiefe der Elektronen. Neben der Oberflächensensitivität sind XAS-Messungen zudem elementspezifisch und können zusätzlich Informationen über den Magnetismus und die geometrische Anordnung innerhalb der Probe liefern. Somit ist dies eine ideale Methode um Adsorbatsysteme auf Oberflächen zu untersuchen. Aufwändig ist dabei jedoch die experimentelle Umsetzung.

Im Folgenden werden nun die angesprochenen Messmethoden, also die Röntgenabsorptionsspektroskopie und die Photoelektronenspektroskopie, sowohl theoretisch als auch abschließend anhand ihrer praktischen Realisierung vorgestellt.

### 3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie basiert auf der Messung der Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie. Dabei durchtritt monochromatisches Röntgenlicht mit der Anfangsintensität  $I_0$  eine Probe, deren materialspezifische Absorption  $\mu$  in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  ermittelt wird. Die Intensität des Photonenstrahls nach dem Durchlaufen der Dicke  $x$  eines Materials beträgt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot x}. \quad (3.1)$$

Durch Messung der primären sowie transmittierten Intensität bei bekannter Proben-  
dicke  $x$  kann somit  $\mu(h\nu)$  bestimmt werden.

Die Art der Wechselwirkung der Photonen mit Materie ist dabei von ihrer Energie abhängig [72]. Zur Quantifizierung wird für gewöhnlich der atomare Wirkungsquerschnitt  $\sigma = \mu/\rho_a$  der Prozesse betrachtet,  $\rho_a$  ist hier die Atomanzahl pro Volumen. Der

<sup>21</sup>*Inelastic mean free path*: Inelastische mittlere freie Weglänge.

Wirkungsquerschnitt beschreibt die Anzahl der Wechselwirkungen pro Zeit geteilt durch die Anzahl der eintreffenden Photonen pro Zeit und Fläche. Im Energiebereich bis etwa 100 keV ist die dominante Wechselwirkung der photoelektrische Effekt. Zusätzlich werden Photonen elastisch über die Thomson- oder Rayleigh-Streuung an freien bzw. stark gebundenen Elektronen der Atome gestreut, der Wirkungsquerschnitt dieser Prozesse liegt jedoch im Weichröntgenbereich ( $h\nu \lesssim 10$  keV) mehrere Größenordnungen unterhalb der des photoelektrischen Effekts. Bei Energien oberhalb von etwa 100 keV werden die Photonen dann vorwiegend inelastisch über den Compton-Effekt gestreut, dieser Bereich ist für die Röntgenabsorption daher nicht relevant.

Die dominante Wechselwirkung bei XAS-Messungen, der photoelektrische Effekt, wird nun zum besseren Verständnis des gemessenen Signals detaillierter betrachtet. Wird bei diesem Prozess ein Elektron durch ein Photon energetisch angeregt, kann es dabei entweder einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie  $E_F$  besetzen oder bei hinreichend großer Energie den Festkörper verlassen. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit für eine Anregung aus einem initialen Zustand  $|i\rangle$  in einen finalen Zustand  $|f\rangle$  lässt sich mittels „Fermis Goldener Regel“ berechnen [73]:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_{\text{PE}}(t) | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.2)$$

Dabei gewährleistet die Deltafunktion die Energieerhaltung und  $\hat{H}_{\text{PE}}(t)$  entspricht dem zeitabhängigen Hamiltonoperator für die Photon-Elektron-Wechselwirkung. Mit dem Vektorpotential  $\vec{A}$  der elektromagnetischen Welle des eintreffenden Photons und dem Impulsvektor  $\vec{p} = \sum \vec{p}_i$  der beteiligten Elektronen lässt sich der Hamiltonoperator in Dipolnäherung als

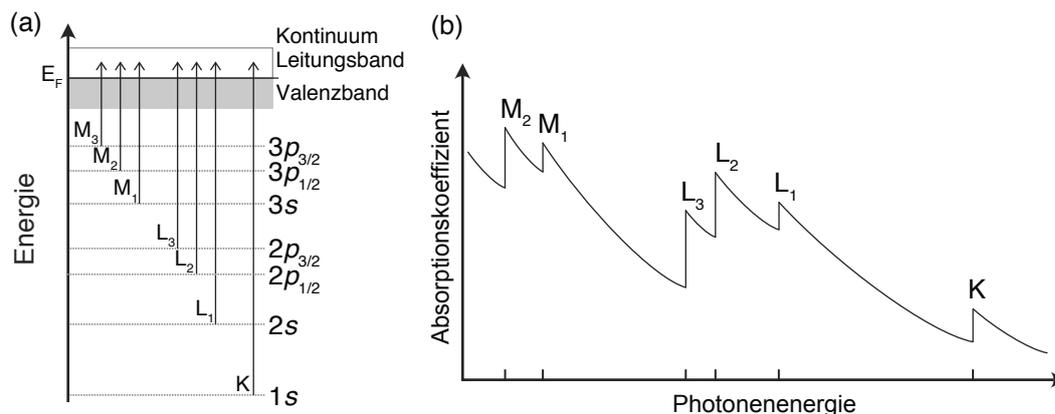
$$\hat{H}_{\text{PE}}(t) = \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad \text{mit} \quad \vec{A}(\vec{r}, t) \approx A_0 \vec{\epsilon} e^{-i\omega t} \cdot (1 + \vec{k}\vec{r}) \quad (3.3)$$

( $e$ ,  $m_e$  Ladung bzw. Masse des Elektrons,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $\vec{\epsilon}$  Polarisationsvektor) schreiben. Der Wirkungsquerschnitt für den photoelektrischen Effekt ergibt sich nun über die Normierung der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit durch die Photonenintensität pro Fläche  $I_0$  zu

$$\sigma_{\text{PE}} = \frac{P_{i \rightarrow f}}{I_0} \propto \sum \left| \langle f | \vec{\epsilon} \vec{r} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.4)$$

Für Berechnungen des Wirkungsquerschnitts besteht jedoch das Problem, dass die Anfangs- und Endzustände  $|i\rangle$  bzw.  $\langle f|$  nicht bekannt sind und daher näherungsweise betrachtet werden müssen. Häufig wird dafür die Ein-Elektron-Näherung verwendet, bei der der Prozess auf die Anregung eines einzelnen Elektrons unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen mit anderen Elektronen reduziert wird. Der initiale Zustand ist somit die Wellenfunktion eines Rumpfelektrons und der finale Zustand entspricht der Wellenfunktion eines freien Elektrons, sodass das Matrixelement eines einzelnen Elektrons  $M$  genutzt werden kann, das nahezu unabhängig von der Photonenenergie ist [74]. In der Ein-Elektron-Näherung kann das XAS-Signal somit vereinfacht als

$$I_{\text{XAS}} \propto \sigma_{\text{PE}} \propto M^2 \cdot \rho(E_f) \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.2:** (a) Energieschema für Röntgenabsorptionsprozesse aus kernnahen Energieniveaus. (b) Erreicht die steigende Photonenenergie die Bindungsenergie eines stärker gebundenen Niveaus, so äußert sich dies als Absorptionskante im Röntgenabsorptionsspektrum (nach [73]).

geschrieben werden. Die Zustandsdichte der finalen Zustände  $\rho(E_f)$  enthält dabei implizit die Deltafunktionen, die die Energieerhaltung gewährleisten. Das Matrixelement  $M$  liefert nun einen Wert ungleich Null, wenn die Auswahlregeln für einen Dipolübergang  $\Delta s = \Delta m_s = 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0, \pm 1$  erfüllt sind.

In Abb. 3.2a sind verschiedene Anregungswege im Energieschema dargestellt. Hier lässt sich in Verbindung mit Gl. 3.5 erkennen, dass sich der Wirkungsquerschnitt drastisch ändern wird, sobald mit steigender Photonenenergie Elektronen aus einem stärker gebundenen Orbital in unbesetzte Zustände oberhalb  $E_F$  angeregt werden können. In einem schematischen XAS-Spektrum (Abb. 3.2b) ist dieser Zusammenhang anhand von diskreten Stufen im Spektrum zu sehen. Benannt sind die Absorptionskanten dabei nach der Hauptquantenzahl des Niveaus, aus dem das Elektron angeregt wurde, sowie zu niedrigerer Bindungsenergie aufsteigend nummeriert. Eine Anregung aus dem  $2p_{3/2}$ -Niveau äußert sich z.B. im XAS-Spektrum als  $L_3$ -Absorptionskante. Da die energetischen Positionen der Kanten charakteristisch für ein Element sind, lässt sich mittels XAS-Messungen also auch die Zusammensetzung einer Probe analysieren. Zusätzlich können anhand der Höhe der Absorptionskanten auch Rückschlüsse auf die Menge eines Elements gezogen werden.

Die Form der Absorptionskanten sollte in der Ein-Elektron-Näherung gemäß Gl. 3.5 der unbesetzten Zustandsdichte gefaltet mit einem Lorentzprofil für die endliche Lebensdauer des kernnahen Zustands entsprechen. Vorrangig für die  $K$ -Kanten liefert diese Näherung gute Ergebnisse, die  $L$ -Kanten, insbesondere der hier betrachteten  $3d$ -Metalle, können damit jedoch nicht beschrieben werden. Der Grund für die Abweichung ist die starke Überlappung der initialen und finalen Wellenfunktionen dieser Absorptionskanten, sodass die finalen Zustände sensitiv auf das durch den Photoemissionsprozess fehlende kernnahe Elektron sind [74]. Die dabei entstehende Multiplettaufspaltung ist abhängig von der Symmetrie und dem Ligandenfeld des betrachteten Elements [75]. Diese Multiplett-Effekte zusammen mit der finalen Zustandsdichte und Quadrupolübergängen ( $\Delta l = \pm 2$ ) sorgen für eine Feinstruktur im Bereich von wenigen

eV bis einigen 10 eV um das Maximum der Absorptionskante. Untersuchungen speziell in diesem nahen Energiebereich sind daher als Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS<sup>22</sup>-, auch XANES<sup>23</sup>-Spektroskopie) bekannt und sind aufgrund der Sensitivität für das Ligandenfeld an der Fe- $L_{2,3}$ -Kante die maßgeblich verwendete XAS-Methode in dieser Arbeit. Im Energiebereich darüber bis zu wenigen keV oberhalb der Absorptionskanten existiert ebenfalls eine Feinstruktur, die jedoch einen anderen Ursprung hat. Da hier mit Photonenenergien oberhalb der Ionisationsschwelle der jeweiligen Kante gearbeitet wird, entstehen Photoelektronen, die an benachbarten Atomen gestreut werden und interferieren können. Auswertungen dieser Messung mittels sog. EXAFS<sup>24</sup>-Spektroskopie können Informationen über Abstand, Anzahl und Art der nächsten Nachbaratome liefern.

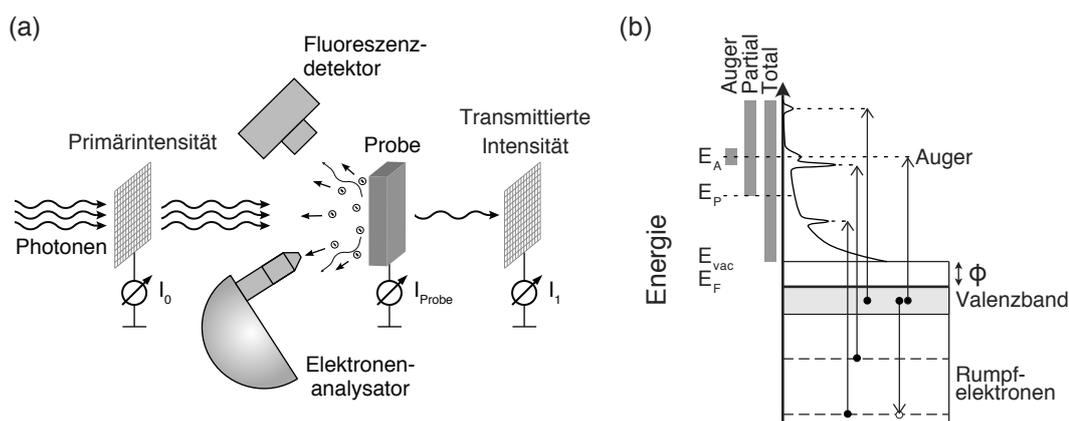
### Detektionsmethoden

Die experimentelle Umsetzung von XAS-Messungen kann in verschiedenen Geometrien und mit unterschiedlichen Detektionsmethoden erfolgen. Eine Illustration zu den folgenden Ausführungen ist in Abb. 3.3a gegeben. Für die einfallenden Photonen wird dabei fast ausschließlich Synchrotronstrahlung verwendet, da diese Quelle monochromatisches Licht mit hoher Energieauflösung bei variabler Photonenenergie und hoher Intensität liefern kann. Die Primärstrahlintensität  $I_0$  dieses Lichts wird typischerweise über einen Gasdetektor oder den Photoelektronenstrom eines metallischen Gitters ermittelt, um vorhandene geringe Intensitätsschwankungen des Synchrotronlichts

<sup>22</sup>Near edge x-ray absorption fine structure: Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.

<sup>23</sup>X-ray absorption near-edge structure: Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.

<sup>24</sup>Extended x-ray absorption fine structure: Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur.



**Abbildung 3.3:** (a) Illustration typischer Messgeometrien und Detektionsmethoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Das Signal kann über die Messung des Probenstroms  $I_{\text{Probe}}$ , der transmittierten Intensität  $I_1$ , mittels eines Elektronenanalysators oder über die Detektion von Fluoreszenzphotonen gewonnen werden. Normiert wird das Signal für gewöhnlich auf die Primärintensität  $I_0$  des einfallenden Strahls. (b) Energieschema für Röntgenabsorptionsprozesse mit schematischem Photoelektronenspektrum. Zusätzlich sind die Energiebereiche der Detektionsmethoden markiert (*Auger*, *Partial*, *Total electron yield*), mit denen die Oberflächenempfindlichkeit beeinflusst werden kann (nach [73]).

ausgleichen zu können. Bei der historisch zuerst verwendeten Transmissionsgeometrie wird auf gleiche Weise die transmittierte Intensität  $I_1$  gemessen, sodass sich der Absorptionskoeffizient direkt zu  $\mu = I_1/I_0$  ergibt. Eine Untersuchung in Transmission bedingt jedoch eine sehr dünne Probe, typischerweise im Bereich von 0,01–1 mm. Problematisch für Adsorbatsysteme ist dabei, dass das geringe Signal der nanometerdicken Adsorbatschicht mit dem Signal des Substrates überlagert wird, eine Oberflächensensitivität ist also nicht gegeben. Dies ändert sich bei einer sog. TEY<sup>25</sup>-Messung. Hier wird der Probenstrom  $I_{\text{Probe}}$  gemessen, der für den Potentialausgleich der ausgelösten Photoelektronen sorgt. Die Anzahl der ausgelösten Elektronen ist somit proportional zum gemessenen Strom und auch zum Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ . Ein entscheidender Unterschied zur Transmissionsmessung ist die Begrenzung der Informationstiefe durch die IMFP der Elektronen, die im Allgemeinen deutlich geringer als die Eindringtiefe der Photonen ist. Die Informationstiefe, aus der 95 % der gemessenen Elektronen stammen, beträgt dabei ungefähr der dreifachen IMFP [76]. Für die Messung der L<sub>3</sub>-Kante einer Fe-Probe bei 700 eV liegt die Eindringtiefe der Photonen bei etwa 70 nm ( $h\nu > E_B(L_3)$ ) bis 600 nm ( $h\nu < E_B(L_3)$ ) [77] während die Informationstiefe der Elektronen nur 3–6 nm beträgt.

In Abb. 3.3b ist ein Röntgenabsorptionsprozess in Bezug auf den dominanten Wechselwirkungsprozess, die Photoelektronenemission, schematisch dargestellt. Für den angesprochenen TEY-Modus bilden sämtliche aus der Probe emittierten Elektronen das Messsignal. Dabei ist zu erkennen, dass die langsamen Sekundärelektronen, die knapp oberhalb des Vakuumniveaus  $E_{\text{vac}}$  im Photoelektronenspektrum sichtbar sind, einen Großteil dieses Signals ausmachen. Diese Elektronen entstehen durch inelastische Streuprozesse und liefern daher vorwiegend Informationen aus Bereichen weiter von der Oberfläche entfernt. Um die Oberflächensensitivität zu erhöhen, kann daher auch der PEY<sup>26</sup>-Modus als Detektionsmethode verwendet werden, bei dem nur die Elektronen mit einer kinetischen Energie oberhalb  $E_P$  zum gemessenen Signal beitragen. Realisiert werden kann dieser Modus z.B. über elektrostatische Gitter vor einem Elektronendetektor. Wird ein Elektronenanalysator zur Detektion verwendet, kann auch im AEY<sup>27</sup>-Modus gemessen werden, bei dem nur die Elektronen in einem schmalen Energiefenster um eine Augerlinie mit der kinetischen Energie  $E_A$  erfasst werden. Der Augereffekt basiert auf dem Besetzen eines entstandenen Rumpfelektronenlochs durch z.B. ein Elektron aus dem Valenzband. Die freigewordene Energie kann nun ein weiteres Elektron, das Augerelektron, emittieren. Da mit dieser Methode der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen am Gesamtsignal minimal ist, besteht die höchste Oberflächensensitivität, gleichzeitig ist das Gesamtsignal aber ebenfalls sehr gering. Neben der Erzeugung eines Augerelektrons besteht auch die Möglichkeit, dass ein Fluoreszenzphoton emittiert wird. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Effekt ist für leichte Elemente deutlich geringer als der Augerprozess, die größere Ausdringtiefe der Photonen kompensiert dies allerdings zum Teil. Über die Messung der emittierten Photonen mittels eines Fluoreszenzdetektors kann ebenfalls ein Absorptionssignal ermittelt werden, das jedoch eine sehr geringe Oberflächensensitivität aufweist.

<sup>25</sup>Total electron yield: Vollständige Elektronenausbeute.

<sup>26</sup>Partial electron yield: Partielle Elektronenausbeute.

<sup>27</sup>Auger electron yield: Augerelektronenausbeute.

### Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus

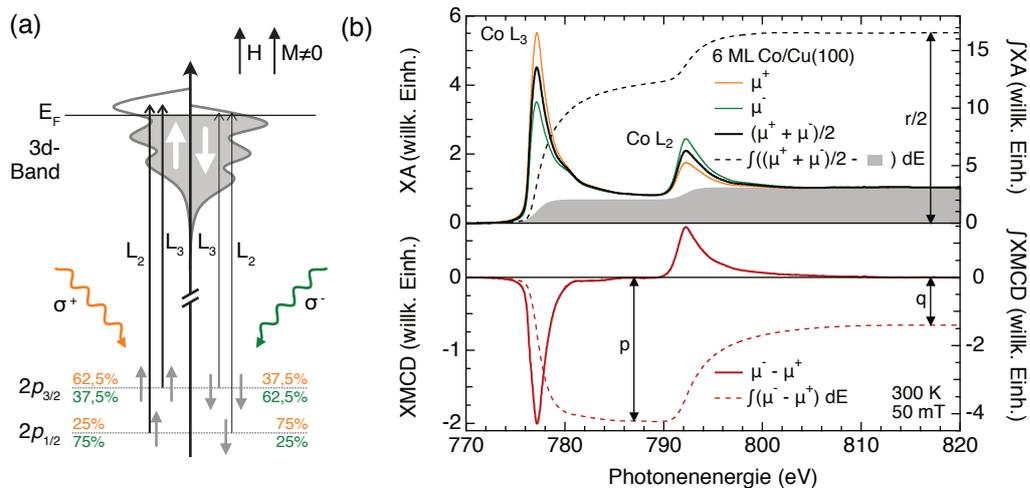
Der zirkulare magnetische Röntgendichroismus (XMCD<sup>28</sup>) ist eine Methode, die detaillierte Einblicke in sowohl die elektronische als auch insbesondere in die magnetische Struktur des untersuchten Materials erlaubt. Angewandt wird diese Methode neben elementaren Festkörpern zum Beispiel an magnetischen Nanopartikeln oder einzelmolekularen Magneten. Ein XMCD-Spektrum entspricht dabei der Differenz zweier NEXAFS-Spektren mit links- bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht oder bei konstanter zirkularer Polarisation zweier NEXAFS-Spektren mit entgegengesetztem magnetischem Moment.

Eine anschauliche Erklärung für die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  von der Polarisation des einfallenden Lichts bzw. des magnetischen Moments der Probe soll im Folgenden anhand des Zwei-Stufen-Modells gegeben werden [78]. Zur Vereinfachung und in Anlehnung an die in dieser Arbeit betrachteten Systeme wird dabei, wie in Abb. 3.4a dargestellt, von einem  $3d$ -Metall mit einem ferromagnetischen Moment  $M$  in einem externen Magnetfeld  $H$  ausgegangen. In einem ersten Schritt wird der Drehimpuls des einfallenden Photons auf das angeregte Elektron übertragen. Ist keine Spin-Bahn-Kopplung vorhanden, so kann der Drehimpuls nur auf das Bahndrehmoment übertragen werden, da der Spin nicht mit dem elektrischen Feld wechselwirkt. Für die Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustände, insbesondere die  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Niveaus ( $L_3$ - bzw.  $L_2$ -Absorptionskante), liegt jedoch kein reiner Spinzustand vor. Hier wird das Drehmoment des Photons über die Spin-Bahn-Kopplung zu einem großen Anteil auf den Spin übertragen, sodass spinpolarisierte Photoelektronen entstehen. Im Falle des  $2p_{3/2}$ -Niveaus sind  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  parallel ( $j = l + s$ ), sodass bei einer Anregung mit rechts zirkular polarisiertem Licht ( $\sigma^+$ , Photonenspin hier definiert als „Spin up“) die Wahrscheinlichkeit für ebenfalls spin-up-polarisierte Elektronen deutlich höher ist (62,5 %), als für die Erzeugung von spin-down-polarisierten Elektronen (37,5 %). Für das  $2p_{1/2}$ -Niveau besteht antiparallele Spin-Bahn-Kopplung ( $j = l - s$ ), hier werden mit gleichem rechts zirkular polarisiertem Licht spin-down-polarisierte Elektronen bevorzugt (75 % gegenüber 25 % „Spin up“). Auf diese erste Stufe des Zwei-Stufen-Modells hat die Magnetisierung der Probe noch keine Auswirkung, da nur die Spinausrichtung relativ zur Lichtpolarisation relevant ist. Daher sind für links-zirkular-polarisiertes Licht ( $\sigma^-$ ) die Wahrscheinlichkeiten auch jeweils invers.

In der zweiten Stufe fungiert nun das  $3d$ -Band als Detektor für die polarisierten Elektronen. Möglich ist dies bei einer unterschiedlichen Anzahl unbesetzter Spin- bzw. Drehimpulszustände für Spin-up- bzw. Spin-down-Elektronen, entsprechend der Magnetisierung des Elements. Für eine höhere unbesetzte Zustandsdichte wird somit auch ein höheres Absorptionssignal gemessen und umgekehrt. Zur Maximierung dieses Effekts muss die Magnetisierungsrichtung des Materials entlang der Polarisationsrichtung des Lichts und somit der polarisierten Elektronen ausgerichtet sein. Umgekehrt kann durch mehrere XMCD-Messungen in Abhängigkeit des Winkels zwischen Licht und Probe die Magnetisierungsrichtung bestimmt werden. Zudem wird deutlich, dass bei der Durchführung von XMCD-Messungen, analog zur Umkehrung der Lichtpolarisation, auch eine Umkehrung der Magnetisierungsrichtung erfolgen kann.

---

<sup>28</sup>X-ray magnetic circular dichroism: Zirkularer Röntgendichroismus.



**Abbildung 3.4:** (a) Veranschaulichung des XMCD-Effekts im Zwei-Stufen-Modell (nach [78]). Die Anregung der Elektronen aus Spin-Bahn-aufgespaltenen Energieniveaus sorgt für eine Spinpolarisation der Photoelektronen. Die Wahrscheinlichkeiten für die Erzeugung der spin-up- bzw. spin-down-polarisierten Elektronen in Abhängigkeit der Lichtpolarisation sind für die Energieniveaus farblich hervorgehoben (orange: zirkular rechts, grün: zirkular links). Das magnetische Moment des Materials  $M \neq 0$  sorgt wiederum für eine unterschiedliche Anzahl unbesetzter Spin-up- und Spin-down-Zustände, sodass das 3d-Band des Materials als Spindetektor fungiert. (b) Beispiel einer Co-L<sub>3,2</sub> XMCD-Messung an einer remanent magnetisierten Schicht von 6 ML Co auf Cu(100) ( $T = 300$  K,  $B = 50$  mT). Eingezeichnet sind zudem alle Größen, die für die Auswertung der magnetischen Eigenschaften mittels Summenregeln notwendig sind.

Nach den Beschreibungen zur ersten Stufe des Modells ist die bevorzugte Spinpolarisation der angeregten Elektronen bei konstanter Lichtpolarisation zwischen dem  $2p_{1/2}$ - bzw.  $2p_{3/2}$ -Niveau genau entgegengesetzt. Für  $\sigma^+$ -polarisiertes Licht, entsprechend der Skizze in Abb. 3.4a, ist somit ein höheres Signal in der  $L_3$ - sowie ein niedrigeres Signal in der  $L_2$ -Absorptionskante zu erwarten. Der Drehimpuls  $\vec{l}$  ist jedoch in beiden Niveaus identisch, sodass sich ein Ungleichgewicht in den unbesetzten Drehimpulszuständen gleichförmig auf beide Absorptionskanten auswirkt. Anhand der Messung beider Absorptionskanten kann somit sowohl das Spin- als auch das Bahnmoment ausgewertet werden. Für 3d-Metalle dominiert dabei für gewöhnlich das Spinmoment, sodass in experimentellen Spektren eine inverse Intensitätsänderung an den  $L_{3,2}$ -Kanten mit wechselnder Lichtpolarisation  $\sigma^{+,-}$  beobachtet werden kann. Dieser Zusammenhang ist auch anhand einer beispielhaften XMCD-Messung in Abb. 3.4b an 6 ML Co auf einer Cu(100)-Oberfläche zu sehen (orange bzw. grüne Linie).

Aus experimentell aufgenommenen XMCD-Spektren können die magnetischen Momente quantitativ über mehrere Summenregeln berechnet werden [79–81]. Die nachfolgend betrachteten Größen sind zur besseren Veranschaulichung ebenfalls in die Beispielmessung in Abb. 3.4b eingezeichnet. Zur Auswertung werden die integrierten Intensität der  $L_{2,3}$ -Kanten

$$r = \int_{L_{3,2}} (\mu^- + \mu^+) dE, \quad (3.6)$$

summiert für beide Lichtpolarisationen, sowie die integrierten XMCD-Signale der  $L_3$ - bzw. beider Absorptionskanten

$$p = \int_{L_3} (\mu^- - \mu^+) dE \quad \text{und} \quad q = \int_{L_{3,2}} (\mu^- - \mu^+) dE \quad (3.7)$$

betrachtet. Vor der Integration des XAS-Signals ist es notwendig, den Untergrund der Kontinuumsanregung zu entfernen. Ein Verfahren zur Modellierung dieses Untergrundes ohne freie Parameter wurde von Chen et al. vorgeschlagen [81]: Dabei werden Stufenfunktionen, jeweils an den Positionen der Absorptionsmaxima, angenommen, die entsprechend der intrinsischen Linienbreite und experimentellen Auflösung mit einer Voigt-Funktion gefaltet werden (graue Fläche in Abb. 3.4b). Die Gesamthöhe wird entsprechend der Spinmultiplizität  $2S + 1$  auf beide Stufenhöhen unterteilt ( $L_3$ : 66 %,  $L_2$ : 33 %). Zur Auswertung nach den Summenregeln muss zudem die Anzahl der Elektronen im  $3d$ -Band  $n_{3d}$  bekannt sein, mit der die Anzahl der Lochelektronen  $n_h = 10 - n_{3d}$  berechnet werden kann. Mit diesen Größen lauten die Summenregeln zur Berechnung des Drehimpulses

$$m_l = -\frac{4}{3} \frac{q}{r} n_h \quad (3.8)$$

und des effektiven Spinmoments

$$m_{S,\text{eff}} = -\frac{6p - 4q}{r} n_h = -2 \langle S_z \rangle - 7 \langle T_z \rangle \quad (3.9)$$

jeweils in  $\mu_B$  pro Atom [81]. Der magnetische Dipolterm  $\langle T_z \rangle$  ist für  $3d$ -Metalle für gewöhnlich gering und geht gegen 0, wenn die Messung unter dem magischen Winkel von  $54,7^\circ$  zwischen Probennormale und einfallendem Licht bzw. an polykristallinen Proben durchgeführt wird [82]. Wird die Messung bei Licht mit einem Polarisierungsgrad  $P_{\text{circ}} < 1$  bzw. einem Winkel  $\Theta$  zwischen magnetischem Moment und Wellenvektor der einfallenden Strahlung durchgeführt, müssen die Gleichungen um den Faktor  $(P_{\text{circ}} \cos \Theta)^{-1}$  erweitert werden. Das Verhältnis von magnetischem Drehmoment zu Spinmoment

$$\frac{m_l}{m_{S,\text{eff}}} = \left[ \frac{9}{2} \frac{p}{q} - 3 \right]^{-1}. \quad (3.10)$$

kann anhand der Summenregeln ausschließlich auf Basis der Verhältnisse zwischen integriertem XMCD-Signal der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante ermittelt werden.

Für die gezeigte Messung von 6 ML Co/Cu(100) in Abb. 3.4b ergeben sich mit dem Literaturwert  $n_h = 2,49$  [83] sowie den ermittelten Größen  $r = 33,1$ ,  $p = -4,21$ ,  $q = -1,40$  die gemessenen Momente zu

$$m_l = 0,14 \mu_B \quad \text{und} \quad m_{S,\text{eff}} = 1,48 \mu_B \quad (3.11)$$

und sind damit in qualitativer Übereinstimmung mit Literaturwerten für metallisches Co von  $m_l = 0,14 \mu_B$  bzw.  $m_S = 1,64 \mu_B$  [83].

### 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist ein vielfältiges Werkzeug, das direkte Einblicke in die elektronische Struktur von verschiedensten Materialien ermöglicht. Diese Messmethode basiert auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem, wie in Abb. 3.5a dargestellt, ein Photon mit der frequenzabhängigen Energie  $E_{\text{Ph}} = h\nu$  ein Elektron aus einem Festkörper auslösen kann. Die kinetische Energie des Photoelektrons lautet dann

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Ph}} - E_{\text{B}} - \phi, \quad (3.12)$$

wobei die Austrittsarbeit  $\phi$  eine materialspezifische Konstante und  $E_{\text{B}}$  die Bindungsenergie des Elektrons ist. Wird eine Probe nun mit monochromatischem Licht einer bekannten Energie beleuchtet und die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gemessen, kann mit dieser Gleichung die ursprüngliche Bindungsenergie der Elektronen berechnet werden.

In Abhängigkeit des Energiebereichs des verwendeten Lichts werden PES-Messungen weiter unterteilt in UPS<sup>29</sup> oder VUV-PES ( $E_{\text{Ph}} \lesssim 100$  eV), XPS<sup>30</sup> ( $E_{\text{Ph}} \approx 0,1\text{--}2$  keV) und HAXPES<sup>31</sup> ( $E_{\text{Ph}} \gtrsim 2$  keV). Die höchste Oberflächenempfindlichkeit, resultierend aus der geringsten IMFP der Elektronen (vgl. Abb. 3.1), kann dabei mittels VUV-PES erreicht werden. Bei HAXPES-Messungen entstehen hingegen Elektronen mit deutlich höherer kinetischer Energie, die somit auch Informationen über tiefer liegende Strukturen der Probe liefern. Die Energiebereiche deuten zudem die Verwendungsbereiche an. Während VUV-PES vorwiegend der hochaufgelösten Untersuchung der Valenzbandstruktur dient, können mittels XPS auch stark gebundene Elektronen emittiert werden, anhand derer auch z.B. die chemische Zusammensetzung einer Probe analysiert werden kann. Werden, unabhängig vom Energiebereich, zusätzlich zur kinetischen Energie der Photoelektronen auch deren Austrittswinkel aus der Probe  $\vartheta$  und  $\varphi$  (siehe Abb. 3.5a) ermittelt, so spricht man von winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie (ARPES<sup>32</sup>).

Das Messsignal einer ARPES-Messung entspricht nun der Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit der genannten Größen

$$I_{\text{PE}}(h\nu, E_{\text{kin}}, \vartheta, \varphi). \quad (3.13)$$

Zur Interpretation dieser Größe wird zunächst der Photoemissionsprozess anhand des anschaulichen Drei-Stufen-Modells nach Spicer erläutert [84, 85]. In diesem Modell wird der quantenmechanische Vielteilchenprozess der Photoemission zum einen in drei Einzelschritte unterteilt und zum anderen in der Ein-Elektron-Näherung betrachtet. Dafür wird vorausgesetzt, dass die Umstrukturierung des elektronischen Systems deutlich langsamer passiert als der Photoemissionsprozess selbst.

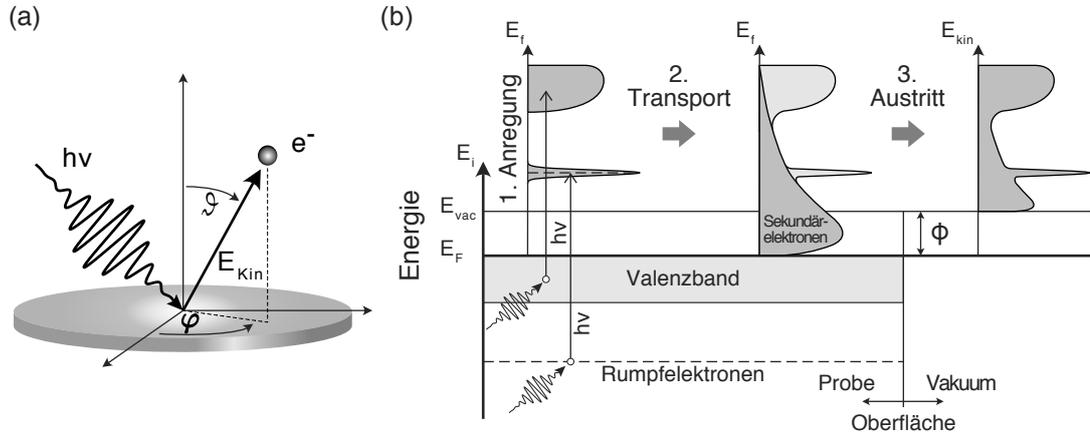
Eine Illustration zum Drei-Stufen-Modell ist in Abb. 3.5b zu sehen. Die erste Stufe beschreibt die reine Anregung eines Elektrons über den photoelektrischen Effekt.

<sup>29</sup> *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*: Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.

<sup>30</sup> *X-ray photoelectron spectroscopy*: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

<sup>31</sup> *Hard-x-ray photoelectron spectroscopy*: Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.

<sup>32</sup> *Angle-resolved photoelectron spectroscopy*: Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.



**Abbildung 3.5:** (a) Veranschaulichung eines elementaren Photoemissionsprozesses: ein einfallendes Photon mit der Energie  $h\nu$  führt zur Emission eines Photoelektrons aus einem Festkörper mit der Energie  $E_{\text{kin}}$  unter den Winkeln  $\theta$  und  $\varphi$ . (b) Illustration des Drei-Stufen-Modells der Photoemission nach Spicer [85].

Analog zu den Ausführungen im vorigen Abschnitt lässt sich die Anregungswahrscheinlichkeit aus dem initialen  $|i\rangle$  in den finalen Zustand  $\langle f|$  auch hier über Fermis Goldene Regel als

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_{\text{PE}}(t) | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.14)$$

schreiben. Ein entscheidender Bestandteil dieser Gleichung ist das Matrixelement  $M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{\text{PE}}(t) | i \rangle$ , das maßgeblich von den Symmetrien der initialen und finalen Wellenfunktionen sowie dem zeitabhängigen Hamiltonoperator für die Photon-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{H}_{\text{PE}}$  abhängt. Die Deltafunktion gewährleistet lediglich die Energieerhaltung bei der Anregung. Das Matrixelement kann über eine lineare Antwortfunktion unter Vernachlässigung nicht-linearer Effekte, zumindest bei den für Photoemissionsexperimenten gewöhnlich verwendeten Photonenintensitäten, betrachtet werden und nimmt dann die Form

$$M_{fi} = -\frac{e}{m_e c} \langle f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} | i \rangle \quad (3.15)$$

an. Dabei ist  $\vec{A}(\vec{r})$  das Vektorpotential des elektrischen Feldes und  $\vec{p}$  der Impulsoperator. In Dipolnäherung wird nun angenommen, dass die Wellenlänge des Lichts deutlich größer als die interatomaren Abstände sind (nicht zwingend gültig für HAXPES), sodass das elektromagnetische Feld im betrachteten Bereich als konstant angenähert werden kann. Das Matrixelement vereinfacht sich dadurch weiter zu

$$M_{fi} = -\frac{ie}{\hbar c} A_0 (E_f - E_i) \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \vec{r} | \psi_i \rangle \quad (3.16)$$

mit dem komplexen Vektorpotential  $A_0$ , dem Einheitsvektor der Polarisation  $\vec{\epsilon}$  und den Wellenfunktionen des initialen und finalen Zustands  $\psi_i$  bzw.  $\psi_f$ . In dieser Form kann das Matrixelement nun in Bezug auf die Symmetrien ausgewertet werden, woraus sich auch Auswahlregeln für erlaubte Übergänge ergeben, bei denen  $M_{fi} \neq 0$  gilt. Die

Photoemissionsintensität für eine Endzustandsenergie ist nun proportional zur Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Anfangszustände

$$I(E, h\nu) \propto \sum_i P_{i \rightarrow f}. \quad (3.17)$$

In der Illustration in Abb. 3.5b ist zu sehen, dass bei diesem ersten Anregungsprozess die Rumpfelektronen sowie das Valenzband auf die finale Energieachse  $E_f$  abgebildet werden. Dabei beeinflusst das Matrixelement  $M_{fi}$  maßgeblich die abgebildeten Primärstrukturen in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergie, der Symmetrie und Lichtpolarisation. Zudem sind die entstehenden Strukturen thermisch sowie durch endliche Lebensdauern der Zustände verbreitert.

Die zweite Stufe des Modells beschreibt den Transport des angeregten Photoelektrons zur Oberfläche. Dabei sorgen Streuprozesse dafür, dass zusätzlich zu den Primärstrukturen der ungestreuten Elektronen weitere Strukturen im Photoelektronenspektrum sichtbar sind. Der mit Abstand häufigste Effekt basiert auf inelastischen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, die ein breites Kontinuum im Spektrum, den sogenannten Sekundärelektronenuntergrund, erzeugen. Energieverluste durch Plasmonenanregungen können zudem für diskrete Satellitenstrukturen an den Primärstrukturen sorgen, während elastische Streuungen gezielt für XPD<sup>33</sup>-Messungen ausgenutzt werden können.

Der Austritt der Photoelektronen aus der Probe bildet nun die dritte Stufe des Modells. Der Anteil der kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche muss dabei größer als die Austrittsarbeit  $\phi$  sein, ansonsten wird das Elektron an der Oberfläche unter Totalreflexion zurück in den Kristall gestreut. Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche wird die Blochwelle des Elektrons zudem beim Austritt an der Oberfläche gebrochen, sodass der Elektronenimpuls innerhalb des Kristalls  $\vec{k}^{\text{int}}$  vom externen Impuls  $\vec{k}^{\text{ext}}$  abweicht. Da die Symmetrie nur senkrecht zur Oberfläche gebrochen ist, bleibt der parallele Anteil

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{ext}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{int}} + \vec{G}_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \cdot \sin(\vartheta) \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

erhalten,  $\vec{G}_{\parallel}$  ist hierbei ein reziproker Vektor des Kristallgitters. Der senkrechte Anteil lässt sich jedoch nicht trivial berechnen, da die beteiligten Wellenfunktionen nicht hinreichend bekannt sind. Lediglich unter der Annahme, dass sich das Elektron nach der Anregung auch innerhalb des Kristalls als freies Elektron beschreiben lässt, kann mit einem empirischen Stufenpotential der Höhe  $V_0$  (Kristallpotential) zwischen Kristall und Vakuum eine Näherung angegeben werden. Unter diesen beiden Voraussetzungen beträgt der senkrechte Impulsanteil

$$k_{\perp}^{\text{ext}} \approx \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)}. \quad (3.19)$$

Mit den Gleichungen zur Berechnung des Wellenvektors außerhalb des Kristalls 3.18, 3.19 und der Energieerhaltung des photoelektrischen Effekts in Gl. 3.12 kann somit der

<sup>33</sup>X-ray photoelectron diffraction: Röntgen-Photoelektronenbeugung.

gemessene Photostrom in Abhängigkeit der Bindungsenergie und des Wellenvektors

$$I_{phot}(h\nu, E_{kin}, \vartheta, \varphi) \rightarrow I_{phot}(E_B, \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp}) \quad (3.20)$$

interpretiert werden. In dieser Darstellung wird direkt die elektronische Bandstruktur  $E_B(\vec{k})$  im Anfangszustand abgebildet. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch die Spinorientierung  $\vec{S}$  der Elektronen detektiert werden kann und entsprechend die Bandstruktur ergänzt.

Das Drei-Stufen-Modell liefert eine sehr anschauliche qualitative Erklärung des Photoemissionsprozess. Eine quantitative Erklärung ist aufgrund der getroffenen Näherungen jedoch nicht allgemein möglich. Insbesondere müssen Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden, da ein emittiertes Photoelektron das System in einem Zustand mit  $(N - 1)$  Elektronen hinterlässt. Auf Basis des Ein-Stufen-Modells, bei dem die Photoemission als einzelner quantenmechanischer Prozess betrachtet wird, kann eine quantitativere Formulierung gefunden werden. Dabei wird der Photoemissionsstrom zusätzlich um eine komplexe Spektralfunktion ergänzt, in der die Vielteilcheneffekte durch die Anregung eines Quasiteilchens modelliert werden. Für detailliertere Informationen sei an dieser Stelle auf Ref. [85] verwiesen.

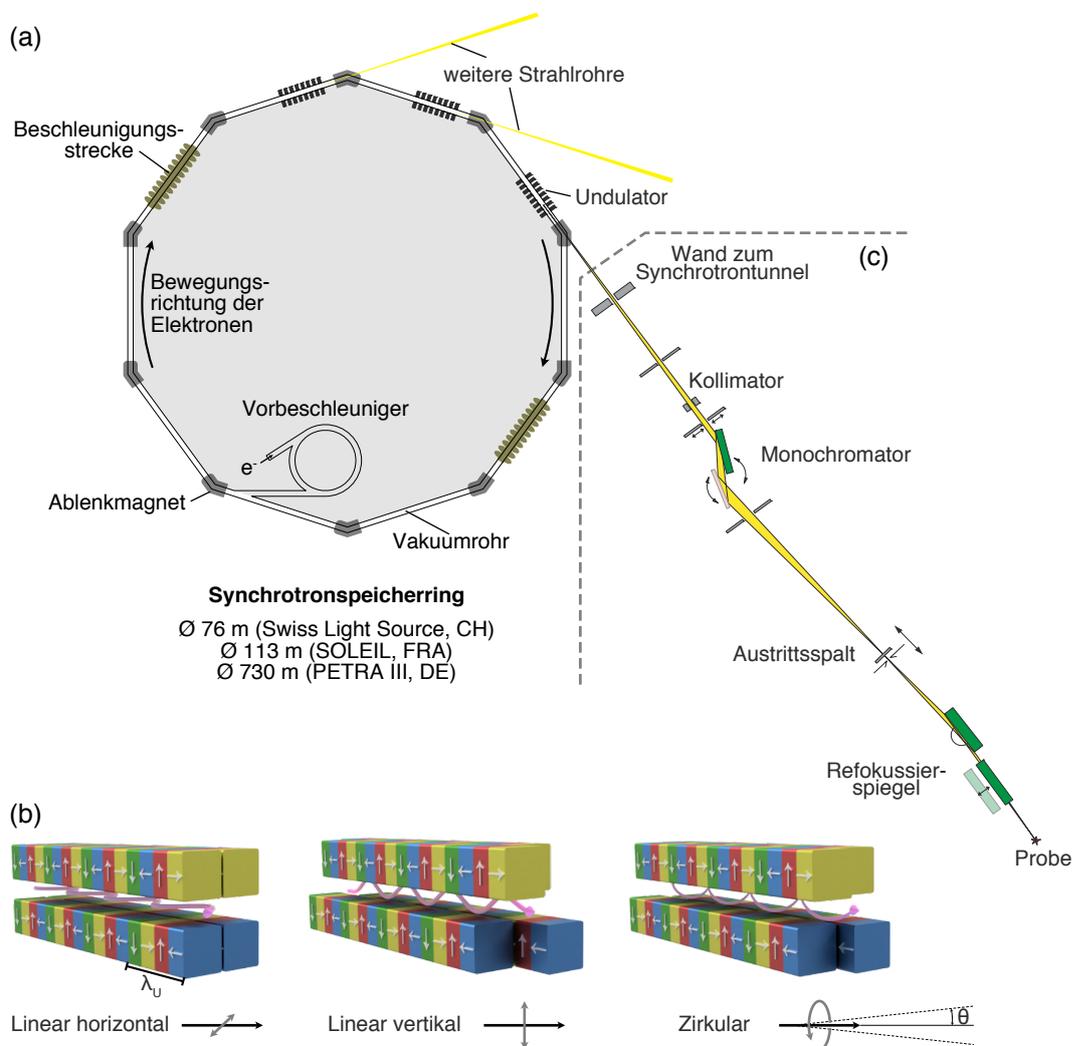
### 3.3 Experimentelle Realisierung

Abschließend soll in diesem Abschnitt auf die experimentelle Realisierung der vorgestellten Methoden eingegangen werden, indem insbesondere die verwendeten Experimentierstationen inklusive der als Lichtquelle verwendeten Synchrotronstrahlungsquellen vorgestellt werden. Zudem wird auf die Vorgehensweise bei der Präparation der zu messenden funktionalen Molekülschichten eingegangen.

#### 3.3.1 Synchrotronlichtquellen

Die beiden vorgestellten Messmethoden benötigen intensives, monochromatisches Licht mit idealerweise variabler Polarisierung und veränderbarer Wellenlänge über einen weiten Energiebereich. Diese Anforderungen werden ausschließlich von modernen Synchrotronlichtquellen umfassend erfüllt, weshalb ein Großteil der in dieser Arbeit präsentierten Messdaten auch mit Hilfe von Synchrotronstrahlung erfasst wurde. Die grundsätzliche Funktionsweise der Synchrotronlichterzeugung soll daher an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Der schematische Aufbau eines SynchrotronSpeicherrings ist in Abb. 3.6a gezeigt. Im Wesentlichen bewegen sich dort Elektronen in einem Vakuumrohr mit annähernd Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn. Die Kreisbahn wird dabei durch ein Vieleck angenähert, bei dem die Elektronen nach geraden Abschnitten durch Ablenkmagnete in das nächste gerade Segment gelenkt werden. Um die Elektronen im SynchrotronSpeicherring auf stabilen Bahnen kreisen zu lassen, gibt es eine Vielzahl an Multipolmagneten und Diagnosesystemen, die den Elektronenstrahl komprimieren und die Bahn korrigieren, sowie Beschleunigungsstrecken, um Energieverluste auszugleichen. Zum Einbringen der Elektronen in den Synchrotronring ist ein Vorbeschleuniger notwendig, der ebenfalls kreisförmig oder als Linearbeschleuniger ausgelegt sein kann. Dort



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Funktionsweise der Synchrotronlichterzeugung. (a) Im SynchrotronSpeicherring bewegen sich Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit in einem Vakuumrohr. Werden die Elektronen in einem Magnetfeld abgelenkt, emittieren sie Strahlung in Vorwärtsrichtung. (b) In einem Undulator kann durch eine spezielle Magnetfeldanordnung gezielt Strahlung mit variabler Polarisation und hoher Brillanz erzeugt werden. Die Trajektorien der Elektronen sind für verschiedene Magnetfeldanordnungen eines Undulators vom Typ APPLE II eingezeichnet. (c) Das emittierte Synchrotronlicht wird über mehrere optische Komponenten, die als Strahlrohre (engl. *Beamline*) zusammengefasst werden, unter anderem monochromatisiert und auf die Probe fokussiert.

werden die Elektronen auf eine Energie in der Größenordnung der Synchrotronenergie beschleunigt, bevor sie in den Speicherring gelangen können.

Bei jeder Ablenkung von Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit, zum Beispiel durch die Ablenkmagnete, emittieren diese in Vorwärtsrichtung Strahlung. Durch eine geeignete Anordnung der Magnetfelder in einem sogenannten Undulator kann nun gezielt Strahlung mit einer bestimmten Polarisierung und einem Intensitätsmaximum bei einer gewählten Energie erzeugt werden. In Abb. 3.6b ist eine solche Magnetfeldanordnung, speziell für einen Undulator vom Typ APPLE II<sup>34</sup>, und die Trajektorie der Elektronen in diesem Magnetfeld dargestellt. Durch eine Verschiebung der Magnete um eine halbe bzw. viertel Undulatorperiode  $\lambda_U$  gegeneinander kann nun die Elektronentrajektorie so beeinflusst werden, dass linear horizontal / vertikal bzw. rechts / links zirkular polarisierte Strahlung entsteht. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung lässt sich dabei durch die Undulatorgleichung

$$\lambda = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right) \quad \text{mit} \quad K = \frac{eB\lambda_U}{2\pi m_e} \quad (3.21)$$

( $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ : Lorentzfaktor,  $e$ : Elementarladung,  $m_e$ : Elektronenmasse,  $B$ : Magnetfeldstärke) beschreiben [86]. Der dimensionslose Undulatorparameter  $K$  beschreibt die Stärke der Elektronenauslenkung im Magnetfeld. Für  $K \leq 1$  entspricht die Anordnung einem Undulator, bei dem die geringe Auslenkung für eine konstruktive Interferenz der Strahlung und somit eine höhere Intensität sorgt. Anhand des Öffnungswinkels  $\theta$  ist zu erkennen, dass die kleinste Wellenlänge und somit die höchste Energie genau auf der Strahlachse zu beobachten ist, während mit größerem  $\theta$  die Wellenlänge der sog. *off-axis radiation* zunimmt. Die Undulatorperiode  $\lambda_U$  bestimmt nun zusammen mit der Geschwindigkeit der Elektronen durch den Lorentzfaktor  $\gamma$  maßgeblich die Energie der emittierten Strahlung. Da beide Größen für gewöhnlich fest gewählt sind, erfolgt die Variation der Energie in der Praxis über die Verkleinerung bzw. Vergrößerung des Abstandes zwischen oberer und unterer Magnetanordnung. Durch die Veränderung dieses Abstandes wird die Magnetfeldstärke  $B$  beeinflusst und somit über den Undulatorparameter  $K$  die Wellenlänge verändert. Die emittierte Strahlung wird anschließend durch mehrere optische Komponenten, die als Strahlrohr (engl. *beamline*) zusammengefasst werden, zunächst kollimiert, monochromatisiert und schließlich auf die Probe fokussiert. Eine beispielhafte Anordnung eines Strahlrohrs ist ebenfalls in Abb. 3.6c (nicht maßstabsgetreu) gegeben. Gerade für Strahlrohre, die im Weichröntgenbereich arbeiten, muss sich der gesamte Strahlweg inklusive optischer Komponenten ebenfalls unter Hochvakuum befinden, da Strahlung in diesem Energiebereich durch die Umgebungsluft ansonsten vollständig absorbiert wird.

In jedem geraden Abschnitt eines Synchrotronspeicherrings kann ein Undulator platziert werden, sodass an einem Speicherring simultan viele Strahlrohre, für gewöhnlich zwischen 10 und 50, mit unterschiedlichen Energiebereichen und Experimenten betrieben werden können. Die wichtigsten Parameter der für die Messungen in dieser Arbeit verwendeten Strahlrohre sind zur Übersicht in Tab. 3.1 aufgeführt.

<sup>34</sup> *Advanced planar polarised light emitter undulator*: Undulatortyp mit variabler Polarisierung.

Synchrotron Strahlrohr	DESY, DE P04 [87]	SLS, CH X-Treme [88]	SOLEIL, FRA DEIMOS [89]
Undulator	APPLE II	APPLE II	APPLE II & EMPHU
Energiebereich	0,25–3 keV	0,4–1,8 keV	0,35–2,5 keV
Polarisation	Zirkular L/R	Zirkular L/R Linear H/V	Zirkular L/R Linear H/V
Maximaler Fluss auf der Probe	$1 \cdot 10^{15}$ Ph/s bei 1 keV	$4,7 \cdot 10^{12}$ Ph/s bei 0,65 keV	$6 \cdot 10^{12}$ Ph/s bei 0,75 keV
Experiment Methoden	ASPHERE III (sr)ARPES, XMCD	X-Treme XMCD, XNLD	DEIMOS XMCD, XNLD
Min. Temperatur	23 K	3 K	1,4 K (0,22 K)
Max. Magnetfeld	0,1 T	7 T	7 T

**Tabelle 3.1:** Auflistung der wichtigsten Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Strahlrohre und Experimente.

### 3.3.2 Experimentierstationen

Neben den Strahlrohren sind auch die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Experimentierstationen in Tab. 3.1 angegeben. Insbesondere X-Treme und DEIMOS sind speziell für hochempfindliche XMCD-Messungen ausgelegt und erlauben es Proben in einem externen Magnetfeld von bis zu 7 T bei Temperaturen von 3 bzw. 1,4 K zu untersuchen. An DEIMOS können noch tiefere Temperaturen von 60 mK am Kryostaten bzw. 220 mK auf der Probenoberfläche während Messungen erreicht werden [90], dieser Betriebsmodus ist vorerst jedoch für interne Messungen vorbehalten.

Inhalt dieser Arbeit war unter anderem die Instandhaltung und Weiterentwicklung der Experimentierstation ASPHERE III<sup>35</sup>, sowohl im Bereich der Hardware als auch insbesondere im Bereich der Software zur Steuerung und Datenaufnahme. Ein wichtiger Punkt war dabei die Realisierung von komplementären XAS- bzw. XMCD-Messungen. Die Experimentierstation ASPHERE III ist primär als Instrument für hochauflösende ARPES-Messungen ausgelegt und unterscheidet sich daher maßgeblich von den beiden vorherigen Experimenten. Für ARPES-Messungen ist es insbesondere wichtig, keine Magnetfelder innerhalb des Messaufbaus zu erzeugen, da magnetisierte Teile des Aufbaus ansonsten die Photoelektronen ablenken und somit die gemessenen Austrittswinkel verfälscht werden könnten. Daher sind XMCD-Messungen an ASPHERE III vorwiegend an remanent magnetisierten Proben möglich und nicht über extern angelegte Magnetfelder. Ein großer Vorteil ist hier jedoch die Möglichkeit, komplementäre ARPES- und NEXAFS-Messungen an einer Probe durchzuführen, selbst STM-Untersuchungen können an der selben Probe im selben Vakuumsystem durchgeführt werden.

Bestandteil dieser Arbeit war zudem, eine Experimentierstation für VUV-ARPES

<sup>35</sup> *Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution*: Winkelauflösendes Photoelektronenspektrometer für hohe Energieauflösung (dritte Generation).

Messungen im eigenen Labor zu entwerfen und aufzubauen. Dies wurde zusammen mit einem Masterstudenten durchgeführt, in dessen Arbeit die Komponenten sowie die Inbetriebnahme und Charakterisierung ausführlich erläutert wird [91]. Eine 3D-Darstellung des nach dem Elektronenspektrometer benannten R4000-Experiments ist in Abb. 3.7 zu sehen. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem Elektronenspektrometer (*Scienta Omicron R4000*), das zuvor an der Experimentierstation ASPHERE III montiert war, und Hauptkammer, Probenmagazin sowie Schnelleinschleuskammer, die zuvor für ein Flugzeitspektrometer entwickelt wurden [92]. Der Manipulator besitzt 4 Freiheitsgrade (X, Y, Z sowie Rotation um die Z-Achse). Die Verkippung der Probe um die X-Achse kann in drei diskreten Stufen ( $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ) durch drei verschiedene Probenpositionen auf dem Manipulatorkopf realisiert werden. Der Kryostat ist elektrisch isoliert mit dem Manipulatorkopf verbunden und erlaubt Proben Temperaturen von 420 K bis 11 K bei Kühlung mit flüssigem Helium. Als Lichtquelle dient eine Plasmaentladungslampe (*Specs UVS 300*), bei der vorwiegend die He-I $\alpha$  Spektrallinie ( $h\nu = 21,22$  eV) verwendet wird, die über einen Monochromator selektiert werden kann.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde das R4000-Experiment zusätzlich um eine Präparations- und Sublimationskammer ergänzt. Die Präparationskammer soll zukünftig um eine Elektronenstrahlheizung sowie eine Sputtergun zur Präparation von Einkristallen erweitert werden. Die Sublimationskammer beinhaltet neben einer Quarzkristall-Mikrowaage (QMB<sup>36</sup>) an der Oberseite eine dreifache Knudsen-Zelle (Kentax TCE-BSC) an der Unterseite, die schematische Anordnung ist auch in Abb. 3.8a zu sehen. Die Kammer ist bewusst klein gewählt, um bei einem Austausch des zu sublimierenden molekularen Feststoffs nach kurzer Zeit wieder UHV<sup>37</sup>-Bedingungen erreichen zu können.

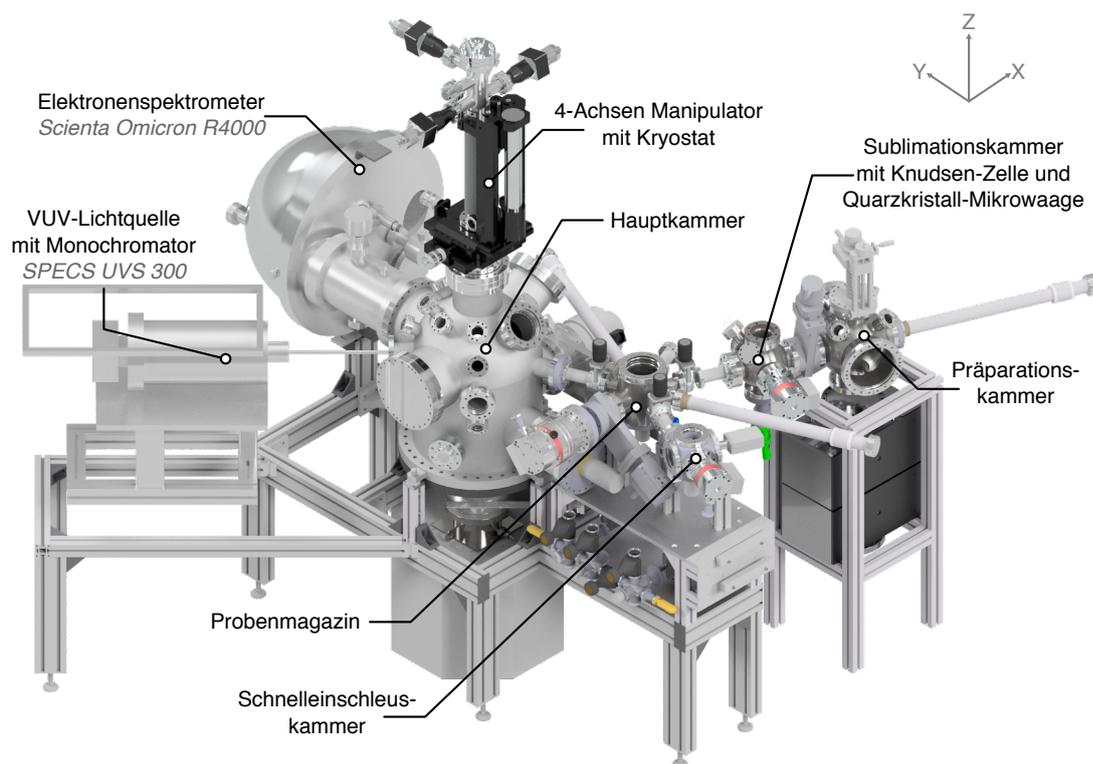
### 3.3.3 Präparation funktionaler Molekülschichten

Die Erzeugung funktionaler Molekülschichten auf Oberflächen unter UHV-Bedingungen ermöglicht es, hochreine Systeme zu untersuchen und somit insbesondere die Art der beobachteten Wechselwirkungen auf Ursachen des Substrats oder der Moleküle untereinander zu beschränken. Das Vorgehen bei der Präparation der in dieser Arbeit erzeugten Systeme soll daher im Folgenden kurz erläutert werden.

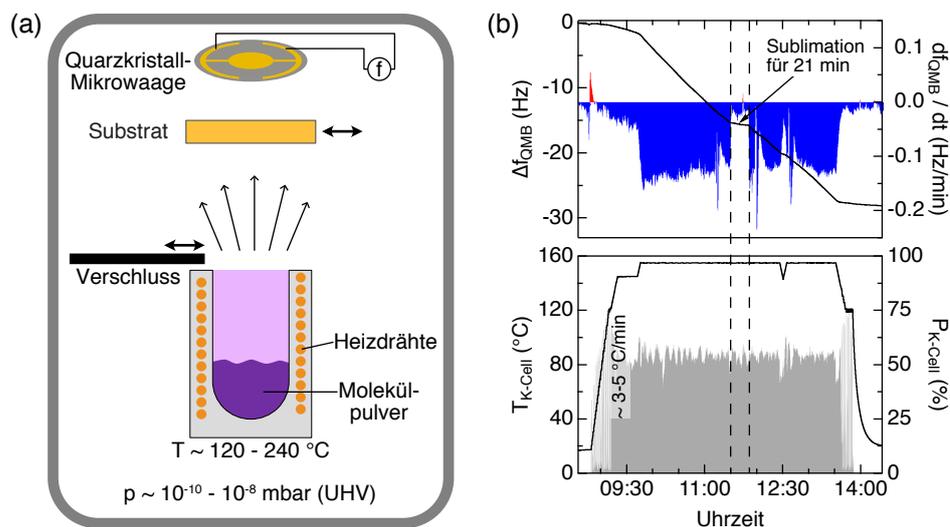
Zunächst muss das verwendete Substrat vorbereitet werden, sodass es auf atomarer Skala möglichst nicht durch Fremdatome verunreinigt ist und wenige Fehlstellen bzw. umgekehrt großflächige ebene Bereiche aufweist. Elementare Einkristalle werden dazu abwechselnd mit schnellen Ar<sup>+</sup>-Ionen ( $E_{\text{kin}} = 1\text{--}2$  keV) beschossen, das sog. Sputtern, und anschließend für einige Zeit auf eine hohe Temperatur, jedoch noch weit unterhalb des Schmelzpunkts, gebracht. Durch das Sputtern werden die oberen atomaren Lagen des Kristalls abgetragen, während das Erwärmen entstandene Fehlstellen durch die Mobilisierung von Oberflächenatomen wieder ausgleicht. Nach mehreren Zyklen dieser Präparation erhält man eine reine und ebene Oberfläche, deren Zustand zum

<sup>36</sup>Quartz *microbalance*: Quarzkristall-Mikrowaage.

<sup>37</sup>*Ultra high vacuum*: Ultrahochvakuum.



**Abbildung 3.7:** 3D-Darstellung des Aufbaus zur Photoelektronenspektroskopie im Labor der AG Roßnagel der CAU Kiel. Die wichtigsten Komponenten sind jeweils markiert und benannt. Der Basisdruck in der Hauptkammer liegt bei etwa  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar und der erreichbare Temperaturbereich des Kryostaten beträgt 11–420 K.



**Abbildung 3.8:** (a) Typischer Aufbau einer Sublimationskammer bestehend aus einer geheizten Knudsen-Zelle mit dem molekularen Feststoff und einer QMB zur Überwachung der Sublimationsgeschwindigkeit. Ein Substrat kann zum Aufbringen der Moleküle in den Molekülstrahl über der Knudsen-Zelle gebracht werden. (b) Frequenz und Frequenzänderung der QMB sowie Temperatur und Heizleistung der Knudsen-Zelle für einen beispielhaften Sublimationsvorgang.

Beispiel mittels ARPES, AES<sup>38</sup>, LEED<sup>39</sup> oder STM überprüft werden kann. Werden Schichtkristalle, wie ÜMDC<sup>40</sup>s oder HOPG, als Substrat verwendet, so erfolgt die Präparation der Kristalle, indem unter UHV-Bedingungen ein Klebefilm vom Kristall abgezogen wird. Dadurch wird eine Vielzahl der Kristalllagen entfernt und es entsteht eine Oberfläche ohne Verunreinigungen.

Bevor die Moleküle nun auf das Substrat aufgebracht werden können, muss zunächst der Molekülverdampfer vorbereitet werden. Diese als Knudsen-Zelle bekannten Aufbauten erwärmen durch Heizdrähte einen Tiegel mit dem molekularen Feststoff, sodass die Moleküle sublimieren. Wird der Verschluss des Tiegels geöffnet, bildet sich im Vakuum ein gerichteter Molekularstrahl aus, in den eine zu beschichtende Oberfläche gehalten werden kann. Zur Vorbereitung werden die Tiegel zu etwa 10–50 % mit dem molekularen Feststoff befüllt und die Kammer anschließend bei mehrstündigem Ausheizen (100–110 °C) wieder unter UHV-Bedingungen gebracht. Danach sollte der Tiegel auf die molekülspezifische Sublimationstemperatur (für die meisten SCO-Verbindungen zwischen 110 und 240 °C) gebracht werden und dort für einige Stunden ausgasen, um Verunreinigungen des Feststoffs zu entfernen. Eine Sublimationsrate kann anhand einer QMB bestimmt werden, die sich vor der Öffnung des Tiegels befindet. Eine beispielhafte Anordnung, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 3.8a gezeigt. Zwischen die Sublimationsöffnung des Tiegels und die QMB kann für eine gewisse Zeit das Substrat positioniert werden, über die Zeit und die zuvor und danach ermittelte Frequenzänderungsrate der QMB kann die sublimierte Menge näherungsweise bestimmt werden. Eine leicht seitlich zum Substrat versetzte Position der QMB kann die Überwachung der Rate auch während des Sublimationsvorgangs ermöglichen, da der Molekularstrahl für gewöhnlich einen großen Öffnungswinkel aufweist.

Für einen beispielhaften Sublimationsvorgang sind Temperatur der Knudsen-Zelle sowie Frequenz und Frequenzänderung der QMB in Abb. 3.8b gezeigt. Bei Erreichen der Sublimationstemperatur der Verbindung von 155 °C ist ein Anstieg der QMB-Rate auf  $-0,13 \text{ Hz min}^{-1}$  zu sehen, die über lange Zeit konstant bleibt. Für einen Zeitraum von 21 min wurde das Substrat zum Aufbringen der Moleküle zwischen Knudsen-Zelle und QMB gebracht, sodass die Frequenz dort nahezu konstant bleibt. Bei längeren Bedampfungsvorgängen ist es wichtig, auch die Rate nach dem Vorgang zu erfassen, um zu prüfen, ob die Sublimationsrate der Moleküle über die Zeit konstant geblieben ist. Eine quantitative Bestimmung der Schichtdicke über die Daten der QMB ist prinzipiell möglich. Da sowohl Absorptionskoeffizient von Substrat und Quarzkristall unterschiedlich sein können und viele Daten der SCO-Verbindungen, wie z.B. das Volumen, nur näherungsweise bekannt sind, wird für gewöhnlich nur die Rate relativ zu einer Referenzmessung betrachtet. Für den hier gezeigten Bedampfungsvorgang wurde vorher über eine Referenzmessung bestimmt, dass eine Frequenzänderung von  $-0,9 \text{ Hz}$  eine Bedeckung von einer Monolage (ML) des Moleküls vorliegt. Für diese Probe ergibt sich daher über die Sublimationszeit und die QMB-Rate die erwartete Bedeckung zu  $21 \text{ min} \cdot -0,13 \text{ Hz min}^{-1} / -0,9 \text{ Hz ML}^{-1} = 3 \text{ ML}$ .

<sup>38</sup> Auger electron spectroscopy: Augerelektronenspektroskopie.

<sup>39</sup> Low-energy electron diffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen.

<sup>40</sup> Übergangsmetall-dichalkogenide.



## 4 Materialien

In dieser Arbeit steht die Funktionalisierung von Festkörperoberflächen mittels spinchaltbarer Komplexverbindungen im Mittelpunkt. Neben den SCO-Eigenschaften des Adsorbatmoleküls ist insbesondere die Stärke und Art der Wechselwirkung zum Substrat entscheidend. Durch eine Variation der Wechselwirkungsstärke können wiederum für potentielle Anwendungen interessante Effekte an der Grenzfläche zwischen Molekülen und Oberfläche auftreten.

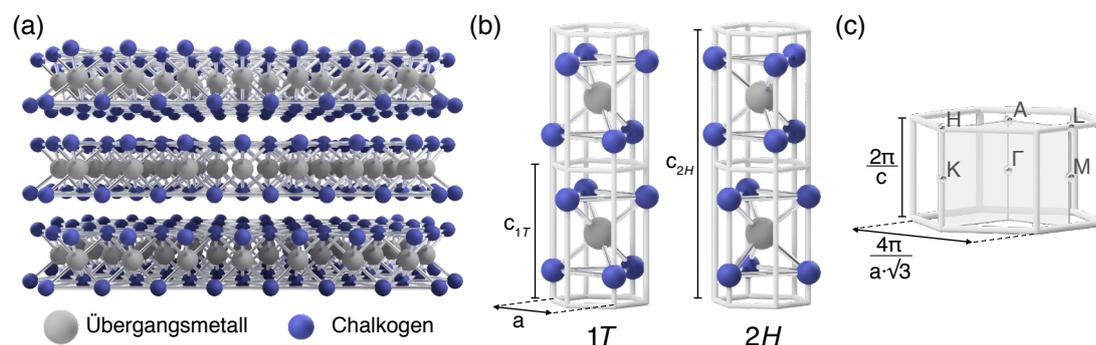
Speziell für die verwendeten SCO-Verbindungen sorgt jedoch bereits die inerte Au(111)-Oberfläche für eine Dissoziation der Moleküle in direktem Kontakt zum Substrat [63], während auf dem schwach wechselwirkenden HOPG ein vollständiger Spinübergang der selben Verbindung beobachtet werden kann [64]. Um die Wechselwirkungsstärke variieren zu können, wurden daher in dieser Arbeit Substrate aus der Kategorie der ÜMDC-Kristalle verwendet. Wie HOPG bestehen diese aus kovalent gebundenen Schichten, die untereinander jedoch nur über schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden sind. Die elektronischen Eigenschaften der ÜMDCs können in Abhängigkeit der verwendeten Elemente von metallisch bis isolierend bei gleichbleibender geometrischer Struktur variiert werden. Dadurch eignen sich diese Kristalle ideal als Testumgebung für verschiedene elektronische Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen.

Zunächst werden in diesem Kapitel sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur allgemein und speziell für die in dieser Arbeit genutzten ÜMDC-Kristalle vorgestellt. Im weiteren Abschnitt dieses Kapitels wird näher auf die verwendeten SCO-Verbindungen und deren Eigenschaften eingegangen.

### 4.1 Übergangsmetalldichalkogenide

Bei den Übergangsmetalldichalkogeniden handelt es sich um eine spezielle Klasse von Kristallen, die aus Sandwichlagen eines Übergangsmetalls zwischen Chalkogenen (Se, S oder Te) bestehen. Durch die vielfältige Möglichkeit der Elementkombinationen entstehen Kristalle mit vergleichbarer geometrischer Struktur bei vollkommen unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, die von isolierend über halbleitend, halbmimetallisch und metallisch bis supraleitend reichen. Insbesondere im Zusammenhang mit dem vorliegenden 2D-Charakter der Sandwichlagen ist in den vergangenen Jahren ein stetig wachsendes Interesse an diesen Materialien zu beobachten [93].

Eine Darstellung der Schichtstruktur von ÜMDCs ist in Abb. 4.1a zu sehen. Zwischen den Sandwichlagen bestehen nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, innerhalb der Lagen sind die Atome allerdings kovalent gebunden. Die Chalkogene können dabei entweder oktaedrisch oder trigonal prismatisch am Übergangsmetall koordiniert sein. In Abhängigkeit der Kristallsymmetrie werden die Verbindungen weiter klassifiziert.



**Abbildung 4.1:** (a) Darstellung der Schichtstruktur von ÜMDCs. Die Sandwichlagen, bestehend aus kovalent gebundenen Chalkogen-, Übergangsmetall- und wieder Chalkogen-Atomen, sind untereinander nur über schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden. (b) Detailansicht der Einheitszellen von ÜMDCs mit  $1T$ - und  $2H$ -Symmetrie im Realraum. (c) Brillouin-Zone für hexagonale Kristalle mit eingezeichneten Hochsymmetriepunkten im reziproken Raum.

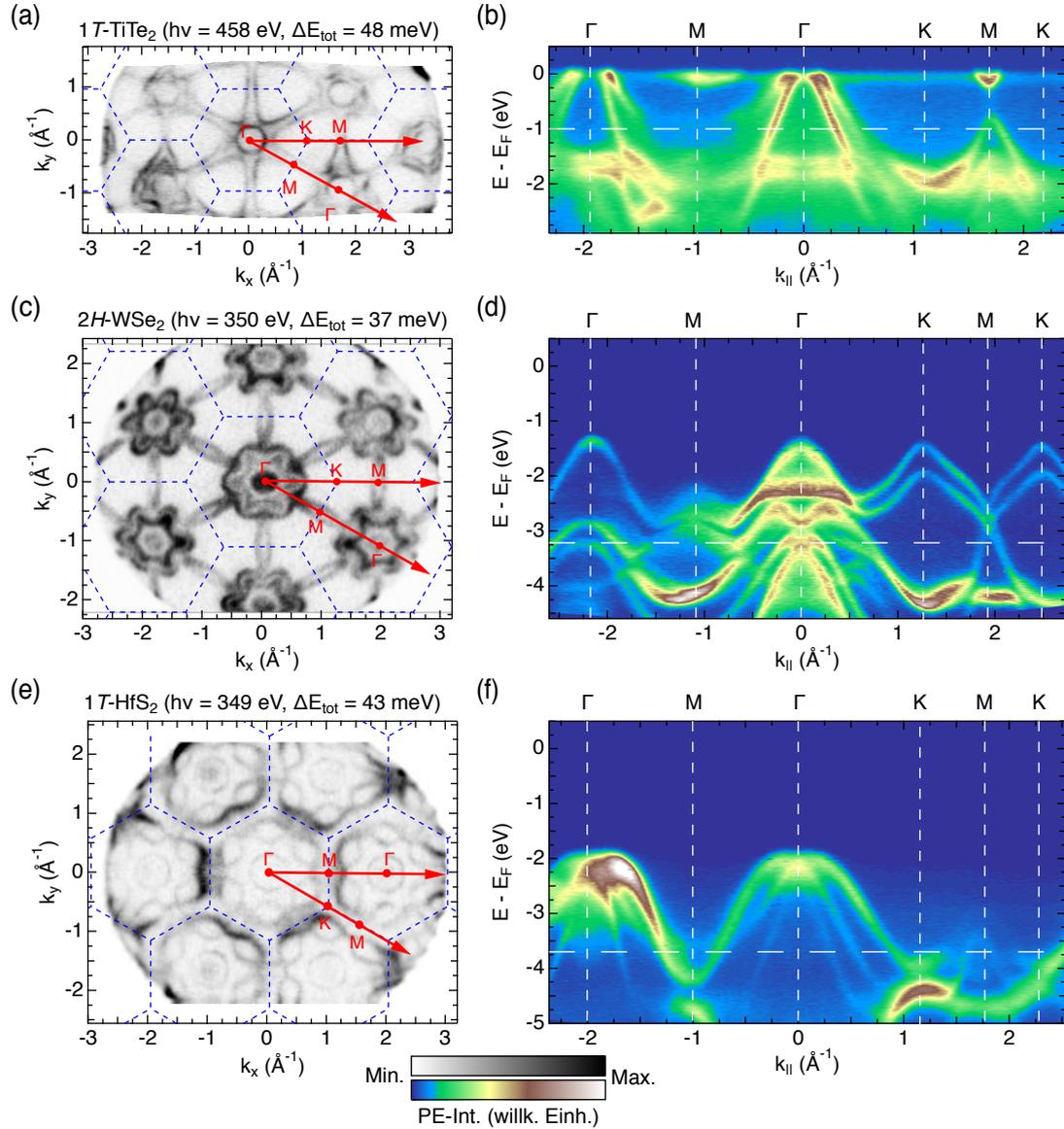
Zwei der häufigsten Symmetrietypen sind dazu in Abb. 4.1b gezeigt. Die  $1T$ -Symmetrie (oktaedrische Koordination) bezeichnet eine trigonale Symmetrie, deren Einheitszelle sich über eine Sandwichlage erstreckt, während mit dem Präfix  $2H$ - eine hexagonale Symmetrie mit einer Einheitszelle über zwei Sandwichlagen beschrieben wird. In Abb. 4.1c ist die zugehörige Brillouin-Zone eines hexagonalen Kristallgitters mit einigen Hochsymmetriepunkten für den reziproken Raum dargestellt. Für eine trigonale Symmetrie werden zusätzlich die gegenüberliegenden Symmetriepunkte unterschieden, z.B. als K und K'.

In dieser Arbeit wurden vorwiegend die Systeme  $1T$ -TiTe<sub>2</sub>,  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> verwendet. Diese Kristalle wurden alle vor Ort im Labor per Transportgasreaktion gezüchtet. Dabei werden die Ausgangsmaterialien im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit einem Transportgas, z.B. Iod oder Brom, in eine Glasampulle gegeben und evakuiert. In einem Ofen mit einem Temperaturgradienten über die Länge der Ampulle werden anschließend bei 600–1000 °C die Kristalle über z.T. mehrere Wochen gezüchtet. Dabei gehen im heißeren Bereich des Ofens die Ausgangsstoffe unter Reaktion mit dem Transportgas in die Gasphase über und kristallisieren im Bereich mit geringerer Temperatur. Nach dem Wachstum der Kristalle werden die Glasampullen geöffnet und die Kristalle einige Zeit gelagert, um das Transportgas ausgasen zu lassen.

Die wichtigsten Materialparameter der verwendeten ÜMDCs sind in Tab. 4.1 auf-

Kristall	$a$ (Å)	$c$ (Å)	El. Eigenschaft	Bandlücke (eV)
$1T$ -TiTe <sub>2</sub>	3,777	6,498	Semimetall	-
$2H$ -WSe <sub>2</sub>	3,286	$2 \cdot 6,488$	Halbleiter	1,2
$1T$ -HfS <sub>2</sub>	3,635	5,837	Halbleiter	2,85

**Tabelle 4.1:** Auflistung einiger Materialparameter von  $1T$ -TiTe<sub>2</sub>,  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> [94–96].



**Abbildung 4.2:** ARPES-Messungen des Valenzbandes von (a,b)  $1T$ - $\text{TiTe}_2$ , (c,d)  $2H$ - $\text{WSe}_2$  und (e,f)  $1T$ - $\text{HfS}_2$  bei 24 K. Für jedes System ist links eine Äquienergiefläche, integriert über 50 meV, und rechts die Energiedispersion, integriert über  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , entlang einiger Hochsymmetrierichtungen (rote Pfeile links) dargestellt. Für die Äquienergiefläche wurde eine Energie etwa 1–2 eV unterhalb des Valenzbandmaximums gewählt (a –1,0 eV, c –3,2 eV, e –3,7 eV), bei der die Symmetrie gut erkennbar ist. Zusätzlich sind die Brillouin-Zonen entsprechend der in Tab. 4.1 angegebenen Größen eingezeichnet (unterbrochene blaue Linien). Angegeben ist zudem die verwendete Photonenergie und die berechnete totale (Strahlrohr, Analysator und Temperatur) Energieauflösung  $\Delta E_{\text{tot}}$ . Für  $1T$ - $\text{HfS}_2$  wurde die  $k_{\perp}$ -Dispersion der Hochsymmetriepunkte geprüft, die Angaben der anderen Kristalle sind parallel zur  $\Gamma\text{KM}$ -Ebene zu verstehen.

gelistet. Zu allen Systemen wurden zudem eigene ARPES-Messungen mit Photonenenergien im Weichröntgenbereich durchgeführt, die in Abb. 4.2 dargestellt sind. Dort ist jeweils eine Äquienergiefläche sowie die Energiedispersion der impulsabhängigen elektronischen Zustände entlang einiger angegebener Hochsymmetrierichtungen zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass bei vergleichbarer geometrischer Struktur in Abhängigkeit der verwendeten Elemente drastische Veränderungen der elektronischen Struktur hervorgerufen werden. Für  $1T$ - $\text{TiTe}_2$  ist in Abb. 4.2b ein Durchtritt der Te  $p$ -Bänder an den  $\Gamma$ - und der Ti  $d$ -Bänder an den M-Hochsymmetriepunkten durch die Fermienergie zu sehen. Dieser geringe indirekte Bandüberlapp klassifiziert  $1T$ - $\text{TiTe}_2$  als Semimetall. Für  $2H$ - $\text{WSe}_2$  ist in Abb. 4.2d ein Valenzbandmaximum am Hochsymmetriepunkt  $\Gamma$  sichtbar, jedoch etwa 1,3 eV unterhalb der Fermienergie. Ähnliches ist für  $1T$ - $\text{HfS}_2$  in Abb. 4.2d mit 1,8 eV Abstand zur Fermienergie zu erkennen, sodass diese beiden Systeme Halbleitern entsprechen.

## 4.2 Fe(II)-Spin-Crossover-Verbindungen

Die SCO-Verbindungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, basieren alle auf einem zweifach ionisierten Eisenatom im Zentrum, sodass eine  $d^6$ -Elektronenkonfiguration vorliegt. Diese Konfiguration bietet den maximalen Unterschied im Gesamtspin von  $S = 0$  (LS) zu  $S = 2$  (HS) (vgl. Abb. 2.1). Ein Spinübergang äußert sich hier also auch als Wechsel von diamagnetischem zu paramagnetischem Verhalten.

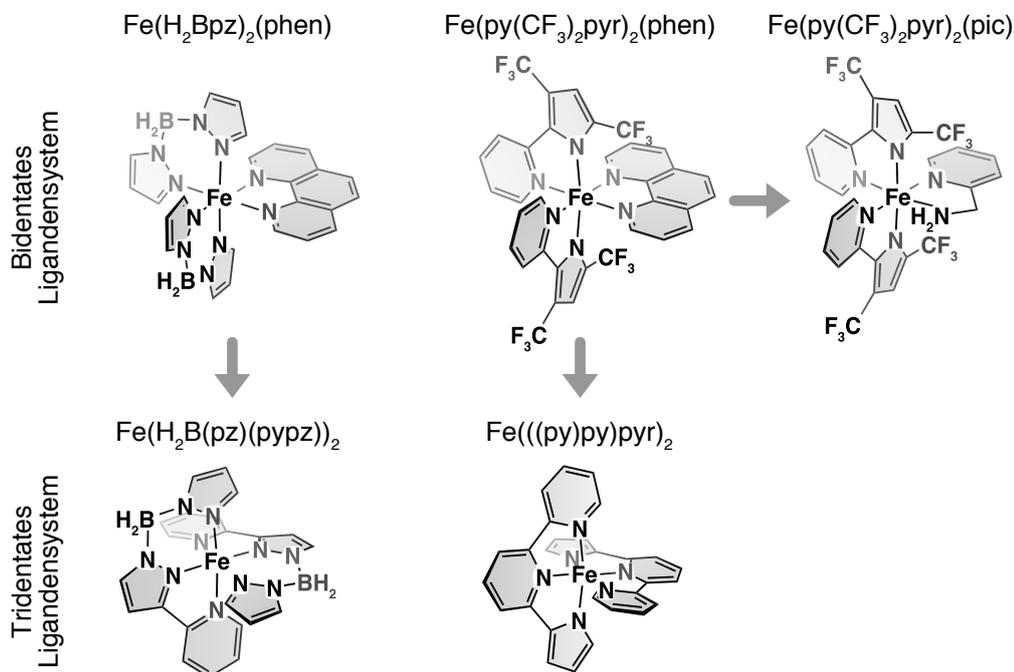
Synthetisiert wurden alle verwendeten Verbindungen von Kooperationspartnern des Arbeitskreises von Prof. Felix Tuczek<sup>41</sup>, eine Übersicht der Komplexe inklusive chemischer Strukturen ist in Abb. 4.3 gegeben. Die Entwicklung dieser Systeme sowie die Kooperation wurden dabei maßgeblich durch den Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“ sowohl finanziell als auch durch den Austausch auf regelmäßigen internen und externen Konferenzen gefördert. Ausgangspunkt der Untersuchungen von SCO-Verbindungen auf Oberflächen war im Arbeitskreis von Prof. Tuczek die Verbindung  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz}))_2(\text{phen})$  (kurz Fe-Bpz,  $\text{H}_2\text{Bpz} = 1,2$ -Bis(pyrazolyl)borat, phen = 1,10'-phenanthrolin), für die unter anderem als erste Verbindung ein lichtinduzierter Übergang auf Oberflächen sowie ein vollständiger Spinübergang in Kontakt zu HOPG nachgewiesen wurde [62, 64]. Der Kontakt zur metallischen Au(111)-Oberfläche sorgte jedoch für eine Dissoziation der Verbindung in die Fragmente  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz})_2]$  und (phen) [13], während auf der Bi(111)-Oberfläche zumindest ein teilweiser SCO beobachtet werden konnte [63]. Basierend darauf wurden, neue, robustere SCO-Verbindungen hergestellt (Benedikt Flöser, Jan Grunwald), sowie Derivate der Verbindung Fe-Bpz erzeugt (Sascha Ossinger), die weniger mit Oberflächen interagieren. Die theoretische Modellierung verschiedenster Verbindungen führte 2015 zu dem neuen Komplex  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{phen})$  (kurz Fe-pypyr, pypyr = 2-(2'-pyridyl)pyrrolid), der aufgrund der erhöhten Stabilität jedoch eine thermische Übergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur aufwies. Dadurch war zu erwarten, dass  $T_{\text{LIESST}}$  für diese Verbindung entweder sehr niedrig oder ein lichtinduziertes Spinschalten nicht möglich ist. Zur Verringerung der thermischen Übergangstemperatur wurde 2018 das Derivat  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{pic})$  (kurz Fe-pypyr-pic, pic = 2-picolylamine) entwickelt.

<sup>41</sup>Anorganische Chemie der CAU Kiel: Benedikt Flöser, Sascha Ossinger, Jan Grunwald.

Die bisher vorgestellten Systeme basieren alle auf einem bidentaten Ligandensystem, bei dem jeder Ligand zweifach an das Fe-Atom koordiniert ist. Die einzige überzeugende Studie, bei der zumindest ein teilweiser SCO einer Verbindung in Kontakt zur Au(111)-Oberfläche beobachtet wurde, basierte allerdings auf einem Komplex mit einem tridentaten Ligandensystem [68]. Daher war zu vermuten, dass Verbindungen mit dreifach koordinierten Liganden die Stabilität von SCO-Verbindungen positiv beeinflussen. Basierend darauf konnten ebenfalls 2018 die Systeme  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})(\text{pypz}))_2$  (kurz Fe-Bpzpypz, pz = pyrazole, pypz = pyridylpyrazole) [97] und  $\text{Fe}(((\text{py})\text{py})\text{pyr})_2$  (kurz Fe-bipypyr) als tridentate Variante von Fe-Bpz bzw. Fe-pypyr realisiert werden.

In Tab. 4.2 ist eine Übersicht elementarer SCO-Eigenschaften für die Verbindungen aufgelistet, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Neben den thermischen Übergangstemperaturen sind auch die Sublimationstemperaturen angegeben, die zur Probenpräparation verwendet wurden. Auffällig ist, dass lediglich Fe-Bpz und Fe-pypyr-pic eine für SCO-Verbindungen typische thermische Übergangstemperatur deutlich unterhalb Raumtemperatur aufweisen, während die anderen Verbindungen einen Übergang bei Raumtemperatur oder sogar deutlich darüber zeigen, was möglicherweise mit der stabilisierten Struktur einhergeht. Für die Sublimationstemperaturen gibt es verbindungsabhängig Unterschiede im Bereich von  $120^\circ\text{C}$  (Fe-pypyr-pic) bis  $210^\circ\text{C}$  (Fe-bipypyr).

Für Fe-Bpzpypz existieren im Feststoff Dimere mit starken intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -



**Abbildung 4.3:** Chemische Strukturen der verwendeten SCO-Verbindungen. Während die Systeme in der oberen Zeile zweifach koordinierte Liganden aufweisen, sind die Liganden der Systeme in der unteren Zeile dreifach koordiniert. Die Pfeile deuten die chronologische Entwicklung der Komplexe an.

Komplex	$T_{1/2}$ (K)	LIESST	$T_{1/2}^{\text{Film}}$ (K)	$T_{\text{subl.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$M$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )
Fe(H <sub>2</sub> B(pz)) <sub>2</sub> (phen) alias Fe-Bpz	↑ 165,0 ↓ 162,7	ja	154	160	530,0
Fe(H <sub>2</sub> B(pz)(pypz)) <sub>2</sub> alias Fe-Bpzpypz	$\alpha$ 390 $\beta$ 270	ja	~ 300	145	504,0
Fe(py(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pyr) <sub>2</sub> (phen) alias Fe-pypyr	390	nein Film: ja	330	165	794,4
Fe(((py)py)pyr) <sub>2</sub> alias Fe-bipypyr	≫ 300	ja	≫ 300	210	496,4
Fe(py(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pyr) <sub>2</sub> (pic) alias Fe-pypyr-pic	?	?	164	120	722,3

**Tabelle 4.2:** Auflistung der thermischen Übergangs- und Verdampfungstemperaturen sowie molaren Massen der verwendeten SCO-Komplexe als Feststoff und in dünnen Schichten („Film“). Zusätzlich ist angegeben, ob der LIESST-Effekt im Feststoff bei etwa 10 K beobachtet werden kann, in dünnen Schichten ist der LIESST-Effekt für alle Komplexe nachweisbar. Die Daten für Fe-Bpz stammen aus [61, 62], für Fe-Bpzpypz als Feststoff aus [97], weitere Angaben entstammen eigenen Messungen. Die Daten zu Fe-bipypyr und Fe-pypyr-pic sind als vorläufige Ergebnisse anzusehen. Die unterschiedlichen Übergangstemperaturen für Fe-Bpzpypz entsprechen verschiedenen polymorphen Anordnungen  $\alpha$  und  $\beta$  der Moleküle. Die angegebenen Sublimationstemperaturen können je nach verwendeter Knudsen-Zelle, Befüllung des Tiegels und Basisdruck um mehr als 10  $^{\circ}\text{C}$  abweichen.

Wechselwirkungen (Fe-Bpzpypz- $\alpha$ ) [97]. Durch Erwärmen des Feststoffs über 178  $^{\circ}\text{C}$  kann eine polymorphe Transformation der Verbindung erreicht werden (Fe-Bpzpypz- $\beta$ ), bei der die Wechselwirkungen deaktiviert werden. Dies äußert sich in einer starken Änderung der thermischen Übergangstemperatur. In dünnen Schichten der Verbindung auf Oberflächen ist zu erwarten, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen unterdrückt werden und die SCO-Eigenschaften somit eher dem  $\beta$ -Polymorph entsprechen.

Zu allen neuen Systemen wurden bereits eigene Untersuchungen durchgeführt. Da die Ergebnisse der chemischen Analysen zu Fe-pypyr-pic und Fe-bipypyr jedoch bislang nicht ausreichend waren, finden sich diese vorläufigen Ergebnisse im Anhang A.1. Bemerkenswert ist jedoch für Fe-bipypyr die ungewöhnliche HS-Struktur der Fe L<sub>3</sub>-Absorptionskante sowie die Tatsache, dass der thermische Übergang auch in dünnen Schichten weit über 300 K liegt und dennoch ein LIESST-Effekt zu beobachten ist. Zudem war zu beobachten, dass Fe-bipypyr eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Strahlenschäden aufweist, als alle anderen verwendeten Verbindungen.

Bei der Entwicklung neuer SCO-Komplexe konnten zwei Eigenschaften identifiziert werden, die sich auf die Vakuumsublimierbarkeit der Verbindungen auswirken. Zunächst ist das molekulare Gewicht des Komplexes entscheidend, wobei sich ein geringes Gewicht positiv auf die Sublimierbarkeit auswirkt. Die zweite Eigenschaft ist die Stärke der intramolekularen Wechselwirkungen im Feststoff, insbesondere hervorgerufen durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Je größer diese Wechselwirkung ist, desto schwerer gehen die Moleküle aus dem Feststoff in die Gasphase über, allerdings lässt sich die Stärke der Wechselwirkung kaum vorhersagen. Zu erkennen sind diese

Zusammenhänge z.B. anhand eines Vergleichs der molaren Massen  $M$  und der Sublimationstemperaturen der verschiedenen Komplexe (siehe Tab. 4.2). Obwohl Fe-pypyr mit  $794,4 \text{ g mol}^{-1}$  die größte molare Masse aufweist, ist die Verdampfungstemperatur mit  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  vergleichbar zu Fe-Bpz ( $530,0 \text{ g mol}^{-1}$ ). Dies liegt mutmaßlich daran, dass die beiden Liganden mit den  $\text{CF}_3$ -Gruppen zum einen nur schwach wechselwirken und zum anderen aufgrund der Geometrie des Liganden regelmäßige Anordnungen innerhalb des Feststoffs erschwert werden. Im Vergleich zu Fe-pypyr ist für Fe-pypyr-pic die molare Masse geringer und der (pic)-Ligand kann weniger  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen als der (phen)-Ligand eingehen. Dies spiegelt sich auch in der sehr geringen Sublimationstemperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  wider. Der Komplex Fe-bipypyr weist zwar die geringste molare Masse auf, zeigt jedoch auch die höchste Sublimationstemperatur von  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durch die fehlenden  $\text{CF}_3$ -Gruppen und die geometrische Struktur, die eine regelmäßige Anordnung im Feststoff und somit  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen ermöglicht, bestehen in diesem System mutmaßlich die stärksten intramolekularen Wechselwirkungen, die zu der hohen Sublimationstemperatur führen.

Alle neu entwickelten SCO-Verbindungen stellen aufgrund der Vakuumsublimierbarkeit und der verbesserten Stabilität der molekularen Struktur vielversprechende Systeme für die Realisierung von spintronischen Bauteilen auf Basis von SCO-Komplexen dar. Der anschließenden Ergebnisteil widmet sich insbesondere der Untersuchung der grundlegenden SCO-Eigenschaften sowie der Dynamik der induzierten Spinübergänge des Komplexes Fe-pypyr. Zudem werden weitere Messungen der lichtinduzierten Spinübergänge sowie deren Dynamik an Fe-Bpz und Fe-Bpzpypz vorgestellt. Für zukünftige Untersuchungen stellt insbesondere die Verbindung Fe-bipypyr aufgrund der eleganten chemischen Struktur, die eine hohe Robustheit erwarten lässt, sowie der bislang beobachteten interessanten SCO-Funktionalität ein weiteres vielversprechendes System für SCO-Verbindungen auf Oberflächen dar.



## **Teil II**

# **Ergebnisse und Diskussion**



## 5 Low-Spin-zu-Spin-Crossover-Transformation eines Fe(II)-Komplexes durch Adsorption

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Kapitels wurden veröffentlicht in:  
S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tuzcek und K. Rossnagel: *Light-Induced Spin Crossover in an Fe(II) Low-Spin Complex Enabled by Surface Adsorption*. J. Phys. Chem. Lett. **9**, 1491–1496 (2018).

Die Realisierung von Bauteilen auf Basis molekularer Elektronik erfordert das Einbetten der Moleküle in eine makroskopische Struktur. Durch die Wechselwirkung der Moleküle mit der Umgebung, zum Beispiel mit einer metallischen Oberfläche, können wiederum neue physikalische Phänomene entstehen, die im Themengebiet der sogenannten molekularen Spintronik intensiv erforscht werden [10, 99–101]. Durch den Einsatz von funktionalen Molekülen in diesem Bereich kann zusätzlich die intrinsische Funktionalität der Moleküle für potentielle Anwendungen ausgenutzt werden. Speziell durch die Verwendung von SCO-Molekülen, deren Spinzustand durch Lichteinstrahlung gezielt zwischen zwei Zuständen geschaltet werden kann, wären beispielsweise opto-spintronische Schnittstellen denkbar.

Für funktionale Moleküle führt die Einbettung in eine bauteilähnliche Umgebung, zum Beispiel das Aufbringen auf eine metallische Oberfläche, jedoch häufig zu einem Verlust der intrinsischen Funktionalität [102]. Speziell die betrachteten SCO-Verbindungen weisen eine sehr fragile Struktur auf, sodass der Kontakt zu einer Oberfläche nicht nur die Funktion beeinträchtigt, sondern auch zu einer Dissoziation der Komplexe führen kann [13, 63]. Um dies zu vermeiden, wird meist ein schwach elektronisch wechselwirkendes Substrat wie HOPG eingesetzt [64]. Ein zweiter Ansatz ist die Erzeugung von Multilagen der SCO-Verbindungen auf Oberflächen, sodass die untersten molekularen Lagen die verbleibende Schicht von der Wechselwirkung mit dem Substrat entkoppeln [32, 103].

In diesem Kapitel wird nun eine Studie vorgestellt, die ein gegensätzliches Verhalten zum beschriebenen Verlust der intrinsischen Funktion auf einer Oberfläche demonstriert. Mittels NEXAFS-Spektroskopie sowie SQUID-Magnetometrie wurde ein neuer Fe(II)-LS-Komplex untersucht, der als Feststoff keine SCO-Eigenschaften aufweist. Erst nach der Vakuumsublimation der Verbindung konnten in einer dünnen Schicht des Komplexes auf einer 1T-TiTe<sub>2</sub>-Oberfläche SCO-Eigenschaften nachgewiesen und in Hinblick auf die Übergangstemperaturen sowie der Dynamik der induzierten Spinübergänge untersucht werden.

## 5.1 Details zur Methodik

Die in diesem Kapitel präsentierten NEXAFS-Messungen wurden an der Experimentierstation ASPHERE III am Strahlrohr P04 (DESY, Hamburg) im TEY-Modus durchgeführt. Das TEY-Signal wurde auf die Primärstrahlintensität normiert, die über den Photoemissionsstrom eines vorgelagerten Au-Netzes ermittelt wurde. Alle Messungen wurden mit rechts zirkular polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  zwischen Strahlachse und Probennormale durchgeführt. Der Weichröntgenstrahl wurde auf eine Größe auf der Probe von etwa  $1.1 \times 1.1 \text{ mm}^2$  defokussiert, um bei möglichst großem Messsignal den Photonenfluss und somit die potentiellen Strahlenschäden zu minimieren. Bei einem Photonenfluss von  $6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$  konnten nach 30 min irreversible Veränderungen der gemessenen Spektren beobachtet werden, die auf Strahlenschäden hindeuten. Daher wurde der Photonenfluss über optische Elemente des Strahlrohrs auf  $6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$  reduziert und die Position auf der Probe nach 30 min Beleuchtungszeit gewechselt. Als Lichtquelle für die Untersuchungen zum LIESST-Effekt wurde Laserlicht der Wellenlänge 532 nm mit einer Intensität auf der Probe von  $160 \text{ mW cm}^{-2}$  verwendet.

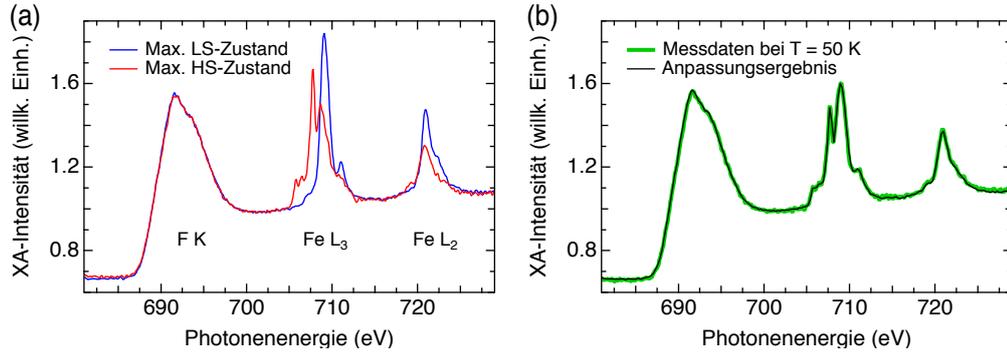
Die Messungen zur magnetischen Suszeptibilität der Verbindung als Feststoff wurden von Kooperationspartnern der FSU Jena <sup>42</sup> durchgeführt. Verwendet wurde dabei ein MPMS-5 SQUID-Magnetometer der Firma *Quantum Design*. Zur Untersuchung des LIESST-Effekts wurde eine 200 W Hg(Xe) Gasentladungslampe genutzt, deren Licht über ein Filterrad auf die Wellenlänge 510 nm (FWHM<sup>43</sup> = 80 nm) beschränkt und über eine Glasfaserleitung auf die Probe gerichtet wurde. Der gleiche Aufbau konnte zuvor bereits erfolgreich zur Untersuchung des LIESST-Effekts an einem anderen System verwendet werden [104].

Zur Probenpräparation der Molekülschicht wurde zunächst das 1T-TiTe<sub>2</sub> Substrat unter UHV-Bedingungen mittels Klebebandes gespalten, um eine atomar ebene und reine Oberfläche zu erhalten. Anschließend wurden die Fe-pypyr Moleküle im selben Vakuumsystem bei einem Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar auf die Oberfläche aufgebracht. Der molekulare Feststoff wurde dafür in einer Knudsen-Zelle bei 160 °C sublimiert. Die Abschätzung der Schichtdicke erfolgte anhand der Höhe der mittels NEXAFS gemessenen Fe-L<sub>3</sub>-Absorptionskante relativ zum Untergrund. Über NEXAFS-STM-Vergleichsmessungen (siehe Kapitel 6) wurde eine Schichtdicke von 1 ML für 2% Kantenhöhe angenommen, sodass sich für die hier untersuchte Schicht eine Dicke von etwa 40 ML ergibt.

Die NEXAFS-Messungen liefern für den HS- und LS-Zustand der Moleküle spezifische Spektren. Für die untersuchte Multilage Fe-pypyr auf 1T-TiTe<sub>2</sub> sind die Referenzspektren der gemessenen Zustände mit maximalem HS- und LS-Anteil, bei 28 K unter Beleuchtung mit Laserlicht bzw. bei 120 K ohne Licht, in Abb. 5.1a gezeigt. Besteht in der untersuchten Molekülschicht ein gemischter Zustand aus einem Anteil der Moleküle im HS-Zustand und dem verbleibenden Anteil im LS-Zustand, so lässt sich das entstehende Spektrum, wenn von einem homogen gemischten Zustand ausgegangen wird, als lineare Überlagerung der Referenzspektren beschreiben. Um umgekehrt aus

<sup>42</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Gruppe Prof. Winfried Plass; Axel Buchholz.

<sup>43</sup>Full width at half maximum: Halbwertsbreite.



**Abbildung 5.1:** NEXAFS-Spektren einer Multilage Fe-pypyr auf 1T-TiTe<sub>2</sub> bei 28 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht (rot) und bei 120 K ohne Licht (blau). Die Spektren entsprechen den gemessenen Zuständen mit maximalem HS- bzw. LS-Anteil und wurden als Referenzen für die Ermittlung des HS-Anteils verwendet. (b) Beispiel einer Superpositionsanpassung (schwarz) der Referenzspektren an ein gemessenes NEXAFS-Spektrum in einem gemischten Spinzustand bei 50 K (grün). Der HS-Anteil ergibt sich anhand der Anpassung zu 65 %.

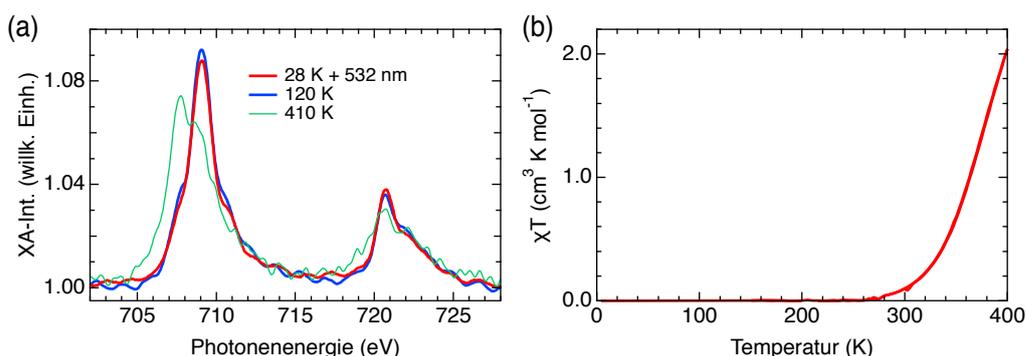
einer Messung den HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  der Moleküle zu bestimmen, kann daher eine lineare Anpassung der Referenzspektren des HS-  $I_{\text{HS}}^{\text{XA}}(h\nu)$  und LS-Zustandes  $I_{\text{LS}}^{\text{XA}}(h\nu)$  an das gemessene Spektrum  $I_{\text{mix}}^{\text{XA}}(h\nu)$  durchgeführt werden. In Abb. 5.1b ist eine Messung der Molekülschicht bei eingeschaltetem Laser und einer Temperatur von 50 K (grün) gezeigt. Eine Anpassung der Referenzspektren an die Messdaten in der Form

$$I_{\text{mix}}^{\text{XA}}(h\nu) = \gamma_{\text{HS}} \cdot I_{\text{HS}}^{\text{XA}}(h\nu) + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \cdot I_{\text{LS}}^{\text{XA}}(h\nu) \quad (5.1)$$

liefert einen HS-Anteil von  $\gamma_{\text{HS}} = (65,8 \pm 0,4) \%$ . In Abb. 5.1b ist zusätzlich gezeigt, dass das Ergebnis der Anpassung (schwarz) die gemessenen Daten gut reproduziert.

## 5.2 Fe-Pypyr als molekularer Feststoff

Der neue Fe(II)-Komplex Fe-pypyr wurde zunächst als molekularer Feststoff in Pulverform untersucht. Für Messungen mittels NEXAFS-Spektroskopie wurde das Pulver auf ein leitfähiges Ta-Blech gepresst und ohne weitere Präparation in das Vakuumsystem gebracht. In Abb. 5.2a sind die entsprechenden Spektren der Probe bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsbedingungen dargestellt. Bei 120 K entspricht das gemessene Spektrum einem LS-Zustand der Moleküle. Auffällig ist, dass die Spektren bei 120 K (blaue Kurve) und bei 28 K während Beleuchtung mit intensivem Laserlicht der Wellenlänge 532 nm (rote Kurve) keine signifikanten Unterschiede aufweisen und somit kein Spinzustandswechsel durch Lichteinstrahlung induziert wurde. Die für den LIESST-Effekt notwendige Temperatur liegt damit unterhalb von 28 K. Anzumerken ist hier, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der gemessenen Spektren durch Aufladungseffekte innerhalb des Molekülpulvers oder etwaige Verunreinigungen beim Aufpressen auf das Ta-Blech sichtbar reduziert ist. Dennoch ist es möglich, eine Spinzustandsänderung anhand der Spektren zu identifizieren. Demonstriert ist dies anhand des Spektrums bei 410 K (grüne Kurve), das sich deutlich von den beiden zuvor betrachteten Spektren unterscheidet. Bei dieser Temperatur ist ein Großteil der Moleküle thermisch in den HS-Zustand angeregt.



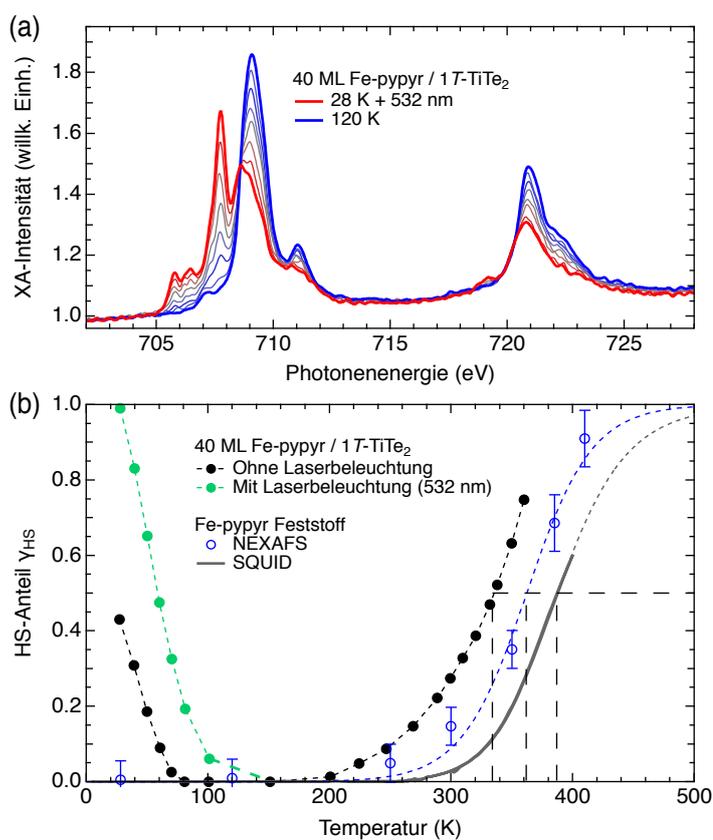
**Abbildung 5.2:** (a) NEXAFS-Spektren der Fe- $L_{3,2}$ -Kanten von Fe-pypr als molekularer Feststoff bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsbedingungen. (b) Temperaturabhängige SQUID-Messung der molekularen magnetischen Suszeptibilität von Fe-pypr als Feststoff. Bei Temperaturen bis 2 K konnte keine Veränderung der Suszeptibilität durch Lichteinstrahlung (510 nm) hervorgerufen werden.

Ergänzende Messungen mittels SQUID-Magnetometrie wurden ebenfalls am Feststoff von Fe-pypr durchgeführt. Die ermittelte temperaturabhängige molekulare magnetische Suszeptibilität ist in Abb. 5.2b gezeigt. Der Spinzustand äußert sich hier im LS-Zustand ( $S = 0$ ) anhand einer geringen Suszeptibilität und steigt proportional zum Anteil der Moleküle im HS-Zustand ( $S = 2$ ) an. Die durchgeführten Messungen bestätigen, dass der Komplex unterhalb Raumtemperatur im LS-Zustand verbleibt und die thermische Übergangstemperatur deutlich oberhalb der Raumtemperatur liegt. Zudem konnte bei Temperaturen bis 2 K ebenfalls kein Spinzustandswechsel durch Lichteinstrahlung (510 nm) herbeigeführt werden. Fe-pypr als Feststoff kann somit nominell als LS-Komplex mit  $T_{1/2} \gg 300$  K und  $T_{\text{LIESST}} < 2$  K angesehen werden.

Im Umkehrschluss bedeutet die niedrige LIESST-Temperatur, dass die Relaxationsrate  $k_{\text{HL}}$  zu groß ist, um eine anhaltende Population des HS-Zustandes zu ermöglichen. Reduziert werden kann  $k_{\text{HL}}$ , indem der innere Druck der Moleküle verringert wird, der durch die Anordnung der Moleküle im Feststoff entsteht [49, 105]. Praktisch umgesetzt wurde so etwas beispielsweise für einen Fe-Komplex, der in eine kristalline Zn-Verbindung eingebettet wurde [106]. Denkbar ist jedoch auch eine Verringerung von  $k_{\text{HL}}$ , indem die Dimensionalität verringert wird. Berichtet wurde dazu bisher, dass zum einen eine Antikorrelation zwischen  $T_{1/2}$  und  $k_{\text{HL}}$  zu beobachten ist [49, 105], und zum anderen, dass für Moleküle in dünnen Schichten oder Nanopartikeln eine Tendenz zu verringerter  $T_{1/2}$  im Vergleich zur selben Verbindung als Feststoff besteht [43, 107–109]. Diese Tendenz kann über eine Korrelation zwischen  $T_{1/2}$  und dem internen Druck begründet werden. Daher wurde hier der Weg verfolgt, die Dimensionalität zu reduzieren.

### 5.3 Fe-Pypr in einer dünnen Schicht auf 1T-TiTe<sub>2</sub>

Um die gleiche Verbindung mit voraussichtlich geringerer Übergangsrate  $k_{\text{HL}}$  zu erhalten wurde nun per thermischer Vakuumsublimation eine dünne Schicht von etwa 40 ML Fe-pypr auf dem ÜMDC-Kristall 1T-TiTe<sub>2</sub> präpariert. Die NEXAFS-Spektren dieser Probe sind analog zur vorigen Messung bei verschiedenen Temperaturen und



**Abbildung 5.3:** (a) NEXAFS-Spektren der Fe- $L_{3,2}$ -Kanten von Fe-pypr in einer Schicht von 40 ML auf 1T-TiTe<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsbedingungen. Die dünnen Linien zeigen die Spektren unter andauernder Laserlichtbeleuchtung zwischen 28 und 120 K im Abstand von etwa 15 K. (b) Temperaturabhängiger HS-Anteil der dünnen Schicht sowie der Feststoffprobe von Fe-pypr. Der HS-Anteil wurde jeweils aus den NEXAFS-Spektren bzw. den SQUID-Daten extrahiert. Die unterbrochenen Linien dienen der besseren Sichtbarkeit des temperaturabhängigen Verlaufs und entsprechen im Falle der SQUID-Messung einer Extrapolation anhand einer Sigmoidfunktion.

Beleuchtungsbedingungen in Abb. 5.3a gezeigt. Bei 120 K ist ein für den LS-Zustand charakteristisches Spektrum (blaue Kurve) zu erkennen. Bemerkenswert ist jedoch, dass im Gegensatz zur Feststoffprobe das gemessene Spektrum bei 28 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht (rote Kurve) drastisch vom Spektrum bei 120 K abweicht und einem für Fe(II)-Komplexe typischen HS-Spektrum gleicht. Damit ist gezeigt, dass Fe-pypr in einer dünnen Schicht durch grünes Laserlicht über den LIESST-Effekt aus dem LS- in den HS-Zustand angeregt werden kann. Durch das Erwärmen der Probe auf 120 K wird erneut der LS-Zustand erreicht, der Übergang ist also reversibel. Aus dem beobachteten Spinübergang kann zum einen geschlossen werden, dass die Moleküle nach dem Prozess der Vakuumsublimation weiterhin intakt und funktionell sind, und zum anderen, dass die Übergangsrate  $k_{HL}$  in der dünnen Schicht im Vergleich zum molekularen Feststoff signifikant verringert wird. Die weiteren Spektren in Abb. 5.3a (dünne Linien) entsprechen den Messungen beim Aufwärmen der Probe von 28 K auf 120 K und beinhalten typische Signaturen sowohl des HS- als auch des LS-Zustandes. Bei diesen Temperaturen besteht demnach eine Koexistenz von Molekülen

in beiden Spinzuständen, der thermische Spinübergang verläuft somit graduell über diesen Temperaturbereich.

Aus den gemessenen NEXAFS-Spektren sowie den SQUID-Daten wurden jeweils die temperaturabhängigen HS-Anteile der Feststoffproben sowie der dünnen Schicht bestimmt und in Abb. 5.3b dargestellt. Für die Feststoffproben lassen sich Übergangstemperaturen  $T_{1/2}$  von etwa 390 K und 360 K aus den SQUID- bzw. NEXAFS-Daten ablesen. Der Unterschied in den Übergangstemperaturen resultiert höchstwahrscheinlich aus der unterschiedlichen Empfindlichkeit der beiden Messmethoden. Während bei SQUID-Messungen alle Moleküle des Feststoffs zum Signal beitragen, beträgt die Informationstiefe, aus der 95 % der Elektronen stammen, bei NEXAFS-Messungen nur etwa der dreifachen IMFP ( $\lambda_{\text{IMFP}}(700 \text{ eV}) \approx 1\text{--}5 \text{ nm}$ , vgl. Abb. 3.1) [76]. Daher ist anzunehmen, dass die Übergangstemperatur der Oberfläche des molekularen Feststoffs im Vergleich zum Zentrum um mindestens 30 K reduziert ist. Bei Temperaturen unterhalb von 200 K verbleiben die Moleküle der Feststoffproben unabhängig von den Beleuchtungsbedingungen im LS-Zustand.

Für die dünne Schicht Fe-pypyr ist im Gegensatz dazu eine deutlich verringerte Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  von etwa 330 K in Abb. 5.3b zu erkennen. Bei Raumtemperatur sind bereits etwa 25 % der Moleküle im HS-Zustand. Wie zuvor beschrieben, ist zudem ein effizienter LIESST-Effekt bei niedrigen Temperaturen zu sehen, der bis zu einer Temperatur von etwa 100 K beobachtbar bleibt. Die gezeigten Messpunkte (grün) entsprechen den Messungen während anhaltender Beleuchtung mit grünem Laserlicht, also einem Gleichgewichtszustand aus lichtinduzierter Anregung und Relaxation. Beim Abkühlen der Probe in der vollständig abgedunkelten Kammer (schwarze Messpunkte) liegt bei geringen Temperaturen bereits ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Moleküle im HS-Zustand vor. Diese Moleküle wurden durch das für die Messungen notwendige Weichröntgenlicht in den HS-Zustand angeregt. Der Mechanismus ist auch bekannt als SOXIESST-Effekt und in der dünnen Schicht bis zu einer Temperatur von etwa 90 K beobachtbar.

Um den Einfluss des Substrates zu prüfen, wurde ebenfalls eine dünne Schicht Fe-pypyr auf 1T-HfS<sub>2</sub> präpariert. Die NEXAFS-Messungen an dieser Probe zeigen ähnliche Übergangstemperaturen  $T_{1/2}$  sowie  $T_{\text{LIESST}}$  im Vergleich zur Schicht auf 1T-TiTe<sub>2</sub>, sodass der Einfluss des Substrates auf die SCO-Eigenschaften der Multilage von etwa 40 ML vernachlässigbar zu sein scheint.

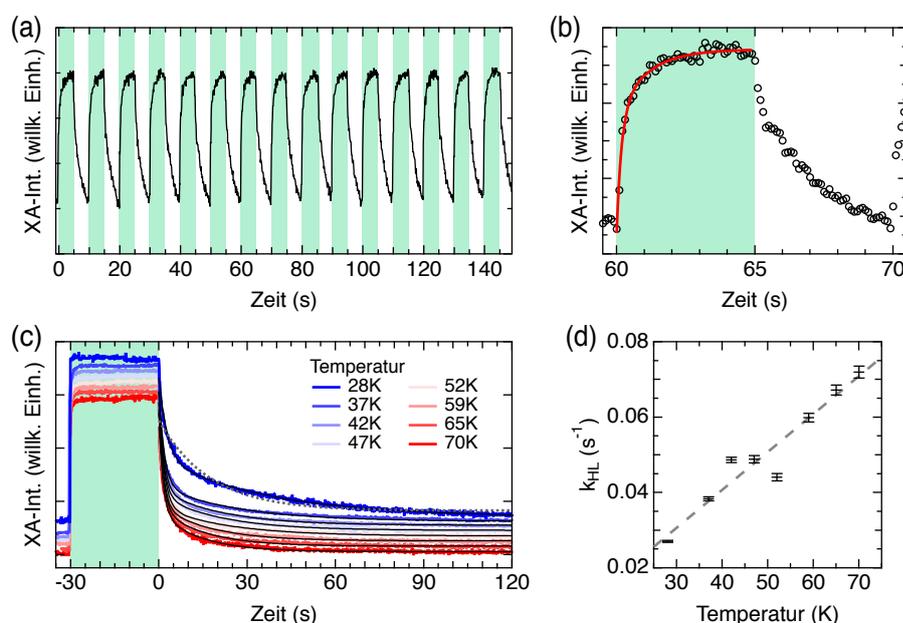
## 5.4 Dynamik der induzierten Spinübergänge

Zuvor wurde angeführt, dass ein geringerer interner Druck in der dünnen Molekülschicht im Vergleich zur gleichen Verbindung als Feststoff für eine verringerte Übergangsrate  $k_{\text{HL}}$  sorgt, die wiederum eine LIESST-Anregung ermöglicht und die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  verringert. Im Folgenden sollen nun über die Auswertung der Dynamik des LIESST-Effekts die Anregungs- sowie Relaxationsraten  $k_{\text{LH}}$  bzw.  $k_{\text{HL}}$  quantifiziert werden.

In Abb. 5.4a ist die zeitliche Entwicklung des Röntgenabsorptionssignals bei einer konstanten Photonenenergie von 707,7 eV mit abwechselnd 5 s Beleuchtung mit grün-

dem Laserlicht und 5 s ohne Beleuchtung gezeigt. Die Energie wurde entsprechend der Position der charakteristischen HS-Signatur (vgl. Abb. 5.3a) gewählt, sodass sich anhand der Absorptionsintensität die Entwicklung des HS-Anteils der Moleküle verfolgen lässt. Deutlich zu erkennen ist, dass, wie für den LIESST-Effekt erwartet, beim Einschalten des Laserlichts ein Anstieg der Intensität zu beobachten ist, während nach dem Abschalten eine etwas langsamere Rückrelaxation erfolgt. Die Minima und Maxima der Intensität und somit des HS-Anteils bleiben dabei über viele Schaltzyklen annähernd konstant, was die Reproduzierbarkeit des LIESST-Effekts ohne Alterungserscheinungen der molekularen Schicht über die Dauer der Messung demonstriert.

Die Anregungs- und Relaxationsprozesse geschehen auf der Zeitskala von Sekunden und können daher mit der zur Verfügung stehenden zeitlichen Auflösung der Absorptionsmessung von 0,1 s erfasst werden. Für die quantitative Analyse ist jedoch zu beachten, dass beim Einschalten des Laserlichts ein schneller exponentieller Anstieg der Absorptionsintensität über den gesamten Bereich der  $L_{2,3}$ -Absorptionskante



**Abbildung 5.4:** Dynamisches Verhalten des Röntgenabsorptionssignals bei 707,7 eV (Position der charakteristischen Signatur des HS-Zustandes) einer dünnen Schicht Fe-pypyr auf  $1T\text{-TiTe}_2$  während abwechselnder Beleuchtung mit grünem Laserlicht (grün unterlegt) und ohne Beleuchtung. (a) Abfolge von mehreren Beleuchtungszyklen von 5 s mit anschließender Dunkelheit für 5 s. Das Absorptionssignal korreliert mit dem HS-Anteil, ist jedoch durch photoelektrische Effekte nicht proportional dazu. Aus Vergleichsmessungen konnte das obere und untere Limit als HS-Anteil von etwa 95 % bzw. 85 % identifiziert werden. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus Teilabb. a mit exemplarischer Anpassung einer doppelt exponentiellen Funktion an die Messdaten nach dem Einschalten des Laserlichts. (c) Relaxationsdynamik nach der Beleuchtung mit grünem Laserlicht für 30 s bei verschiedenen Temperaturen. Neben den Messdaten sind die Anpassungskurven doppelt exponentieller Funktionen (schwarze Linien) und beispielhaft einer einfach exponentiellen Funktion (unterbrochene graue Linie) eingezeichnet. (d) Temperaturabhängige Relaxationsraten  $k_{HL}$ , die aus den Anpassungen in Teilabb. c extrahiert wurden. Die Fehlerbalken entsprechen den Anpassungsfehlern, die unterbrochene Linie dient der optischen Führung.

verursacht wird. Ein umgekehrtes Verhalten auf vergleichbarer Zeitskala ist beim Ausschalten des Lasers zu sehen, sodass diese Intensitätsänderung vermutlich auf photoelektrischen Effekten basiert. Da sowohl die LIESST-Anregungsrate  $k_{\text{LH}}$  als auch die Relaxationsrate  $k_{\text{HL}}$  eine davon unterschiedliche Zeitskala aufweisen, lassen sich die Effekte durch die Anpassung einer doppelt exponentiellen Funktion an die Messdaten in der Form

$$I(t) = A + B \exp(k_{\text{LH}} \cdot t) + C \exp(k_{\text{photo}}^{\uparrow} \cdot t) \quad (5.2)$$

bzw.

$$I(t) = A + B \exp(-k_{\text{HL}} \cdot t) + C \exp(-k_{\text{photo}}^{\downarrow} \cdot t) \quad (5.3)$$

voneinander trennen. Die Raten  $k_{\text{photo}}^{\uparrow} \approx k_{\text{photo}}^{\downarrow}$  spiegeln dabei den exponentiellen Intensitätsanstieg und -abfall des Absorptionsuntergrundes beim Ein- bzw. Ausschalten des Laserlichts wider.

Zur Bestimmung der Anregungsrate wurde eine Anpassung von Gl. 5.2 an insgesamt 25 Kurven mit steigender Absorptionsintensität beim Einschalten des Laserlichts durchgeführt. Ein exemplarisches Anpassungsergebnis ( $k_{\text{LH}} = (5,7 \pm 0,9) \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{photo}}^{\uparrow} = 0,92 \pm 0,21$ ) ist in Abb. 5.4b zu sehen. Die Anregungsrate  $k_{\text{LH}}$  lag für alle Anpassungen im Bereich von  $2\text{--}19 \text{ s}^{-1}$  mit einem Mittelwert von  $5 \text{ s}^{-1}$ . Bei der Bestimmung konnten jedoch zum einen der SOXIESST-Effekt und zum anderen die Relaxation in den LS-Zustand nicht berücksichtigt werden, sodass das Ergebnis eher als Abschätzung der Größenordnung  $k_{\text{LH}} \approx 1 \text{ s}^{-1}$  anzusehen ist.

Die Relaxationszeiten wurden für verschiedene Temperaturen bestimmt. Dafür wurde die Probe zuerst für 30 s mit Laserlicht beleuchtet und anschließend die Relaxation für 120 s verfolgt. In Abb. 5.4c sind die Messdaten zusammen mit den Anpassungsergebnissen (dünne schwarze Linien) gezeigt. Um die Auswirkungen des laserlichtinduzierten Photoeffekts zu verdeutlichen ist zudem das unzureichende Anpassungsergebnis einer einfachen Exponentialfunktion (unterbrochene graue Linie) dargestellt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind zum einen in Tab. 5.1 aufgeführt und in Abb. 5.4d temperaturabhängig dargestellt. Für die geringstmögliche Temperatur von 28 K beträgt die Relaxationsrate demnach  $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  und liegt in einem für SCO-Verbindungen typischen Bereich [49, 58, 105].

$T(\text{K})$	$A$	$B$	$k_{\text{HL}}(10^{-2}\text{s}^{-1})$	$C$	$k_{\text{photo}}(\text{s}^{-1})$
$70 \pm 2$	$16,125 \pm 0,003$	$1,44 \pm 0,04$	$7,20 \pm 0,16$	$3,20 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$
$65 \pm 2$	$16,345 \pm 0,003$	$1,51 \pm 0,04$	$6,73 \pm 0,13$	$3,76 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,02$
$59 \pm 2$	$16,736 \pm 0,004$	$1,66 \pm 0,05$	$5,99 \pm 0,12$	$4,45 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,02$
$52 \pm 2$	$17,365 \pm 0,004$	$1,42 \pm 0,04$	$4,42 \pm 0,10$	$4,46 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,01$
$47 \pm 2$	$17,892 \pm 0,005$	$1,86 \pm 0,05$	$4,89 \pm 0,10$	$4,84 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,02$
$42 \pm 2$	$18,146 \pm 0,004$	$1,94 \pm 0,04$	$4,87 \pm 0,08$	$5,25 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,01$
$37 \pm 2$	$18,689 \pm 0,004$	$1,90 \pm 0,04$	$3,84 \pm 0,06$	$4,97 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,01$
$28 \pm 2$	$19,880 \pm 0,002$	$1,54 \pm 0,02$	$2,71 \pm 0,03$	$20,90 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse der Anpassungen nach Gl. 5.3 an das Röntgenabsorptionssignal in Abb. 5.4c nach dem Abschalten des Laserlichts.

Für die Feststoffprobe können auf gleiche Weise keine Relaxationszeiten bestimmt werden, da dort kein LIESST-Effekt zu beobachten ist. Für Fe(II)-Komplexe mit einer vergleichbaren Übergangstemperatur von  $T_{1/2} \geq 370$  K und einem reinen LS-Zustand bei Raumtemperatur sind in der Literatur jedoch Relaxationsraten von  $10^2$ – $10^6$  s<sup>-1</sup> bekannt [49, 105]. Unter Annahme einer solchen Relaxationsrate und der gleichen Anregungsrate der dünnen Schicht wäre für die Fe-pypyr Feststoffprobe ein LIESST-induzierter HS-Anteil von

$$\frac{k_{\text{LH}}}{k_{\text{LH}} + k_{\text{HL}}} \approx 10^{-4} \text{--} 1 \% \quad (5.4)$$

zu erwarten. Dieser geringe Anteil liegt unter dem Detektionslimit der NEXAFS- sowie SQUID-Messungen und bestätigt somit die Abwesenheit des LIESST-Effekts in den Messdaten zu den Feststoffproben. Im Vergleich zum molekularen Pulver liegt in der dünnen Schicht auf 1T-TiTe<sub>2</sub> somit eine um ca. 4–8 Größenordnungen verringerte Relaxationsrate  $k_{\text{HL}}$  vor.

## 5.5 Zusammenfassung

Die Verwendung von SCO-Komplexen für neuartige Bauteile im Bereich der molekularen Spintronik birgt viele Herausforderungen. Eine davon ist die ausgeprägte Fragilität der Moleküle, die im Kontakt zu selbst inerten Oberflächen eine Dissoziation der Verbindungen hervorrufen kann. Die Entwicklung robusterer Verbindungen führte zu dem neuen Fe(II)-Komplex Fe-pypyr, der in diesem Kapitel erstmals als Feststoff und als vakuumsublimierte Schicht auf einer Oberfläche untersucht wurde.

Anhand von NEXAFS- sowie komplementären SQUID-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung zu einer thermischen Übergangstemperatur von 360 K bzw. 390 K und einem Verlust der lichtinduzierten Spinschaltbarkeit bei niedrigen Temperaturen geführt hat. Somit kann Fe-pypyr im Feststoff als LS-Komplex angesehen werden. Für eine dünne Schicht der gleichen Verbindung, die mittels Vakuumsublimation in einer Dicke von 40 ML auf 1T-TiTe<sub>2</sub> aufgebracht wurde, konnten jedoch drastische Veränderungen der SCO-Eigenschaften im Vergleich zur Feststoffprobe beobachtet werden:

- Die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  wurde um 30–60 K auf 330 K verringert,
- die Temperatur  $T_{\text{LIESST}}$  wurde von unter 2 K auf ca. 100 K erhöht und
- der SOXIESST-Effekt konnte bis zu  $T_{\text{SOXIESST}} = 90$  K beobachtet werden.

Indem Fe-pypyr als dünne Schicht auf eine Oberfläche gebracht wurde, konnte der LS-Komplex effektiv in einen SCO-Komplex transformiert werden. Die Ursache für diesen Unterschied ist mutmaßlich in der Verringerung des internen Drucks des molekularen Films im Vergleich zum Feststoff begründet. Dadurch konnte eine Verringerung der Relaxationsrate  $k_{\text{HL}}$  um 4–8 Größenordnungen auf etwa  $3 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> erreicht werden.

Diese Erkenntnisse ermöglichen eine neue Strategie bei der Entwicklung von robusten SCO-Verbindungen, indem die für gewöhnlich erhöhte Stabilität von LS-Verbindungen zusammen mit der Erzeugung von SCO-Eigenschaften nach einer Oberflächendeposition ausgenutzt wird.



## 6 Fe(py(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pyr)<sub>2</sub>(phen) in direktem Kontakt zu metallischen, magnetischen und halbleitenden Substraten

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Kapitels wurden veröffentlicht in:  
S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Studniarek, R. Berndt, F. Tuzek, K. Rossnagel und M. Gruber: *Influence of Substrate Electronic Properties on the Integrity and Functionality of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Compound*. J. Phys. Chem. C **123**, 17774–17780 (2019).

Bei der Verwendung von SCO-Verbindungen im Bereich der molekularen Spintronik ist nach wie vor eine der größten Herausforderungen die Funktionalität der fragilen Moleküle in einem potentiellen Bauteil zu erhalten. Werden die Moleküle auf einer Oberfläche aufgebracht, so kann es passieren, dass ein Teil oder alle Moleküle entweder im HS- oder LS-Zustand gefangen bleiben [8, 65, 68] oder sogar dissoziieren [13, 63]. Die bisher genutzten Ansätze bestanden daher meist darin, die Moleküle auf schwach wechselwirkenden Substraten aufzubringen oder zwischen Substrat und Molekülen eine entkoppelnde Schicht einzusetzen [9, 64]. Dadurch wird jedoch die Untersuchung von Spinterfaces, also speziellen funktionalen Substrat-Adsorbat-Grenzflächen, durch die begrenzte Auswahl an Substraten erschwert.

Im vorigen Kapitel wurde beschrieben, dass bei der robusteren SCO-Verbindung Fe-pypyr die Stabilisierung der Molekülstruktur zu einem Verlust der SCO-Funktionalität führte. Nach der Vakuumsublimation des gleichen Komplexes auf eine Oberfläche konnten in der entstandenen dünnen molekularen Schicht ( $\sim 40$  ML) jedoch effiziente lichtinduzierte Spinübergänge beobachtet werden, sodass sich diese Verbindung potentiell zur Untersuchung von Spinterfaces auf Basis von SCO-Molekülen eignet.

In diesem Kapitel wurde daher die Schichtdicke in den Bereich von Submonolagen reduziert, um die Stabilität und Funktionalität von Fe-pypyr auch in direktem Kontakt zu Oberflächen beurteilen zu können. Mittels NEXAFS-Spektroskopie wurden diese Submonolagen auf Substraten mit verschiedenen elektronischen Eigenschaften von metallisch bis halbleitend untersucht. Als Metalloberflächen wurden zum einen eine ferromagnetische Schicht von 6 ML Co auf einer Cu(100)- sowie zum anderen eine Au(111)-Oberfläche verwendet. Weiterhin wurde eine Graphenbedeckte Ni(111)-Oberfläche eingesetzt, die ein ferromagnetisches Substrat mit einer durch die Graphenschicht entkoppelten geringen elektronischen Wechselwirkung darstellt. Als Substrate mit erwarteter schwacher Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung wurden die Schichtkristalle HOPG (semimetallisch) sowie die bisher noch nicht als Substrat für SCO-Moleküle eingesetzten ÜMDC-Kristalle 2H-WSe<sub>2</sub> und 1T-HfS<sub>2</sub> (halbleitend) verwendet.

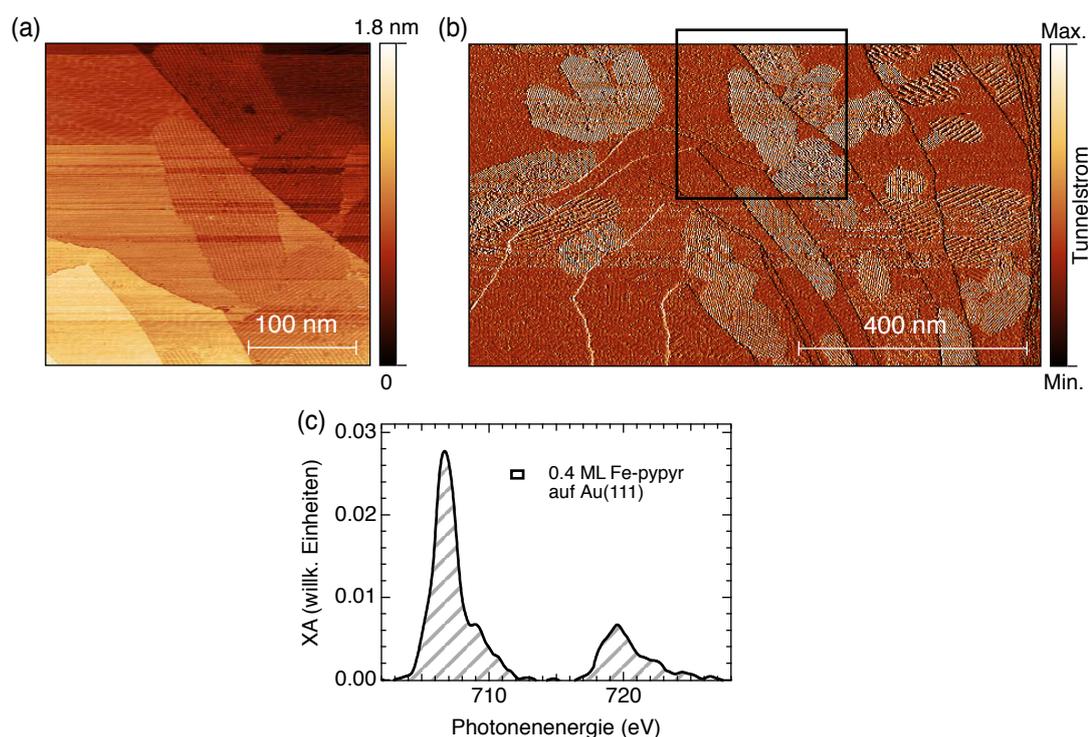
## 6.1 Details zur Methodik

Die nachfolgend präsentierten NEXAFS-Messungen wurden an der Experimentierstation X-TREME der Swiss Light Source (Paul Scherrer Institut, Schweiz) im TEY-Modus durchgeführt. Das TEY-Signal wurde dabei auf den Photoelektronenstrom eines vorgelagerten Goldnetzes normiert. Zur Minimierung der Strahlenschäden wurde ein defokussierter Photonenstrahl von etwa  $(0,3 \times 1,3) \text{ mm}^2$  auf der Probe bei einem Photonenfluss von  $3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  vor dem Goldnetz genutzt. Mit diesen Parametern konnte keine irreversible Veränderung der Fe-Absorptionskante nach mehrstündiger Beleuchtung der gleichen Probenposition beobachtet werden. Alle Daten wurden bei einem Winkel von  $60^\circ$  zwischen Probennormaler und Einfallrichtung der Photonen und, falls nicht anders angegeben, bei einem externen Magnetfeld von 50 mT in Strahlrichtung erfasst, wobei letzteres zu einem verbesserten Signal-zu-Rausch-Verhältnis führte. Die gezeigten Spektren entsprechen dem tiefpassgefilterten Mittelwert von 2-16 Einzelmessungen, die auf den Bereich vor der Absorptionskante normiert wurden. Zusätzlich wurde der Absorptionsuntergrund substrahiert. Bei der Tiefpassfilterung wurde sichergestellt, dass in der Differenz von Rohdaten zu gefilterten Daten keine spezifischen Signaturen sichtbar sind. Für die Untersuchungen zum LIESST-Effekt wurden die Lichtstrahlen von fünf Lasern mit 532 nm Wellenlänge und 1 mW Leistung in Koinzidenz gebracht, da ausschließlich Laser bis zur Laserklasse 2 verwendet werden konnten. Die Intensität auf der Probenoberfläche ( $30^\circ$  zwischen Laserstrahl und Probennormaler, Strahldurchmesser  $\approx 4 \text{ mm}$ ) berechnet sich somit zu etwa  $34,5 \text{ mW cm}^{-2}$ . Die unbekanntenen Transmissionskoeffizienten der UHV-Sichtfenster im Strahlengang sind dabei nicht berücksichtigt.

Zur Probenpräparation wurden zunächst die verwendeten Substrate vorbereitet. Atomar reine und ebene Au(111)-, Ni(111)- und Cu(100)-Oberflächen wurden durch mehrere Zyklen aus  $\text{Ar}^+$ -Ionenbombardement („Sputtern“,  $E_{\text{kin}}^{\text{Ar}^+} = 1,2\text{--}2 \text{ keV}$ ) und anschließendem Erwärmen auf  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  erzeugt. Für die Präparation von Graphen auf Ni(111) wurde im letzten Reinigungszyklus nach dem Sputtern der Kristall für 30 s auf  $650^\circ\text{C}$  erwärmt, dann die Temperatur auf  $570^\circ\text{C}$  verringert und für 5 min die Stabilisierung der Temperatur abgewartet. Anschließend wurde für 7 min Ethylengas mit einem Partialdruck von  $10^{-6} \text{ mbar}$  in die Präparationskammer eingelassen. Die Präparation von Co auf Cu(100) erfolgte mittels eines Elektronenstrahlverdampfers, dessen Rate über eine QMB überwacht und über STM-Messungen kalibriert wurde. Durch das sukzessive Sublimieren eines Co-Stabes wurde somit eine Schicht von 6 ML Co auf der Cu(100)-Oberfläche erzeugt. Die Schichtkristalle  $2H\text{-WSe}_2$  und  $1T\text{-HfS}_2$  wurden mittels Klebebandes im Vakuumsystem bei einem Druck unterhalb  $10^{-7} \text{ mbar}$  gespalten, wodurch sich eine atomar reine und ebene Oberfläche ergab. Der Schichtkristall HOPG wurde außerhalb des Vakuumsystems gespalten und anschließend unter UHV-Bedingungen für 1 h auf eine Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  gebracht, um Fremdatome von der Oberfläche zu entfernen.

Der molekulare Feststoff Fe-pypr wurde bei einem Basisdruck von etwa  $10^{-9} \text{ mbar}$  mittels einer Knudsen-Zelle ( $T = 170^\circ$ , Typ Kentax TCE-BCS) vakuumsublimiert und die Verdampfungsrate anhand der Frequenzänderung einer QMB überwacht. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte anhand einer kombinierten STM- und NEXAFS-Messung einer Referenzprobe einer Submonolage Fe-pypr auf Au(111) im selben Va-

kuumsystem. Anhand der STM-Topographie in Abb. 6.1a ist auf einem  $(300 \times 300) \text{ nm}^2$  großen Bereich der Oberfläche zu sehen, dass sowohl die für eine reine Au(111)-Oberfläche charakteristische Herringbone-Rekonstruktion als auch molekulare Inseln vorhanden sind. Da die Messung bei Raumtemperatur erfolgte, ist die Geometrie der STM-Spitze zeitweise durch mobile Moleküle beeinflusst, sodass die Herringbone-Rekonstruktion nur abschnittsweise sichtbar ist. Ein größerer Ausschnitt der Oberfläche ist in Abb. 6.1b dargestellt. Zu sehen ist hier die Abweichung vom Sollwert des Tunnelstroms, da in dieser Darstellung die molekularen Inseln besser zu erkennen sind. Aus dieser Darstellung wurde die Bedeckung der Probe zu 0.4 Monolagen bestimmt. Aufgrund der geringen Stabilität der STM-Spitze konnten jedoch keine weiteren Messungen an anderen Positionen der Oberfläche durchgeführt werden. Als Abschätzung für den Fehler wurde daher der gemessene Bereich in 8 gleichgroße Teilbereiche unterteilt und jeweils die Bedeckung bestimmt. Die Standardabweichung der Teilbereichsauswertung betrug  $\sigma = 0.2 \text{ ML}$ , sodass als Bedeckung der Referenzprobe  $(0,4 \pm 0,2) \text{ ML}$  angenommen wurde. Diese Bedeckung wurde nun mit der Frequenzänderungsrate der QMB korreliert, die vor und nach dem Bedampfungsvorgang bestimmt wurde. Alle weiteren angegebenen Schichtdicken basieren nun primär auf der Frequenzverschiebung der QMB, die proportional zur Menge der verdampften Moleküle ist. Da für verschiedene



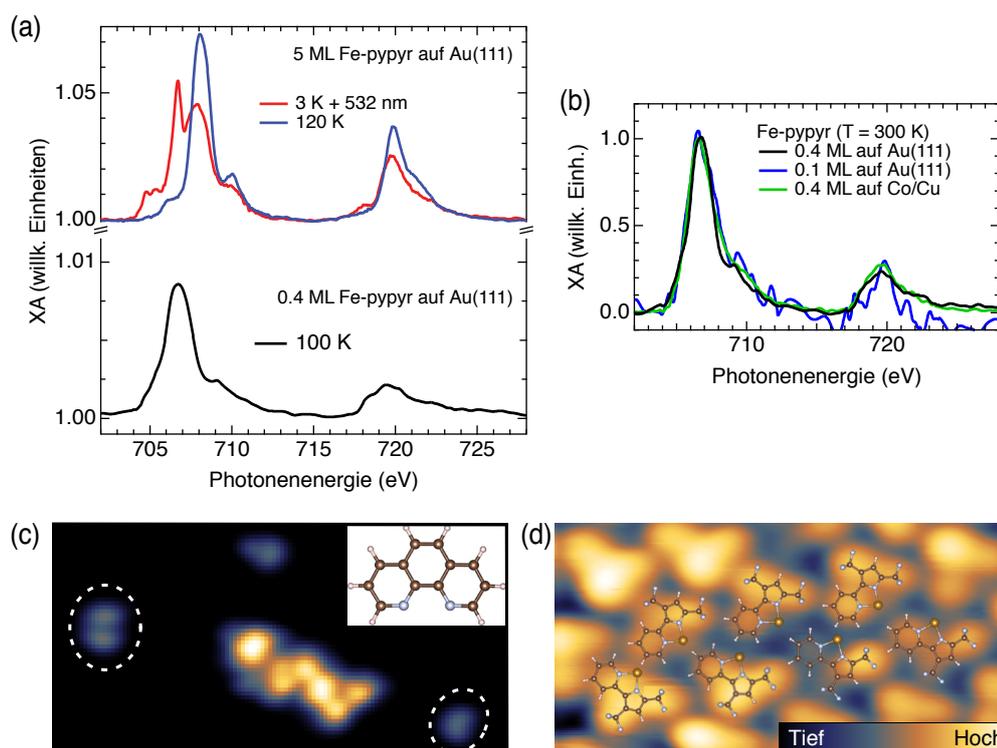
**Abbildung 6.1:** Illustration der Schichtdickenbestimmung anhand einer STM-NEXAFS-Vergleichsmessung. (a) STM-Topographie (Raumtemperatur, Konstantstrommodus,  $[300 \times 300] \text{ nm}^2$ ) einer Submonolage Fe-pyryl auf Au(111). (b) STM-Übersichtsaufnahme ( $V = 2,5 \text{ V}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ ,  $[1000 \times 580] \text{ nm}^2$ ) der selben Probe. Zur besseren Sichtbarkeit der molekularen Inseln ist die Abweichung vom Stromsollwert gezeigt. Der in (a) sichtbare Bereich ist mit einem schwarzen Viereck markiert. (c) NEXAFS-Spektrum der selben Probe bei Raumtemperatur mit subtrahiertem Untergrund, gemessen im selben Vakuumsystem.

Substrate vergleichbare molekulare Bedeckungen im Submonolagenbereich gewünscht sind, wurden die Schichtdicken zusätzlich anhand der integrierten Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskanten, nach Abzug des Untergrundsignals der Substrate, verglichen. Diese Größe ist vergleichbar bei identischer Strahlgeometrie unter der Annahme des gleichen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{Fe-pyppyr}}$  der Moleküle auf verschiedenen Substraten. Variationen im Photonenfluss der Synchrotronquelle werden durch die Normierung auf das Primärintensitätssignal des vorgelagerten Goldnetzes kompensiert. Eine Auswertung der integralen Absorptionskantenintensität liefert für alle Proben mit einer Bedeckung von 0,4 ML eine maximale Abweichung von 35 %. Daran ist zu erkennen, dass anhand des QMB-Signals für verschiedene Substrate eine vergleichbare Bedeckung erreicht werden kann. Zudem ist sichergestellt, dass die Bedeckungen für alle Proben unterhalb einer Monolage liegen, sodass ausschließlich Moleküle in direktem Kontakt zur Oberfläche untersucht werden.

Der HS-Anteil der Moleküle kann anhand einer Anpassung einer linearen Überlagerung von HS- und LS-Referenzspektren an die erfassten NEXAFS-Spektren bestimmt werden. Die Messungen an 5 ML Fe-pyppyr auf Au(111) bei 3 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht und bei 120 K wurden dabei als Referenzspektren für die Zustände mit maximalem HS- bzw. LS-Anteil verwendet. Zu beachten ist hier, dass alle Angaben relativ zum gemessenen HS-Anteil der Referenzprobe zu verstehen sind, wobei die Anregung in den HS-Zustand möglicherweise durch eine geringere Laserleistung ( $34,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) im Vergleich zu den Bedingungen in Kapitel 5 ( $160 \text{ mW cm}^{-2}$ ) nicht vollständig ist. Eine Anpassung der in Kapitel 5 gemessenen HS- bzw. LS-Spektren (siehe Abb. 5.1) an die HS-Referenz liefert einen HS-Anteil von 92 %, sodass die angegebenen relativen HS-Anteile um einen Faktor 0.92 geringer als die absoluten Anteile zu verstehen sind. Für die Auswertung des HS-Anteils wurden dennoch die Referenzspektren von 5 ML Fe-pyppyr auf Au(111) verwendet, da sie unter identischen Bedingungen an der selben Experimentierstation erfasst wurden und systematisch geringfügig bessere Anpassungsergebnisse lieferten als mit den Referenzspektren aus Kapitel 5.

## 6.2 Fe-pyppyr in Kontakt zu metallischen Oberflächen

Zunächst wurde Fe-pyppyr in Kontakt zu den Substraten mit der stärksten zu erwartenden Wechselwirkung untersucht. In Abb. 6.2a sind zum Vergleich zuerst die NEXAFS-Spektren einer Multilage Fe-pyppyr von 5 ML auf Au(111) zu sehen. Die Spektren wurden unter den für die Zustände mit maximalem HS- bzw. LS-Anteil erwarteten Bedingungen aufgenommen und zeigen in beiden Zuständen die für Fe(II)-SCO-Komplexe jeweils charakteristischen Strukturen in den Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskanten. Bei einer Verringerung der Schichtdicke auf 0,4 ML Fe-pyppyr auf Au(111) (schwarze Linie) sind jedoch deutliche Veränderungen im gemessenen Spektrum zu erkennen. Die Fe-L<sub>3</sub>-Kante weist eine verbreiterte einzelne Signatur mit einem Maximum bei 706,7 eV auf, die weder mit dem Referenzspektrum im HS- noch im LS-Zustand übereinstimmt und auch nicht durch eine Superposition beider Spektren modelliert werden kann. Zudem ist im Temperaturbereich zwischen 300 K und 100 K keine signifikante Veränderung im Absorptionsspektrum zu beobachten. Auffällig ist jedoch die Ähnlichkeit zum Spektrum des Fragments  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]^+$ , das durch Dissoziation des SCO-Komplexes



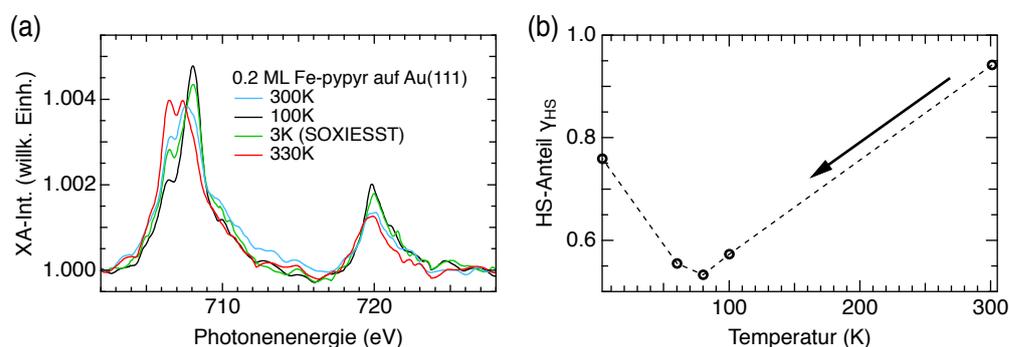
**Abbildung 6.2:** (a) NEXAFS-Spektren von (oben) 5 ML Fe-pypyr auf Au(111) bei 120 K und bei 3 K während Beleuchtung mit grünem Laserlicht. Diese Spektren wurden als Referenzspektren für den LS- bzw. HS-Zustand verwendet. Unten ist im Vergleich dazu das NEXAFS-Spektrum von 0,4 ML Fe-pypyr auf Au(111) gezeigt. (b) Vergleich der skalierten NEXAFS-Spektren bei 300 K in Submonolagen auf Au(111) und Co/Cu(100). (c,d) Tieftemperatur STM-Topographien (Größe c:  $[30 \times 20] \text{ nm}^2$ , d:  $[5 \times 2,5] \text{ nm}^2$ ) von Fe-pypyr auf Au(111) [110]. (c) Isolierte Phenantrolin-Liganden (unterbrochene Ellipsen, Struktur oben rechts angegeben) lassen sich auf der Oberfläche identifizieren. (d) Detailaufnahme eines Bereichs mit hoher Moleküldichte. Überlagert ist eine skalierte Darstellung des Fragments  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$ .

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz}))_2(\text{phen})$  in Kontakt zu Au(111) entsteht [13]. Komplementäre Tieftemperatur-STM-Messungen, die von Kooperationspartnern<sup>44</sup> an einer Submonolage Fe-pypyr auf Au(111) durchgeführt wurden, sind in Abb. 6.2c und d gezeigt. In Teilabb. c sind auf der Oberfläche Strukturen mit einer scheinbaren Höhe von 150 pm und einer Länge von 1,2 nm zu sehen (unterbrochene Ellipsen), die in Größe und Geometrie mit Phenantrolin-Liganden übereinstimmen. Ähnliche Strukturen für Phenantrolin sowie die Bildung von Dimeren (linke Ellipse) wurden bereits zuvor bei anderen Komplexen auf Co/Cu(100) und Au(111) beobachtet [13, 111]. In Abb. 6.2d ist eine Detailansicht eines Bereichs mit hoher Adsorbatdichte zu sehen. Die Abmessungen und Anordnung der Adsorbate ist zusammen mit der scheinbaren Höhe von 400 pm kompatibel mit den überlagerten  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$  Fragmenten. Daher ist anzunehmen, dass in Abb. 6.2a (schwarze Linie) das Spektrum des dissoziierten Fe-pypyr Fragments  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$  zu sehen ist.

<sup>44</sup>IEAP der CAU Kiel, Gruppe Prof. Richard Berndt: Manuel Gruber und Sven Johannsen.

In Abb. 6.2b sind die skalierten NEXAFS-Spektren von Fe-pypr in einer Schichtdicke von 0,1 ML auf der Au(111)- sowie in 0,4 ML auf der Co/Cu(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur im Vergleich zum Spektrum der dissoziierten Schicht von 0,4 ML auf Au(111) gezeigt. Alle Spektren stimmen unter Einbeziehung des unterschiedlichen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses überein und zeigen zudem keine temperaturabhängigen Veränderungen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Fe-pypr-Moleküle sowohl in Kontakt zur Au(111)- als auch zur Co/Cu(100)-Oberfläche ihre SCO-Funktionalität durch die Dissoziation in die Fragmente  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$  und (phen) verlieren.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass durch eine nicht sorgfältige Probenpräparation für Fe-pypr auf Au(111) Ergebnisse erzielt werden können, die der Dissoziation in Kontakt zur Oberfläche scheinbar widersprechen. In Abb. 6.3 sind die Ergebnisse einer Untersuchung von 0,2 ML Fe-pypr auf Au(111) gezeigt. Deutlich zu erkennen ist hier eine temperaturabhängige Veränderung der gemessenen NEXAFS-Spektren, jedoch mit schwach ausgeprägter Feinstruktur im Vergleich zur Referenzprobe (vgl. Abb. 6.2a). Eine Auswertung des HS-Anteils ergibt für die Probe bei sinkender Temperatur zunächst eine Verringerung von 95 % (300 K) auf 53 % (80 K) und bei der tiefsten Temperatur von 3 K eine durch den SOXIESST-Effekt erzeugte Anregung auf 76 %. Scheinbar verbleibt ein Teil der Moleküle dauerhaft im HS-Zustand, während ein weiterer Teil in Kontakt zur Oberfläche nach wie vor SCO-Eigenschaften aufweist. Diese Probe war jedoch die erste, die nach der Befüllung der Knudsen-Zelle präpariert wurde. Daher ist zu vermuten, dass der kurze Ausgasvorgang vor der Präparation nicht ausreichend war und Teile der Au(111)-Oberfläche somit zunächst mit Fragmenten oder Fremdmolekülen bedeckt wurden. Die Fragmente wirken dabei höchstwahrscheinlich als entkoppelnde Schicht für die Fe-pypr-Moleküle, die nach wie vor SCO-Eigenschaften zeigen. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass nach dieser Präparation die Knudsen-Zelle über mehrere Stunden ausgegast wurde und in mehreren darauffolgend präparierten Proben von Fe-pypr auf Au(111) die Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten, sondern ausschließlich das in Abb. 6.2a gezeigte dissoziierte Spektrum beobachtet wurde. Wichtig ist hier jedoch, dass auch alle in den nächsten Abschnitten vorgestellten



**Abbildung 6.3:** (a) NEXAFS-Spektren einer inadäquat präparierten Probe von 0,2 ML Fe-pypr auf Au(111) bei verschiedenen Temperaturen. Diese Probe wurde im ersten Verdampfungsvorgang nach dem Befüllen der Knudsen-Zelle, genauer gesagt noch ohne ausreichenden Ausgasvorgang, präpariert. (b) Temperaturabhängiger HS-Anteil der Moleküle, ausgewertet über eine Superpositionsanpassung der Referenzspektren.

Proben mit der identischen Knudsen-Zelle präpariert wurden und mitunter vollständige Spinübergänge auch in Submonolagen zeigen. Die Dissoziation erfolgt demnach in Kontakt zur Oberfläche, nachdem die Moleküle in der Gasphase noch intakt sind.

### 6.3 Koexistenz von intakten und dissoziierten Molekülen

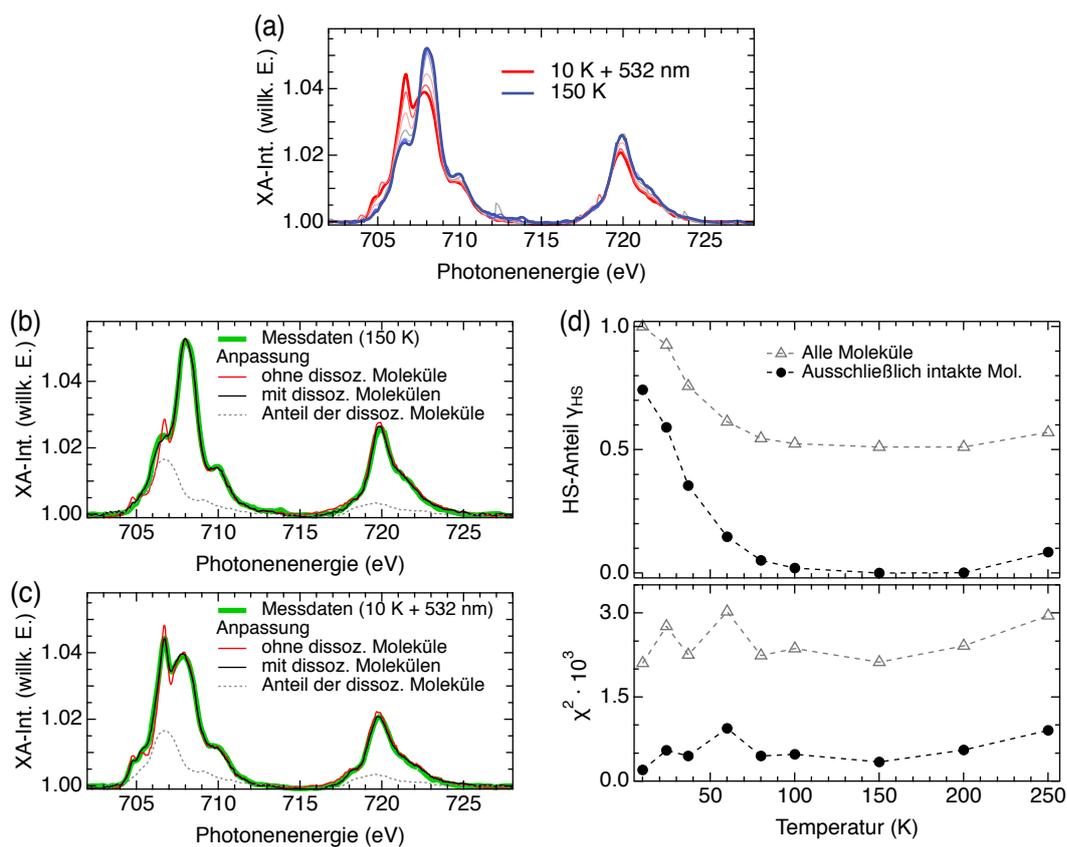
Eine Dissoziation von SCO-Molekülen in Kontakt zur Au(111)-Oberfläche wurde bisher bereits für mehrere Verbindungen beobachtet [13, 63, 112], während nur sehr wenige Ausnahmen bekannt sind [68, 113]. Die alternative Verwendung einer weniger metallischen Oberfläche führte allerdings in vielen Fällen zu einem Erhalt der molekularen Integrität und auch zu einer Verbesserung der Spinschaltbarkeit im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche [63, 114]. Im Folgenden wird als Substrat daher eine mit Graphen bedeckte Ni(111)-Oberfläche genutzt. Zum einen werden die Fe-pypr-Moleküle durch die Graphenlage elektronisch von der reaktiven Ni(111)-Oberfläche entkoppelt, zum anderen besteht durch den Ferromagnetismus des Ni-Substrates potentiell die Möglichkeit einer magnetischen Kopplung zwischen Substrat und SCO-Molekülen. Diese magnetische Substrat-Adsorbat-Kopplung wurde bei anderen Systemen bereits beobachtet [115, 116] und birgt ein hohes Potential für Anwendungen in der molekularen Spintronik.

In Abb. 6.4a sind die NEXAFS-Spektren, gemessen an 0,4 ML Fe-pypr auf einer graphenbedeckten Ni(111)-Oberfläche, bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Sowohl in der  $L_3$ - als auch in der  $L_2$ -Absorptionskante sind deutliche temperaturabhängige Variationen zu erkennen, die für einen Spinübergang der Moleküle sprechen. Über die Anpassung der linearen Überlagerung der Referenzspektren lässt sich ein temperaturabhängiger HS-Anteil zwischen 50 und 100 % bestimmen (siehe Abb. 6.4d, graue Dreiecke). Demnach sind etwa 50 % der Moleküle im HS-Zustand gefangen und können auch bei tiefen Temperaturen nicht in den LS-Zustand relaxieren.

Gefangene oder gesperrte Spinzustände sind dabei aus STM-Studien durchaus bekannt [66, 68]. Dennoch ist für die gezeigten Daten eine alternative Interpretation möglich, die, wie im Folgenden demonstriert wird, eine signifikant bessere Übereinstimmung mit den Daten liefert. Dies ist der Fall, wenn ein konstanter Anteil der Moleküle als dissoziiert angenommen wird. Analog zu Gl. 5.1 lässt sich zur Anpassung eine lineare Überlagerung der Intensitäten des Spektrums dissoziierter Moleküle  $I_{\text{Diss.}}^{\text{XA}}$ , gemessen an 0,4 ML Fe-pypr auf Au(111), sowie der Referenzspektren des HS-  $I_{\text{HS}}^{\text{XA}}$  und des LS-Zustandes  $I_{\text{LS}}^{\text{XA}}$  aufstellen:

$$I_{\text{mix}}^{\text{XA}} = a \left[ \gamma_{\text{Diss.}} \cdot I_{\text{Diss.}}^{\text{XA}} + (1 - \gamma_{\text{Diss.}}) \cdot \left( \gamma_{\text{HS}} \cdot I_{\text{HS}}^{\text{XA}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \cdot I_{\text{LS}}^{\text{XA}} \right) \right], \quad (6.1)$$

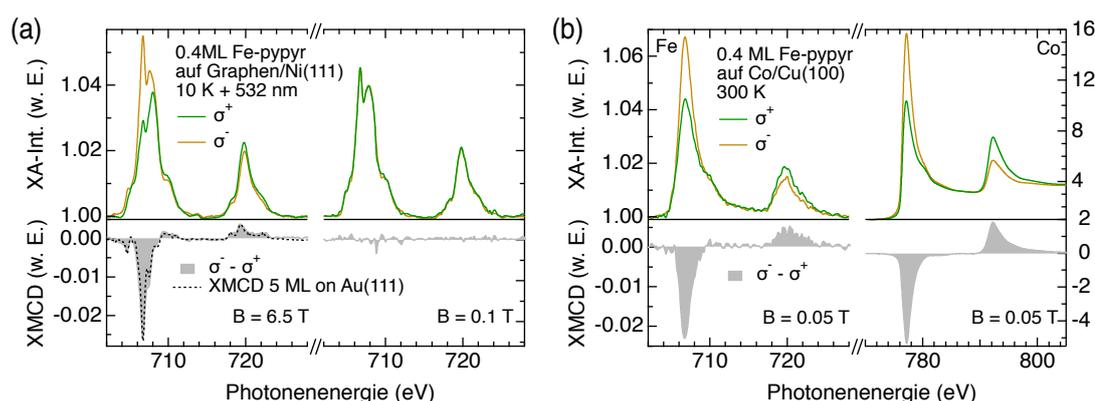
wobei  $\gamma_{\text{Diss.}}$  dem Anteil der dissoziierten Moleküle und  $\gamma_{\text{HS}}$  dem Anteil der intakten Moleküle im HS-Zustand entspricht. Für  $\gamma_{\text{Diss.}} = 0$  entspricht diese Gleichung wiederum Gl. 5.1. Die integrale Intensität des Spektrums der dissoziierten Moleküle wurde für die Anpassung auf die integrale Intensität der Referenzspektren normiert. Bei der Anpassung wird zunächst der Anteil dissoziierter Moleküle für ein Spektrum im erwarteten LS-Zustand bestimmt. Anschließend wird der erhaltene Anteil dissoziierter Moleküle für alle weiteren Anpassungen konstant gehalten und für die weiteren Spektren der HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  ermittelt.



**Abbildung 6.4:** NEXAFS-Messungen an 0,4 ML Fe-pypr auf Graphen/Ni(111). (a) Gemessene Absorptionsspektren bei 150 K und bei 10 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht, zusammen mit einigen Spektren bei dazwischenliegenden Temperaturen. (b,c) Vergleich der Anpassungen für die Spektren mit maximalem (b) LS- bzw. (c) HS-Anteil. Die roten Kurven entsprechen einer einfachen Superposition der Referenzspektren, während die schwarzen Kurven einen spektralen Anteil dissoziierter Moleküle (unterbrochene schwarze Kurve) einschließen. (d) Temperaturabhängiger HS-Anteil jeweils für eine Anpassung mit und ohne Berücksichtigung dissoziierter Moleküle. Für beide Anpassungen ist die temperaturabhängige Abweichung ( $\chi^2$ , unten) zwischen Daten und Anpassung angegeben.

In Abb. 6.4b und c sind die gemessenen Daten für 0,4 ML Fe-pypr auf der graphenbedeckten Ni(111)-Oberfläche bei 10 K mit Laserbeleuchtung (Teilabb. b) und bei 150 K (Teilabb. c) zusammen mit den Ergebnissen der Anpassungen zu sehen. Obwohl die Anpassungen ohne Beitrag dissoziierter Moleküle die Daten annähernd wiedergeben, gibt es sichtbare Abweichungen zwischen Messdaten (grüne Kurven) und Anpassungsergebnissen (rote Kurven), insbesondere bei 706,7 eV. Wird jedoch ein Anteil dissoziierter Moleküle einbezogen, hier 30 %, führt dies zu signifikant besseren Anpassungsergebnissen (schwarze Kurven). Für Messungen bei verschiedenen Temperaturen ist ein systematisch besseres Anpassungsergebnis für Gl. 6.1 im Vergleich zu Gl. 5.1 zu beobachten, was anhand der Summe der quadrierten Differenzen  $\chi^2$  in Abb. 6.4d (unten) nachvollziehbar ist. In der selben Teilabbildung (oben) sind die temperaturabhängigen HS-Anteile angegeben. Bei der ausschließlichen Betrachtung der intakten Moleküle ergibt sich ein HS-Anteil zwischen 0 und 75 %, sodass keine Moleküle mit im HS-Zustand gefangenen Spinzuständen postuliert werden müssen.

Im nächsten Abschnitt wird zudem gezeigt, dass der über Gl. 6.1 bestimmte temperaturabhängige HS-Anteil in guter Übereinstimmung (siehe Abb. 6.6a) mit weiteren gemessenen Submonolagen-Proben Fe-pypr auf anderen Substraten ist. Dies unterstützt, unabhängig von der reinen Verbesserung des Anpassungsergebnisses, die These, dass ein Anteil der Moleküle auf der Graphen/Ni(111)-Oberfläche fragmentiert vorliegt. Ein weiteres Indiz kann aus der in Abb. 6.5a gezeigten XMCD-Messung abgeleitet werden. Das XMCD-Signal im maximal beobachteten HS-Zustand in einem externen Magnetfeld von 6,5 T von 0,4 ML Fe-pypr auf Graphen/Ni(111) (grau) zeigt leichte Abweichungen vom XMCD-Signal der Referenzprobe von 5 ML Fe-pypr auf Au(111) (unterbrochene schwarze Kurve), das unter den gleichen Bedingungen erfasst wurde. Insbesondere bei 708 eV sind Abweichungen zu erkennen, die darauf hindeuten, dass neben Fe-pypr-Molekülen im HS-Zustand auch andere magnetische Fragmente zur



**Abbildung 6.5:** XMCD-Messungen an 0,4 ML Fe-pypr (a) auf Graphen/Ni(111) und (b) auf Co/Cu(100). (a) NEXAFS-Spektren für rechts- / linkszirkular polarisiertes Licht sowie XMCD-Signal der Fe- $L_{2,3}$ -Absorptionskante bei 6,5 T und 10 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht und nach der Reduzierung des Magnetfeldes auf 0,1 T. Zum Vergleich ist das XMCD-Signal der Referenzprobe von 5 ML Fe-pypr auf Au(111) ebenfalls skaliert eingezeichnet (unterbrochene schwarze Linie). (b) Absorptionsspektren sowie XMCD-Signal der Fe- $L_{2,3}$ - und Co- $L_{2,3}$ -Absorptionskante nach remanenter Magnetisierung der Co-Schicht bei 300 K.

XMCD-Signatur beitragen.

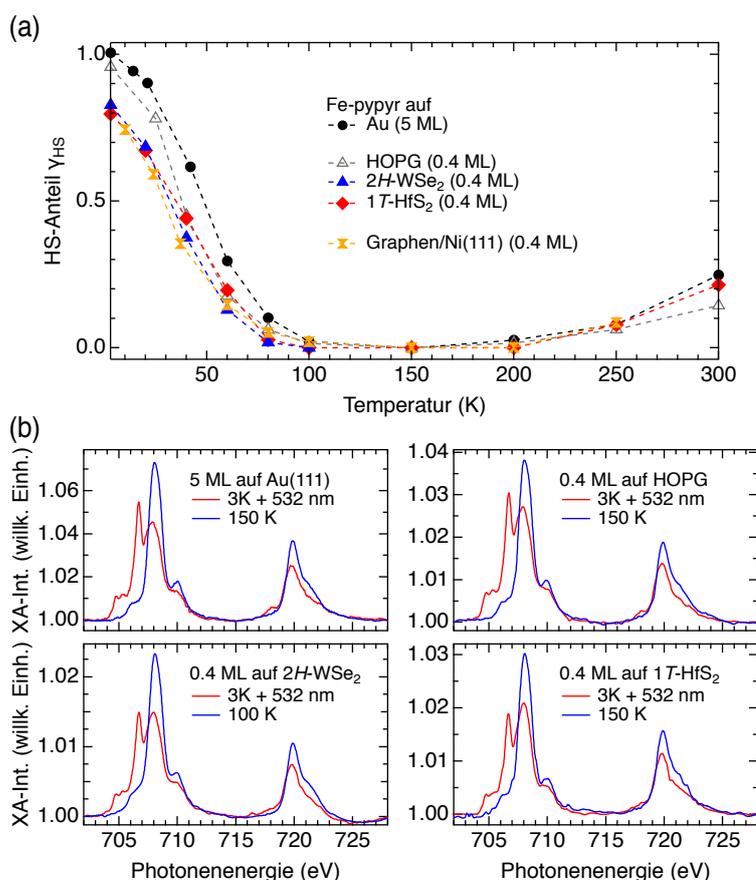
In Anbetracht der aufgeführten Indizien wird daher davon ausgegangen, dass ein Anteil von 30 % der hier untersuchten Moleküle fragmentiert auf der Oberfläche vorliegt. Unklar ist jedoch, ob die Moleküle durch Fehlstellen in der Graphenschicht in Kontakt zur reaktiven Ni(111)-Oberfläche dissoziiert sind oder sich weiterhin auf der Graphenschicht befinden. Um dies zu klären wurden weitere XMCD-Untersuchungen durchgeführt, da für magnetische Ionen in Kontakt zu ferromagnetischen Schichten üblicherweise eine magnetische Kopplung zum Substrat beobachtet werden kann [117, 118]. Eine solche Kopplung äußert sich in einem nicht verschwindenden XMCD-Signal der Adsorbate wenn das externe Magnetfeld auf nahezu 0 verringert wird. In Abb. 6.5b ist dies am Beispiel der dissoziierten Schicht von 0,4 ML Fe-pyppyr auf Co/Cu(100) gezeigt. Zu sehen sind hier die NEXAFS-Spektren sowie die daraus berechneten XMCD-Signale der Fe-L<sub>2,3</sub>- und der Co-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante bei Raumtemperatur. Die Probe wurde zunächst bei 3 T magnetisiert und anschließend das Magnetfeld für die Messung auf 0,05 T reduziert. Deutlich zu erkennen ist für beide Absorptionskanten ein Intensitätsunterschied in den Spektren für links- bzw. rechtszirkular polarisiertes Synchrotronlicht. Das ausgeprägte XMCD-Signal in der Fe-Absorptionskante bedeutet, dass die beobachteten magnetischen Momente in der Adsorbatschicht überwiegend parallel zueinander ausgerichtet sind. Erreicht wird diese Ausrichtung durch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den dissoziierten Molekülen und der remanent magnetisierten Co-Schicht auf der Cu(100)-Oberfläche.

Im Vergleich dazu ist in Abb. 6.5a für 0,4 ML Fe-pyppyr auf Graphen/Ni(111) eine XMCD-Messung der Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante bei 6,5 T (links) sowie nach Verringerung des Magnetfeldes auf 0,1 T (rechts) bei ansonsten gleichen Bedingungen gezeigt. Im Gegensatz zur Messung auf Co/Cu(100) ist hier jedoch ein verschwindendes XMCD-Signal zu beobachten, wenn das Magnetfeld auf 0,1 T reduziert wird. Das bedeutet, dass die dissoziierten Fe-Komplexe magnetisch vom Ni-Substrat entkoppelt sind. Zu vermuten ist daher, dass die Fragmentation der Fe-pyppyr-Moleküle durch Defekte in der Graphenschicht, die eine erhöhte Reaktivität aufweisen [119], induziert wird.

In bisherigen Studien wurde die Möglichkeit einer Koexistenz von intakten und dissoziierten SCO-Molekülen auf Oberflächen vernachlässigt. Vermutlich auch, da die Unterscheidung zwischen Molekülen mit gefangenem Spinzustand und Fragmenten auf Basis von NEXAFS-Messungen nicht immer offensichtlich ist. Insbesondere bei Messungen mit geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis sind kleine Abweichungen, wie in Abb. 6.4b und c zu sehen, kaum identifizierbar. Einige vorhergehende Studien, bei denen gefangene Spinzustände ausschließlich mittels NEXAFS-Messungen nachgewiesen wurden, bedürfen daher möglicherweise einer Überarbeitung.

#### 6.4 Fe-pyppyr in Kontakt zu semimetallischen und halbleitenden Substraten

Bei der Analyse der Submonolage Fe-pyppyr auf Graphen/Ni(111) kann der HS-Anteil zwar isoliert von den dissoziierten Molekülen betrachtet werden, für Anwendungen könnten die magnetischen Fragmente jedoch hinderlich sein. Daher wurden die SCO-Eigenschaften des Komplexes auch noch auf weiteren wenig reaktiven Substraten untersucht.



**Abbildung 6.6:** (a) Temperaturabhängiger HS-Anteil von Fe-pypyr in 0,4 ML auf verschiedenen Substraten und in 5 ML auf Au(111). Während der Messung wurden die Proben bis zu einer Temperatur von 150 K durchgehend mit grünem Laserlicht beleuchtet. Die Auswertung des HS-Anteils wurde mit Berücksichtigung eines Anteils dissoziierter Moleküle durchgeführt. (b) NEXAFS-Spektren mit maximal beobachtetem HS- bzw. LS-Anteil für Fe-pypyr in 5 ML auf Au(111) sowie in 0,4 ML auf HOPG, 2H-WSe<sub>2</sub> und 1T-HfS<sub>2</sub>.

Zunächst wurde als Substrat HOPG verwendet, auf dem von Bernien et al. für Fe-Bpz bereits ein vollständiger thermischer sowie lichtinduzierter Spinübergang in Kontakt zur Oberfläche nachgewiesen werden konnte [64]. HOPG ist damit, soweit bekannt, bislang die einzige Oberfläche, auf der ein vollständiger Spinübergang in einer SCO-Submonolage mittels NEXAFS beobachtet wurde. In Abb. 6.6a ist unter anderem der temperaturabhängige HS-Anteil der gemessenen Probe von 0,4 ML Fe-pypyr auf HOPG im Vergleich zur Referenzprobe, der Multilage von 5 ML Fe-pypyr auf Au(111), gezeigt. Der ermittelte HS-Anteil liegt im Bereich von 0 bis 95 % und könnte mutmaßlich bei höherer Laserintensität ebenfalls 100 % erreichen. Der ermittelte Anteil dissoziierter Moleküle beträgt nur 2,1 % und liegt damit deutlich unterhalb des fragmentierten Anteils von 30 % für 0,4 ML Fe-pypyr auf Graphen/Ni(111). Die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung ist demnach auf HOPG gering genug, um die Integrität und Funktionalität von Fe-pypyr auch in direktem Kontakt zur Oberfläche zu erhalten.

In einer Studie von Ossinger et al. wurde die These aufgestellt, dass eine Verringerung der Zustandsdichte nahe der Fermienergie des Substrates eine Verringerung

der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten SCO-Komplexen und der Oberfläche bewirken könnte und somit die Dissoziation der Moleküle verhindert [63]. Überprüft wurde dies anhand einer Vergleichsmessung zwischen Fe-Bpz auf der metallischen Au(111)- und der semimetallischen Bi(111)-Oberfläche. Während ausschließlich Fragmente auf der Au(111)-Oberfläche zu sehen waren, konnte auf Bi(111) zumindest ein partieller SCO nachgewiesen werden. Ein ähnliches Verhalten mit deutlich höherer Effizienz konnte hier für Fe-pypr auf der Au(111)- im Vergleich zur HOPG-Oberfläche (semimetallisch) beobachtet werden. Um die Zustandsdichte nahe der Fermienergie weiter zu verringern, wurden zusätzliche Untersuchungen an Fe-pypr auf den halbleitenden Substraten  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> mit einer direkten Bandlücke von 1,2 eV bzw. 2,85 eV [95, 96] durchgeführt.

Der ermittelte temperaturabhängige HS-Anteil von 0,4 ML Fe-pypr auf  $2H$ -WSe<sub>2</sub> sowie  $1T$ -HfS<sub>2</sub> ist ebenfalls in Abb. 6.6a dargestellt. Beide Proben zeigen einen sehr ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf des Spinzustandes zwischen 0 und 80 %. Der hier ermittelte Anteil dissoziierter Moleküle betrug 5,1 % ( $2H$ -WSe<sub>2</sub>) bzw. 3,4 % ( $1T$ -HfS<sub>2</sub>). In Abb. 6.6b sind zusätzlich die NEXAFS-Daten mit maximal beobachtetem HS- und LS-Anteil auf HOPG und den ÜMDC-Kristallen im Vergleich zur Referenzprobe gezeigt. Im LS-Zustand sind die Spektren auf allen Substraten nahezu identisch mit geringen Abweichungen bei 706,7 eV, verursacht durch den unterschiedlichen Anteil dissoziierter Moleküle. Die Spektren im HS-Zustand unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig, entsprechend des in Teilabb. a angegebenen HS-Anteils. Ein quantitativer Vergleich des maximalen HS-Anteils sowie des thermischen Verlaufs auf verschiedenen Substraten ist jedoch nicht möglich, da nach jedem Probenwechsel die Lichtquelle, bestehend aus 5 einzelnen Lasern, neu justiert werden musste. Daher ist anzunehmen, dass auch die Beleuchtungsintensität je Probe unterschiedlich war und somit die Stärke des LIESST-Effekts beeinflusst wurde. Die beobachteten Unterschiede im temperaturabhängigen Verlauf des HS-Anteils basieren daher entweder auf der wechselnden Intensität des Laserlichts oder auf einem begrenzten Einfluss des Substrates auf die Effizienz des LIESST-Effekts. Dennoch zeigen die Ergebnisse in Abb. 6.6, im Rahmen der beschriebenen experimentellen Unsicherheiten, dass vergleichbare SCO-Eigenschaften für 0,4 ML Fe-pypr auf HOPG,  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> beobachtet werden können. Damit konnte gezeigt werden, dass neben HOPG auch für SCO-Komplexe in Kontakt zur  $2H$ -WSe<sub>2</sub>- und  $1T$ -HfS<sub>2</sub>-Oberfläche effiziente Spinübergänge möglich sind.

## 6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Fe(II)-SCO-Komplex Fe-pypr in direktem Kontakt zu metallischen, magnetischen und halbleitenden Substraten mittels NEXAFS-Spektroskopie untersucht, um die Eignung der Verbindung für Spinterfaces auf Basis von SCO-Molekülen zu prüfen.

Die Ergebnisse offenbaren effiziente, lichtinduzierte Spinübergänge für Fe-pypr auf den semimetallischen und halbleitenden Oberflächen HOPG,  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub>, während in Kontakt zu den metallischen Au(111)- und Co/Cu(100)-Oberflächen eine Dissoziation der Verbindung in die Fragmente  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$  und (phen) zu beobachten ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der These, dass eine Verringerung der

Zustandsdichte nahe der Fermienergie vorteilhaft für die Integrität und Funktionalität von adsorbierten SCO-Verbindungen ist [63].

Die detaillierte Analyse eines Systems aus 0,4 ML Fe-pypyr auf einer graphenbedeckten Ni(111)-Oberfläche zeigte zudem, dass bei geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der NEXAFS-Spektren dissoziierte Moleküle leicht mit spin-gefangenen Molekülen verwechselt werden können. Anhand einer inadäquat präparierten Probe von 0,2 ML Fe-pypyr auf Au(111) konnte zudem demonstriert werden, dass anhand der erfassten NEXAFS-Spektren der Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante nicht ersichtlich ist, ob sich zwischen den Molekülen und der Oberfläche, hier aufgrund einer fehlerhaften Präparation, eine entkoppelnde Fremdmoleküllage befindet.

Zwischen dissoziierten und spin-gefangenen Molekülen unterscheiden zu können, ist von essentieller Bedeutung bei der Beurteilung der Robustheit und SCO-Effizienz von SCO-Verbindungen auf Oberflächen. Diese beiden Eigenschaften sind wiederum relevant für das auf diesen Ergebnissen basierende Design von neuen SCO-Systemen für potentielle Anwendungen im Bereich der molekularen Spintronik.



## 7 VUV-ARPES an Fe(II)-SCO-Komplexen in Submonolagen auf $1T$ -HfS<sub>2</sub>

In den beiden vorangehenden Kapiteln ist anschaulich illustriert, welche interessanten Erkenntnisse durch die Erforschung neuer SCO-Moleküle entstehen können. Die bisher gezeigten Daten beruhen dabei vorwiegend auf Messungen mittels NEXAFS-Spektroskopie, die aufgrund ihrer hohen Oberflächensensitivität und der Elementselektivität zur prominentesten Methode bei der Untersuchung von funktionalen und magnetischen Molekülen auf Oberflächen geworden ist. Ein Nachteil dieser Methode ist die aufwändige experimentelle Realisierung, da für gewöhnlich Synchrotronstrahlung als Lichtquelle genutzt werden muss. Um dies zu umgehen, gibt es Bemühungen, Experimente mit Laborlichtquellen zur Röntgenabsorption zu etablieren, die jedoch für die NEXAFS-Spektroskopie der hier betrachteten Adsorbatsysteme noch nicht ausgereift sind. Die geringe Energieauflösung ermöglicht noch nicht die Untersuchung der für den Spinzustand eines SCO-Komplexes charakteristischen Feinstruktur in der Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante, lediglich die Aufspaltung in die L<sub>2</sub>- und L<sub>3</sub>-Kante ist beobachtbar [120]. Möglicherweise können diese Geräte in einigen Jahren mit aktuellen synchrotronbasierten NEXAFS-Messungen konkurrieren, bis dahin ist die beantragte und bewilligte Synchrotronstrahlzeit für NEXAFS-Messungen jedoch der limitierende Faktor für die Untersuchung neuer SCO-Moleküle in Kontakt zu Oberflächen.

Neben der Röntgenabsorption ist die prominenteste nicht-synchrotronbasierte Methode, die Messungen von Systemen in der Größenordnung von molekularen Monolagen auf Oberflächen erlaubt, die Rastertunnelmikroskopie (STM). Die besondere Stärke dieser Methode liegt darin, das Verhalten von einzelnen Molekülen auf einer Oberfläche betrachten zu können. Zudem lassen sich mittels STM auch Informationen zum Adsorptionsverhalten, der geometrischen Anordnung, der elektronischen und selbst der magnetischen Struktur gewinnen und einzelne Moleküle können sogar gezielt manipuliert werden. Lediglich temperatur- und lichteinstrahlungsabhängige Untersuchungen sind kaum möglich, da bei STM-Messungen methodisch bedingt eine hohe thermische Stabilität notwendig ist. Zudem kann mittels STM-Messungen der Spinzustand einer SCO-Verbindung nicht direkt betrachtet werden, sondern nur indirekt über die Konformation des Moleküls, die Leitfähigkeit oder auftretende Kondo-Resonanzen [9, 121]. Insgesamt sind NEXAFS- und STM-Untersuchungen daher bei der Erforschung von SCO-Systemen eher als komplementäre Methoden anzusehen.

Eine weitere Methode, die potentiell vergleichbare Daten zu SCO-Systemen auf Oberflächen liefern kann wie NEXAFS, ist die winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie mit vakuumultravioletter Laborlichtquelle (VUV-ARPES). Im VUV-Energiebereich kann dabei eine Oberflächensensitivität von nur wenigen molekularen Lagen erreicht werden (vgl. Abb. 3.1). In einer Studie mit eigener Beteiligung konnte bereits

gezeigt werden, dass der Spinzustand direkt im mittels VUV-ARPES gemessenen Valenzband sichtbar ist [31]. Die Methode wurde dort an einer Multilage der Verbindung Fe-Bpz auf Au(111) demonstriert, die Auswertung des HS-Anteils erfolgte jedoch nur semi-quantitativ.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Untersuchung von SCO-Verbindungen auf Oberflächen mittels VUV-ARPES weiterentwickelt. Es wird zunächst demonstriert, dass der Spinzustand auch für weitere Fe(II)-SCO-Komplexe im Valenzband identifiziert werden kann und ein quantitativer Auswertungsweg für  $\gamma_{\text{HS}}$  vorgestellt. Dadurch wird nahegelegt, dass diese Methode allgemein für die Untersuchung von verschiedensten SCO-Verbindungen geeignet sein könnte. Die fehlende Elementselektivität bei VUV-ARPES-Untersuchungen wurde bisher umgangen, indem die Verbindung als Multilage präpariert wurde, sodass das Signal des Substrates durch die Adsorbatschicht unterdrückt wird und nicht das gemessene Valenzbandspektrum überlagert. Im Folgenden wird als alternativer Weg aufgezeigt, dass durch die Wahl eines geeigneten Substrates auch die Messung von Submonolagen, also Molekülen in direktem Kontakt zur Oberfläche, mittels VUV-ARPES möglich ist. Somit lässt sich diese Messmethode mit nahezu durchgehend verfügbarer Messzeit im Labor nutzen, um neue SCO-Verbindungen in hochreiner Umgebung auf Oberflächen in Hinblick auf Eigenschaften wie Übergangstemperaturen und lichtinduzierte Spinübergänge zu untersuchen.

In diesem Kapitel wird zunächst die Methode der VUV-Photoelektronenspektroskopie anhand dreier verschiedener Fe(II)-SCO-Komplexe in Multilagen auf Oberflächen vorgestellt. Weiterhin folgen Untersuchungen zu temperatur- und lichtinduzierten Spinübergängen an diesen Verbindungen, die in Schichtdicken von Multilagen bis zu Submonolagen auf ÜMDCs präsentiert werden. Abschließend wird auf möglicherweise induzierte Spinübergänge eingegangen, die durch das für die Messungen notwendige VUV-Licht erzeugt werden.

## 7.1 Identifikation des Spinzustandes im Valenzband

Bei einem Spinübergang eines SCO-Komplexes verändert sich durch die geänderte Elektronenkonfiguration insbesondere die elektronische Struktur. Gerade für Fe(II)-Verbindungen führt ein LS→HS-Übergang zu einer Umverteilung der Elektronen des vollständig gefüllten  $t_{2g}$ -Orbitals auf das zuvor leere  $e_g$ - und nun teilgefüllte  $t_{2g}$ -Orbital (vgl. Abb. 2.1). Für ARPES-Messungen, die direkt die besetzte elektronische Bandstruktur abbilden können, lag daher nahe, dass sich ein Spinübergang nennenswert auf das gemessene Valenzbandspektrum auswirkt. Gleiches wurde auch anhand von DFT<sup>45</sup>-Rechnungen vorhergesagt. Der experimentelle Nachweis, dass es in der gemessenen Valenzbandstruktur eine Low-Spin-Signatur gibt, deren Intensität proportional zum Anteil der Moleküle im LS-Zustand ist, gelang in einer Studie mit eigener Beteiligung an einer Multilage Fe-Bpz [31]. Dennoch gibt es bis dato nur wenige weitere Untersuchungen, die diese Methode zumindest komplementär verwenden [122, 123]. Begründet sein könnte dies auch darin, dass bisher nur für einen einzigen Komplex eine quantitative Untersuchung des Spinzustandes vorgestellt wurde, die vorwiegend

---

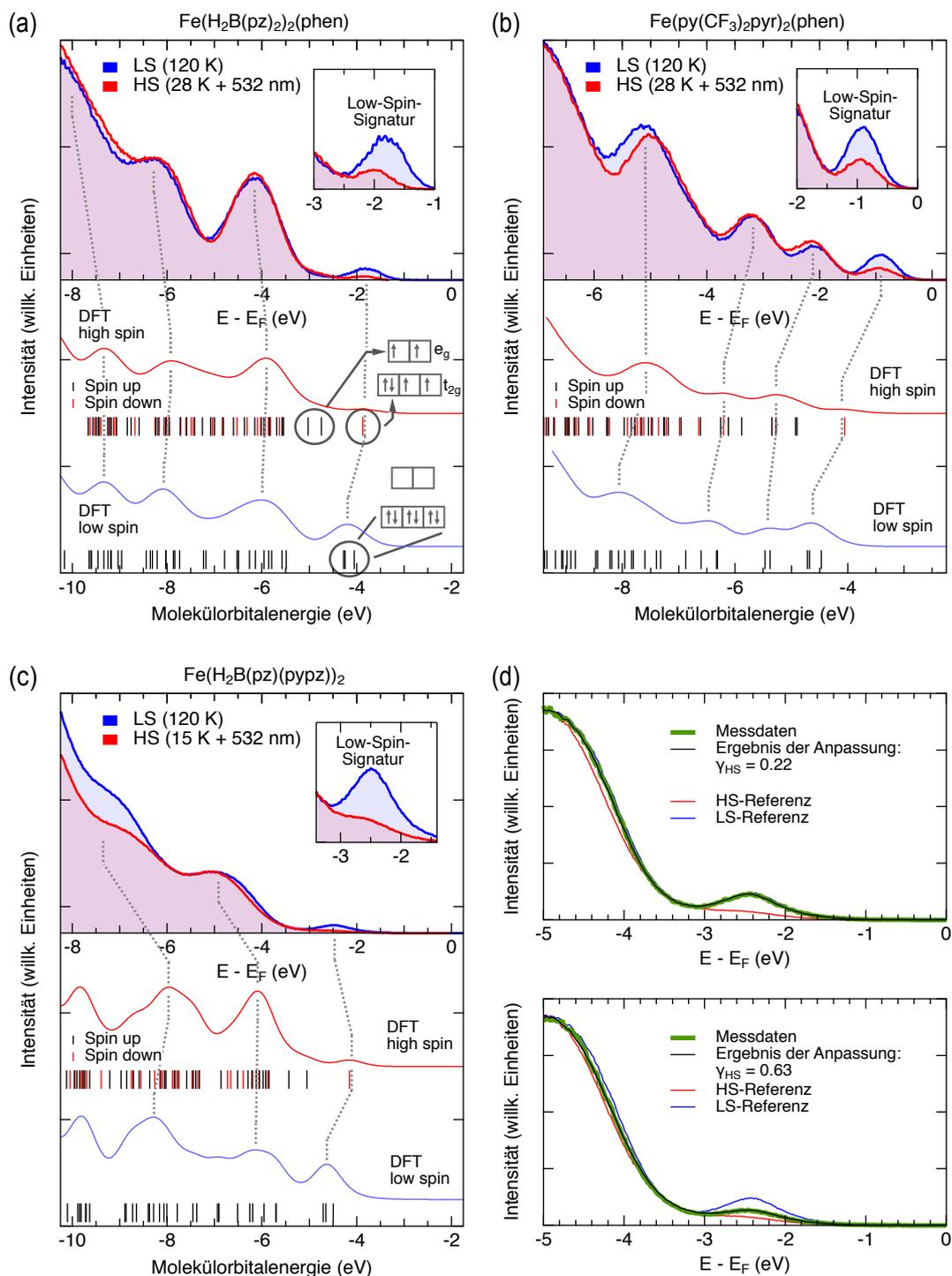
<sup>45</sup>Dichtefunktionaltheorie

auf VUV-ARPES-Daten basiert [31].

Um die Eignung von VUV-ARPES-Messungen für quantitative Untersuchungen weiterer SCO-Verbindungen zu zeigen, wurden von Kooperationspartnern<sup>46</sup> DFT-Rechnungen zu den zwei vakuumsublimierbaren SCO-Komplexen (Fe-pypyr und Fe-Bpzyppz) in der Gasphase durchgeführt. Details zu den Berechnungen sind dem Anhang A.2 zu entnehmen. Zusammen mit den DFT-Daten zu Fe-Bpz sind in Abb. 7.1a-c jeweils die simulierten DFT- sowie die gemessenen Valenzbandspektren der Moleküle in Multilagen kombiniert dargestellt. Die energetischen Positionen der berechneten Molekülorbitale sind als senkrechte Striche, je nach Spinorientierung farblich verschieden, markiert. Zum besseren Vergleich wurde aus den berechneten Daten ein Spektrum modelliert, indem für jedes Molekülorbital ein normiertes Gaußprofil mit einer Breite von 0,5 eV angenommen wurde. Die gezeigten Messdaten wurden unter den Bedingungen aufgenommen, die für den jeweils Zustand mit maximalem HS- und LS-Anteil der Moleküle erwartet wurden. Für alle untersuchten Verbindungen lassen sich verschiedene Signaturen aus den berechneten Spektren in den gemessenen Daten wiederfinden (durch unterbrochene Linien markiert). Bemerkenswert ist für die Spektren aller Moleküle, dass die jeweils erste Signatur unterhalb der Fermienergie ( $E_B = 1-2,5$  eV) im LS-Zustand eine deutlich höhere Intensität aufweist als im HS-Zustand. Diese Signatur wird daher nachfolgend phänomenologisch als LS-Signatur bezeichnet. Eine detailliertere Betrachtung der an dieser Signatur im LS-Zustand beteiligten Orbitale (in Abb. 7.1a markiert bei  $-4,3$  eV) durch unsere Kooperationspartner deutet zusätzlich darauf hin, dass die gemessene Intensität in diesem Energiebereich den im LS-Zustand besetzten  $t_{2g}$ -Orbitalen entspricht. Im HS-Zustand konnten in diesem Energiebereich zudem Orbitale mit antibindendem Charakter den  $e_g$ -Orbitalen zugeordnet werden, das energetisch höchstgelegene Orbital zeigt hingegen nichtbindenden Charakter und eine Symmetrie, die mit dem Spin-up-Elektron der  $t_{2g}$ -Orbitale kompatibel ist (jeweils durch Pfeile in Abb. 7.1a markiert). Im stärker gebundenen Teil des Valenzbandes ( $E_B \gtrsim 5$  eV) sind ebenfalls Variationen in Abhängigkeit des Spinzustandes sichtbar. Diese werden jedoch nicht explizit für die Auswertung verwendet, da sich experimentell gezeigt hat, dass weitere Faktoren, wie Probenalterung und Adsorption von Restgasmolekülen, die gemessenen Spektren in diesem Bereich beeinflussen können. Dieser Bereich dient daher als Indikator für die Integrität der molekularen Schicht. Für die drei in Abb. 7.1 betrachteten Moleküle wird deutlich, dass VUV-ARPES-Messungen des Spinzustandes anhand der LS-Signatur möglich sind. Mit hoher Wahrscheinlichkeit lässt sich die gleiche Methode auch auf weitere vakuumdeponierbare Fe(II)-Verbindungen anwenden, da in allen Fällen eine unterschiedliche Elektronenkonfiguration und somit eine veränderte elektronische Struktur für die beiden Spinzustände vorliegt.

Für die quantitative Auswertung der LS-Signatur gab es bisher noch keine etablierte Methode. Der bisherige phänomenologische Ansatz bestand in der Anpassung eines Gaußprofils zusammen mit einer Exponentialfunktion an die Messdaten im Bereich der LS-Signatur [31]. Zuvor wurden die Spektren jeweils auf die Gesamtintensität normiert, um Variationen in der Intensität der VUV-Lichtquelle auszugleichen. Die Fläche unterhalb des angepassten Gaußprofils wurde dann als Maß für die Menge

<sup>46</sup>Anorganische Chemie der CAU Kiel, Gruppe Prof. Felix Tuczek: Jan Grunwald und Sascha Ossinger.



**Abbildung 7.1:** Gegenüberstellung der berechneten Molekülorbitalenergien und gemessener VUV-ARPES-Spektren der HS- und LS-Zustände für (a) Fe-Bpz, (b) Fe-pypyr und (c) Fe-Bpzpypz. Die DFT-Spektren wurden über ein Gaußprofil mit einer Breite von 0,5 eV für jedes per DFT berechnete Molekülorbital modelliert. Die Low-Spin-Signatur ist zur besseren Vergleichbarkeit jeweils vergrößert hervorgehoben. (d) Exemplarischer Vergleich von gemessenen Daten (grün) und der Anpassung einer Überlagerung von gemessenen HS- und LS-Spektren (schwarz) für  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})(\text{pypz}))_2$ .

der Moleküle im LS-Zustand verwendet und über eine lineare Skalierung zwischen der minimal und maximal beobachteten Intensität der Signatur zu einem LS-Anteil  $\gamma_{\text{LS}}$  umgerechnet. Insbesondere wenn sich der Untergrund nicht trivial durch die verwendete Exponentialfunktion von der LS-Signatur trennen lässt, wie es zum Beispiel für Fe-Bpzpypz (Abb. 7.1c) der Fall ist, gerät diese Methode jedoch an ihre Grenzen. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene und für Multilagenn verwendetete Methode basiert auf dem gleichen Verfahren, das auch für die Auswertung des HS-Anteils aus Fe- $L_{2,3}$ -NEXAFS-Spektren verwendet wird. Die temperatur- und beleuchtungsabhängig gemessenen Spektren  $I(E)$  werden dabei mittels einer Überlagerung der Spektren mit maximalem LS- und HS-Anteil  $I_{\text{LS}}(E)$  bzw.  $I_{\text{HS}}(E)$  in der Form

$$I(E) = A \cdot (\gamma_{\text{HS}} \cdot I_{\text{HS}}(E - E_{\text{off}}) + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \cdot I_{\text{LS}}(E - E_{\text{off}})) \quad (7.1)$$

angepasst ( $\gamma_{\text{LS}} = 1 - \gamma_{\text{HS}}$ ). Der Faktor  $A$  enthält dabei Variationen der VUV-Lichtintensität, während sich Aufladungseffekte innerhalb der molekularen Schicht anhand der energetischen Verschiebung  $E_{\text{off}}$  äußern würden. Neben diesen beiden Größen kann der HS-Anteil der untersuchten Moleküle direkt aus der Anpassung über den Faktor  $\gamma_{\text{HS}}$  abgelesen werden, wohlgermerkt relativ zu den Referenzspektren. Bei dieser Methode werden mehrere Annahmen in Bezug auf die zu untersuchende Molekülschicht gemacht, die auch in die bisherige Auswertemethode eingegangen sind:

1. Ein Spinübergang geschieht homogen und nicht z.B. bevorzugt in der obersten molekularen Lage. Durch die geringe IMFP der analysierten Elektronen wäre der Spinzustand dieser Lage ansonsten überrepräsentiert.
2. Die Auswirkungen einer möglicherweise vorhandenen regelmäßigen Anordnung der Moleküle in der molekularen Schicht auf die gemessenen ARPES-Spektren ist vernachlässigbar.
3. Der Wirkungsquerschnitt der Moleküle ist im HS- und LS-Zustand identisch.

Die Anpassung der Referenzspektren an die Messdaten erfolgt dabei nicht über das gesamte Spektrum, sondern von der Fermikante bis zur zweiten prominenten Signatur. Auf diese Weise dienen beide Signaturen zusammen als Referenz für die Intensität des VUV-Lichts, während die relativen Intensitätsänderungen der beiden Signaturen zueinander die entsprechende Analyse des LS-Anteils ermöglicht. Da die zweite Signatur je nach Verbindung eine unterschiedliche energetische Position aufweist, wurden die unteren Energiegrenzen des betrachteten Bereichs für Fe-Bpz zu  $-4,2$  eV, für Fe-pypyr zu  $-3,5$  eV und für Fe-Bpzpypz zu  $-5$  eV gewählt. Somit lässt sich bei der Datenaufnahme durch ein schmaleres Energiefenster die Datenqualität im Bereich der LS-Signatur bei konstanter Gesamtmesszeit erhöhen. Zwei beispielhafte Ergebnisse solcher Anpassungen sind bei unterschiedlichen Temperaturen für Fe-Bpzpypz in Abb. 7.1d gezeigt. Die gemessenen Daten sind jeweils grün hinterlegt, während die Überlagerungsanpassungen der HS- und LS-Referenzspektren schwarz eingezeichnet sind. Die gezeigte Übereinstimmung ist exemplarisch, kann aber in gleicher Weise für Fe-Bpz und Fe-pypyr beobachtet werden. Die vorgestellte Superpositionsanpassung der Referenzspektren liefert somit, analog zum Vorgehen bei der Auswertung des HS-Anteils von NEXAFS-Spektren, eine quantitative Aussage zum Anteil der betrachteten SCO-Moleküle, die sich im HS-Zustand befinden.

## 7.2 Temperatur- und beleuchtungsabhängiger Spinzustand eines SCO-Films

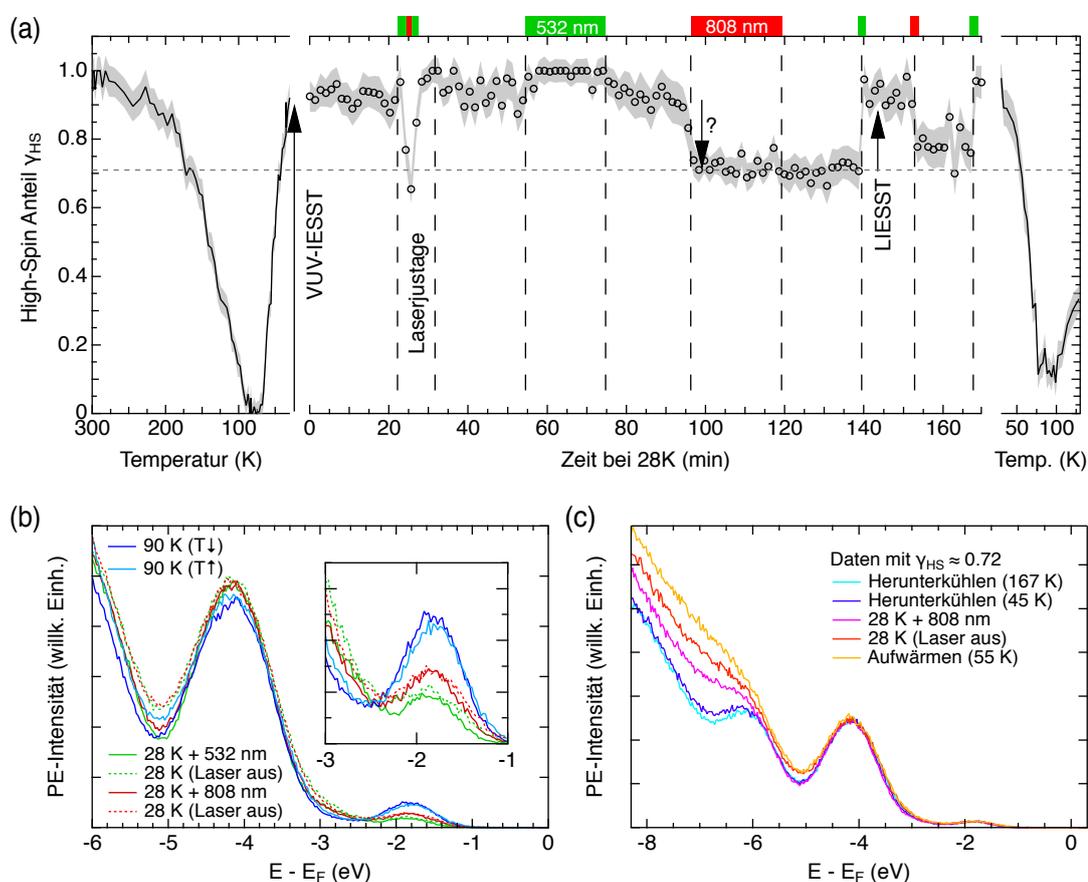
Von wissenschaftlichem Interesse sind insbesondere lichtinduzierte Spinübergänge von SCO-Verbindungen bei Beleuchtung mit verschiedenen Wellenlängen. Im Folgenden wird daher die zuvor besprochene Analyse des HS-Anteils anhand einer VUV-ARPES-Messung an einer Multilage Fe-Bpz ( $\sim 30$  ML) auf dem Substrat 1T-TiTe<sub>2</sub> temperatur- sowie beleuchtungsabhängig demonstriert. Die gleiche SCO-Verbindung wurde bereits in der Ausgangsstudie mit dieser Methode untersucht, dort jedoch auf einer Au(111)-Oberfläche. Bei einer Bedeckung von mehreren molekularen Lagen ist allerdings davon auszugehen, dass das Substrat keinen nennenswerten Einfluss auf die Eigenschaften der oberen Lagen hat, denn durch die hohe Oberflächensensitivität der Methode tragen lediglich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die obersten 3-4 molekularen Lagen zum gemessenen Spektrum bei.

Die Messungen wurden an der Experimentierstation ASPHERE III durchgeführt. Die Präparation der Probe erfolgte durch die Spaltung des 1T-TiTe<sub>2</sub>-Kristalls mittels Klebebandes und anschließender Vakuumsublimation der Fe-pyppyr-Moleküle im selben UHV-System. Die verwendeten Laser haben eine Wellenlänge von 532 nm mit einer Intensität auf der Probe von 135 mW cm<sup>-2</sup> bzw. 808 nm und 750 mW cm<sup>-2</sup>. Der Strahldurchmesser der VUV-Lichtquelle mit etwa 1 mm ist dabei deutlich kleiner als die Strahldurchmesser der Laser von 5–6 mm, sodass für den gemessenen Probenbereich eine vollständige Beleuchtung mit Laserlicht gewährleistet ist.

In Abb. 7.2a ist der temperaturabhängige HS-Anteil der Molekülschicht, bestimmt anhand der Superpositionsanpassung der Referenzspektren an die Messdaten, über den vollständigen Messverlauf dargestellt. Der eingezeichnete Fehlerbereich entspricht dem Fehler der Anpassung. Dabei erfolgte zunächst die Abkühlung der Probe von Raumtemperatur auf die im Experiment minimal erreichbare Temperatur von 28 K. Bei dieser Temperatur wurde anschließend das zeitliche Verhalten bei wechselnder Laserbeleuchtung betrachtet. Abschließend erfolgte der Aufwärmvorgang bis oberhalb von  $T_{\text{LIESST}}$ . Eingeschaltete Laser sind durch eine farbliche Markierung am oberen Rand des Graphen angezeigt. Der thermische Spinübergang beim Abkühlvorgang ist im Vergleich zum gleichen Komplex als Volumenmaterial deutlich verbreitert und die Übergangstemperatur  $T_{1/2} = (143 \pm 4)$  K zudem geringer als  $T_{1/2, \text{Vol.}} = 162,7$  K [61]. Beide Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der ursprünglichen VUV-ARPES-Studie an Fe-Bpz auf Au(111) [31]. Ebenso konnte mit weiter sinkender Temperatur eine VUVIESST-Anregung bis auf einen HS-Anteil von 90 % beobachtet werden. Trotz des starken VUVIESST-Effekts kann der HS-Anteil bei eingeschaltetem grünen Laserlicht ( $t = 45\text{--}75$  min) durch den LIESST-Effekt auf ein Maximum von 95–100 % angehoben werden. Nach dem Abschalten ist wiederum eine Rückrelaxation auf das vorige Niveau zu beobachten. Bei eingeschaltetem infrarotem Laser ( $t = 96\text{--}120$  min) ist eine sofortige Verringerung des HS-Anteils auf etwa 72 % zu sehen. Bemerkenswert ist hierbei, dass dieser Zustand auch nach dem Ausschalten des Lasers weiterhin erhalten bleibt und nicht durch den VUVIESST-Effekt wieder auf etwa 90 % erhöht wird. Die Reproduzierbarkeit wurde anschließend durch nur kurzzeitige Laserbeleuchtung von je 5 s gezeigt. Auch hier ist ein abrupter Anstieg des HS-Anteils durch Beleuchtung mit grünem Laserlicht sichtbar, anschließend stellt sich wiederum das VUVIESST-Niveau ein. Eine Beleuchtung mit infrarotem Laserlicht für 5 s führt zu einem erneuten

Rückgang des HS-Anteils, wobei das erreichte Niveau ebenfalls nachfolgend nicht vom VUVIESST-Effekt beeinflusst wird.

Die vorgestellte Messung ist in Bezug auf die Übergangstemperaturen und die Auswirkungen der grünen Laserbeleuchtung in guter Übereinstimmung mit der vorhandenen Literatur, lediglich der durch den infraroten Laser induzierte Effekt ist in dieser Form nicht eindeutig. Auf den ersten Blick ist der beobachtete Effekt ähnlich zum reverse-LIESST-Effekt, also dem lichtinduzierten HS→LS-Spinübergang, der zur Diskussion hier noch etwas genauer thematisiert werden soll. Für die Verbindung  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  in kristalliner Form konnte beispielsweise ein nahezu vollständiger reverse-LIESST mit ebenfalls infrarotem Licht aus dem HS-Zustand bis zu einem



**Abbildung 7.2:** (a) Temperatur- und beleuchtungsabhängiger HS-Anteil einer Multilage Fe-Bpz auf  $1T\text{-TiTe}_2$  gemessen mittels VUV-ARPES. Der Zeitraum eines eingeschalteten Lasers der Wellenlänge 532 nm ( $135 \text{ mW cm}^{-2}$ , grün markiert) und 808 nm ( $750 \text{ mW cm}^{-2}$ , rot markiert) ist am oberen Rand des Graphen kenntlich gemacht. Die schmalen farbigen Beleuchtungsindikatoren bei Minute 140-170 entsprechen einem eingeschalteten Laser für 5 s. Die Fehler der Überlagerungsanpassung zur Bestimmung des HS-Anteils sind als grauer Bereich hinterlegt. (b) Gemessene Spektren zu den Messpunkten der thermischen LS sowie der lichtinduzierten Zustände und den Zuständen nach Abschalten des Laserlichts (unterbrochene Linien). (c) Verschiedene Spektren der Messreihe, die einem HS-Anteil von etwa 72 % entsprechen.

Niveau von  $\gamma_{\text{HS}} \approx 10\text{--}20\%$  gezeigt werden, wenn auch mit einer etwa eine Größenordnung geringeren Quanteneffizienz im Vergleich zum LIESST-Effekt [124]. Im Gegensatz dazu zeigt das System  $\text{Fe}(4\text{-me}_2\text{-Bpz})_2(\text{phen})$  in UV-/Vis-Spektroskopie-Messungen nur eine Verringerung des HS-Anteils um etwa 10 % durch infrarotes LED-Licht [125]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Systemen ist die ausgeprägte MLCT-Bande für das letztgenannte Molekül, die für  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  jedoch nicht existiert. Diese MLCT-Bande stellt einen effizienten Weg für den LIESST-Effekt dar (vgl. Abb. 2.3) und erstreckt sich über einen weiten Wellenlängenbereich bis in den infraroten Bereich. Dadurch erfolgt mit infrarotem Licht mutmaßlich simultan eine LIESST- und reverse-LIESST-Anregung, sodass nur ein unvollständiger reverse-LIESST beobachtet werden kann. Für die durchgeführte Messung an Fe-Bpz, das ebenfalls eine ausgeprägte MLCT-Bande aufweist [62], wäre eine reverse-LIESST-Anregung auf das beobachtete Niveau von 72 % durchaus plausibel.

Gegen den reverse-LIESST-Effekt spricht jedoch, dass nach dem Abschalten des Laserlichts der HS-Anteil nicht mehr durch den VUVIESST-Effekt beeinflusst wird, sondern erst durch grünes Laserlicht erneut in Richtung des HS-Zustandes bewegt wird. Die entsprechenden Spektren während bzw. nach erfolgter Laserbeleuchtung sind separat in Abb. 7.2b gezeigt. Hier ist zu sehen, dass die LS-Signatur mit wachsendem LS-Anteil ansteigt und nach dem Abschalten der Laser (unterbrochene Linie) den Niveaus entsprechen, die während der Laserbeleuchtung erreicht wurden. Insbesondere das Niveau mit infraroter Beleuchtung liegt deutlich über dem während grüner Laserbeleuchtung. Ein Vergleich verschiedener Spektren mit dem HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}} \approx 72\%$ , also dem HS-Niveau nach infraroter Beleuchtung, ist bei verschiedenen Temperaturen und Bedingungen in Abb. 7.2c gezeigt. Für alle Spektren ist eine gute Übereinstimmung der ersten beiden Signaturen sichtbar, die wiederum keine Erklärung für die Deaktivierung des SOXIESST-Effekts durch die infrarote Laserbeleuchtung liefert. Die Abweichungen im stärker gebundenen Valenzband sind auf eine Probenalterung bzw. eventuell auftretende Strahlenschäden zurückzuführen. Auch eine Erwärmung der Probe bzw. der Molekülschicht kann ausgeschlossen werden, da zum einen der Zeitraum bei ausgeschaltetem Laser von 20 min für die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts des verwendeten Manipulators ausreichend ist und zum anderen auch kurze Beleuchtung für 5 s den gleichen Effekt auslöst.

Basierend auf den bisherigen Daten lässt sich daher zusammenfassen, dass der infrarote Laser in der molekularen Schicht eine Reduzierung des HS-Anteils um etwa 20 %, die dem reverse-LIESST-Effekt ähnlich ist, hervorruft und eine anhaltende Unterdrückung des VUVIESST-Effekts erzeugt. Letzteres ist möglicherweise auf einen nicht näher bekannten Zwischenzustand zurückzuführen, in den das Molekül angeregt werden kann. Weitere Messungen, wie zum Beispiel ein Aufwärmvorgang aus dem Zwischenzustand oder eine Variation der Intensität des infraroten Laserlichts, könnten in diesem Zusammenhang hilfreich sein. Ungewöhnliche Anregungswege sind dabei nicht ausgeschlossen. In einer kürzlich erschienenen Studie wurde über eine Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm ( $I = 20 \text{ mW cm}^{-2}$ ) berichtet, die sich in  $\text{Fe}[(3,5\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Pz})_3\text{BH}]_2$  als Feststoff als LIESST-Effekt äußert, während mit der selben Wellenlänge für die gleiche Verbindung in Kontakt zur Cu(111)- oder Au(111)-Oberfläche ein reverse-LIESST ähnlicher Effekt induziert wird [126].

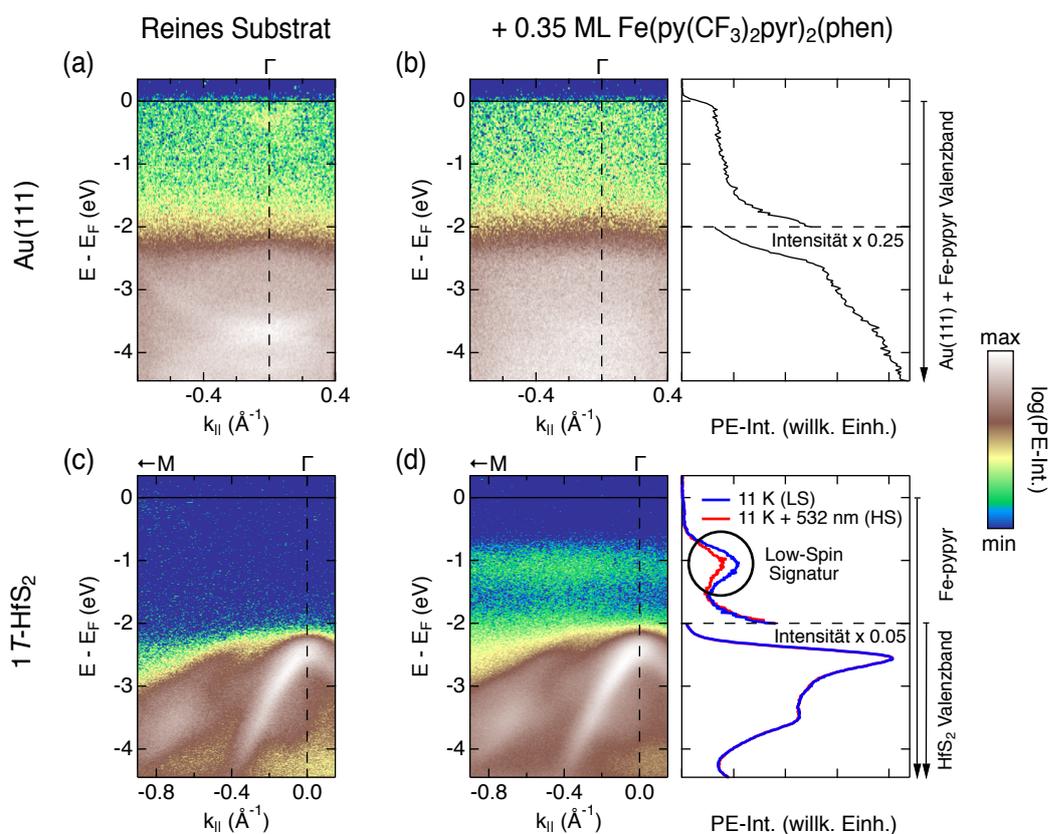
### 7.3 Methodische Optimierung zur Untersuchung von Submonolagen

In den vorigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass VUV-ARPES für die quantitative Untersuchung der drei Verbindungen Fe-Bpz, Fe-pypyr und Fe-Bpzpypz in Multilagen auf Oberflächen geeignet ist, um insbesondere die thermischen und lichtinduzierten Spinübergänge in den Verbindungen anhand der LS-Signatur zu verfolgen. Damit bietet die Methode im Vergleich zur z.B. UV-/Vis-Spektroskopie jedoch lediglich den Vorteil, dass die Probe im UV- und sichtbaren Spektralbereich nicht transparent sein muss und Molekülschichten von wenigen molekularen Lagen im Vergleich zu mehreren 10–100 nm gemessen werden können. Die hohe Oberflächensensitivität der Methode bietet jedoch das Potential, auch Molekülspezies in Bedeckungen unterhalb einer Monolage auf Oberflächen zu untersuchen und somit neben eigenständigen Studien an Molekülen in direktem Kontakt zu Oberflächen auch komplementäre Messungen für STM- und NEXAFS-Studien zu liefern. Im Vergleich zu NEXAFS-Messungen fehlt hier jedoch die Elementselektivität.

#### 7.3.1 LS-Signatur einer SCO-Submonolage im Valenzband

Das Problem der fehlenden Elementselektivität bei VUV-ARPES-Untersuchungen an ultradünnen SCO-Schichten wurde in der vorliegenden Arbeit durch eine geeignete Wahl des Substrates umgangen. Wie in Abb. 7.3a zu sehen, besitzen metallische Substrate, wie z.B. die Au(111)-Oberfläche, ein vollständig gefülltes Valenzband mit einer hohen Zustandsdichte der Elektronen im Bereich der erwarteten LS-Signatur der SCO-Verbindungen von 0,5–2,5 eV. Nach dem Aufbringen von 0,35 ML Fe-pypyr (Fig. 7.3b), überdeckt das starke Untergrundsignal des Substrats die Signaturen der Molekülschicht, sodass im winkelintegrierten Spektrum (Fig. 7.3b rechts) keine LS-Signatur zu erkennen ist. Um dies zu umgehen, wurden Substrate aus der Familie der ÜMDC-Kristalle in Betracht gezogen. Zum einen ist aufgrund des Schichtaufbaus der Kristalle eine geringe Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung zu erwarten, zum anderen konnte im vorigen Kapitel 6 gezeigt werden, dass für SCO-Verbindungen in direktem Kontakt zu  $1T$ -HfS<sub>2</sub> sowie  $2H$ -WSe<sub>2</sub> effiziente Spinübergänge beobachtet werden können. Aus der Vielzahl von ÜMDCs mit unterschiedlichsten elektronischen Eigenschaften wurde das halbleitende Substrat  $1T$ -HfS<sub>2</sub> gewählt, das eine Bandlücke im Bereich der erwarteten LS-Signatur aufweist. Somit sollte die LS-Signatur separiert vom Signal der elektronischen Struktur des Substrates sichtbar sein.

In Abb. 7.3c ist ein gemessenes Valenzbandspektrum von  $1T$ -HfS<sub>2</sub> dargestellt. Gut zu erkennen ist die Bandlücke mit einer Größe von über 2 eV und die stark dispersiven Bänder entlang der Hochsymmetrierichtung  $\bar{\Gamma}M$ . In Abb. 7.3d ist das gleiche Valenzbandspektrum nach der Vakuumsublimation von 0,35 ML Fe-pypyr auf die Oberfläche des Kristalls zu sehen. Die Valenzbandstruktur des Substrates ist etwas diffuser geworden, aber weiterhin gut zu erkennen. Zusätzlich ist ein nicht-dispersives Band bei –1,1 eV in der vorherigen Bandlücke des Substrates sichtbar. Rechtsseitig der Teilabbildung sind zwei über die Austrittswinkel integrierte Spektren bei 11 K mit und ohne Beleuchtung durch einen Laser mit 532 nm Wellenlänge gezeigt. Für die untersuchte Submonolage Fe-pypyr in Kontakt zur  $1T$ -HfS<sub>2</sub>-Oberfläche ist eine deutliche Verringerung der Intensität der Signatur bei –1,1 eV unter anhaltender grüner



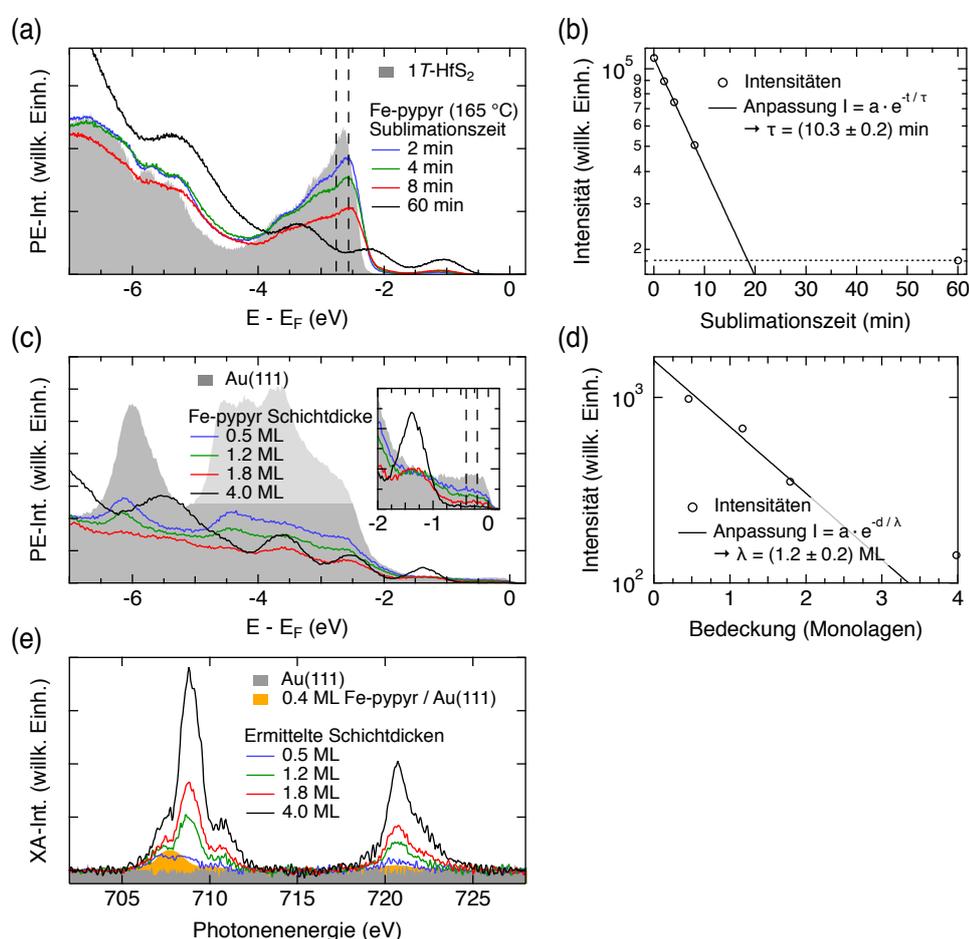
**Abbildung 7.3:** VUV-ARPES-Messungen ( $h\nu = 21,22$  eV, Raumtemperatur) des Valenzbandes eines reinen (a) Au(111)- und (c) 1T-HfS<sub>2</sub>-Substrates sowie jeweils (b) bzw. (d) mit einer etwa 0,35 ML Fe-pyppy-Molekülschicht auf der Oberfläche. Zu beachten ist hier die logarithmische Farbskala. Rechts ist die integrierte Intensität in Abhängigkeit der Energie für (b) das nebenstehende 2D-Spektrum und (d) für die 2D-Spektren bei tiefen Temperaturen mit und ohne Laserbeleuchtung zu sehen. Die Intensitäten der integrierten Spektren sind im Bereich bis  $-2$  eV verschieden skaliert.

Laserbeleuchtung zu sehen. Dies lässt sich als Anregung durch den LIESST-Effekt in den HS-Zustand interpretieren, sodass das nicht-dispersive Band bei  $-1,1$  eV als LS-Signatur der Submonolage Fe-pyppy identifiziert werden kann.

### 7.3.2 Bestimmung der Schichtdicke

Die Abschätzung der untersuchten Schichtdicke erfolgt bei den VUV-ARPES-Messungen über die Abschwächung der Intensität des Substrates in Abhängigkeit der molekularen Schichtdicke. Zur Illustration ist in Abb. 7.4a zunächst eine Serie winkelintegrierter Valenzbandspektren dargestellt, beginnend beim reinen 1T-HfS<sub>2</sub>-Substrat und mit steigender Fe-pyppy Sublimationszeit, die wiederum proportional zur aufgebrauchten Molekülmenge ist. Zur Auswertung wurde ein Bereich im Valenzbandspektrum gewählt, der eine hohe Intensität des Substrates und eine geringe Intensität der Moleküle aufweist. Für Fe-pyppy auf 1T-HfS<sub>2</sub> eignet sich dazu ein Bereich um die Bindungsenergie ( $2,66 \pm 0,10$ ) eV. In der Sublimationsserie ist zu erkennen, dass

dort die Intensität mit steigender Bedeckung sinkt und nach 60 min Sublimationszeit ein lokales Minimum des Molekülspektrums ohne Signaturen des Substrates sichtbar ist. Die Abschwächung der Intensität erfolgt dabei anhand der IMFP der Elektronen in der molekularen Schicht nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Dies lässt sich in Abb. 7.4b nachvollziehen, dort ist die gemittelte Intensität im betrachteten Bereich ( $E_B = (2,66 \pm 0,10)$  eV) in logarithmischer Darstellung gegen die Sublimationszeit aufgetragen. Zusätzlich wurde eine Anpassung der Form  $I(t) = a \cdot e^{-t/\tau}$  durchgeführt, wobei nur die Werte bis 8 min berücksichtigt wurden, da bei geringer Bedeckung näherungsweise der ansteigende Anteil der Intensität der Molekülsignaturen vernachlässigt werden kann. Die Anpassung liefert einen Wert von  $\tau = (10,3 \pm 0,2)$  min, nach dieser Sublimationszeit entspricht die Schichtdicke per Definition der IMFP der Molekülschicht. Dieser Wert kann mit dem Wert einer QMB, die eine zur Sublimationsrate



**Abbildung 7.4:** Illustration zur Bestimmung der Schichtdicke der aufgetragenen SCO-Verbindung. Winkelintegrierte Valenzbandspektren einer reinen (a)  $1T\text{-HfS}_2$  und (c)  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche vor und nach der Bedeckung mit Fe-pypry. (b,d) Mittlere Intensität im Bereich der Bindungsenergie  $(2,66 \pm 0,10)$  eV bzw.  $(0,3 \pm 0,1)$  eV in logarithmischer Darstellung gegen die Sublimationszeit bzw. Schichtdicke. (e) Komplementäre NEXAFS-Messungen der in (c) gezeigten Spektren zur Schichtdickenbestimmung über die Referenzmessung von 0,4 ML Fe-pypry auf  $\text{Au}(111)$  aus Kapitel 6.

proportionale Frequenzänderungsrate liefert, korreliert werden, um vergleichbare Bedeckungen bei mehreren Sublimationsvorgängen anhand des QMB-Signals zu erreichen. Das Ergebnis eines Sublimationsvorgangs kann wiederum relativ zu vorigen Präparationen über die Abschwächung der Substratintensität verifiziert werden.

Für die Quantifizierung der Schichtdicke wird somit die IMFP der molekularen Schicht benötigt. Diese ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, die für die angegebene Bindungsenergie von 2,66 eV  $E_{\text{kin}} = 14 \text{ eV}$  entspricht. Nach der sog. universellen Kurve (vgl. Abb. 3.1) liegt die IMFP bei dieser kinetischen Energie in der Größenordnung von 1–3 nm. Das explizite Berechnen der IMFP für Fe-pyppyr ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da etablierte Modelle zur Berechnung sowie Datenbanken von organischen und anorganischen Verbindungen nur für  $E_{\text{kin}} > 50 \text{ eV}$  verlässlich vorhanden sind [127]. Zusätzlich ist die Schichtdicke für Fe-pyppyr von etwa 10–13 Å nur anhand von geometrischen Modellierungen und nicht über eine Kristallstrukturmessung bekannt.

Um dennoch quantitative Aussagen zur molekularen Bedeckung treffen zu können, wurden an identischen Molekülfilmen im selben Vakuumsystem bedeckungsabhängige Vergleichsmessungen mittels NEXAFS und VUV-ARPES auf einer Au(111)-Oberfläche durchgeführt. Somit konnte ein Zusammenhang zur mittels STM-Messungen kalibrierten NEXAFS-Referenzmessung von  $(0,4 \pm 0,2) \text{ ML}$  Fe-pyppyr auf Au(111) (siehe Kapitel 6) hergestellt werden. Bei den in Abb. 7.4c dargestellten VUV-ARPES-Messungen wurde nun die bedeckungsabhängige Intensität bei einer Bindungsenergie von 0,3 eV betrachtet, da nahe der Fermikante keine Intensität der Molekülschicht erwartet wird. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte anhand der zugehörigen NEXAFS-Spektren aus Abb. 7.4e. Hierzu wurde jeweils die integrierte Intensität über die Fe- $L_{2,3}$ -Kante als relatives Maß für die Bedeckung verwendet und auf die kalibrierte Schichtdicke von  $(0,4 \pm 0,2) \text{ ML}$ , die an der Experimentierstation X-Treme (Swiss Light Source, CH) aufgenommen wurde, normiert. Als Näherung wurde dabei angenommen, dass das XA-Signal ( $I_{\text{Probe}}/I_0$  mit subtrahiertem Untergrund) für beide Messungen an unterschiedlichen Strahlrohren vergleichbar ist. Die Anpassung einer Exponentialfunktion an die in Abb. 7.4d gezeigte Intensität in Abhängigkeit der ermittelten Schichtdicke liefert eine IMFP von  $\lambda_{\text{IMFP}} = (1,2 \pm 0,6) \text{ ML}$ . Als Fehler wurde hier der Fehler der Referenzmessung angenommen. Für die Sublimationsrate, die in Abb. 7.4a bzw. b betrachtet wurde, bedeutet dies, dass nach 8,5 min die Oberfläche mit einer molekularen Lage Fe-pyppyr bedeckt ist. Über die Betrachtung der Intensitätsverringerung des Substratsignals nach dem Aufbringen einer SCO-Verbindung kann somit die Dicke der aufgetragenen Schicht absolut bewertet werden, solange die IMFP der Verbindung oder eine Referenz bekannt ist.

Die Informationstiefe, aus der 95 % der gemessenen Elektronen stammen, entspricht etwa der dreifachen IMFP (99 % der Elektronen:  $4,6 \times \text{IMFP}$ ) [76]. Das bedeutet in Zusammenhang mit der ermittelten IMFP, dass bei einer VUV-ARPES-Messung an einer Multilage Fe-pyppyr lediglich die obersten  $(3,6 \pm 1,2) \text{ ML}$  nennenswert zum gemessenen Photoemissionsspektrum beitragen.

### 7.3.3 Analyse des HS-Anteils

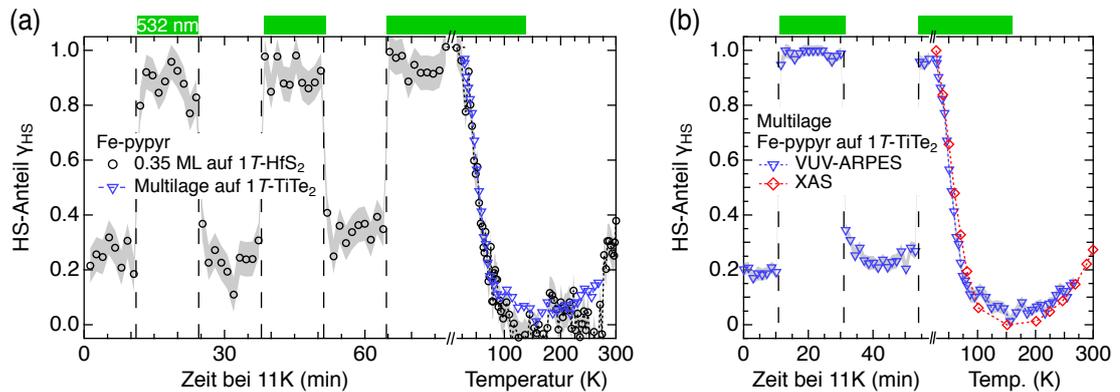
Zur Auswertung der VUV-ARPES-Spektren von Submonolagen ist die für Multilagen verwendete Superpositionsanpassung von Referenzspektren nicht geeignet, da das Signal der Moleküle lediglich in der LS-Signatur innerhalb der Bandlücke, nicht aber im restlichen Valenzbandspektrum nennenswert sichtbar ist. Bei der Anpassung ausschließlich an die LS-Signatur kann eine Intensitätsvariation der VUV-Lichtquelle in der Anpassung auch als Variation der Intensität der LS-Signatur und somit des HS-Anteils interpretiert werden. Als Alternative für Submonolagen wurde die integrierte Intensität in einem Energiefenster von 600 meV um das Maximum der LS-Signatur als  $I_{\text{Fe-pypr}}$ , die Intensität im Bereich  $-2$  bis  $-4,5$  eV als  $I_{\text{HfS}_2}$  gewählt und die LS-Intensität als

$$I(T) = I_{\text{Fe-pypr}}/I_{\text{HfS}_2} \quad (7.2)$$

definiert. Durch die Normierung auf die Substratintensität werden somit Variationen der Intensität der VUV-Lichtquelle kompensiert. Der HS-Anteil der Moleküle lässt sich dann über

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \frac{I_{\text{LS}} - I(T)}{I_{\text{LS}} - I_{\text{HS}}} \quad (7.3)$$

mit  $I_{\text{LS}} = I_{\text{max.}}$  und  $I_{\text{HS}} = I_{\text{min.}}$ , den Spektren mit maximaler bzw. minimaler Intensität der LS-Signatur, auswerten. Zu beachten ist hier, dass für einen quantitativen Vergleich unterschiedlicher Fe-pypr-Schichten je Probe die Messung der HS- und LS-Zustände unter den gleichen thermischen sowie beleuchtungsabhängigen Bedingungen notwendig ist, da sich  $I_{\text{LS}}$  und  $I_{\text{HS}}$  auf die Intensitäten einer zusammenhängenden Messung an einer Probe beziehen.



**Abbildung 7.5:** Vergleich zwischen verschiedenen Auswertungs- und Messmethoden: (a) Ergebnis einer VUV-ARPES-Messung an Fe-pypr in einer Submonolage auf 1T-HfS<sub>2</sub>, analysiert über die reine Betrachtung von Intensitäten, im Vergleich zu einer Multilage auf 1T-TiTe<sub>2</sub>, analysiert mittels einer Überlagerungsanpassung von Referenzspektren. Der Fehlerbereich von  $\pm 7\%$  wurde aus den Variationen des HS-Anteils bei erwartetem stationären Zustand ermittelt und ist grau hinterlegt. (b) Ergebnis von NEXAFS- sowie VUV-ARPES-Untersuchungen einer identisch präparierten und an der selben Experimentierstation gemessenen Multilage Fe-pypr auf 1T-TiTe<sub>2</sub>. Die Beleuchtung mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm ist am oberen Rand der Graphen farblich markiert.

Zum direkten Vergleich der Analysemethoden ist in Abb. 7.5a zunächst das Ergebnis einer Messung von 0,35 ML Fe-pypyr auf 1T-HfS<sub>2</sub> gezeigt, die mittels Gl. 7.3 analysiert wurde. Die Messung wurde an der R4000-Experimentierstation im Labor der AG Roßnagel durchgeführt. Der eingezeichnete Fehlerbereich (grau hinterlegt) entspricht dabei  $\pm 7\%$  und basiert auf den beobachteten Variationen des HS-Anteils bei erwartetem stationären Zustand. Zusätzlich ist der thermische Übergang einer Multilage ( $\sim 40$  ML) der gleichen Verbindung auf 1T-TiTe<sub>2</sub>, analysiert mittels einer Superpositionsanpassung von Referenzspektren, dargestellt. Die thermischen Übergänge beider Proben mit unterschiedlichen Analysemethoden weisen eine gute quantitative Übereinstimmung auf. Die abrupten Schwankungen im Verlauf des HS-Anteils der Submonolage bei 150 K und 260 K resultieren aus einer starken thermischen Drift des verwendeten Kryostaten. Während des Aufwärmvorgangs musste daher die Probenposition mehrfach korrigiert werden, dies führte zu den sichtbaren Abweichungen des HS-Anteils. Durch Beleuchtung der Submonolage mit grünem Laserlicht kann zudem eine LIESST-Anregung der Moleküle auf ein HS-Niveau von 80–100 % erzielt werden. Nach dem Abschalten des Lasers erfolgt eine schnelle ( $\lesssim 1$  min) Relaxation der Moleküle auf  $\gamma_{\text{HS}} = 20\text{--}30\%$ . Vergleichbare Niveaus sind auch für die Multilage während und nach Beleuchtung mit grünem Laserlicht in Teilabb. b zu sehen. Anhand der guten quantitativen Übereinstimmungen ist zu erkennen, dass zum einen das verwendete Substrat 1T-HfS<sub>2</sub> einen sehr geringen Einfluss auf das Verhalten der SCO-Verbindungen in Kontakt zur Oberfläche ausübt, zum anderen sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethoden konsistent.

Zur Vervollständigung sollen nun noch die Ergebnisse der VUV-ARPES-Messungen mit einer weiteren Methode auf Konsistenz geprüft werden. Dafür ist in Abb. 7.5b zum einen die zuvor bereits betrachtete VUV-ARPES-Messung der Multilage Fe-pypyr auf 1T-TiTe<sub>2</sub> gezeigt und zum anderen die NEXAFS-Messung an einer identisch präparierten Probe (Daten aus Kapitel 5). Beide Messungen wurden an der Experimentierstation ASPHERE III durchgeführt. Die thermischen Übergänge der Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung und somit eine konsistente Ermittlung des HS-Anteils für beide Messmethoden.

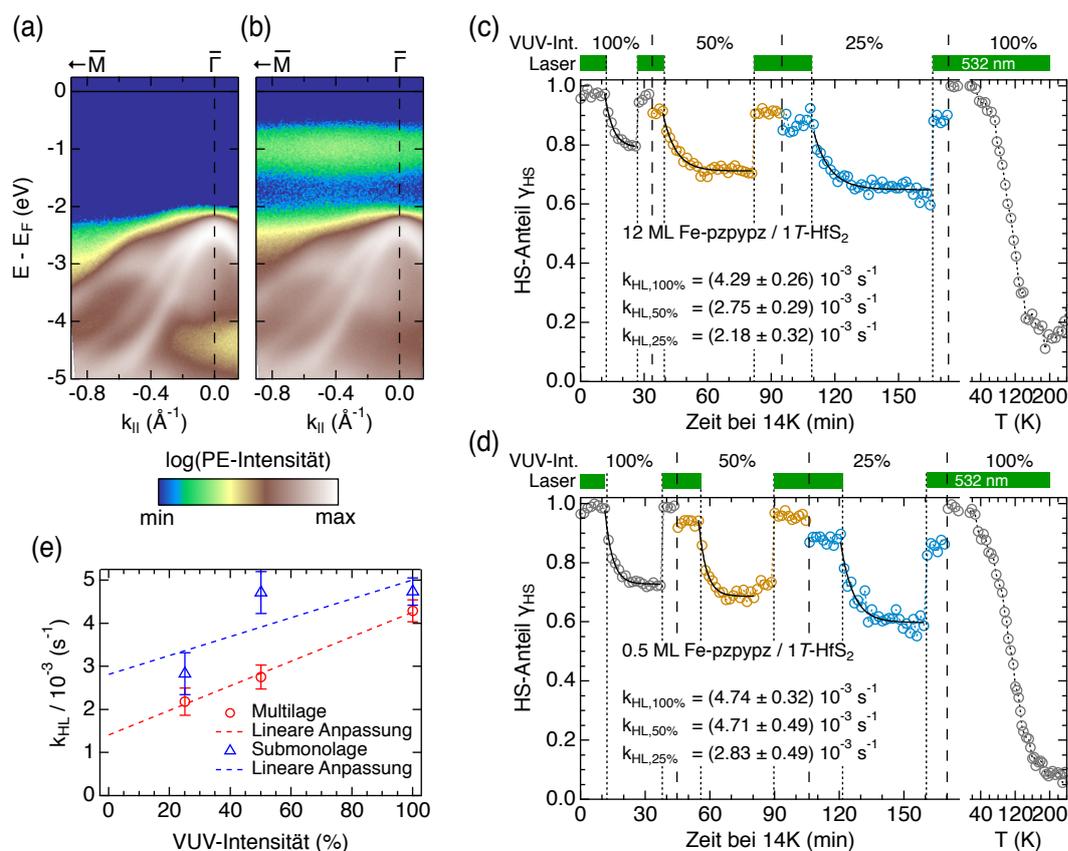
Es ist also festzuhalten, dass durch eine geeignete Wahl des Substrates quantitative Messungen mittels VUV-ARPES an Submonolagen einer SCO-Verbindung durchführbar sind. Im Vergleich zu NEXAFS-Messungen besteht damit die Möglichkeit, neue Komplexe schneller und kostengünstiger, da Messzeitanträge sowie Dienstreisen entfallen, zu charakterisieren und auf ihre Eignung für Anwendungen in bauteilähnlicher Umgebung hin zu prüfen. Dabei kommen alle Substrate mit einer Bandlücke im Bereich der LS-Signatur in Betracht. Durch die Verwendung von ARPES, also winkelauflösender Spektroskopie, besteht zudem die Möglichkeit, auch ein halbmolekulares Substrat wie HOPG zu nutzen, das zwar keine indirekte, aber am Hochsymmetriepunkt  $\Gamma$  eine projizierte Bandlücke aufweist [128], in der die LS-Signatur isoliert betrachtet werden kann. Dies ist insbesondere von Interesse, da sich HOPG zu einer Referenzoberfläche für die Untersuchung von SCO-Verbindungen in direktem Kontakt zu Oberflächen entwickelt hat.

## 7.4 Induzierte Spinübergänge der VUV-Lichtquelle

In den bisher vorgestellten VUV-ARPES-Messungen wurde bereits mehrfach qualitativ auf den VUVIESST-Effekt hingewiesen, der, analog zum SOXIESST-Effekt bei NEXAFS-Messungen, intrinsisch mit dieser Messmethode verbunden ist und für eine LS→HS-Anregung durch das VUV-Licht sorgt. Dabei konnte für Fe-Bpz eine nahezu vollständige Anregung durch den VUVIESST-Effekt in den HS-Zustand beobachtet werden, während für Fe-pypyr, unabhängig von der Schichtdicke, bei noch tieferen Temperaturen nur eine Anregung bis  $\gamma_{\text{HS}} = 20\text{--}30\%$  zu sehen war. Zusätzlich relaxierten die Fe-pypyr-Moleküle aus dem vollständigen HS-Zustand nach dem Abschalten des Laserlichts auf einer Zeitskala unter 1 min zurück in das VUVIESST-Niveau. Im Vergleich dazu war bei NEXAFS-Messungen am gleichen System eine Relaxation auf ein Niveau von 80–90 % (vgl. Abb. 5.4) zu beobachten. Um eine Erklärung für diese Beobachtungen anhand der beteiligten Mechanismen, also dem VUVIESST-Effekt, der natürlichen Relaxation und der lichtinduzierten Anregung, finden zu können, wurde eine weitere VUV-ARPES-Untersuchung an einem dritten Fe(II)-SCO-Komplex, namentlich Fe-Bpzpypz, durchgeführt. Diese Verbindung weist eine langsamere Relaxationsdynamik auf, die mit der zeitlichen Auflösung der VUV-ARPES-Messungen von ca. 1 min pro Datenpunkt erfassbar ist.

Zum Vergleich der Auswirkungen des VUV-Lichtes auf verschiedene Schichtdicken wurde Fe-Bpzpypz in einer Multilage und Submonolage jeweils auf 1T-HfS<sub>2</sub> aufgebracht. Die Schichtdicke der Submonolage wurde, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, unter Annahme der gleichen IMFP wie für Fe-pypyr zu 0,5 ML bestimmt. Für die Multilage wurde, unter Berücksichtigung der Sublimationszeit und der mittels QMB bestimmten Sublimationsrate, eine 24-fach größere Schichtdicke im Vergleich zur Submonolage ermittelt. Bei Annahme eines linearen Wachstums entspricht dies 12 ML Fe-pypyr für die Multilagenprobe. In Abb. 7.6a und b ist gut zu sehen, dass auch für Fe-Bpzpypz die nicht-dispersive LS-Signatur der Submonolage genau in der Bandlücke des 1T-HfS<sub>2</sub>-Substrates liegt. Bemerkenswert ist hierbei, dass das Maximum der LS-Signatur bei einer Bindungsenergie von 1 eV sichtbar ist, während in der Multilage eine Verschiebung der Position um 1,4 eV zu stärkerer Bindungsenergie zu beobachten ist (vgl. Abb. 7.1c). Vermutlich tragen Aufladungseffekte innerhalb der molekularen Multilage zu dieser energetischen Verschiebung bei.

Die jeweils ausgewerteten HS-Anteile beider Proben sind in Abb. 7.6c und d zeitabhängig, bei der experimentell minimalen erreichbaren Temperatur von 14 K, und temperaturabhängig, während des Aufwärmvorganges, dargestellt. Während des zeitabhängigen Messverlaufs wurden die Proben mit grünem Laserlicht ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ,  $I = 135\text{ mW cm}^{-2}$ ) beleuchtet und das Relaxationsverhalten nach dem Abschalten des Laserlichts untersucht. Die Relaxation wurde dabei für unterschiedliche Intensitäten der VUV-Lichtquelle von 100 %, 50 % und 25 % beobachtet. Die Reduktion der Intensität erfolgte über die geringfügige Verstellung des Monochromatorwinkels, da die Energieauflösung durch die intrinsische Linienbreite der He-I $\alpha$ -Spektrallinie vorgegeben ist und der Monochromator lediglich zur Selektion einer Spektrallinie benötigt wird. Neben der Energieauflösung bleibt demnach auch die Photonenenergie für die gesamte Messung konstant. Dennoch ist bei gleicher Temperatur und anhaltender Laserbeleuchtung bei einer Änderung der VUV-Intensität (Zeitpunkte: 33 min, 95 min,



**Abbildung 7.6:** Valenzband-Photoemissionsspektren der 1T-HfS<sub>2</sub>-Oberfläche (a) vor und (b) nach dem Aufbringen von 0,5 ML Fe-Bpzpyz. (c,d) Ausgewerteter HS-Anteil im direkten Vergleich für eine Multilage bzw. Submonolage Fe-Bpzpyz auf 1T-HfS<sub>2</sub> bei variabler Intensität der verwendeten VUV-Lichtquelle und wechselnder Laserbeleuchtung ( $\lambda = 532$  nm). Am oberen Rand der Graphen ist jeweils die verwendete VUV-Intensität sowie eingeschaltetes Laserlicht kenntlich gemacht. Die über eine Anpassung einer Exponentialfunktion ermittelten Relaxationsraten  $k_{\text{HL}}$  sind jeweils angegeben und in (e) graphisch dargestellt.

175 min) ein Versatz im HS-Anteil zu sehen. Vermutlich resultiert dieser Versatz aus einer Verschiebung des VUV-Lichtflecks auf der Probe, die möglicherweise mit der Verstellung des Monochromators einhergeht. Bei der Analyse wurden daher nur die Relaxationszeiten und nicht die absoluten HS-Niveaus betrachtet.

Für Fe-Bpzpyz ist genau wie für Fe-Bpz und Fe-pypr bei Beleuchtung mit intensivem grünem Laserlicht eine effiziente Anregung der Moleküle in den HS-Zustand zu beobachten. Nach dem Abschalten erfolgt eine vergleichsweise langsame Relaxation, die auch mit den diskreten Zeitabständen der Spektren von 96 s gut sichtbar ist. Zur quantitativen Betrachtung wurden exponentielle Zerfallskurven, entsprechend einer Übergangsrate  $k_{\text{HL}}$ , angenommen und an die gemessenen Relaxationskurven angepasst. Die erhaltenen Relaxationsraten sind in der Abbildung aufgeführt und liegen im Bereich von  $(2,2-4,8) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Zur Übersicht sind die Raten in Abhängigkeit der VUV-Intensität in Abb. 7.6e nochmals separat dargestellt. Bei gleicher VUV-Intensität sind die Raten für die Submonolage geringfügig höher als für die Multilage. Auffällig

ist insbesondere, dass für beide Proben mit steigender Intensität der VUV-Lichtquelle auch die Relaxationsraten ansteigen.

Die natürliche Übergangsrate aus dem HS- zurück in den LS-Zustand sollte allgemein jedoch nur abhängig von der Temperatur und dem Umgebungsdruck (siehe Kapitel 2.2.1) sein und nicht von Lichteinstrahlung beliebiger Wellenlänge. Für eine rein natürliche Relaxation des HS-Anteils wäre also keine Abhängigkeit von der VUV-Lichtintensität zu erwarten. Daher ist davon auszugehen, dass neben dem VUVIESST- auch ein reverse-VUVIESST-Effekt existiert, der in diesem Fall für die HS→LS-Relaxation mitverantwortlich ist. Nach dem Abschalten des Laserlichts gibt es demnach mindestens drei Mechanismen, die den HS-Anteil der Proben verändern:

- Den VUVIESST-Effekt, der für eine intensitätsabhängige LS→HS-Anregung mit der Rate  $k_{\text{LH}}^{\text{VUV}}(I_{\text{VUV}})$  sorgt,
- die natürliche HS→LS-Relaxation mit der temperatur- und umgebungsdruckabhängigen Rate  $k_{\text{HL}}^{\text{nat.}}(T, p)$  und
- den reverse-VUVIESST-Effekt, der ebenfalls für eine HS→LS-Relaxation mit der Rate  $k_{\text{HL}}^{\text{VUV}}(I_{\text{VUV}})$  sorgt, im Gegensatz zur natürlichen Relaxation jedoch in Abhängigkeit der VUV-Lichtintensität.

Die Differenzialgleichung für den HS-Anteil unter Vernachlässigung kooperativer Effekte lautet somit

$$\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = -\gamma_{\text{HS}} \cdot k_{\text{HL}}^{\text{nat.}} - \gamma_{\text{HS}} \cdot k_{\text{HL}}^{\text{VUV}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \cdot k_{\text{LH}}^{\text{VUV}}. \quad (7.4)$$

Aufgrund der für die Anzahl der Parameter zu groben zeitlichen Abtastung der VUV-ARPES-Messung mit 96 s lieferte eine Anpassung dieser Ratengleichung an die Daten keine belastbaren Ergebnisse. Durch die Betrachtung des Ordinatenabschnitts in Abb. 7.6e lässt sich die natürliche Relaxationsrate jedoch zu etwa  $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für die Multilage bzw.  $(2,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für die Submonolage bestimmen.

Davon ausgehend, dass die Anregung über das VUV-Licht für beide Schichtdicken vergleichbar ist, sollte sich die höhere natürliche Relaxationsrate der Submonolage auch in einem niedrigeren HS-Anteil im stationären Zustand  $d\gamma_{\text{HS}}/dt = 0$  äußern. Für die volle VUV-Lichtintensität ist dies anhand der stationären HS-Niveaus der Anpassungen von  $(79,1 \pm 0,3) \%$  in der Multi- und  $(72,8 \pm 0,3) \%$  in der Submonolage zu sehen. Mögliche Ursachen für die schnellere Relaxation können in Wechselwirkungen mit der 1T-HfS<sub>2</sub>-Oberfläche für die Submonolage oder kooperativen Effekte in der Multilage begründet sein. Würde in weiteren Messungen für verschiedene Submonolagenbedeckungen Fe-pypyr, z.B. 0,2 ML, 0,4 ML, 0,6 ML, eine stetig geringere Relaxationsrate mit steigender Bedeckung gemessen, so würde dies für kooperative Effekte sprechen. Bei einer gleichbleibenden natürlichen Relaxationsrate für verschiedene Submonolagenbedeckungen ist eine Veränderung der Relaxationsrate durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche wahrscheinlich.

Analog zum hier betrachteten VUVIESST- und reverse-VUVIESST-Effekt kann auch zum SOXIESST- ein reverse-SOXIESST-Effekt beobachtet werden [58]. Der reverse-SOXIESST ist dabei ebenfalls abhängig von der Intensität des Weichröntgenlichts, genauso wie das sich einstellende stationäre Niveau. Durch einen Vergleich der Wirkungsquerschnitte zwischen LIESST- und SOXIESST-Effekt sowie eine Auswertung

des SOXIESST-Effekts bei unterschiedlichen Photonenenergien wurde eine direkte optische Anregung durch das Weichröntgenlicht allerdings ausgeschlossen [58]. Stattdessen wurde eine zum ELIESST-Effekt ähnliche Anregung der Moleküle durch Wechselwirkungen mit Sekundärelektronen favorisiert. Die Beobachtungen in dieser Studie deuten zudem darauf hin, dass eine direkte optische Anregung mit vielfach geringerem Wirkungsquerschnitt geschieht und zu einer irreversiblen Veränderung der Molekülstruktur in Form von Strahlenschäden führt. Da die Energie des VUV-Lichts mit 21,22 eV ebenfalls deutlich über den typischen optischen Anregungsenergien im sichtbaren und infraroten Spektralbereich für SCO-Verbindungen von 1–3 eV liegt, ist anzunehmen, dass sowohl VUVIESST- als auch reverse-VUVIESST-Effekt durch Sekundärelektronen induziert werden.

## 7.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zeigen, wie VUV-ARPES-Messungen an Fe(II)-SCO-Verbindungen als flexible Alternative bzw. Ergänzung zu NEXAFS-Untersuchungen und als komplementäre Methode zu STM-Messungen verwendet werden können. Bisher gab es zu dieser Methode nur eine semi-quantitative Studie an der SCO-Verbindung Fe-Bpz [31]. In dieser Arbeit wurde zunächst gezeigt, dass auch für weitere Fe(II)-SCO-Moleküle (Fe-pypyr und Fe-Bpzpypz) eine LS-Signatur im Valenzband sichtbar ist. Quantitativ wurde der HS-Anteil der Moleküle über eine Überlagerungsanpassung der Spektren mit maximalem HS- und LS-Anteil ermittelt und die Übereinstimmung mit der Ausgangsstudie anhand einer identisch präparierten Multilage Fe-Bpz auf Au(111) gezeigt. Zusätzlich konnte an dieser Probe bei Beleuchtung mit infrarotem Laserlicht ein zum reverse-LIESST ähnlicher Effekt beobachtet werden, der für eine Verringerung des HS-Anteils um 20 % sorgt.

Als methodische Optimierung wurde anschließend demonstriert, dass mittels VUV-ARPES auch der Spinzustand von SCO-Molekülen in einer Submonolage auf Oberflächen analysiert werden kann. Gezeigt wurde dies anhand der Verwendung eines halbleitenden Substrates, bei dem die LS-Signatur in der Bandlücke des Substrates liegt. Der so ermittelte temperatur- und lichteinstrahlungsabhängige HS-Anteil von 0,35 ML Fe-pypyr auf 1T-HfS<sub>2</sub> ist in guter quantitativer Übereinstimmung mit einer Vergleichsprobe, bestehend aus einer Multilage Fe-pypyr auf 1T-TiTe<sub>2</sub>, sowohl gemessen mittels VUV-ARPES als auch mittels NEXAFS. Zudem kann aus den ARPES-Spektren die Schichtdicke relativ zu einer Referenzprobe oder absolut über eine bekannte IMFP bestimmt werden.

Abschließend wurde auch für Fe-Bpzpypz gezeigt, dass Messungen einer Submonolage der Verbindung auf 1T-HfS<sub>2</sub> möglich sind. Anhand der Relaxationsdynamik nach erfolgter LIESST-Anregung konnte für diese Submonolage und die gleiche Verbindung als Multilage gezeigt werden, dass zusätzlich zum VUVIESST-Effekt auch ein reverse-VUVIESST-Effekt existiert. Analog zum SOXIESST- und reverse-SOXIESST-Effekt ist zu vermuten, dass beide Effekte durch Sekundärelektronen verursacht werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass für die Verbindung in direktem Kontakt zur Oberfläche eine natürliche Relaxationsrate von  $k_{\text{HL}} = (2,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  vorliegt, die im Vergleich zur Multilage um etwa den Faktor 2 größer ist.

Basierend auf diesen Arbeiten ist davon auszugehen, dass auch andere, wenn nicht sogar alle vakuumdeponierbaren Fe(II)-SCO-Verbindungen mittels VUV-ARPES untersucht werden können, da sich ein Spinübergang zwangsweise auf die höchstbesetzten molekularen Orbitale auswirkt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die SCO-Eigenschaften neuer Komplexe mit flexibel zugänglicher Labormesszeit in bauteilähnlicher Umgebung, also z. B. in Kontakt zu Oberflächen, zu untersuchen. Neben  $1T\text{-HfS}_2$  als halbleitendem Substrat sollte es mittels VUV-ARPES zudem möglich sein, auch Submonolagen auf dem halbmetallischen Substrat HOPG zu untersuchen. Hier ist zu erwarten, dass die LS-Signatur innerhalb einer projizierten Bandlücke am Hochsymmetriepunkt Gamma liegt und damit getrennt von elektronischen Zuständen des Substrats analysierbar wäre. Dies ist insbesondere von Interesse, da sich HOPG zu einem Referenzsubstrat für die Untersuchung von SCO-Molekülen in Kontakt zu Oberflächen entwickelt hat. Sollen weitere Untersuchungen z.B. zu magnetischen Wechselwirkungen mittels NEXAFS-Spektroskopie durchgeführt werden, können VUV-ARPES-Daten zudem komplementär sowie als Vormessungen zur Beantragung von Synchrotronmesszeit dienen.



## **Teil III**

# **Zusammenfassung und Ausblick**



## 8 Zusammenfassung

Die molekulare Spintronik bietet faszinierende Möglichkeiten für die Miniaturisierung und Energieoptimierung von neuartigen elektronischen Schaltungen. Gerade im Hinblick auf die physikalischen Grenzen der Miniaturisierung von herkömmlicher siliziumbasierter Elektronik birgt die Verwendung von funktionalen Molekülen in spintronischen Bauteilen ein großes Potential für hochintegrierte Schaltungen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten SCO-Komplexverbindungen besitzen eine bemerkenswerte Funktionalität, die einen kontrollierten, reversiblen Spinzustandswechsel einzelner Moleküle zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlichen optischen, elektrischen, geometrischen und magnetischen Eigenschaften erlaubt. Die Möglichkeiten, einen Spinübergang herbeizuführen sind dabei vielfältig, zum Beispiel thermisch, durch Druckänderung, Elektroneninjektion, abhängig von der chemischen Umgebung oder auch durch Lichteinstrahlung. Gerade lichtinduzierte Spinzustandswechsel wären potentiell für molekulare opto-spintronische Schnittstellen denkbar. Die größte Herausforderung ist jedoch die Funktionalität der fragilen SCO-Verbindungen in Kontakt zu einer Oberfläche, entsprechend einer typischen Umgebung eines Bauteils, zu erhalten. Die Erzeugung von hochreinen SCO-Schichten erfordert zudem eine thermische Vakuumsublimation der Verbindung, für die aktuell nur etwa 10-20 Fe(II)-Komplexe geeignet sind.

Diesen Themenbereich aufgreifend befasste sich die vorliegende Arbeit daher damit, zunächst die grundlegenden Eigenschaften der neuen, robusteren SCO-Verbindung  $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{phen})$  (Fe-pypyr) zu untersuchen, sowie anschließend die Eignung für den Einsatz in spintronischen Bauteilen anhand von Messungen in Kontakt zu metallischen, magnetischen und halbleitenden Oberflächen zu beurteilen. Zusätzlich wurde auch die Methodik der Untersuchung von SCO-Verbindungen auf Oberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie als Alternative zu NEXAFS-Messungen weiterentwickelt, um unabhängig von Synchrotronmessungen zeitnahe Ergebnisse zur Eignung sowie den SCO-Eigenschaften neuer Komplexe auf Oberflächen liefern zu können.

Die initialen Untersuchungen an Fe-pypyr erfolgten am molekularen Feststoff mittels NEXAFS-Spektroskopie sowie komplementär mittels SQUID-Magnetometrie. Beide Messungen zeigten, dass die stabilisierte Struktur der Verbindung zu einer thermischen Übergangstemperatur deutlich oberhalb Raumtemperatur von 360 K bzw. 390 K geführt hat. Zusätzlich konnten bis zu einer Temperatur von 2 K keine lichtinduzierten Spinübergänge beobachtet werden, sodass die Verbindung nominell als LS-Komplex angesehen werden kann. Im Gegensatz dazu konnten nach der Vakuumsublimation einer Schicht von  $\sim 40$  ML Fe-pypyr auf  $1T$ -TiTe<sub>2</sub> drastisch veränderte Eigenschaften beobachtet werden. Die NEXAFS-Messungen an diesem System offenbarten zum einen eine um 30–60 K geringere thermische Übergangstemperatur  $T_{1/2} = 330$  K und zum

anderen lichtinduzierte Spinübergänge bis zu einer Temperatur von  $T_{\text{LIESST}} \approx 100$  K. Zusätzlich konnte auch der SOXIESST-Effekt bis zu einer Temperatur von 90 K beobachtet werden. Weitere Messungen zur Dynamik des LIESST-Effekts ergaben eine Relaxationsrate aus dem HS- in den LS-Zustand von  $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , die somit 4–8 Größenordnungen geringer ist als für vergleichbare Fe(II)-Komplexe mit  $T_{1/2} > 370$  K [49, 105]. Die verringerte Relaxationsrate geht dabei mutmaßlich mit einer Verringerung des internen Drucks des molekularen Films im Vergleich zum Feststoff einher. Die Anordnung von Fe-pyppyr in einer dünnen molekularen Schicht auf einer Oberfläche sorgt somit dafür, dass der nominelle LS-Komplex in einen SCO-Komplex transformiert wird.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde Fe-pyppyr anschließend in direktem Kontakt zu verschiedenen Substraten untersucht. Dafür wurde die Verbindung in einer Schichtdicke von 0,4 ML auf den Oberflächen Co/Cu(100), Au(111), Graphen/Ni(111), HOPG, 2H-WSe<sub>2</sub> und 1T-HfS<sub>2</sub> aufgebracht und mittels NEXAFS-Spektroskopie untersucht. In Kontakt zu den metallischen Au(111)- sowie Co/Cu(100)-Oberflächen wurde ein Verlust der SCO-Funktionalität anhand einer verbreiterten Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante nachgewiesen, die keine temperaturabhängige Variationen aufweist. Komplementäre STM-Messungen an einer Submonolage auf Au(111) deuten darauf hin, dass die Verbindung in Kontakt zu den metallischen Oberflächen in die Fragmente  $[\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2]^+$  und (phen) dissoziiert.

Für Fe-pyppyr auf der weniger metallischen graphenbedeckten Ni(111)-Oberfläche konnte wiederum eine temperatur- und lichteinstrahlungsabhängige Variation der Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante beobachtet werden. Eine detaillierte Analyse zeigte jedoch, dass sich das gemessene Spektrum aus einem Anteil intakter und 30 % dissoziierter Moleküle zusammensetzt. Diese Koexistenz von dissoziierten sowie intakten Molekülen auf einer Oberfläche wurde bisher vernachlässigt und kann bei geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung leicht mit der Interpretation verwechselt werden, dass ein Teil der Moleküle in einem Spinzustand gefangen bleibt. Auf Basis dieser Erkenntnisse bedürfen einige vorhergehende Studien möglicherweise einer Neuinterpretation. Zudem konnte anhand einer inadäquat präparierten Submonolage von 0,2 ML Fe-pyppyr auf Au(111) gezeigt werden, dass anhand der Fe-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante nicht erkennbar ist, ob sich zwischen den Molekülen und der Oberfläche eine Fremdmoleküllage befindet. Durch das ungenügende Ausgasen des Verdampfertigels sind bei dieser Präparation mutmaßlich Verunreinigungen koevaporiert worden, die für die intakten Fe-pyppyr-Moleküle eine entkoppelnde Schicht auf der Au(111)-Oberfläche gebildet haben. Die gemessenen Absorptionsspektren dieser Probe suggerieren jedoch einen Spinübergang eines Teils der Moleküle in Kontakt zur Oberfläche zusammen mit einem weiteren Teil Moleküle, die ausschließlich im HS-Zustand verbleiben. Beide Erkenntnisse, sowohl die Koexistenz von dissoziierten und intakten Molekülen als auch die Möglichkeit einer entkoppelnden Fremdmoleküllage, sind von elementarer Bedeutung bei der korrekten Beurteilung der Stabilität und Funktionalität von SCO-Verbindungen, auf Basis derer wiederum neue SCO-Verbindungen entwickelt werden.

Für 0,4 ML Fe-pyppyr auf dem semimetallischen HOPG konnte im Gegensatz zu den vorherigen Substraten ein effizienter lichtinduzierter Spinübergang mit einem vernachlässigbaren Anteil dissoziierter Moleküle von 2 % beobachtet werden. Dies ist

in Übereinstimmung mit der These, dass eine Verringerung der Zustandsdichte nahe der Fermienergie vorteilhaft für die Integrität und Funktionalität adsorbierter SCO-Verbindungen ist [63]. Eine weitere Verringerung der Zustandsdichte wurde mit den halbleitenden Substraten  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> erreicht. In Kontakt zu beiden Oberflächen konnten ebenfalls lichtinduzierte Spinübergänge mit einer vergleichbaren Effizienz zur Probe mit HOPG als Substrat beobachtet werden. HOPG und Cu<sub>2</sub>N/Cu(100) sind, soweit bekannt, dabei bisher die einzigen Substrate, auf denen vollständige Spinübergänge einer SCO-Verbindung ohne Koexistenz von HS- und LS-Spezies beobachtet wurden [64, 114]. Somit konnte die Liste der Substrate, auf denen effiziente Spinübergänge einer SCO-Verbindung möglich sind, um  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> erweitert werden.

Im abschließenden Teil der Arbeit wurde die Methodik der VUV-ARPES-Messungen an SCO-Verbindungen auf Oberflächen weiterentwickelt. Bisher wurde diese Methode nur semi-quantitativ in einer Studie mit eigener Beteiligung an der Verbindung Fe-Bpz demonstriert [31]. Zunächst wurde gezeigt, dass auch für die Verbindungen Fe-pypyr und Fe-Bpzpypz der Spinzustand im gemessenen Valenzband identifiziert werden kann. Aufgrund der fehlenden Elementselektivität der gemessenen VUV-ARPES-Messungen waren die untersuchbaren Schichtdicken dabei bisher auf Multilagengestaltungen der SCO-Verbindungen beschränkt, damit die Signatur des Spinzustandes nicht vom Signal des Substrates überlagert wird. Hier konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von halbleitenden Oberflächen, bei denen die Spinsignatur gerade in der Bandlücke des Substrates liegt, auch die Messung des temperatur- und beleuchtungsabhängigen Spinzustandes von 0,35 ML Fe-pypyr auf  $1T$ -HfS<sub>2</sub> möglich ist. Zudem sind die Messungen in guter Übereinstimmung mit VUV-ARPES- sowie NEXAFS-Messungen einer Multilage Fe-pypyr auf  $1T$ -TiTe<sub>2</sub>.

Weiterhin wurden VUV-ARPES-Messungen auch an Fe-Bpzpypz in einer Submonolage sowie in einer Multilage auf  $1T$ -HfS<sub>2</sub> durchgeführt, hier jedoch insbesondere im Hinblick auf die Dynamik der Spinübergänge. Anhand dieser Messung konnte zum einen gezeigt werden, dass für den VUVIESST-Effekt auch ein reverse-VUVIESST-Effekt existiert, der für eine HS→LS-Relaxation sorgt. Aus Analogien zum direkten und reverse-SOXIESST-Effekt ist zu vermuten, dass auch der VUVIESST-Effekt durch Sekundärelektronen verursacht wird. Zusätzlich konnte anhand eines Vergleichs der Multilage und Submonolage Fe-Bpzpypz gezeigt werden, dass die Moleküle in Kontakt zur  $1T$ -HfS<sub>2</sub>-Oberfläche eine schnellere natürliche Relaxationsrate von  $k_{\text{HL}} = (2,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  aufweisen, die etwa doppelt so groß ist, wie die Relaxationsrate der Moleküle in der Multilage. Mittels VUV-ARPES-Messungen lässt sich demnach selbst die Dynamik der Spinübergänge von SCO-Verbindungen in direktem Kontakt zu Oberflächen untersuchen.



## 9 Ausblick

Die grundlegenden Ergebnisse, die in dieser Arbeit erzielt wurden, fügen sich als weitere wichtige Puzzleteile in das Gesamtbild aus vielen literaturbekannten Ergebnissen zu SCO-Systemen auf Oberflächen ein, die das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen verbessern sowie schlussendlich spintronische Bauteile auf Basis von SCO-Molekülen ermöglichen könnten.

Die beobachtete Reduzierung der Relaxationsrate  $k_{HL}$  eines LS-Komplexes nach Adsorption auf einer Oberfläche um mehrere Größenordnung eröffnet zum Beispiel einen neuen Weg für das Design robusterer SCO-Moleküle. Dabei kann die für gewöhnlich erhöhte Stabilität von LS-Komplexen zusammen mit der Generierung von SCO-Eigenschaften auf Oberflächen ausgenutzt werden.

Insbesondere bei der Untersuchung von Spinterfaces auf Basis von SCO-Verbindungen ist nicht nur ein robustes Adsorbatmolekül entscheidend, sondern maßgeblich die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat. Neben der begrenzten Anzahl von vakuumsublimierbaren SCO-Molekülen konnte bisher lediglich auf zwei Oberflächen zurückgegriffen werden, auf denen vollständige Spinübergänge nachgewiesen wurden. Die Erweiterung dieser Liste um die ÜMDCs  $2H$ -WSe<sub>2</sub> und  $1T$ -HfS<sub>2</sub> legt nahe, dass auch weitere Kristalle aus der Familie der ÜMDCs als Substrat für molekulare Spinterfaces in Betracht kommen. Bei vergleichbarer geometrischer Struktur der Oberfläche können somit die vielseitigen elektronischen Eigenschaften, von isolierend bis supraleitend, und Effekte wie Phasenübergänge und Ladungsdichtewellen der unterschiedlichen ÜMDCs für potentielle Spinterfaces gezielt ausgenutzt werden. Speziell magnetisch interkalierte ÜMDCs wie  $2H$ -Mn<sub>0,25</sub>TaS<sub>2</sub> [129] sind vielversprechende Substrate für die Realisierung von magnetischen Molekül-Substrat-Kopplungen bzw. langreichweitiger magnetischer Ordnung innerhalb der molekularen Schicht.

Darüber hinaus konnte mit der methodischen Weiterentwicklung der VUV-ARPES-Messungen ein Beitrag zu einem schnelleren Entwicklungszyklus für das Design neuer SCO-Verbindungen geleistet werden. Beim Entwurf von neuen SCO-Komplexen folgt auf die theoretische Modellierung und die Synthese konsequenterweise der experimentelle Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit dem tatsächlichen Verhalten der Verbindung auf Oberflächen, dessen Ergebnisse wiederum in die Modellierung neuer Systeme eingehen. Die Ermittlung der Übergangstemperaturen sowie der möglicherweise vorhandenen lichtinduzierten Spinübergänge von Systemen in ultradünnen Schichten auf Oberflächen erfolgte dabei vorrangig mittels NEXAFS-Spektroskopie. Die hier etablierten Messungen mittels VUV-ARPES bieten hingegen eine deutlich höhere Flexibilität, da die Notwendigkeit von Messzeitanträgen, mit denen sich halbjährlich auf die begrenzte Synchrotronmesszeit beworben werden kann, vollständig entfällt. Somit können die SCO-Eigenschaften neuer Fe(II)-SCO-Verbindungen zeitnah in einer bauteilähnlichen Umgebung erfasst werden.

In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Beitrag die in dieser Arbeit erfolgte Konzeption und Realisierung einer Messumgebung für hochauflösende VUV-ARPES-Messungen im Labor vor Ort. Die geplanten Erweiterungen, unter anderem um eine intensive Laserlichtquelle mit einer Energie von 11 eV sowie um einen Manipulator mit einer erhöhten mechanischen Stabilität sowie präziseren Temperaturänderungen bei temperaturabhängigen Messungen, ermöglichen in Zukunft vielseitige photoelektronenspektroskopische Untersuchungen, insbesondere von Systemen aus dem Bereich der molekularen Spintronik.

Zur genaueren Untersuchung der Dynamik in den dünnen SCO-Schichten auf Oberflächen könnten ergänzende zeitaufgelöste NEXAFS-Untersuchungen durchgeführt werden, mit denen die Spinübergänge auf einer Zeitskala von Pikosekunden bei variabler Temperatur betrachtet werden können. Die Ergebnisse zu den VUV-ARPES-Messungen legen zudem nahe, dass durch die Verwendung von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie auch die ultraschnelle Dynamik der Spinübergänge von SCO-Molekülen in Kontakt zu Oberflächen auf Zeitskalen bis in den Bereich von Femtosekunden betrachtet werden kann.

**Teil IV**  
**Anhang**



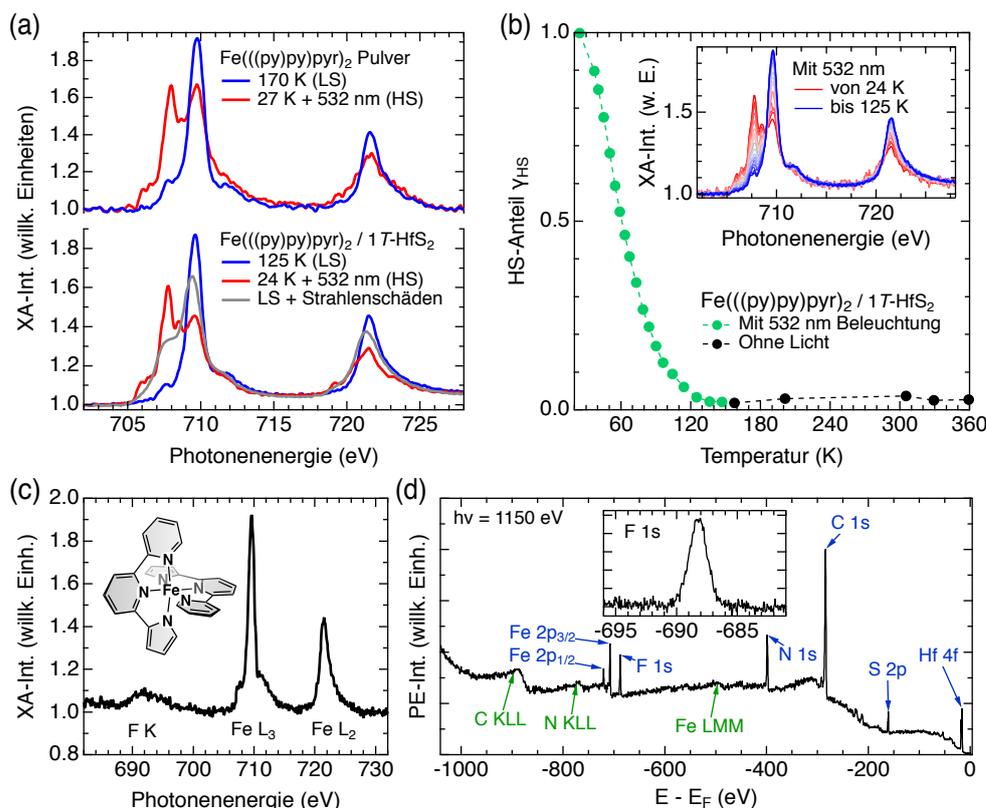
# A Zusatzinformationen zu den Spin-Crossover-Messungen

## A.1 Vorläufige Messergebnisse zu den neuen Verbindungen $\text{Fe}(((\text{py})\text{py})\text{pyr})_2$ und $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{pic})$

Die SCO-Systeme Fe-bipypr sowie Fe-pypr-pic wurden bereits synthetisiert, die nachfolgende chemische Analyse der Verbindungen war bisher jedoch noch nicht ausreichend. Dennoch wurden an beiden Verbindungen bereits vorläufige Messungen durchgeführt, da angenommen wurde, dass bei der Vakuumsublimation die Verunreinigungen verringert werden. Die Ergebnisse der Messungen sind nachfolgend aufgeführt, um als Ausgangspunkt für zukünftige Messungen an den Verbindungen dienen zu können.

### A.1.1 $\text{Fe}(((\text{py})\text{py})\text{pyr})_2$

Der Komplex Fe-bipypr zeichnet sich insbesondere durch seine kompakte chemische Struktur (vgl. Abb. A.1c) aus, weshalb erwartet wird, dass sich diese Verbindung in Kontakt zu Oberflächen als sehr robust erweist. An Fe-bipypr wurden erste Messungen mittels NEXAFS-Spektroskopie an der Experimentierstation ASPHERE III (DESY, Hamburg) zu thermischen und lichtinduzierten Spinübergängen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. A.1 dargestellt sind. Zum einen wurde die Verbindung als Feststoff auf doppelseitiges leitfähiges Klebeband (*carbon tape*) gebracht, um auch die Eigenschaften des molekularen Pulvers messen zu können, und zum anderen in einer Multilage auf  $1T\text{-HfS}_2$  vakuumsublimiert. In Teilabb. a sind jeweils die Spektren bei einer Temperatur, die für den LS-Zustand erwartet wurde, und bei der niedrigsten Temperatur unter Laserbeleuchtung ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $I = 135 \text{ mW cm}^{-2}$ ), für den erwarteten maximalen HS-Zustand, gezeigt. Zusätzlich wurde die Multilage im LS-Zustand für etwa 30 min mit einer im Vergleich zu den Messungen 20-fach höheren Intensität des Weichröntgenlichts beleuchtet, um ein Referenzspektrum für starke Strahlenschäden (graue Linie) zu erhalten. Für beide Proben ist lichtinduziert ein effizienter Spinübergang zu beobachten, wobei in der Multilage die Effizienz höher ausfällt. Auffällig ist für beide Proben die ungewöhnliche Struktur der Fe- $L_3$ -Kante im HS-Zustand, deren dreigeteiltes Signaturmaximum noch für keine andere Fe(II)-SCO-Verbindung beobachtet wurde. Ob diese Struktur für den Komplex charakteristisch ist oder durch noch vorhandene Verunreinigungen entsteht, ist bisher nicht bekannt. In Teilabb. b ist der ausgewertete HS-Anteil der temperaturabhängigen Messungen an der Multilage auf  $1T\text{-HfS}_2$  gezeigt. Dabei wurde die Probe bis 150 K mit Laserlicht beleuchtet. Zusätzlich dargestellt sind alle NEXAFS-Spektren des Übergangs von HS- zu LS-Zustand, um die Veränderungen der Spektren nachvollziehen zu können.



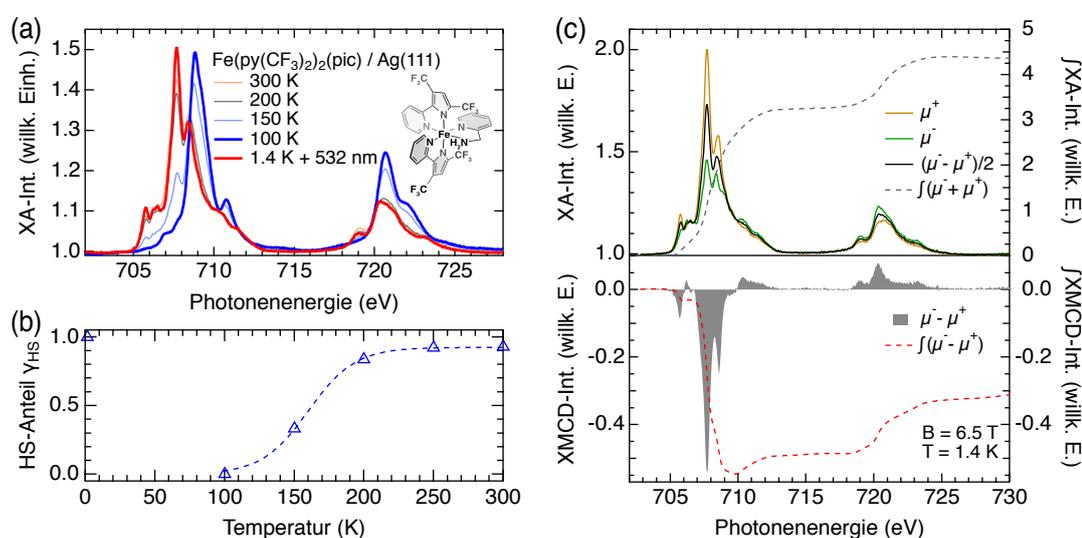
**Abbildung A.1:** (a) NEXAFS-Spektren von Fe-bipypr als molekulares Pulver und als Multilage auf  $1T\text{-HfS}_2$  mit maximalem HS- bzw. LS-Anteil. Für die Multilage ist außerdem ein Spektrum mit erheblichen Strahlenschäden (graue Linie) gezeigt. (b) Temperaturabhängiger HS-Anteil der erfassten Spektren der Multilage während des Aufwärmvorgangs. Bis 150 K wurde die Probe mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm beleuchtet. Zusätzlich eingefügt sind alle Spektren zwischen der minimalen Temperatur und 125 K. (c) NEXAFS-Messung der selben Probe über einen weiteren Energiebereich bei 120 K. (d) XPS-Übersichtsspektrum, ebenfalls an der Multilage, zur Ermittlung der Elemente der Probe. Hervorgehoben ist die F-1s-Spektrallinie, die eine Verunreinigung der molekularen Schicht anzeigt.

Die NEXAFS-Messung in Abb. A.1c, die über einen weiteren Energiebereich an der Multilage Fe-bipypr durchgeführt wurde, zeigt jedoch auch nach der thermischen Vakuumsublimation Verunreinigungen durch Fluor. Auch eine zusätzliche XPS-Messung zur Ermittlung aller chemischen Elemente an der gleichen Probe (Abb. A.1d) zeigt neben Signaturen der Elemente C, N und Fe der Probe sowie Hf und S des Substrates ebenfalls eine deutliche F-1s-Spektrallinie. Basierend auf diesen Daten wird zur Zeit an einer Optimierung der Synthese gearbeitet, um die Verbindung in reiner Form zu erhalten.

### A.1.2 $\text{Fe}(\text{py}(\text{CF}_3)_2\text{pyr})_2(\text{pic})$

An der neuen Verbindung Fe-pypyr-pic wurden ebenfalls erste Messungen an einer vakuumsublimierten Multilage auf einer Ag(111)-Oberfläche an der Experimentier-

station DEIMOS (Soleil, Fra) durchgeführt. Eine Messung des molekularen Pulvers war aufgrund starker Aufladungseffekte nicht möglich. Die temperatur- sowie beleuchtungsabhängig aufgenommenen NEXAFS-Spektren der Messung sind in Abb. A.2a gezeigt. Insbesondere zwischen dem erwarteten LS-Zustand bei 100 K und dem erwarteten HS-Zustand bei 1,4 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die im Vergleich zu anderen Fe(II)-SCO-Komplexen typischen Formen der Spektren weisen auf einen nahezu vollständigen Spinübergang hin. Der temperaturabhängigen HS-Anteil ist in Abb. A.2b zu sehen und zeigt einen graduellen thermischen Spinübergang mit einer Übergangstemperatur von etwa 164 K. Als Referenz ist zudem in Abb. A.2c eine XMCD-Messung bei 6,5 T und 1,4 K unter Beleuchtung mit grünem Laserlicht ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $I = 135 \text{ mW cm}^{-2}$ ) gezeigt.



**Abbildung A.2:** (a) Temperatur- und beleuchtungsabhängig gemessene NEXAFS-Spektren einer Multilage Fe-pyppyr-pic auf Ag(111) sowie (b) der ausgewertete HS-Anteil der Messung. (c) XMCD-Messung der selben Probe bei 6,5 T und 1,4 K.

## A.2 Berechnung der Molekülorbitalenergien

Die Berechnung der Molekülorbitalenergien für Fe-Bpzzpypz und Fe-pypyr wurden von Kooperationspartnern<sup>47</sup> durchgeführt, das Vorgehen bei der Berechnung wird nachfolgend kurz erläutert:

Alle Berechnungen wurden für die Gasphase mit Hilfe des ORCA [130, 131] Softwarepakets durchgeführt.

Für Fe(H<sub>2</sub>B(pz)(pypz))<sub>2</sub> wurde als Startpunkt eine vorhergehende kristallographische Studie genutzt [97].

Für Fe(py(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pyr)<sub>2</sub>(phen) wurde eine Vorooptimierung mit dem Programm Avogadro und der implementierten molekularen Mechanik auf Basis des UFF[132] Kraftfeldes durchgeführt. Anschließend erfolgte eine geometrische Optimierung mit semiempirischen Methoden (PM7 [133]) mit der Software MOPAC2016 [134], wobei MoCalc2012 [135] als graphische Oberfläche genutzt wurde.

Die geometrische Optimierung und Berechnung der infraroten Frequenzmoden mit ORCA wurden auf einem B3LYP [136–138]/def2-SVP [139, 140] Niveau ausgeführt, zusammen mit der D3BJ Dispersionskorrektur [141, 142], der RIJCOSX Näherung, feinen numerischen Integrationsgittern (grid4 und gridX4 in ORCA Nomenklatur) und dem „CG solver“. Aus den Rechnungen gingen keine imaginären Frequenzen hervor, was für ein Minimum der Optimierung spricht. Die Orbitale und deren Energien wurden mit ORCA auf einem B3LYP[136–138]/def2-QZVP [139, 140] Niveau mit gleichen Integrationsgittern sowie RIJCOSX Näherung durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit dem Softwarepaket Chemcraft [143] weiterverarbeitet.

---

<sup>47</sup>Anorganische Chemie der CAU Kiel, Gruppe Prof. Felix Tuczek: Jan Grunwald und Sascha Ossinger.

# Publikationen

Auf Basis dieser Dissertation wurden folgende Publikation angefertigt, die in Fachzeitschriften erschienen sind:

- [i] S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Stuniarek, R. Berndt, F. Tucek, K. Rossnagel und M. Gruber: *Influence of Substrate Electronic Properties on the Integrity and Functionality of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Compound*. J. Phys. Chem. C **123**, 17774–17780 (2019).
- [ii] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tucek und K. Rossnagel: *Light-Induced Spin Crossover in an Fe(II) Low-Spin Complex Enabled by Surface Adsorption*. J. Phys. Chem. Lett. **9**, 1491–1496 (2018).

Neben den in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnissen wurde an weiteren Publikationen mitgewirkt, die nachfolgend aufgeführt sind:

- [iii] J. Herritsch, J.-N. Luy, S. Rohlf, M. Gruber, B. P. Klein, M. Kalläne, P. Schweyen, M. Bröring, K. Rossnagel, R. Tonner und J. M. Gottfried: *Influence of Ring Contraction on the Electronic Structure of Nickel Tetrapyrrole Complexes: Corrole vs Porphyrin*. ECS J. Solid State Sci. Technol. **9**, 061005 (2020).
- [iv] A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhrich, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tucek, M. Stuniarek, D. Longo, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, A. Weismann, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt und M. Gruber: *Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces*. Nat. Nanotechnol. **15**, 18–21 (2020).
- [v] E. Liebhaber, S. A. González, R. Baba, G. Reecht, B. W. Heinrich, S. Rohlf, K. Rossnagel, F. von Oppen und K. J. Franke: *Yu–Shiba–Rusinov States in the Charge-Density Modulated Superconductor NbSe<sub>2</sub>*. Nano Lett. **20**, 339–344 (2020).
- [vi] R. C. Vidal, H. Bentmann, T. R. F. Peixoto, A. Zeugner, S. Moser, C.-H. Min, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, C. I. Fornari, H. B. Vasili, M. Valvidares, K. Sakamoto, D. Mondal, J. Fujii, I. Vobornik, S. Jung, C. Cacho, T. K. Kim, R. J. Koch, C. Jozwiak, A. Bostwick, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, J. Buck, M. Hoesch, F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, K. Rossnagel, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, M. Ruck, A. Isaeva und F. Reinert: *Surface states and Rashba-type spin polarization in antiferromagnetic MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (0001)*. Phys. Rev. B **100**, 121104 (2019).

- 
- [vii] E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Tuczek: *Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3019–3023 (2014).

# Präsentationen

## Vorträge

- [a] *Fe(II) spin-crossover complexes in ultrathin films studied with NEXAFS and VUV-ARPES*. Vierte SFB 677 Tagung, Molecular Switches: Elementary Processes and Applications, Plön, August 2019.
- [b] *Light-induced spin crossover in an Fe(II) low-spin complex enabled by surface adsorption*. Helmholtztagung: From Matter to Materials and Life, Dresden, Februar 2019.
- [c] *Light-induced spin crossover in an Fe(II) low-spin complex enabled by surface adsorption*. DPG Frühjahrstagung, Berlin, März 2018.
- [d] *Novel robust spin crossover films on metallic surfaces studied with NEXAFS*. Dritte SFB 677 Tagung, Molecular Switches: Elementary Processes and Applications, Plön, August 2017.
- [e] *NEXAFS study of robust ultrathin Fe(II) spin-crossover films on surfaces*. DPG Frühjahrstagung, Dresden, März 2017.
- [f] *Reversible light-induced spin-state switching in Fe(II) spin-crossover films on Au(111) studied with NEXAFS and PES*. DPG Frühjahrstagung, Regensburg, März 2016.

## Posterpräsentationen

- [g] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tucek, und K. Rossnagel: *Light-induced spin crossover in an Fe(II) low-spin complex enabled by surface adsorption*. German Conference for Research with Synchrotron Radiation, Neutrons and Ion Beams at Large Facilities, Hamburg, Januar 2018.
- [h] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tucek, und K. Rossnagel: *Light-induced spin crossover in an Fe(II) low-spin complex enabled by surface adsorption*. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, Januar 2018.
- [i] S. Rohlf, B. Flöser, M. Kalläne, S. Jarausch, F. Tucek und K. Rossnagel: *NEXAFS study of robust ultrathin Fe(II) spin-crossover films on surfaces*. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, Januar 2017 und Sonderforschungsbereich 677: Winter-schule des Integrierten Graduiertenkollegs, Kiel, März 2017.
- [j] S. Rohlf, M. Kalläne, A. Quer, H. Naggert, F. Tucek und K. Rossnagel: *Reversible light-induced spin-state switching in Fe(II) SCO films on Au(111) studied with NEXAFS and PES*. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, Januar 2016.



# Literaturverzeichnis

- [1] E. Sperling: *Quantum Effects At 7/5nm And Beyond*. Semiconductor Engineering <https://semiengineering.com/quantum-effects-at-7-5nm> (2018).
- [2] J. S. Chang, A. F. Facchetti und R. Reuss: *A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches*. IEEE J. Em. Sel. Top. C. **7**, 7–26 (2017).
- [3] S. A. Wolf: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science **294**, 1488–1495 (2001).
- [4] I. Žutić, J. Fabian und S. D. Sarma: *Spintronics: Fundamentals and applications*. Rev. Mod. Phys. **76**, 323–410 (2004).
- [5] S. Sanvito: *Molecular spintronics*. Chem. Soc. Rev. **40**, 3336–3355 (2011).
- [6] C. Boehme und J. M. Lupton: *Challenges for organic spintronics*. Nat. Nanotechnol. **8**, 612–615 (2013).
- [7] C. Lefter, V. Davesne, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru und A. Bousseksou: *Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices*. Magnetochemistry **2**, 18 (2016).
- [8] A. Pronschinske, Y. Chen, G. F. Lewis, D. A. Shultz, A. Calzolari, M. Buongiorno Nardelli und D. B. Dougherty: *Modification of molecular spin crossover in ultrathin films*. Nano Lett. **13**, 1429–1434 (2013).
- [9] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser und et al.: *Robust spin crossover and memristance across a single molecule*. Nat. Commun. **3**, 938 (2012).
- [10] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu und others: *Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors*. Nat. Phys. **6**, 615–620 (2010).
- [11] M. Sun und W. Mi: *Progress in organic molecular/ferromagnet spinterfaces: towards molecular spintronics*. J. Mater. Chem. C **6**, 6619–6636 (2018).
- [12] M. Ruben und K. S. Kumar: *Sublimable Spin Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices*. Angew. Chem. Int. Ed. erschienen, DOI: 10.1002/anie.201911256 (2019).
- [13] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch und F. Tuczek: *Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers*. Chem. Eur. J. **19**, 15702–15709 (2013).

- [14] L. Cambi und L. Szegö: *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series) **64**, 2591–2598 (1931).
- [15] K. Madeja und E. König: *Zur Frage der Bindungsverhältnisse in Komplexverbindungen des Eisen(II) mit 1,10-Phenanthrolin*. J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 377–385 (1963).
- [16] R. C. Stoufer, D. H. Busch und W. B. Hadley: *Unusual magnetic properties of some six-coordinate Cobalt(II) complexes - electronic isomers*. J. Am. Chem. Soc. **83**, 3732–3734 (1961).
- [17] L. Orgel: *Quelques Problèmes de Chimie Minérale*. In: *Report of the 10th International Solvay Conference in Brussels*, Band 10, Seite 289 (1956).
- [18] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross und A. H. White: *Anomalous behaviour at the  ${}^6A_1^{-2}T_2$  crossover in iron (III) complexes*. P. Roy. Soc. A: Math. Phys. **280**, 235–257 (1964).
- [19] A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman und R. L. Martin: *The anomalous paramagnetism of iron(III) NN-dialkyldithiocarbamates*. Aust. J. Chem. **17**, 294–303 (1964).
- [20] I. Lawthers und J. J. McGarvey: *Spin-state relaxation dynamics in iron (III) complexes: photochemical perturbation of the  ${}^2T \rightleftharpoons {}^6A$  spin equilibrium by pulsed-laser irradiation in the ligand-to-metal charge-transfer absorption band*. J. Am. Chem. Soc. **106**, 4280–4282 (1984).
- [21] O. Kahn: *Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices*. Science **279**, 44–48 (1998).
- [22] C. Chappert, A. Fert und F. N. V. Dau: *The emergence of spin electronics in data storage*. Nat. Mater. **6**, 813–823 (2007).
- [23] P. Gamez, J. S. Costa, M. Quesada und G. Aromí: *Iron Spin-Crossover compounds: from fundamental studies to practical applications*. Dalton Trans., 7845–7853 (2009).
- [24] J. Linares, E. Coddjovi und Y. Garcia: *Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection*. Sensors **12**, 4479–4492 (2012).
- [25] M. D. Manrique-Juarez, S. Rat, F. Mathieu, D. Saya, I. Séguy, T. Leichlé, L. Nicu, L. Salmon, G. Molnár und A. Bousseksou: *Microelectromechanical systems integrating molecular spin crossover actuators*. Appl. Phys. Lett. **109**, 061903 (2016).
- [26] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez und et al.: *Study of molecular spin-crossover complex  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  thin films*. Appl. Phys. Lett. **95**, 043303 (2009).
- [27] A. Hauser: *Ligand Field Theoretical Considerations*. In: P. Gütlich und H. A. Goodwin: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Topics in Current Chemistry, 49–58. Springer Science (2004).
- [28] E. Riedel: *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Band 10. de Gruyter (2010).

- [29] J.-F. Létard, P. Guionneau und L. Goux-Capes: *Towards Spin Crossover Applications*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 221–249. Springer-Verlag (2004).
- [30] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn und N. A. Young: *Soft X-ray induced excited spin state trapping and soft X-ray photochemistry at the iron L<sub>2,3</sub> edge in Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> and Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub> (phen=1,10-phenanthroline)*. *Dalton Trans.* **22**, 4371–4376 (1997).
- [31] E. Ludwig, H. Naggert, M. Källäne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rosnagel, L. Kipp und F. Tuczek: *Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3019–3023 (2014).
- [32] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek und R. Berndt: *Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6262–6266 (2012).
- [33] P. Gütlich: *Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping (NIESST)*. In: P. Gütlich und H. A. Goodwin: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Topics in Current Chemistry, 231–260. Springer Science (2004).
- [34] F. Renz, P. A. D. Souza, G. Klingelhöfer und H. A. Goodwin: *Molecular Sensors for Moisture Detection by Mössbauer Spectroscopy*. In: *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*, 699–704. Springer (2002).
- [35] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek und R. Herges: *Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching: Rational Design of Photodissociable Ligands*. *Chem. Eur. J.* **18**, 16358–16368 (2012).
- [36] J.-P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnár, J. J. McGarvey und F. Varret: *The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 84–103. Springer-Verlag (2004).
- [37] J. A. Real, A. B. Gaspar und M. C. Munoz: *Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials*. *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079 (2005).
- [38] B. Weber, W. Bauer und J. Obel: *An iron (II) spin-crossover complex with a 70 K wide thermal hysteresis loop*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 10098–10101 (2008).
- [39] M. B. Bushuev, V. A. Daletsky, D. P. Pishchur, Y. V. Gatilov, I. V. Korolkov, E. B. Nikolaenkova und V. P. Krivopalov: *Unprecedented bistability domain and interplay between spin crossover and polymorphism in a mononuclear iron (II) complex*. *Dalton Trans.* **43**, 3906–3910 (2014).
- [40] J. Pavlik und R. Boča: *Established Static Models of Spin Crossover*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 697–709 (2013).
- [41] C. Slichter und H. Drickamer: *Pressure-induced electronic changes in compounds of iron*. *J. Chem. Phys.* **56**, 2142–2160 (1972).

- [42] A. V. Sinitskiy, A. L. Tchougreeff und R. Dronskowski: *Phenomenological model of spin crossover in molecular crystals as derived from atom–atom potentials*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 13238–13246 (2011).
- [43] L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll, F. Radu, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek und W. Kuch: *Evolution of cooperativity in the spin transition of an iron (II) complex on a graphite surface*. Nat. Commun. **9**, 2984 (2018).
- [44] J.-F. Létard: *Photomagnetism of iron(ii) spin crossover complexes - the T(LIESST) approach*. J. Mater. Chem. **16**, 2550–2559 (2006).
- [45] J. J. McGarvey und I. Lawthers: *Photochemically-induced Perturbation of the  $^1A \rightleftharpoons ^5T$  Equilibrium in  $Fe^{II}$  Complexes by Pulsed Laser Irradiation in the Metal-to-ligand Charge-transfer Absorption Band*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 906–907 (1982).
- [46] S. Decurtins, P. Gütlich, C. Köhler, H. Spiering und A. Hauser: *Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system*. Chem. Phys. Lett. **105**, 1–4 (1984).
- [47] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real und O. Kahn: *Critical temperature of the LIESST effect in iron (II) spin crossover compounds*. Chem. Phys. Lett. **313**, 115–120 (1999).
- [48] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius und R. Herges: *Photoswitchable Magnetic Resonance Imaging Contrast by Improved Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switch*. J. Am. Chem. Soc. **137**, 7552–7555 (2015).
- [49] A. Hauser: *Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation*. In: P. Gütlich und H. A. Goodwin: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Topics in Current Chemistry, 155–198. Springer Science (2004).
- [50] A. Cannizzo, C. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik und M. Chergui: *Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies*. Coord. Chem. Rev. **254**, 2677–2686 (2010).
- [51] C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela und M. Chergui: *Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex*. Science **323**, 489–492 (2009).
- [52] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu und K. J. Gaffney: *Tracking excited-state charge and spin dynamics in iron coordination complexes*. Nature **509**, 345–348 (2014).

- [53] G. Auböck und M. Chergui: *Sub-50-fs photoinduced spin crossover in  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$* . Nat. Chem. **7**, 629–633 (2015).
- [54] H. T. Lemke, K. S. Kjær, R. Hartsock, T. B. van Driel, M. Chollet, J. M. Glowonia, S. Song, D. Zhu, E. Pace, S. F. Matar, M. M. Nielsen, M. Benfatto, K. J. Gaffney, E. Collet und M. Cammarata: *Coherent structural trapping through wave packet dispersion during photoinduced spin state switching*. Nat. Commun. **8**, 15342 (2017).
- [55] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius und S. Kárpáti: *Hard-X-ray-Induced Excited-Spin-State Trapping*. Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 5306–5309 (2007).
- [56] J.-J. Lee, H. shuenn Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang und Y. Wang: *X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Light-Induced Excited Spin State Trapping of an Fe(II) Complex*. J. Am. Chem. Soc. **122**, 5742–5747 (2000).
- [57] V. Davesne, M. Gruber, T. Miyamachi, V. D. Costa, S. Boukari, F. Scheurer, L. Joly, P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani, A. B. Gaspar, J. A. Real, W. Wulfhekel, M. Bowen und E. Beaurepaire: *First glimpse of the soft x-ray induced excited spin-state trapping effect dynamics on spin cross-over molecules*. J. Chem. Phys. **139**, 074708 (2013).
- [58] L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, H. Naggert, A. J. Britton, L. M. Arruda, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek und W. Kuch: *Soft-x-ray-induced spin-state switching of an adsorbed Fe(II) spin-crossover complex*. J. Phys.: Condens. Matter **29**, 394003 (2017).
- [59] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Decurtins, S.-X. Liu, S. Rusponi und J. Dreiser: *Excited Spin-State Trapping in Spin Crossover Complexes on Ferroelectric Substrates*. J. Phys. Chem. C **122**, 8202–8208 (2018).
- [60] M. Cavallini: *Status and perspectives in thin films and patterning of spin crossover compounds*. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 11867–11876 (2012).
- [61] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Munoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro und et al.: *Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the  $[FeL(H_2B(pz)_2)_2]$  Spin-Crossover System ( $L = bpy, phen$ )*. J. Phys. Chem. B **106**, 4276–4283 (2002).
- [62] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt und F. Tuczek: *First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes*. Dalton Trans. **40**, 6364–6366 (2011).
- [63] S. Ossinger, H. Naggert, L. Kipgen, T. Jasper-Toennies, A. Rai, J. Rudnik, F. Nickel, L. M. Arruda, M. Bernien, W. Kuch, R. Berndt und F. Tuczek: *Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth versus Gold*. J. Phys. Chem. C **121**, 1210–1219 (2017).
- [64] M. Bernien, H. Naggert, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek und W. Kuch: *Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface*. ACS Nano **9**, 8960–8966 (2015).

- [65] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Saintavit, M. Mannini und et al.: *Temperature- and Light-Induced Spin Crossover Observed by X-ray Spectroscopy on Isolated Fe(II) Complexes on Gold*. J. Phys. Chem. Lett. **4**, 1546–1552 (2013).
- [66] M. Gruber, T. Miyamachi, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, W. Wulfhekel, M. Alouani und E. Beaurepaire: *Spin crossover in Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> complexes on metallic surfaces*. J. Chem. Phys. **146**, 092312 (2017).
- [67] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann und W. Kuch: *Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex*. J. Phys. Chem. Lett. **3**, 3431–3434 (2012).
- [68] K. Bairagi, O. Iasco, A. Bellec, A. Kartsev, D. Li, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Miserque, Y. J. Dappe, A. Smogunov, C. Barreteau, M.-L. Boillot, T. Mallah und V. Repain: *Molecular-scale dynamics of light-induced spin cross-over in a two-dimensional layer*. Nat. Commun. **7**, 1–7 (2016).
- [69] K. Bairagi, A. Bellec, C. Fourmental, O. Iasco, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, P. Saintavit, M.-L. Boillot, T. Mallah und V. Repain: *Temperature-, Light-, and Soft X-ray-Induced Spin Crossover in a Single Layer of FeII-Pyrazolylborate Molecules in Direct Contact with Gold*. J. Phys. Chem. C **122**, 727–731 (2017).
- [70] K. Bairagi, A. Bellec, C. Fourmental, Y. Tong, O. Iasco, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, P. Saintavit, M.-L. Boillot, T. Mallah und V. Repain: *Correction to Temperature-, Light-, and Soft X-ray-Induced Spin Crossover in a Single Layer of FeII-Pyrazolylborate Molecules in Direct Contact with Gold*. J. Phys. Chem. C **122**, 29080–29080 (2018).
- [71] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).
- [72] J. H. Hubbell, H. A. Gimm und I. Øverbø: *Pair, Triplet, and Total Atomic Cross Sections (and Mass Attenuation Coefficients) for 1 MeV-100 GeV Photons in Elements Z=1 to 100*. J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 1023–1148 (1980).
- [73] J. Stöhr: *NEXAFS spectroscopy*, Band 25. Springer-Verlag - Berlin, Heidelberg, New York (1996).
- [74] F. de Groot: *Multiplet effects in X-ray spectroscopy*. Coord. Chem. Rev. **249**, 31–63 (2005).
- [75] G. Van der Laan, B. Thole, G. Sawatzky und M. Verdagner: *Multiplet structure in the L<sub>2,3</sub> x-ray-absorption spectra: A fingerprint for high-and low-spin Ni<sup>2+</sup> compounds*. Phys. Rev. B **37**, 6587–6589 (1988).
- [76] A. Jablonski und C. J. Powell: *Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 253–261 (2009).

- [77] B. Henke, E. Gullikson und J. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000\text{ eV}$ ,  $Z = 1\text{--}92$* . At. Data. Nucl. Data Tables **54**, 181–342 (1993).
- [78] J. Stöhr: *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 253–272 (1995).
- [79] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan: *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. Phys. Rev. Lett. **68**, 1943–1946 (1992).
- [80] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang: *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. Phys. Rev. Lett. **70**, 694–697 (1993).
- [81] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette: *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*. Phys. Rev. Lett. **75**, 152–155 (1995).
- [82] H. A. Dürr und G. van der Laan: *Magnetic circular x-ray dichroism in transverse geometry: Importance of noncollinear ground state moments*. Phys. Rev. B **54**, R760–R763 (1996).
- [83] M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. V. Schilfsgaarde, L.-C. Duda, D. C. Mancini, N. Wassdahl und R. Nakajima: *Induced spin polarization in Cu spacer layers in Co/Cu multilayers*. Phys. Rev. Lett. **72**, 1112–1115 (1994).
- [84] W. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114–122 (1958).
- [85] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer (2003).
- [86] D. Attwood: *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation : principles and applications*. Cambridge University Press, Cambridge New York (1999).
- [87] J. Viefhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter und F. Siewert: *The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, mechanics and their performance*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **710**, 151–154 (2013).
- [88] C. Piamonteze, U. Flechsig, S. Rusponi, J. Dreiser, J. Heidler, M. Schmidt, R. Wetter, M. Calvi, T. Schmidt, H. Pruchova, J. Krempasky, C. Quitmann, H. Brune und F. Nolting: *X-Treme beamline at SLS: X-ray magnetic circular and linear dichroism at high field and low temperature*. J. Synchrotron Radiat. **19**, 661–674 (2012).
- [89] P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, S. Stanescu, F. Deschamps, T. Moreno, F. Polack, B. Lagarde, J.-P. Daguette, F. Marteau, F. Scheurer, L. Joly, J.-P. Kappler, B. Müller, O. Bunau und P. Saintavit: *DEIMOS: A beamline dedicated to dichroism measurements in the 350–2500 eV energy range*. Rev. Sci. Instrum. **85**, 013106 (2014).
- [90] J.-P. Kappler, E. Otero, W. Li, L. Joly, G. Schmerber, B. Müller, F. Scheurer, F. Leduc, B. Gobaut, L. Poggini, G. Serrano, F. Choueikani, E. Lhotel, A. Cornia, R. Sessoli, M. Mannini, M.-A. Arrio, P. Saintavit und P. Ohresser: *Ultralow-temperature device*

- dedicated to soft X-ray magnetic circular dichroism experiments*. *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1727–1735 (2018).
- [91] S. J. Jarausch: *Aufbau und Charakterisierung einer ARPES-Experimentierstation sowie NEXAFS-Untersuchung eines optospintronischen Eisen(II)-Molekülkomplexes auf TiTe<sub>2</sub>*. Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2018).
- [92] L.-P. Oloff: *Inbetriebnahme eines winkelauflösenden Photoelektronen-Flugzeitspektrometers und Hochtemperatur-Präparation der W(110)-Oberfläche*. Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2012).
- [93] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev und A. Kis: *2D transition metal dichalcogenides*. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17033 (2017).
- [94] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher und S. Hüfner: *Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional Fermi-liquid reference compound TiTe<sub>2</sub>*. *Phys. Rev. B* **54**, 2453–2465 (1996).
- [95] M. Traving, M. Boehme, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. Krasovskii, A. Perlov und W. Schattke: *Electronic structure of WSe<sub>2</sub>: A combined photoemission and inverse photoemission study*. *Phys. Rev. B* **55**, 10392–10399 (1997).
- [96] M. Traving, T. Seydel, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. E. Krasovskii, A. Perlov und W. Schattke: *Combined photoemission and inverse photoemission study of HfS<sub>2</sub>*. *Phys. Rev. B* **63**, 035107 (2001).
- [97] S. Ossinger, C. Näther, A. Buchholz, M. Schmidtman, S. Mangelsen, R. Beckhaus, W. Plass und F. Tucek: *Spin Transition of an Iron(II) Organoborate Complex in Different Polymorphs and in Vacuum-Deposited Thin Films: Influence of Cooperativity*. *Inorg. Chem.* **59**, 7966–7979 (2020).
- [98] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tucek und K. Rossnagel: *Light-Induced Spin Crossover in an Fe(II) Low-Spin Complex Enabled by Surface Adsorption*. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1491–1496 (2018).
- [99] M. Studniarek, S. Cherifi-Hertel, E. Urbain, U. Halisdemir, R. Arras, B. Taudul, F. Schleicher, M. Hervé, C.-H. Lambert, A. Hamadeh, L. Joly, F. Scheurer, G. Schmerber, V. D. Costa, B. Warot-Fonrose, C. Marcelot, O. Mauguin, L. Largeau, F. Leduc, F. Choueikani, E. Otero, W. Wulfhekel, J. Arabski, P. Ohresser, W. Weber, E. Beaupaire, S. Boukari und M. Bowen: *Modulating the Ferromagnet/Molecule Spin Hybridization Using an Artificial Magnetoelectric*. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700259 (2017).
- [100] E. Urbain, F. Ibrahim, M. Studniarek, F. N. Nyakam, L. Joly, J. Arabski, F. Scheurer, F. Bertran, P. L. Fèvre, G. Garreau, E. Denys, P. Wetzel, M. Alouani, E. Beaupaire, S. Boukari, M. Bowen und W. Weber: *Cu Metal/Mn Phthalocyanine Organic Spinterfaces atop Co with High Spin Polarization at Room Temperature*. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1707123 (2018).

- [101] L. Guo, X. Gu, X. Zhu und X. Sun: *Recent advances in molecular spintronics: Multifunctional spintronic devices*. *Adv. Mater.* **31**, 1805355 (2019).
- [102] K. Scheil, T. G. Gopakumar, J. Bahrenburg, F. Temps, R. J. Maurer, K. Reuter und R. Berndt: *Switching of an Azobenzene-Tripod Molecule on Ag(111)*. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2080–2084 (2016).
- [103] E. B. Ludwig: *Elektronenspektroskopie an dünnen Filmen schaltbarer Moleküle: Azobenzol auf Übergangsmetallchalkogeniden und ein Spincrossover-Komplex auf Gold*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2014).
- [104] S. O. Schmidt, H. Naggert, A. Buchholz, H. Brandenburg, A. Bannwarth, W. Plass und F. Tuczek: *Thermal and Light-Induced Spin Transitions of FeII Complexes with 4- and 5-(Phenylazo)-2, 2'-bipyridine Ligands: Intra- vs. Intermolecular Effects*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2175–2186 (2016).
- [105] P. Gütllich, A. Hauser und H. Spiering: *Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe*. *Angew. Chem.* **106**, 2109–2141 (1994).
- [106] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas und N. Amstutz: *Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds: The rule and exceptions to the rule*. *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1642–1652 (2006).
- [107] T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. E. Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard und P. Rosa: *Spin crossover materials evaporated under clean high vacuum and ultra-high vacuum conditions: from thin films to single molecules*. *J. Mater. Chem.* **22**, 9690–9695 (2012).
- [108] O. Iasco, M.-L. Boillot, A. Bellec, R. Guillot, E. Rivière, S. Mazerat, S. Nowak, D. Morineau, A. Brosseau, F. Miserque, V. Repain und T. Mallah: *The disentangling of hysteretic spin transition, polymorphism and metastability in bistable thin films formed by sublimation of bis(scorpionate) Fe(ii) molecules*. *J. Mater. Chem. C* **5**, 11067–11075 (2017).
- [109] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi und A. Bousseksou: *Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices*. *Adv. Mater.* **30**, 1703862 (2018).
- [110] S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Studniarek, R. Berndt, F. Tuczek, K. Rosnagel und M. Gruber: *Influence of Substrate Electronic Properties on the Integrity and Functionality of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Compound*. *J. Phys. Chem. C* **123**, 17774–17780 (2019).
- [111] S. Gueddida, M. Gruber, T. Miyamachi, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel und M. Alouani: *Exchange coupling of spin-crossover molecules to ferromagnetic Co islands*. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 900–904 (2016).
- [112] T. Knaak, C. González, Y. J. Dappe, G. D. Harzmann, T. Brandl, M. Mayor, R. Berndt und M. Gruber: *Fragmentation and Distortion of Terpyridine-Based Spin-Crossover Complexes on Au(111)*. *J. Phys. Chem. C* **123**, 4178–4185 (2019).

- [113] T. Jasper-Tönnies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek und R. Berndt: *Deposition of a Cationic FeIII Spin-Crossover Complex on Au(111): Impact of the Counter Ion*. J. Phys. Chem. Lett. **8**, 1569–1573 (2017).
- [114] T. Jasper-Toennies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek und R. Berndt: *Robust and Selective Switching of an FeIII Spin-Crossover Compound on Cu<sub>2</sub>N/Cu(100) with Memristance Behavior*. Nano Lett. **17**, 6613–6619 (2017).
- [115] C. F. Hermanns, K. Tarafder, M. Bernien, A. Krüger, Y.-M. Chang, P. M. Oppeneer und W. Kuch: *Magnetic Coupling of Porphyrin Molecules Through Graphene*. Adv. Mater. **25**, 3473–3477 (2013).
- [116] M. Gruber, F. Ibrahim, S. Boukari, H. Isshiki, L. Joly, M. Peter, M. Studniarek, V. D. Costa, H. Jabbar, V. Davesne, U. Halisdemir, J. Chen, J. Arabski, E. Otero, F. Chouaikani, K. Chen, P. Ohresser, W. Wulfhekel, F. Scheurer, W. Weber, M. Alouani, E. Beaurepaire und M. Bowen: *Exchange bias and room-temperature magnetic order in molecular layers*. Nat. Mater. **14**, 981–984 (2015).
- [117] A. Scheybal, T. Ramsvik, R. Bertschinger, M. Putero, F. Nolting und T. Jung: *Induced magnetic ordering in a molecular monolayer*. Chem. Phys. Lett. **411**, 214–220 (2005).
- [118] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer und O. Eriksson: *Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules*. Nat. Mater. **6**, 516–520 (2007).
- [119] P. Jacobson, B. Stöger, A. Garhofer, G. S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger und U. Diebold: *Disorder and Defect Healing in Graphene on Ni(111)*. J. Phys. Chem. Lett. **3**, 136–139 (2011).
- [120] M. Müller, M. Schellhorn und K. Mann: *Laboratory-scale near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy with a laser-induced plasma source*. J. Anal. At. Spectrom. **34**, 1779–1785 (2019).
- [121] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek und R. Berndt: *Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold*. Angew. Chem. **124**, 6367–6371 (2012).
- [122] L. Poggini, M. Milek, G. Londi, A. Naim, G. Poneti, L. Squillantini, A. Magnani, F. Totti, P. Rosa, M. M. Khusniyarov und M. Mannini: *Room temperature control of spin states in a thin film of a photochromic iron(ii) complex*. Mater. Horiz. **5**, 506–513 (2018).
- [123] L. Poggini, G. Londi, M. Milek, A. Naim, V. Lanzilotto, B. Cortigiani, F. Bondino, E. Magnano, E. Otero, P. Saintavit, M.-A. Arrio, A. Juhin, M. Marchivie, M. M. Khusniyarov, F. Totti, P. Rosa und M. Mannini: *Surface effects on a photochromic spin-crossover iron(ii) molecular switch adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite*. Nanoscale **11**, 20006–20014 (2019).

- [124] A. Hauser: *Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the  $Fe(ptz)_6(BF_4)_2$ , and the  $Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6(BF_4)_2$  spin-crossover systems*. Chem. Phys. Lett. **124**, 543–548 (1986).
- [125] S. Ossinger, L. Kipgen, H. Naggert, M. Bernien, A. J. Britton, F. Nickel, L. M. Arruda, I. Kumberg, T. A. Engesser, E. Golias, C. Näther, F. Tuczek und W. Kuch: *Effect of ligand methylation on the spin-switching properties of surface-supported spin-crossover molecules*. J. Phys.: Condens. Matter **32**, 114003 (2019).
- [126] L. Zhang, Y. Tong, M. Kelai, A. Bellec, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, M.-L. Boillot, E. Rivière, T. Mallah, E. Otero, M.-A. Arrio, P. Sainctavit und V. Repain: *Anomalous Light-Induced Spin-State Switching for Iron(II) Spin-Crossover Molecules in Direct Contact with Metal Surfaces*. Angew. Chem. Int. Ed. **59**, 13341–13346 (2020).
- [127] C. J. Powell: *Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A **38**, 023209 (2020).
- [128] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, C. D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, S. G. Louie und A. Lanzara: *Coexistence of sharp quasiparticle dispersions and disorder features in graphite*. Phys. Rev. B **71**, 161403 (2005).
- [129] Y. Ōnuki, K. Ina, T. Hirai und T. Komatsubara: *Magnetic Properties of Intercalation Compound:  $Mn_{1/4}MX_2$* . J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 347–356 (1986).
- [130] F. Neese: *The ORCA program system*. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2**, 73–78 (2012).
- [131] F. Neese: *Software update: the ORCA program system, version 4.0*. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **8**, e1327 (2018).
- [132] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard und W. M. Skiff: *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. J. Am. Chem. Soc. **114**, 10024–10035 (1992).
- [133] J. J. P. Stewart: *Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters*. J. Mol. Model. **19**, 1–32 (2012).
- [134] J. J. P. Stewart: *MOPAC2016*, Stewart Computational Chemistry.
- [135] *MoCalc2012 - A simple, efficient Graphical User Interface for MOPAC, DFTB+, GAMESS(US), Firefly, NWChem, ORCA and PSI4*.
- [136] A. D. Becke: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys. **98**, 5648–5652 (1993).
- [137] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr: *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B **37**, 785–789 (1988).

- [138] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch: *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. J. Phys. Chem. **98**, 11623–11627 (1994).
- [139] F. Weigend und R. Ahlrichs: *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297–3305 (2005).
- [140] F. Weigend: *Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn*. Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1057–1065 (2006).
- [141] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg: *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [142] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk: *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*. J. Comput. Chem. **32**, 1456–1465 (2011).
- [143] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations*. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [144] J. Herritsch, J.-N. Luy, S. Rohlf, M. Gruber, B. P. Klein, M. Kalläne, P. Schweyen, M. Bröring, K. Rosnagel, R. Tonner und J. M. Gottfried: *Influence of Ring Contraction on the Electronic Structure of Nickel Tetrapyrrole Complexes: Corrole vs Porphyrin*. ECS J. Solid State Sci. Technol. **9**, 061005 (2020).
- [145] A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuczek, M. Studniarek, D. Longo, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rosnagel, A. Weismann, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt und M. Gruber: *Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces*. Nat. Nanotechnol. **15**, 18–21 (2020).
- [146] E. Liebhaber, S. A. González, R. Baba, G. Reecht, B. W. Heinrich, S. Rohlf, K. Rosnagel, F. von Oppen und K. J. Franke: *Yu–Shiba–Rusinov States in the Charge-Density Modulated Superconductor NbSe<sub>2</sub>*. Nano Lett. **20**, 339–344 (2020).
- [147] R. C. Vidal, H. Bentmann, T. R. F. Peixoto, A. Zeugner, S. Moser, C.-H. Min, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, C. I. Fornari, H. B. Vasili, M. Valvidares, K. Sakamoto, D. Mondal, J. Fujii, I. Vobornik, S. Jung, C. Cacho, T. K. Kim, R. J. Koch, C. Jozwiak, A. Bostwick, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, J. Buck, M. Hoesch, F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, K. Rosnagel, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, M. Ruck, A. Isaeva und F. Reinert: *Surface states and Rashba-type spin polarization in antiferromagnetic MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (0001)*. Phys. Rev. B **100**, 121104 (2019).

## Abkürzungsverzeichnis

AES	<i>Auger electron spectroscopy</i> : Augerelektronenspektroskopie.
AEY	<i>Auger electron yield</i> : Augerelektronenausbeute.
APPLE II	<i>Advanced planar polarised light emitter undulator</i> : Undulatortyp mit variabler Polarisation.
ARPES	<i>Angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> : Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.
ASPHERE III	<i>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution</i> : Winkelauflösendes Photoelektronen-Spektrometer für hohe Energieauflösung (dritte Generation).
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ELIESST	<i>Electron-induced excited spin state trapping</i> : Elektroneninduzierter Spinübergang.
EMPHU	<i>Hybrid electromagnet/permanent magnet helical undulator</i> : Hybridundulator mit Elektro- und Permanentmagneten.
EXAFS	<i>Extended x-ray absorption fine structure</i> : Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur.
Fe-Bpz	Fe(H <sub>2</sub> B(pz)) <sub>2</sub> (phen)
Fe-Bpz-bipy	Fe(H <sub>2</sub> B(pz)) <sub>2</sub> (bipy)
Fe-bipypyr	Fe(((py)py)pyr) <sub>2</sub>
Fe-Bpzpypz	Fe(H <sub>2</sub> B(pz)(pypz)) <sub>2</sub>
Fe-NCS-phen	Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>
Fe-pypyr	Fe(py(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pyr) <sub>2</sub> (phen)
Fe-pypyr-pic	Fe(py(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pyr) <sub>2</sub> (pic)
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> : Halbwertsbreite.
HAXIESST	<i>Hard-x-ray induced excited spin state trapping</i> : Hartröntgeninduzierter Spinübergang.
HAXPES	<i>Hard-x-ray photoelectron spectroscopy</i> : Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> : Hochorientiertes pyrolytisches Graphit.
HS	High-Spin
IMFP	<i>Inelastic mean free path</i> : Inelastische mittlere freie Weglänge.
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> : Strahlungsloser Übergang des elektronischen Zustandes.
LEED	<i>Low-energy electron diffraction</i> : Beugung niederenergetischer Elektronen.
LFT	Ligandenfeldtheorie
LIESST	<i>Light-induced excited spin state trapping</i> : Lichtinduzierter Spinübergang.
LD-CISSS	<i>Ligand-driven coordination-induced spin-state switching</i> : Ligandengetriebener Spinübergang.

---

LS	Low-Spin
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge-transfer</i> : Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer.
NEXAFS	<i>Near edge x-ray absorption fine structure</i> : Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.
PES	<i>Photoelectron spectroscopy</i> : Photoelektronenspektroskopie.
PEY	<i>Partial electron yield</i> : Partielle Elektronenausbeute.
QMB	<i>Quartz microbalance</i> : Quarzkristall-Mikrowaage.
SCO	Spin-Crossover
SQUID	<i>Superconducting quantum interference device</i> : Supraleitende Quanteninterferenzeinheit.
SOXIESST	<i>Soft-x-ray induced excited spin state trapping</i> : Weichröntgeninduzierter Spinübergang.
SOXPC	<i>Soft-x-ray induced photo chemistry</i> : Photochemie durch Weichröntgenstrahlung.
STM	<i>Scanning tunneling microscopy</i> : Rastertunnelmikroskopie.
TEY	<i>Total electron yield</i> : Vollständige Elektronenausbeute.
ÜMDC	Übergangsmetalldichalkogenide.
UHV	<i>Ultra high vacuum</i> : Ultrahochvakuum.
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> : Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.
VUV	<i>Vacuum ultraviolet</i> : Vakuumultraviolett.
VUVIESST	<i>Vacuum ultraviolet induced excited spin state trapping</i> : Ultraviolettlichtinduzierter Spinübergang.
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> : Röntgenabsorptionsspektroskopie.
XANES	<i>X-ray absorption near-edge structure</i> : Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.
XMCD	<i>X-ray magnetic circular dichroism</i> : Zirkularer Röntgendichroismus.
XNLD	<i>X-ray natural linear dichroism</i> : Linearer Röntgendichroismus.
XPD	<i>X-ray photoelectron diffraction</i> : Röntgen-Photoelektronenbeugung.
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> : Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

## Messdatenverzeichnis

Zur leichteren Nachvollziehbarkeit der Verwendung von Forschungsdaten nach den DFG-Vorgaben zur guten wissenschaftlichen Praxis ist nachfolgend angegeben, welche Messdaten für die jeweiligen Abbildungen ausgewertet wurden. Die Ordnerangaben sind relativ zu der Freigabe */groups/Surface/PES-Messdaten/* auf dem Server der Universität Kiel, Sektion Physik angegeben. Die langfristige Archivierung der Daten wird durch die DV-Gruppe der Sektion Physik sichergestellt. Details zu den Messungen sind den jeweiligen Laborbüchern der Experimentierstationen für das angegebene Datum zu entnehmen.

<b>Abbildung</b>	<b>3.4</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	11.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180211/
Datei(en)	20180211_1659.txt - 20180211_1701.txt
<b>Abbildung</b>	<b>4.2</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	02.07.2018
Ordner	ASPHEREIII/2018_07/Rohlf/
Datei(en)	TiTe2/20180702214559.zip
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	22. & 27.11.2018
Ordner	ASPHEREIII/2018_11/Rohlf/
Datei(en)	HfS2/A3_20181122215902.zip, ...222428.zip WSe2/A3_20181127155040.zip, ...160745.zip
<b>Abbildung</b>	<b>5.1</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	27.06.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_06 P04/Monitor Data/XAS/
Datei(en)	2017_06_27_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	19:33, 20:03, 20:17
<b>Abbildung</b>	<b>5.2</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	17.11.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_11/Rohlf/XAS/
Datei(en)	2017_11_17_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	02:02 - 02:11, 05:25 - 05:58, 08:11 - 08:56
<b>Abbildung</b>	<b>5.3</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	27.06.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_06 P04/Monitor Data/XAS/
Datei(en)	2017_06_27_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	09:46, 15:28, 18:54-20:38
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	17.11.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_11/Rohlf/XAS/
Datei(en)	2017_11_17_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	02:02 - 08:56
<b>Abbildung</b>	<b>5.4</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	27.06.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_06 P04/Monitor Data/XAS/
Datei(en)	2017_06_27_Keithley_hv2.dat
XA-Signal	10:32 - 10:40, 16:17 - 17:53

<b>Abbildung</b>	<b>6.1</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	10.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/STM_Results/2018-02-10/
Datei(en)	default_2018Feb10-051340_STM-STM_Spectroscopy-1_2.Z_mtrx default_2018Feb10-051340_STM-STM_Spectroscopy-2_1.I_mtrx
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180210/
Datei(en)	20180210_1720.txt - 20180210_1726.txt
<b>Abbildung</b>	<b>6.2</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	12.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180212/
Datei(en)	20180212_0015.txt - 20180212_0022.txt 20180212_0117.txt - 20180212_0124.txt
Datum	10.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180210/
Datei(en)	20180210_1720.txt - 20180210_1726.txt
Datum	11.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180211/
Datei(en)	20180211_0644.txt - 20180211_0650.txt 20180211_1659.txt - 20180211_1707.txt
<b>Abbildung</b>	<b>6.3</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	07.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180207/
Datei(en)	20180207_1154.txt - 20180207_1209.txt 20180207_1442.txt - 20180207_1806.txt 20180207_1937.txt - 20180207_1956.txt
Datum	08.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180208/
Datei(en)	20180208_0352.txt - 20180208_0412.txt
<b>Abbildung</b>	<b>6.4</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	11.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180211/
Datei(en)	20180211_0443.txt - 20180211_0604.txt
<b>Abbildung</b>	<b>6.5</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	11.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180211/
Datei(en)	20180211_0141.txt - 20180211_0156.txt 20180211_0353.txt - 20180211_0407.txt 20180211_1659.txt - 20180211_1701.txt 20180211_1711.txt - 20180211_1718.txt
<b>Abbildung</b>	<b>6.6</b>
Station	X-TREME (SLS, Schweiz)
Datum	11.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180211/
Datei(en)	20180211_0443.txt - 20180211_0604.txt
Datum	12.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180212/
Datei(en)	20180212_0146.txt - 20180212_0338.txt
Datei(en)	20180212_0718.txt - 20180212_0930.txt
Datei(en)	20180212_1652.txt - 20180212_1659.txt
Datei(en)	20180212_1859.txt - 20180212_2358.txt
Datum	13.02.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180213/
Datei(en)	20180213_0000.txt - 20180213_0124.txt
Datei(en)	20180213_0614.txt - 20180213_0655.txt

<b>Abbildung</b>	<b>7.1</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	18.01.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_01/Rohlf/TiTe2+SCO/
Datei(en)	TiTe2_DA30test_20170118135827.ibw
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	28.02.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_02/Rohlf/TiTe2+pyrpy/
Datei(en)	TiTe2_DA30test_20170228114431.ibw
Station	PES-Labor (Kiel)
Datum	16.11.2019
Ordner	PES-Lab r4000/ARPES_Data/2019_09/Rohlf/HfS2_Fepzpzpy/
Datei(en)	PESLab0005.ibw, PESLab0006.ibw
<b>Abbildung</b>	<b>7.2</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	18.01.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_01/Rohlf/TiTe2+SCO/
Datei(en)	TiTe2_DA30test_20170118135827.ibw
<b>Abbildung</b>	<b>7.3</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	25.11.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_11/Rohlf/Au111+SCO/
Datei(en)	SCO20171125042210.ibw, SCO20171125045342.ibw
Station	PES-Labor (Kiel)
Datum	17.04.2018
Ordner	PES-Lab r4000/ARPES_Data/2018_04/Rohlf/HfS2/
Datei(en)	20180417092852.ibw, 20180417110251.ibw, 20180417125307.ibw
<b>Abbildung</b>	<b>7.4</b>
Station	PES-Labor (Kiel)
Datum	13.04.2018
Ordner	PES-Lab r4000/ARPES_Data/2018_04/Rohlf/HfS2/
Datei(en)	20180413134206.ibw, 20180413150211.ibw, 20180413154612.ibw, 20180413163457.ibw, 20180416153243.ibw
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	25.11.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_11/Rohlf/Au111+SCO/
Datei(en)	SCO20171125042210.ibw, SCO20171125045342.ibw, SCO20171125054147.ibw, SCO20171125061843.ibw, SCO20171125065644.ibw, SCO20171125081447.ibw
Ordner	ASPHEREIII/2017_11/Rohlf/XAS/
Datei(en)	2017_11_25_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	20, 22, 24, 25, 27
Station	X-Treme (SLS, Schweiz)
Datum	10.20.2018
Ordner	2018-02 SLS X-TREME/2018_02/20180210/
Datei(en)	20180210_1720.txt - 20180210_1726.txt
<b>Abbildung</b>	<b>7.5</b>
Station	PES-Labor (Kiel)
Datum	17.04.2018
Ordner	PES-Lab r4000/ARPES_Data/2018_04/Rohlf/HfS2/
Datei(en)	20180417125307.ibw
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	28.02.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_02/Rohlf/TiTe2+pyrpy/
Datei(en)	TiTe2_DA30test_20170228114431.ibw
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	27.06.2017
Ordner	ASPHEREIII/2017_06 P04/Monitor Data/XAS/
Datei(en)	2017_06_27_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	09:46, 15:28, 18:54-20:38

<b>Abbildung</b>	<b>7.6</b>
Station	PES-Labor (Kiel)
Datum	17.11.2019
Ordner	PES-Lab r4000/ARPES_Data/2019_09/Rohlf/HfS2_Fepzpzpy_thin/
Datei(en)	PESLab0002.ibw - PESLab0012.ibw
<b>Abbildung</b>	<b>A.1</b>
Station	ASPHERE III (DESY, Hamburg)
Datum	26.06.2018
Ordner	ASPHEREIII/2018_06/Monitoring Files/XAS/
Datei(en)	2019_06_26_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	39-63, 117-124
Datum	16.03.2019
Ordner	ASPHEREIII/2019_03/!Monitoring_Files/XAS/
Datei(en)	2019_03_16_Keithley_hv2.dat
XAS-Scans	328-333, 342-345, 357-391, 401-405
Ordner	ASPHEREIII/2019_03/Rohlf/BipyprOnHfS2/
Datei(en)	A3_20190316212352.ibw, A3_20190316213308.ibw
<b>Abbildung</b>	<b>A.2</b>
Station	DEIMOS (Soleil, Frankreich)
Datum	08.07.2019
Ordner	2019-07 SOLEIL/Data/P_20190708_Fe-pypyr-pic_425A_AgGamma/
Datei(en)	scan_1186.txt - scan_1228.txt

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einen herzlichen Dank aussprechen an all diejenigen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt und begleitet haben.

Zuerst möchte ich namentlich Prof. Dr. Kai Roßnagel erwähnen, der mir die Gelegenheit gab, über viele Jahre an diesem spannenden Forschungsgebiet zu arbeiten. Ganz besonders möchte ich mich bei ihm für die freundschaftliche und fachlich durchgehend hervorragende Betreuung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken, bei der mir viele Freiheiten und Möglichkeiten eingeräumt wurden.

Ein weiterer großer Dank gilt Dr. Manuel Gruber für die intensive wissenschaftliche Unterstützung. Auf den gemeinsamen Messzeiten und während der Vorbereitung der Publikationen konnte ich von ihm lernen, was Effizienz bedeutet und welche Menge an Süßigkeiten pro Nachtschicht nicht überschritten werden sollte.

Herrn Prof. Dr. Felix Tuzcek danke ich für die Zweitbetreuung meiner Doktorarbeit und den unermüdlichen Ansporn zur Publikation der Ergebnisse. Aus seinem Arbeitskreis danke ich insbesondere Benedikt Flöser, Jan Grunwald und Dr. Sascha Ossinger für die (aus meiner Sicht mit nur mit Magie zu bewerkstelligende) Synthese der faszinierenden Moleküle und viele Diskussionen und allgemeine Gespräche auf den SFB677-Veranstaltungen.

Auch danken möchte ich Prof. Dr. Lutz Kipp, der mich bereits zur Bachelorarbeit in die Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir die Gelegenheit gab, Forschung an Spin-Crossover-Molekülen kennen zu lernen. Ebenso danke ich Dr. Eric B. Ludwig, mit dem ich als Betreuer meiner Bachelorarbeit die ersten Messzeiten am DESY erleben durfte, und der viele anfängliche Fragen meinerseits (erstaunlich) geduldig beantwortet und diskutiert hat.

Für viele weitere Messzeiten und gemeinsame Fahrten von und nach Hamburg sowie unzählige physikalische, technische, allgemeine oder auch Labview-bezogene Diskussionen und seine unerschütterliche Motivation, Neugier und Begeisterungsfähigkeit für spannende Physik danke ich besonders Dr. Matthias Kalläne.

Für alles, was ich während meiner Promotion über technische Zusammenhänge, CAD-Software und (sinnvolle) Konstruktion von Experimenten lernen durfte sowie die Unterstützung bei vielen Vorhaben und die Fertigung von diversen Ich-brauche-schnell-mal-Bauteilen danke ich herzlich Tim Riedel.

Meinem langjährigen Bürokollegen und Mitstreiter seit der Bachelorarbeit Florian Diekmann danke ich für die unterhaltsame Atmosphäre und viele gemeinsame Messzeiten und Laborstunden.

Malte Lautzas, Felix Nickel, Simon Jarausch und Tim Schacht danke ich für die angenehme Zeit, in denen ich ihre Bachelor- und Masterarbeiten betreuen durfte, und die hilfreiche Zusammenarbeit bei unterschiedlichen Projekten, die fruchtbar zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die angenehme Zeit in der Arbeitsgruppe, Unterstützung in vielerlei Hinsicht, Diskussionen und Aktionen auch fernab der Physik sowie unzählige Kuchen- und Kaffeerunden bedanke ich mich bei allen weiteren Mitgliedern und Ehemaligen der Arbeitsgruppe Roßnagel und natürlich auch bei der stockwerkübergreifenden „Brühgruppe“.

Ich bedanke mich außerdem bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich SFB677.

Für den bedingungslosen Rückhalt und die Unterstützung während meines gesamten Studiums danke ich ganz herzlich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Christel und Dieter und meiner Frau Karen.



## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer - nach Inhalt und Form die eigene und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasste Arbeit ist, und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Die Arbeit oder ein Teil daraus wurde nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht. Mir wurde zuvor kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den 15. September 2020

---

Sebastian Rohlf