

Spektromikroskopische Untersuchungen an organischen Nanostrukturen



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Ullrich Groh
aus Bad Godesberg

Würzburg, 2006

Eingereicht am: 25. Oktober 2006

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Geurts

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Umbach

2. Prüfer: Prof. Dr. J. Geurts

3. Prüfer: Prof. Dr. G. Reents

im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 21. Dezember 2006

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*ἐπεὶ δὲ τὸ ἐκ τινος σύνθετον οὕτως ὥστε ἐν εἶναι τὸ πᾶν,
ἀλλὰ μὴ ὡς σωρὸς ἀλλ' ὡς ἡ συλλαβή.*

(Aristoteles: Metaphysik VII, 17)

Zusammenfassung

Die Struktur und die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter sind für die Herstellung organischer Bauelemente von entscheidender Bedeutung. Da diese gerade durch das Wachstum der organischen Molekülfilme nachhaltig beeinflusst werden, ist ein Verständnis der Wachstumsmechanismen zur Herstellung organischer Halbleiterbauelemente unabdingbar. Von besonderem Interesse sind die ultradünnen organischen Filme, die aus nur wenigen Moleküllagen bestehen. Gerade bei diesen kommt es auf die homogene Dichte der Filme, Domänen, Kristallite sowie deren Grenzen und Orientierungen an.

In dieser Arbeit werden das Wachstum und die entstehenden Strukturen zweier organischer Moleküle untersucht: 3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) und das eng mit diesem verwandte 1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA). Als Substrate kommen die (111)-Oberflächen von Silber- und Gold-Einkristallen zum Einsatz. Bei allen vier Modellsystemen bilden die Moleküle lateral hochgeordnete Filme auf den Oberflächen aus.

Die Untersuchungen wurden mit dem *SpektroMikroskop mit Aberrationskorrektur für viele Relevante Techniken (SMART)* an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt, die unterschiedlichsten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik orts aufgelöst und in Echtzeit an einer Probe in situ anzuwenden. Es kamen sowohl mikroskopische (Hg-PEEM, X-PEEM, LEEM), beugende (LEED), als auch spektroskopische Methoden (NEXAFS, PES) zum Einsatz.

Für PTCDA ergeben die Experimente, dass es in Abhängigkeit von der Substrattemperatur auf beiden Oberflächen ein Franck-van der Merwe- (Lage-für-Lage-) oder ein Stranski-Krastanov-Wachstum (dreidimensionale Inseln auf einem geschlossen-

en Film) zeigt. In beiden Fällen sind die Moleküle innerhalb der einzelnen Lagen und Inseln parallel zum Substrat orientiert. Das Wachstum wird neben der Substrattemperatur auch nachhaltig von der Morphologie des Substrates beeinflusst, da die Filme auf ebenen Terrassen schneller wachsen als auf Stufenkanten oder -bündeln. Die Beweglichkeit der Moleküle erklärt den Einfluss beider Wachstumsfaktoren. Die hohe laterale Ordnung der Filme spiegelt sich auch in sehr großen Domänen wider. Auf Ag(111) ist die **PTCDA**-Monolage chemisorptiv, auf Au(111), so wie die Multilagen beider Systeme, physisorptiv gebunden.

Beim **NTCDA** konnte das Wachstum der relaxierten Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche sowie der Phasenübergang zur komprimierten Monolage direkt beobachtet werden. Innerhalb beider Strukturen sind die Moleküle parallel zur Substratoberfläche orientiert. Die anschließend aufwachsende Bilage ist bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur metastabil und nur unter andauerndem Molekülfluss beobachtbar. Für die Bilage wird ein mittlerer Verkippungswinkel der Moleküle gegenüber der Substratoberfläche von etwa 45° gefunden. Die anschließend aufwachsenden dreidimensionalen Inseln zeigen unterschiedliche Orientierungen und bestehen jeweils aus einer einzigen Domäne. Die Ausbildung so großer Domänen im Mikrometerbereich wird dadurch erklärt, dass die Moleküle oberhalb der Monolage in einer volumenartigen Phase in dreidimensionalen Inseln wachsen. Basierend auf orts aufgelösten **NEXAFS**- und **LEED**-Messungen wird ein Strukturmodell vorgeschlagen, das die Messungen mit einer einzigen volumenartigen Phase erklären kann, wobei die Kristallite eine einheitliche Ausrichtung senkrecht zur Substratoberfläche aufweisen, bezüglich der Oberflächennormalen jedoch gegeneinander verdreht sind. Ob jedoch die Ausrichtung aller Inseln gleich dieser ist, ob einzelne Inseln unterschiedliche Ausrichtungen zeigen, oder ob sogar eine Art von Polymorphismus vorliegt, lässt sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht endgültig klären, auch wenn alles auf ein Vorhandensein einer Mischung der Modelle hindeutet. Die auf beiden Oberflächen beobachtete hohe Beweglichkeit der Moleküle deutet auf eine schwache laterale Korrugation des vertikalen Potentials hin.

Summary

The structure and electronic properties of organic semiconductors are of crucial importance for the production of organic devices. Since these properties are strongly influenced by the growth of the molecular thin films, a deeper insight into the growth mechanisms is indispensable in order to build organic semiconductor devices. The ultrathin molecular films consisting of a few molecular layers only, are of special interest. For them a homogenous density of the films, domains, crystallites and their boundaries as well as their orientations are of great importance.

In this thesis the growth and the resulting structures of two organic molecules are studied: 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (**PTCDA**) and the closely related 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylicacid-dianhydride (**NTCDA**). As substrates the (111)-oriented surfaces of silver and gold single-crystals are used. In all four model systems the molecules form lateral highly ordered films on the surfaces.

The measurements were carried out with the *Spectro-Microscope with Aberration correction for many Relevant Techniques* (**SMART**) using BESSY II as synchrotron light source. The **SMART** allows the scientist to make use of different laterally resolved surface science methods in realtime and in-situ. In this work methods of microscopic (**Hg-PEEM**, **X-PEEM**, **LEEM**), diffractive (**LEED**) and spectroscopic (**NEXAFS**, **PES**) character are used.

The **PTCDA** measurements clearly show for both surfaces, Ag(111) as well as Au(111), that depending on the substrate temperature a Franck-van der Merwe- (layer-by-layer-) or a Stranski-Krastanov-growth mode (three dimensional islands on a closed film) occurs. In both cases the molecules are oriented parallel to the substrates within the layers and islands. The growth is not only governed by the substrate temperature but also by its morphology. Therefore the films grow faster on flat

terraces than on steps and step bunches. The influence of both growth modes is explained by the high mobility of the molecules. The high degree of lateral order reflects in quite large domains. On Ag(111) the **PTCDA**-monolayer is bound chemisorptive whereas it is bound physisorptive on Au(111). The latter also holds true for the multilayers of both systems.

For **NTCDA** on Ag(111) the growth of the relaxed monolayer and the phase transition towards the compressed monolayer could be observed directly. Within both monolayers the molecules are oriented parallel to the substrate surface. The following bilayer is metastable for substrate temperatures above room temperature and is observed under continuous molecular flux only. For this bilayer an average tilt angle of about 45° against the substrate surface was found for the molecules. The three dimensional islands which are growing subsequent to the bilayer show different orientations and form quite large single domains. This growth of domains in the scale of micrometers can be explained by a bulk-like structure of the three dimensional islands. Based on laterally resolved **NEXAFS**- and **LEED**-experiments, a structure model is suggested which could explain the data with only one structure. However, it was not possible within this work to finally clarify whether there is only one structure (seen under different angles) or a mixture of more than one of them. On both surfaces the molecules show a rather high mobility revealing a rather weak lateral corrugation of the vertical potential.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Spektroskopische Methoden	5
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	8
2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen	15
2.3	Mikroskopische Methoden	18
2.3.1	Mikrospektroskopie	18
2.3.2	Direkt abbildende Spektromikroskopie	20
2.3.3	Das SMART-Spektromikroskop	26
3	Einführung in die untersuchten Materialsysteme	31
3.1	PTCDA	31
3.1.1	PTCDA auf Ag(111)	32
3.1.2	PTCDA auf Au(111)	33
3.2	NTCDA	34
3.2.1	NTCDA auf Ag(111)	35

4	Experimentelles	37
4.1	Strahlrohr bei BESSY II	37
4.2	Experimenteller Aufbau	39
4.3	Probenpräparation	43
4.4	Aufdampfen der organischen Filme	44
4.5	Messungen und Auswertung	45
5	SMART-Messungen an PTCDA	49
5.1	PTCDA/Ag(111)	50
5.1.1	Adsorption	50
5.1.2	Spektroskopie	57
5.2	PTCDA/Au(111)	61
5.2.1	Adsorption	61
5.2.2	LEEM-Untersuchungen	64
5.2.3	NEXAFS-Untersuchungen	68
5.3	Zusammenfassung PTCDA	71
6	SMART-Messungen an NTCDA	73
6.1	NTCDA/Ag(111)	73
6.1.1	Adsorption	74
6.1.2	LEEM-Untersuchungen	81
6.1.3	NEXAFS-Untersuchungen	88
6.1.4	Desorption	105
6.1.5	Strahlenschäden durch Photonen	110
6.1.6	Strahlenschäden durch Elektronen	116

6.2	NTCDA/Au(111)	121
6.2.1	Adsorption	121
6.2.2	LEEM-Untersuchungen	123
6.2.3	NEXAFS-Untersuchungen	127
6.3	Zusammenfassung NTCDA	129
7	Ausblick	131
A	Verwendete Abkürzungen	135
B	Refokussierspiegelhalterung	137
C	Literaturverzeichnis	139

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung Photoemission.	6
2.2	Inelastische freie Weglänge von Elektronen in Materie	7
2.3	NEXAFS-Anregungsprozess	9
2.4	Schematische Darstellung Auger-Prozess und Fluoreszenz	10
2.5	Polarisationsabhängigkeit beim NEXAFS-Prozess	12
2.6	Geometrie NEXAFS-Prozess: Winkelabhängigkeit	13
2.7	NEXAFS-Intensitätsverhältnisse/mittlerer Verkippungswinkel	14
2.8	Schematische Darstellung LEED	16
2.9	Schematische Darstellung PEEM	21
2.10	Abbildungsmodi eines energiegefilterten PEEMs	23
2.11	Aberrationskorrigiertes PEEM	24
2.12	Schematische Darstellung LEEM	25
2.13	Schematische Darstellung des SMART.	27
2.14	Maximale Auflösung des SMART	29
3.1	Strukturformel PTCDA	32
3.2	Strukturformel NTCDA	35

4.1	CAD-Modell Refokussierspiegelkammer	38
4.2	Schematischer Aufbau SMART als PEEM	39
4.3	Foto SMART als PEEM	41
4.4	Foto SMART Endversion	41
4.5	CAD-Modell Schleuse und Mini-Präparationskammer	42
4.6	Foto SMART-Probenkartusche	43
4.7	Bild SMART-Messkammer	44
4.8	Darstellung s- und p-Polarisation	46
4.9	NEXAFS: Normierungsproblem	47
4.10	I_0 -Spektren Ag(111)	48
5.1	Hg-PEEM: Adsorption von PTCDA/Ag(111)	51
5.2	Kontrast im Hg-PEEM	52
5.3	Hg-PEEM: Inseln „fressen“ 3. Lage	54
5.4	LEED: PTCDA/Ag(111)	54
5.5	Temperaturabhängigkeit des PTCDA-Wachstums	55
5.6	Hg-PEEM: Einfluss der Substratmorphologie	56
5.7	XPS: Wachstum von PTCDA/Ag(111)	58
5.8	NEXAFS: Bilage und dreidimensionale Inseln	59
5.9	Strukturmodell PTCDA/Ag(111)	60
5.10	Hg-PEEM: Adsorption PTCDA/Au(111) bei 380 K	62
5.11	Schematische Darstellung: Fehlgeneigter Au-Kristall	63
5.12	LEEM: Adsorption von PTCDA auf Au(111)	65
5.13	LEEM: PTCDA/Au(111), verschiedene Elektronenenergien	66
5.14	LEEM: PTCDA/Au(111) – Inseln	67

5.15	LEED: PTCDA/Au(111)	67
5.16	Flächenselektives LEED: PTCDA/Au(111)	68
5.17	Flächenselektives NEXAFS	70
6.1	Hg-PEEM: Adsorption NTCDA/Ag(111) bei 330 K	75
6.2	Hg-PEEM: NTCDA/Ag(111)-Inselwanderung	76
6.3	Hg-PEEM: Adsorption NTCDA/Ag(111) bei 283 K	78
6.4	Hg-PEEM: Vergleich Adsorption NTCDA mit/ohne HV/UV	80
6.5	LEEM: Adsorption von NTCDA auf Ag(111)	82
6.6	LEEM: NTCDA/Ag(111), verschiedene Elektronenenergien	83
6.7	Flächenselektives LEED: NTCDA/Ag(111)	85
6.8	Modelle A und B für NTCDA-Multilagen	87
6.9	NEXAFS: NTCDA-Monolagen/Ag(111)	89
6.10	NEXAFS: Mono-, Bilage und Inseln	90
6.11	NEXAFS: Intensitäten für Modelle A und B	93
6.12	NEXAFS: Inseln auf Monolage	95
6.13	NEXAFS: Multilage und dreidimensionale Inseln	97
6.14	Modell C für NTCDA-Multilagen, Verkippungswinkel 18°	99
6.15	NEXAFS: Intensitäten für Modell C, Verkippung 18°	100
6.16	NEXAFS: Intensitäten für Model C	100
6.17	Modell C für NTCDA-Multilagen, Verkippungswinkel 27°	101
6.18	NEXAFS: Insel auf Monolage	103
6.19	Desorption von 1,5 ML NTCDA/Ag(111)	106
6.20	Thermische Desorptionsspektren von NTCDA/Ag(111)	107

6.21	Desorption von 6 ML NTCDA/Ag(111)	108
6.22	NTCDA-Tropfen auf Herdplatte	109
6.23	Strahlenschäden im Hg-PEEM	111
6.24	Strahlenschäden im Hg-PEEM	112
6.25	Strahlenschäden: C K-NEXAFS	113
6.26	Strahlenschäden: C 1s-XPS	115
6.27	Strahlenschäden: LEED mit 12,5 eV	117
6.28	Strahlenschäden: LEED mit 4,0 eV	117
6.29	Strahlenschäden: LEED mit verschiedenen Energien	119
6.30	Abhängigkeit der Schädigung von der Elektronenenergie	120
6.31	LEEM: Adsorption von NTCDA auf Au(111)	122
6.32	LEEM: NTCDA/Au(111), verschiedene Elektronenenergien	124
6.33	Flächenselektives LEED: NTCDA/Au(111)	125
6.34	LEEM: Inselwachstum NTCDA/Au(111)	127
6.35	NEXAFS: NTCDA/Au(111)	128
B.1	CAD-Modell Refokussierspiegelhalterung	138
B.2	Foto Refokussierspiegelhalterung	138

1

Einleitung

In den vergangenen Jahren hat der Bereich der organischen Halbleiter einen enormen Aufschwung erhalten – sowohl in der Forschung und Entwicklung als auch in der Grundlagenforschung. Dies hat zur Serienreife einiger organischer Halbleiterbauelemente speziell im Bereich der organischen LEDs (OLEDs) geführt, die heute beispielsweise als mehrfarbige Anzeigen in Autoradios eingesetzt werden. Andere Bauelementsysteme sind eher als Prototypen, weit ab der Serientauglichkeit, anzusehen. Um das Potenzial der organischen Halbleiter weitergehend auszunutzen zu können und auch die prototypischen Bauelemente bis hin zur Serientauglichkeit weiterzuentwickeln, ist (wie bei ihren anorganischen Pendanten auch) ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Eigenschaften und Struktur der organischen Halbleiter vonnöten. Besonders das Wachstum von organischen Filmen ist dabei von herausragender Bedeutung, da die Moleküle oftmals eine starke Anisotropie aufweisen. Hinzu kommt, dass die verwendeten Moleküle zum Polymorphismus neigen. Um die organischen Bauelemente kommerziell sinnvoll nutzbar zu machen, müssen sie eine hohe Lebensdauer aufweisen. Diese wird unter anderem durch Defekte bestimmt wie zum Beispiel Domänengrenzen. Ein tieferes Verständnis, nicht zuletzt der polymorphen Phasen, ist hier gefordert, um zukünftig im großen Maßstab zu einkristallinen Filmen zu gelangen.

Obwohl es nahezu beliebig viele organische Materialsysteme gibt, die für die Entwicklung elektronischer Bauelemente als geeignet erscheinen, ist es zur Erarbeitung eines grundlegenden Verständnisses sinnvoll, sich auf geeignete Modellsysteme zu

beschränken. Ein grundlegendes Verständnis der (physikalischen) Eigenschaften dieser Modellsysteme ist die Voraussetzung zum Verständnis weiterer, komplexerer Systeme, die später einmal technisch relevant sein können.

Auf besonderes Interesse im Bereich der Grundlagenforschung stoßen dabei planare Moleküle, wie zum Beispiel Perylen-Derivate oder auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe. Ihr vergleichsweise geringes Molekulargewicht, die Tatsache dass sie nicht zu Polymerisation neigen und ihre Beständigkeit gegen thermische Zersetzung bis zu einigen hundert Kelvin, ermöglichen das kontrollierte Aufwachsen von Filmen in kristalliner Form mittels organischer Molekularstrahl-Epitaxie (OMBE) [1–3].

Aus den vielen Perylen-Derivaten ragt 3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) als das Molekül hervor, das bisher am besten untersucht wurde. Dabei kamen die verschiedensten Untersuchungsmethoden, nicht nur aus der Oberflächenphysik, zum Einsatz. Die verwendeten Methoden waren entweder spektroskopischer, mikroskopischer oder beugender Natur. Ein Zusammenhang zwischen ihnen war, wenn überhaupt, nur indirekt herzustellen.

An genau dieser Stelle kommt nun die instrumentelle Methode „Spektromikroskopie“ ins Spiel, um genau zu sein, das *SpektroMikroskop mit Aberrationskorrektur für viele Relevante Techniken* (SMART). Mit diesem Gerät war es erstmals möglich, das Wachstum der organischen Molekülschichten in situ in Echtzeit zu studieren: sowohl mikro-, spektroskopisch als auch beugend. Da die Untersuchungen dieser Arbeit während der umfangreichen Aufbauphase dieses außerordentlichen Gerätes stattfanden, waren sie gleichzeitig immer wieder Prüfsteine für seinen Entwicklungsstand und trugen erheblich zur methodischen Entwicklung und instrumentellen Verbesserung bei.

Auch ein naher Verwandter des PTCDA, das 1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA), wurde in die Untersuchungen mit eingeschlossen. Es zeigte sich, dass diese Molekülschichten, trotz der engen Verwandtschaft und Ähnlichkeiten zum PTCDA, ein wesentlich komplexeres System darstellen. Für beide Systeme zeigt sich deutlich, dass ein mikroskopisches Verständnis für die Erklärung des Wachstumsprozesses unabdingbar ist.

In dem folgenden Kapitel 2 werden kurz die Grundlagen der Spektromikroskopie unter besonderer Berücksichtigung der in dieser Arbeit verwendeten spektro- und mikroskopischen Methoden dargelegt. Das Kapitel 3 soll die verwendeten Materialsysteme näherbringen und eine Einführung in dieselben geben. Die experimentellen Aufbauten und Umstände werden im Kapitel 4 beschrieben. Die Kapitel 5 sowie 6 behandeln die eigentlichen Experimente sowie deren Diskussion. Abschließend wird in Kapitel 7 noch ein kurzer Ausblick gegeben.

2

Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit nötigen physikalischen Grundlagen sowie Methoden beschrieben. Im Besonderen werden dabei kurz die verwendeten spektro- sowie mikroskopischen Methoden sowie deren Zusammenführung in der Spektromikroskopie erläutert.

2.1 Spektroskopische Methoden

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) handelt es sich heutzutage um eine Standardmethode zur Untersuchung von Oberflächen. Mit ihr ist es möglich, Informationen über den chemischen Zustand und die elektronische Struktur zu erhalten. Es soll hier nur kurz auf die Methode eingegangen werden, ausführlichere Informationen entnimmt man beispielsweise den Büchern von Feuerbacher [4], Hüfner [5] oder Briggs und Seah [6].

Grundlage für diese Form der Spektroskopie bildet der photoelektrische Effekt, der im Jahr 1887 von Heinrich Hertz entdeckt und 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt wurde [7, 8].

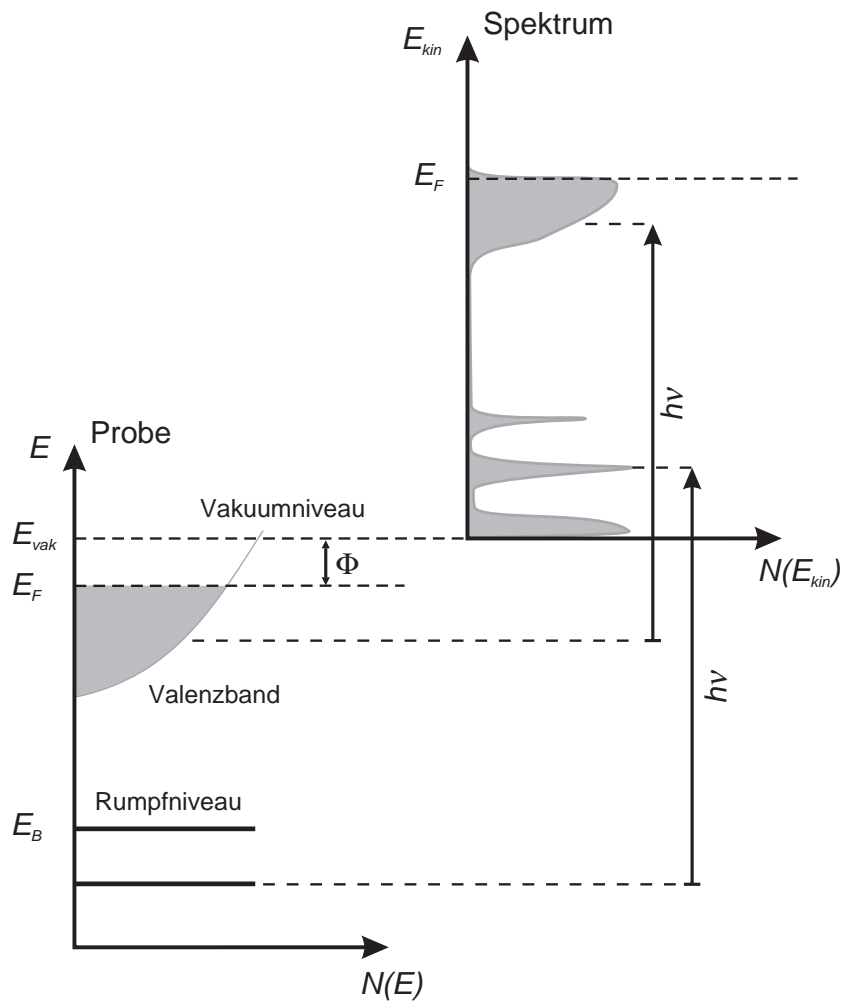


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung Photoemission.

In Abbildung 2.1 ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Auf die Probe treffende elektromagnetische Strahlung der Energie $E = h\nu$ kann von Elektronen aus dem Valenzband oder aus Rumpfniveaus der Probe (Bindungsenergie E_B) absorbiert werden. Diese können, sofern ihre dadurch erlangte Energie groß genug zum Überwinden der Austrittsarbeit Φ ist, die Probe mit einer kinetischen Energie E_{kin} verlassen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi. \quad (2.1)$$

Man erhält somit quasi als Abbild der Elektronenzustandsdichte der Probe ein Elektronenspektrum im Vakuum. Durch Messen der kinetischen Energien mittels eines Elektronenenergieanalysators ist somit die Bestimmung der Bindungsenergien der

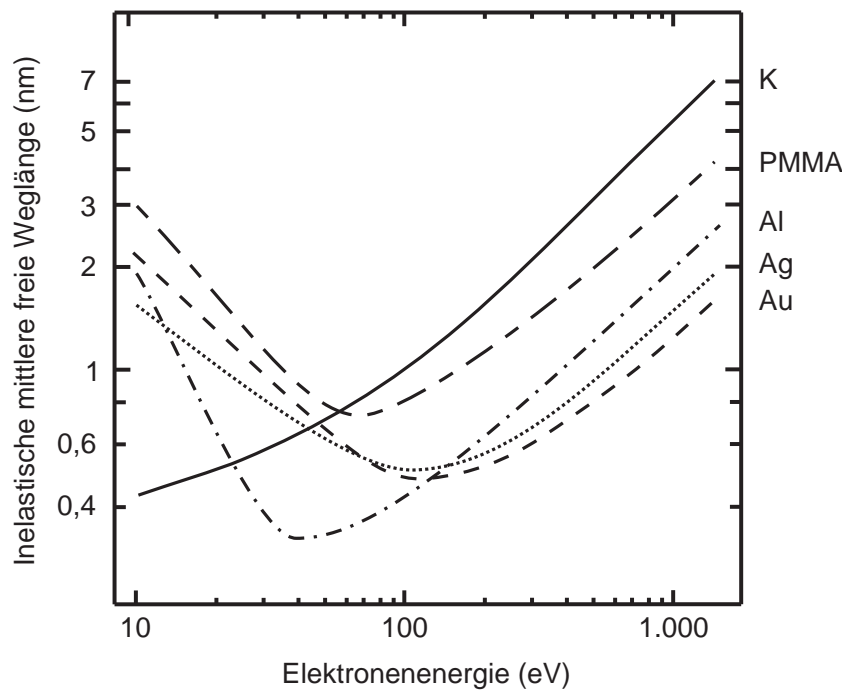


Abbildung 2.2: Inelastische freie Weglänge von Elektronen in Materie (nach [9] und [10]).

Elektronen in der Probe möglich. Zusätzlich dazu ergibt sich durch Sekundärprozesse ein Untergrund im Spektrum, der zu niedrigen kinetischen Energien hin ein ausgeprägtes Maximum besitzt.

Im Gegensatz zu der mittleren freien Weglänge der verwendeten Photonen, ist diese für Elektronen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, im interessierenden Energiebereich sehr gering ($\approx 0,4 \text{ nm} - 7 \text{ nm}$). Es werden somit nur Elektronen aus oberflächennahen Bereichen der Probe detektiert, was zu der bereits erwähnten Oberflächenempfindlichkeit der PES führt.

Als (Labor-) Quellen der elektromagnetischen Strahlung stehen Röntgenröhren (z.B. Mg K_α mit $h\nu = 1.253,6 \text{ eV}$) oder auch Gasentladungslampen (z.B. He I mit $h\nu = 21,2 \text{ eV}$) zur Verfügung. Höhere Flussdichten, schmälere Linienbreiten sowie nahezu vollständig polarisierte Photonen der anregenden Strahlung stehen am Synchrotron zur Verfügung. Neben diesen Vorteilen bietet Synchrotronstrahlung zusätzlich die Möglichkeit, die Energie der Photonen in einem Bereich von einigen eV bis hin zu mehreren keV durchzustimmen, wobei sich ferner die Richtung der li-

near beziehungsweise die Helizität der zirkular polarisierten Strahlung wählen lässt. Durch geschicktes Einstellen der Photonenenergie können so am Synchrotron Experimente mit maximaler Oberflächenempfindlichkeit durchgeführt werden. Man wählt hierzu die Photonenenergie dergestalt, dass die produzierten Photoelektronen eine kinetische Energie besitzen, welche einer minimalen mittleren freien Weglänge entspricht (z.B. bei Silber ca. 0,5 nm für $E_{kin} = 100$ eV, siehe Abbildung 2.2).

2.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS), eine weitere in der Oberflächenphysik weit verbreitete Spektroskopiemethode, liefert gegenüber der PES zusätzlich Informationen über unbesetzte elektronische Zustände und über geometrische Eigenschaften (z.B. Orientierung von Molekülen). Auch diese Methode soll im Rahmen dieser Arbeit nur kurz erläutert werden, weiterführende Informationen entnimmt man beispielsweise dem Buch von Stöhr [11].

Eine schematische Darstellung des zugrunde liegenden Prozesses am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls zeigt Abbildung 2.3. Neben dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) erkennt man unterhalb des Vakuumniveaus noch das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Dieses besitzt in diesem Fall π -Charakter, was eine ungerade (negative) Symmetrie des Molekülorbitals bezüglich einer Spiegelung an der Molekülebene bedeutet. Unbesetzte Zustände werden durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben, so dass sich für das LUMO in diesem Fall die Bezeichnung π^* ergibt. Oberhalb des Vakuumniveaus E_{vak} findet sich ein Zustand, der zwischen einer Erhöhung („Zentrifugalbarriere“) des Potentials lokalisiert ist. Da es sich hier um ein unbesetztes Molekülorbital mit gerader (positiver) Symmetrie handelt, wird er σ^* genannt. Man kann diesen Zustand auch durch Streuung der auslaufenden Photoelektronen erklären.

Werden durch geeignete elektromagnetische Strahlung Rumpfniveauelektronen angeregt und ist die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Ionisierungsenergie E_I des entsprechenden Rumpfniveaus, so werden diese Elektronen als Photoelektronen emittiert (analog zur PES). Im Absorptionsspektrum spiegelt sich dies als Absorpti-

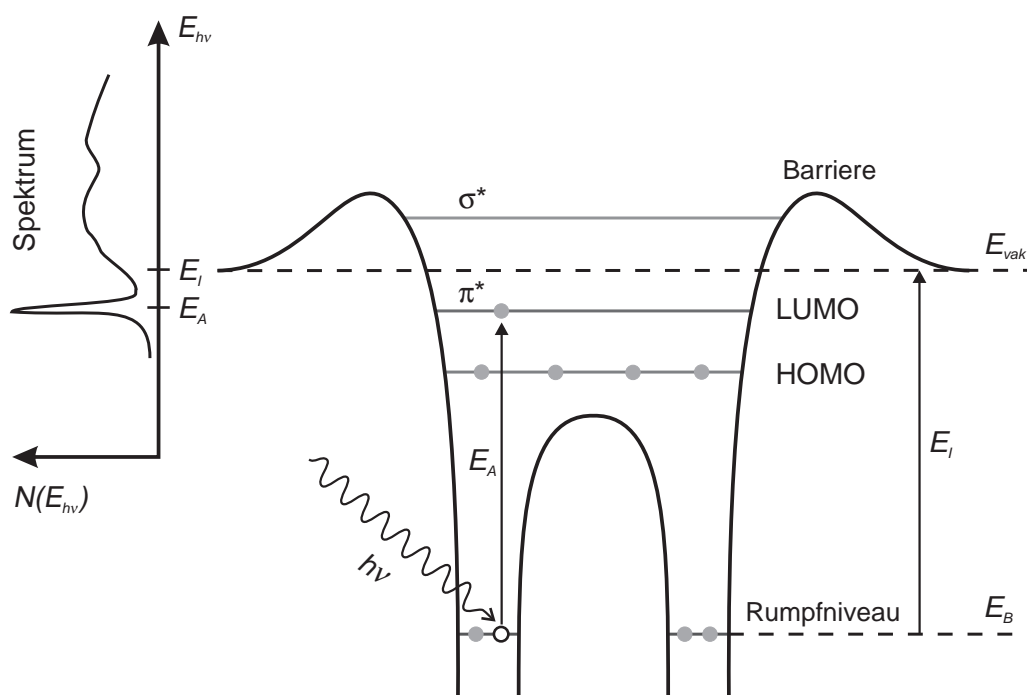


Abbildung 2.3: NEXAFS-Anregungsprozess am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls.

onskante bei $h\nu = E_I$ wider. Bei günstig, d.h. resonant, gewählter Photonenenergie $h\nu = E_A$ ist die Anregung von Rumpfniveauelektronen in unbesetzte Orbitale möglich. Erfolgt, wie in *Abbildung 2.3*, diese Anregung in ein π^* -Orbital, so erhält man im Spektrum eine so genannte π^* -Resonanz. Da der π^* -Zustand unterhalb des Vakuumniveaus E_{vak} liegt, hat der angeregte gebundene Zustand eine lange Lebensdauer und führt deshalb im Spektrum zu einer scharfen Absorptionslinie. Erfolgt die Anregung in den σ^* -Zustand, so ergibt sich eine größere Linienbreite, da dieser ungebundene Zustand aufgrund seiner Lage oberhalb des Vakuumniveaus eine kürzere Lebensdauer besitzt. Für diese breiteren Strukturen oberhalb der Absorptionskante ist die Bezeichnung „shape-resonance“ üblich.

Wird mit dünnen Proben gearbeitet, so kann man direkt ein Absorptionsspektrum in Transmission messen. Ist dies aus geometrischen, apparativen oder sonstigen Gründen nicht möglich, so kann man beispielsweise auch die erzeugten Photoelektronen untersuchen. Neben anderen Unzulänglichkeiten sind damit aber die gebundenen Resonanzen prinzipiell unzugänglich.

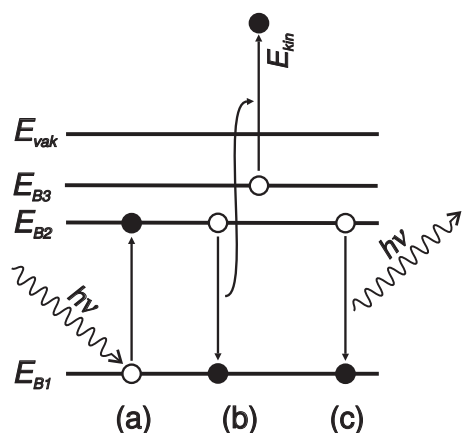


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des (a) anregenden NEXAFS-Prozesses und anschließender Zerfall des Rumpfniveauloches über (b) Auger-Prozess und (c) Fluoreszenz.

Verwendet man dagegen Signale aus Sekundärprozessen, so kann man diese Probleme umgehen. Die Anregung beim NEXAFS-Prozess lässt ein Rumpfloch zurück, das im Weiteren durch Fluoreszenz oder einen Auger-Prozess zerfallen kann (siehe Abbildung 2.4). Bei den leichteren Elementen dominiert dabei der Auger-Zerfall und es liegt deshalb nahe, dessen Ausbeute (engl. *yield*) als Maß für die Absorption zu nutzen. Bei der Detektion der emittierten Augerelektronen unterscheidet man zwischen Total Electron Yield (TEY), Partial Electron Yield (PEY) und Auger Electron Yield (AEY). Beim TEY werden alle Elektronen detektiert, also auch gestreute Augerelektronen und Photoelektronen aus höheren Niveaus. Detektiert man nur Elektronen oberhalb einer bestimmten Energie (Hochpassfilter), so erhält man den PEY, bei dem das Signal-Rausch-Verhältnis besser ist, da der Untergrund aufgrund gestreuter Elektronen verringert werden kann. Beim AEY hingegen wird die Energieverteilung der detektierten Elektronen auch nach oben hin begrenzt (Bandpassfilter), so dass nur die Intensität einer bestimmten Augerlinie als Maß für die Absorption dient. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist hierbei am besten, wohingegen die Intensität des Signals am geringsten ausfällt. Bei diesen Arten der Messung werden Elektronen in einem der PES analogen Energiebereich verwendet, somit sind auch NEXAFS-Messungen ähnlich oberflächenempfindlich. In jedem Fall wird eine Photonenquelle mit durchstimmbarer Photonenenergie und möglichst hoher Photonenenergieauflösung benötigt, so dass sich die Verwendung von Synchrotronstrahlung geradezu anbietet.

Wie bereits erwähnt, ermöglichen NEXAFS-Messungen auch Aussagen über die Orientierung von Molekülen. Ausgangspunkt hierfür bildet die quantenmechanische Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit σ_{if} vom Ausgangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$. Für diesen gilt nach Fermis Goldener Regel:

$$\sigma_{if} \sim \left| \langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_A), \quad (2.2)$$

worin \mathbf{A} der Vektorpotenzialoperator und \mathbf{p} der Impulsoperator des elektromagnetischen Feldes, $h\nu$ die anregende Photonenenergie und E_A die Anregungsenergie bedeuten (siehe Abbildung 2.3). Ersetzt man das Vektorpotenzial durch $\mathbf{A} = A_0 \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, mit \mathbf{k} als Wellenvektor der einfallenden Photonen und \mathbf{e} deren Polarisationsvektor, so erhält man

$$\sigma_{if} \sim \left| \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2. \quad (2.3)$$

Unter Verwendung der Dipolnäherung (Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß im Vergleich zum untersuchten Volumen, d.h. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$) ergibt sich das folgende Dipolmatrixelement:

$$\sigma_{if} \sim \left| \langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2. \quad (2.4)$$

Ein Übergang von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ ist nur dann möglich, wenn dieses Dipolmatrixelement von Null verschieden ist, also einen totalsymmetrischen Anteil hat. Dies wird erreicht, wenn das direkte Produkt der Charaktere (Γ) von $|i\rangle$, $|f\rangle$ und $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$ eine totalsymmetrische Komponente besitzt [12]:

$$\Gamma(|f\rangle) \times \Gamma(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) \times \Gamma(|i\rangle) = \text{totalsymmetrisch}. \quad (2.5)$$

Betrachtet man den Übergang von einem σ - in ein π^* -Orbital, so hat der Anfangszustand $|i\rangle$ gerade Symmetrie (kein Wechsel des Vorzeichens bei Spiegelung), wohingegen der Endzustand $|f\rangle$ ungerade Symmetrie besitzt. Nach Gleichung 2.5 ist dieser Übergang nur dann erlaubt, wenn $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$ ungerade Symmetrie besitzt. In Abbildung 2.5 ist dies beispielhaft für ein Ethen-Molekül gezeigt. Im Fall (a) hat $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$ ungerade Symmetrie (bezüglich einer Spiegelung an der Molekülebene), diese Anregung ist also erlaubt und würde im NEXAFS-Spektrum zu einer π^* -Resonanz führen. Dagegen hat im Fall (b) $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$ gerade Symmetrie, so dass diese Anregung

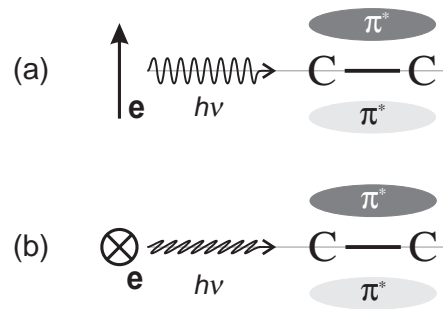


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Polarisationsabhängigkeit des NEXAFS-Prozesses: (a) erlaubte, (b) verbotene Anregung von einem σ - in ein π^* -Orbital.

nicht erlaubt ist, dem Spektrum fehlt die π^* -Resonanz. Durch das Vorhandensein oder Fehlen von Resonanzen im NEXAFS-Spektrum kann somit, bei bekannter Polarisation der Photonen und bekannten Orbitalen, auf die Orientierung von Molekülen geschlossen werden. Im Folgenden soll die Orientierung von aromatischen Molekülen quantitativ bestimmt werden, die gezeigten Überlegungen verlaufen analog zu denen aus den Referenzen [13] und [14].

Um die Winkelabhängigkeit zu beschreiben, wird eine Geometrie gemäß Abbildung 2.6 angenommen. Die Probenoberfläche liegt in der x - y -Fläche, die z -Achse bildet somit die Normale auf sie. Unter einem Winkel θ zur Normalen fällt linear polarisierte Synchrotronstrahlung in der x - z -Ebene (der Einfallsebene) ein. Die Vektoren des elektrischen Feldes liegen dabei in der Einfallsebene (\mathbf{e}_p) beziehungsweise senkrecht zu dieser (\mathbf{e}_s). Für diese gilt dann

$$\mathbf{e}_p = |\mathbf{e}_p| \begin{pmatrix} \cos \theta \\ 0 \\ \sin \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_s = |\mathbf{e}_s| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Für den Vektor \mathbf{O} , der für das π^* -Orbital des aromatischen Ringes steht und somit die Orientierung des Moleküls wiedergibt, gilt unter Verwendung des Polarwinkels α (der gleichzeitig den Verkippungswinkel des Moleküls gegen die Oberfläche darstellt) und des Azimutalwinkels ϕ

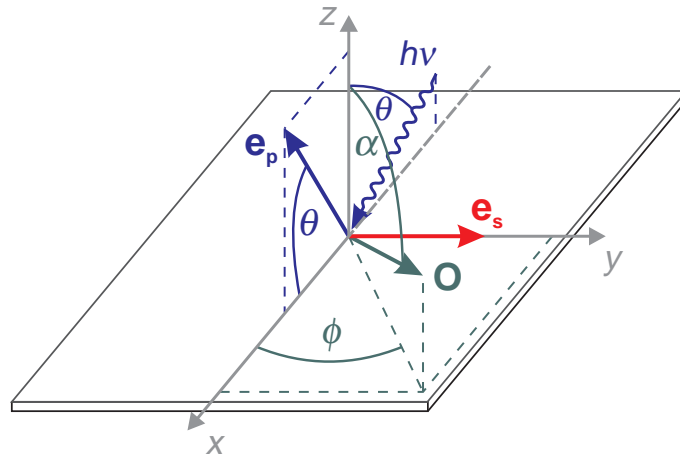


Abbildung 2.6: Geometrie zur Winkelabhängigkeit des NEXAFS-Prozesses: Die Probenoberfläche liegt in der x - y -Ebene, Synchrotronstrahlung fällt unter einem Winkel θ ein. Das π^* -Orbital des aromatischen Rings wird durch einen Vektor \mathbf{O} mit Polarwinkel α und Azimutalwinkel ϕ dargestellt.

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \phi \\ \sin \alpha \sin \phi \\ \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Für die Intensitäten der π^* -Resonanz ergibt sich

$$I_p \sim (\mathbf{e}_p \cdot \mathbf{O})^2 \quad \text{und} \quad I_s \sim (\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{O})^2. \quad (2.8)$$

Mit der winkelintegrierten Gesamtintensität A folgt daraus

$$I_p = A (\sin^2 \theta \cos^2 \alpha + \cos^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + 2 \sin \theta \cos \theta \sin \alpha \cos \alpha \cos \phi), \quad (2.9)$$

$$I_s = A \sin^2 \alpha \sin^2 \phi. \quad (2.10)$$

Zeigt das Substrat eine zweifache oder höhere Symmetrie, so ist davon auszugehen, dass um den Azimut gedrehte Domänen vorliegen. In diesem Fall ist eine azimutale Mittelung möglich, die $\langle \cos \phi \rangle = 0$ ergibt. Liegt darüber hinaus eine dreifache oder höhere Symmetrie vor, so ergibt die azimutale Mittelung $\langle \sin^2 \phi \rangle = \langle \cos^2 \phi \rangle = 1/2$.

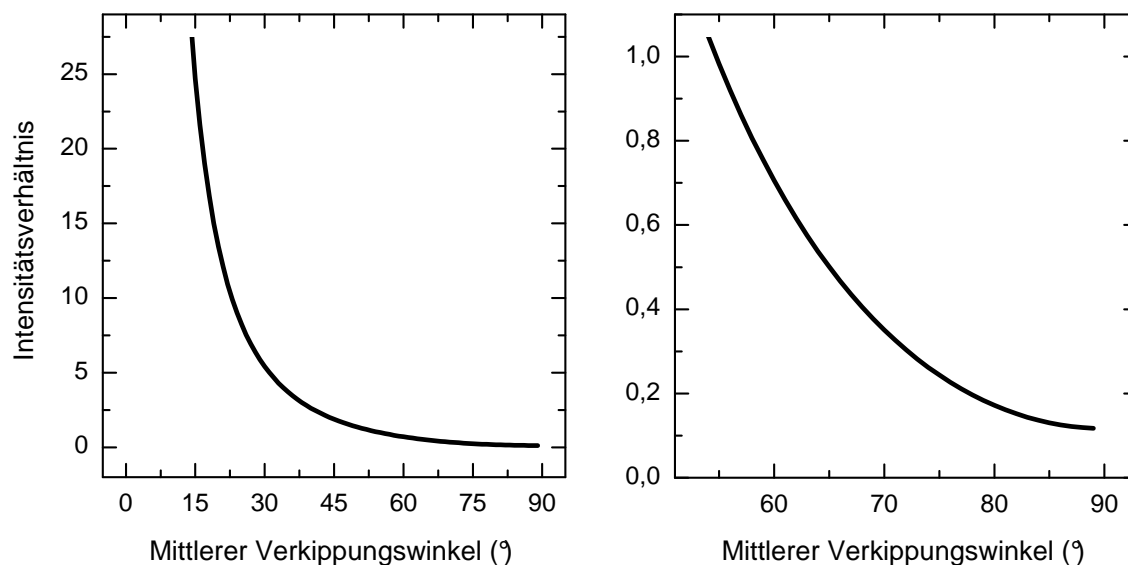


Abbildung 2.7: NEXAFS-Intensitätsverhältnis I_p/I_s von π^* -Resonanzen aromatischer Moleküle in Abhängigkeit vom mittleren Verkippungswinkel $\bar{\alpha}$ nach Formel 2.11 für einen Einfallswinkel $\theta = 70^\circ$.

Betrachtet man für diesen Fall das Verhältnis $q = I_p/I_s$ der Resonanzintensitäten, so ergibt sich für den mittleren Verkippungswinkel $\bar{\alpha}$

$$\bar{\alpha} = \arctan \sqrt{\frac{2 \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta + q - 1}}. \quad (2.11)$$

In Abbildung 2.7 ist dies für einen Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung von $\theta = 70^\circ$ dargestellt. Für kleine mittlere Verkippungswinkel divergiert das Intensitätsverhältnis, da die Intensität I_s gegen Null geht. Für einen mittleren Verkippungswinkel von $\bar{\alpha} = 90^\circ$ ergibt sich $q \approx 0,12$. Dies gibt genau die beiden Extreme aus Abbildung 2.5 wieder. Die Intensität I_p und damit auch das Verhältnis q fallen wegen des nicht senkrechten Einfalls der Synchrotronstrahlung nicht auf Null ab.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist die wohl am meisten benutzte Methode für Strukturuntersuchungen an Oberflächen. Innerhalb der Oberflächenphysik wird sie unter anderem angewendet, um Oberflächenstrukturen, Bindungen und den Einfluss von Strukturen auf Prozesse an der Oberfläche zu untersuchen. Detaillierte Informationen finden sich beispielsweise in den Büchern von van Hove [15], Ertl und Küppers [16] sowie O'Connor [17]; ein Überblick über die Theorie und die experimentellen Anwendungen verschiedener LEED-Methoden für Halbleiteroberflächen findet sich in Referenz [18]. In diesem Abschnitt soll nur kurz der Prozess als solcher skizziert werden.

Während die Beugung von Elektronen 1924 zufällig von Davisson und Kunsman entdeckt wurde, geht die erste systematische Untersuchung dieses Prozesses auf Davisson und Germer im Jahre 1927 zurück [19]. Bei ihren Untersuchungen an einem Ni(111)-Kristall fanden sie heraus, dass für das Maximum der Intensität der unter einem Winkel ϑ elastisch gestreuten Elektronen eine einfache Gittergleichung gilt:

$$n \cdot \lambda = a \cdot \sin \vartheta, \quad (2.12)$$

worin a der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomreihen, λ die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen und n eine ganze Zahl darstellen.

Das Experiment als solches ist relativ einfach und ist in Abbildung 2.8 dargestellt: ein schmaler monoenergetischer Elektronenstrahl wird senkrecht auf die Probe gerichtet. Durch Beugung und Rückstreuung an den Atomen entstehen in Rückrichtung mehrere Elektronenstrahlen, die z.B. mit einem Leuchtschirm als Reflexe sichtbar gemacht werden. Die Lage und Intensitäten dieser Reflexe lassen nun Rückschlüsse auf die beugenden Atome und somit auf die Oberflächenstruktur zu. Insbesondere werden etwaige Symmetrieeigenschaften der Probe direkt sichtbar gemacht.

Durch die Verwendung niederenergetischer („langsamer“) Elektronen im Energiebereich von typischerweise 5 eV bis 500 eV, ergeben sich de Broglie-Wellenlängen $\lambda = h/p$ von ca. 0,5 nm – 0,05 nm, die im Bereich atomarer Abstände liegen. Die freie Weglänge der Elektronen beträgt in diesem Energiebereich nur wenige Atom-

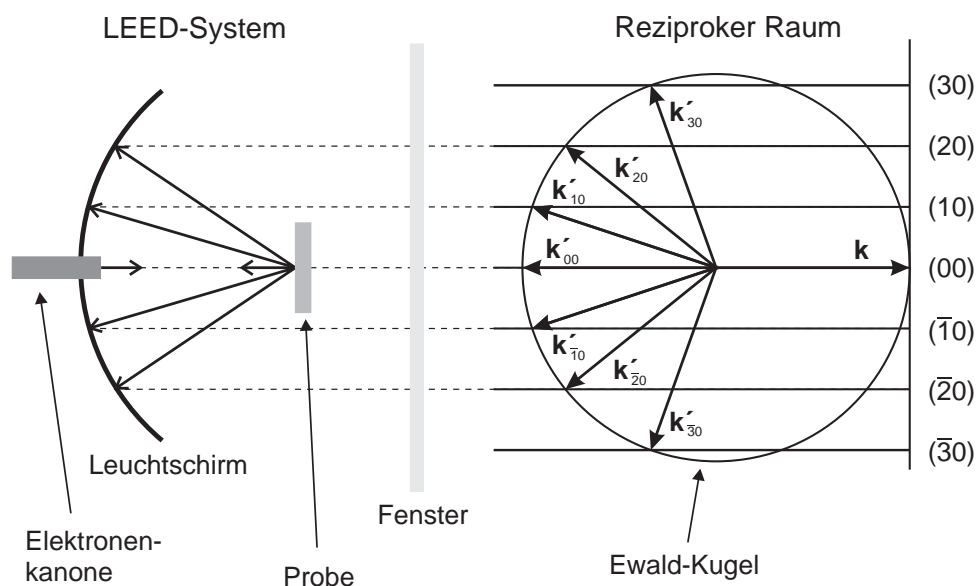


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines *LEED*-Experiments (aus [20]).

lagen und zudem ist der Querschnitt für elastische Rückstreuung groß, so dass die Methode sehr oberflächenempfindlich ist.

Für Maxima bei der zweidimensionalen Streuung an der Oberfläche gilt

$$\mathbf{k}_p - \mathbf{k}'_p = \mathbf{g}, \quad (2.13)$$

worin \mathbf{k}_p und \mathbf{k}'_p die zur Oberfläche parallelen Komponenten des einfallenden beziehungsweise gestreuten Wellenvektors sind und \mathbf{g} ein reziproker Gittervektor ist. Unter Verwendung der reziproken Basisvektoren \mathbf{a}_i^* kann man \mathbf{g} darstellen als

$$\mathbf{g} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1^* + n_2 \cdot \mathbf{a}_2^* \quad (2.14)$$

und es bietet sich an, die entsprechenden Punkte im Beugungsbild entsprechend mit reziproken Gittervektoren zu kennzeichnen:

$$\mathbf{g} = (n_1, n_2). \quad (2.15)$$

Da in diesem zweidimensionalen Modell senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität vorliegt, ergeben sich im reziproken Raum Stangen senkrecht zur Oberfläche. In

Abbildung 2.8 sind diese zusammen mit einer Ewald-Konstruktion dargestellt. Den Schnittpunkten der Stangen mit der Ewald-Kugel entsprechen von der Oberfläche zurücklaufende, also reflektierte, Beugungswellen, die zu Reflexen führen. Von diesen ergibt sich der (00)-Reflex durch Spiegelreflexion an der Oberfläche.

Für die Intensitäten I der Beugungsreflexe ergibt sich

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2, \quad (2.16)$$

worin F die Strukturamplitude und G die Gitteramplitude ist. Während der Gitterfaktor $|G|^2$ im Wesentlichen durch die Periodizität der Oberfläche bestimmt wird, enthält der Strukturfaktor $|F|^2$ Informationen über die Einheitszelle, also über das Streuverhalten der Einzelatome, Mehrfachstreuprozesse, inelastische Prozesse sowie Zusammensetzung und Anordnung innerhalb der Basis. Der Wert des Strukturfaktors hängt somit von der Elektronenenergie ab.

Im Dreidimensionalen verlangt nun die Periodizität in Richtung senkrecht zur Oberfläche (analog zu den Gleichungen 2.13 und 2.14) zusätzlich die Erfüllung einer weiteren Laue-Bedingung für die Maxima:

$$\mathbf{k}_s - \mathbf{k}'_s = n_3 \cdot \mathbf{a}_3^* \quad (2.17)$$

Für den (00)-Reflex ergeben sich dann Maxima, wenn die folgende Gleichung für die Elektronenenergie E bei einer Periodizität d senkrecht zur Oberfläche erfüllt ist:

$$E = \frac{h^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{n_3^2}{4 \cdot d^2}. \quad (2.18)$$

So ist es mittels Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Energieabhängigkeit der Intensitäten (LEED-I-V) möglich, Informationen über die Periodizität senkrecht zur Probenoberfläche zu gewinnen.

2.3 Mikroskopische Methoden

Zur mikroskopischen Untersuchung von Strukturen mit hoher Ortsauflösung stehen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Interdisziplinär etabliert haben sich insbesondere das Rastertunnelmikroskop (**STM**), das Rasterkraftmikroskop (**AFM**), das Sekundärelektronenmikroskop (**SEM**) sowie das Transmissionselektronenmikroskop (**TEM**) – Letztgenanntes sowohl in der abbildenden als auch in der rasternden Variante. In vielen Fällen ist mit diesen Mikroskoptypen eine Ortsauflösung bis hin zum atomaren Bereich ($\approx 0,1$ nm) möglich. Diese Mikroskopiearten haben jedoch gemein, dass sie an sich keine oder nur sehr eingeschränkte spektroskopische Informationen liefern. Zwar gibt es die eine oder andere Weiterentwicklung, wie zum Beispiel die Energiedispersive Röntgenstrahlungsanalyse (**EDX**) zu den Elektronenmikroskopen, doch ist diese Methode wegen der hohen Energie der verwendeten Elektronen nicht zerstörungsfrei und bietet bei Weitem nicht die Empfindlichkeit, wie sie von der **PES** oder von **NEXAFS** erreicht wird. Einen bereits sehr guten chemischen Kontrast liefert das Rasteraugerelektronenmikroskop (**SAM**), gleichwohl auch dieses mit etwa 10 nm Ortsauflösung nicht an die Energieauflösung der erwähnten spektroskopischen Methoden heranreicht. Das **STM** liefert mit der Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelspannung zwar Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Oberfläche, doch ist auch damit nur bedingt eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Probe möglich.

Nicht nur aus Sicht der Oberflächenphysik ist es daher interessant, die spektroskopischen Methoden der **PES** und von **NEXAFS** mit der Mikroskopie zu verbinden und so Spektroskopie im mikroskopischen Maßstab zu betreiben. Ein ausführlicherer Überblick über die im Weiteren vorgestellten Methoden findet sich beispielsweise in Referenz [21].

2.3.1 Mikrospektroskopie

Einen möglichen Ansatz, um Spektroskopie im mikroskopischen Maßstab betreiben zu können, stellt die Mikrospektroskopie dar, bei der die Anregungsquelle auf einen möglichst kleinen Fleck fokussiert wird. Die Antwort der Probe auf diese Anregung

kann dann ohne besondere Ortsauflösung bei der Detektion aufgenommen werden, beispielsweise mit einem herkömmlichen Elektronenenergieanalysator. Durch Rastern der Probe ergibt sich dann eine mikroskopische Abbildung mit dem Detektor entsprechenden spektroskopischen Informationen. Die Ortsauflösung hängt bei diesem Verfahren im Wesentlichen von der Fokussierung des Primärstrahls ab.

Da der Brechungsindex für weiche Röntgenstrahlung in Materie nur sehr wenig von Eins abweicht, stellt eben diese Fokussierung auch gleichzeitig das Hauptproblem dar, da der Einsatz von refraktiven Linsen ausscheidet.

Mikrospektroskope mit Spiegeln

Eine Klasse von möglichen Lösungen stellen Spiegel mit entweder senkrechtem oder aber streifendem Lichteinfall dar. Ersteres wird beispielsweise bei einer Schwarzschild-Optik genutzt, hat aber den Nachteil, dass die Reflektivität im weichen Röntgenbereich durch Multilagenschichtungen erreicht wird und somit nur für schmale Energiebereiche optimal angepasst ist. Ein auf einer solchen Optik basierendes Mikrospektroskop erreicht eine Ortsauflösung von unter 100 nm und eine Energieauflösung von etwa 100 meV [22]. Die zweite Möglichkeit, der streifende Lichteinfall, ermöglicht den Einsatz über einen weiten Spektralbereich hinweg. Der Nachteil dieser Methode liegt darin begründet, dass nur maximale Abbildungsmaßstäbe von etwa 20 : 1 erreicht werden können und dies letzten Endes die Auflösung begrenzt. Das PISAM (Photoneninduziertes Rasteraugerelektronenmikroskop) erreichte so mit einem Ellipsoidspiegel eine Ortsauflösung von unter 1 μm und eine Energieauflösung von unter 200 meV [23].

Mikrospektroskope mit Zonenplatten

Als erfolgreicher bezüglich der Ortsauflösung hat sich der Ansatz erwiesen, Röntgenstrahlen mittels Beugung an Fresnelschen Zonenplatten zu fokussieren. Diese bestehen aus konzentrischen, nach außen kleiner werdenden Ringen, die abwechselnd durchlässig und undurchlässig sind. Das Beugungsbild dieser Struktur ergibt

einen Fokus, dessen Abstand von der Photonenenergie abhängig ist. Die Größe des Fokus – und damit die Ortsauflösung des Mikrospektroskops – hängt von der kleinsten möglichen Breite der äußersten Zone ab. Inzwischen werden mit Zonenplatten Foki kleiner als 25 nm erreicht. Das Problem dabei ist, dass die Brennweite dieser Optiken für den weichen Röntgenbereich so klein wird, dass es problematisch ist, noch ein Spektrometer vor der Probe zu platzieren. Für ein Rasterphotoelektronenmikroskop (SPEM) ergeben sich so Ortsauflösungen um die 100 nm und Energieauflösungen von um die 100 meV [24]. Analysiert man die Probe in Transmission, so entfällt dieses Platzproblem. Allerdings ist dann PES nicht mehr möglich, da die Photoelektronen nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge in Materie haben (siehe auch Abbildung 2.2). Detektiert man die Intensität der transmittierten Strahlung, so kann man damit beispielsweise NEXAFS durchführen. Da die Probe nicht unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen gehalten werden muss, wird dieses Verfahren sehr häufig für biologische Systeme genutzt. Mit einem Transmissionsrasterröntgenmikroskop (STXM) können so Ortsauflösungen von deutlich unter 50 nm bei einer Energieauflösung von unter 250 meV erreicht werden [25].

Auch wenn das Rastern der Probe – inzwischen – sehr schnell von statten geht, so sind doch Experimente mit mikroskopischer Beobachtung in Echtzeit nur sehr eingeschränkt möglich. Genau hier setzt die direkt abbildende Spektromikroskopie an.

2.3.2 Direkt abbildende Spektromikroskopie

Der zweite Ansatz zur Spektroskopie im mikroskopischen Bereich setzt auf eine gleichmäßige und – verglichen mit den Mikrospektroskopen – große Beleuchtung der Probe mit Photonen. Die emittierten Photoelektronen werden dann durch elektrische und/oder magnetische Felder vergrößert abgebildet.

Mit entsprechenden Detektoren sind somit gleichzeitig Ortsinformationen wie auch spektroskopische Informationen in Echtzeit zugänglich, wie sie beispielsweise für die Beobachtung von Reaktions-, Aufdampf- und Diffusionsprozessen benötigt werden.

Doch nicht nur für Experimente, bei denen es auf die Beobachtung in Echtzeit ankommt, erweisen sich Spektromikroskope als nützliche Geräte: sie werden auch für geologische, geomikrobiologische sowie archäologische Experimente genutzt [26].

Photoelektronenemissionsmikroskopie

Ein Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) besteht in der „einfachsten“ Variante aus einer Objektivlinse, einer Transferoptik, einer Projektionsoptik und einem Flächendetektor. Durch Stigmatoren und Ablenker können Abbildungsfehler wie Astigmatismus und Fehljustierungen des optischen Systems korrigiert werden, mit einer Aperturblende (auch Kontrastblende) in der rückseitigen Brennebene (engl. *back focal plane*) der Objektivlinse können die sphärischen Aberrationen minimiert werden, eine Feldblende begrenzt das Gesichtsfeld.

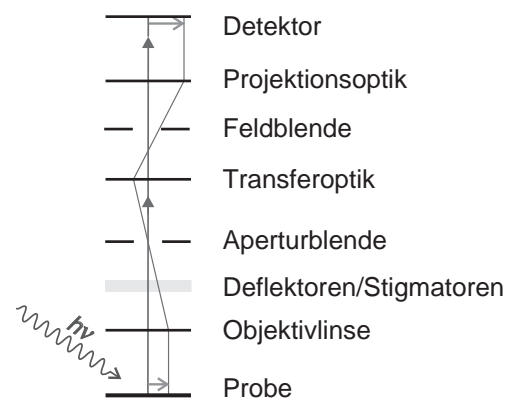


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines einfachen PEEMs.

Ein solches PEEM nutzt je nach Wahl der Anregungsenergie verschiedene Kontrastmechanismen aus. So erhält man bei Beleuchtung mit Photonen im Energiebereich bis etwa 10 eV einen Austrittsarbeitskontrast. Verwendet man hingegen durchstimmbare Synchrotronstrahlung, so kann man den chemischen Kontrast der Probe darstellen und ortsaufgelöstes NEXAFS im TEY-Modus betreiben [27]. Der erste Fall wird beispielsweise in einem PEEM mit Quecksilberdampf lampen-UV-Beleuchtung (Hg-PEEM) realisiert, in letzterem Fall spricht man oft auch von einem Röntgen-PEEM (X-PEEM). Bei Beleuchtung mit monochromatischer Röntgenstrahlung wurde in einem solchen X-PEEM eine Ortsauflösung um die 10 nm erreicht [28].

Um eine solche Auflösung zu erreichen, muss allerdings die Aperturblende sehr klein gewählt werden, so dass die Transmission des Mikroskops nur noch einige Prozent beträgt und die Belichtungszeit für die Bilder entsprechend größer wird. Der Vorteil des abbildenden Systems, nämlich die mikroskopische Beobachtung von Prozessen in Echtzeit, geht somit wieder verloren. Andererseits *darf* die Aperturblende auch nicht beliebig klein gewählt werden, da die Auflösung dann durch Beugungseffekte wieder verschlechtert wird. Diese Beugungseffekte stellen jedoch nicht die einzige Begrenzung für die Auflösung dar. Wie für jedes andere Mikroskop auch, wird diese auch bei einem PEEM bestimmt durch

1. Fertigungsgenauigkeit der Komponenten,
2. Justierung des Gerätes,
3. elektrische und mechanische Stabilität aller Komponenten,
4. sphärische und chromatische Aberrationen sowie Beugungseffekte.

Ein Nachteil dieser Art von Mikroskopen kann unter Umständen sein, dass die Probe in einem PEEM auf einem Potenzial von typischerweise 10 kV bis 20 kV liegt und somit einem elektrischen Feld von einigen kV/mm ausgesetzt ist. Die Untersuchung einer rauen Probe kann zu Feldverzerrungen und zu einem Spannungsüberschlag führen, der die Probe unbrauchbar machen kann.

Energiegefilterte Photoelektronenemissionsmikroskopie

Erweitert man ein PEEM um ein Elektronenenergiefilter, so ergibt sich eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, chemischen Kontrast im Rahmen der PES sichtbar zu machen, zum anderen kann man auch Spektroskopie im mikroskopischen Maßstab realisieren.

In Abbildung 2.10 sind die beiden Abbildungsmodi stark vereinfacht dargestellt. Im Fall (a) werden die Photoelektronen im Analysator energiedispersiv abgebildet und es wird durch den Austrittsspalt in der dispersiven Ebene eine bestimmte Energiebreite ausgewählt. Es ergibt sich so ein Abbild mit chemischem Kontrast, da nur Elektronen eines bestimmten Energieintervalls (z.B. Kohlenstoff 1s-Zustand) selektiert und abgebildet werden. Im zweiten Fall (b) hingegen wird durch die Projektionsoptik die dispersive Ebene des Analysators (ohne Austrittsspalt) abgebildet.

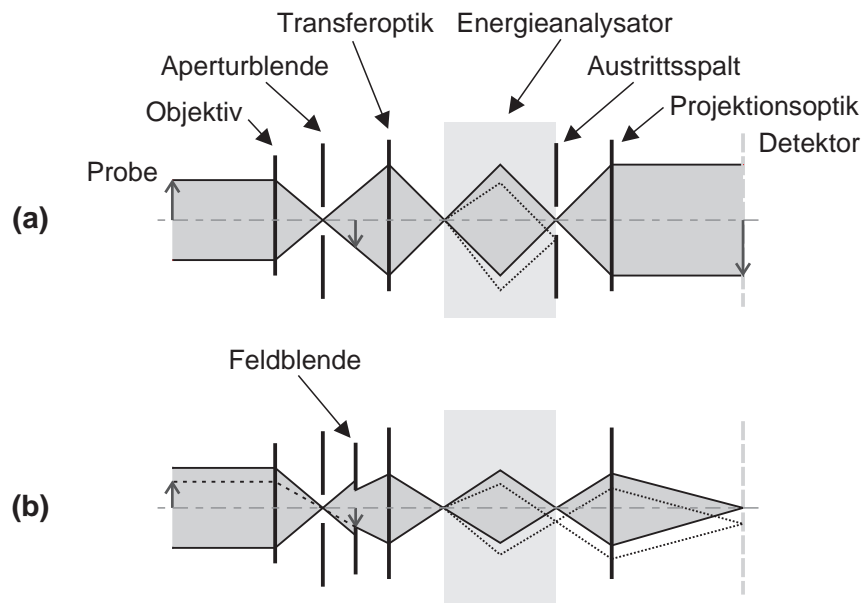


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der möglichen Abbildungsmodi mit einem energiegefilterten PEEM: (a) Abbildung energiegefilterter Elektronen, (b) flächenselektive Spektroskopie.

Nun ergibt sich auf dem Detektor direkt ein Energiespektrum der Photoelektronen in einem gewissen Energiebereich. Mittels der Feldblende kann die analysierte Fläche selektiert werden. Es ist weiterhin möglich, durch Entfernen der Aperturblende und Ändern der Abbildungseigenschaften der Transferoptik, die Muster der Photoelektronenbeugung (PED) abzubilden. Es sei nochmals betont, dass aufgrund der schnellen direkten Abbildung mit allen diesen Modi Prozesse in Echtzeit beobachtet werden können.

Die Erweiterung eines PEEMs um ein abbildendes Elektronenenergiefilter bringt somit eine Fülle weiterer spektroskopischer Möglichkeiten, und ganz „nebenbei“ können durch die Energiefilterung auch noch die chromatischen Aberrationen der Linsensysteme verringert werden. Damit wird ein weiterer, die Auflösung begrenzender Punkt der Liste von Seite 22 angegangen. Die Filterung führt natürlich unweigerlich zu einem Verlust an Bildintensität.

Ein solches Gerät (Clausthaler Spektroskopisches LEEM (SPELEEM)) erreichte bereits eine Ortsauflösung von 22 nm und eine Energieauflösung um die 300 meV [29].

Aberrationskorrigierte Mikroskopie

Wie bereits erwähnt, wird die Ortsauflösung eines PEEMs nicht zuletzt durch die sphärischen und chromatischen Aberrationen der Objektivlinse beeinflusst. Bereits 1936 zeigte Scherzer, dass diese Fehler für Elektronenlinsen prinzipiell nicht vermeidbar und durch solche auch nicht korrigierbar sind [30]. Eine Möglichkeit, diese Fehler dennoch – zumindest teilweise – zu kompensieren, besteht in der Verwendung eines Elektronenspiegels, in dem die Elektronen reflektiert werden. Wie in Abbildung 2.11 gezeigt, macht dies die Verwendung eines magnetischen Strahlteilers nötig, der den ein- und auslaufenden Elektronenstrahl voneinander trennt und eine senkrechte Beleuchtung des Spiegels ermöglicht.

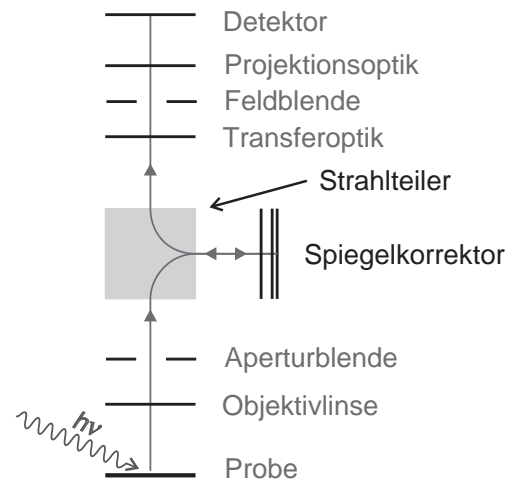


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines aberrationskorrigierten PEEMs.

Ein derart korrigiertes Gerät würde seine optimale Ortsauflösung bei größerer Transmission erreichen. Bei einer mit unkorrigierten Geräten vergleichbaren Auflösung würde es die Verwendung größerer Aperturblenden ermöglichen, was zu einer noch deutlicheren Steigerung der Transmission führen würde [31].

Niederenergetische Elektronenbeugungsmikroskopie

Neben den spektroskopischen Methoden wie PES und NEXAFS gibt es innerhalb der Oberflächenphysik, wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, noch die häufig verwendete LEED-Methode. Diese Beugungsmethode kann auch für mikroskopische Abbildungen herangezogen werden: Abbildung 2.12 zeigt schematisch ein Mikroskop für niederenergetische Elektronenbeugung (LEEM).

Von der Elektronenkanone ausgehende Elektronen werden durch eine Beleuchtungsoptik zu einem Elektronenstrahl fokussiert. Dieser wird durch einen magnetischen Strahlteiler, der den ein- und auslaufenden Elektronenstrahl trennt, auf die Probe gelenkt. Die gebeugten Elektronen werden dann vergrößert durch Objektivlinse, Strahlteiler, Transfer- sowie Projektionsoptik auf einen Flächendetektor abgebildet.

Je nach Einstellung der Linsensysteme und Verwendung der Blenden ergeben sich so vielfältige experimentelle Methoden, die allesamt wieder eine Beobachtung in Echtzeit zulassen [32, 33].

Durch Verwendung des Strahlteilers ist es bei senkrechtem Elektronenstrahleinfall möglich, den (00)-Reflex zu beobachten. Die Veränderung seiner Intensität ergibt einen Reflektivitätskontrast, der auf verschiedene Kristall-Orientierungen, Oberflächenrekonstruktionen oder auch Adsorbat-Strukturen hinweisen kann (Hellfeldmikroskopie). Aber auch nicht atomar flache Proben können (aufgrund unterschiedlicher optischer Weglängen) zu unterschiedlichen Intensitäten führen und somit einen Kontrast ergeben: mit einem LEEM ist so die Abbildung atomarer Stufen möglich [34].

Analog zum PEEM kann man auch die Beugungsmuster flächenselektiv abbilden und somit ortsaufgelöst LEED betreiben (*micro-spot-LEED*). Bei entsprechender Elektronenquelle und -optik ist dies mit sehr hoher Auflösung und Transferweite möglich, so dass auch die Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Reflexprofile (SPALEED) durchgeführt werden kann. In einem LEEM ist die Position der LEED-Reflexe von der Elektronenenergie an der Probe unabhängig, so dass man sehr bequem (ortsaufgelöste) LEED-I-V-Messungen durchführen kann [35]. Diese Ortsfestigkeit der Reflexe kann auch dazu genutzt werden, mittels einer Blende einen anderen als den (00)-Beugungsreflex zur Abbildung heranzuziehen, zum Beispiel einen Überstrukturreflex. Das entstehende Bild der Probenoberfläche

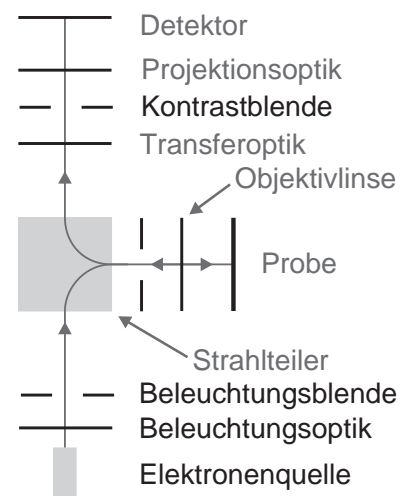


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines LEEMs.

zeigt dann nur dort Intensität, wo die entsprechende Beugungsbedingung erfüllt ist. Dieser, für kristalline Proben wohl bedeutendste Kontrastmechanismus wird Dunkelfeldmikroskopie genannt [36].

Werden die Elektronen durch ein entsprechend angelegtes Potenzial kurz vor der Probe reflektiert, so erhält man im Kontrast ein Abbild der elektrischen und magnetischen Felder an der Oberfläche. Dieses Spiegelelektronenmikroskopie (MEM) genannte Verfahren kann auch bei nichtkristallinen Proben, die aufgrund fehlender Periodizität kein LEED zeigen, genutzt werden.

Mit solchen Instrumenten wurde bereits eine Ortsauflösung von etwa 5 nm erreicht [37].

2.3.3 Das SMART-Spektromikroskop

Das SMART wurde ursprünglich aus dem Gedanken geboren, ein aberrationskorrigiertes LEEM zu konstruieren [38]. Ein entsprechender Spiegelkorrektor sollte demnach, analog zu Abbildung 2.11, per magnetischem Strahlteiler in ein LEEM gemäß Abbildung 2.12 „eingeschleust“ werden. Das so angedachte Gerät wurde um ein abbildendes Elektronenenergiefilter erweitert, so dass sich zusätzlich die volle Funktionalität eines energiegefilterten PEEMs ergibt [39]. Insgesamt steht damit ein hochkorrigiertes und energiegefiltertes kombiniertes PEEM/LEEM zur Verfügung.

Dieses Gerät wurde in einer Kooperation von mehreren Universitäten, einem Max-Planck-Institut sowie einem Industrieunternehmen geplant und gebaut [40, 41]. Es erhielt wegen der vielseitigen Verwendbarkeit den Namen *SpektroMikroskop mit Aberrationskorrektur für viele Relevante Techniken (SMART)*. Betrachtet man die experimentellen Möglichkeiten dieses Gerätes, so erscheint dieser Name, zumindest was die Oberflächenphysik betrifft, durchaus als gerechtfertigt. Für das SMART ist der die Ortsauflösung limitierende Punkt aus der Liste von Seite 22 Nummer 3: die elektrische und mechanische Stabilität des Gerätes und der Versorgungen. Alle anderen Punkte sind nicht mehr prinzipiell begrenzend.

In Abbildung 2.13 ist das komplette Spektromikroskop schematisch dargestellt.

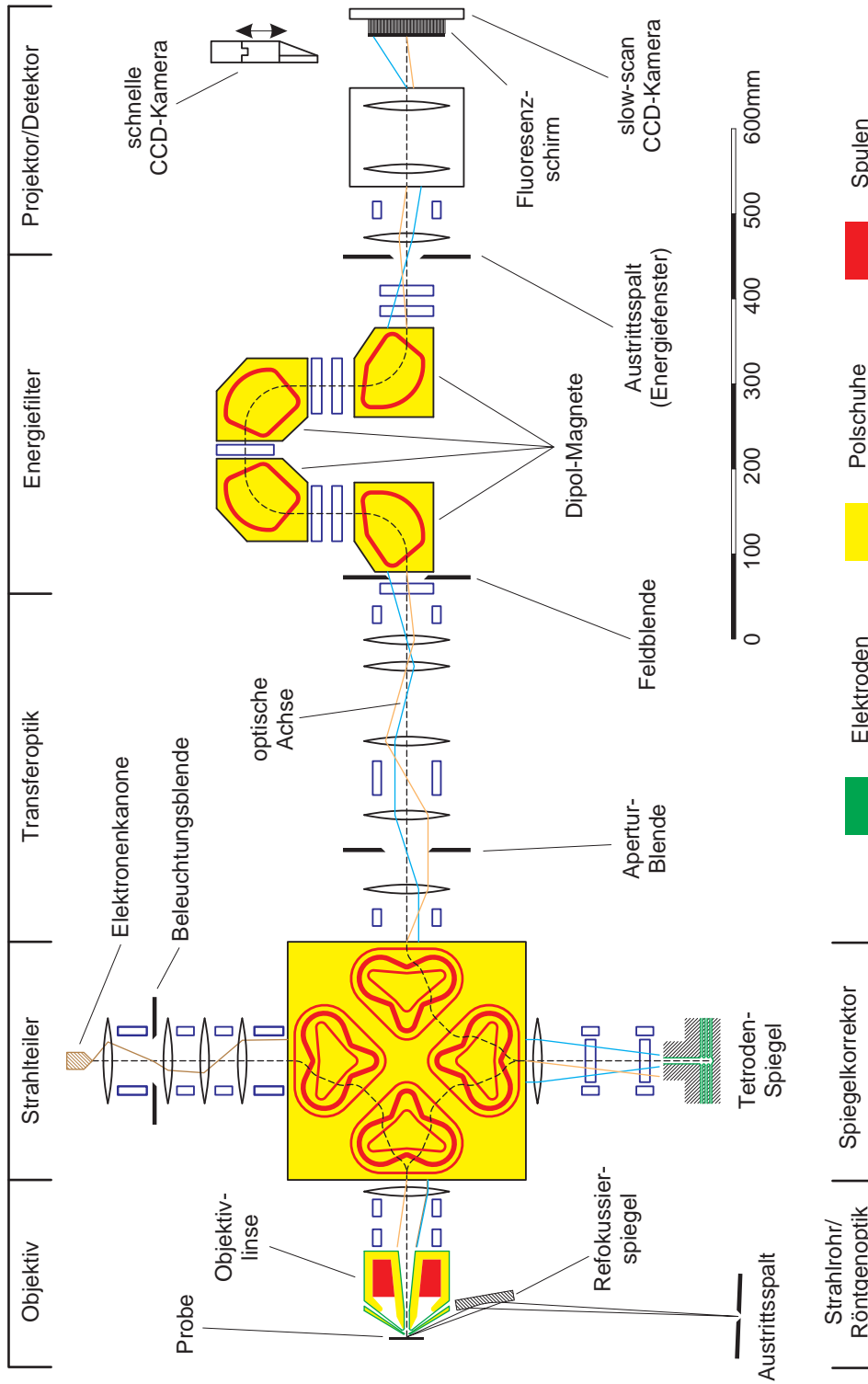


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des SMART.

Im PEEM-Modus kann die Probe wahlweise mit einer Quecksilberdampfampe (Photonenenergie bis etwa 4,96 eV) oder mit Synchrotronstrahlung (Photonenenergie im Bereich von etwa 90 eV bis hin zu ca. 2.000 eV) beleuchtet werden. Für den LEEM-Modus steht eine Feldemissionsquelle mit einer Energiebreite von etwa 0,5 eV zur Verfügung.

Die von der Probe emittierten, reflektierten beziehungsweise gebeugten Elektronen werden von einem elektromagnetischen Immersionsobjektiv (die Probe gehört quasi zu der Objektivlinse und bildet die Kathode) auf eine Energie von $E = 15$ keV beschleunigt und vergrößert auf die Eintrittsebene des Strahlteilers abgebildet. Der Strahlteiler bildet seinerseits seine Eintrittsebenen bei 90° Ablenkung im Maßstab 1 : 1 auf die Austrittsebenen ab, ohne dabei Fehler zweiter Ordnung oder Dispersion einschließlich zweiten Grades einzuführen [39, 42]. Er dient auch der Trennung des ein- und auslaufenden Elektronenstrahls auf die Probe (im LEEM-Modus) und auf den Spiegelkorrektor (in allen Modi).

Der verwendete Spiegelkorrektor ist ein Tetroden-Elektronenspiegel, der es erlaubt, die sphärischen und chromatischen Aberrationskonstanten mit drei unabhängig wählbaren Potenzialen so einzustellen, dass sie die Aberrationen der Objektivlinse gerade kompensieren. Der Korrektor verbessert die erreichbare Ortsauflösung von 14 nm auf 1,6 nm bei gleichzeitiger Steigerung der Transmission um den Faktor 67. Betreibt man hingegen das korrigierte System mit einer Auflösung von 14 nm, so erhöht sich die Transmission durch die nun mögliche Verwendung größerer Aperturblenden um einen Faktor von bis zu 500 [41]. In Abbildung 2.14 ist dies für Elektronen mit einer Startenergie von $E_0 = 10$ eV gezeigt.

Nach dem erneuten Durchlauf durch den Strahlteiler folgt eine Transferoptik mit Apertur- und Feldblende. Die Positionierung der Aperturblende erfolgt erst an dieser Stelle, da zum einen in der rückseitigen Brennebene der Objektivlinse rein geometrisch kein Platz wäre, zum anderen weil sie so die Beleuchtung der Probe im LEEM-Modus nicht beeinflusst. Die Transferoptik ermöglicht unter anderem das Vertauschen von Bild- und Beugungsebene zur Durchführung von energiegefilterten Beugungsexperimenten (PED und LEED).

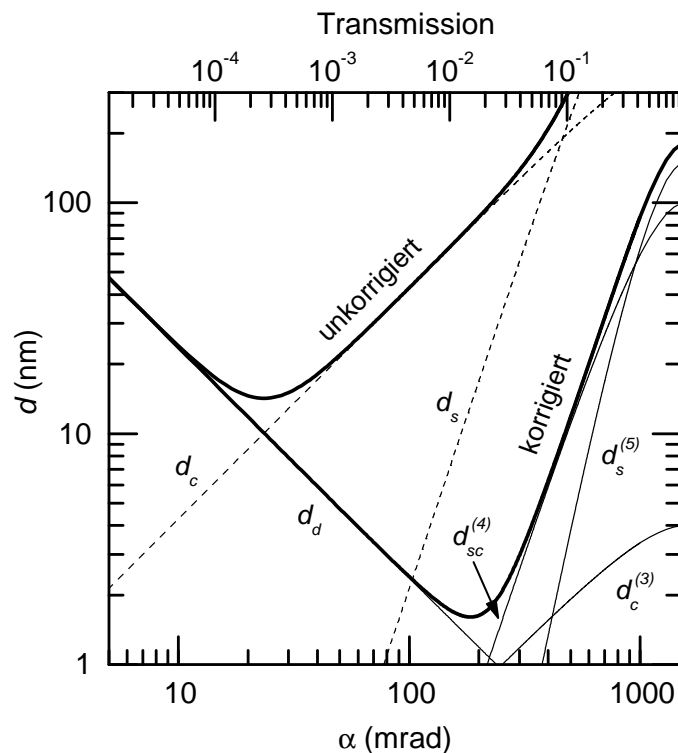


Abbildung 2.14: Maximale Auflösung d des SMART in Abhängigkeit vom Aperturwinkel α (Elektronenstartenergie $E_0 = 10$ eV, $\Delta E = 2$ eV, Auflösungskomponenten: d_d Beugung, d_c chromatische, d_s sphärische und d_{sc} sphärisch-chromatische Aberrationen, gestrichelt: unkorrigierter Fall, durchgezogen: korrigierter Fall; aus [41]).

An die Transferoptik schließt sich das Elektronenenergiefilter an. Dieser rein magnetische, abbildende Energieanalysator ist frei von Bildfehlern bis hin zur zweiten Ordnung [43, 44]. Wegen seiner Ω -artigen Form trägt diese Filterart auch den Namen „Omega-Filter“. Mit einer Dispersion von $35 \mu\text{m}/\text{eV}$ (bei $E_n = 15$ keV) und einer kleinsten Austrittsspaltbreite von $3,5 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Energieauflösung von 100 meV.

Die folgende Projektoroptik bildet entweder das energiegefilterte Bild oder die dispersive Ebene auf einen Flächendetektor ab. Zum Einsatz kommt an dieser Stelle eine fest installierte Slow Scan CCD-Kamera oder eine einfahrbare Video-CCD-Kamera mit vorgeschalteten Kanalplatten.

Zusammengefasst ermöglicht das SMART Experimente mit allen bisher vorgestellten Methoden mit einer Ortsauflösung von zukünftig bis zu 2 nm (gegenwärtig

3 nm) und einer Energieauflösung von bis zu 100 meV (gegenwärtig 150 meV) – und das mit einer erheblich gesteigerten Transmission.

Eine weitere Besonderheit des SMART stellt die erste Elektrode der Objektivlinse dar: durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an diese Elektrode kann die Probe elektrisch nahezu feldfrei gehalten werden, wohingegen im „normalen“ Betrieb eine Feldstärke von mehr als 5 kV/mm vorherrscht. Die dabei auftretenden größeren Aberrationen werden vom Spiegelkorrektor kompensiert, so dass auch hier eine Auflösung von unter 10 nm erreicht werden kann. Im „feldfreien“ Betrieb wird somit auch die Untersuchung nicht perfekt flacher, beispielsweise polykristalliner Proben möglich.

Mit dem SMART werden spektromikroskopische Experimente an Materialsystemen möglich, die bisher wegen auftretender Schäden aufgrund zu langer Photonenbeziehungsweise Elektronenstrahlexposition oder auch zu hoher Feldstärken nicht durchführbar waren. Gleichzeitig profitiert der Experimentator von der Möglichkeit, binnen kürzester Zeit in situ zwischen den verschiedenen Methoden hin und her wechseln zu können.

3

Einführung in die untersuchten Materialsysteme

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die untersuchten Materialsysteme. Es wird zunächst auf die Moleküle an sich eingegangen, danach werden die Eigenschaften dünner organischer Filme auf den verwendeten Substraten vorgestellt.

3.1 PTCDA

Nicht nur unter den Perylen-Derivaten, sondern unter den „großen“ organischen Molekülen überhaupt, gehört das 3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) zu den am besten untersuchten. Dies liegt wohl darin begründet, dass PTCDA auf verschiedensten Substraten als kristallin geordneter Film aufwächst und diese Filme neben dem Charakter als Modellsystem auch zahlreiche technische Anwendungen haben.

Die planaren Moleküle (Summenformel $C_{24}H_8O_6$, D_{2h} -Symmetrie) bestehen aus einem Perylen-Rumpf mit zwei Anhydrid-Gruppen an den kurzen Enden. Sie sind ca. $1,4 \text{ nm} \times 0,9 \text{ nm} \times 0,3 \text{ nm}$ groß und haben eine Molekülmasse von 392 u. Negative Partialladungen an den Anhydrid-Gruppen führen zu einem permanenten Quadrupolmoment. Die Strukturformel ist in [Abbildung 3.1](#) dargestellt.

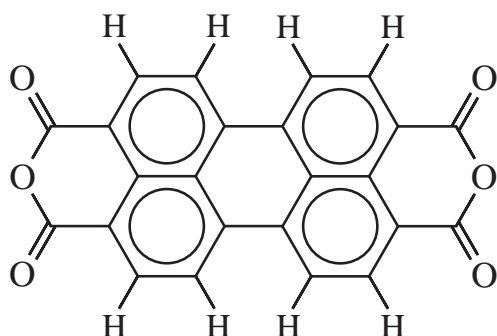


Abbildung 3.1:
Strukturformel von PTCDA.

Bei Raumtemperatur besitzt PTCDA einen Dampfdruck von etwa 10^{-20} mbar, die Moleküle sind bis etwa 790 K thermisch stabil. Die Präparation von PTCDA-Schichten mittels Sublimation gestaltet sich somit im UHV als besonders einfach.

Wie bei vielen anderen organischen Molekülen ist auch beim PTCDA Polymorphismus zu beobachten, das heißt, dass die Moleküle in der kondensierten Phase in mehreren Modifikationen kristallisieren können [45]. Die beiden Modifikationen des PTCDA (α , β) unterscheiden sich dabei im Wesentlichen in der Stapelfolge der einzelnen Lagen.

Es wurden bereits Untersuchungen an PTCDA-Filmen auf den verschiedensten Substraten durchgeführt. Beispielfhaft seien genannt Glas und hochgeordnetes Graphit [46], Kupfer [47], Nickel sowie Silizium [48] und vor allem Gold und Silber.

Die Letztgenannten wurden dabei besonders intensiv untersucht und stellen auch die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Substrate dar. Um einem Verständnis der grundlegenden Mechanismen näher zu kommen, wurde zunächst die „einfache“ Ag(111)-Oberfläche gewählt. Auf ihr können PTCDA-Filme von sehr hoher kristalliner Qualität adsorbiert werden [49].

3.1.1 PTCDA auf Ag(111)

Von PTCDA-Filmen auf Ag(111) ist bekannt, dass die Moleküle der Monolage über das delokalisierte π -System chemisorptiv an das Ag-Substrat gebunden sind [50, 51].

Trotz dieser Bindung besitzen sie auf der Ag(111)-Oberfläche schon bei Raumtemperatur eine sehr hohe Beweglichkeit und adsorbieren kommensurabel mit dem Substrat [49]. Die Morphologie der Filme ist stark abhängig von der Substrattemperatur, bei Temperaturen unterhalb etwa 350 K erfolgt ein zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum (Franck-van der Merwe-Wachstum), darüber ein gemischtes Wachstum mit Bildung dreidimensionaler Inseln auf einer Doppellage (Stranski-Krastanov-Wachstum) [52, 53]. Innerhalb der Filme und Kristallite liegen die beiden polymorphen α - und β -Phasen nebeneinander vor [54]. Die Moleküle sind, wie Messungen mittels NEXAFS gezeigt haben, sowohl in der Monolage, als auch in Multilagen parallel zur Oberfläche orientiert [55, 56].

3.1.2 PTCDA auf Au(111)

Für die Adsorption von PTCDA auf Gold sieht es etwas anders aus. Zum einen zeigt die untersuchte Au(111)-Oberfläche eine $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion, die zu einem zickzack-förmigen Abwechseln von fcc- und hcp-Domänen der Oberflächenatome mit einem Abstand von etwa 6,2 nm und einer zusätzlichen Überstruktur von etwa 25 nm Periodenlänge führt (STM: [57]). Zum anderen ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkung eine andere, da die Au(111)- nicht so reaktiv wie die Ag(111)-Oberfläche ist.

Zunächst ist festzustellen, dass PTCDA auf Au(111) quasi-epitaktisch, ebenfalls in hochgeordneten Filmen aufwächst [3, 58]. Bei niedrigen Substrattemperaturen findet im Fall sehr glatter Flächen, also solcher mit wenigen Stufenkanten, ein Lage-für-Lage-Wachstum statt [59]. Andernfalls ist jenseits der zweiten Lage das gleichzeitige Wachstum mehrerer Lagen nebeneinander zu beobachten [60]. Bei höheren Temperaturen findet wieder das schon bei PTCDA/Ag(111) beobachtete Stranski-Krastanov-Wachstum statt [47].

Messungen haben gezeigt, dass die Moleküle die rekonstruierte Oberfläche überwachsen und die Rekonstruktion als solche intakt lassen (STM: [61], SPALEED: [62]). Dennoch bilden sich, im Gegensatz zu PTCDA/Ag(111), mehrere verschiedene Phasen innerhalb der Monolage aus: Zwei mit einer rechteckigen Einheitszelle mit

Fischgrätstruktur und eine weniger dichte mit quadratischer Einheitszelle [63]. Bei höheren Bedeckungen findet man nur noch die beiden Phasen der Fischgrätstruktur [64].

Dieses wesentlich komplexere Wachstum mit den verschiedenen Strukturen deutet bereits auf eine schwächere Bindung der PTCDA-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche hin. In der Tat wurden bei Messungen mittels Photoelektronenemission die beim PTCDA/Ag(111) beobachteten, für die Chemisorption typischen Hybridorbitale bei PTCDA/Au(111) nicht gefunden [50]. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen aus Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), die für PTCDA/Au(111) eine physisorptive Substratanbindung ergaben [51].

NEXAFS-Messungen zeigen, dass die Moleküle trotz der schwächeren Bindung sowohl in der Mono- wie auch in der Multilage parallel zur Oberfläche orientiert sind [65].

3.2 NTCDA

„Ersetzt“ man beim PTCDA den Perylen-Rumpf durch einen Naphthalin-Rumpf, so erhält man 1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA).

Auch diese, ebenfalls planaren und zur Symmetriegruppe D_{2h} gehörigen Moleküle (Summenformel $C_{14}O_6H_4$) besitzen an den Enden zwei Anhydrid-Gruppen. Sie sind etwa $1,0 \text{ nm} \times 0,9 \text{ nm} \times 0,3 \text{ nm}$ groß und besitzen eine Molekülmasse von 268 u. Wie auch die PTCDA-Moleküle besitzen sie ein permanentes Quadrupolmoment, wenngleich dieses bei den NTCDA-Molekülen wesentlich kleiner als bei dem „großen Bruder“ ausfällt. In Abbildung 3.2 ist die Strukturformel dargestellt.

Da der Dampfdruck von NTCDA größer ist als der von PTCDA, ist beim Ausheizen einer UHV-Anlage mit NTCDA-Verdampfern Vorsicht geboten. Ansonsten gestaltet sich auch hier die Präparation von Filmen mittels Sublimation als problemlos.

Für NTCDA-Filme auf eher inerten Substraten wie Graphit oder MoS₂ wurden bei Raumtemperatur hochgeordnete Strukturen gefunden: bei geringer Bedeckung eine, bei der die Moleküle flach auf dem Substrat liegen; mit zunehmender Bedeckung geht diese in eine über, bei der die Moleküle senkrecht zum Substrat orientiert sind (STM: [66]). Für die stehende Struktur wurde gefunden, dass diese der Volumenstruktur von NTCDA-Kristallen entspricht, bei der die Molekülebenen senkrecht zu den Spaltflächen orientiert sind (Röntgendiffraktometrie (XRD): [67]).

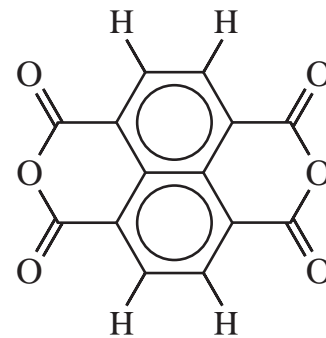


Abbildung 3.2:
Strukturformel NTCDA.

Für die erste Struktur ist die Wechselwirkung des delokalisierten π -Systems der Moleküle mit dem Substrat noch überwiegend, bei höherer Bedeckung gewinnt aber die Wechselwirkung zwischen den NTCDA-Molekülen an Bedeutung. Besonders interessant erscheint die Frage, wie es sich mit NTCDA auf einem Substrat verhält, das für eine stärkere Wechselwirkung bekannt ist.

3.2.1 NTCDA auf Ag(111)

Beim Aufwachsen von NTCDA-Filmen auf Ag(111) bilden sich, ähnlich zu den erwähnten inerten Substraten, mehrere bedeckungsabhängige Strukturen aus. Für geringe Bedeckungen (ca. 0,1 ML bis etwa 0,9 ML) wurde eine, mit dem Substrat kommensurable relaxierte Monolage gefunden, für höhere Bedeckungen (ab ca. 0,8 ML) eine komprimierte Monolage (LEED, STM: [68]). Bei einer nominellen Bedeckung von etwa 0,8 ML bis 0,9 ML können beide Phasen koexistieren, allerdings wird dann eine modifizierte relaxierte Monolage beobachtet (SPALEED: [50]). Die Bezeichnungen „relaxiert“ und „komprimiert“ rühren daher, dass die komprimierte Monolage etwa 1,1 mal so viele Moleküle enthält. Beide Phasen lassen sich durch Heizen auf etwa 425 K beziehungsweise zusätzliches Aufdampfen weiterer Moleküle

reversibel ineinander überführen (Thermisch programmierte Desorption (TPD), STM: [68–70]).

Mittels PES wurde festgestellt, dass die Monolage chemisorptiv an das Ag-Substrat gebunden ist, wobei die Bindung der relaxierten Phase etwas stärker ausfällt [71]. Dies wurde mit Absorptionsspektroskopie in stehenden Röntgenfeldern (XSW) sowie LEED-I-V bestätigt, die einen Abstand der Moleküle zum Substrat von 0,3 nm oder weniger ergaben [72, 73]. Die chemisorptive Bindung ist allerdings als eher schwach zu bezeichnen, was sich beispielsweise darin ausdrückt, dass bei etwa 430 K die Desorption der Monolage in Form *intakter* NTCDA-Moleküle beobachtet wird (TPD: [69]).

Innerhalb der Monolagen liegen die Moleküle flach auf dem Substrat (NEXAFS, LEED-I-V: [73–76]). Das Aufdampfen weiterer Schichten führt bei tiefen Temperaturen (unterhalb von 200 K) ebenso zu liegenden Molekülen mit einem mittleren Verkippungswinkel von weniger als 15° (NEXAFS: [74]). Oberhalb von etwa 260 K findet man für die Moleküle der dritten oder höheren Lage größere mittlere Verkippungswinkel. Es wurden mittels NEXAFS dabei Winkel um die 85° [75] und solche um etwa 45° [77] beobachtet. Dieses „Aufrichten“ der Moleküle ist damit zu erklären, dass diese in der Multilage nur noch physisorbiert sind und eine energetisch günstigere volumenartige Struktur einnehmen, so wie es beispielsweise bei NTCDA auf Graphit für höhere Bedeckungen beobachtet wurde [66].

Die verschiedenen Orientierungen der Moleküle innerhalb der Mono- und Multilagen sowie entstandener Kristallite zeigen, dass sich das System als wesentlich komplexer darstellt als beispielsweise PTCDA. Dies zeigt auch eine weitere bemerkenswerte Beobachtung an diesem System: beim Abkühlen unter etwa 160 K findet ein reversibler Ordnung-Unordnungs-Übergang statt (SPALEED: [50]). Sind die Moleküle oberhalb dieser Temperatur langreichweitig geordnet, so verliert sich beim Abkühlen diese Ordnung. Dieses auch als „inverses Schmelzen“ bezeichnete Verhalten wird nur ausgesprochen selten beobachtet. Zu erklären ist dies zum Beispiel damit, dass die Ankopplung der NTCDA-Moleküle an das Ag-Substrat unterhalb 160 K wesentlich stärker ist (NEXAFS, PES, HREELS: [76, 78]).

4

Experimentelles

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau, der für diese Arbeit genutzt wurde. Dabei handelte es sich um das Spektromikroskop **SMART** in verschiedenen Ausbaustufen an einem Undulator-Strahlrohr bei BESSY II. Beschrieben wird auch die Präparation der Proben und die eigentliche Durchführung der Experimente.

4.1 Strahlrohr bei BESSY II

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit dem **SMART** wurden in der Zeit von 2000 – 2005 am Berliner Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin-Adlershof am Strahlrohr U49/1-PGM beziehungsweise UE52-PGM durchgeführt.

Bis zum März 2002 kam dabei als Quelle der U49/1-Undulator (84 Perioden mit einer Länge von je 49 mm) zum Einsatz. Dieser Undulator lieferte ausschließlich (horizontal-) linear polarisiertes Licht. Im März 2002 wurde dieser ersetzt durch einen neuen Undulator vom Typ APPLE II. Der neue UE52 besteht aus 79 Perioden zu je 52 mm. Er liefert sowohl elliptisch als auch linear polarisiertes Licht mit freier Wahl der Polarisationssebene.

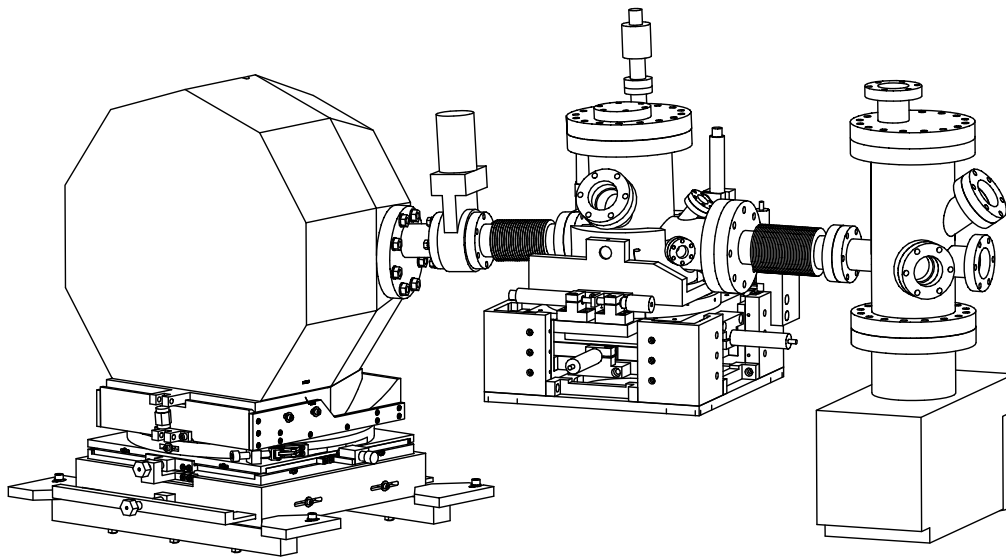


Abbildung 4.1: CAD-Modell der Refokussierspiegelkammer (in der Mitte). Links die Messkammer auf ihrer Verstellmimik, rechts ein Pumpkreuz mit Anbindung an die SCIENTA-Anlage und das Strahlrohr.

Bei dem im Strahlrohr verwendeten Monochromator handelt es sich um einen Plangittermonochromator (PGM), der im Wesentlichen eine Weiterentwicklung des Petersen SX-700-Konzepts darstellt [79, 80]. Vor dem PGM wird das Synchrotronlicht durch einen zylindrischen Spiegel (M_1) vertikal fokussiert, nach ihm folgen noch je ein vertikal und ein horizontal fokussierender Spiegel (M_3 und M_4) vor dem Austrittsspalt. Da das SMART höchstmögliche Photonenflussdichte benötigt, folgt nach dem Austrittsspalt nochmals ein Spiegel zur Verkleinerung des Fokus. Die Refokussierung bedingt einen Abstand des SMART zum Austrittsspalt von 3 m. Dieser Raum wird durch eine Spektroskopie-Anlage mit SCIENTA-Analysator ausgefüllt. Im Rahmen dieses „Tandem-Konzepts“ ist ein schneller Wechsel des Messbetriebs zwischen den beiden Apparaturen möglich, und die zur Verfügung stehende Strahlzeit kann optimal genutzt werden [81].

In Abbildung 4.1 ist die verwendete Refokussierspiegelkammer gezeigt. Diese ermöglicht es, den Spiegel unabhängig voneinander in seinen sechs Freiheitsgraden zu justieren. Die Rotationsachsen gehen dabei durch den Mittelpunkt der Spiegeloberfläche. Die Halterung, die die Verstellung des Spiegels entlang seiner Längsachse ermöglicht, ist in Anhang B dargestellt.

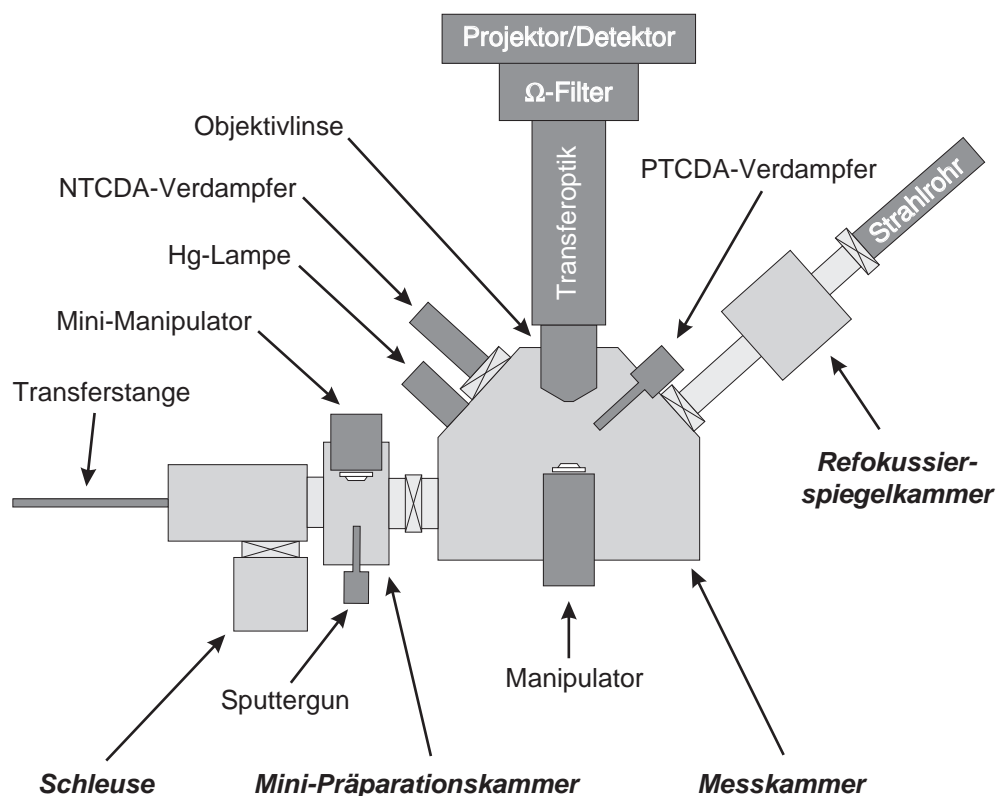


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau des SMART als PEEM.

Die Photonenenergie an diesem Strahlrohr kann von 90 eV bis 2.000 eV durchgestimmt werden. Das Auflösungsvermögen wurde an der Stickstoff K-Kante bei $E = 400$ eV zu $E/\Delta E > 12.000$ bestimmt.

Bei dieser Energie kann am SMART bei einer Auflösung von $\Delta E = 100$ meV ein Photonenfluss von 10^{12} ph/s auf einen Probenfleck von etwa $50 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ fokussiert werden.

4.2 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 4.2 ist der experimentelle Aufbau des SMART als energiegefiltertes PEEM schematisch dargestellt, die Abbildung 4.3 zeigt das entsprechende Foto. Rechts im Bild sind die Messkammer und die Schleuse zu sehen, links das Omega-

filter und der Detektor. Das Strahlrohr wird durch das Mikroskop verdeckt. Die meisten Experimente wurden mit diesem Aufbau durchgeführt. Die aktuelle Endausbaustufe mit Strahlteiler, Spiegelkorrektor und Elektronenquelle zeigt das Foto in Abbildung 4.4. Das Mikroskop steht nun auf einem hochstabilen schwingungsgedämpften Gestell, zwischen Messkammer und Omegafilter wurden der Strahlteiler, der Spiegelkorrektor sowie die Elektronenkanone eingefügt. Die LEEM-Messungen wurden mit dieser Endausbaustufe durchgeführt.

Während der Messungen wurde in der Messkammer mittels einer Ionengetterpumpe sowie einer Titansublimationspumpe regelmäßig ein Basisdruck von unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. In der von einer Membran-Vorpumpe, Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe gepumpten Mini-Präparationskammer und Schleuse konnte ein Basisdruck von unter $2 \cdot 10^{-9}$ mbar hergestellt werden. Im Omega-Filter wurde mit Ionengetter- und Titansublimationspumpen ein Druck von unter $2 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten.

Zum Einbringen der Proben diente die in Abbildung 4.5 gezeigte Schleuse. Die Probe wird dabei in dem Würfel in einen „Fahrstuhl“ eingebracht. Dieser kann dann in den Quader gefahren werden. Eine Vitondichtung an diesem Fahrstuhl ermöglicht es, den Würfel zu öffnen, ohne dabei den Quader belüften zu müssen. Auch die zur Evakuierung eingesetzte Turbomolekularpumpe kann durch ein Ventil abgekoppelt werden und muss während des Einschleusens nicht belüftet werden. Das Anpumpen des Würfels erfolgt dann über eine Nebenleitung mit der Membran-Vorpumpe. Mit diesem Konzept ist ein ausgesprochen schneller Wechsel der Proben (innerhalb weniger Minuten) möglich.

Zwischen Schleuse und Messkammer befindet sich eine sechseckige Mini-Präparationskammer. Mit einem Mini-Manipulator, in dem das Parken und Präparieren einer Probe möglich ist.

Der in der eigentlichen Messkammer angebrachte Manipulator gestattet Bewegungen der Probe in alle drei Raumrichtungen. Entlang der optischen Achse des Mikroskops (z -Richtung) erfolgt dabei die Verstellung zwischen Transfer- und Messposition. In x - und y -Richtung ist mithilfe von Mikrometerschrauben und -uhren eine exakte Positionierung der Probe möglich (Genauigkeit einige $0,1 \mu\text{m}$).

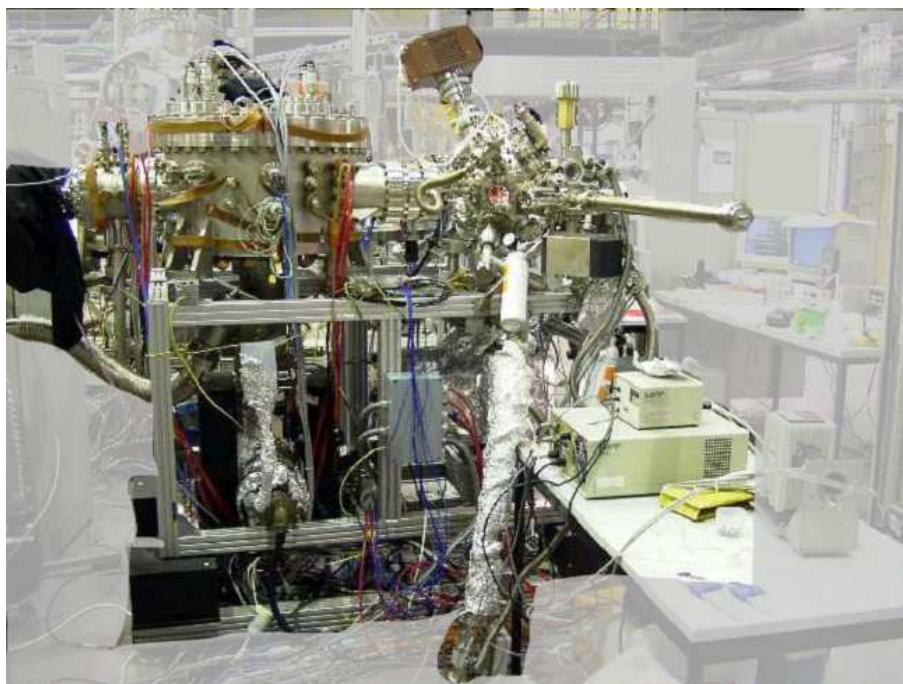


Abbildung 4.3: Das SMART in seiner Ausbaustufe als PEEM.

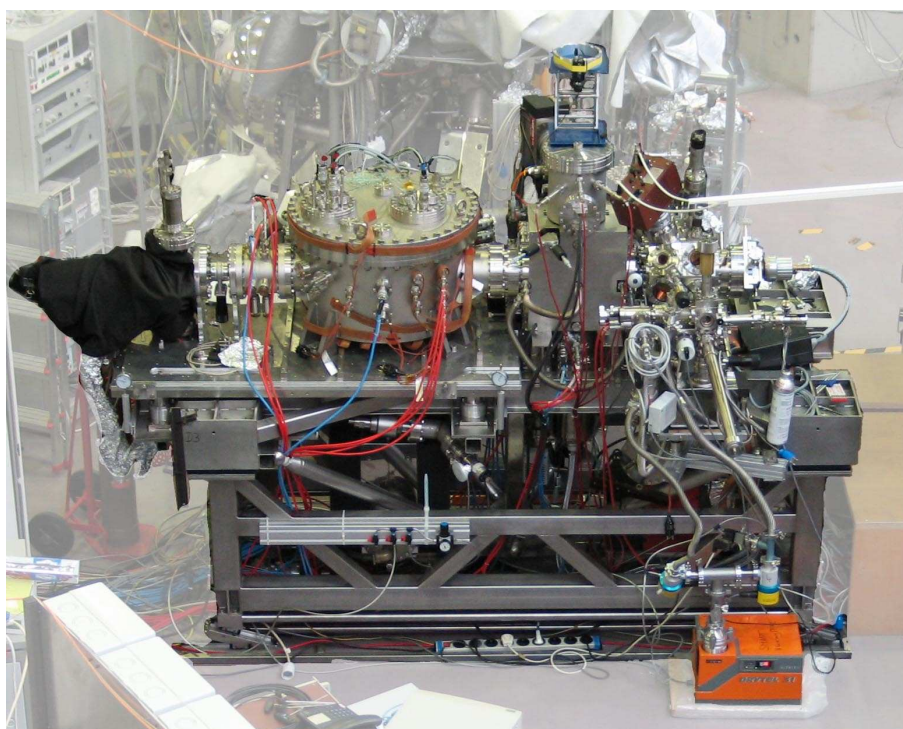


Abbildung 4.4: Das SMART in der Endversion.

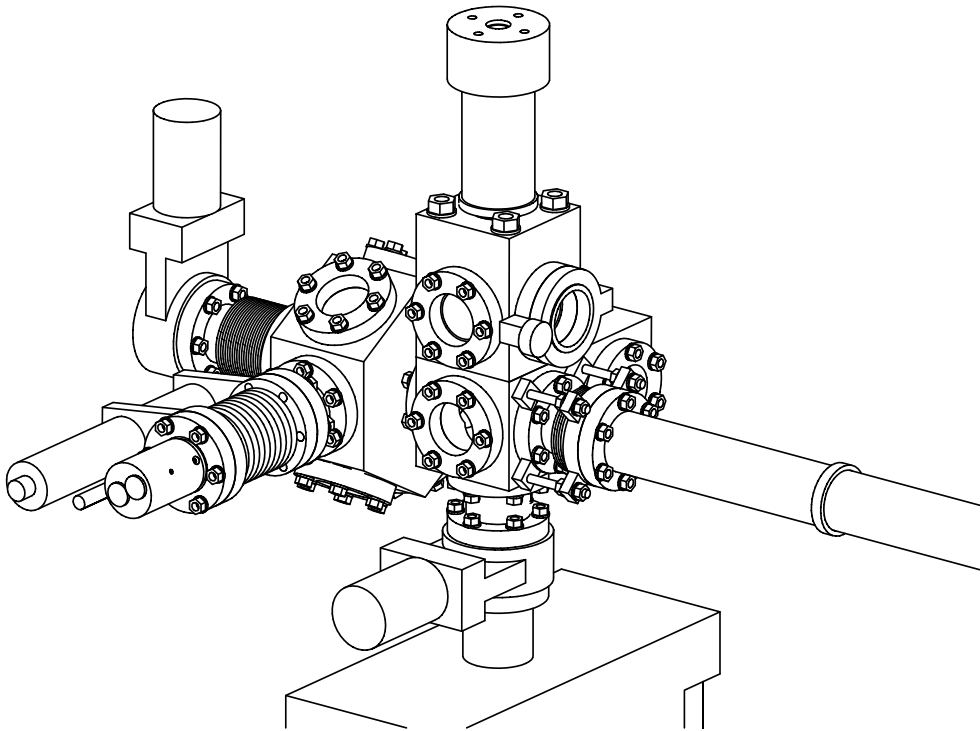


Abbildung 4.5: CAD-Modell der Schleuse und der Mini-Präparationskammer.

Um die Oberfläche der Probe senkrecht zur optischen Achse orientieren zu können, ist eine euzentrische¹ Verkippung der Probe um die x - und y -Achse möglich. Die Probe kann im Manipulator sowohl geheizt als auch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, es steht ein Temperaturbereich von 200 K – 2.300 K zur Verfügung.

Die gesamte Messkammer ist gegenüber dem restlichen Aufbau in fünf Freiheitsgraden, drei Translationen und zwei Rotationen, justierbar. Um ein „Wegkippen“ der Probe bei der Justierung zu minimieren, verlaufen die Rotationsachsen nahezu durch die Probenoberfläche (Manipulator in mittiger Messposition). Die dazu nötige Verstellmimik ist in [Abbildung 4.1](#) unter der Messkammer zu sehen.

Für die PEEM-Experimente standen im X-PEEM-Modus die Photonen des Synchrotrons (variable Energie und Polarisierung, siehe [Abschnitt 4.1](#)), im Hg-PEEM-Modus die einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe (maximale Photonenenergie 4,96 eV) zur Verfügung.

¹Der Drehpunkt befindet sich in der Probenoberfläche.

Als Flächendetektor zur Bildaufnahme kam nur die 8-bit-Video-CCD-Kamera zum Einsatz, was den Dynamikumfang der Aufnahmen deutlich einschränkte, dafür jedoch eine Bildrate von bis zu 25 Bilder/s ermöglichte (die Slow Scan CCD-Kamera liefert alle 5 s ein Bild).

4.3 Probenpräparation

Für die Messungen wurden ein Gold- und drei verschiedene Silber-Kristalle verwendet, deren Oberflächen jeweils in (111)-Richtung orientiert waren. Die Kristalle wurden in Probenkartuschen eingeschleust. Dieses Kartuschensystem wurde im Prinzip bereits im Clausthaler **SPELEEM** verwendet und wird inzwischen auch kommerziell in den Elmitec-Geräten eingesetzt [82]. Es ermöglicht die Messung der Probentemperatur mittels eines Wolfram/Rhenium-Thermoelements und das Heizen der Probe mithilfe von Strahlungs- sowie Elektronenstoßheizung. Eine dieser Kartuschen ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Da sich das gesamte **SMART** noch im Aufbau beziehungsweise in der Erprobungsphase befand, wurde 2003 das Kartuschensystem auf ein leicht modifiziertes System umgestellt. Aus diesem Grund, sowie wegen der unterschiedlichen Kartuschen an sich, gestaltete sich eine exakte Bestimmung der absoluten Probentemperatur als sehr schwierig, so dass die angegebenen Temperaturen nur als Richtwerte dienen können.

Zur Befreiung von etwaigen Kontaminationen wurden die Kristalle typischerweise in mehreren Zyklen 15 Minuten lang unter verschiedenen Winkeln mit 600 eV- Ar^+ -Ionen beschossen („gesputtert“) und anschließend bei einer Temperatur von 700 K – 800 K (Ag) und 800 K – 900 K (Au) für etwa 15 Minuten ausgeheilt („getempert“). Während das Sputtern ausschließlich in der Mini-Präparationskammer erfolgte, fand das Tempern zum Teil auch direkt in der Messkammer statt, da in dieser ein wesentlich besserer Druck erreicht wurde.



Abbildung 4.6:
SMART-Probenkartusche.

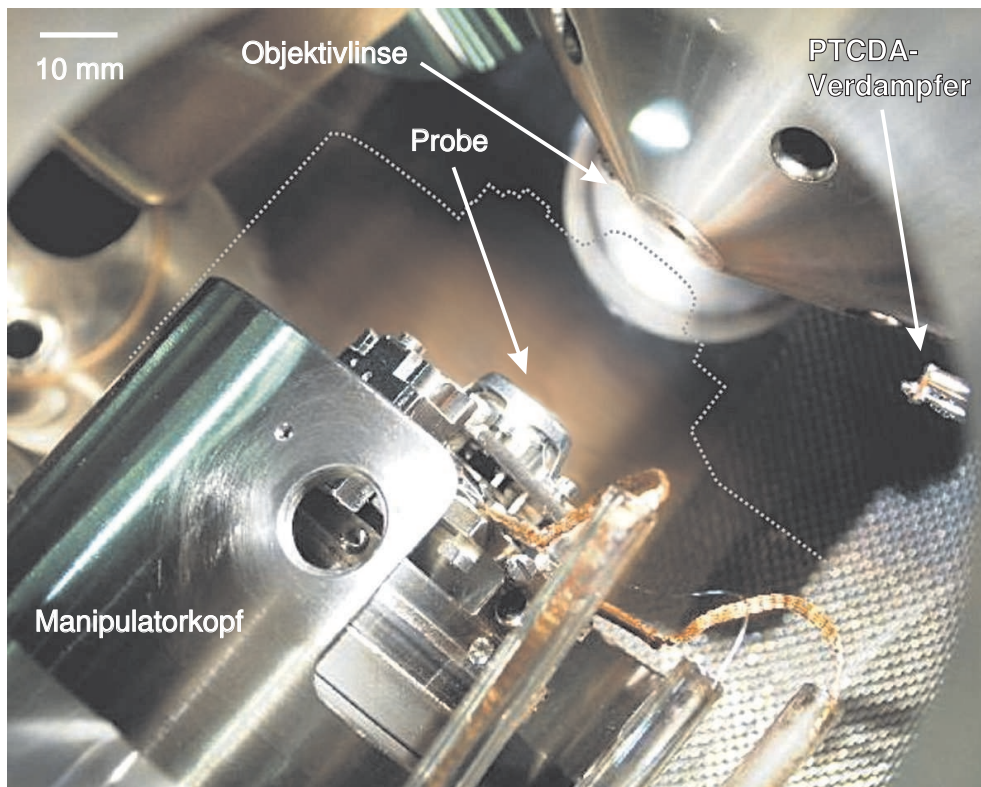


Abbildung 4.7: Blick in die SMART-Messkammer. Gepunktet angedeutet die Position des Manipulators in Messposition.

Teilweise wurde bei den Ag(111)-Kristallen zusätzlich versucht, die Homogenität der Oberfläche (sowie die Reinigung derselben) durch gezieltes Zugeben von Sauerstoff ($p_{O_2} \approx 10^{-4}$ mbar) während des Temperns zu beschleunigen.

4.4 Aufdampfen der organischen Filme

Nach erfolgter Präparation wurden die Proben in die Messkammer transferiert, in der die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden. Abbildung 4.7 zeigt die Messkammer mit zurückgezogenem Manipulator (Transferposition). Die gepunktete Linie deutet die Proben- und Manipulatorposition während der Messungen an.

Die organischen Moleküle wurden in situ aus Knudsenzellen aufgedampft. In den meisten Fällen wurde das Wachstum der organischen Filme *direkt* mit dem Mikroskop beobachtet (Austrittsarbeitskontrast im Hg-PEEM sowie Dämpfung des Substratsignals bei höheren Lagen), die Schichtdicke ließ sich somit während des Aufwachsens sehr exakt bestimmen und kontrollieren.

Um Verunreinigungen zu vermeiden, wurde aus Quarzglasziegeln verdampft, die in Edelstahlzylinder eingebettet, elektrisch geheizt wurden. Die Temperatur der organischen Substanzen wurde dabei mit einem NiCr/NiAl-Typ K-Thermoelement gemessen und mithilfe eines PID-Reglers konstant gehalten (Abweichung vom Sollwert im Allgemeinen kleiner ± 1 K). Beide Verdampfer waren mit einem Verschluss (engl. *shutter*) ausgestattet, so dass Beginn und Ende des Aufdampfens sehr genau kontrolliert werden konnten.

Der PTCDA-Verdampfer wurde üblicherweise bei 620 K betrieben, was bei der gegebenen Geometrie (Abstand zur Probe ca. 60 mm, streifende Bedampfung unter 20°) eine Wachstumsrate von etwa 0,15 Lagen/min (entsprechend 6 min/Lage) ergab. Für den NTCDA-Verdampfer (Probenabstand ca. 100 mm) ergab sich bei einer Temperatur von 435 K eine Wachstumsrate von etwa 0,2 Lagen/min, entsprechend 5 min/Lage. Während des Aufdampfens lag der Druck in der Messkammer typischerweise bei $8 \cdot 10^{-10}$ mbar (PTCDA) beziehungsweise bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar (NTCDA).

Im Weiteren wird mit „1 ML“ die Aufdampfzeit bezeichnet, die zum Schließen der ersten Lage nötig ist.

4.5 Messungen und Auswertung

Soweit nicht anders angegeben, wurden die gezeigten Bilder durch Weißbild-Aufnahmen (engl. *flatfield*) dividiert, um Intensitätsunterschiede und Bildfehler durch das Aufnahmesystem (Kanalplatten und CCD-Kamera) auszugleichen. LEED-Aufnahmen sind logarithmisch, alle anderen Bilder linear skaliert.

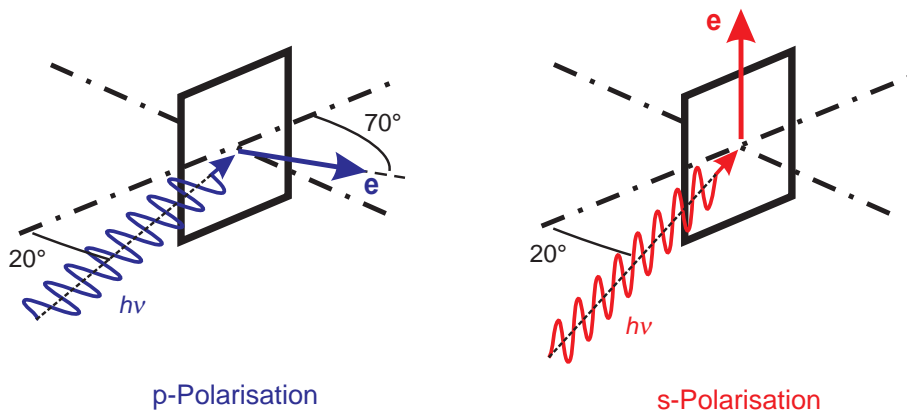


Abbildung 4.8: Darstellung der *p*- und *s*-Polarisation in den Experimenten.

Die Polarisation der Photonen wird gemäß Abbildung 4.8 angegeben. Liegt der Polarisationsvektor \mathbf{e} der Synchrotronstrahlung parallel zur Einfallsebene – das ist die Ebene, die senkrecht auf der Probenoberfläche steht und in der die Strahlung einfällt – so spricht man von „*p*-Polarisation“. Im Falle der so genannten „*s*-Polarisation“ steht der Polarisationsvektor entsprechend senkrecht auf der Einfallsebene. Da der Undulator senkrecht beziehungsweise horizontal linear polarisierte Strahlung liefert, die unter einem Winkel von 20° auf die senkrecht im SMART montierte Probe trifft, bedeutet die senkrecht linear polarisierte Synchrotronstrahlung eine *s*-Polarisation. Die horizontal linear polarisierten Photonen entsprechen einer *p*-Polarisation, deren Polarisationsvektor einen Winkel von 70° mit der Probenoberfläche einschließt.

Von XPS-Spektren wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Die energetische Eichung erfolgte, soweit möglich, durch Messung der Ag $3d_{3/2}$ - und Ag $3d_{5/2}$ -Linien (Bindungsenergie 374,3 eV und 368,3 eV [83]).

Die NEXAFS-Spektren wurden normiert, indem sie durch die entsprechenden Spektren des sauberen Substrates („ I_0 -Spektrum“) dividiert wurden. Wo nötig, wurde noch eine energetische Verschiebung der beiden Spektren relativ zueinander durchgeführt, um eine strahlrohrbedingte Änderung der nominell gleichen Photonenenergie (beispielsweise zwischen zwei Injektionen) auszugleichen, sowie eine leichte Änderung der Intensitäten der Spektren (analog zu [84]).

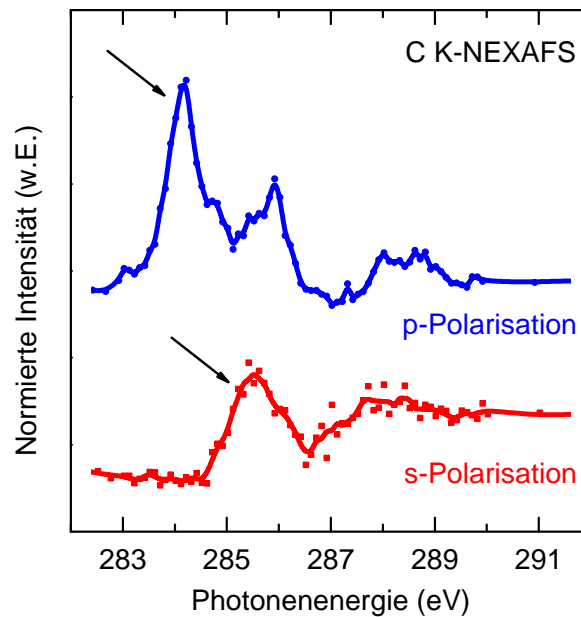


Abbildung 4.9: Das Normierungsproblem von NEXAFS-Spektren am Beispiel einer Bilage PTCDA auf Au(111), aufgenommen in p- und s-Polarisation. Die Pfeile zeigen die Normierungsartefakte an.

Wo mehrere Spektren direkt miteinander verglichen werden, sind diese zusätzlich noch auf den Ringstrom des Synchrotrons normiert.

Abbildung 4.9 zeigt am Beispiel der PTCDA-Bilage auf Au(111), welche Probleme die Normierung mit sich bringen kann. Dargestellt sind in p- und s-Polarisation aufgenommene flächenselektive C K-NEXAFS-Spektren. In p-Polarisation sind die typischen π^* -Resonanzen bei etwa 284,5 eV, 286 eV, 288 eV sowie 289 eV zu sehen. Die erste Resonanz erscheint durch ein Normierungsartefakt deutlich überhöht und leicht verschoben (siehe Pfeil). In s-Polarisation sind diese Resonanzen nahezu nicht zu erkennen, das Spektrum wird von einem durch die Normierung bedingten Artefakt bei etwa 285,5 eV dominiert (siehe Pfeil). Dass die Resonanzen so gering ausfallen, ist wegen der parallel zur Substratoberfläche orientierten Moleküle zu erwarten. Das Normierungsartefakt überlagert jedoch die vorderen Resonanzen komplett und macht somit eine quantitative Auswertung der entsprechenden Resonanzintensitäten unmöglich, es müsste auf die von sich aus schwächeren, noch sichtbaren Resonanzen zurückgegriffen werden.

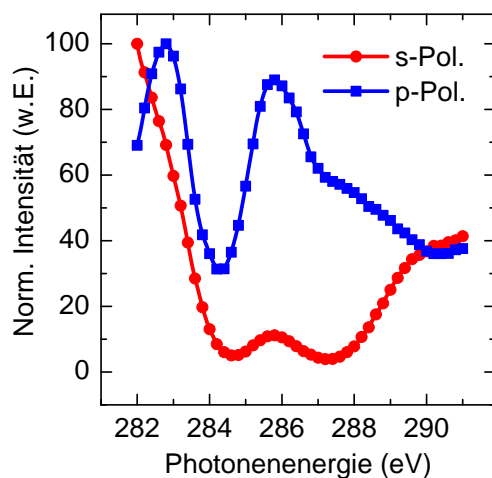


Abbildung 4.10: Spektren von Ag(111), wie sie zur Normierung verwendet wurden („ I_0 -Spektren“). Die Au(111)-Spektren unterscheiden sich nicht von diesen.

Grund könnte man durch eine längere Messdauer oder einen höheren Photonenfluss kompensieren, wenn dadurch nicht, wie das im Besonderen der Fall bei NTCDA ist, eine messbare Schädigung der Moleküle auftreten würde (siehe dazu Abschnitt 6.1.5). Die Form und Struktur der Normierungsspektren, also der zweite Grund, rührt von einer Kontamination des Strahlrohres mit Kohlenstoff her (siehe dazu Abbildung 4.10). Dieser scheidet sich auf den im Strahlrohr verwendeten Spiegeln ab und absorbiert die vom Synchrotron kommende Strahlung im untersuchten Energiebereich um die Kohlenstoff-Kante. Dies ist nur durch eine Reinigung der optischen Elemente in den Griff zu bekommen, wie sie erfolgreich leider erst nach den gezeigten Messungen, Mitte 2005, durchgeführt wurde.

Die hier deutlich zu Tage tretenden Schwierigkeiten bei der Normierung der C K-NEXAFS-Spektren sind im Wesentlichen auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum einen ist das in den flächenselektiven Messungen gemessene Signal wesentlich kleiner als das von nicht orts aufgelösten Messungen, zum anderen zeigen die zur Normierung herangezogenen Spektren der sauberen Substrate (siehe Abbildung 4.10) eine deutliche Struktur. Die Intensität der Synchrotronstrahlung fällt im untersuchten Energiebereich (genau dort, wo die interessierenden π^* -Resonanzen der untersuchten Moleküle liegen) teilweise deutlich ab – im Falle der s-Polarisation erreicht sie nahezu Null. Den ersten

5

SMART-Messungen an PTCDA

Spektromikroskopische Untersuchungen können dazu beitragen, makroskopische Ergebnisse zu erklären. Gerade im Bereich der Organik/Metall-Systeme gibt es viele offene Fragen, die durch makroskopische Untersuchungen nicht hinreichend geklärt werden konnten. Den „klassischen“ mikroskopischen Methoden wie *STM* und *AFM* fehlen dazu oftmals die chemische Sensitivität oder sie können nicht (gerade in Verbindung mit anderen Methoden) *in situ* angewendet werden. Gerade bei den Organik/Metall-Systemen mit multidimensionalen Systemparameterräumen kann dies eben nur teilweise Lösungen bringen.

Mit dem *SMART* ist der Experimentator in der Lage, aus den unterschiedlichsten Messmethoden zur Untersuchung einer Probe eine passende auszuwählen oder gar mehrere zu kombinieren. Dies, gepaart mit der Möglichkeit, die Messmethoden in Echtzeit (z.B. während der Adsorption) nutzen zu können, eröffnet ganz neue Perspektiven. Am Beispiel eines der „beliebtesten“ Moleküle, dem *PTCDA*, sollen in diesem Kapitel einige der Möglichkeiten aufgezeigt werden.

5.1 PTCDA/Ag(111)

Die SMART-Messungen an PTCDA/Ag(111) werden in diesem Abschnitt nur kurz gezeigt und diskutiert. Es soll lediglich ein Überblick darüber gegeben werden, welche Arten von Messungen mit einem Spektromikroskop wie dem SMART an organischen Molekülen überhaupt möglich sind und was daraus für Informationen gewonnen werden können. Auch wird sich zeigen, dass es sich bei PTCDA/Ag(111) um ein „gutmütiges“ System handelt, das auf eine Änderung der Systemparameter nahezu vorhersagbar reagiert. Eine detaillierte Darstellung und Diskussion dieser und weiterer SMART-Messungen an diesem System enthält die Dissertation von Helder Marchetto, mit dem zusammen viele der gezeigten Ergebnisse erzielt wurden [85].

5.1.1 Adsorption von PTCDA auf Ag(111)

In den bislang durchgeführten Experimenten wurden meist lediglich „fertig adsorbierte“ Proben untersucht, über die Dynamik der Adsorption als solcher war dementsprechend wenig bekannt.

Mit dem SMART sind genau diese Art Messungen nun mit mehreren Untersuchungsmethoden möglich. In Abbildung 5.1 ist die Adsorption von PTCDA auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von 355 K dargestellt, so wie sie im Hg-PEEM beobachtet werden kann. Dazu wurde alle 6 Sekunden ein Bild mit einer Belichtungszeit zwischen 1 Sekunde und 4 Sekunden aufgenommen. Zu Beginn sieht man die saubere Ag(111)-Oberfläche, die im Hg-PEEM hell erscheint. Dies rührt daher, dass diese Oberfläche eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4,75$ eV besitzt [86] und die Quecksilberdampfampe Photonen mit einer Energie bis zu $h\nu_{max} = 4,96$ eV liefert. Dieser Fall, $h\nu > \Phi$, ist in Abbildung 5.2 (a) schematisch dargestellt. Elektronen des Valenzbandes werden durch Absorption eines Photons $h\nu > \Phi$ über das Vakuumniveau hinaus angeregt und können die Probe mit einer endlichen kinetischen Energie E_{kin} gemäß Gleichung 2.1 verlassen. Im Falle eines PEEMs werden diese Elektronen mittels elektronenoptischer Elemente abgebildet – es entsteht das helle Bild der sauberen Ag(111)-Oberfläche. In Abbildung 5.2 (b) ist der Fall für $h\nu < \Phi$

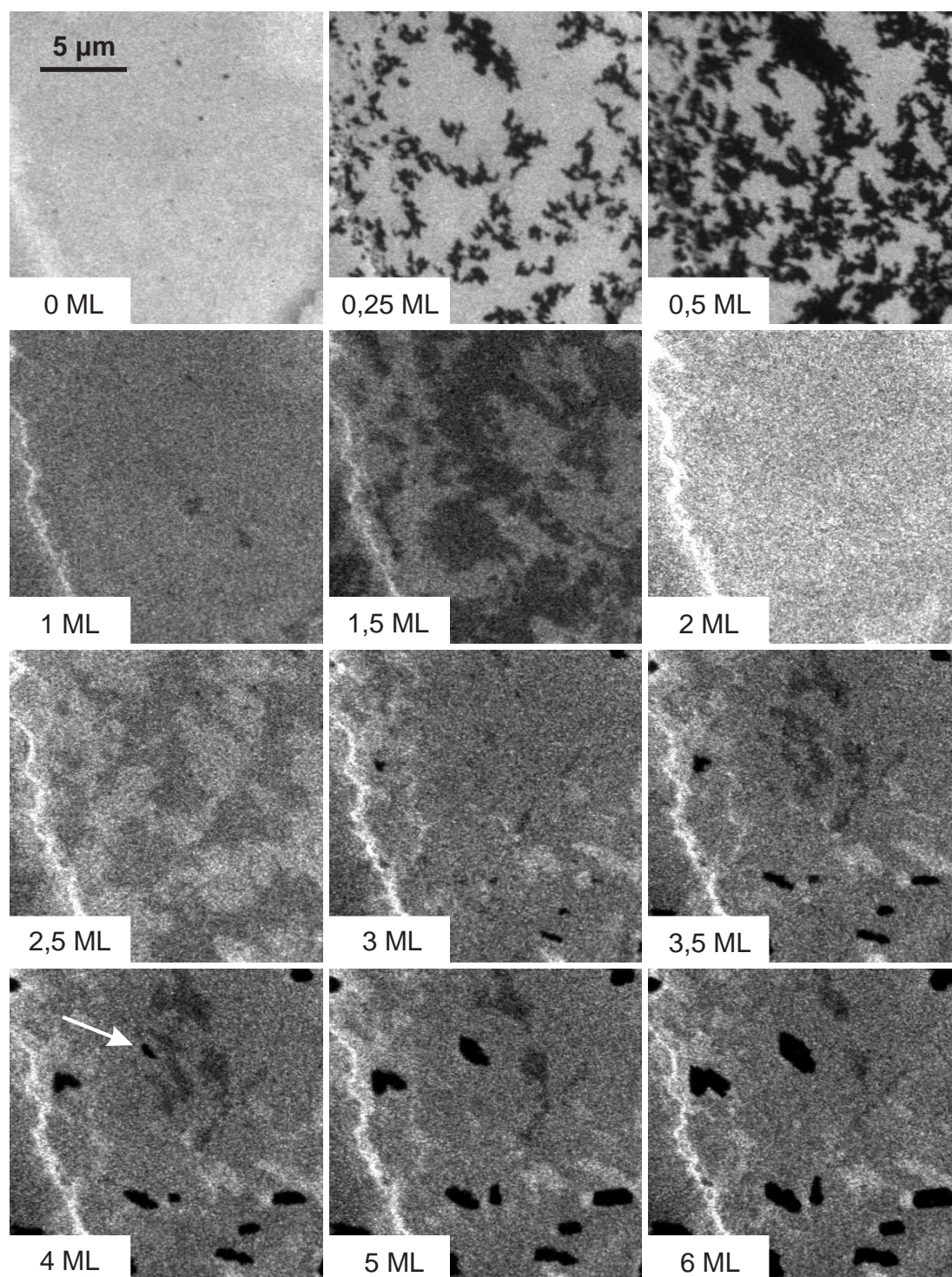


Abbildung 5.1: Hg-PEEM: Adsorption von PTCDA auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von 355 K. Die Bilder wurden bei 1 ML sowie 2 ML umskaliert. Der Pfeil bei 4 ML zeigt auf den Wachstumsstart einer dreidimensionalen Insel.

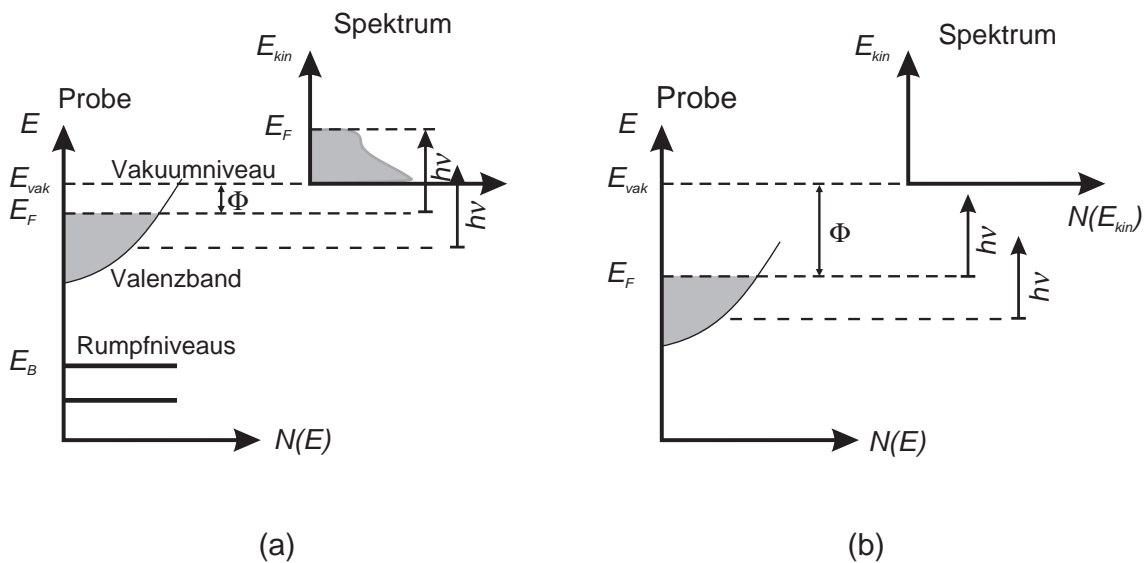


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Zustandekommens des Austrittsarbeitskontrastes im Hg-PEEM am Beispiel einer Metalloberfläche. (a) Die Photonenenergie ist größer als die Austrittsarbeit: Elektronen werden über das Vakuumniveau angehoben und können zur Abbildung beitragen. (b) Die Austrittsarbeit ist größer als die Photonenenergie, die Elektronen können die Probe nicht verlassen.

dargestellt: in diesem Fall reicht die Photonenenergie nicht aus, um Elektronen in das Vakuum hinein anzuregen. Eine solche Austrittsarbeit muss somit zu einem dunklen Bild führen. Liegen nun im Gesichtsfeld des Mikroskops Bereiche vor, die unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen (die beiden Extremfälle wurden soeben geschildert), so ergibt sich innerhalb des Bildes der so genannte *Austrittsarbeitskontrast*. Da beispielsweise Stufenkanten eine etwas erniedrigte Austrittsarbeit aufweisen (Smoluchowski-Effekt [87]), erscheinen sie im Hg-PEEM etwas heller. Im Falle der Ag(111)-Oberfläche aus Abbildung 5.1 sind wegen der zu geringen Vergrößerung und Auflösung allerdings keine einzelnen Stufenkanten zu erkennen, wohl aber Stufenkantenbündel, von denen sich eines am linken Rand des Bildausschnittes entlangzieht.

Im weiteren Verlauf des Adsorptionsexperimentes sieht man die Nukleation von PTCDA-Inseln, die in fraktalähnlichem Wachstum zusammenwachsen und eine geschlossene Monolage ausbilden. Diese Inseln (und mit ihnen die Monolage) erscheinen im Hg-PEEM dunkler als das saubere Substrat. Dies hat zwei Gründe:

zum einen wird durch die Adsorption der ersten Lage PTCDA die Austrittsarbeit erhöht ($\Delta\Phi \approx 0,1$ eV [50, 88]), zum anderen wird die Intensität an Elektronen, die nach wie vor vom Ag(111)-Substrat emittiert werden, durch die nun darüberliegenden Moleküle abgeschwächt. Mit Emission aus den organischen Molekülen ist nicht zu rechnen, da deren HOMO etwa 2 eV unterhalb der Fermikante liegt [50]. Um den Austrittsarbeitkontrast besser sichtbar zu machen, wurde deshalb bei 1 ML (wie auch später bei 2 ML) die Belichtung etwas erhöht (Verlängerung der Belichtungszeit beziehungsweise Erhöhung der an den Kanalplatten anliegenden Spannung). Das Stufenkantenbündel tritt nun, bei 1 ML, an der linken Bildseite deutlicher hervor. Ansonsten ist eine einheitliche geschlossene PTCDA-Monolage zu erkennen. Auf dieser bilden sich nun Keime einer weiteren Lage, die sich wiederum kontinuierlich vollständig zur Bilage schließen. Diese erscheint wegen der noch einmal erhöhten Austrittsarbeit (für PTCDA-Multilagen $\Delta\Phi \approx 0,1$ eV [50]) und der stärkeren Schwächung des Substratsignals durch die organischen Moleküle nochmals dunkler.

Die nun wachsende dritte Lage (nochmals dunkler aufgrund der Schwächung) schließt sich nun nicht mehr vollständig. Bei 3 ML setzt bereits das Wachstum der vierten Lage (erneut dunkler) sowie dreidimensionaler Inseln ein. Letztere erscheinen, da sie selbst keine Elektronen emittieren, als schwarze Bereiche. Bei 4 ML ist zu beobachten, dass die vierte Lage nur in einiger Entfernung zu den dreidimensionalen Inseln stabil ist: die mit dem Pfeil markierte, neu entstandene Insel wächst im Weiteren auf Kosten der umgebenden vierten Lage. Das Bild bei 6 ML zeigt schließlich das Nebeneinander von Bilage, dritter und vierter Lage sowie dreidimensionaler Inseln - die beiden Letztgenannten allerdings nur in gewisser Entfernung zueinander.

Mit Schließen des Verdampferverschlusses endet bei dieser Substrattemperatur die „Dynamik“ des Systems jedoch nicht. In Abbildung 5.3 ist nochmals der gleiche Bildausschnitt wie zuvor gezeigt, jedoch *nach* Beendigung des eigentlichen Adsorptionsprozesses. Bereits nach einer Minute ist die vierte Lage nicht mehr auszumachen, die dritte großflächig um die dreidimensionalen Inseln herum aufgerissen. Dies ist verbunden mit einem weiterem Wachstum der dreidimensionalen Inseln und geht so lange, bis die dritte Lage vollständig verschwunden ist – in

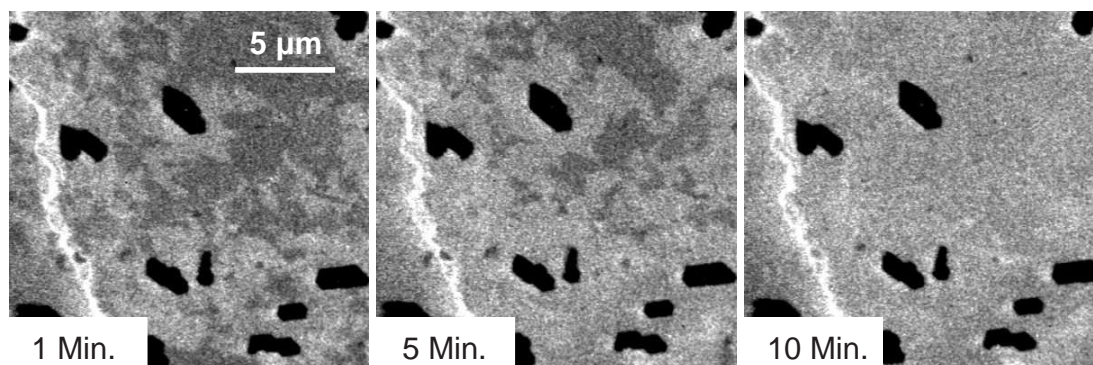


Abbildung 5.3: *Hg-PEEM:* Nach dem Schließen des Verdampferschlusses wachsen die Inseln auf Kosten der dritten Lage weiter.

diesem Experiment nach etwa 10 Minuten. Die dritte Lage ist somit bei dieser Substrattemperatur nur unter andauerndem Molekülfluss aus dem Verdampfer stabil.

Dies lässt sich mit einem Wechselspiel aus Wachstumskinetik und Thermodynamik erklären: die dritte Lage wird zum Wachstum der dreidimensionalen Inseln verwendet, durch den Molekülfluss wird jedoch ständig Material nachgeliefert. Das Schließen des Verdampferschlusses führt dann zwangsläufig zum Abbau dieser Lage, die Inseln „fressen“ die dritte Lage auf.

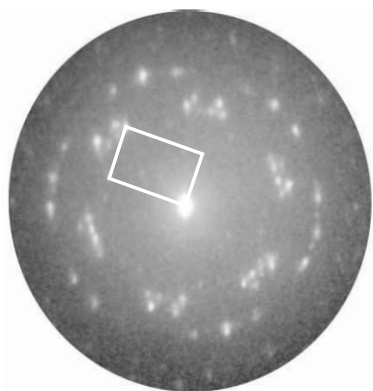


Abbildung 5.4: *LEED:* 6 ML PTCDA/Ag(111) bei einer Elektronenenergie von 10,6 eV.

Der organische Adsorbatfilm zeigt eine langreichweitige laterale Ordnung, wie die LEED-Aufnahme in [Abbildung 5.4](#) deutlich belegt. Da dieses Bild ohne Molekülfluss aufgenommen wurde, ist davon auszugehen, dass es sich um das Beugungsbild von zwei Lagen und dreidimensionalen Inseln handelt. Die sechsfache Symmetrie ist dabei eine Folge der sechs Rotations-Spiegeldomänen der fcc(111)-Oberfläche, die sich auf die Monolage übertragen haben.

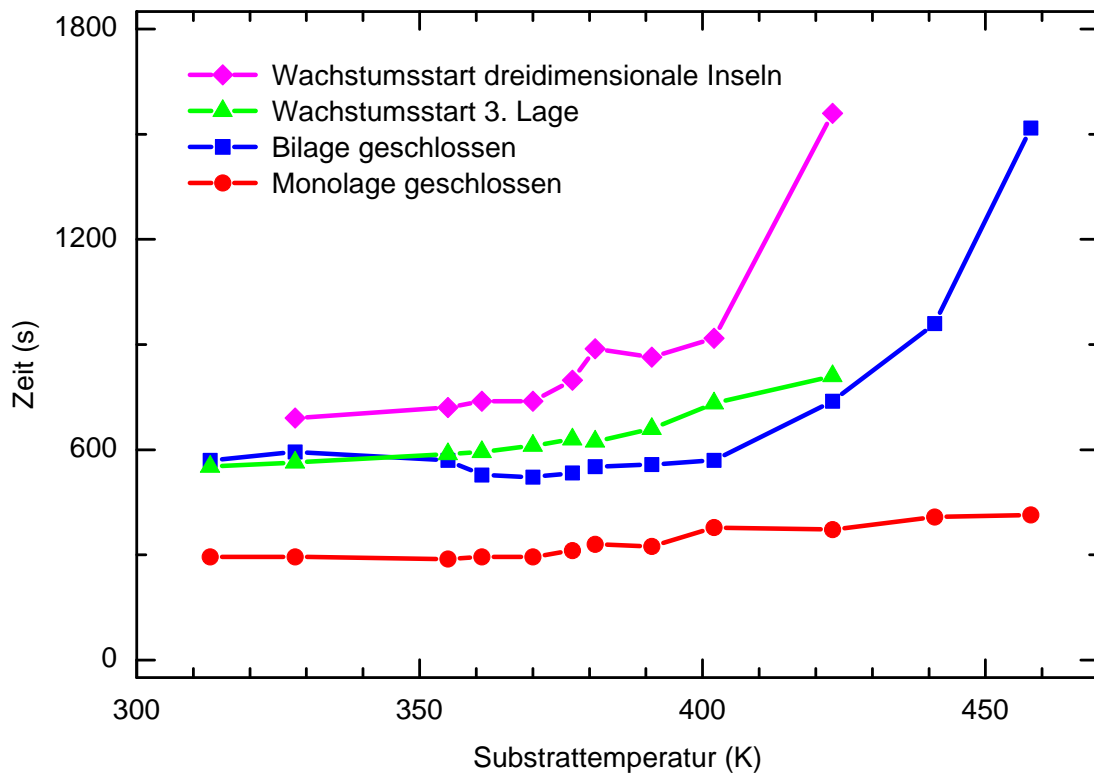


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des PTCDA-Wachstums der ersten drei Lagen sowie der dreidimensionalen Inseln von der Ag(111)-Substrattemperatur. Die Zeitachse gibt die Dauer der Adsorption an.

Führt man mehrere Adsorptionsexperimente mit verschiedenen Substrattemperaturen durch, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Wachstums ein Verhalten, wie es in *Abbildung 5.5* gezeigt ist. Aufgetragen über die Substrattemperatur sind die Adsorptionszeiten, die benötigt werden, um eine geschlossene Monolage beziehungsweise Bilage zu erhalten, und ferner die Dauer, bis die dritte Lage sowie die dreidimensionalen Inseln zu wachsen beginnen. Es zeigt sich, dass unterhalb einer Temperatur von etwa 330 K quasi keine dreidimensionalen Inseln wachsen, das System geht zu einem Lage-für-Lage-Wachstum (Franck-van der Merwe-Wachstum) über. Oberhalb dieser Temperatur findet ein Stranski-Krastanov-Wachstum statt: dreidimensionales Wachstum auf einer zweidimensional gewachsenen Unterlage, in diesem Fall der Bilage. Dies steht (bis auf die genaue Temperatur) in Einklang mit AFM-Messungen [52, 53]. Oberhalb von 400 K nimmt der Haftfaktor für die PTCDA-Moleküle jenseits der Monolage deutlich ab, so dass die Bilage sich nur

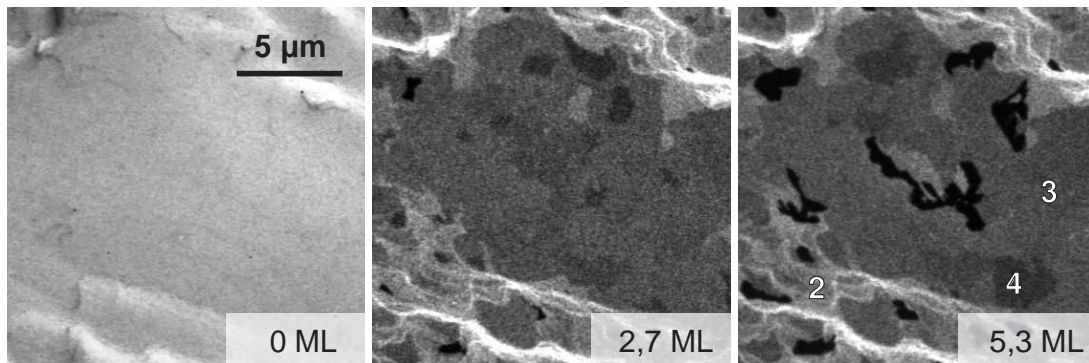


Abbildung 5.6: Hg-PEEM: Einfluss der Substratmorphologie auf das Wachstum von PTCDA auf Ag(111) (adsorbiert bei etwa 360 K, Bilder skaliert auf guten Kontrast). Im rechten Bild sind die zweite bis vierte Lage beschriftet.

noch verzögert schließt, die dritte Lage ab 430 K gar nicht mehr auftritt und die dreidimensionalen Inseln erst deutlich später beobachtet werden können. Die Abbildung weist darauf hin, dass die Monolage stärker (nämlich chemisorptiv) an das Substrat gebunden ist, als die nachfolgenden Lagen, die nur physisorptiv an die jeweils darunterliegenden Lagen anbinden.

Eine wichtige Rolle für das Wachstum spielt neben der Substrattemperatur auch die Morphologie des Substrates. In Abbildung 5.6 ist ein Bildausschnitt gezeigt, in dem eine größere Terrasse in der Mitte von einigen Stufenkantenbündeln und kleineren Terrassen eingeschlossen wird. Die nachfolgende Adsorption wurde bei einer annähernd gleichen Substrattemperatur von 360 K durchgeführt. Nach dem Aufdampfen von 2,7 ML ist bereits zu erkennen, dass in den weniger großen Ebenen und den stärker gestuften Bereichen das Wachstum der dritten Ebene und der dreidimensionalen Inseln ausbleibt beziehungsweise hinter dem auf der großen Terrasse zurückbleibt. Noch deutlicher wird dies nach der Adsorption von 5,3 ML. Während auf der großen Terrasse insgesamt drei verschiedene Lagen sowie dreidimensionale Inseln zu erkennen sind, finden sich in den kleineren Terrassen und stärker gestuften Bereichen lediglich kleinere Bereiche der dritten Lage sowie einige wenige Inseln. Die dreidimensionalen Inseln, die innerhalb der großen Terrasse „ungehindert“ wachsen konnten, fallen deutlich größer aus als die der kleineren Terrassen. Die die Terrassen abgrenzenden Stufenkanten(bündel) stellen für das Wachstum der Moleküle eine Barriere dar und schränken somit ihre (an

sich hohe) Beweglichkeit ein. Dies wird auch bei anderen Substrattemperaturen deutlich: je niedriger diese gewählt werden, desto kleiner, aber zahlreicher, werden die dreidimensionalen Inseln.

5.1.2 Spektroskopische Untersuchungen an PTCDA/Ag(111)

Einer der großen Vorzüge eines Spektromikroskops wie dem SMART ist die Möglichkeit, auch spektroskopische Messmethoden in Echtzeit anwenden zu können. In Abbildung 5.7 ist dies dargestellt. Bei diesem Experiment wurde die Adsorption von PTCDA auf Ag(111) mittels XPS bei einer Photonenenergie von $h\nu = 330$ eV beobachtet. Mittels einer Feldblende wurde hierbei ein Ausschnitt der Probenoberfläche ausgewählt (Größenordnung $10\ \mu\text{m}$) und die dispersive Ebene des Omega-Filters abgebildet (siehe dazu Abbildung 2.10). Ein so entstandenes Bild ist in Abbildung 5.7 links oben dargestellt: die Dispersion verläuft in der Horizontalen, die Abbildung ist elektronenoptisch in der Vertikalen (die übrigens keine Aussagen über den Ort zulässt) gestreckt. Letzteres geschieht, um die geringe Dynamik des Bildaufnahme-systems (in diesem Fall der Video-CCD-Kamera) auszugleichen. Durch Integration in der vertikalen Achse ergibt sich ein XPS-Spektrum, wie in der Abbildung links unten dargestellt. Reiht man mehrere solcher Spektren in zeitlicher Abfolge aneinander, so ergibt sich ein dreidimensionales Bild der zeitlichen Entwicklung des entsprechenden Spektrums, wie in der Abbildung rechts dargestellt. Die Belichtungszeit für jedes Spektrum lag bei dieser Messung bei 10 Sekunden.

Im gezeigten C 1s-Spektrum deutlich zu erkennen sind gleich zu Beginn zwei Strukturen, α und β , die mit zunehmender Adsorptionsdauer (und somit entsprechender Bedeckung) rasch an Intensität gewinnen. Aus nicht orts aufgelösten XPS-Messungen sind diese Spektren wohlbekannt und eine Zuordnung der Strukturen zu unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffatomen ist möglich [88]. Die Struktur α stammt von den Kohlenstoffatomen der Anhydridgruppe, β kann denen des Perylen-Rumpfes zugeordnet werden. Während der Adsorption verschiebt sich β leicht zu höheren Bindungsenergien (etwa um $0,5$ eV), während α um etwa $1,7$ eV verschoben wird. In der Darstellung der zeitlichen Entwicklung sieht das so aus, dass α bei der niedrigeren Bindungsenergie immer schwächer und bei der höheren

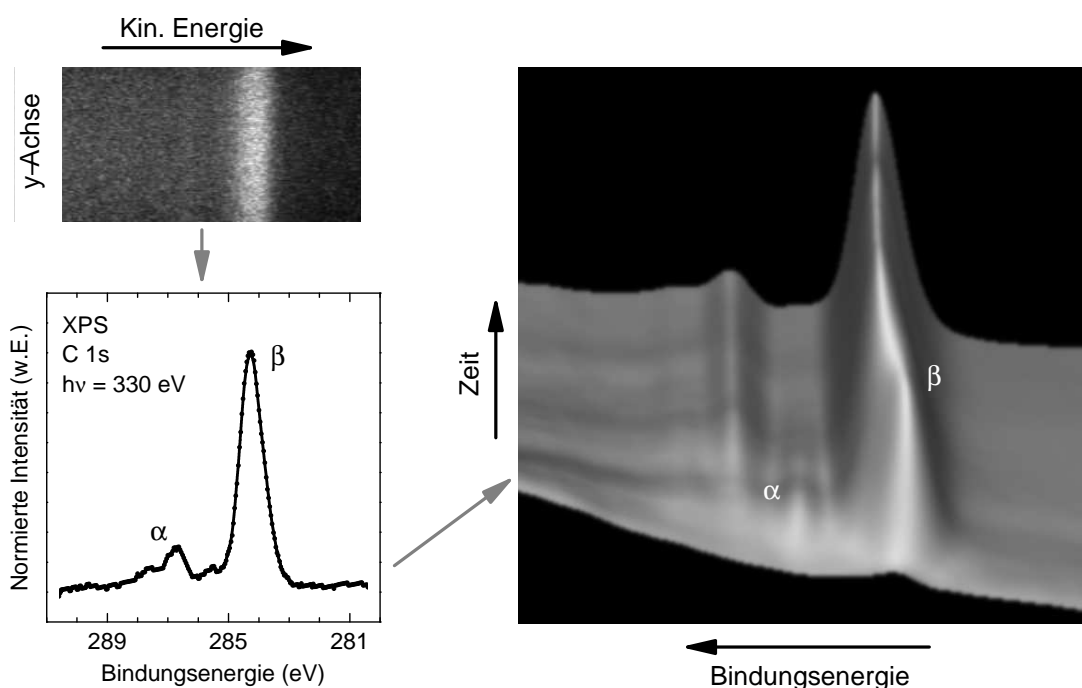


Abbildung 5.7: XPS während des Wachstums von PTCDA auf Ag(111) mit einer Photonenenergie von $h\nu = 330$ eV. Links oben ein Abbild der dispersiven Ebene. Darunter das entsprechende C 1s-Spektrum, rechts die daraus folgende zeitliche Entwicklung des Spektrums während der Adsorption.

Bindungsenergie stärker wird. Dieser Effekt, dass die C 1s-Niveaus der PTCDA-Multilag zu höheren Bindungsenergien hin verschoben sind, ist aus den oben erwähnten Messungen bekannt und wird Abschirmungseffekten durch einen Ladungstransfer vom Ag(111)-Substrat in die Moleküle der Monolage zugeschrieben [88].

Neben der Beobachtung des Wachstums in Echtzeit bietet das SMART auch die Möglichkeit, chemischen oder strukturellen Kontrast darzustellen. Dies ist in Abbildung 5.8 für den NEXAFS-Kontrast gezeigt. Für unterschiedliche Photonenenergien wird dabei jeweils ein Bild aufgenommen, das dann den entsprechenden Kontrast zeigt. Fährt man die Photonenenergie in einem bestimmten Bereich durch und nimmt Bilder auf, so ist es anschließend möglich, aus diesem Bilderstapel zu jedem Punkt ein Punktspektrum zu extrahieren oder durch Auswahl von interessierenden Flächen flächenselektive Spektren zu erhalten.

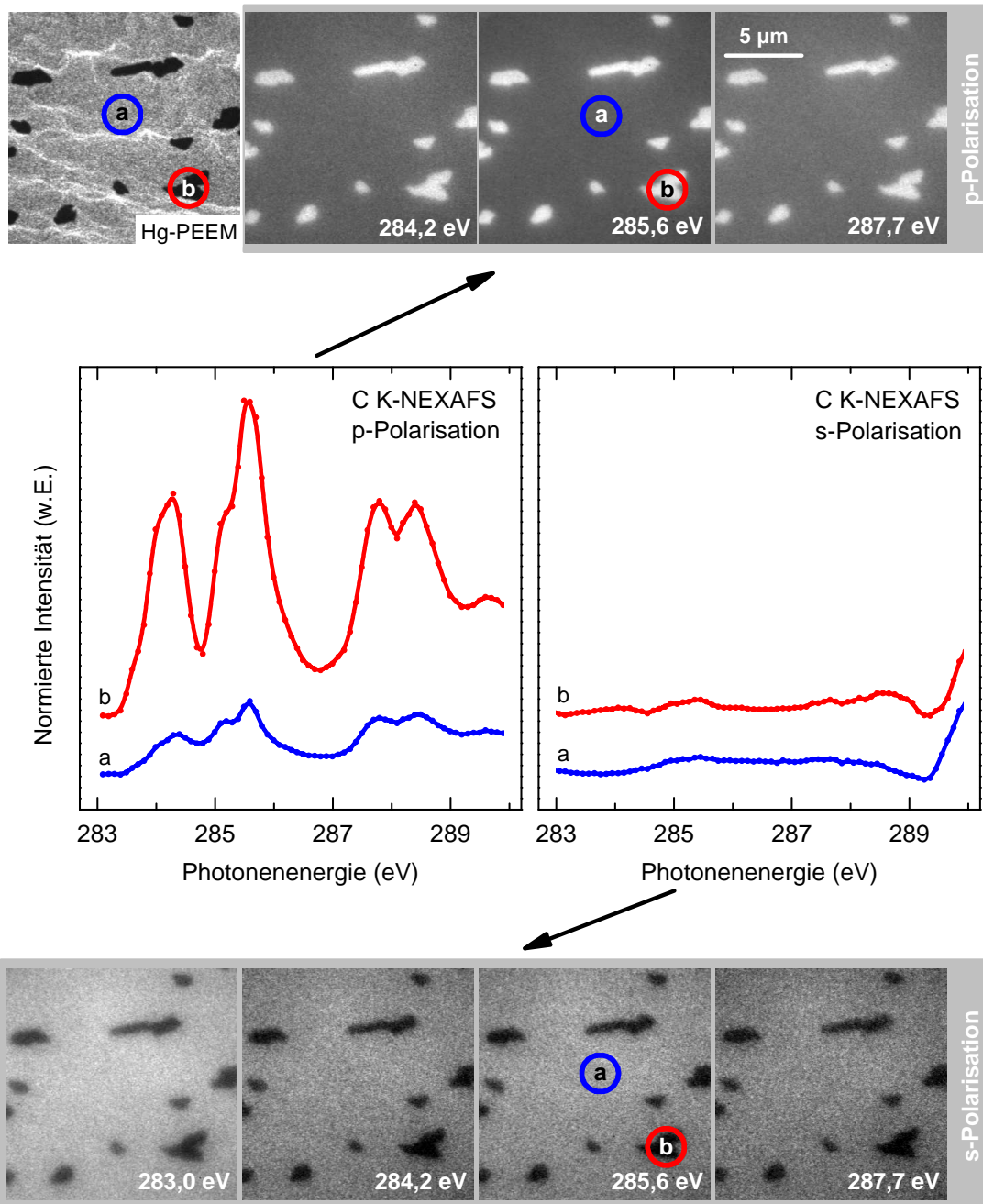


Abbildung 5.8: NEXAFS-Spektren sowie PEEM-Bilder von 5 ML PTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei 365 K. Oben links Hg-PEEM, rechts davon X-PEEM in p-Polarisation, unten in s-Polarisation (jeweils skaliert auf optimalen Kontrast; da die X-PEEM-Bilder für 283,0 eV in beiden Polarisationen den gleichen Kontrast zeigen, wurde eines zugunsten des Hg-PEEM-Bildes weggelassen). In der Mitte flächenselektive NEXAFS-Spektren: (a) Bilage, (b) eine der dreidimensionalen Inseln.

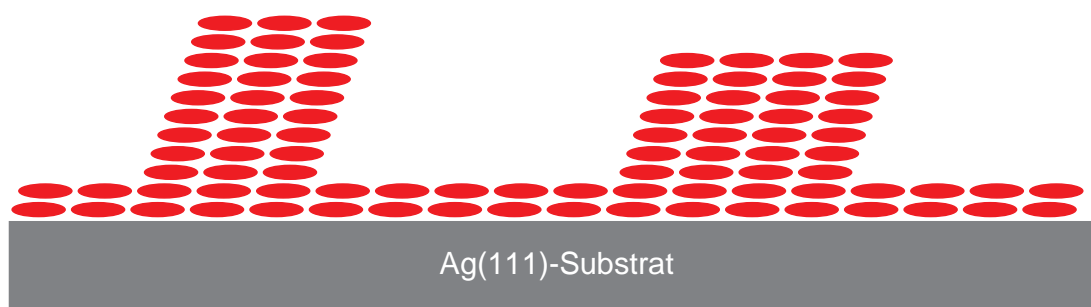


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Strukturmodells von PTCDA/Ag(111). Die Moleküle sind sowohl in der Mono- und Bilage, als auch innerhalb der dreidimensionalen Inseln parallel zur Substratoberfläche orientiert.

In Abbildung 5.8 ist dies für 5 ML PTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei 365 K, gezeigt. Links oben ein Hg-PEEM-Bild mit Austrittsarbeitskontrast, die restlichen Bilder zeigen NEXAFS-Kontrast für ausgewählte Photonenenergien, sowohl in s- wie auch in p-Polarisation der Synchrotronstrahlung. Für zwei Flächen, (a) und (b), sind in der Mitte die entsprechenden flächenselektiven C K-NEXAFS-Spektren gezeigt.

In p-Polarisation ergeben sich die bereits aus nicht ortsaufgelösten Messungen bekannten Spektren [55, 56], die in diesem Photonenenergiebereich im Wesentlichen aus π^* -Resonanzen bestehen. Deren Intensitäten sind für die dreidimensionalen Inseln (b) dabei erwartungsgemäß deutlich höher als die der umgebenden Bilage (a). Entsprechend erscheinen die Inseln in den X-PEEM-Bildern bei den Photonenenergien der π^* -Resonanzen in p-Polarisation deutlich heller.

In s-Polarisation sind nahezu keine Resonanzen in den Spektren auszumachen. Dass in den entsprechenden X-PEEM-Bildern die Inseln nun dunkler erscheinen als die Bilage, kommt daher, dass das Signal des Ag-Substrates „durchscheint“ und dieses durch die dreidimensionalen Inseln stärker geschwächt wird als durch die Bilage – die Intensitäten der X-PEEM-Bilder sind, im Gegensatz zu den Spektren, nicht auf das saubere Substrat normiert.

Dieser lineare Dichroismus – unterschiedlich starke Intensität der Resonanzen für die beiden linearen Polarisationen – bedeutet, dass die Moleküle nahezu parallel zum Substrat ausgerichtet sind (siehe dazu Abbildung 2.5 in Verbindung mit Abbildung 4.8). In der Tat ergibt die Anwendung der Formel 2.11 für die PTCDA-

Moleküle einen mittleren Verkipfungswinkel von unter 20° . Dies gilt sowohl für die Bilage, als auch für die dreidimensionalen Inseln. Weitere, hier nicht gezeigte Messungen belegen, dass dies auch für die Monolage gilt. Dieses Ergebnis deckt sich mit solchen aus nicht orts aufgelösten NEXAFS-Untersuchungen [55, 56] und ist in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt.

5.2 PTCDA/Au(111)

Die Ag(111)-Oberfläche zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass sich problemlos großflächige, flache Terrassen präparieren lassen. Geht man zu einer Au(111)-Oberfläche über, so ändert sich dies wegen deren $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Auch fällt die Bindung der Moleküle an das Substrat schwächer aus, so dass sich das System PTCDA/Au(111) als etwas komplexer darstellt als PTCDA/Ag(111). Dies soll im folgenden Abschnitt spektromikroskopisch untersucht werden.

5.2.1 Adsorption von PTCDA auf Au(111)

Ein Adsorptionsexperiment von PTCDA auf Au(111), beobachtet im Hg-PEEM bei einer Substrattemperatur von 380 K, ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Zunächst fällt deutlich das wenig kontrastreiche und bei dieser Skalierung nahezu schwarze Bild für 0 ML auf. Bedenkt man, dass die Austrittsarbeit der sauberen Au(111)-Oberfläche ([86]: 5,3 eV, [50]: 5,8 eV) größer ist als die Energie der angebotenen Photonen (bis zu 4,96 eV), so ist klar, dass keine Intensität vorhanden sein kann. Es können schlichtweg keine Elektronen über das Vakuumniveau hinweg angeregt werden (siehe dazu Abbildung 5.2 (b)). Etwaig vorhandene Intensitäten stammen von Stufenkanten oder Defekten, die lokal eine niedrigere Austrittsarbeit aufweisen.

Das Adsorbieren von PTCDA-Molekülen verringert in diesem Fall, im Gegensatz zum Ag(111)-Substrat, die Austrittsarbeit um etwa 0,4 eV [50]. Dies führt dazu, dass die wachsenden PTCDA-Inseln im Hg-PEEM hell erscheinen. Bei 0,25 ML ist bereits deutlich zu erkennen, dass das Wachstum der Monolage vorzugsweise

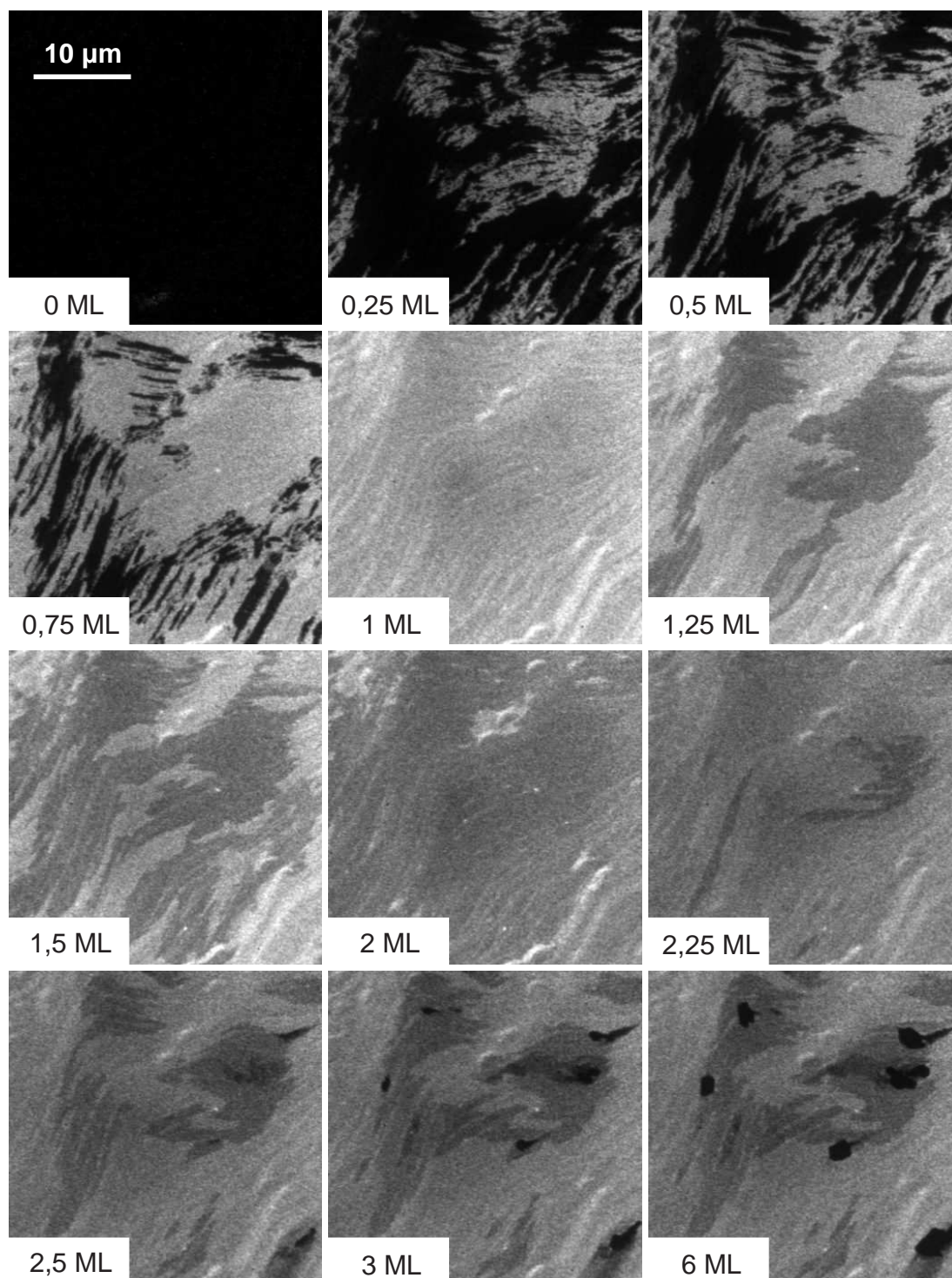


Abbildung 5.10: Hg-PEEM: Adsorption von PTCDA auf Au(111) bei einer Substrattemperatur von etwa 380 K. Alle Bilder sind gleich skaliert.

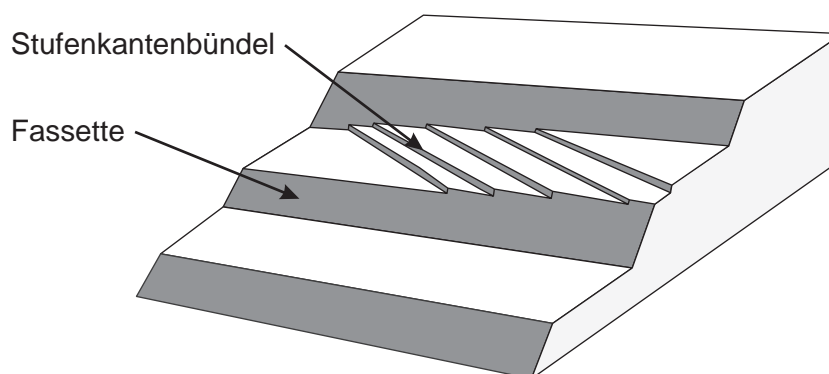


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Oberfläche des fehlgeneigten Au(111)-Kristalls mit ebenen Flächen, Fassetten sowie Stufenkantenbündeln.

auf den größeren Terrassen stattfindet. In den Bereichen, die von Stufenkanten/-bündeln durchzogen werden, beginnt das Wachstum erst später und die Monolage schließt sich dort zuletzt. Bei 1 ML ist eine „fingerabdruckartige“ Struktur der Au(111)-Oberfläche durch das Adsorbat sichtbar gemacht worden, es hat sich eine vollständige Monolage ausgebildet. Diese Struktur ist darauf zurückzuführen, dass der Au(111)-Kristall fehlgeneigt geschnitten wurde. Die Oberfläche besteht aus diesem Grund neben glatten Flächen und Stufenkanten/-bündeln auch aus Fassetten. In [Abbildung 5.11](#) ist dies schematisch dargestellt, die Bilder aus [Abbildung 5.10](#) spiegeln genau dies wider. Die einzelnen Rekonstruktionsdomänen oder deren Überstruktur konnten in diesem PEEM-Experiment nicht sichtbar gemacht werden. Dies ist sowohl auf die nicht ausreichende Auflösung als auch auf den Kontrastmechanismus selbst zurückzuführen. In späteren LEEM-Experimenten konnten sie deutlich gezeigt werden.

Im Folgenden wächst, nahezu analog zur Monolage, die Bilage auf. Auch hier werden die Terrassen mit weniger Stufenkanten/-bündeln zum Wachstum bevorzugt. Die Bilage ist jedoch noch nicht komplett geschlossen, wenn das Wachstum der dritten Lage ab etwa 2,25 ML beginnt, auch dieses wieder vorzugsweise auf den Terrassen. Das Wachstum einer vierten Lage wird nur in kleinsten Bereichen beobachtet. Ab etwa 2,5 ML beginnt das Wachstum von dreidimensionalen Inseln, das sich im weiteren Verlauf stetig fortsetzt, während die Bi- und dritte Lage unverändert bleiben.

Das Substrat beeinflusst durch seine Rekonstruktionsdomänen, trotz der weniger stark ausgeprägten Bindung, nachhaltig das Wachstum der organischen Filme: Das System reagiert schneller mit der Bildung der dreidimensionalen Inseln auf der Bilage als beim Ag(111)-Substrat, für höhere Substrattemperaturen (wie in diesem Experiment) wurde ein solches Verhalten bereits früher beobachtet [60]. Dies könnte auf eine höhere Verspannung der Multilagen beim Au(111)-Substrat als beim Ag(111)-Substrat hindeuten. Möglich wäre auch, dass die Stufenkantenbündel des Au(111)-Substrats für die Moleküle Diffusionsbarrieren darstellen und so die Bildung der dreidimensionalen Inseln verstärken. Letzteres würde das Franck-van der Merwe-Wachstum auf sehr glatten und defektarmen Flächen erklären, wie es in bei tieferen Temperaturen ($T = 350$ K) beobachtet wurde [59].

5.2.2 LEEM-Untersuchungen an PTCDA/Au(111)

Ein ganz ähnliches Bild des Wachstums ergibt sich bei Beobachtung der Adsorption mittels LEEM. Ein Experiment, durchgeführt bei einer Substrattemperatur von 350 K, ist in Abbildung 5.12 dargestellt. In diesem Modus ist das Auflösungsvermögen zwar wesentlich höher, aber auch hier sind die einzelnen Rekonstruktionsdomänen sowie deren Überstruktur nicht erkennbar. Deutlich aufgelöst und erkennbar sind jedoch einzelne Stufenkanten.

Bei der verwendeten Elektronenenergie von 2,2 eV erscheint, wie ab 0,1 ML zu sehen, die Monolage heller als das Substrat. Wie beim vorher beschriebenen Hg-PEEM-Experiment werden größere Flächen mit weniger Stufenkantenbündeln für das Wachstum bevorzugt. Dies gilt auch hier ganz analog für die Bi- und dritte Lage. Auf einer kleinen Fläche links oben im Bild findet bei 1,1 ML sogar bereits das Wachstum der dritten Lage statt. Bis zu einer Bedeckung von 7 ML sind mindestens die zweite bis fünfte Lage auszumachen, in den Bereichen mit sehr hoher Stufenkantendichte ist allerdings keine dieser Lagen vollständig geschlossen. Im beobachteten Bereich konnte bei dieser Elektronenenergie kein Wachstum dreidimensionaler Inseln beobachtet werden. Ein solches Franck-van der Merwe-Wachstum wäre somit ganz analog zum Ag(111)-Substrat zu sehen und wurde auch bereits beobachtet [60].

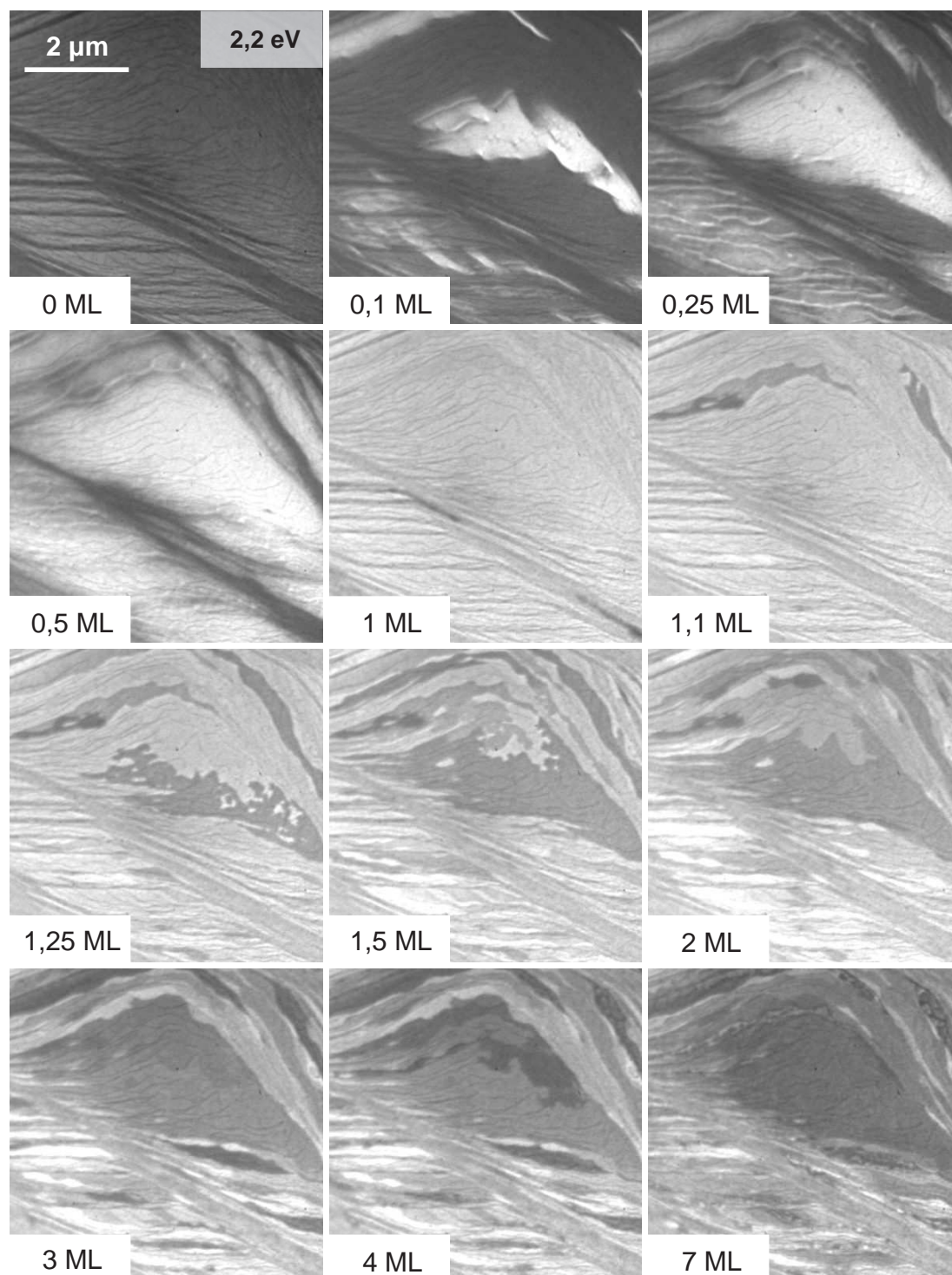


Abbildung 5.12: LEEM: Adsorption von PTCDA auf Au(111) bei einer Substrattemperatur von 350 K, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 2,2 eV. Alle Bilder sind gleich skaliert.

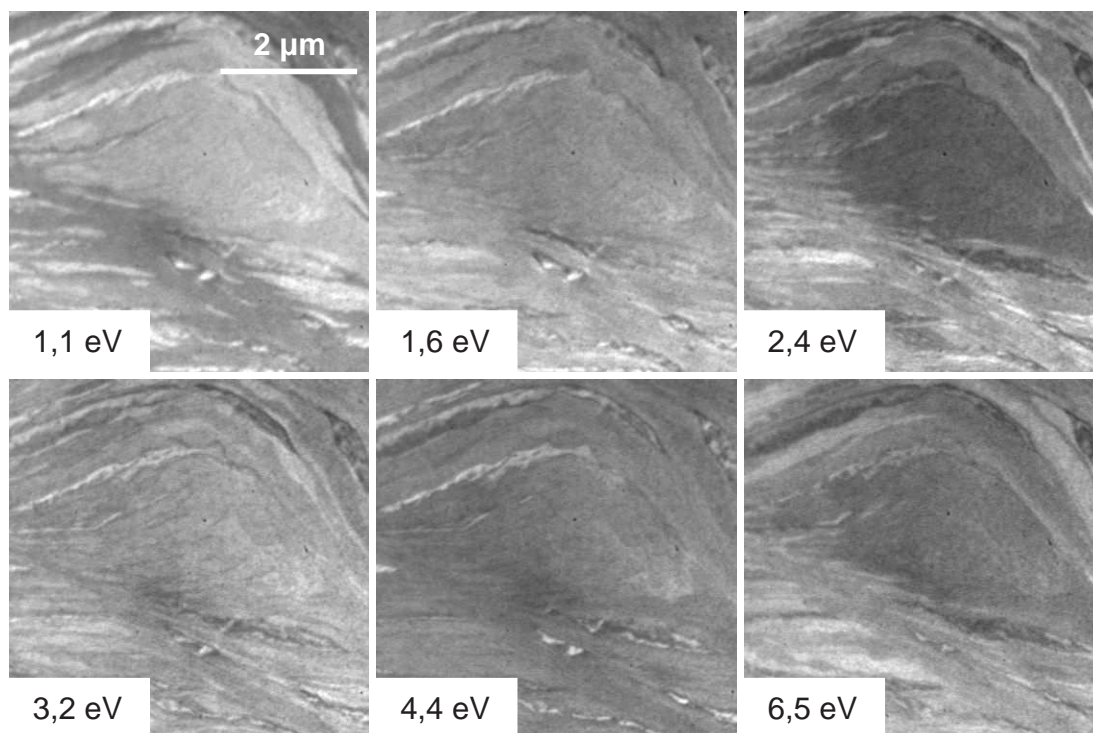


Abbildung 5.13: LEEM-Bilder von 7 ML PTCDA/Au(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 350 K, für verschiedene Elektronenenergien.

Eine Veränderung der Elektronenenergie führt, wie in [Abbildung 5.13](#) gezeigt, zu einer Änderung des Kontrastes der einzelnen Lagen, bedingt durch die Intensitätsänderung des zur Abbildung benutzen (00)-Reflexes. Hier werden bei anderen Elektronenenergien als etwa 2,2 eV einige helle Objekte sichtbar. Dass es sich bei diesen um dreidimensionale Inseln handelt, wurde durch ihr Abbildungsverhalten während des Fokussierens deutlich.

Auch außerhalb des beobachteten Bereiches konnten nach Abschluss des Aufdampfens doch dreidimensionale Inseln gefunden werden. Diese sind im LEEM-Bild in [Abbildung 5.14](#) rechts oben zu sehen. Dabei handelt es sich um Bereiche mit sehr hoher Stufenkantendichte, es gilt analog das im vorigen Abschnitt über mögliche Verspannungen und Diffusionsbarrieren gesagte.

Dass die organischen Filme eine langreichweitige laterale Ordnung aufweisen, belegt das in [Abbildung 5.15](#) gezeigte, nicht ortsaufgelöste LEED-Bild von 6 ML PTCDA

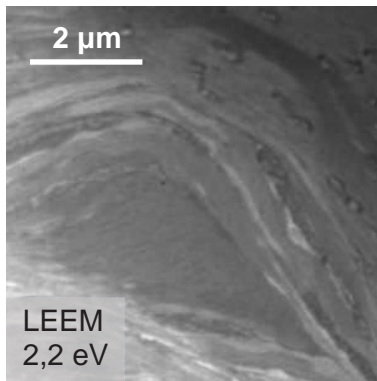


Abbildung 5.14:

LEEM-Bild von 7 ML PTCDA/Au(111), adsorbiert bei Substrattemperatur von 350 K, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 2,2 eV. Im rechten oberen Bereich sind dreidimensionale Inseln zu erkennen.

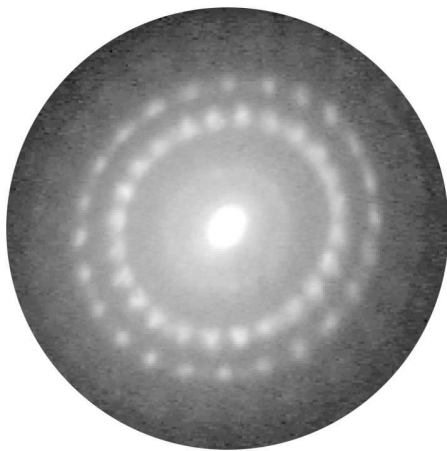


Abbildung 5.15: *LEED-Bild von 6 ML PTCDA/Au(111), aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 8 eV.*

auf der Au(111)-Oberfläche. Es zeigt die bereits beobachteten 24 Reflexgruppen, die durch jeweils sechs symmetrieäquivalente Domänen zweier Phasen entstehen [50, 63]. Die Auflösung in diesem Experiment reicht leider nicht aus, die Reflexe genauer zu trennen, die bekannte dreifache Aufspaltung der mittleren Reflexe ist jedoch ansatzweise zu erkennen.

Die Verkleinerung des zur Beleuchtung verwendeten Elektronenstrahls ermöglicht es, flächenselektive LEED-Bilder aufzunehmen. Ein solches ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Links ein LEEM-Bild, das den für die flächenselektive LEED-Messung beleuchteten Bereich und dessen Umgebung zeigt. Während der Messung verschob sich dieser Bereich etwas (gestrichelt dargestellt), blieb aber im Wesentlichen innerhalb der gleichen Domäne. Die aufgenommenen LEED-Bilder zeigen eine (ansatzweise kompensierte) Verzeichnung sowie deutlich verzerrte Reflexe. Beide Effekte sind auf eine nicht perfekt orientierte Probe sowie eine nicht optimal justierte

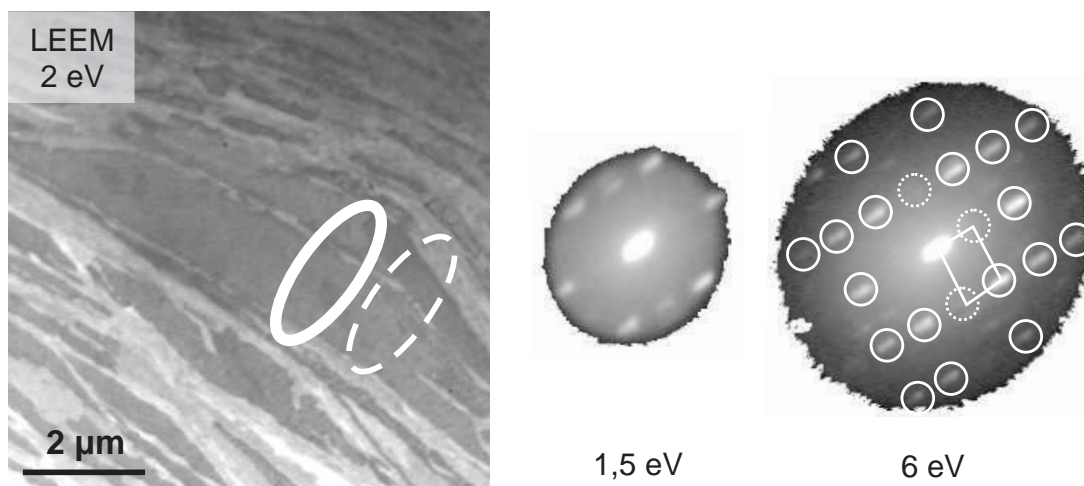


Abbildung 5.16: Flächenselektive LEED-Messungen an 7 ML PTCDA/Au(111) mit Elektronenenergien von 1,5 eV und 6 eV. Gepunktet dargestellt sind Reflexe, die bei anderen Elektronenenergien zu erkennen sind. Während der Messungen wurde irrtümlich die beleuchtete Fläche verändert (gestrichelt dargestellt).

Elektronenoptik zurückzuführen. Deutlich erkennbar ist jedoch das Vorhandensein nur einer einzigen Domäne mit einer rechteckigen Einheitszelle. Innerhalb der beleuchteten Fläche, die immerhin $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ groß ist, sind die Moleküle also in nur einer Domäne angeordnet, was durch diese Messung eindrucksvoll belegt wird. Wahrscheinlich besteht die ganze in dem LEEM-Bild erkennbare Terrasse, die eine Fläche von etwa $20 \mu\text{m}^2$ aufweist, aus nur einer einzigen Domäne, ansonsten hätte die Verschiebung des beleuchteten Bereiches eine Änderung in den LEED-Aufnahmen ergeben müssen.

5.2.3 NEXAFS-Untersuchungen an PTCDA/Au(111)

Aufgrund der schwächeren Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle könnte es auf der Au(111)-Oberfläche zu einer anderen Molekülorientierung als auf der Ag(111)-Oberfläche kommen. Um dies zu überprüfen, wurden auch NEXAFS-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 5.17 sind X-PEEM Bilder sowie flächenselektive NEXAFS-Spektren von 7 ML PTCDA/Au(111), adsorbiert bei 350 K, dargestellt. Gut erkennbar ist beim Vergleich des LEEM-Bildes mit den X-PEEM-Aufnahmen das deutlich höhere Auflösungsvermögen im LEEM-Modus. Dies ist im Wesentlichen auf die Energieverteilung der Elektronen und chromatischen Aberrationen des elektronenoptischen Systems zurückzuführen: für die X-PEEM-Aufnahmen wurde in diesem Fall im TEY-Modus gearbeitet, der eine relativ breite Energieverteilung der Elektronen mit sich bringt. Durch Einsatz des Omega-Filters hätte diese Energiebreite natürlich deutlich verringert werden können (sozusagen AEY-Modus), dies jedoch auf Kosten der Intensität, da der Korrektor zum Zeitpunkt des Experimentes noch nicht optimal einjustiert war.

Das LEEM-Bild zeigt die Bi- und die Multilage, letztere erscheint bei der verwendeten Elektronenenergie dunkler. Es dürfte sich bei dieser Multilage um die vierte oder fünfte Lage handeln. In der rechten oberen Ecke ist ein Bereich zu sehen, der durch die Exposition mit Elektronen geschädigte Moleküle enthält – an dieser Stelle wurden vorher einige Messungen mit Elektronenstrahlen durchgeführt.

In s- und p-Polarisation erscheint bei einer Photonenenergie von $h\nu = 283,0$ eV die Bilage heller als die Multilage, was darauf zurückzuführen ist, dass die aus dem Au(111)-Substrat emittierten Sekundärelektronen durch die dickere Multilage stärker abgeschwächt werden. Eine nennenswerte Emission aus den organischen Filmen findet bei dieser Photonenenergie noch nicht statt. Für höhere Photonenenergien (284 eV – 288 eV) ändert sich das in p-Polarisation dahingehend, dass die Multilage stärker emittiert als die Bilage und somit heller erscheint. In s-Polarisation ist aufgrund des gleich bleibenden Kontrastes keine signifikante Emission der Moleküle auszumachen.

Dies spiegelt sich auch in den in der Mitte dargestellten, flächenselektiven C K-NEXAFS-Spektren wider. Spektrum (a) entspricht der Multilage, (b) der Bilage und (c) dem geschädigten Bereich.

In p-Polarisation sind in allen drei Spektren deutlich die π^* -Resonanzen des PTCDA zu sehen. Die Intensität der Multilage ist erwartungsgemäß deutlich höher als die der Bilage, ansonsten sind beide Spektren gleich. Das Spektrum der geschädigten

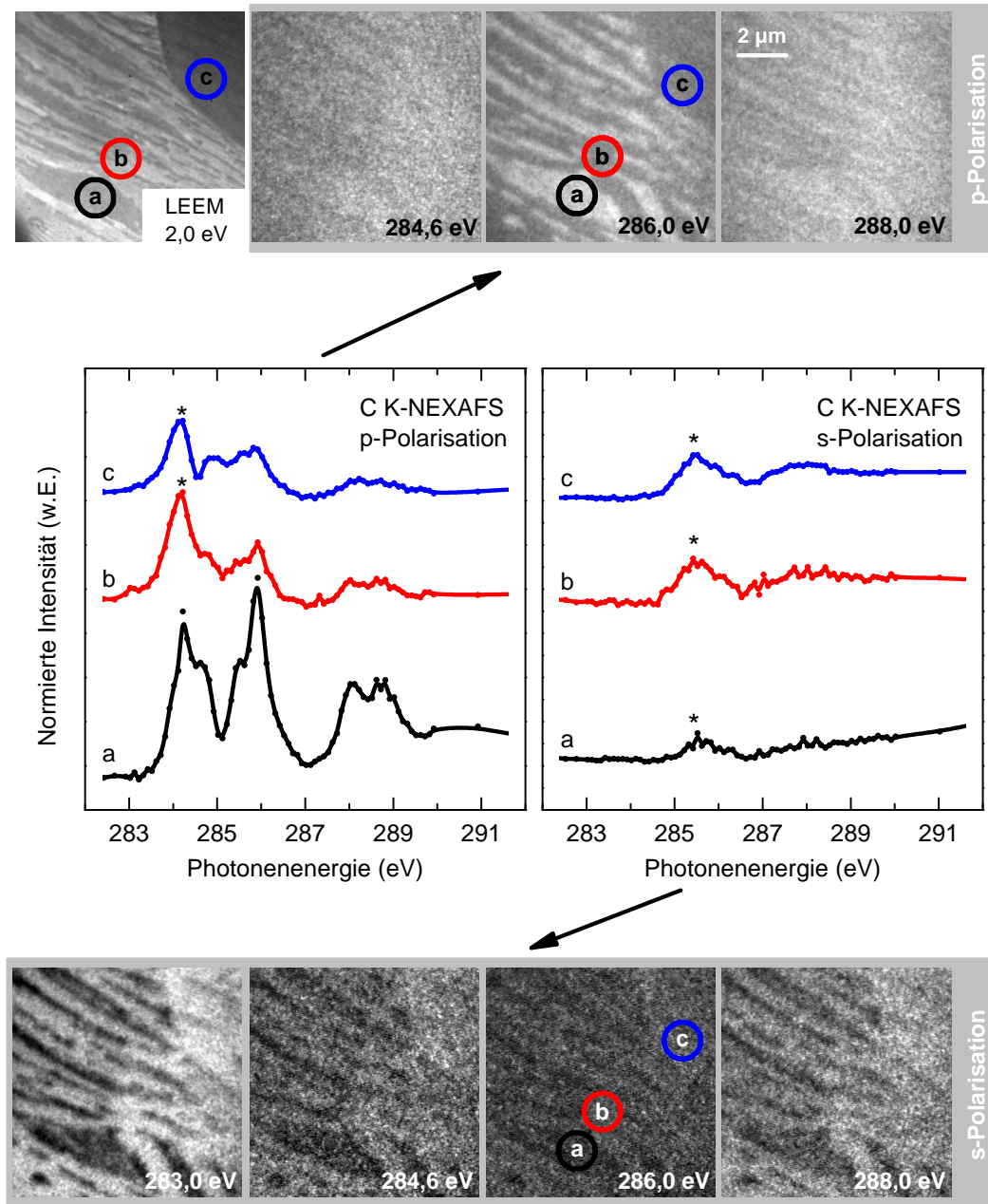


Abbildung 5.17: NEXAFS-Spektren sowie LEEM/X-PEEM-Bilder von 7 ML PTCDA auf Au(111), adsorbiert bei 350 K. Oben links LEEM, rechts davon X-PEEM in p-Polarisation, unten in s-Polarisation (jeweils skaliert auf optimalen Kontrast; da die X-PEEM-Bilder für 283,0 eV in beiden Polarisationen den gleichen Kontrast zeigen, wurde eines zugunsten des LEEM-Bildes weggelassen). In der Mitte flächenselektive NEXAFS-Spektren: (a) Multilage, (b) Bilage, (c) durch Elektronenexposition geschädigter Bereich. Die mit einem Stern gekennzeichneten Strukturen sind Normierungsartefakte oder durch solche überlagerte Resonanzen.

Fläche zeigt insgesamt abgeschwächte Resonanzen, die bei etwa $h\nu = 288,0$ eV (sie wird den Kohlenstoffatomen der Anhydridgruppe zugeordnet) ist davon besonders betroffen. Auch scheinen die Resonanzen insgesamt etwas „ausgeschmiert“ zu sein. Auf Schädigungen, die in den organischen Filmen durch Photonen und Elektronen hervorgerufen werden, gehen die Abschnitte 6.1.5 und 6.1.6 etwas näher ein.

In den Spektren (b) und (c) wird die erste π^* -Resonanz bei etwa $h\nu = 284,5$ eV durch ein Normierungsartefakt überlagert (markiert mit einem Stern), es gelten die im Abschnitt 4.5 gemachten Aussagen bezüglich der Normierung. Bei Spektrum (a) fällt dieses Artefakt nicht weiter ins Gewicht, da die Intensität der Resonanz größer ist. In s-Polarisation dominieren die Normierungsartefakte alle drei Spektren.

Die Berechnung der Intensitätsverhältnisse der Resonanzen für beide Polarisierungen ergibt unter Benutzung der Formel 2.11 einen mittleren Verkippungswinkel der Moleküle von unter 20° gegenüber dem Substrat. Demnach sind auch auf der Au(111)-Oberfläche die Moleküle der Multilage, wie auch bei der Ag(111)-Oberfläche, parallel zur Oberfläche orientiert und liegen quasi flach auf dem Substrat. Dies ist auch das Ergebnis bereits durchgeführter nicht orts aufgelöster NEXAFS-Experimente [65].

5.3 Zusammenfassung PTCDA

Die durchgeführten Messungen mit dem SMART zeigen, dass für Temperaturen unterhalb von etwa 330 K beim Wachstum von PTCDA auf Ag(111) ein Franck-van der Merwe-Wachstum mit parallel zur Substratoberfläche orientierten Molekülen auftritt. Oberhalb dieser Temperatur geht das System zu einem Stranski-Krastanov-Wachstum mit dreidimensionalen Inseln auf einer geschlossenen PTCDA-Bilage über. Die Moleküle sind dabei auch in den Inseln parallel zur Oberfläche orientiert. Entscheidenden Einfluss auf das Wachstum haben sowohl die Temperatur als auch die Morphologie des Substrates. Letztes wurde besonders deutlich bei den Experimenten mit dem Au(111)-Kristall, der wegen seiner Fehlneigung eine deutliche Fassettierung gezeigt hat. Beide Systeme, sowohl PTCDA/Ag(111) als auch PTCDA/Au(111), zeigen einen Übergang vom Franck-van der Merwe- hin zu einem Stranski-Krastanov-Wachstum. Die Moleküle liegen in beiden Fällen bis in höhere

Lagen parallel zum Substrat. Es bilden sich hochgeordnete organische Filme mit zum Teil sehr großen Domänen (größer als $2\ \mu\text{m}$). Die PTCDA-Monolage zeigt eine chemisorptive Bindung zum Ag(111)-Substrat und eine physisorptive zum Au(111)-Substrat, während die Multilagengestaltung physisorptiv gebunden sind.

Diese an sich nicht neuen Erkenntnisse konnten mit nur einem einzigen Gerät in situ erarbeitet werden, wohingegen sich die bereits bekannten Ergebnisse aus einer Vielzahl unterschiedlichster Messungen (NEXAFS, AFM, STM, HREELS, LEED, XPS, UPS, um nur einige zu nennen) an unterschiedlichen Proben ergaben. Dabei konnte die Dynamik des epitaktischen Wachstums nie direkt beobachtet werden. Ein Einfluss der Substratmorphologie beziehungsweise der Präparation als solcher konnte mit diesen Methoden nicht in dieser Art untersucht werden. Bei den gezeigten Messungen handelt es sich des Weiteren um die ersten, die die Orientierung der Moleküle innerhalb der dreidimensionalen Inseln sowie die metastabilen Phasen während des Wachstums (und auch danach) aufzeigen. Ebenso neu sind die LEED-Aufnahmen von einzelnen Domänen, die eindrucksvoll belegen, dass diese größer als $2\ \mu\text{m}^2$ sind.

6

SMART-Messungen an NTCDA

In diesem Kapitel werden die SMART-Messungen an NTCDA auf der Ag(111)- sowie der Au(111)-Oberfläche präsentiert. Es zeigt sich, dass NTCDA, im Gegensatz zu PTCDA, auf den untersuchten Oberflächen ein wesentlich komplexeres System darstellt. Die gezeigten Messungen können deshalb nur einen Teil des multidimensionalen Parameterraumes abdecken und sind insofern als exemplarisch anzusehen.

6.1 NTCDA/Ag(111)

Von den unterschiedlichen Metallsubstraten stellt die Ag(111)-Oberfläche die wohl am besten untersuchte dar. Das System NTCDA/Ag(111) ermöglicht außerdem einen direkten Vergleich zu PTCDA/Ag(111), dem wohl meistuntersuchten Modellsystem für große organische Moleküle auf Metalloberflächen.

Im Besonderen interessant sind natürlich auch bei diesem System das Adsorptionsverhalten der Moleküle sowie die Strukturen, die auf der Oberfläche gebildet werden.

6.1.1 Adsorption von NTCDA auf Ag(111)

Schon beim Bildkontrast im Hg-PEEM verläuft die Adsorption von NTCDA auf Ag(111) komplizierter, aber auch interessanter, als die von PTCDA auf Ag(111): während beim PTCDA-Wachstum ein monotoner Intensitätsabfall beobachtet wird, das heißt jede neue Lage erscheint im Hg-PEEM dunkler (Austrittsarbeitskontrast und Dämpfung der vom Substrat emittierten Elektronen), ist dies beim NTCDA/Ag(111) nicht der Fall; das System zeigt im untersuchten Temperaturbereich eine wesentlich größere Dynamik.

In Abbildung 6.1 ist ein Adsorptionsexperiment bei einer Substrattemperatur von 330 K dargestellt, so wie es im Hg-PEEM beobachtet wurde. Die einzelnen Bilder sind in der Intensität gleich skaliert, lediglich ab 1,01 ML wurde die Verstärkung der Kanalplatten etwas erhöht. Zu Beginn ist die im Austrittsarbeitskontrast strukturlose, saubere und sehr helle Ag(111)-Oberfläche zu sehen: die Quecksilberdampfampe liefert Photonen mit bis zu 4,96 eV, Ag(111) hat eine Austrittsarbeit von 4,75 eV [86]. Nur ganz schwach sind etwas hellere Stufenkantenbündel zu erkennen (die Austrittsarbeit ist an Stufenkanten etwas erniedrigt (Smoluchowski-Effekt [87])).

Nach dem Öffnen des Verdampferverschlusses findet quasi sofort (innerhalb von 6 s – 12 s \cong 0,02 ML – 0,04 ML) eine Dekoration der Stufen statt. Die Moleküle lagern sich vorzugsweise an den Stufenkanten an, so dass diese wegen der höheren Austrittsarbeit beziehungsweise Schwächung des starken Ag(111)-Signals nun dunkler erscheinen. Das gesamte Gesichtsfeld wird währenddessen zusätzlich homogener dunkler, wahrscheinlich bildet sich eine Art „Molekülgas“ auf der Oberfläche aus. Im Weiteren bilden sich stetig wachsende Inseln der NTCDA-Monolage. Aufgrund der Erfahrungen unserer Arbeitsgruppe mit diesem System (beispielhaft seien die Referenzen [68, 89, 90] angeführt) und den Desorptionmessungen (siehe Abschnitt 6.1.4) kann gesagt werden, dass es sich dabei um die relaxierte Monolage handelt.

Während des Wachstums dieser relaxierten Monolage finden einige bemerkenswerte Änderungen statt. Die Beweglichkeit der Moleküle auf dem Substrat scheint derart hoch zu sein, dass selbst einzelne Inseln während des Aufdampfens „wandern“. Dies ist in Abbildung 6.2 zur besseren Darstellung für die Adsorption bei Raum-

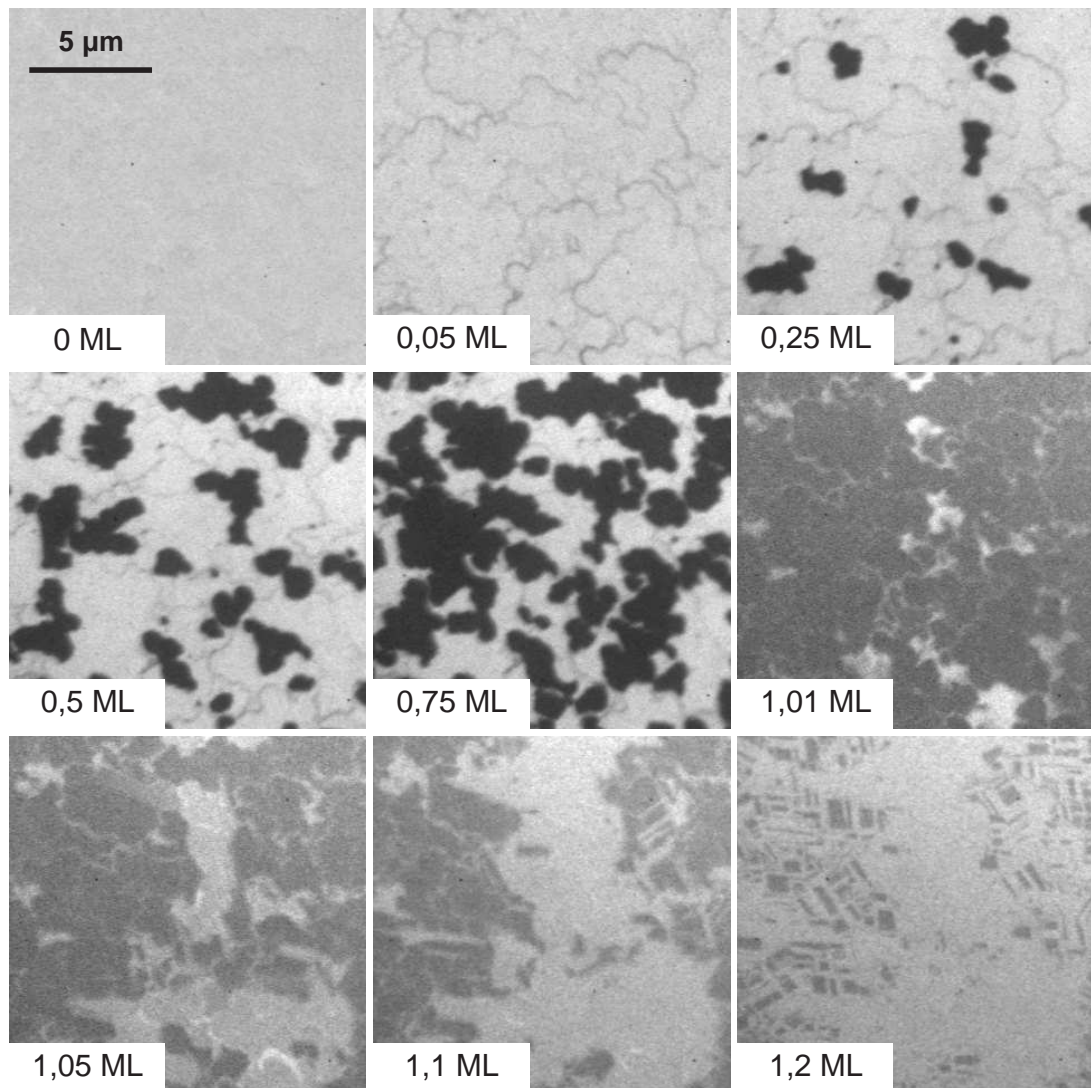


Abbildung 6.1: Hg-PEEM: Adsorption von NTCDA auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von etwa 330 K.

temperatur gezeigt. Die rechten Bilder sind jeweils 6 Sekunden ($\cong 0,02$ ML) nach den linken aufgenommen worden, zwischen der oberen und unteren Reihe liegen 24 Sekunden ($\cong 0,08$ ML). Deutlich zu erkennen sind jeweils eine Monolageninsel von etwa $1 \mu\text{m}$ Größe, die sich binnen 6 Sekunden in Form und Lage ändert. Die Position der oberen Insel ändert sich dabei um $1 \mu\text{m}$. Aufgrund dessen, dass und wie die anderen Inseln größer werden, kann gesagt werden, dass es sich jeweils um dieselben Inseln handelt. Sie haben sich als Ganzes auf der Substratoberfläche bewegt, was mit einer enormen Materialumlagerung verbunden ist.

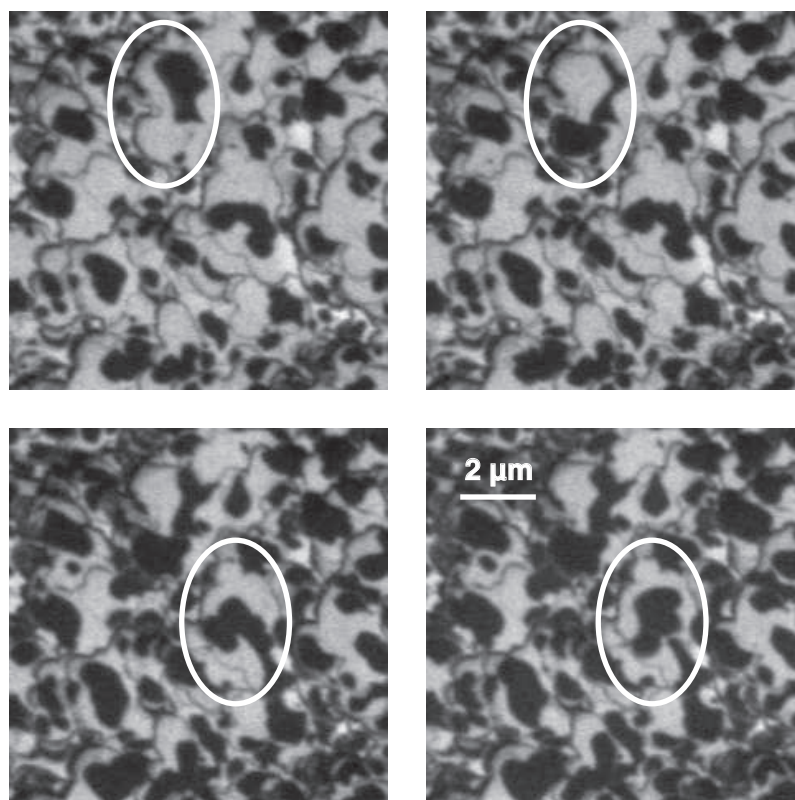


Abbildung 6.2: *Hg-PEEM: Wandern von NTCDA-Inseln der relaxierten Monolage während der Adsorption auf Ag(111) bei 298 K. Zwischen den Spalten liegen jeweils 6 Sekunden, zwischen den Reihen 24 Sekunden.*

Dort, wo sich in Abbildung 6.1 die relaxierte Monolage zuletzt geschlossen hat, beginnen im weiteren Verlauf sich rasch ausdehnende, helle Bereiche zu wachsen (siehe Abbildung 6.1 bei 1,01 ML und 1,05 ML). Dass diese Bereiche heller erscheinen, muss darauf zurückzuführen sein, dass die Austrittsarbeit lokal erniedrigt ist. Ein Nachlassen der Schwächung des Ag(111)-Signals mit zunehmender Bedeckung oder höherer Dichte ist nicht plausibel. Auch kann es sich nicht um eine weitere Lage handeln, da die Bereiche sich dazu zu schnell vergrößern: bei 1,2 ML sind bereits über 85 % der Oberfläche von hellen Bereichen bedeckt. Bei höherer Bedeckung (1,2 ML) bildet sich zudem ein streifiges Muster aus. Dieses ist auf die Struktur der Filme und die Symmetrie der darunterliegenden Ag(111)-Oberfläche zurückzuführen.

Diese Punkte, in Verbindung mit den in Abschnitt 6.1.4 vorgestellten Desorptionsexperimenten, den LEEM-Experimenten (Abschnitt 6.1.2) sowie anderen Wachstumsstudien (wie beispielsweise in [50, 68, 70]), legen nahe, dass es sich bei der beobachteten Kontraständerung um den Phasenübergang von der relaxierten zur komprimierten Monolage handelt. Die Umwandlung der beiden Phasen beginnt dort, wo sich die relaxierte Monolage schließt und breitet sich von diesem Keim über die restliche Monolage aus. Offensichtlich war bei diesem Experiment die Substrattemperatur ein wenig zu hoch, so dass der Phasenübergang nicht vollständig stattfinden konnte, weil die deponierten Moleküle gleich wieder desorbierten. Folglich haben sich auch keine höheren Lagen ausbilden können.

Adsorption bei niedrigerer Substrattemperatur ergibt ein Wachstum, wie es in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um eine Substrattemperatur leicht unter Raumtemperatur (283 K). Wie bereits erwähnt, sind die Temperaturangaben stark fehlerbehaftet. Sicher ist allerdings, dass die Substrattemperatur in diesem Experiment zwischen 273 K und Raumtemperatur (294 K) lag.

Der für dieses Experiment verwendete Ag(111)-Kristall zeigt morphologisch eine sehr unregelmäßige Oberfläche mit zahlreichen Stufenkantenbündeln. Bereits zu Beginn sind diese leicht dekoriert, was darauf zurückzuführen ist, dass das Abkühlen der Probe einige Zeit in Anspruch genommen hat, während derer der Verdampfer (wenn auch mit geschlossenem Verschluss) bereits auf Temperatur war und sich so eine geringe Menge NTCDA bereits an die Stufenkanten anlagern konnte. Das folgende Wachstum der relaxierten Monolage verläuft wieder mit den bereits erwähnten „Inselwanderungen“. Diese sind, wie bei der niedrigeren Substrattemperatur auch zu erwarten, deutlich weniger stark ausgeprägt. Nach dem Schließen der relaxierten Monolage bei 1 ML findet der Phasenübergang zur komprimierten Monolage (helle Bereiche im Bild) statt. Auch hier beginnt der Übergang dort, wo sich die Inseln zuletzt zur relaxierten Monolage geschlossen haben, die komprimierte Monolage bildet sich nicht vollständig aus.

Die niedrigere Substrattemperatur (und deshalb vernachlässigbare Desorption) erlaubt in diesem Experiment das Wachstum von weiteren Lagen. Die zweite Lage beginnt ab etwa 1,25 ML zu wachsen, zunächst nur auf den Bereichen der komprimierten Monolage. Im 1,5 ML-Bild ist sie gut als dritte, dunklere Graustufe zu

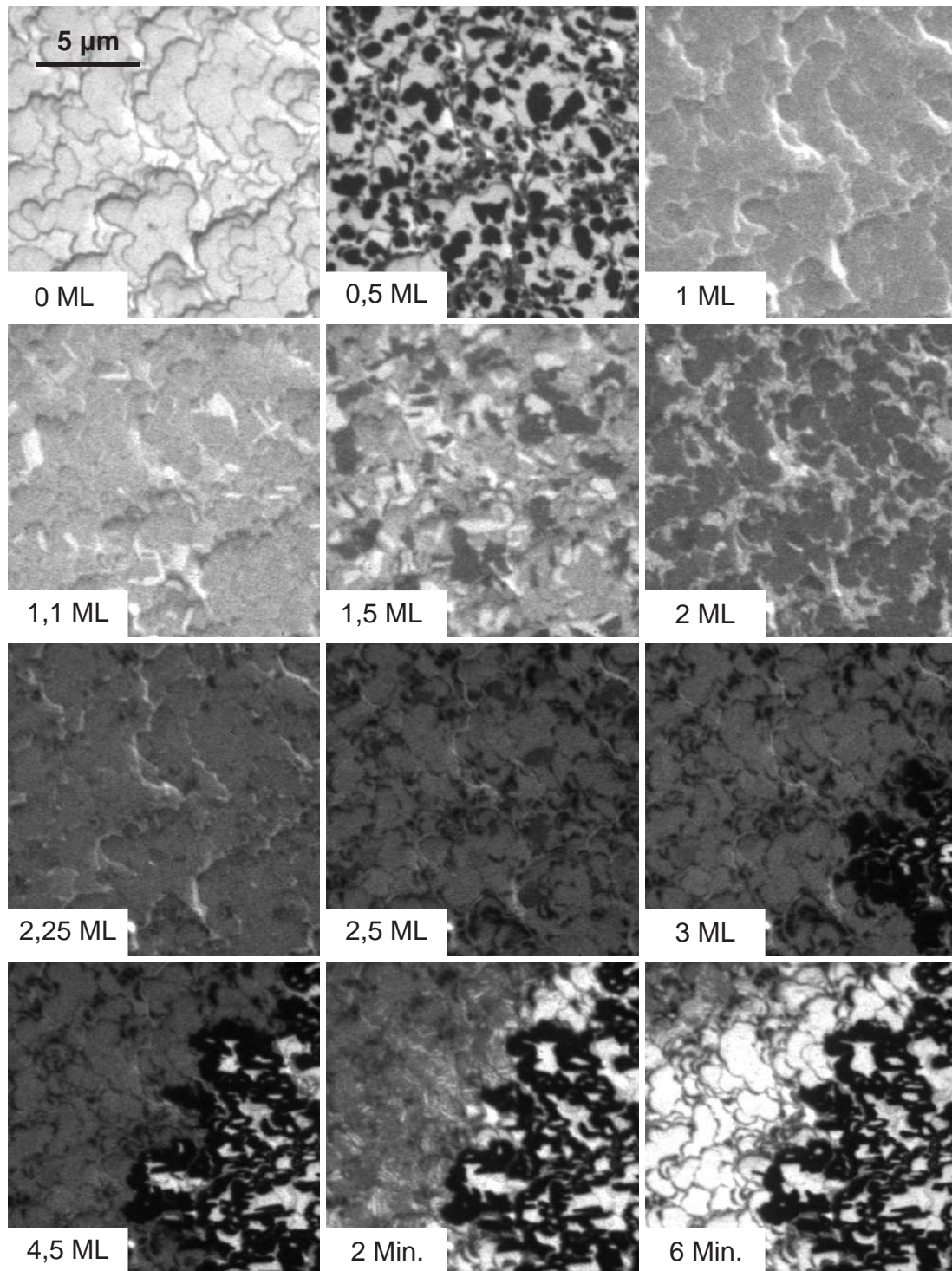


Abbildung 6.3: Hg-PEEM: Adsorption von NTCDA auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von etwa 283 K. Bis zu 1 ML sowie danach sind die Bilder gleich skaliert. Bei 4,5 ML wurde der Verschluss des Verdampfers geschlossen.

erkennen. Im Weiteren überwächst sie auch die relaxierte Monolage, bis bei etwa 2,25 ML eine geschlossene Bilage erreicht wird. Dabei unterscheiden sich die Intensitäten der überwachsenen komprimierten und relaxierten Bereiche nicht.

Ab etwa 2,5 ML beginnt auf der Bilage das Wachstum einer dritten Lage (ganz dunkel) sowie das von kleineren dreidimensionalen Inseln (schwarz). Erstere vorzugsweise auf ebenen Flächen, letztere dort, wo sich die Bilage zuletzt geschlossen hat oder an Stufenkanten.

Zwischen 2,5 ML und 3 ML bilden sich großflächige, dreidimensionale Inseln mit hellen Streifenlöchern aus. Diese dehnen sich immer weiter aus und nehmen die kleineren Inseln dabei in sich auf. Die dritte Lage ist bei 3 ML nahezu vollständig verschwunden, das Material wird offensichtlich von den dreidimensionalen Inseln „aufgesogen“. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits während des Wachstums von dreidimensionalen PTCDA-Inseln auf Ag(111) beobachtet (dort wurde die vierte Lage von den dreidimensionalen Inseln aufgesogen).

Bei 4,5 ML wurde der Verschluss des NTCDA-Verdampfers geschlossen, die eigentliche Adsorption beendet. Deutlich sind hier die erwähnten hellen Streifenlöcher innerhalb der dreidimensionalen Inseln zu erkennen. Zwei Minuten danach sind die Inseln leicht weiter gewachsen, das benötigte Material stammt offensichtlich aus der benachbarten Bilage. Nach weiteren vier Minuten ist um die Inseln herum keine Bilage mehr vorhanden, sondern nur noch die komprimierte Monolage. Ein Vergleich der Intensitäten der hellen Flächen legt nahe, dass es sich auch bei dem Inneren der Streifenlöcher der Inseln um die komprimierte Monolage handelt. Die Bilage ist somit bei Raumtemperatur während des Wachstums metastabil. Wird der Molekülfluss durch Schließen des Verdampferverschlusses unterbrochen, so lagert sich das Material der dritten Lage an den dreidimensionalen Inseln an. Zurück bleibt lediglich die komprimierte Monolage zusammen mit eben diesen dreidimensionalen Inseln.

Das hier gezeigte und beschriebene Adsorptionsverhalten findet sich analog bei allen durchgeführten Experimenten. Bei niedrigeren Temperaturen fallen die Bereiche der komprimierten Monolage kleiner aus. Es bleibt fraglich, ob die zweite Lage dann direkt auf die relaxierte Monolage aufwächst, oder ob ihr Aufwachsen mit

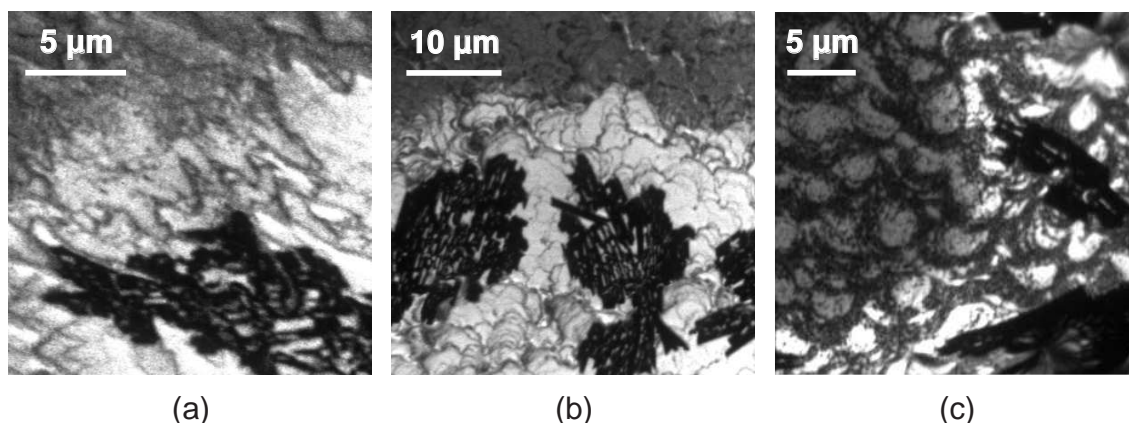


Abbildung 6.4: Hg-PEEM: Adsorption von NTCDA auf Ag(111): (a) ohne Hochspannung und ohne UV-Lampe, (b) mit Hochspannung und ohne UV-Lampe, (c) mit Hochspannung und mit UV-Lampe. Adsorbiert wurden 5 ML – 7 ML bei einer Substrattemperatur von 294 K

einem gleichzeitigen Phasenübergang der Monolage einhergeht, der somit nicht beobachtet werden kann. Bei niedrigeren Substrattemperaturen werden des Weiteren die dreidimensionalen Inseln kleiner, dafür steigt ihre Zahl. Bereits erwähnt wurde, dass die Inseln der relaxierten Monolage mit abnehmender Substrattemperatur weniger stark zum Wandern neigen. Dies alles steht in Einklang mit einer verminderten Beweglichkeit der NTCDA-Moleküle bei niedrigerer Substrattemperatur.

Bei einem so komplexen Adsorbat, wie es die NTCDA-Moleküle sind, stellt sich natürlich die Frage, ob das zwischen Probe und Umgebung anliegende starke elektrische Feld von über 5 kV/mm die Moleküle nicht bei der Adsorption beeinflusst, zumal diese ein permanentes Quadrupolmoment besitzen. Auch wäre es denkbar, dass durch die Beleuchtung mit UV-Photonen das Adsorptionsverhalten beeinflusst wird.

Um dies zu überprüfen und auszuschließen, wurden verschiedene Messungen mit und ohne Hochspannung beziehungsweise UV-Beleuchtung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 6.4. In allen drei Fällen lag die Substrattemperatur bei Raumtemperatur oder knapp darüber und es wurden 5 ML – 7 ML adsorbiert. Die Bilder zeigen in allen Fällen im Prinzip dasselbe Ergebnis: dreidimensionale Inseln mit hellen Streifenlöchern auf der komprimierten Monolage mit einer zweiten Lage in einiger Entfernung zu den Inseln. Aufgrund dieser Experimente kann davon

ausgegangen werden, dass weder die an der Probe anliegende Hochspannung noch die UV-Beleuchtung mittels der Quecksilberdampfampe einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum von NTCDA haben.

6.1.2 LEEM-Untersuchungen an NTCDA/Ag(111)

Ein ähnliches Bild wie im Hg-PEEM-Modus ergibt sich bei Betrachtung der Adsorption von NTCDA auf Ag(111) im LEEM-Modus, wie in Abbildung 6.5 dargestellt. Im Gegensatz zu den Messungen im Hg-PEEM-Modus steht dem Experimentator hier noch die Möglichkeit zur Verfügung, die Elektronenenergie – und damit die Beugungsbedingung – zu verändern, um so gegebenenfalls den Kontrast zu optimieren.

Das in Abbildung 6.5 dargestellte Experiment beginnt mit der sauberen Ag(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 315 K. Zu erkennen sind im oberen Bildteil Stufenkantenbündel und einzelne Stufenkanten, die der Terrasse in der Bildmitte etwas Struktur geben. Nach Adsorbieren von 0,1 ML sind die einzelnen Stufenkanten nahezu nicht mehr auszumachen, was auf die bereits im Hg-PEEM-Modus beobachtete Dekoration der Kanten hindeutet. Kurz danach beginnen helle Inseln der Monolage auf der Oberfläche zu wachsen, die sich schließlich bei 1 ML zur relaxierten Monolage schließen. Weitere Adsorption, auch über 1,25 ML hinaus, führt nun aber nicht zur Beobachtung des Phasenübergangs hin zur komprimierten Monolage. Erst bei 1,7 ML bilden sich dunkle Punkte, die nach einer Änderung der Elektronenenergie auf 2 eV noch deutlicher sichtbar sind. Nach einer weiteren Änderung der Energie auf 6,5 eV erscheinen diese hell. In Analogie zu den Hg-PEEM-Messungen kann man davon ausgehen, dass es sich bei diesen Flächen um erste Anzeichen der Bilage handelt, die bei der gegebenen Substrattemperatur und -morphologie (Stufendichte) allerdings nicht vollständig aufwächst. Ein weiteres Wachstum dieser Lage wird anscheinend auch durch den Elektronenstrahl selbst gestört: das Bild bei 3,5 ML zeigt bereits einen deutlichen Intensitätsverlust gegenüber dem vorhergehenden bei gleichzeitiger Abnahme der Flächen der Bilage, die im Weiteren sogar wieder völlig verschwinden.

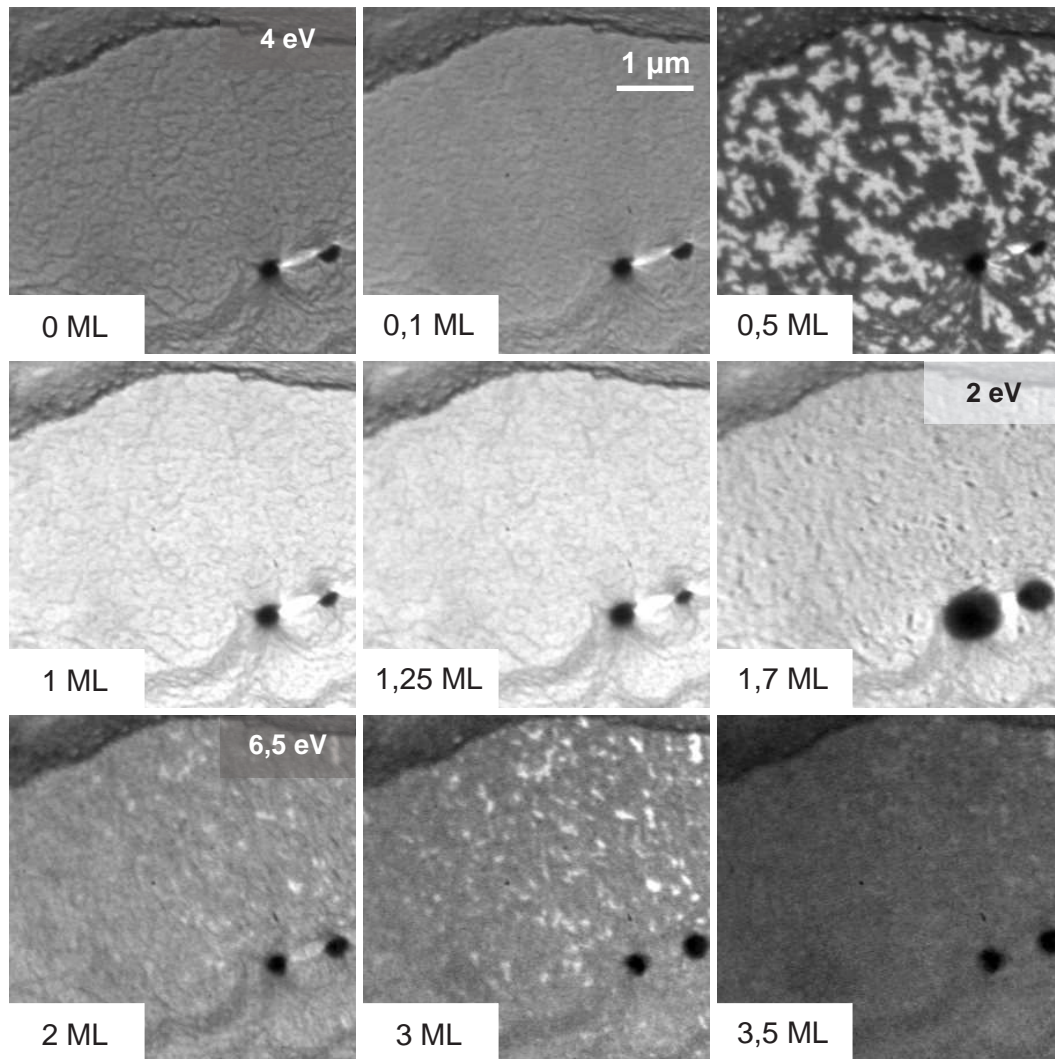


Abbildung 6.5: LEEM: Adsorption von NTCDA auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von 315 K. Die Bilder sind bei gleicher Elektronenenergie gleich skaliert.

Dass die komprimierte Monolage in diesem Experiment, im Gegensatz zu analog durchgeführten Hg-PEEM-Experimenten, nicht beobachtet wird, liegt nicht etwa daran, dass sie nicht vorhanden ist. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass sie bei der gewählten Elektronenenergie keinen Kontrast zur relaxierten Monolage bildet. Da der wesentliche Unterschied zwischen relaxierter und komprimierter Monolage in der lateralen Ordnung besteht und LEEM den darauf nicht sensitiven (00)-Reflex zur Bildgebung nutzt, ist dies nicht weiter verwunderlich.

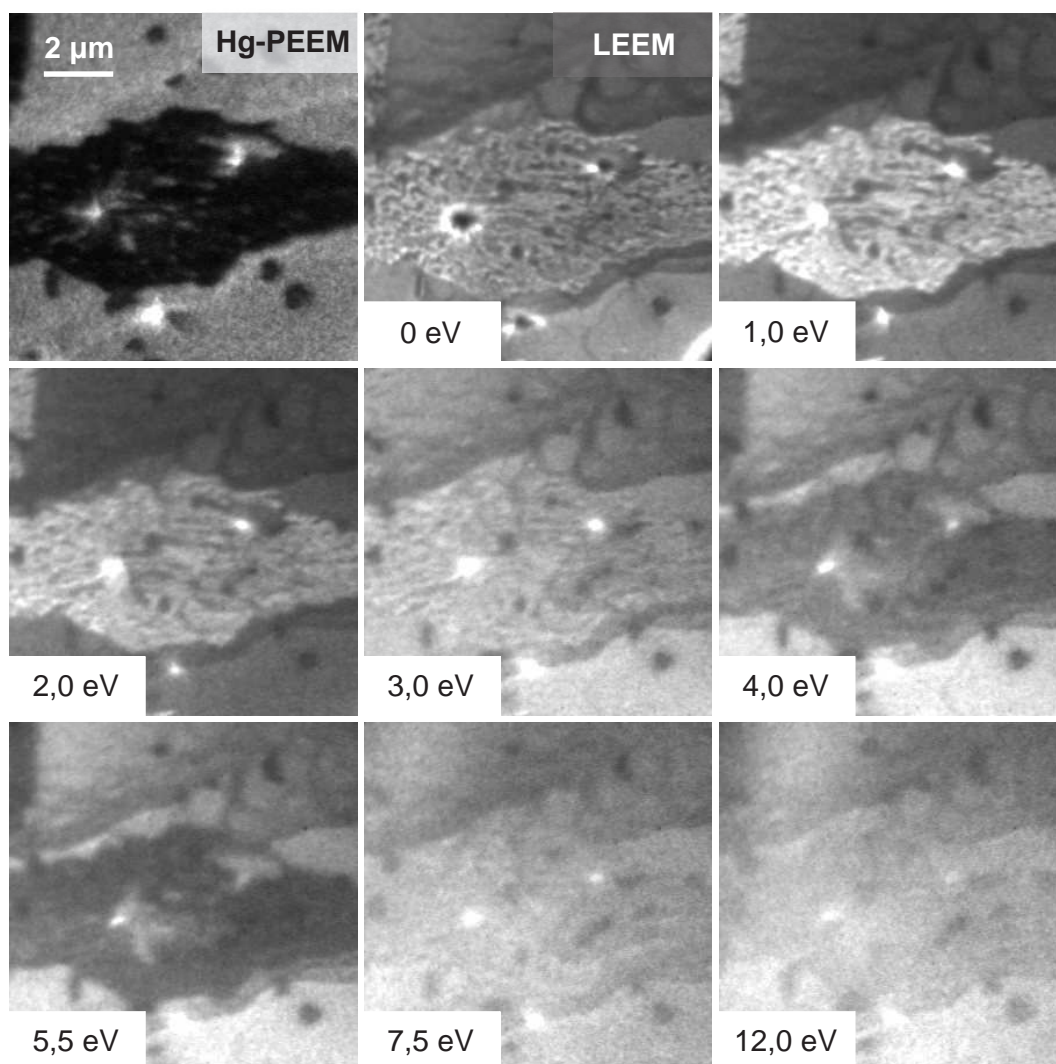


Abbildung 6.6: LEEM-Bilder von 7 ML NTCDA/Ag(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 315 K, für verschiedene Elektronenenergien. Links oben zum Vergleich ein Hg-PEEM-Bild.

Es zeigt sich weiterhin, dass der Elektronenstrahl die Adsorption nachhaltig beeinflusst hat. So sind auf der ganzen Probe dreidimensionale Inseln zu erkennen – mit Ausnahme des Bereiches, der zur Aufnahme der Bilder aus [Abbildung 6.5](#) mit Elektronen bestrahlt wurde. Die Vermutung liegt nahe, dass die Elektronen die NTCDA-Moleküle nach oder noch während der Adsorption beschädigt haben. Auf Strahlenschäden durch Elektronen wird in [Abschnitt 6.1.6](#) näher eingegangen.

In Abbildung 6.6 ist eine typische dreidimensionale Insel gezeigt, wie sie durch die beschriebene Adsorption auf der ganzen Probe vorhanden sind. Dargestellt sind ein Bild im Hg-PEEM-Modus (links oben) sowie eine Reihe von LEEM-Bildern mit verschiedenen Elektronenenergien. Bei 0 eV, entsprechend Spiegelelektronenmikroskopie (MEM), ist die Insel deutlich auszumachen, mit steigender Energie wird der Kontrast zur Unterlage stärker: bis etwa 3,0 eV erscheinen die Inseln hell. Oberhalb dieser Energie kehrt sich der Kontrast um, die Inseln erscheinen dunkel. Eine Erhöhung der Elektronenenergie über 7,5 eV hinaus führt zu einem verschwindenden Kontrast mit der Unterlage. Deutlich ist im LEEM, wie schon im Hg-PEEM, die löchrige Struktur der dreidimensionalen Inseln zu erkennen. Auch hier deutet der Vergleich der Intensitäten darauf hin, dass die Löcher in den Inseln bis zur Unterlage (der komprimierten Monolage) reichen.

Bereits die Hg-PEEM-Messungen legten die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Unterlage um die komprimierte Monolage handelt. Dies wird durch flächenselektive LEED-Messungen, wie sie in Abbildung 6.7 dargestellt sind, bestätigt. Zu sehen sind im LEEM-Bild zwei der dreidimensionalen Inseln, deren Form bereits vermuten lässt, dass ihre Kristallstruktur unterschiedlich orientiert ist. Darunter dargestellt sind LEED-Bilder, die mit selektiver Beleuchtung der Flächen (a) – (c) (Elektronenenergien von 6 eV und 12 eV) erhalten wurden. Für 12 eV sind die Reflexe, die bei dieser Energie zu erkennen sind, mit Ringen markiert. Gepunktet sind Reflexe angedeutet, die nicht bei dieser Elektronenenergie, wohl aber bei anderen (teilweise nicht gezeigten) sichtbar sind. Deutlich zu erkennen ist dies beispielhaft bei den beiden gepunkteten Reflexen von (c) bei 12 eV: diese sind bei 6 eV deutlich auszumachen. Da sich im LEEM-Instrument die Position der LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie nicht ändert, ist eine einfache Zuordnung zwischen Bildern verschiedener Energien möglich. Zusätzlich angedeutet ist jeweils eine mögliche Einheitszelle. Trotz des Versuches, diese Bilder nachträglich zu entzerren, erkennt man eine deutliche Verzerrung aufgrund einer nicht optimalen Justierung des Mikroskops.

Die Beugungsmuster der Unterlage (b) sind die für die komprimierte Monolage bekannten (siehe beispielsweise [50, 68]). Für die beiden Inseln ergeben die LEED-Bilder eine andere Situation. Zunächst fällt auf, dass die beiden – sonst gleichen –

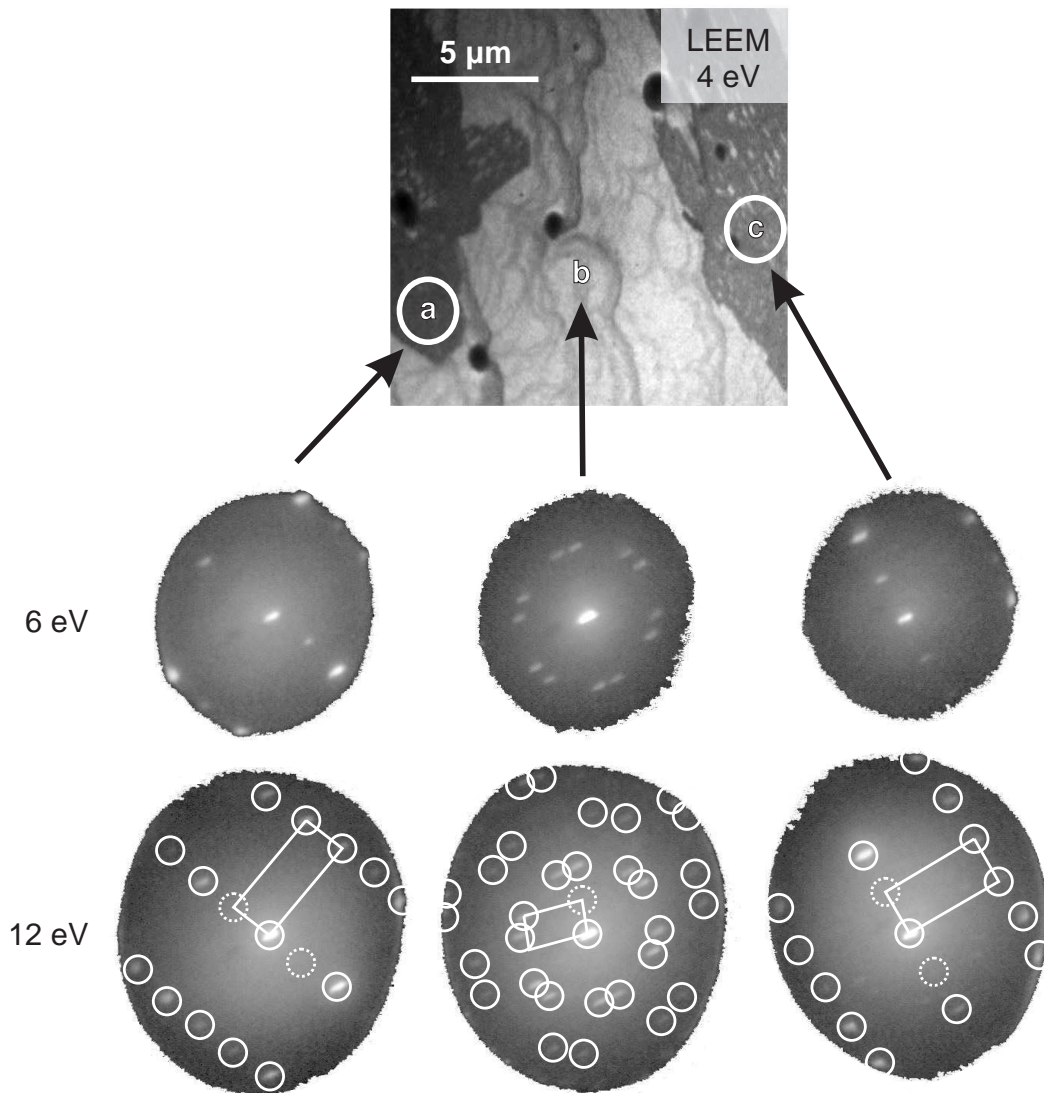


Abbildung 6.7: Flächenselektive *LEED*-Messungen an 7 ML NTCDA/Ag(111) mit Elektronenenergien von 6 eV und 12 eV. Gepunktet dargestellt sind Reflexe, die bei anderen Elektronenenergien zu erkennen sind.

Beugungsmuster um etwa 20° gegeneinander verdreht sind. Dies bestätigt den ersten Eindruck, dass die beiden Inseln unterschiedlich orientiert sind. Zudem ist die sechszählige Symmetrie, die die Monolage und das Substrat zeigen, nicht mehr zu erkennen. Stattdessen ist ein Beugungsbild mit zweizähliger Symmetrie zu sehen. Dies ist insofern besonders interessant, als die beleuchteten Flächen gleich groß waren (ca. $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) und während für die Monolage (b) noch die Symmetrie

des Substrates erkennbar ist (und somit mehrere Rotations-Spiegeldomänen beigetragen haben), die Inseln (a) und (c) davon unbeeinflusst sind. Das bedeutet, dass innerhalb der beleuchteten Flächen (a) und (c) die gleiche Struktur jeweils nur einer, sehr hoch geordneten Domäne vorliegt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass oberhalb der Monolage die Bindung zwischen den Molekülen gegenüber der zwischen Molekülen und Substrat (in diesem Fall der komprimierten Monolage) dominiert. In Analogie zu anderen (schwach wechselwirkenden) Substraten ist davon auszugehen, dass die Moleküle innerhalb der dreidimensionalen Inseln eine energetisch günstigere volumenartige Struktur einnehmen (beobachtet mit dem STM auf Graphit für höhere Bedeckungen [66]).

Davon ausgehend, dass die Struktur der dreidimensionalen Inseln der der Multilagen entspricht, und dass weitere jeweils um 20° gedrehte Domänen vorliegen, deren Beugungsbilder sich im LEED inkohärent überlagern, würde sich genau ein LEED-Bild ergeben, wie es für Multilagen bereits in Referenz [91] beobachtet wurde: 18 Reflexe symmetrisch um den (00)-Reflex, etwas außerhalb der (11)-Reflexe der komprimierten Monolage. Dort wurden zwei mögliche Modelle vorgeschlagen, die in Abbildung 6.8 dargestellt sind. Modell A geht von einer bekannten volumenartigen NTCDA-Struktur (siehe Referenz [67]) aus, bei der die natürliche Spaltebene parallel zur Substratoberfläche liegt. Die Einheitszellen zweier Überstrukturen bilden dabei einen Winkel von 20° zueinander. Das alternative Modell B entspricht derselben Volumenstruktur, nur dass diesmal die Spaltebene senkrecht zur Substratoberfläche steht. Die beiden hier vorgeschlagenen Einheitszellen sind um 80° gegeneinander verdreht. Das erste Modell führt zu nahezu senkrecht auf dem Substrat stehenden Molekülen (mittlerer Verkipfungswinkel $\bar{\alpha} = 82^\circ$), im zweiten Modell ergibt sich ein mittlerer Verkipfungswinkel von etwa 48° . Ordnet man die jeweiligen Überstrukturen auf einem Substrat mit sechs Rotations-Spiegeldomänen an, so ergeben sich im LEED-Bild theoretisch 24 Reflexe. Aufgrund der Symmetrie fallen jedoch 6 davon zusammen, so dass letztendlich 18 Reflexe übrig bleiben, jeweils in einem Winkel von 20° zueinander.

Bei der Einheitszelle von Modell A handelt es sich um ein Rechteck mit einem Seitenverhältnis von 1: 2,4, die von Modell B hingegen ist ein Parallelogramm mit einem Seitenverhältnis von 1: 1,6. Da die Einheitszellen der dreidimensionalen In-

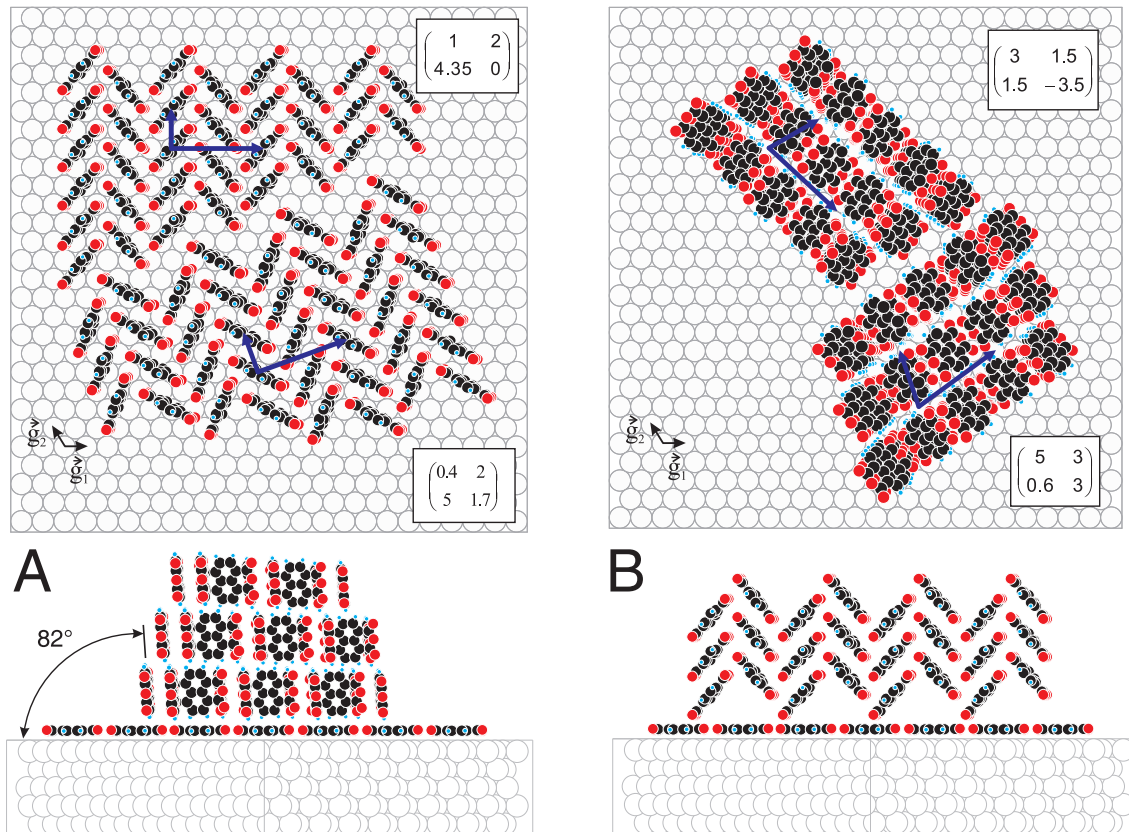


Abbildung 6.8: Zwei verschiedene Strukturmodelle für NTCDA-Multilagen. Modell A entspricht einer Volumenstruktur, deren natürliche Spaltfläche parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet ist, bei Modell B ist sie senkrecht zu dieser orientiert. Oben jeweils die Draufsicht, unten in Seitenansicht (entnommen aus [91])

seln aus Abbildung 6.7 Rechtecke mit einem Seitenverhältnis im Bereich 1: 2,3 – 2,7 sind, scheidet für diese Inseln Modell B aus.

Festzuhalten bleibt, dass die dreidimensionalen Inseln offensichtlich über Domängengrenzen der komprimierten Monolage hinweg in einer einheitlichen Struktur vorliegen. Die Domänengröße der Inseln ist dabei größer als $2\ \mu\text{m}$, wohingegen die der komprimierten Monolage wesentlich kleiner als $2\ \mu\text{m}$ ist. Dies wird durch die in Abbildung 6.7 gezeigten flächenselektiven LEED-Messungen, die eine Zuordnung der beobachteten dreidimensionalen Inseln zum Modell A nahe legen, eindrucksvoll belegt.

6.1.3 NEXAFS-Untersuchungen an NTCDA/Ag(111)

Zur genaueren Identifizierung der einzelnen Lagen und Inseln bieten sich auch NEXAFS-Messungen an, mit denen es möglich ist, neben der elektronischen auch die molekulare Orientierung zu bestimmen. Mit solchen Experimenten wurden bisher verschiedene Orientierungen für die Moleküle der Multilagen für Substrattemperaturen im Bereich der Raumtemperatur und knapp darunter gefunden. Die mittleren Verkipfungswinkel der Moleküle gegen die Substratoberfläche betragen dabei etwa 45° [77] beziehungsweise 85° [75], in den Monolagen waren die Moleküle in beiden Fällen parallel zum Substrat angeordnet. Diese beiden widersprüchlichen Ergebnisse wurden in unserer Arbeitsgruppe mit der gleichen Methode (NEXAFS) erzielt. Es stellte sich dabei heraus, dass die Präparation der Multilagenschichten sehr schwierig ist und sich zuweilen die Ergebnisse als nur schwer reproduzierbar darstellten. Das bisher mit dem SMART beobachtete, komplexe Wachstumsverhalten von NTCDA auf Ag(111) kann diese integral gemittelten Ergebnisse nun mikroskopisch erklären.

Betrachtet sei zunächst Abbildung 6.9. Dargestellt sind in p- und s-Polarisation aufgenommene flächenselektive C K-NEXAFS-Spektren von einer Lage NTCDA auf Ag(111). Das Hg-PEEM-Bild zeigt, dass es sich bei Fläche (a) um einen Bereich mit relaxierter, bei (b) um einen mit komprimierter Monolage handelt. In bereits durchgeführten, hochaufgelösten NEXAFS-Messungen war zu erkennen, dass sich die Spektren der beiden Monolagen nur in Details unterscheiden [76]. Die energetische Auflösung der hier gezeigten flächenselektiven Experimente reicht offensichtlich nicht aus, diese Details herauszuarbeiten: es ist kein X-PEEM-Kontrast auszumachen, die Spektren sind im Rahmen der Messgenauigkeit quasi nicht unterscheidbar. Sie zeigen in p-Polarisation die drei typischen π^* -Resonanzen bei etwa 284 eV, 285,5 eV sowie 288 eV, wobei die ersten beiden wegen Normierungsschwierigkeiten (siehe Abschnitt 4.5) nicht klar getrennt werden. In s-Polarisation sind diese Resonanzen nahezu nicht zu erkennen, lediglich ein durch die Normierung bedingtes Artefakt knapp unterhalb 284 eV ist zu sehen. Eine Auswertung der Resonanzintensitäten nach Formel 2.11 ergibt einen mittleren Verkipfungswinkel von unter 20° , die Moleküle sind also nahezu parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet.

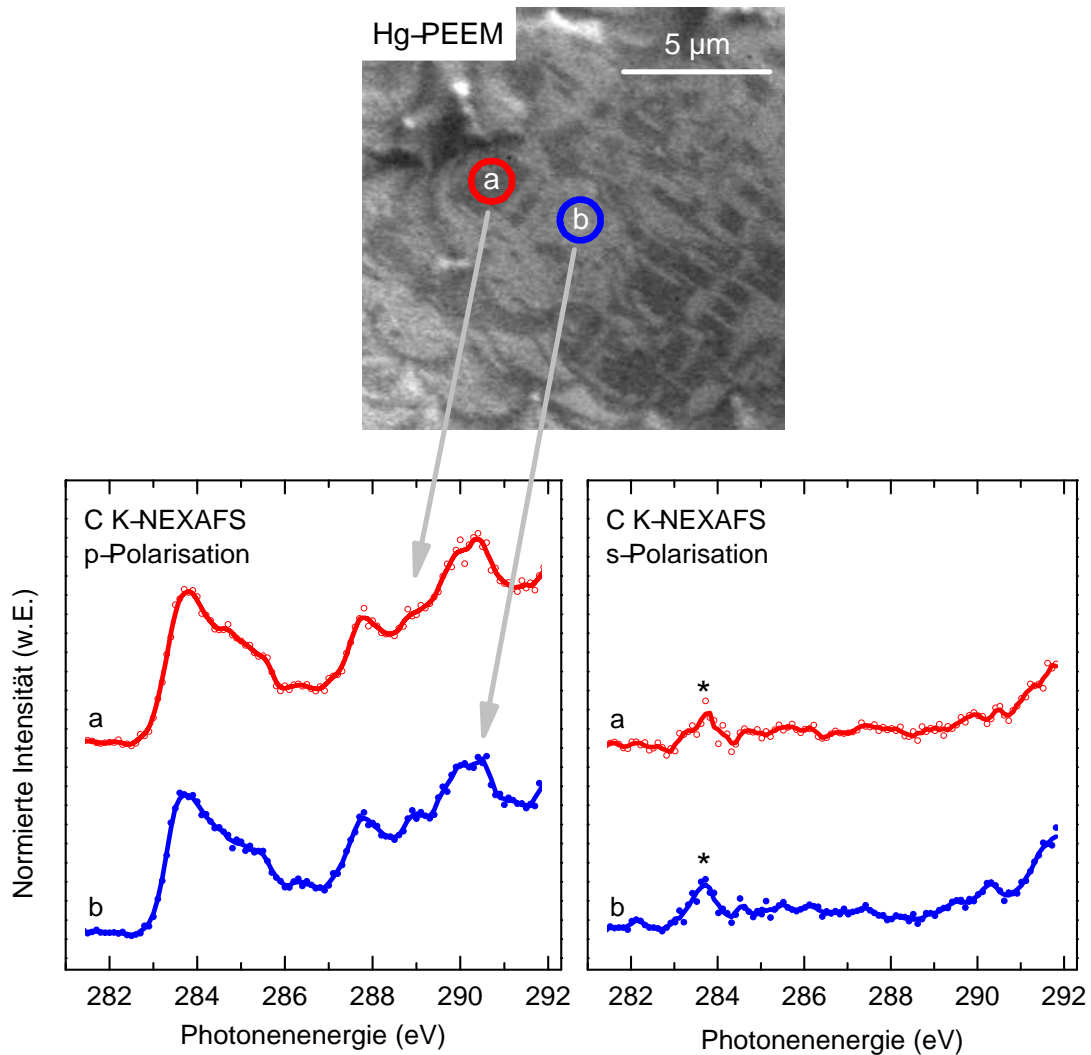


Abbildung 6.9: NEXAFS-Spektren der beiden NTCDA-Monolagen auf Ag(111): (a) entspricht der relaxierten, (b) der komprimierten Monolage. Die Spektren in s-Polarisation werden von einem Normierungsartefakt knapp unterhalb von 284 eV dominiert (markiert mit einem Stern).

Nachdem die relaxierte und die komprimierte Monolage im flächenselektiven NEXAFS nicht unterschieden werden können, stellt sich die Frage, ob die Bilage von den Monolagen getrennt werden kann. In [Abbildung 6.10](#) ist dies gezeigt. Es handelt sich dabei um eine Adsorption bei annähernd Raumtemperatur ($T = 298$ K) mit LN_2 -Kühlung und Gegenheizung, beobachtet im Hg-PEEM. Nachdem etwa 7 ML NTCDA adsorbiert worden waren, wurden der Verdampferverschluss und

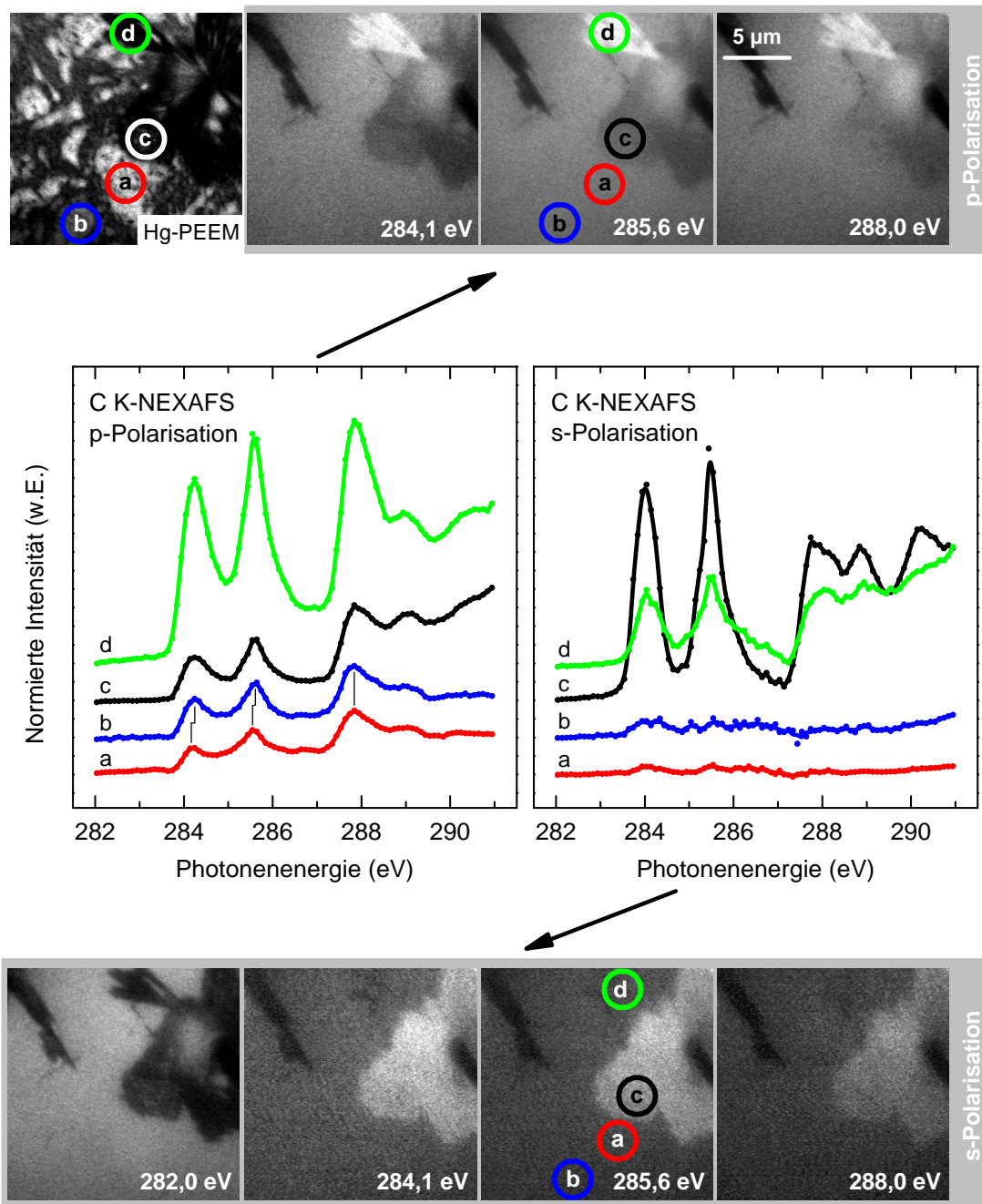


Abbildung 6.10: NEXAFS-Spektren und PEEM-Bilder von 7 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 298 K. Oben links Hg-PEEM, rechts davon X-PEEM in p-Polarisation, unten in s-Polarisation (jeweils skaliert auf optimalen Kontrast; da die X-PEEM-Bilder für 282,0 eV in beiden Polarisationen den gleichen Kontrast zeigen, wurde eines zugunsten des Hg-PEEM-Bildes weggelassen). In der Mitte flächenselektive NEXAFS-Spektren: (a) komprimierte Monolage, (b) Bilage, (c) und (d) dreidimensionale Inseln.

die Quecksilberdampfampe geschlossen und die Gegenheizung abgeschaltet, um die Substrattemperatur möglichst schnell abzusenken und so die metastabile Bilage „einzufrieren“. Das Hg-PEEM-Bild zeigt, dass dies recht gut gelungen ist: zu erkennen sind (a) helle Bereiche der komprimierten Monolage, (b) ein dunkelgrauer Bereich der Bilage sowie (c) und (d) dreidimensionale Inseln. An dieser Probe wurden sodann NEXAFS-Messungen durchgeführt, die entsprechenden flächen-selektiven NEXAFS-Spektren sind in der Mitte dargestellt. Darüber und darunter finden sich ausgewählte X-PEEM-Bilder für beide Polarisierungen. Auf diesen ist kein Unterschied zwischen der Mono- und der Bilage zu erkennen. Anders in den Spektren: zum einen zeigt das Spektrum der Bilage in beiden Polarisierungen höhere Intensität, zum anderen sind die ersten beiden Resonanzen der komprimierten Monolage leicht zu niedrigeren Photonenenergien hin relativ verschoben, wie es bereits von nicht orts aufgelösten NEXAFS-Messungen her bekannt ist [75, 76]. In s-Polarisation ist die Intensität aller Resonanzen dabei wesentlich geringer als in p-Polarisation. Zu erkennen sind auch zwei längliche, bei allen Energien und beiden Polarisierungen dunkel erscheinende Bereiche: links oben in den Bildern und rechts in der Mitte. Dabei handelt es sich um Schatten höherer Objekte. Da das Synchrotronlicht von links oben einfällt, verlaufen diese Schattenbereiche entsprechend von schräg nach rechts unten.

Die Auswertung der Resonanzintensitäten ergibt für die komprimierte Monolage einen mittleren Verkippungswinkel von unter 40° , für die Bilage einen von 45° . Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Normierung und weil der Kantensprung nicht mitgemessen wurde (das Ausdehnen der Messungen auf diesen Energiebereich hätte zu stärkeren Strahlenschäden geführt), sind diese Winkelangaben nur als Anhaltspunkte zu sehen und stark fehlerbehaftet (mindestens $\pm 10^\circ$). Sie sind dennoch ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Moleküle der komprimierten Monolage eher parallel zum Substrat orientiert sind, wohingegen die der Bilage bei Adsorption bei Raumtemperatur bereits deutlich gegenüber diesem verkippert sind. Der mittlere Verkippungswinkel $\bar{\alpha} = 45^\circ$ der Bilage würde dabei zum Modell B aus Abbildung 6.8 passen.

Bei den X-PEEM-Bildern fällt sofort der unterschiedliche Kontrast der dreidimensionalen Inseln auf. So erscheint Insel (d) bei den Resonanzen in p-Polarisation hell,

Insel (c) dunkel. In s-Polarisation dreht sich dies um: Insel (c) hell, Insel (d) dunkel. Vor der ersten π^* -Resonanz, bei $h\nu = 282,0$ eV, erscheinen beide Inseln dunkel: hier wird durch sie lediglich das Signal des darunter liegenden Silbers geschwächt, sie selbst zeigen keine Emission. Diese Kontrastumkehr spiegelt sich auch in den entsprechenden ortsaufgelösten C K-NEXAFS-Spektren wider. Spektrum (d) zeigt in p-Polarisation wesentlich höhere Resonanzintensitäten als (c), für s-Polarisation dreht sich dies um. Würde man nun aus den Intensitätsverhältnissen der Resonanzen einfach gemäß Formel 2.11 einen mittleren Verkippungswinkel berechnen, so würde man für (c) über 75° , für (d) um die 40° erhalten. Die Verwendung dieser Formel setzt allerdings eine mindestens dreifache Symmetrie des untersuchten Bereiches voraus, um über die vorhandenen Rotationsdomänen azimuthal mitteln zu können. Da die dreidimensionalen Inseln jedoch, wie die LEED-Messungen aus Abschnitt 6.1.2 zeigen, mit hoher Wahrscheinlichkeit aus jeweils einer einzigen Domäne bestehen, darf diese Formel nicht für eine einzelne Insel angewendet werden.

Formal korrekt wäre in diesem Fall natürlich die Verwendung der verallgemeinerten Formeln 2.9 und 2.10, in die sowohl Polar- als auch Azimutalwinkel explizit eingehen. Da der Azimutalwinkel ϕ in den Messungen nicht zugänglich ist, er aber in das Intensitätsverhältnis der Resonanzen mit $\cos \phi$ und $\cos^2 \phi$ eingeht, ist es nicht möglich, direkt aus dem Verhältnis den Verkippungswinkel für eine einzelne Domäne/Insel zu bestimmen. Berechnet man jedoch das *mittlere* Intensitätsverhältnis mehrerer, verschieden orientierter Inseln, so sollte sich ein mittlerer Verkippungswinkel wie für die nicht ortsaufgelösten Messungen ergeben. Führt man dies für (c) und (d) durch, so erhält man einen mittleren Verkippungswinkel von 50° . Im Rahmen der Genauigkeit dieser Auswertung würde dies zu den 45° aus Referenz [77] passen. Aber auch die beobachteten mittleren Verkippungswinkel von 85° aus Referenz [75] lassen sich mit diesen Ergebnissen interpretieren: es wäre möglich, dass bei diesen Messungen dreidimensionale Inseln der Art (c) beobachtet worden sind.

Auch wenn die direkte Bestimmung der Verkippungswinkel der Moleküle in den dreidimensionalen Inseln wegen des unbekanntem Azimutalwinkels nicht möglich ist, so erlauben die beobachteten Intensitätsverhältnisse der π^* -Resonanzen doch Aussagen über die Verträglichkeit mit den beiden Modellen aus Abbildung 6.8. In

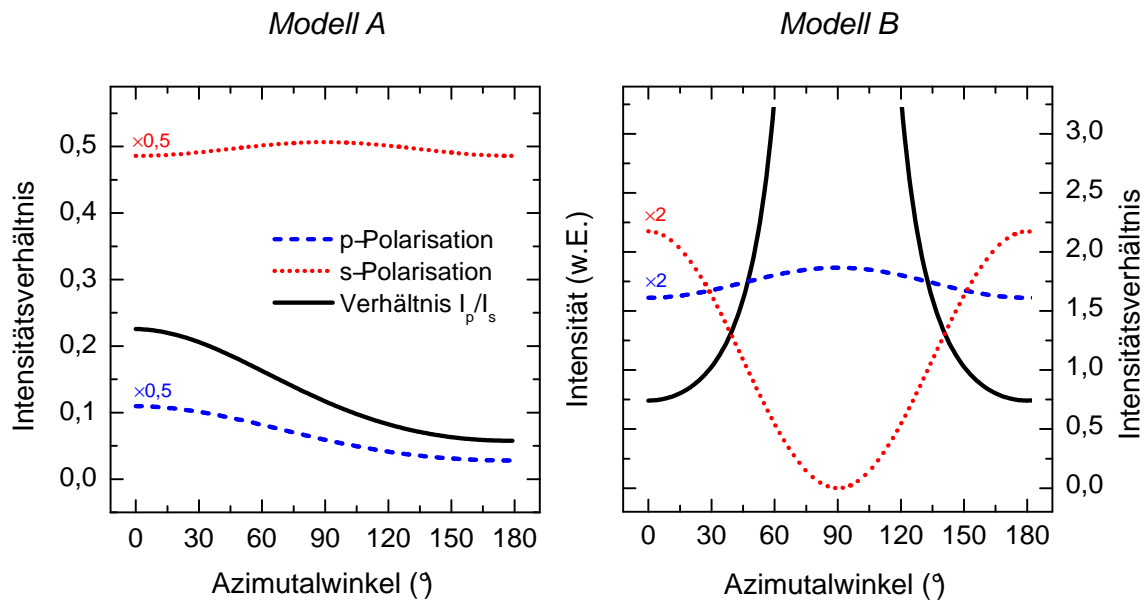


Abbildung 6.11: Intensitäten in p- und s-Polarisation sowie deren Verhältnis I_p/I_s für π^* -Resonanzen von NTCDA in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel. Links Modell A, rechts Modell B aus Abbildung 6.8 (Seite 87). Berechnet nach den Formeln 2.9 und 2.10 für einen Einfallswinkel $\theta = 70^\circ$.

Abbildung 6.11 sind die Intensitäten in p- und s-Polarisation sowie die Intensitätsverhältnisse $q = I_p/I_s$ der π^* -Resonanzen der beiden Modelle in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel aufgetragen. Berechnet wurden diese nach den Formeln 2.9 und 2.10, wobei die Intensitäten und nicht deren Amplituden jeweils zweier Moleküle aufsummiert wurden, da es sich um einen intramolekularen Übergang handelt.

Es zeigt sich, dass das Intensitätsverhältnis der Inseln (c), $q_c \approx 0,2$, durch das Modell A beschrieben werden kann, wohingegen Modell B unter keinem Azimutalwinkel ein solch niedriges Intensitätsverhältnis erreicht. Für die Inseln (d) mit $q_d = 2,5$ gilt genau das Gegenteil: sie können nicht durch Modell A, wohl aber durch Modell B beschrieben werden. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass die experimentellen Daten, speziell für die dreidimensionalen Inseln (c) und (d), nur durch verschiedene Kristallmodelle erklärt werden können. Die Intensitäten selbst ergeben eine klarere Unterstützung dieser Folgerung: weder Modell A noch Modell B kann für sich allein die starke Variation der Resonanzintensitäten innerhalb einer Polarisation erklären. Das Modell B könnte zwar nahezu jede Variation innerhalb der s-Polarisa-

tion durch Ändern des Azimutalwinkels erklären, die Bandbreite der Intensitäten in p-Polarisation ist in diesem Modell jedoch viel zu klein. Alle Inseln sollten in p-Polarisation quasi gleich hell erscheinen, unabhängig von ihrer azimutalen Verdrehung. Genau dies steht im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung. Somit sind die gezeigten Ergebnisse vom Standpunkt des flächenselektiven NEXAFS aus nur damit kompatibel, dass einige dreidimensionale Inseln Modell A entsprechen und die anderen dem Modell B.

Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die gerade geführte Diskussion für einzelne Domänen/Inseln gilt. Die flächenselektiven LEED-Messungen zeigen, dass die Mono- und Multilagene keine so großen Domänen bilden und die azimutale Mittelung, damit auch die Verwendung der Formel 2.11, für diese Lagen gerechtfertigt ist.

Die flächenselektiven LEED-Messungen ergaben mehr als zwei Inselorientierungen/Domänen (angeordnet auf sechs Rotations-Spiegeldomänen der Unterlage), so dass fraglich ist, ob auch diese im X-PEEM beziehungsweise NEXAFS identifizierbar sind. In Abbildung 6.12 ist das Ergebnis einer weiteren Adsorption bei etwa Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) zu sehen. Wieder sind zwei dreidimensionale Inseln mit unterschiedlichem X-PEEM-Kontrast auf der komprimierten Monolage (a) zu sehen. Die eine von beiden, (b), zeigt dabei das Verhalten der Insel (c) aus Abbildung 6.10: dunkel in p- und hell in s-Polarisation. Die zweite Insel, (c), zeigt in beiden Polarisationen im Bereich der π^* -Resonanzen eine höhere Intensität als die Monolage. In den ebenfalls dargestellten flächenselektiven C K-NEXAFS-Spektren findet sich dies in den Resonanzintensitäten entsprechend wieder. Auch hier zeigt die Monolage wieder eine Verschiebung der ersten beiden Resonanzen zu niedrigeren Photonenenergien hin. Für die Monolage ergibt sich ein mittlerer Verkippungswinkel von unter 30° , für die Inseln Intensitätsverhältnisse von (b) $q_b \approx 0,2$ und (c) $q_c = 1,4$. Auch hier gilt, dass die Inseln (b) mit Modell A, die Inseln (c) mit Modell B kompatibel sind. Interessant ist auch die Form beider Inseln. So bilden die meisten Kanten zwischen den Inseln einen Winkel von 60° oder ein Vielfaches davon: ein deutlicher Hinweis auf die sechszählige Symmetrie der Unterlage. Links oberhalb von Insel (c) und an der Stelle, an der die beiden Inseln (b) und (c) zusammentreffen, finden sich schwarze Schattenbereiche (das Synchrotronlicht fällt

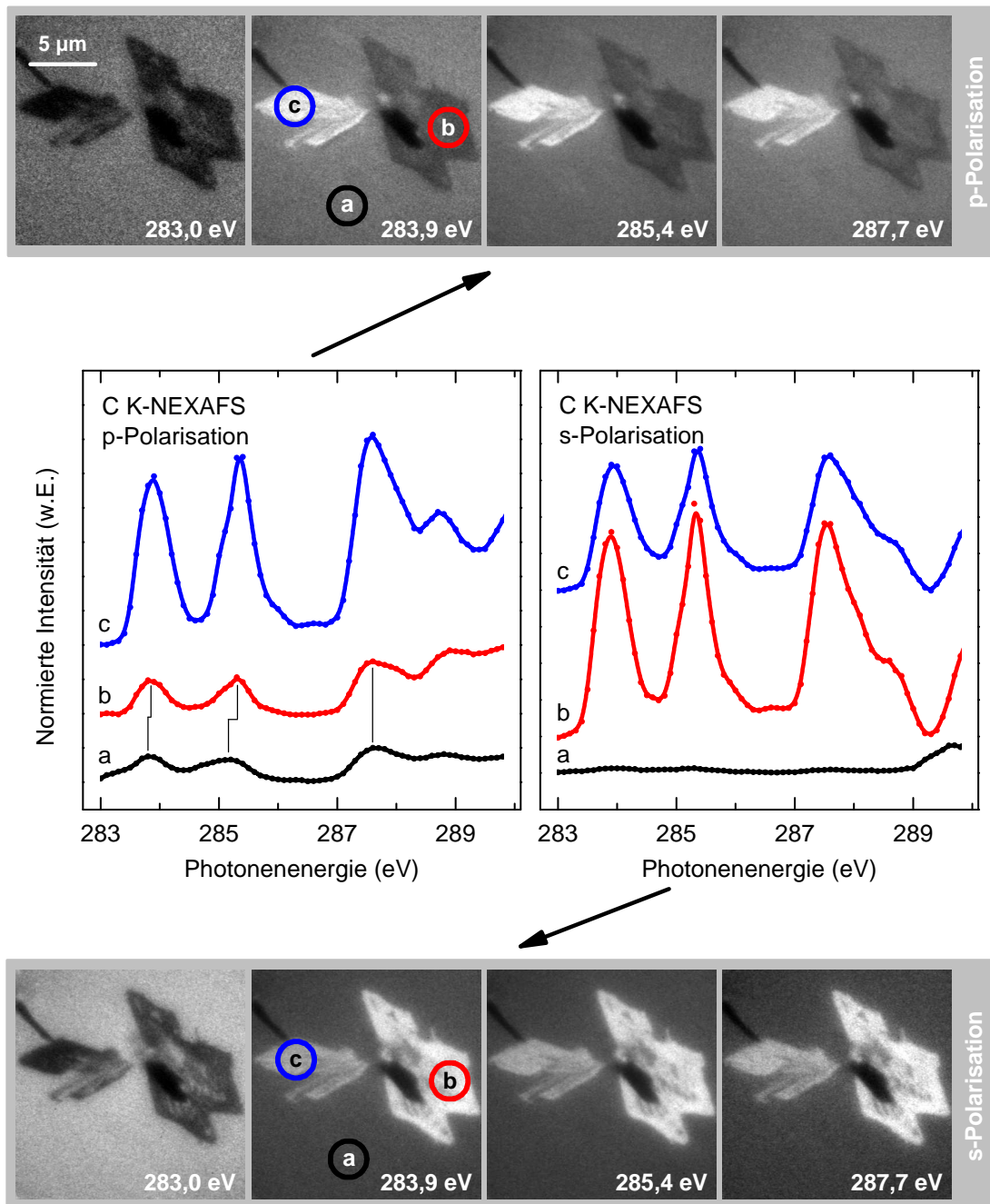


Abbildung 6.12: NEXAFS-Spektren von etwa 6 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 298 K, sowie die dazugehörigen X-PEEM-Bilder in p-Polarisation (oben) und s-Polarisation (unten), jeweils skaliert auf optimalen Kontrast. Die flächenselektiven NEXAFS-Spektren in der Mitte entsprechen (a) der komprimierten Monolage, (b) und (c) unterschiedlich orientierten dreidimensionalen Inseln.

von links oben ein, entsprechend verlaufen die Schatten nach rechts unten). Der Ursprung des Schattens innerhalb der Insel (b) rührt von einem hell erscheinenden Objekt her, das sich genau zwischen den beiden Inseln befindet. Es könnte sich dabei um eine Fehlstelle oder einen Defekt handeln, der als Nukleationskeim für die beiden Inseln gedient hat. Das den Schatten werfende Objekt des Bereiches links oberhalb der Insel (c) liegt außerhalb des Gesichtsfeldes.

Um möglichst viele Inseln gleichzeitig untersuchen zu können, bietet es sich an, ein Adsorptionsexperiment bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen. Bedingt durch die geringere Beweglichkeit der Moleküle entstehen dadurch kleinere dreidimensionale Inseln, aber in größerer Anzahl, so dass mehrere, verschieden orientierte Inseln innerhalb des Gesichtsfeldes untersucht werden können. Das Ergebnis des bei etwa 260 K durchgeführten Experimentes zeigt Abbildung 6.13. Das oben links abgebildete Hg-PEEM-Bild zeigt nun keine Monolage, sondern Multilagen. Die dreidimensionalen Inseln sind deshalb im Hg-PEEM nicht auszumachen. Lediglich ein paar überwachsene Defekte und Stufenkantenbündel sorgen für etwas Kontrast in Form von hellen Linien. Anders im X-PEEM: deutlich heben sich die Inseln von der Umgebung (a) ab. Bei dieser Umgebung handelt es sich, der Intensität im Hg-PEEM nach zu schließen, um eine Multilage mit mehr als zwei Lagen.

Bei den Inseln sind im X-PEEM solche mit drei verschiedenen Kontrastverhalten zu sehen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um alle die, die bereits in den beiden vorhergehenden Experimenten beobachtet wurden. Einmal die Sorte, die in p-Polarisation dunkel, in s-Polarisation aber hell erscheinen, (a). Des Weiteren die, die ein umgekehrtes Kontrastverhalten zeigen, (c). Schlussendlich die Inseln, die in beiden Polarisationen hell erscheinen, (d). Auch hier spiegeln die flächenselektiven Spektren genau dies wider. Für die umgebende Multilage (a) ergibt sich ein mittlerer Verkippungswinkel von 40° , die Spektren sind gegenüber denen der dreidimensionalen Inseln nicht verschoben. Die Dicke der Multilage fällt wesentlich geringer aus als die der dreidimensionalen Inseln, da sie im X-PEEM bei einer Energie von 283,0 eV aufgrund geringerer Dämpfung heller als diese erscheint. Für die Inseln (b), (c) sowie (d) ergeben sich Intensitätsverhältnisse von $q_b \approx 0,2$, $q_c = 2,5$ sowie $q_d = 1,4$. Analog zu den vorhergehenden Experimenten ist auch bei dieser Messung eine Art Inseln kompatibel mit Modell A, die restlichen jedoch mit Modell B. Eine

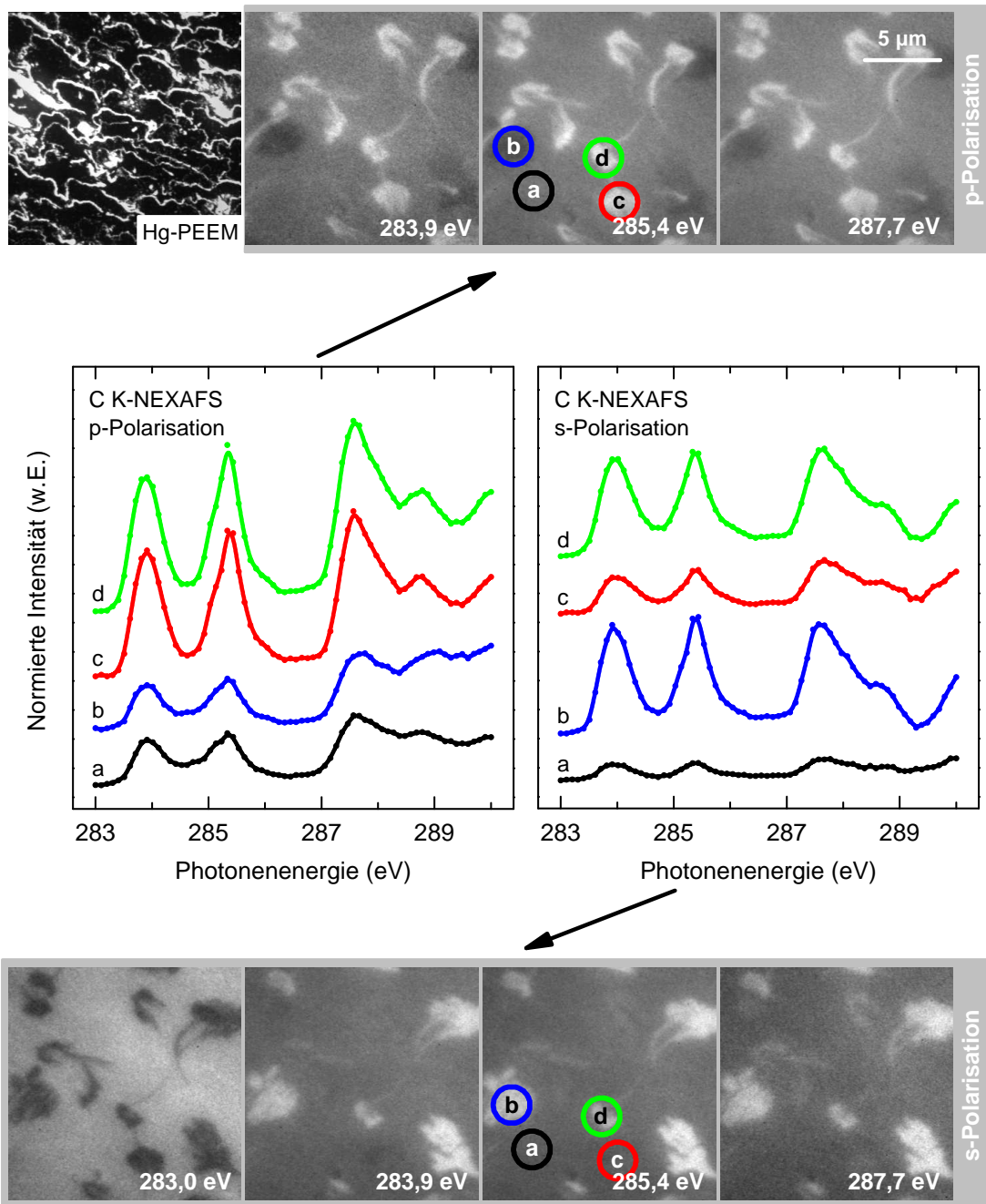


Abbildung 6.13: NEXAFS-Spektren sowie PEEM-Bilder von 5,5 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei 260 K. Oben links Hg-PEEM, rechts davon X-PEEM in p-Polarisation, unten X-PEEM in s-Polarisation (jeweils skaliert auf optimalen Kontrast; da die X-PEEM-Bilder für 283,0 eV in beiden Polarisationen den gleichen Kontrast zeigen, wurde eines zugunsten des Hg-PEEM-Bildes weggelassen). In der Mitte flächenselektive NEXAFS-Spektren: (a) Multilage, (b) – (d) dreidimensionale Inseln.

Mittelung der Intensitätsverhältnisse der Resonanzen führt zu einem mittleren Verkipfungswinkel von 47° , was hervorragend zu den neueren, nicht orts aufgelösten NEXAFS-Messungen aus Referenz [77] passt.

Bisher wurden lediglich die beiden Modelle A und B mit den Messungen verglichen. Unter der Annahme, dass die dreidimensionalen Inseln eine volumenartige Struktur analog zu Referenz [67] besitzen, bleibt noch eine dritte Möglichkeit, diese auf dem Substrat anzuordnen. Dieses alternative Modell C ist in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt. Die Spaltebene des Kristalls ist in diesem Fall um einen Winkel $\delta = 18^\circ$ gegen die Oberflächennormale verkippt.

Die für dieses Modell im NEXAFS zu erwartenden Intensitäten der π^* -Resonanzen in p- und s-Polarisation, sowie deren Verhältnisse, sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Dieses Modell ergibt nach azimuthaler Mittelung einen mittleren Verkipfungswinkel von $\bar{\alpha} = 50^\circ$ und wäre somit im Rahmen der Messgenauigkeit konsistent mit den nicht orts aufgelösten NEXAFS-Messungen aus Referenz [77]. Unter der Annahme, dass alle beobachteten dreidimensionalen Inseln die gleiche Struktur besitzen und lediglich in verschiedenen Orientierungen relativ zum Substrat vorliegen (und somit unter verschiedenen Azimutalwinkeln beobachtet werden), lassen sich die vorgestellten Experimente prinzipiell mit diesem Modell C erklären. Sowohl die Intensitätsverhältnisse, als auch die Variation der Einzelintensitäten finden sich in der Abbildung wieder. Lediglich das von diesem Modell minimal erreichte Intensitätsverhältnis fällt mit $q_{min} = 0,5$ etwas zu hoch aus.

Die in der Draufsicht des Modells in Abbildung 6.14 angedeutete Oberflächeneinheitszelle passt allerdings nicht zu den flächenselektiven LEED-Messungen aus Abbildung 6.7. Während die im LEED beobachteten, ebenfalls rechteckigen Einheitszellen der dreidimensionalen Inseln ein Seitenverhältnis im Bereich 1: 2,3 – 2,7 hatten, liegt das Seitenverhältnis des Modells aus Abbildung 6.14 bei 1: 1,5 und fällt somit deutlich zu klein aus. Dieses Modell C scheidet also zur alleinigen Erklärung der experimentellen Befunde ebenso wie die Modelle A und B aus.

Verkippt man nun den Kristall noch stärker, so ergeben sich im NEXAFS für die Intensitäten der π^* -Resonanzen in p- und s-Polarisation sowie für deren Verhältnis die in Abbildung 6.16 dargestellten Verläufe. Mit steigendem Verkipfungswinkel δ

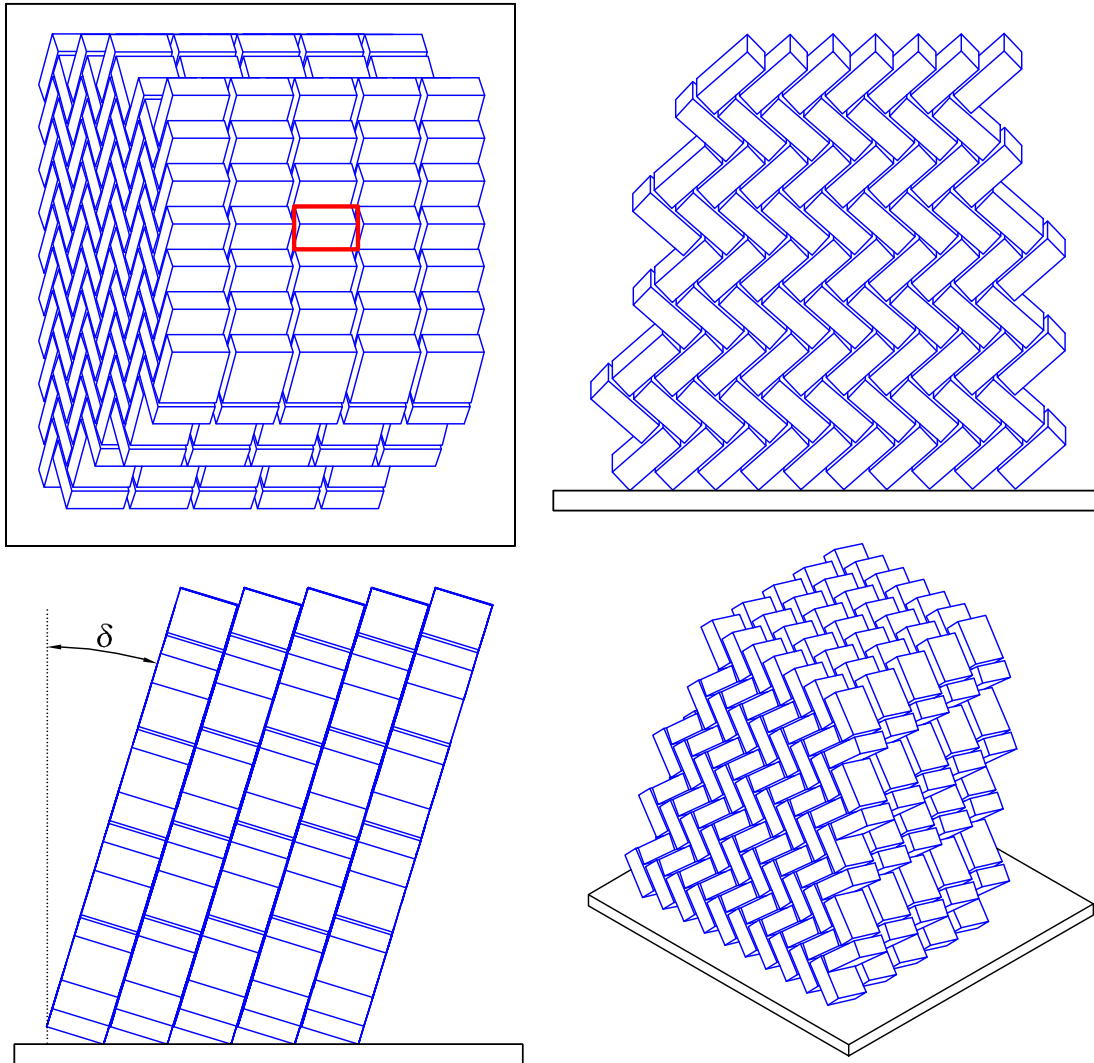


Abbildung 6.14: Alternatives Modell C für NTCDA-Multilagen auf Ag(111) mit einem Verkipfungswinkel $\delta = 18^\circ$. Oben links die Draufsicht, daneben und darunter jeweils die entsprechenden Seitenansichten. Rechts unten eine Isometrische Schrägansicht. Das Seitenverhältnis der in der Draufsicht dargestellten Oberflächeneinheit zelle beträgt 1: 1,5.

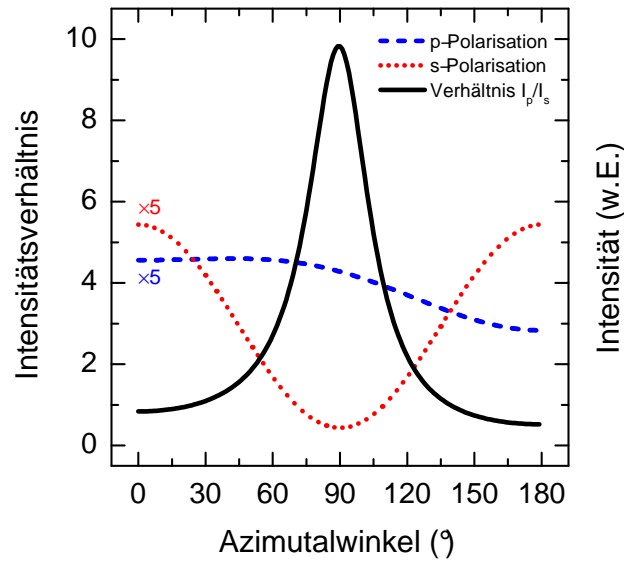


Abbildung 6.15: Intensitäten in p - und s -Polarisation sowie deren Verhältnis I_p/I_s für π^* -Resonanzen von NTCDA in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel für Modell C mit einem Verkippungswinkel $\delta = 18^\circ$. Berechnet nach den Formeln 2.9 und 2.10 für einen Einfallswinkel $\theta = 70^\circ$.

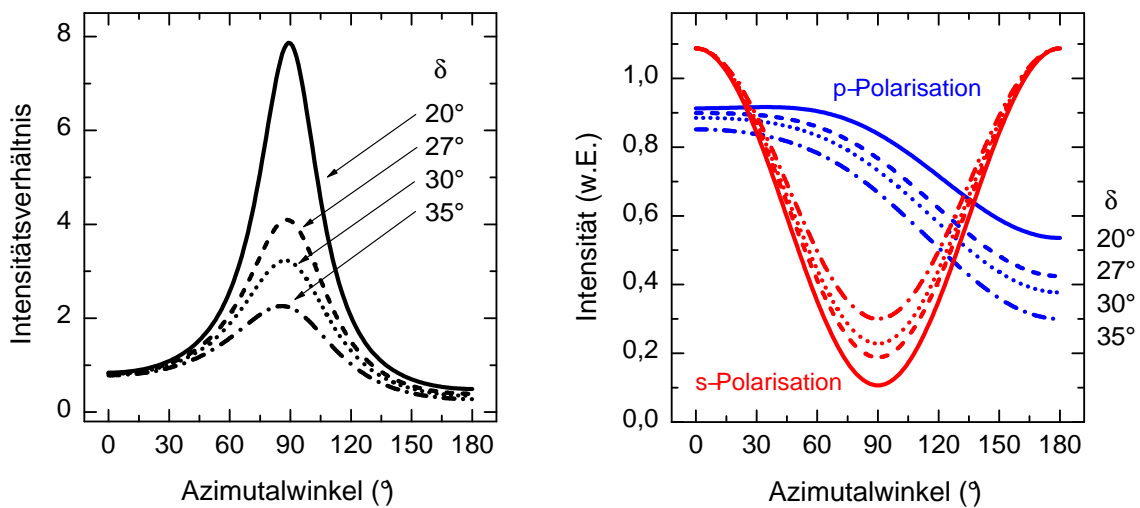


Abbildung 6.16: Intensitäten in p - und s -Polarisation sowie deren Verhältnisse I_p/I_s für π^* -Resonanzen von NTCDA in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel für Modell C mit Verkippungswinkel $\delta = 20^\circ - 35^\circ$. Berechnet nach den Formeln 2.9 und 2.10 für einen Einfallswinkel $\theta = 70^\circ$.

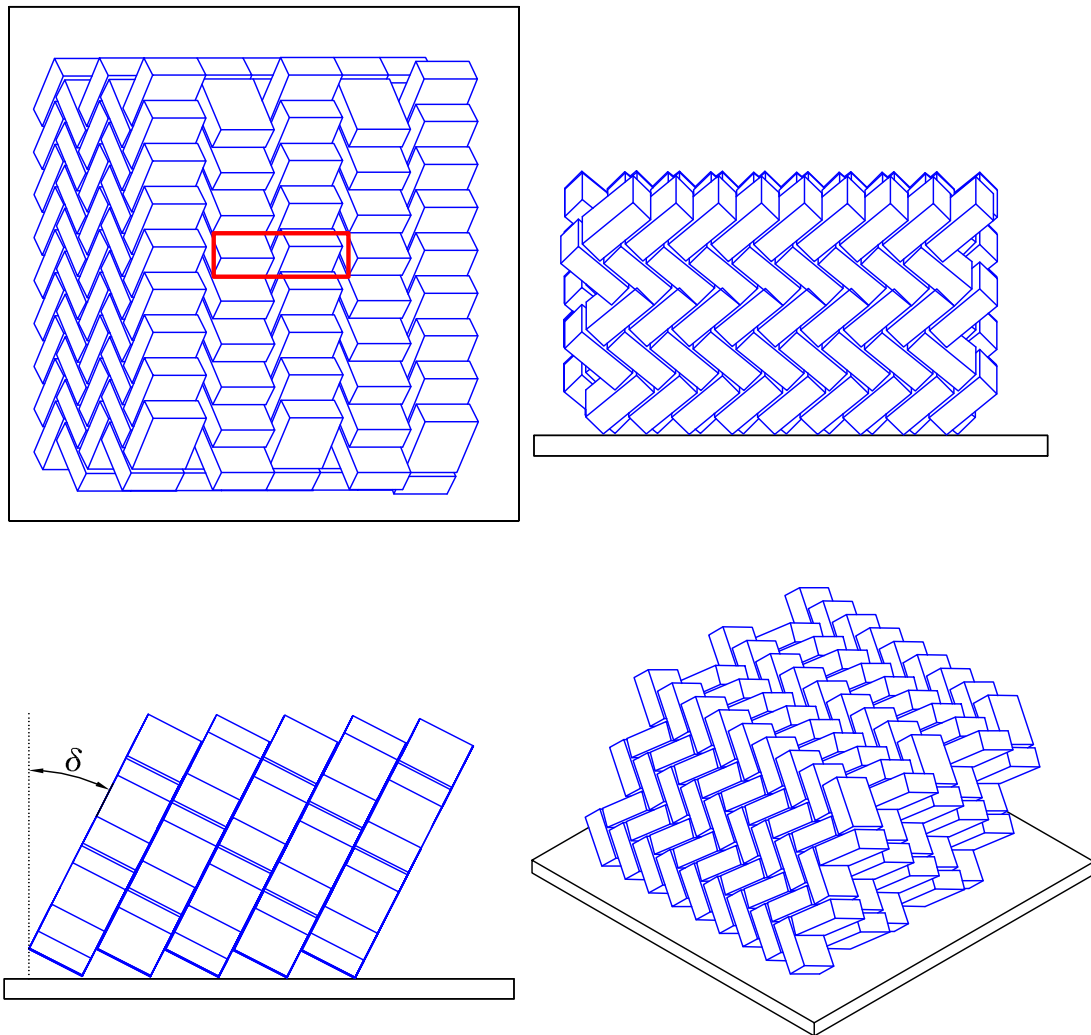


Abbildung 6.17: Alternatives Modell C für NTCDA-Multilagen auf Ag(111) mit einem Verkippungswinkel $\delta = 27^\circ$. Oben links die Draufsicht, daneben und darunter jeweils die entsprechenden Seitenansichten. Rechts unten eine Isometrische Schrägansicht. Das Seitenverhältnis der in der Draufsicht angedeuteten Oberflächeneinheit zelle beträgt 1: 3,1.

nehmen sowohl das Maximum als auch das Minimum des Intensitätsverhältnisses ab. Die Variation der Intensitäten wird sowohl in p- wie auch in s-Polarisation geringer.

Die Abbildung 6.17 zeigt ein mögliches Modell C aus diesem Winkelbereich mit einem Verkippungswinkel von $\delta = 27^\circ$. Für dieses ergibt sich gemäß Abbildung 6.16 ein minimales Intensitätsverhältnis von $q_{min} = 0,4$, was den experimentellen Er-

gebnissen näher käme, wemngleich auch nur für wenige Azimutalwinkelbereiche. Die Draufsicht auf das Modell zeigt, dass die rechteckige Oberflächeneinheit zelle dieses Modells nun zwei Moleküle enthält und ein Seitenverhältnis von 1: 3,1 besitzt. Dies wäre mit den flächenselektiven LEED-Messungen aus Abbildung 6.7 besser verträglich.

Es stehen nun mehrere mögliche Modelle zur Erklärung der experimentellen Daten im Raum: Modell A, B und C oder eine Mischung aus den Modellen. Festzuhalten bleibt zunächst, dass weder Modell A noch Modell B für sich allein die Daten erklären können. Auch das in diesem Kapitel vorgestellte Modell C weist einige Punkte auf, die es als alleinige Lösung in Frage stellen. Die Indizien sprechen dafür, dass die Realität durch eine Mischung der Modelle beschrieben wird. Möglich wäre natürlich auch, dass eine ganz andere Struktur der Kristallite vorliegt. Eine letzte Entscheidung zugunsten der ein oder anderen Variante wird das Experiment liefern müssen, mit den hier dargelegten Daten ist diese Entscheidung bisher nicht zweifelsfrei möglich.

Es bleibt die Frage, woraus das „Inselinnere“ besteht, ob es sich zum Beispiel einfach um Löcher handelt und die Unterlage zu sehen ist. Die Hg-PEEM-Messungen ergeben, dass es sich um die komprimierte Monolage handelt - zumindest, wenn im Bereich der Raumtemperatur bis etwa 10 ML adsorbiert wurde. Dies ist insofern eindeutig, als die komprimierte Monolage die einzige beobachtete NTCDA-Struktur ist, die eine niedrigere Austrittsarbeit zeigt und somit im Austrittsarbeitkontrast im Hg-PEEM als sehr hell erscheint (wenn auch nicht ganz so hell wie das reine Silbersubstrat). Auch im LEEM zeigt das Inselinnere im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Intensität wie die umgebende komprimierte Monolage. Flächenselektive LEED-Messungen, die dies endgültig beweisen würden, stehen noch aus.

In Abbildung 6.18 wird dieser Punkt nun mit Synchrotronlicht beleuchtet: gezeigt ist eine große dreidimensionale Insel mit ausgeprägter innerer Struktur. Bei dieser Insel handelt es sich um eine von denen, bei denen alle π^* -Resonanzen im X-PEEM in beiden Polarisationen hell erscheinen. Es sind deshalb nur zwei Bilder, aufgenommen bei 283,0 eV und 283,9 eV in s-Polarisation, exemplarisch herausgegriffen. Das links oben gezeigte Hg-PEEM-Bild wurde nach den Messungen mit Synchrotronstrahlung aufgenommen, der gezeigte Bereich war somit für etwa eine Stunde

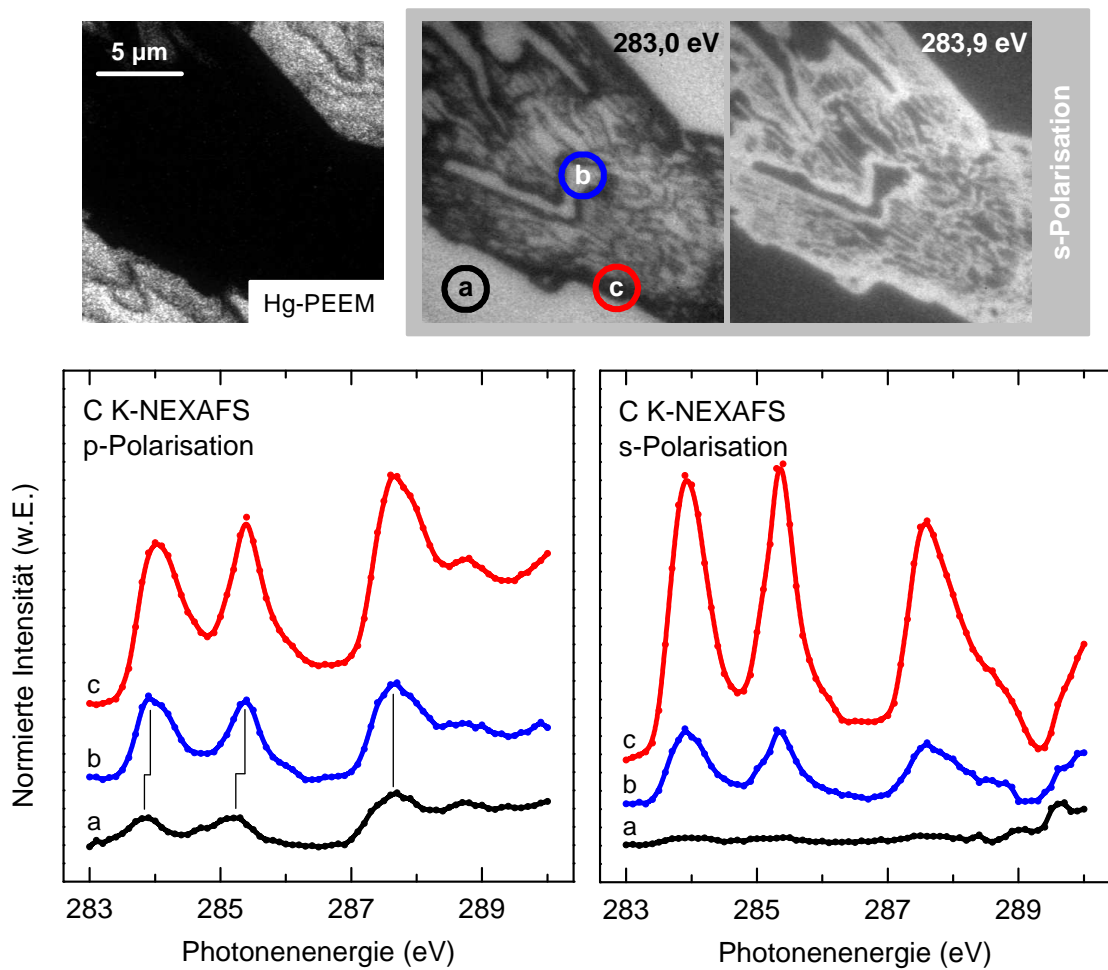


Abbildung 6.18: NEXAFS-Spektren und PEEM-Bilder von etwa 20 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 298 K. Oben links Hg-PEEM (aufgenommen nach den X-PEEM-Messungen), rechts davon X-PEEM in s-Polarisation (jeweils normiert auf optimalen Kontrast; die X-PEEM-Bilder zeigen für alle Resonanzen in beiden Polarisationen gleichen Kontrast). Darunter flächenselektive NEXAFS-Spektren: (a) Monolage, (b) innerhalb der dreidimensionalen Insel sowie (c) die Insel selbst.

Photonen im Energiebereich von 283,0 eV – 290,0 eV ausgesetzt. Daraus, dass das Inselinnere nun einen anderen Kontrast als die Unterlage zeigt (was bedeutet, dass es stärker geschädigt wurde), kann bereits geschlossen werden, dass es sich nicht um die komprimierte Monolage gehandelt hat (siehe dazu Abschnitt 6.1.5). Dies wird durch die flächenselektiven NEXAFS-Spektren bestätigt. Während die umgebende Unterlage (a) das typische Spektrum einer Monolage zeigt (geringere Intensität,

Verschiebung der ersten beiden Resonanzen sowie flach liegende Moleküle), findet sich im Inselinneren (b) eine Multilage mit einem mittleren Verkippungswinkel von etwa 50° . Die Insel selbst zeigt ein Intensitätsverhältnis der Resonanzen von $q \approx 0,3$, was im Rahmen der Auswertegenauigkeit mit den bereits beobachteten Inseln mit $q \approx 0,2$ konform ist. Da das Hg-PEEM-Bild keine Struktur innerhalb der Insel aufzeigt (was auf eine Schädigung von Multi- und nicht von Monolagen hindeutet), kann ausgeschlossen werden, dass bei der untersuchten Fläche von Spektrum (b) Teile der Insel mit eingeflossen sind und es sich im Grunde um ein Monolagenspektrum mit Multilagenspektrumsanteilen handelt. Innerhalb der Insel befand sich eindeutig eine Multilage. Auf den ersten Blick steht dies im Widerspruch zu den oben geschilderten Indizien, die für eine komprimierte Monolage innerhalb der Inseln sprechen. Dieser Widerspruch kann damit erklärt werden, dass die gezeigte Messung mit etwa 20 ML eine deutlich höhere NTCDA-Bedeckung aufweist als die bisher untersuchten. Es ist also wahrscheinlich, dass mit wachsender Bedeckung und höheren/größeren dreidimensionalen Inseln das Inselinnere mit NTCDA aufgefüllt wird. Die sich dort bildende, aus nicht zum Substrat parallel orientierten Molekülen bestehende Multilage wird (im Gegensatz zu den metastabilen Multilagen der Umgebung) durch die Insel stabilisiert. Eventuell existiert im Inselinneren auch eine besondere Bilage, die ebenfalls eine niedrigere Austrittsarbeit besitzt. In jedem Fall ist diese Schicht dünner als die restliche Insel und dicker als eine Monolage – dies zeigen die Intensitäten der Resonanzen deutlich an.

Das Vorhandensein der unterschiedlich orientierten Inseln, die jeweils unterschiedliche C K-NEXAFS-Spektren zeigen, erklärt zwanglos die bereits bekannten, sich teilweise widersprechenden Messungen am NTCDA/Ag(111)-Multilagensystem. Es zeigt anschaulich, warum nicht orts aufgelöste NTCDA/Ag(111)-Messungen selbst bei nominell gleicher Präparation unterschiedlichste Ergebnisse liefern können und somit als quasi nicht reproduzierbar erscheinen. Gerade bei Substrattemperaturen im Bereich der Raumtemperatur zeigt das System NTCDA/Ag(111) eine Vielzahl interessanter Eigenschaften, die es ausgesprochen komplex (damit aber auch interessant), zuweilen sogar als quasi chaotisch, erscheinen lassen.

Die durchgeführten Messungen erlauben aufgrund fehlender Information über den Azimutalwinkel zwar keine direkte Bestimmung der Verkippungswinkel der

Moleküle in den einzelnen dreidimensionalen Inseln, sie legen aber den Schluss nahe, dass keines der beiden Modelle aus Abbildung 6.8 für alle Inseln gilt. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass Polymorphismus mit einer Mischung der beiden Modelle A und B vorliegt. Ob die Realität (zusätzlich) durch ein weiteres Modell, wie zum Beispiel das in dieser Arbeit vorgestellte Modell C, beschrieben wird, lässt sich nicht eindeutig belegen. Eine endgültige Entscheidung kann mit den vorliegenden Messdaten nicht getroffen werden.

6.1.4 Desorption von NTCDA auf Ag(111)

Betrachtet man die Desorption des NTCDA von der Ag(111)-Oberfläche im Hg-PEEM-Modus, so ergibt sich auch hier ein wesentlich komplexeres Bild als beim PTCDA.

In Abbildung 6.19 ist die Desorption von etwa 1,5 ML dargestellt, die bei einer Substrattemperatur von etwa 330 K adsorbiert wurde. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der integrierten Intensität des Hg-PEEM-Bildes. Die einzelnen Bilder sind jeweils so skaliert, dass sich ein guter Kontrast ergibt, insofern sind sie in Bezug auf ihre Intensität nicht direkt untereinander vergleichbar. Eine genaue Temperatureichung während der Desorption war aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, so dass auf die Zeitskala zurückgegriffen werden muss. Die Temperaturrampe dürfte sich im Bereich von etwa 4 K/min bewegt haben.

Zu Beginn des Experimentes, bei einer Substrattemperatur von etwa 330 K, stellt sich die relaxierte Monolage dunkel, die komprimierte Monolage hell dar. Erkennbar ist die „streifige“ Struktur der komprimierten Monolage. Leichtes Heizen führt zu einer Phasenumwandlung der komprimierten in die relaxierte Monolage, die entsprechenden hellen Bereiche schrumpfen, die Intensität nimmt ab. Nachdem die Umwandlung vollzogen ist (ab etwa 600 Sekunden), reißt die relaxierte Monolage auf und desorbiert im Weiteren vollständig, die Intensität nimmt aufgrund des hell erscheinenden Substrats stark zu. Die Änderung Intensitätssteigerung bei etwa 900 Sekunden rührt von einer kurzzeitig erhöhten Temperaturrampe der Probe her. Die Intensitätsabnahme am Ende des Experiments ist darauf zurückzuführen,

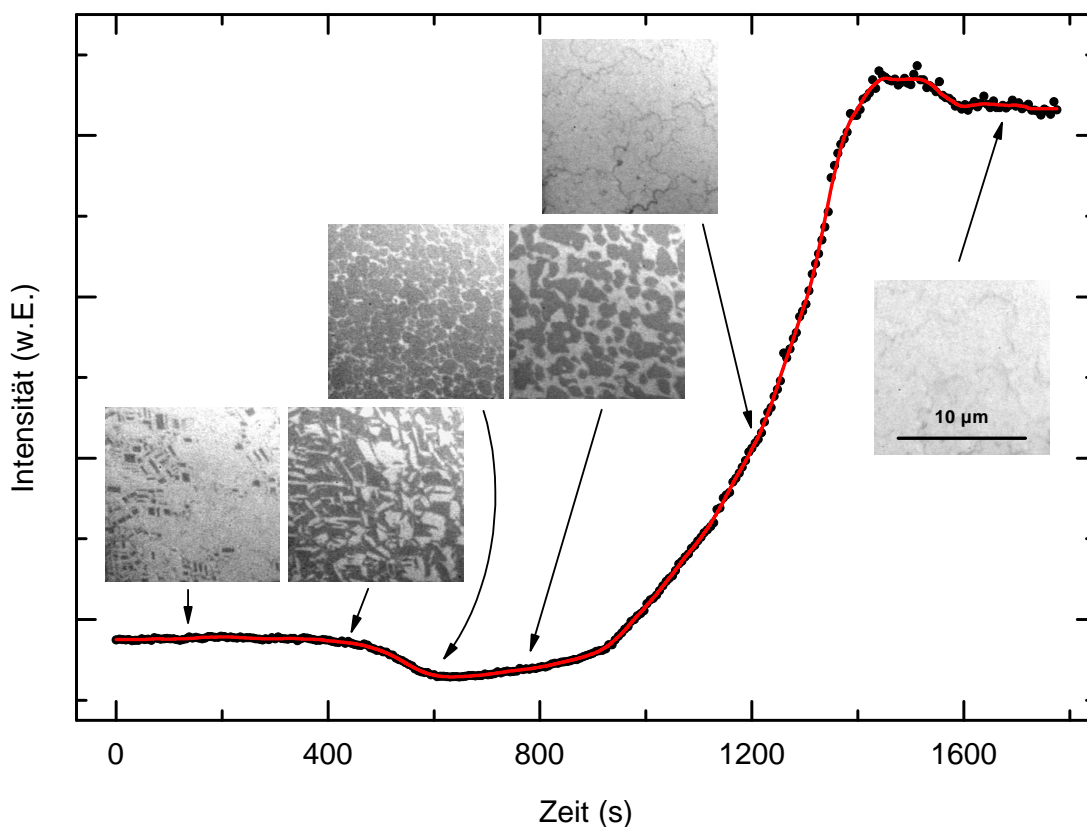


Abbildung 6.19: Desorption von 1,5 ML NTCDA von Ag(111) im Hg-PEEM.

dass sich aufgrund der thermischen Drift des Manipulators während des Heizens der Bildausschnitt geändert hat, und dadurch ein anderer Bereich mit niedrigerer Intensität in das Gesichtsfeld gekommen ist.

Qualitativ betrachtet passt dieses Ergebnis gut zu solchen, die durch TPD erhalten wurden [68, 69]. Diese sind in Abbildung 6.20 zusammengestellt. Dort sieht man für eine Bedeckung von 1,1 ML die Strukturen γ und δ , die der komprimierten beziehungsweise relaxierten Monolage zugeordnet wurden. Für geringere Bedeckungen als 1 ML verschwindet die Struktur γ , was damit konsistent ist, dass bei den Adsorptionsexperimenten im Hg-PEEM bei solchen Bedeckungen keine helle Phase (=komprimierte Monolage) beobachtet werden konnte.

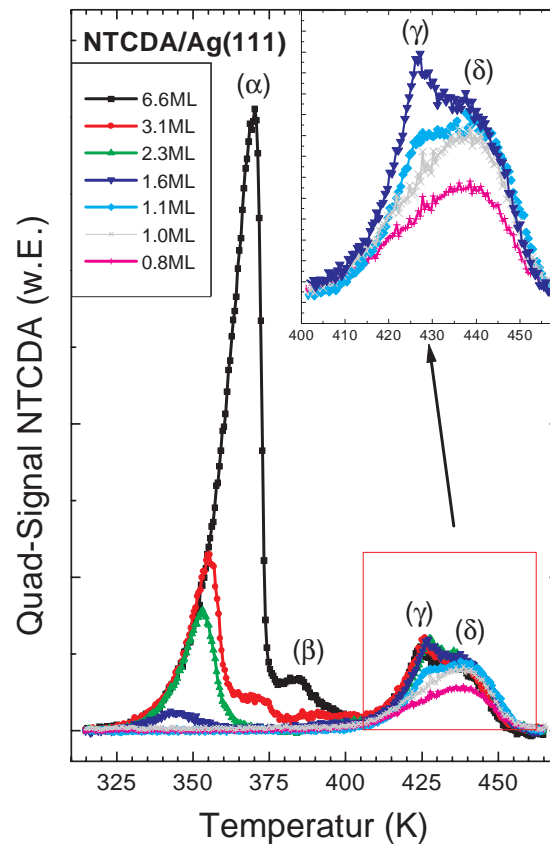


Abbildung 6.20: Thermische Desorptionsspektren von NTCDA auf Ag(111) (entnommen aus [69]).

Die Desorption von ungefähr 6 ML, adsorbiert bei einer Substrattemperatur von etwa 285 K, ist in [Abbildung 6.21](#) dargestellt. Hier ist die integrierte Intensität des Hg-PEEM-Bildes gegen die Substrattemperatur aufgetragen, wobei diese zwischen einzelnen, während des Experiments genommenen Temperaturmessungen interpoliert wurde. Zu diesen Temperaturmessungen ist anzumerken, dass sie, speziell im höheren Bereich, nur als Anhaltspunkte zu werten sind. Auch hier wurden die Bilder so skaliert, dass ein möglichst guter Kontrast erreicht wurde. Die Temperaturrampe bewegte sich im Bereich von 1 K/min im unteren bis hin zu 10 K/min im oberen Temperaturbereich.

Zu Beginn des Experimentes, unterhalb von 310 K, sind die Multilag als strukturloses Dunkel zu erkennen. Lediglich die (überwachsene) Morphologie des Substrates sorgt für Kontrast. Zwischen 310 K und 320 K desorbieren diese Multilag,

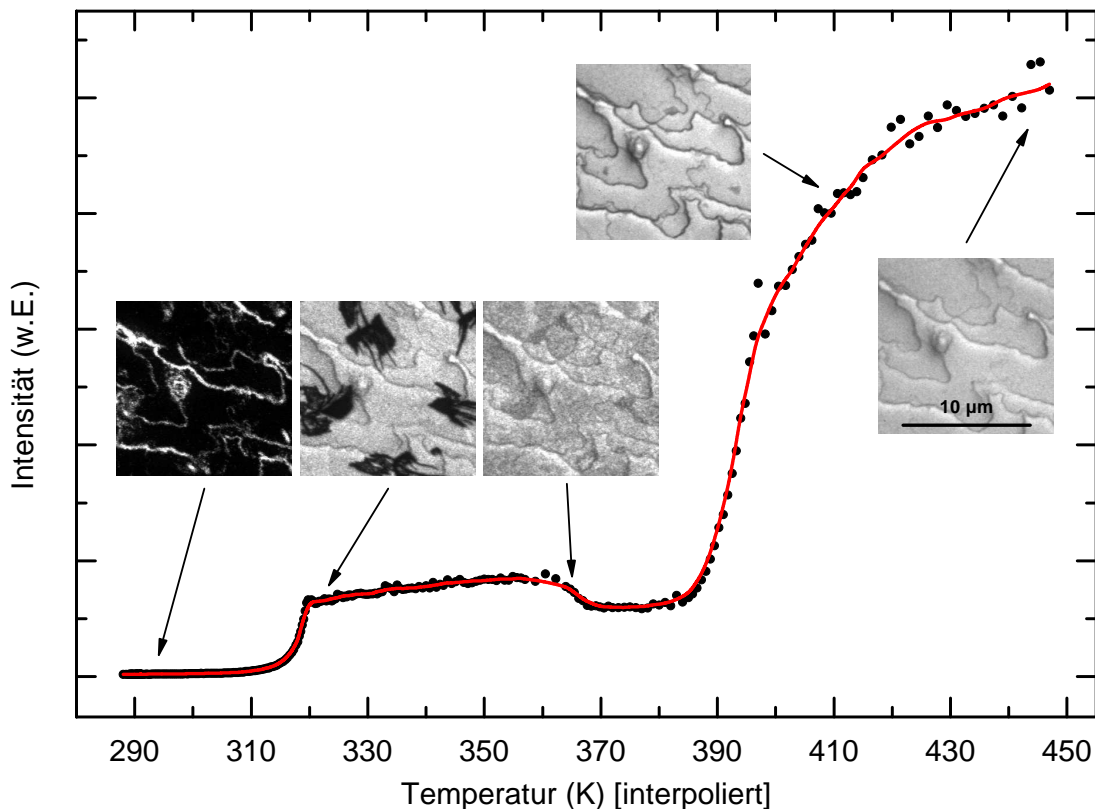


Abbildung 6.21: Desorption von 6 ML NTCDA von Ag(111) im Hg-PEEM.

zurück bleiben zuerst nicht sichtbare dreidimensionale Inseln auf der komprimierten Monolage. Diese schrumpfen im Weiteren, bis auch sie bei 360 K vollständig verschwunden sind (Intensitätszunahme in diesem Bereich). Zwischen 360 K und 370 K wandelt sich die (hellere) komprimierte Monolage in die (dunklere) relaxierte Monolage um, die dann ab etwa 385 K desorbiert.

Auch dieses Experiment passt qualitativ gut zu den in Abbildung 6.20 gezeigten Ergebnissen der TPD-Experimente. Die Desorption der Multilagen entspricht der Struktur α , die der relaxierten Monolage der Struktur δ . Die Umwandlung von komprimierter in relaxierte Monolage spiegelt sich in Struktur γ wider. Nach diesen Zuordnungen liegt es nahe, die Struktur β mit der Desorption der dreidimensionalen Inseln zu identifizieren. Diese werden nur bei Bedeckungen oberhalb 2,75 ML beobachtet, was mit den TPD-Experimenten konsistent ist, da dort die Struktur β nur für 6,6 ML beobachtet wurde. Eventuell findet sie sich auch bei der Messung

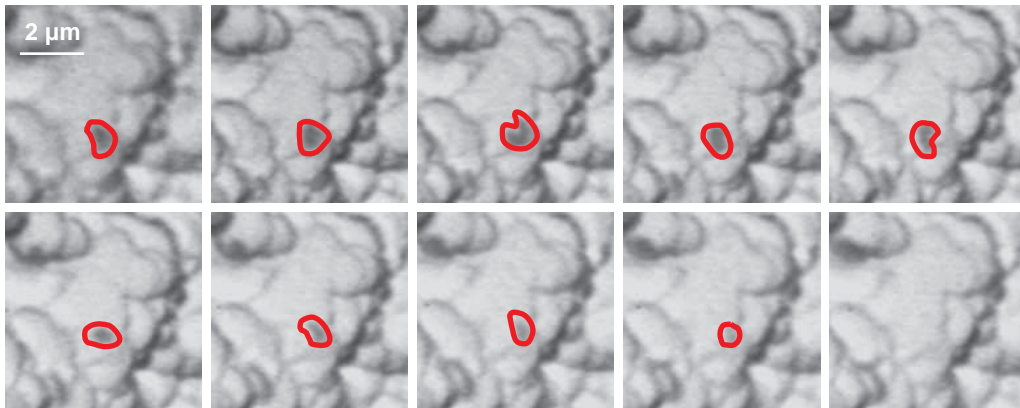


Abbildung 6.22: Hg-PEEM: Hüpfende NTCDA-Tropfen während der Desorption. Zwischen den Bildern liegen jeweils 30 Sekunden.

mit 3,1 ML als Schulter im Anschluss an die Struktur α wieder, wohingegen sie bei den Messungen mit geringerer Bedeckung ausbleibt.

Die hohe Beweglichkeit von NTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche, die bereits während der Adsorption beobachtet wurde, zeigt sich auch während der Desorption in Aufnahmen wie in Abbildung 6.22. Zu sehen sind Hg-PEEM-Bilder, die jeweils 30 Sekunden nacheinander aufgenommen wurden. Die Substrattemperatur lag dabei ungefähr im Bereich von 395 K bis 405 K. Die gezeigte NTCDA-Insel der gerade desorbierenden Monolage verhält sich dabei wie ein Wassertropfen auf einer heißen Herdplatte: sie „saust“ hin und her, ändert dabei die Form und „verdampft“ schließlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die durchgeführten Desorptionsexperimente aufgrund fehlender beziehungsweise zu ungenauer Temperaturangaben und nicht konstanter Temperaturrampen nicht wie TPD-Experimente zur Eichung herangezogen werden oder diese gar ersetzen können. Sie erlauben aber in Verbindung mit TPD-Experimenten eine qualitative Zuordnung der einzelnen Phasen und Lagen in den Hg-PEEM-Bildern.

6.1.5 Strahlenschäden durch Photonen

Gerade bei organischen Molekülen muss beim Einsatz von UV- und Röntgenstrahlung überprüft werden, ob durch die Photonenexposition eine Schädigung hervorgerufen wird.

Im Fall von NTCDA/Ag(111) konnte im Hg-PEEM-Modus bei Beleuchtung mit der 100 W-Hochdruck-Quecksilberdampfampe (maximale Photonenenergie 4,96 eV) auch nach Stunden noch keine Veränderung festgestellt werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Quecksilberdampfampe zu einer Erwärmung der Probe um bis zu 40 K führen kann (mit vorgeschaltetem Infrarot-Wasserfilter bis zu 30 K), was bei „Raumtemperaturexperimenten“ ohne weitere Kühlung dazu führen kann, dass Multilagen erst gar nicht adsorbiert werden können beziehungsweise bereits desorbieren (siehe dazu auch Abbildung 6.1 sowie die dazugehörige Diskussion).

Bei Verwendung von Photonen im Röntgenbereich stellt sich die Situation anders dar. Abbildung 6.23 (a) zeigt eine Hg-PEEM-Aufnahme von etwa 7 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei Raumtemperatur (siehe dazu auch Abbildung 6.10 auf Seite 90). Bei den Bereichen A und B handelt es sich um die Bilage, bei C um die komprimierte Monolage und bei D um dreidimensionale Inseln.

Die Abbildung 6.23 (b) zeigt den gleichen Ausschnitt, nachdem mehrere NEXAFS-Spektren aufgenommen wurden und er somit zwei Stunden Photonen im Energiebereich von 280 eV – 310 eV ausgesetzt war. In den Bereichen A und D ist nahezu keine Intensität mehr vorhanden. Der umrandete Bereich um B lag im „Röntgen-Schatten“ eines Objektes außerhalb des Bildausschnittes links oben. Da das Licht der Quecksilberdampfampe von rechts oben kommt, ist der Schatten dieses Objekts auf den beiden Bildern nicht zu sehen, da er außerhalb des Ausschnittes links oben liegt. Bei Beleuchtung mit Synchrotronlicht, das von links oben einfällt, ist er hingegen deutlich auszumachen. Im Bereich B konnte somit keine Schädigung durch die Röntgenphotonen auftreten, die Intensität ist unverändert die der Bilage. Dass sie in Abbildung 6.23 (b) heller als in (a) erscheint, liegt lediglich an der Skalierung des Bildes. Im Bereich C der komprimierten Monolage hat die Intensität merklich abgenommen.

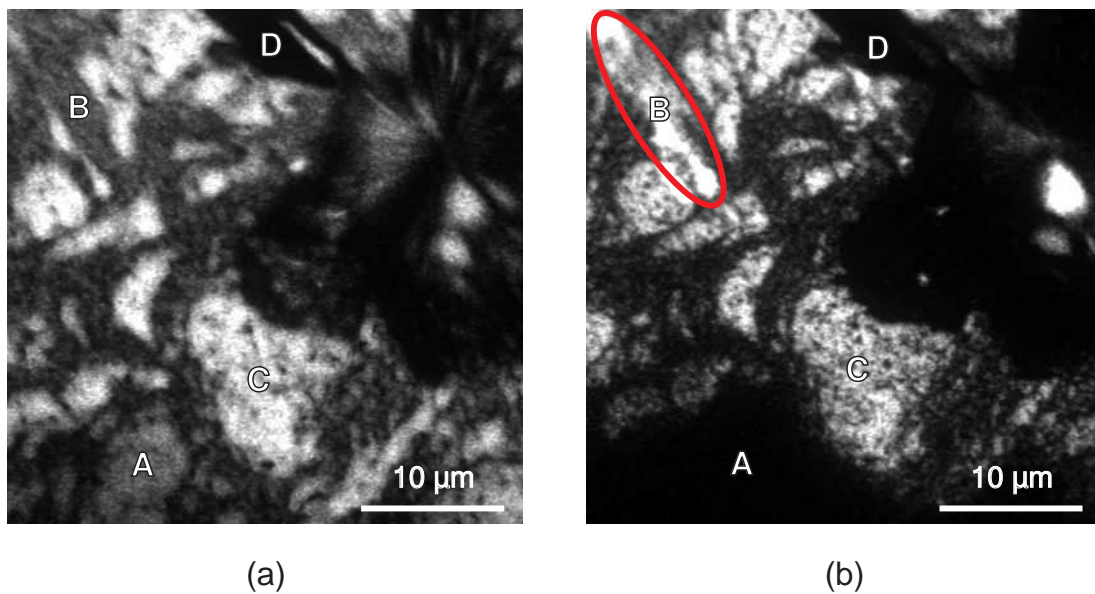


Abbildung 6.23: Hg-PEEM-Bilder der Röntgenstrahlenschäden von NTCDA/Ag(111). (a) Vor und (b) nach zwei Stunden Röntgenphotonenexposition ($h\nu = 280 \text{ eV} \dots 310 \text{ eV}$).

Es lässt sich daraus schließen, dass die Moleküle bei einfallender Röntgenstrahlung im genannten Energiebereich geschädigt werden. Multilagen sind dabei stärker betroffen als die Monolage.

Wie die Schädigung „aussieht“ und welche Folgen sie haben kann, zeigt sich deutlich in Abbildung 6.24. Im Teilbild (a) ist ein größerer Ausschnitt einer Probe gezeigt (etwa 5 ML NTCDA adsorbiert auf Ag(111) bei Raumtemperatur). Zu sehen sind dreidimensionale Inseln auf der komprimierten Monolage. Deutlich zu erkennen die beiden, jeweils von links oben nach rechts unten verlaufenden, dunklen Bereiche, die jeweils für eine Stunde Photonen mit $h\nu = 330 \text{ eV}$ ausgesetzt waren.

Abbildung 6.24 (b) zeigt einen strahlengeschädigten Ausschnitt der gleichen Probe, nachdem sie mehrfach auf über 800 K geheizt und insgesamt mehrere Stunden gesputtert wurde. Beim Heizen auf solch hohe Temperaturen sind die letzten noch intakten Moleküle längst desorbiert. Was übrig geblieben ist, sind Teile der strahlengeschädigten Moleküle der dreidimensionalen Inseln. Dass sich diese weder durch Heizen, noch durch Sputtern entfernen lassen, könnte ein Hinweis auf die Bildung von Karbiden oder Graphitschichten sein, die beide eine Desorptionstemperatur

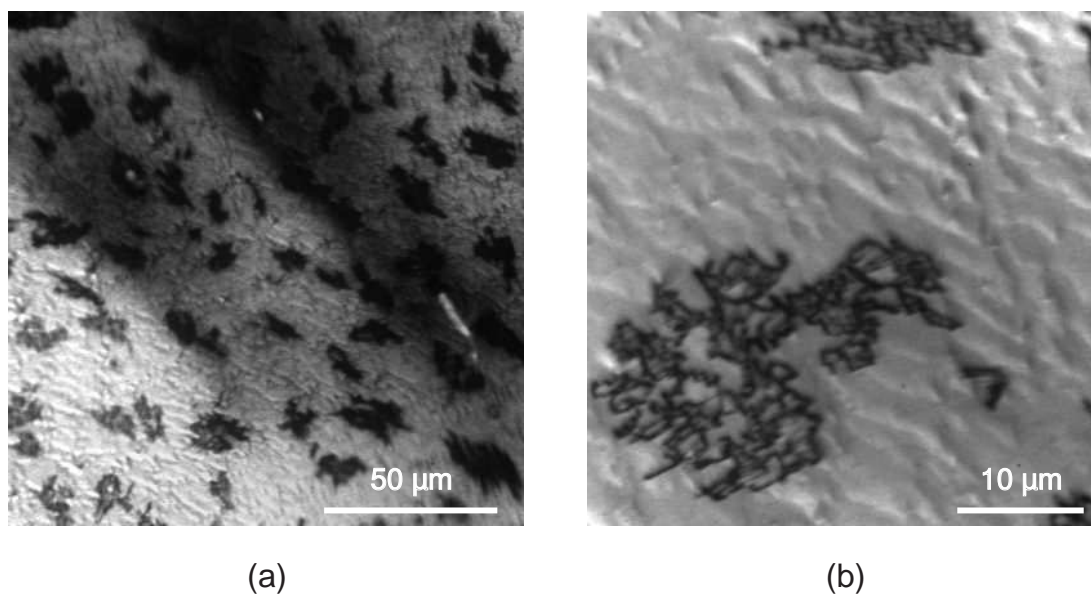


Abbildung 6.24: Strahlenschäden von NTCDA/Ag(111): Hg-PEEM-Bilder nach (a) einer Stunde Röntgenlichtexposition bei $h\nu = 330$ eV und (b) anschließendem Heizen und Sputtern.

deutlich über 3.000 K besitzen und deren Sputterquerschnitte wesentlich geringer sind als der von Silber.

Betrachtet man die Strahlenschäden von der spektroskopischen Seite aus, so ergibt sich für NEXAFS beispielhaft der in Abbildung 6.25 gezeigte Verlauf. Es handelt sich hierbei um etwa 6 ML NTCDA auf Ag(111), adsorbiert bei ungefähr 260 K. Es haben sich viele, vergleichsweise kleine dreidimensionale Inseln gebildet. Sie zeigen, wie so oft bei NTCDA/Ag(111), unterschiedlichen Kontrast innerhalb des C K-NEXAFS. Während eine Klasse von Inseln (a) bei einer Photonenenergie von 285,4 eV in p-Polarisation nahezu keinen Kontrast zur Unterlage (c) und bei 294,0 eV sehr hohe Intensität zeigt, verhält sich die andere Klasse (b) umgekehrt: hohe Intensität bei 285,4 eV, weniger bei 294,0 eV. Beiden ist gemein, dass nach einer Stunde wiederholter NEXAFS-Messungen die Intensität und der Kontrast abnehmen. So verschwindet der Kontrast beider Inselklassen zur Unterlage bei 285,4 eV fast vollständig. Bei 294,0 eV, wo anfangs beide Klassen unterschiedlichen Kontrast zeigten, sind diese nun nicht mehr unterscheidbar.

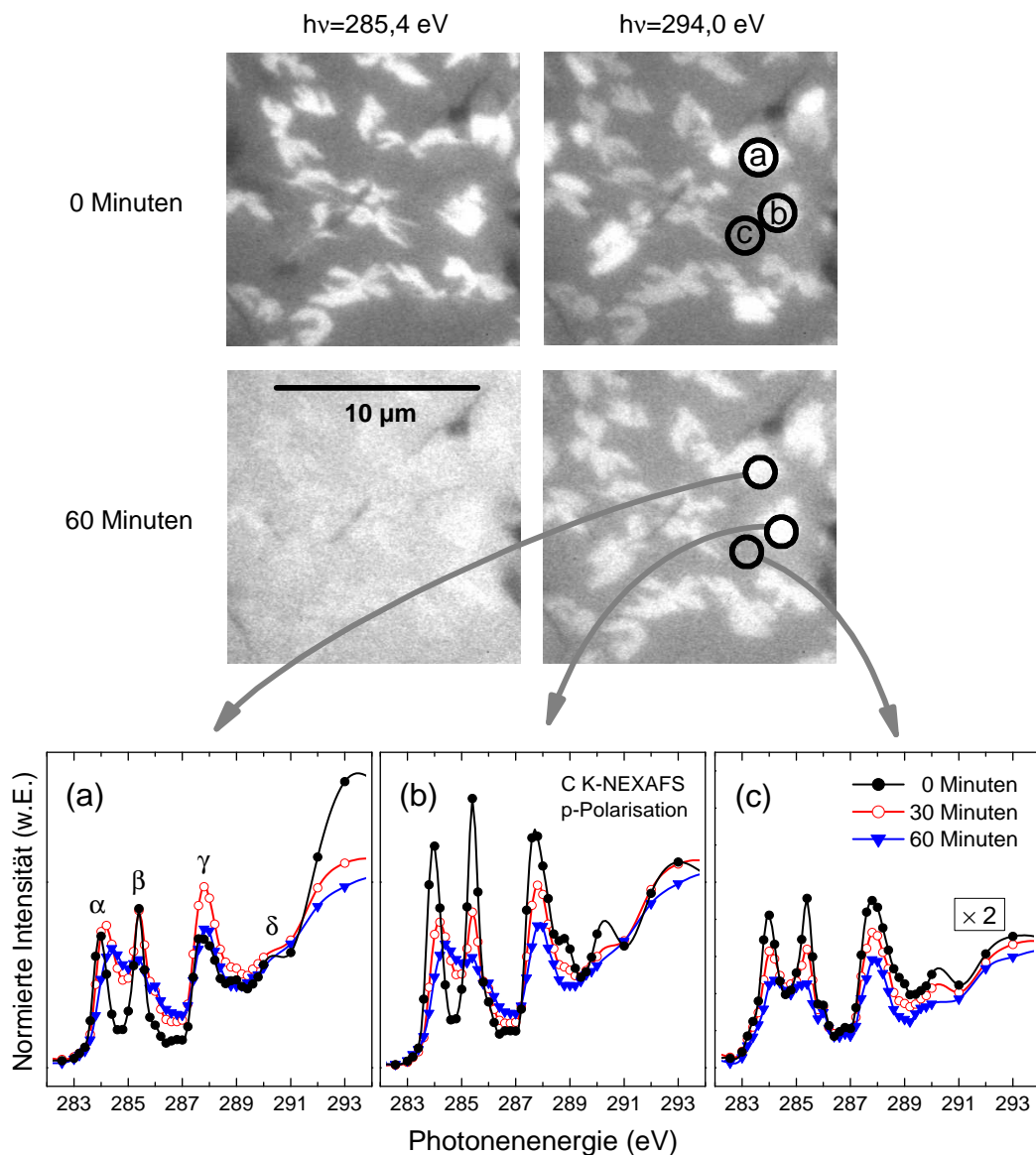


Abbildung 6.25: Veränderung des C K-NEXAFS-Spektrums von 6 ML NTCDA/Ag(111) durch Strahlenschäden (*p*-Polarisation).

Dies spiegelt sich auch in den lokalen NEXAFS-Spektren wider. Für (a) und (b) unterscheiden sich diese zu Beginn im Wesentlichen durch die Intensität der Resonanzen und vor allem durch die Resonanz δ sowie eine Schulter in der Resonanz γ . Das Spektrum (c) ähnelt, bis auf die Intensität, dem von (b).

Während nach 30 Minuten Photonenexposition bei (b) und (c) die Intensitäten aller Resonanzen deutlich abnehmen – δ verschwindet bei (b) sogar fast völlig – bleiben α und β bei (a) nahezu konstant, während γ sogar noch stärker wird. Dies ist bei allen drei Spektren verbunden mit einer energetischen Verschiebung von α zu höheren Photonenenergien hin, wobei die Trennung der Resonanzen α und β abnimmt.

Nach insgesamt einer Stunde sind alle Resonanzen nochmals schwächer geworden. Die Resonanz α hat sich nunmehr um etwa 0,5 eV verschoben und ist nun stärker als β . Die Spektren (a) und (b) sind identisch, (c) unterscheidet sich lediglich durch die geringere Intensität.

Mittels *ab initio* Rechnungen (GSCF3, „Kosugi-Kode“) ist es möglich, die einzelnen Resonanzen entsprechenden Übergängen zuzuordnen [77]. Demnach entspricht die Resonanz β im Wesentlichen Anregungen von den Ring-Kohlenstoffen in das LUMO+1. Der Naphthalin-Rumpf scheint, bis auf die abnehmende Intensität, nicht weiter geschädigt zu werden. Die Resonanzen α und γ hingegen entsprechen Übergängen, die von den Kohlenstoffatomen der Anhydrid-Gruppen ausgehen beziehungsweise von direkt an diese gebundenen Kohlenstoffatomen. Diese Übergänge gehen in das LUMO (α) beziehungsweise in das LUMO, LUMO+1 sowie LUMO+4 (γ). Dass sich diese beiden Resonanzen so stark ändern und energetisch verschieben, deutet auf eine Änderung im Bereich der Anhydrid-Gruppen hin. Änderungen durch Photonenexposition in diesem Bereich wurden auch im Fall von PTCDA/Ag(111) beobachtet [76].

Auch in den XPS-Spektren ist eine deutliche Veränderung sichtbar. Abbildung 6.26 zeigt das C 1s-XPS-Spektrum von 10 ML NTCDA/Ag(111) (adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 240 K) sowie seine zeitliche Veränderung, während die Probe 35 Minuten Photonen mit $h\nu = 330$ eV ausgesetzt war. Zu Beginn sind in dem Spektrum vier Strukturen zu erkennen, der Vergleich mit anderen Untersuchungen lässt eine Zuordnung dieser Strukturen zu [71, 76]: bei A handelt es sich im Wesentlichen um das Multilagensignal des Kohlenstoffatoms aus der Anhydrid-Gruppe, die Schulter B stammt von den entsprechenden Atomen der Monolage. Das starke Signal C rührt von den Kohlenstoffatomen des Naphthalin-Rumpfs der Multilage her, die Schulter D von den analogen Atomen der Monolage. Sowohl in A als auch in

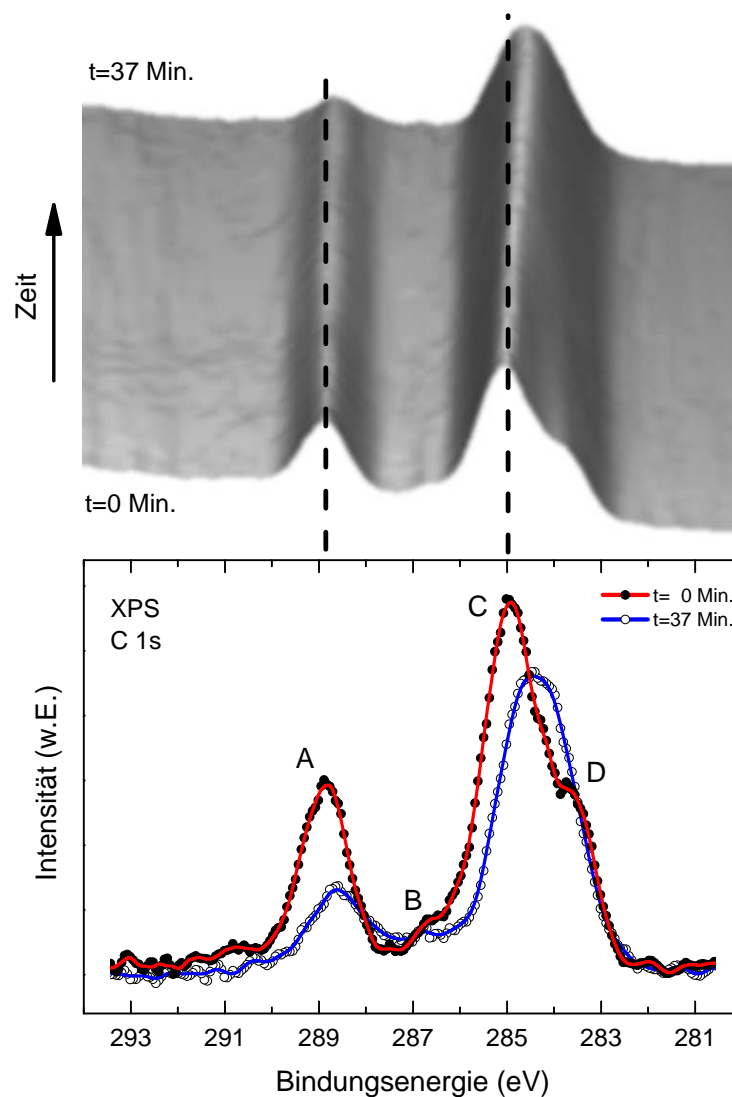


Abbildung 6.26: Veränderung des C 1s-XPS-Spektrums von 10 ML NTCDA/Ag(111) durch Strahlenschäden ($h\nu = 330$ eV).

C sind noch Satelliten-Signale der Monolage enthalten. Dieses Spektrum ist durch Abbildung der dispersiven Ebene entstanden und zeigt recht deutlich, dass sich in der selektierten Probenfläche dreidimensionale Inseln auf der Monolage befanden.

Im zeitlichen Verlauf sieht man nun, wie die Intensität der Kohlenstoffsignale insgesamt abnimmt. Besonders stark betroffen von dieser Abnahme ist A, was wieder auf eine starke Änderung im Bereich der Anhydrid-Gruppen schließen lässt. Sowohl A als auch C verschieben zu niedrigeren Bindungsenergien hin, so dass die

Schulter D im weiteren Verlauf in C aufgeht. Es sieht so aus, als ob das Signal der Monolage (B, D sowie die Anteile von A) wesentlich weniger an Intensität verliert als das der Multilage. Dies steht im Einklang mit den Intensitäten des Hg-PEEM-Bildes in Abbildung 6.23 (b). Die Veränderungen der Multilage sind wieder vergleichbar mit denen, die an PTCDA/Ag(111) beobachtet wurden [76].

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass sich die Untersuchung von NTCDA mittels X-PEEM als ausgesprochen schwierig und sehr kritisch erweist: die zum Erreichen guter Statistiken und/oder gut aufgelöster Spektren nötige Strahlungs-dosis schädigt die Moleküle bereits nachhaltig. Die Strahlendosis pro Molekül ist im X-PEEM aufgrund der höheren Flussdichte ungefähr 100 mal höher als bei integralen Methoden. Weiterhin stammt das detektierte Signal aufgrund der kleineren Untersuchungsfläche von etwa 100 mal weniger Molekülen. Um ein hinreichend gutes Signal von einem ausgewählten Bereich der Untersuchungsfläche zu erhalten, muss somit entsprechend länger gemessen werden, die Moleküle entsprechend länger der Strahlung ausgesetzt werden. Insgesamt fällt so das Problem der Strahlenschäden beim X-PEEM um einen Faktor in der Größenordnung von 10.000 größer aus als bei den integralen Methoden. Das SMART profitiert hier zwar von seiner höheren Empfindlichkeit, das Problem als solches bleibt jedoch bestehen. Das von (integralen) Spektroskopikern häufig verwendete Verfahren, nach (oder noch während) der Aufnahme eines Spektrums, die Probe unter dem Synchrotronstrahl zu verschieben, scheidet bei der Mikroskopie natürlich von vornherein aus.

6.1.6 Strahlenschäden durch Elektronen

Das für Photonen Gesagte gilt natürlich auch für Experimente, bei denen die Moleküle einem Elektronenstrahl ausgesetzt werden. Auch hier muss kritisch überprüft werden, ob und wann eine Schädigung eintritt und inwiefern sie die Experimente beeinflusst.

Die Abbildungen 6.27 sowie 6.28 zeigen die zeitliche Entwicklung dreier LEED-Reflexe von etwa 7 ML NTCDA/Ag(111), adsorbiert bei 315 K. Unter diesen Adsorptionsbedingungen haben sich wie üblich dreidimensionale Inseln auf der kom-

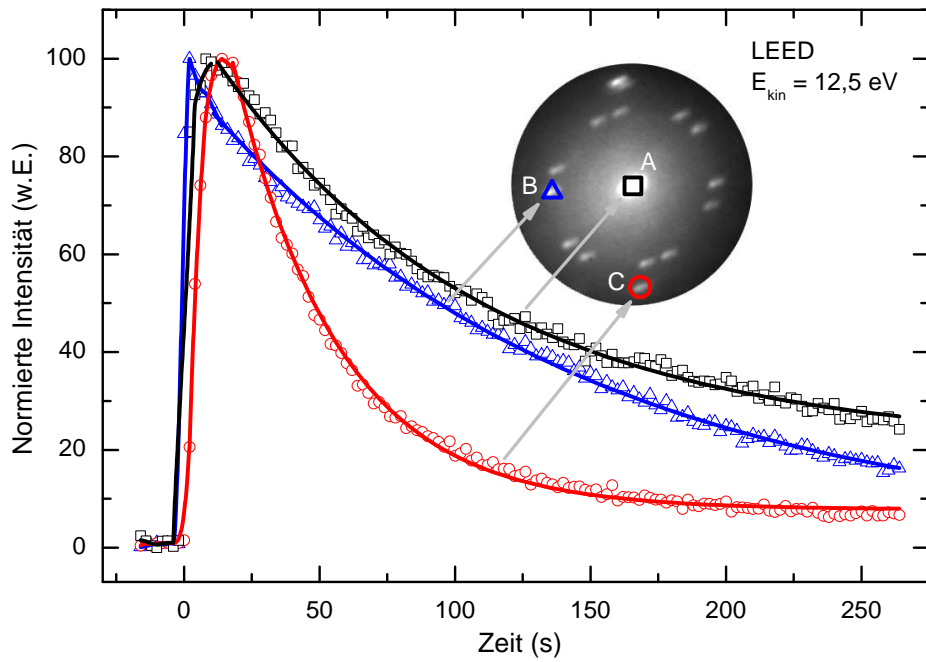


Abbildung 6.27: Zeitliche Entwicklung der Intensität dreier LEED-Reflexe von NTCDA/Ag(111) bei einer Elektronenenergie von 12,5 eV.

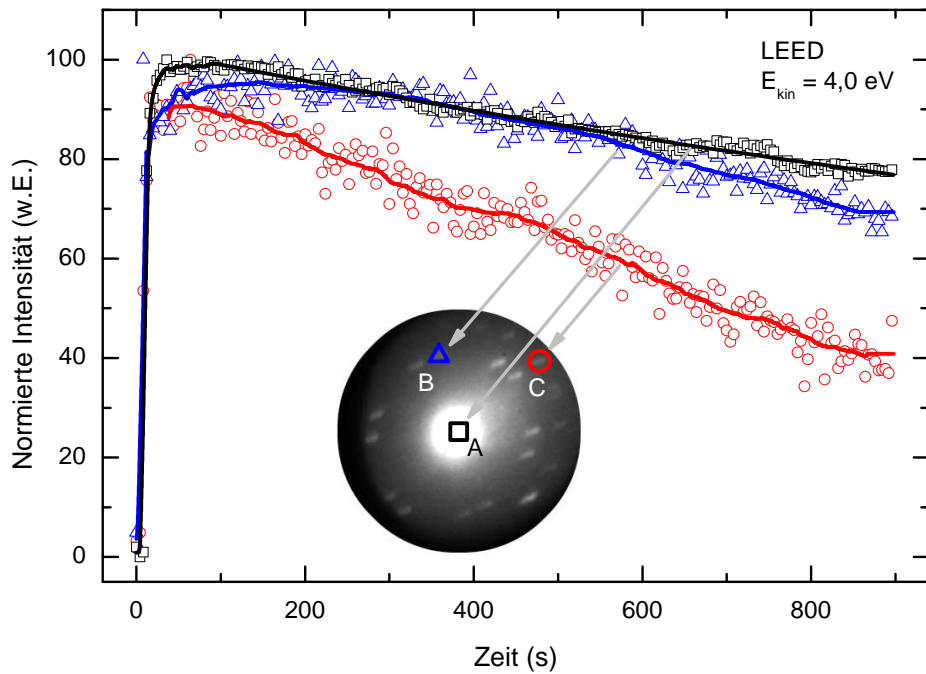


Abbildung 6.28: Zeitliche Entwicklung der Intensität dreier LEED-Reflexe von NTCDA/Ag(111) bei einer Elektronenenergie von 4,0 eV.

primierten Monolage gebildet. A entspricht dem (00)-Reflex, B einem Reflex der komprimierten Monolage und C einem Reflex von dreidimensionalen Inseln (zur Zuordnung sei auf Abschnitt 6.1.2 verwiesen). Die Intensitäten sind jeweils um den Untergrund bereinigt, der während der Messung stetig zugenommen hat.

Vor Beginn des jeweiligen Experiments ($t < 0$ s) befand sich der Elektronenstrahl auf einem bereits geschädigten Bereich der Probe, so dass (nahezu) keine LEED-Intensität vorhanden war. Bei $t = 0$ s wurde die Probe unter dem Elektronenstrahl so verschoben, dass nun ein ungeschädigter Bereich untersucht werden konnte.

Für die höhere Elektronenenergie von 12,5 eV (Abbildung 6.27) zeigt sich ein rascher Abfall aller drei Reflexintensitäten, wobei die Intensität C nochmals schneller abnimmt: nach nicht einmal einer Minute ist die Intensität auf die Hälfte gesunken, nach drei Minuten sind die Reflexe quasi nicht mehr zu detektieren. Dies ist als ein Hinweis darauf zu deuten, dass die dreidimensionalen Inseln durch den Elektronenstrahl stärker geschädigt werden als die Monolage. Dies wurde analog bereits für die Schädigung durch Photonen im vorhergehenden Abschnitt festgestellt. Die leichte zeitliche Verschiebung von B und C ist darauf zurückzuführen, dass die Messung begonnen wurde, als der Manipulator noch nicht zum vollkommenen Stillstand gekommen war und sich die Detektionsfläche noch leicht geändert hat, was sich für eine dreidimensionale Insel, die sich in den beleuchteten Bereich schiebt, deutlich bemerkbar macht, nicht jedoch für die umgebende Monolage.

Erwartungsgemäß führt die Verwendung einer niedrigeren Elektronenenergie zu einer geringeren (oder zumindest langsameren) Schädigung. Abbildung 6.28 zeigt dies recht deutlich für eine Elektronenenergie von 4,0 eV. Auch bei dieser Energie geht die Reflexintensität C der dreidimensionalen Inseln am stärksten zurück. Immerhin dauert es nun über zehn Minuten, bis die Intensität auf die Hälfte abgefallen ist.

Es stellt sich die Frage, ob der Übergang von „schädlich/schnell“ zu „weniger schädlich/langsam“ kontinuierlich oder sprunghaft verläuft, ob es also eine Art Schwelle für die Elektronenenergie gibt, unterhalb derer man die organischen Moleküle „gefahrlos“ dem Elektronenstrahl aussetzen kann. In Abbildung 6.29 ist die zeitliche Entwicklung der Intensität des (00)-Reflexes für verschiedene Elektronenenergien

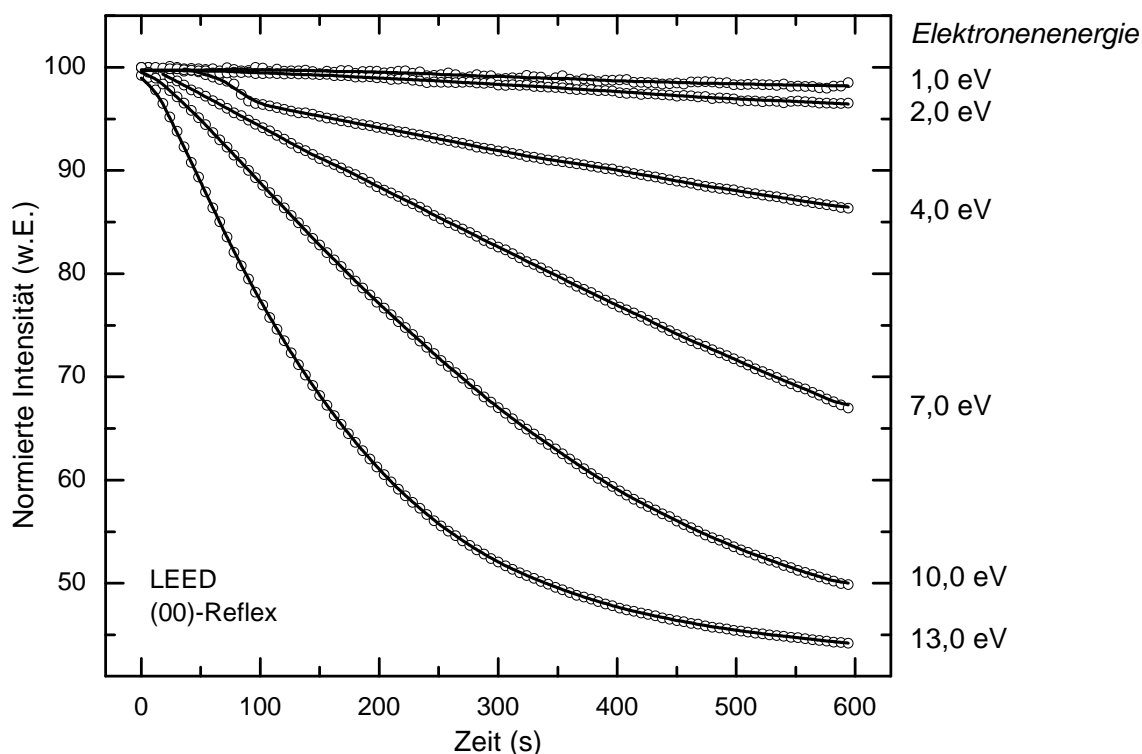


Abbildung 6.29: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Intensität des (00)-Reflexes von PTCDA/Au(111) bei unterschiedlichen Elektronenenergien.

dargestellt. Bei der hierbei untersuchten Probe handelte es sich allerdings nicht um NTCDA/Ag(111), sondern um 7 ML PTCDA/Au(111). Aufgrund der engen Verwandtschaft der beiden Moleküle kann man davon ausgehen, dass der Verlauf bei NTCDA/Ag(111) ähnlich aussehen wird – mit der Tendenz, dass NTCDA empfindlicher reagiert.

Man muss nun berücksichtigen, dass das LEED-Experiment bei höherer Elektronenenergie empfindlicher auf Schädigungen reagiert. Geht man von dem Debye-Waller-artigen Abfall der Intensität mit steigender Energie aus, so ergibt sich für kleine Zeiten in guter Näherung, dass bei identischer Schädigung die Steigung des zeitlichen Intensitätsabfalls proportional zur Energie ist. In Abbildung 6.30 ist dies für die Kurven aus Abbildung 6.29 dargestellt. Aufgetragen über der Elektronenenergie ist die negative Steigung dividiert durch die Elektronenenergie (dies entspricht ungefähr einem „Schädigungsquerschnitt“). Bei identischer Schädigung sollte sich nun ein konstanter Wert ergeben. Dies wird für 1 eV und 2 eV erfüllt. Für höhere

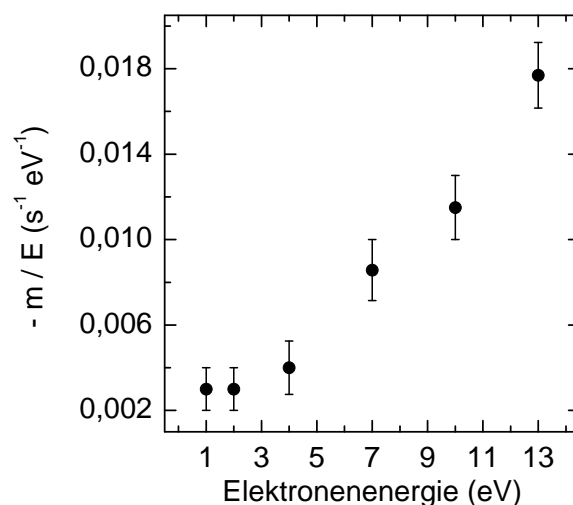


Abbildung 6.30: Darstellung der Schädigung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Aufgetragen ist die durch die Elektronenenergie geteilte Steigung der Kurven aus Abbildung 6.29 gegen die Elektronenenergie.

Elektronenenergien zeigt sich, dass eine stärkere, energieabhängige Schädigung einsetzt. Im untersuchten Elektronenenergiebereich von 4 eV bis 13 eV nimmt diese kontinuierlich zu. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen, die bezüglich der Schädigung von Biomolekülen durch niederenergetische Elektronen durchgeführt wurden [92, 93]. Dort zeigte sich unterhalb von etwa 4 eV ein konstanter, darüber bis etwa 14 eV ein linear ansteigender Schädigungsquerschnitt, der im Wesentlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen zugeschrieben wird.

Für das System NTCDA/Ag(111) sieht der zeitliche Verlauf der Schädigung durch die Elektronen sicherlich etwas anders aus – dennoch kann man aufgrund dieser Messungen davon ausgehen, dass es sich für beide Systeme im Energiebereich 4 eV – 13 eV um einen eher kontinuierlichen Übergang handelt: je höher die Elektronenenergie gewählt wird, desto schneller nimmt die Intensität mit der Zeit ab und desto schneller wird die Probe geschädigt.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass für NTCDA auch die Untersuchungen mit dem Elektronenstrahl (LEEM, LEED) als sehr kritisch anzusehen sind: ständige Kontrolle auf Strahlenschäden und möglicherweise dadurch entstandene Artefakte ist auch hier vonnöten.

6.2 NTCDA/Au(111)

Beim System NTCDA/Au(111) ist zu erwarten, dass die Bindung der organischen Moleküle zum Substrat schwächer ausfällt als bei Ag(111) – analog zum System PTCDA/Au(111).

Die Frage, inwieweit – und ob überhaupt – sich dadurch ein noch komplexeres System als beim NTCDA/Ag(111) ergibt, steht im Mittelpunkt der durchgeführten Untersuchungen. Es muss vorweggenommen werden, dass diese Experimente nur im LEEM- und X-PEEM-Modus durchgeführt wurden und Hg-PEEM-Untersuchungen, insbesondere bezüglich der Adsorption (auch bei weiteren Substrattemperaturen) sowie der Desorption, noch ausstehen.

6.2.1 Adsorption von NTCDA auf Au(111)

Die Adsorption von NTCDA auf der Au(111)-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 245 K, so wie sie im LEEM-Modus beobachtet wird, ist in Abbildung 6.31 dargestellt.

Zu Beginn ist die saubere Au(111)-Oberfläche zu erkennen, die von (dunklen) Stufenkanten durchzogen wird, die Rekonstruktion der Oberfläche ist aufgrund zu geringer Auflösung nicht sichtbar. Nach Öffnen des Verdampferverschlusses bilden sich sofort helle Inseln einer NTCDA-Monolage. Diese dehnen sich weiter aus und schließen sich zur Monolage (1 ML). Dort, wo sich die Monolage geschlossen hat, beginnt das Wachstum einer weiteren Lage, die bereits nach 1,75 ML geschlossen ist. Nach dem Ändern der Elektronenenergie auf 2,5 eV (bei 1,3 ML) erscheint diese hell, die erste Lage dunkel. Es liegt nahe, in Analogie zu dem System NTCDA/Ag(111), die erste Lage mit einer relaxierten, die zweite mit einer komprimierten Monolage zu identifizieren. Dass es sich bei der zweiten Lage um die Bilage handelt, ist – angesichts der Tatsache, dass sie bereits mit 1,75 ML vollständig geschlossen ist – unwahrscheinlich. Die, im Vergleich zu der im Experiment aus Abbildung 6.5 verwendete, etwas niedrigere Elektronenenergie von 3 eV könnte dazu führen, dass zwischen beiden Monolagen im LEEM ein Kontrast auszumachen ist, denn die

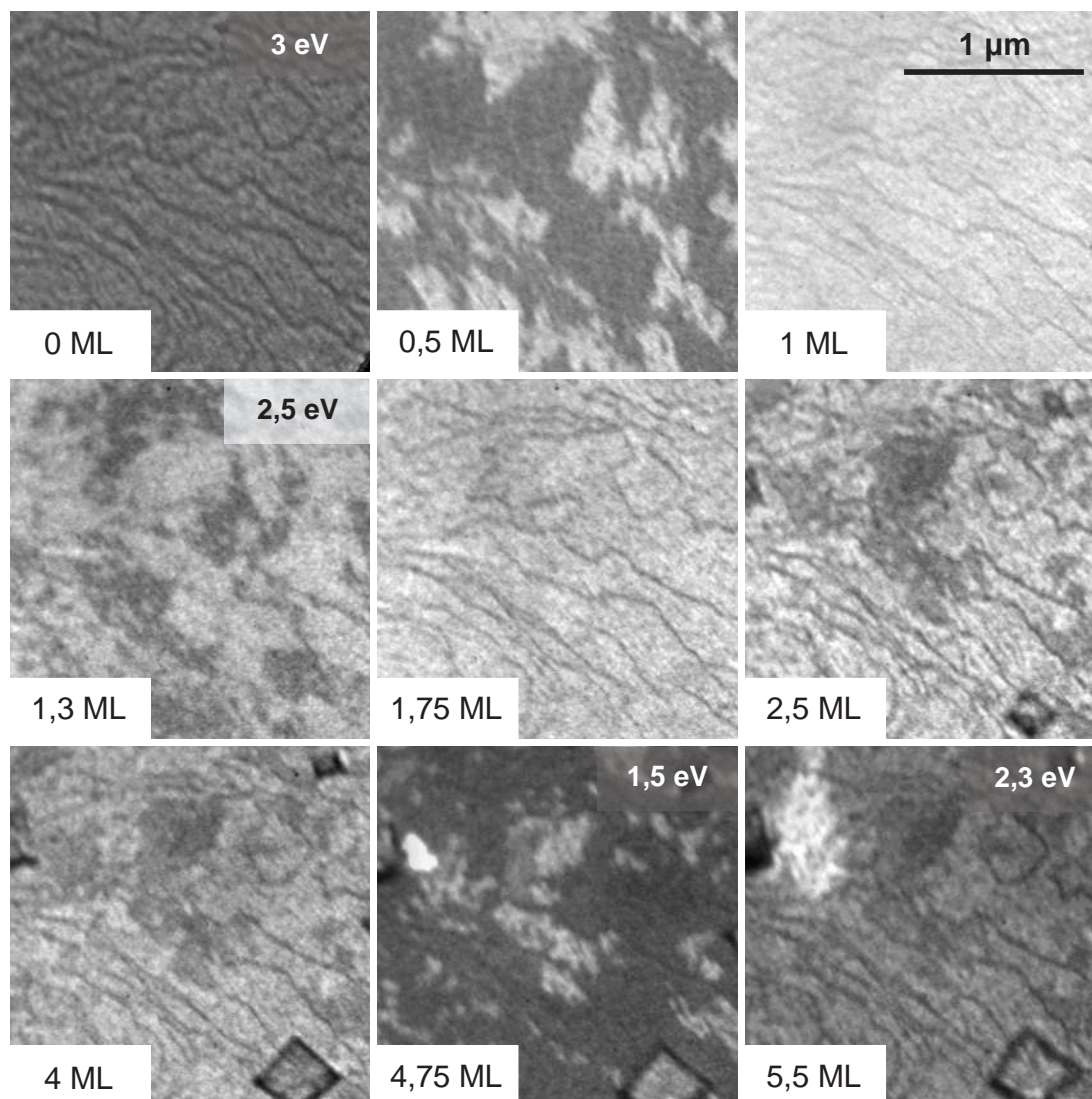


Abbildung 6.31: LEEM: Adsorption von NTCDA auf Au(111) bei einer Substrattemperatur von 245 K. Die Bilder sind bei gleicher Elektronenenergie gleich skaliert.

Abbildungen 6.6 und 6.32 zeigen doch recht deutlich, dass ein Wechsel von 3 eV auf 4 eV zu einer Kontrastinversion führt. Eine weitere Möglichkeit, die zweite Lage zu erklären, wäre ein Aufrichten der Moleküle und das Bilden einer volumenartigen Monolagen-Phase, wie sie für NTCDA auf Graphit oder MoS₂ beobachtet wurde [66]. Gegen diese Monolagen-Phase mit nicht liegenden Molekülen sprechen allerdings NEXAFS-Messungen, die an dieser Probe durchgeführt wurden und die in Abschnitt 6.2.3 vorgestellt werden.

Nachdem sich die komprimierte Monolage geschlossen hat, beginnt in den Gebieten, in denen bereits das Wachstum dieser Monolage begann, erneut das Wachstum einer weiteren, diesmal bei einer Elektronenenergie von 3 eV dunkel erscheinenden Lage. Bei dieser handelt es sich, wenn man obige Identifizierung weiterführt, um die Bilage. Gleichzeitig bilden sich rechteckige Objekte (rechts unten und oben). Im weiteren Verlauf werden diese, die Form beibehaltend, größer. Die dunkle Begrenzung, die nach außen wandert, umschließt einen Bereich, der der Intensität nach in etwa der Bilage entspricht. So wie auch diese ändern diese Bereiche beim Wechsel der Elektronenenergie auf 1,5 eV den Kontrast gegenüber der komprimierten Monolage. Das Fokussierverhalten dieser Objekte im LEEM lässt allerdings darauf schließen, dass es sich um dreidimensionale Inseln handelt. Die Flanken erscheinen im LEEM-Kontrast dunkel, da der zur Abbildung benutzte (00)-Reflex der Fassetten durch eine Blende im Gerät ausgeblendet wird. Dass solche Fassetten überhaupt auftreten, deutet darauf hin, dass diese Art der dreidimensionalen Inseln vergleichsweise hoch sein muss.

Nach 4,75 ML beginnt auf der komprimierten Monolage das Wachstum der bereits vom System NTCDA/Ag(111) her bekannten dreidimensionalen Inseln, die sich bei dieser Energie hell von der Mono- und Bilage abheben. Während die dreidimensionalen Inseln weiter wachsen, scheint die Größe der rechteckigen Objekte nicht weiter zuzunehmen, die Bilage geht sogar zurück.

Nach Schließen des Verdampferschlusses wachsen die bei 2,3 eV hell erscheinenden dreidimensionalen Inseln noch weiter, die Bilage verschwindet vollends und die rechteckigen Inseln scheinen sich nicht weiter zu verändern, auch dort nicht, wo sie an die anderen Inseln angrenzen.

6.2.2 LEEM-Untersuchungen an NTCDA auf Au(111)

Da die als Bilage identifizierte Lage nach Schließen des Verdampferschlusses rasch abgenommen hat und schließlich vollends verschwunden ist, findet sie sich leider nicht in den anschließend bei verschiedenen Elektronenenergien aufgenommenen LEEM-Bildern (Abbildung 6.32) wieder.

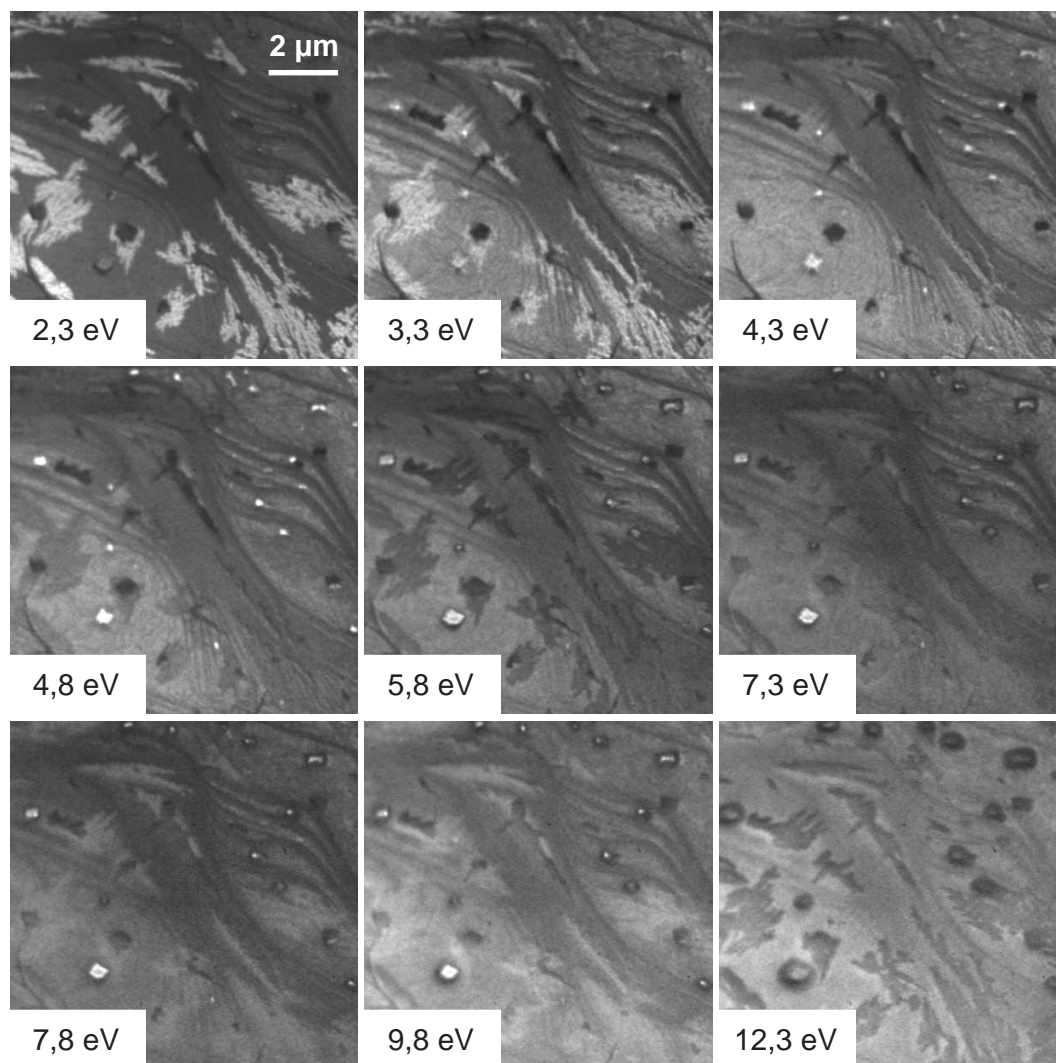


Abbildung 6.32: LEEM-Bilder von 9 ML NTCDA/Au(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 245 K, für verschiedene Elektronenenergien.

Die LEEM-Bilder von NTCDA/Au(111) in Abbildung 6.32 zeigen ein Verhalten, das ganz analog zu dem von NTCDA/Ag(111) (siehe Abbildung 6.6 auf Seite 83) ist. Bei niedrigen Elektronenenergien erscheint die bereits bekannte Art von dreidimensionalen Inseln, die nicht zuletzt wegen der niedrigeren Substrattemperatur kleiner und dafür zahlreicher ausfallen, gegenüber der Unterlage hell. Bei etwa 4,3 eV ist kein Kontrast mehr auszumachen, bei höheren Energien erscheinen die Inseln gegenüber der Unterlage dunkel. Die rechteckigen Inseln erscheinen bis etwa 3 eV genauso hell wie die Unterlage, darüber sind sie heller, um schließlich

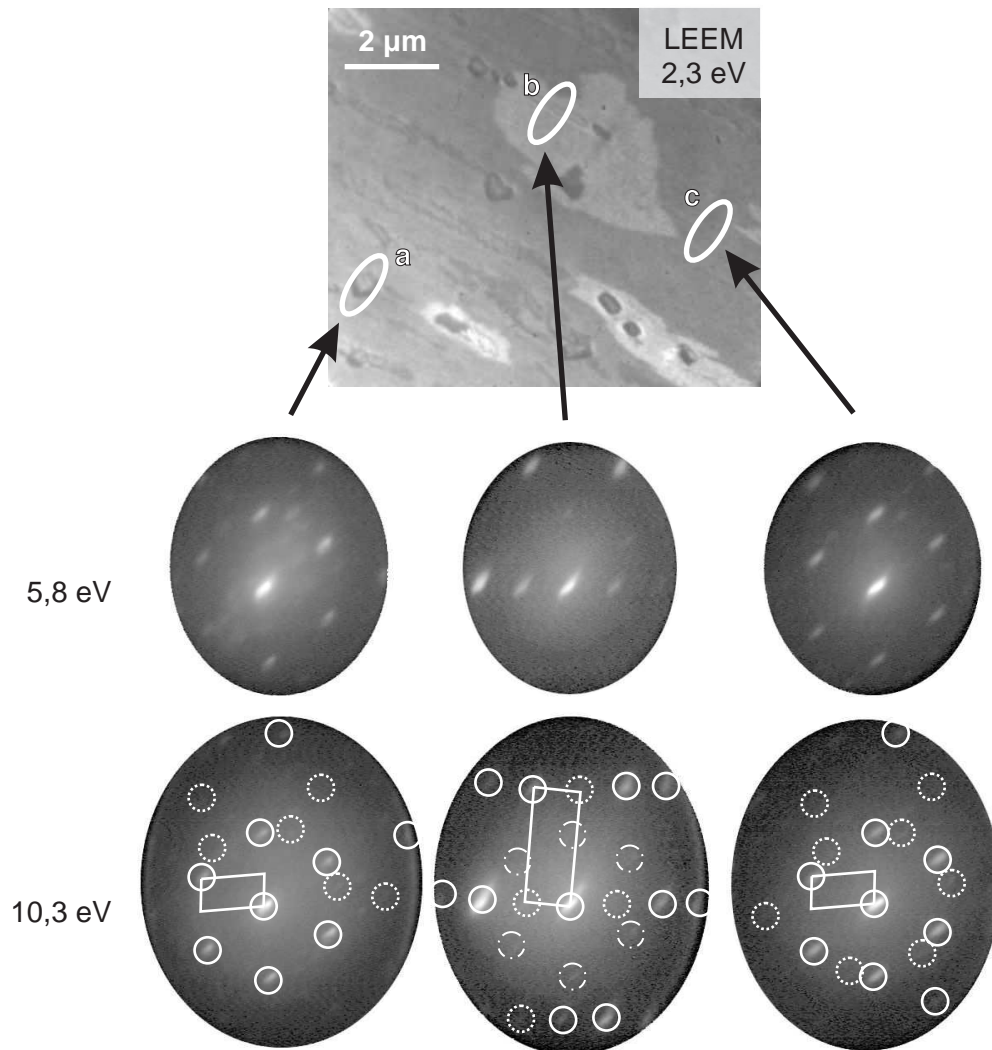


Abbildung 6.33: Flächenselektive *LEED*-Messungen an 9 ML NTCDA/Au(111) mit Elektronenenergien von 5,8 eV und 10,3 eV. Gepunktet dargestellt sind Reflexe, die bei anderen Elektronenenergien zu erkennen sind.

ab etwa 12 eV etwas dunkler zu werden. Einige der rechteckigen Inseln sind bereits bei 3 eV dunkel, was vermutlich auf eine Schädigung durch den Elektronenstrahl zurückzuführen ist.

In *Abbildung 6.33* sind die lokalen *LEED*-Bilder für drei Flächen dargestellt: Fläche (a) entspricht einer der rechteckigen Inseln mit etwas Unterlage, (b) einer dreidimensionalen Insel mit minimalem Anteil Unterlage und (c) der Unterlage allein.

Die durchgezeichneten Ringe stellen bei der entsprechenden Energie sichtbare Reflexe dar, die gepunkteten Ringe solche, die bei anderen Energien sichtbar sind.

Für die Unterlage (c) ergibt sich ein Beugungsbild, das so ähnlich für das System NTCDA/Ag(111) erhalten wurde (siehe Abbildung 6.7 auf Seite 85): deutlich zu erkennen ist die durch das Substrat bedingte sechszählige Symmetrie, allerdings sind die Reflexe, die den Spiegeldomänen entsprechen, deutlich schwächer zu erkennen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass innerhalb der untersuchten Flächen nicht alle möglichen sechs Rotations-Spiegeldomänen, sondern überwiegend nur eine bis drei Rotationsdomänen vorlagen. Auch im Fall (b) der dreidimensionalen Insel ergibt sich ein zum NTCDA/Ag(111) ähnliches Bild. Auch hier ist lediglich eine zweizählige Symmetrie zu beobachten. Die strichpunktierten Reflexe mit sechszähliger Symmetrie treten auf, da noch ein kleiner Teil der Unterlage innerhalb der beleuchteten Fläche (b) liegt.

Für die rechteckigen Inseln, von denen eine in Fläche (a) liegt, ergibt sich ein Bild, das eher dem der Unterlage als dem der dreidimensionalen Inseln gleicht. Falls es sich um eine Struktur handeln sollte, die der einer anderen Insel gleicht, so müssten entsprechende Reflexe zu sehen sein, da die rechteckige Insel gut die Hälfte der beleuchteten Fläche einnimmt. Diese werden aber nicht beobachtet. Es bleibt somit offen, ob diese rechteckigen Inseln eine andere Struktur besitzen, oder ob in diesem Experiment die beleuchtete Fläche zu viel Umgebung enthielt und die Intensität der Insel von dieser überdeckt wird. Möglich wäre auch, dass diese Art von Inseln keine ausreichende laterale Ordnung aufweist und somit kein LEED-Bild ausbildet.

Während der Messungen an der Probe erwärmte sich diese langsam, da die LN₂-Kühlung zur Vermeidung von Vibrationen abgeschaltet werden musste. Über eine gewisse Zeit hinweg konnte dies durch Verringerung der „Gegenheizung“ kompensiert, letzten Endes aber die Erwärmung nicht verhindert werden. Abbildung 6.34 zeigt, dass diese Erwärmung zur Folge hatte, dass die dreidimensionalen Inseln größer wurden. Es scheint, dass dieses Wachstum auf Kosten der rechteckigen Inseln stattfand, die deutlich kleiner und weniger wurden. Da die Bilage kurz nach Abschalten des Verdampfers bereits nicht mehr vorhanden war, scheidet sie als Materialquelle aus. Anscheinend sind die rechteckigen Inseln instabiler als die flächenhaften, größeren dreidimensionalen Inseln.

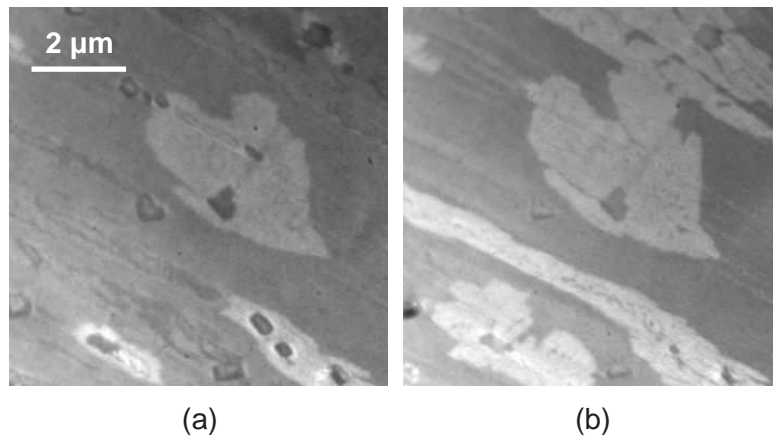


Abbildung 6.34: LEEM-Bilder von 9 ML NTCDA/Au(111) aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 4,3 eV und einer Substrattemperatur von (a) 260 K sowie (b) 275 K. Zwischen beiden Bildern liegen 60 min, die Adsorption fand bei 245 K statt.

6.2.3 NEXAFS-Untersuchungen an NTCDA/Au(111)

Die abschließend durchgeführten NEXAFS-Untersuchungen an der Probe zeigen, dass die NTCDA-Moleküle der Monolage flach auf der Au(111)-Oberfläche liegen.

Abbildung 6.35 zeigt flächenselektive C K-NEXAFS-Spektren der Probe in s- und p-Polarisation. Bei (a) handelt es sich dabei um die Unterlage (Monolage), bei (b) um eine der (nicht rechteckigen) dreidimensionalen Inseln. Noch stärker als bei den NTCDA/Ag(111)-Messungen tritt hier das Problem der Normierung der Spektren – insbesondere für die Monolage – zum Vorschein. Dazu, dass einige Spiegel des Strahlrohrs mit Kohlenstoff kontaminiert sind und die I_0 -Kurven nahezu auf Null abfallen (siehe Abschnitt 4.5), kommt nun noch erschwerend hinzu, dass Gold im Energiebereich um 290 eV wesentlich stärker Elektronen emittiert als Silber – zurückzuführen auf den hohen Wirkungsquerschnitt der Au 4f-Elektronen in diesem Bereich [10]. Dies wird in den beiden X-PEEM-Bildern in Abbildung 6.35 insofern deutlich, als die dreidimensionalen Inseln im Maximum der Resonanz weniger Intensität zeigen als das bereits durch die NTCDA-Monolage abgeschwächte Goldsignal. So gibt es im Bereich von 280 eV bis 310 eV keine Photonenenergie, bei der die Inseln heller als der Untergrund erscheinen, eine Kontrastinversion – wie bei NTCDA/Ag(111) – ist nicht zu beobachten.

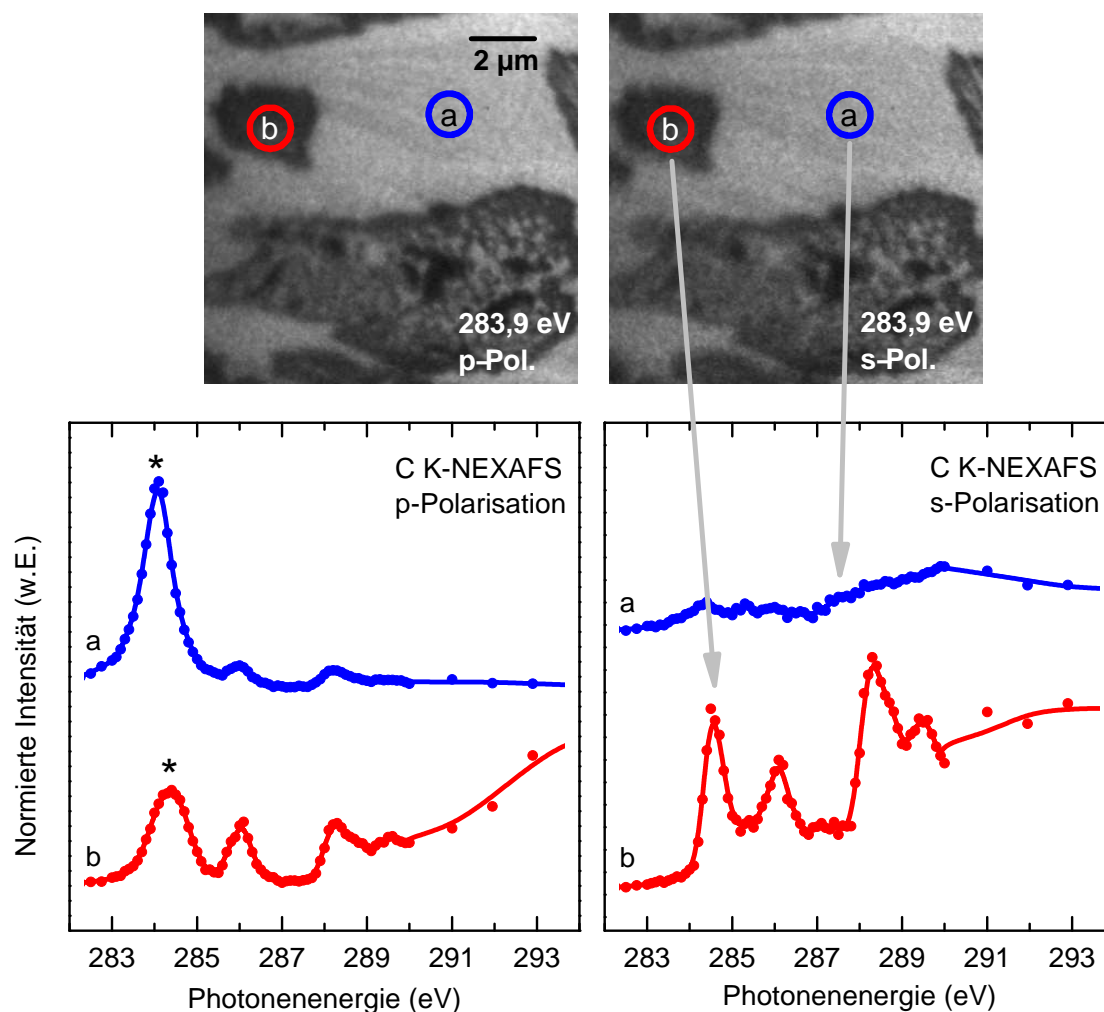


Abbildung 6.35: NEXAFS-Spektren von 9 ML NTCDA auf Au(111), adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 245 K. Die Resonanzen bei etwa 284,5 eV in p-Polarisation sind jeweils von einem Normierungsartefakt überlagert, das bei (a) zu einer Überhöhung und leichten Verschiebung der Resonanz, bei (b) zu einer Verbreiterung führt.

Für die Unterlage zeigt das Fehlen der π^* -Resonanzen bei s-Polarisation, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen. Eine durchgeführte (vorsichtige) Auswertung der Intensitäten gemäß Formel 2.11 ergibt einen mittleren Verkipfungswinkel der Moleküle gegenüber der Au(111)-Oberfläche von weniger als 30° . Für die dreidimensionale Insel (b) ergeben die sowohl in s- als auch p-Polarisation beobachtbaren π^* -Resonanzen Intensitätsverhältnisse von $q \approx 0,3$. Bezüglich der Kompatibilität dieser Intensitätsverhältnisse mit den beiden Modellen A und B aus Abbildung 6.8

beziehungsweise Modell C aus Abbildung 6.17 gilt Analoges wie für die Messungen auf der Ag(111)-Oberfläche: die beobachtete dreidimensionale Insel ließe sich sowohl mit Modell A, wie auch mit Modell C erklären. Es stehen Messungen an weiteren Inseln, insbesondere den rechteckigen, aus.

Zusammenfassend ergeben sich, wie im Fall von NTCDA/Ag(111), auch für NTCDA/Au(111) dreidimensionale Inseln aus stehend orientierten Molekülen auf einer Monolage, bestehend aus auf dem Substrat flach liegenden Molekülen. Zusätzlich ist bei diesem System eine weitere dreidimensionale Inselart zu beobachten. Ein Franck-van der Merwe-Wachstum findet im (dem SMART momentan zugänglichen) Temperaturbereich oberhalb von 240 K nicht statt.

6.3 Zusammenfassung NTCDA

Die durchgeführten Messungen ergeben für beide Substrate, Ag(111) und Au(111), ähnliche Ergebnisse. Es wird das vollständige Aufwachsen einer relaxierten Monolage beobachtet, gefolgt von einer Phasenumwandlung in die komprimierte Monolage. Diese Umwandlung wird jedoch nur bei Substrattemperaturen um oder über Raumtemperatur beobachtet. Es folgt (bei entsprechend niedriger Substrattemperatur) das Wachstum der Bilage, vorzugsweise auf der komprimierten Monolage. Desorptionsexperimente zeigen das Vorhandensein der komprimierten Monolage unter der Bilage auch für die Fälle, in denen sie während des Aufwachsens nicht beobachtet werden konnte. Dabei bleibt fraglich, ob die Phasenumwandlung dann während der Adsorption „unsichtbar“ unter und während des Wachstums der Bilage, oder erst während der Desorption vonstatten geht. Je nach Substrattemperatur schließt sich noch die Bilage, und zumindest beim Silbersubstrat kann das Wachstum einer dritten Lage beobachtet werden. Kurz danach beginnt das Wachstum großflächiger dreidimensionaler Inseln, die dritte Lage verschwindet wieder. Die Inseln zeigen im Inneren Streifenlöcher, durch die die Unterlage (die komprimierte Monolage) zu sehen ist. Die Bilage ist bei Temperaturen um und über dem Gefrierpunkt metastabil: nach dem Schließen des Verdampferschlusses ist ein weiteres Wachstum der dreidimensionalen Inseln auf Kosten der Bilage zu beobachten. Während der Adsorption auf der Au(111)-Oberfläche tritt ein zusätzlicher dreidimensionaler In-

seltyp auf, der sich durch eine rechteckige Form auszeichnet. Die Struktur dieser Inseln konnte aufgrund mangelnder Daten nicht geklärt werden. Auf der Au(111)-Oberfläche wurde keine dritte Lage beobachtet. Die Bilage ist schon während des Wachstums instabil und bildet sich zurück, wenn die flachen dreidimensionalen Inseln nukleieren.

Die Moleküle der Monolage liegen im untersuchten Temperaturbereich, ab etwa 245 K aufwärts, nahezu flach auf den Substratoberflächen. Es bilden sich, entsprechend den Substratsymmetrien, sechs Rotations-Spiegeldomänen aus. Die dreidimensionalen Inseln zeigen nicht liegende Moleküle, die genaue Orientierung konnte jedoch nicht bestimmt werden, nur ein mittlerer Verkipfungswinkel von etwa $45^\circ - 50^\circ$. Entsprechend der Unterlage, die in diesem Fall die komprimierte Monolage ist, welche sechs Rotations-Spiegeldomänen ausbildet, finden sich auch Inseln mit insgesamt 12 verschiedenen Domänen (sechs Rotations-Spiegeldomänen mit je zwei möglichen volumenartigen Überstrukturen). Jede dieser Inseln besteht dabei jedoch aus nur einer Domäne, obwohl unter den Inseln mehrere Domänen des Substrates anzunehmen sind. Zuweilen treffen zwei Inseln verschiedener Orientierung auch zusammen. Auch mit den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen lässt sich keine eindeutige Aussage darüber treffen, ob die natürliche Spaltebene der volumenartigen Phasen senkrecht oder parallel zur Substratoberfläche liegt. Die Indizien sprechen allerdings dafür, dass das System Polymorphismus zeigt und beide Möglichkeiten nebeneinander vorkommen: einige Inseln mit senkrechter (Modell B und C), andere mit paralleler Orientierung (Modell A).

Die Messungen zeigen auch, dass die NTCDA-Moleküle auf beiden Substraten eine ausgesprochen hohe Beweglichkeit besitzen. Während der Adsorption und Desorption konnte beobachtet werden, dass komplette Inseln der relaxierten Monolage über große Distanzen „wanderten“.

Es wurde deutlich, dass die Messungen mit Synchrotronstrahlung und Elektronen mit sehr großer Vorsicht durchzuführen sind, da sehr schnell Strahlenschäden auftreten. Dabei sind die Monolagen, aufgrund der Ankopplung an das Substrat, weniger stark betroffen als die höheren Lagen und Inseln.

7

Ausblick

Die in dieser Arbeit mit dem noch nicht voll funktionsfähigen und optimal justierten **SMART** durchgeführten Messungen lassen bereits erahnen, welche weiteren Möglichkeiten in naher Zukunft dem Experimentator zur Verfügung stehen werden.

Für alle Systeme stehen noch weitergehende Elektronenstrahl-Experimente aus. Sowohl **LEEM**- als auch flächenselektive **LEED**-Messungen können weitere Einblicke in das Wachstum und die entstehenden Strukturen geben. Auch erscheinen **LEED-I-V**-Messungen an den organischen Filmen als vielversprechend, wie erste Untersuchungen mit einem „konventionellen“ **LEED-I-V**-Gerät gezeigt haben [73]. Einen tieferen Einblick in die Verteilung einzelner Domänen auf der Oberfläche wird sicherlich die Dunkelfeldmikroskopie ergeben. Besonders interessant könnte hierbei die direkte Beobachtung des Wachstums einzelner ausgewählter Domänen und Strukturen sein.

Die zu erwartende Auflösung deutlich unter 10 nm wird gerade auch den organischen Filmen auf der $22 \times \sqrt{3}$ -rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugute kommen. Die sich abwechselnden fcc- und hcp-Domänen im Abstand von etwa 6,2 nm werden im **LEEM**-Modus, wenn überhaupt, nur gerade eben so aufgelöst werden können, die zusätzliche Überstruktur mit der Periodenlänge von etwa 25 nm wird aber sehr wohl beobachtet werden können.

Was die Experimente mit Synchrotronstrahlung angeht, so wird der Umzug des **SMART** an ein bei BESSY II eigens für Mikroskopie ausgelegtes Strahlrohr den Untersuchungen zugute kommen. Der Einfluss der Strahlenschäden wird noch genauer untersucht und Maßnahmen müssen getroffen werden, diese zu minimieren, ohne gleichzeitig zu viel Intensität zu verlieren. Ein möglicher konstruktiver Ansatz hierzu kann ein schneller Verschluss im Strahlrohr sein, möglichst kurz vor der Probe, der nur während der eigentlichen Aufnahme der **X-PEEM**-Bilder geöffnet ist und der somit die Strahlenbelastung beispielsweise während der Monochromatorfahrt und der Datenverarbeitung vermeidet. Damit würden dann auch **NEXAFS**-Spektren mit höherer Auflösung (sowohl Orts- als auch Energieauflösung) möglich sein.

Insbesondere für die beiden Systeme mit der Au(111)-Oberfläche stehen noch **Hg-PEEM**-Experimente zur Adsorption und Desorption aus, um genauer zu verstehen, wie sich die geringere Bindung an das Substrat, die Substrattemperatur und nicht zuletzt die Oberflächenrekonstruktion auf das Wachstum auswirken.

Für die beiden **NTCDA**-Systeme steht eine genauere Bestimmung der Struktur der Multilagen sowie der dreidimensionalen Inseln aus. Mit den durchgeführten Messungen war es leider nicht möglich, diese Frage endgültig zu klären. Weitere **NEXAFS**- und **LEED**-Messungen (speziell mit der Auflösung eines **SPALEED**, wie sie das **SMART** erreichen wird), durchgeführt an der jeweils gleichen Domäne, werden hier sicherlich eine Lösung bringen. Mittels weiterer kombinierter hochaufgelöster und flächenselektiver **NEXAFS**- und **LEED**-Messungen wird es auch möglich werden, das Innere der dreidimensionalen Inseln genauer zu charakterisieren. Die Frage, ob es sich dabei um die komprimierte Monolage oder eine weitere, neue Phase handelt, wird damit gesichert werden können.

Auch der Temperaturbereich des inversen Schmelzens des **NTCDA/Ag(111)**-Systems [50, 76] wird dem **SMART** zugänglich sein. Speziell bei diesem hochinteressanten Übergang zur Unordnung bei tieferen Temperaturen werden mikroskopische Experimente, sowohl mit dem Elektronenstrahl als auch mit Synchrotronstrahlung, zu einem besseren Verständnis beitragen.

Wie eingangs erwähnt, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen allesamt während der Aufbau- und Charakterisierungsphase des SMART durchgeführt worden. Trotz dieser Randbedingungen konnten bereits viele Fragestellungen angegangen und beantwortet werden. Bereits diese Pilotexperimente zeigen, welches Potenzial in diesem außergewöhnlichen Gerät steckt. Das SMART wird sicherlich noch weitere bemerkenswerte Bilder (und Resultate) liefern und damit das Verständnis für Wachstum, Struktur und elektronische Eigenschaften (nicht nur) organischer Halbleiter erweitern.

A

Verwendete Abkürzungen

AEY	Auger Electron Yield
AFM	Rasterkraftmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlungsanalyse
Hg-PEEM	Photoelektronenemissionsmikroskop mit Quecksilberdampf lampen-UV-Beleuchtung
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HREELS	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LEED-I-V	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Energieabhängigkeit der Intensitäten
LEEM	Mikroskop für niederenergetische Elektronenbeugung
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MEM	Spiegelektronenmikroskopie
NEXAFS	Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie
NTCDA	1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid

PED	Photoelektronenbeugung
PEEM	Photoelektronenemissionsmikroskop
PES	Photoelektronenspektroskopie
PEY	Partial Electron Yield
PISAM	Photoneninduziertes Rasteraugerelektronenmikroskop
PTCDA	3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid
SAM	Rasteraugerelektronenmikroskop
SEM	Sekundärelektronenmikroskop
SMART	SpektoMikroskop mit Aberrationskorrektur für viele Relevante Techniken
SPALEED	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Reflexprofile
SPELEEM	Spektroskopisches LEEM
SPEM	Rasterphotoelektronenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskop
STXM	Transmissionsrasterröntgenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEY	Total Electron Yield
TPD	Thermisch programmierte Desorption
UPS	UV-Photoelektronenspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
X-PEEM	Röntgen-Photoelektronenemissionsmikroskop
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
XSW	Absorptionsspektroskopie in stehenden Röntgenfeldern

B

Refokussierspiegelhalterung

Da der Refokussierspiegel streifend in einem Winkel von 2° beleuchtet wird, gestaltet sich eine Verstellung um die Längsachse als schwierig, wenn dabei die Rotationsachse durch die Spiegeloberfläche verlaufen soll – dies ist jedoch die Voraussetzung dafür, dass eine Justierung des Spiegels möglich ist, ohne dass sich dadurch die Strahlposition auf der Probe ändert.

Da die beiden anderen Rotationen außerhalb des Vakuums realisiert wurden und entsprechend zwei Wellbälge zum Einsatz kommen, musste die Rotation um die Längsachse *in* das Vakuum verlagert werden. Durch eine entsprechende Gestängemimik mit Kreuzfedergelenken wurden die Anforderungen an die Halterung erfüllt. Zwei parallele Platten sorgen dabei für die nötige Führung der Stangen, an denen die eigentliche Spiegelaufnahme aufgehängt ist.

Um den Spiegelstrom messen zu können, ist die Aufnahme über Saphir- und Keramikscheiben gegenüber der Verstellmimik elektrisch isoliert. Ein Koaxkabel dient zur Kontaktierung.

Oberhalb der Spiegeloberfläche wurde ein Gitter montiert, das, durch Anlegen einer geeigneten Spannung, am Spiegel ausgelöste Elektronen „absaugen“ kann, so dass diese nicht in den Probenraum gelangen können.

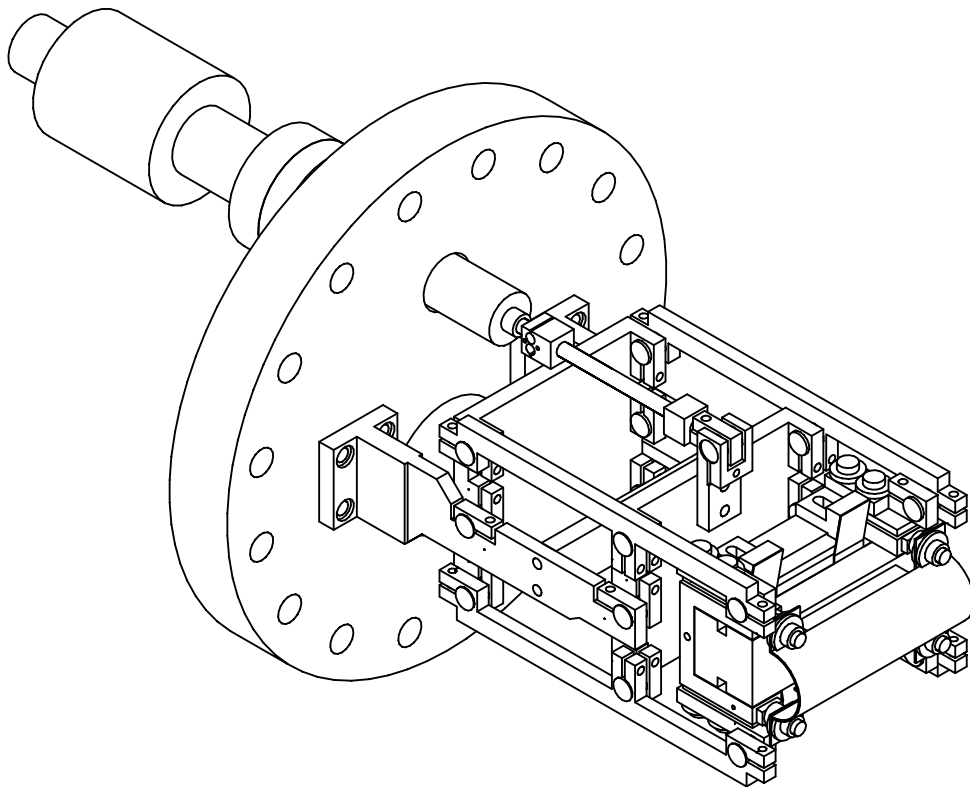


Abbildung B.1: CAD-Modell der Refokussierspiegelhalterung.

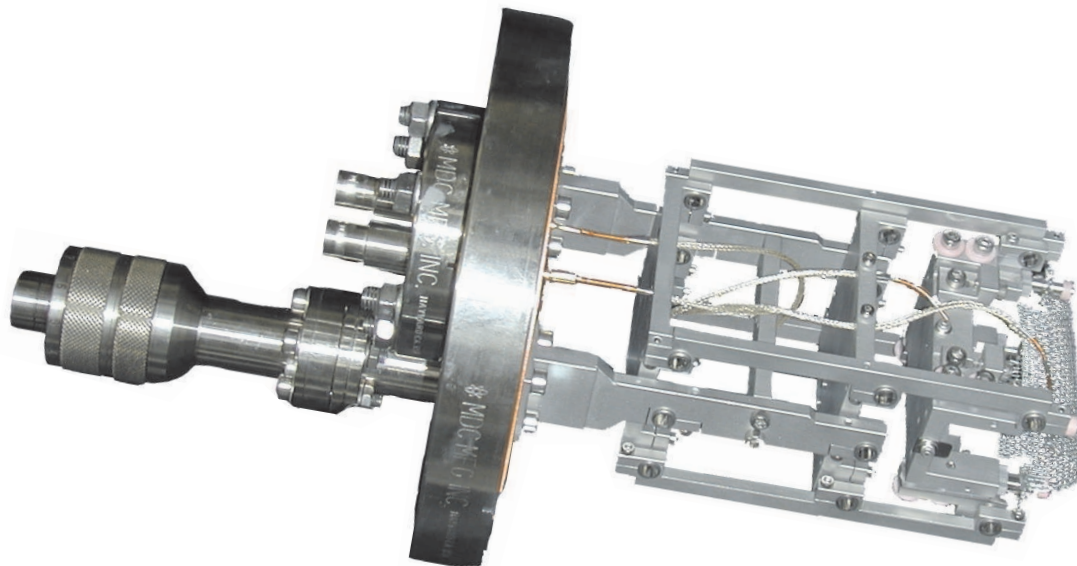


Abbildung B.2: Refokussierspiegelhalterung.

C

Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Forrest: *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chem. Rev., **97** (6), 1793 (1997). 2
- [2] G. Witte und C. Wöll: *Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics*. J. Mater. Res., **19** (7), 1889 (2004). 2
- [3] F. Schreiber: *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*. Phys. Status Solidi A-Appl. Res., **201** (6), 1037 (2004). 2, 33
- [4] B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis (Herausgeber): *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*. John Wiley and Sons Ltd. (1978). 5
- [5] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. Advanced Texts in Physics, Springer, 3. Aufl. (2003). 5
- [6] D. Briggs und M. P. Seah (Herausgeber): *Practical Surface Analysis*. Bd. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd., 2. Aufl. (1990). 5
- [7] H. Hertz: *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Physik (III), **31**, 983 (1887). 5
- [8] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Physik (IV), **17**, 132 (1905). 5

- [9] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma und D. R. Penn: *Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electr. Spectr., **99**, 1 (1999). 7
- [10] A. C. Thomson und D. Vaughan (Herausgeber): *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2. Aufl. (2001). 7, 127
- [11] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences 25, Springer (1992). 8
- [12] G. Herzberg: *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Bd. III von *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Krieger Publishing Company, Malabar (1991). 11
- [13] J. Stöhr und D. A. Outka: *Determination of Molecular Orientations on Surfaces from the Angular-Dependence of near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectra*. Phys. Rev. B, **36** (15), 7891 (1987). 12
- [14] J. Taborski: *NEXAFS-Untersuchungen an organischen Adsorbaten auf verschiedenen (111)-Oberflächen*. Dissertation, Universität Stuttgart (1994). 12
- [15] M. A. van Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan: *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer Series in Surface Sciences 6, Springer (1986). 15
- [16] G. Ertl und J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, Weinheim, 2. Aufl. (1985). 15
- [17] D. J. O'Connor, B. A. Sexton und R. S. C. Smart (Herausgeber): *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Springer Series in Surface Sciences 23, Springer (1992). 15
- [18] H. Sakama und A. Kawazu: *Recent Progress in Low-Energy-Electron Diffraction - Theory and Application to Semiconductor Surfaces*. Mater. Sci. Eng. R-Rep., **14** (6), 255 (1995). 15
- [19] C. Davisson und L. H. Germer: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev., **30** (6), 705 (1927). 15
- [20] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 2. Aufl. (1994). 16

- [21] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti und M. Kiskinova: *Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science*. Progr. Surface Sci., **70** (4-8), 187 (2002). 18
- [22] F. Barbo, M. Bertolo, A. Bianco, G. Cauzero, S. Fontana, T. K. Johal, S. L. Rosa, G. Margaritondo und K. Kaznatcheyev: *Spectromicroscopy beamline at ELETTRA: Performances achieved at the end of commissioning*. Rev. Sci. Instrum., **71** (1), 5 (2000). 19
- [23] M. R. Weiss, V. Wüstenhagen, R. Fink und E. Umbach: *PISAM: A photon-induced scanning Auger microscope*. J. Electr. Spectr., **84** (1-3), 9 (1997). 19
- [24] M. Kiskinova: *Spectromicroscopy studies with high spatial resolution*. Surf. Rev. Lett., **7** (4), 447 (2000). 20
- [25] H. Ade, A. P. Smith, H. Zhang, G. R. Zhuang, J. Kirz, E. Rightor und A. Hitchcock: *X-ray spectromicroscopy of polymers and tribological surfaces at beamline X1A at the NSLS*. J. Electr. Spectr., **84** (1-3), 53 (1997). 20
- [26] G. D. Stasio, B. Gilbert, B. H. Frazer, K. H. Neelson, P. G. Conrad, V. Livi, M. Labrenz und J. F. Banfield: *The multidisciplinary of spectromicroscopy: from geomicrobiology to archaeology*. J. Electr. Spectr., **114**, 997 (2001). 21
- [27] J. Stöhr und S. Anders: *X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces*. IBM J. Res. Dev., **44** (4), 535 (2000). 21
- [28] B. H. Frazer, M. Girasole, L. M. Wiese, T. Franz und G. D. Stasio: *Spectromicroscope for the photoelectron imaging of nanostructures with X-rays (SPHINX): performance in biology, medicine and geology*. Ultramicroscopy, **99** (2-3), 87 (2004). 21
- [29] T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp und E. Bauer: *SPELEEM: Combining LEEM and spectroscopic imaging*. Surf. Rev. Lett., **5** (6), 1287 (1998). 23
- [30] O. Scherzer: *Über einige Fehler von Elektronenlinsen*. Zeitschrift für Physik, **101**, 593 (1936). 24

- [31] W. Wan, J. Feng, H. A. Padmore und D. S. Robin: *Simulation of a mirror corrector for PEEM3*. Nucl. Instr. Meth A, **519** (1-2), 222 (2004). 24
- [32] L. H. Veneklasen: *The Continuing Development of Low-Energy Electron-Microscopy for Characterizing Surfaces*. Rev. Sci. Instrum., **63** (12), 5513 (1992). 25
- [33] E. Bauer: *Low-Energy-Electron Microscopy*. Rep. Prog. Phys., **57** (9), 895 (1994). 25
- [34] W. F. Chung und M. S. Altman: *Step contrast in low energy electron microscopy*. Ultramicroscopy, **74** (4), 237 (1998). 25
- [35] E. Bauer: *LEEM basics*. Surf. Rev. Lett., **5** (6), 1275 (1998). 25
- [36] W. Telieps, M. Mundschau und E. Bauer: *Dark Field Imaging with LEEM*. Optik, **77** (2), 93 (1987). 26
- [37] R. M. Tromp, M. Mankos, M. C. Reuter, A. W. Ellis und M. Copel: *A new Low Energy Electron Microscope*. Surf. Rev. Lett., **5** (6), 1189 (1998). 26
- [38] H. Rose und D. Preikszas: *Outline of a Versatile Corrected Leem*. Optik, **92** (1), 31 (1992). 26
- [39] D. Preikszas: *Korrektur des Farb- und Öffnungsfehlers eines Niederspannungs-Elektronenmikroskops mit Hilfe eines Elektronenspiegels*. Dissertation, TU Darmstadt (1995). 26, 28
- [40] R. Fink, M. R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H. J. Freund, A. M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer und G. Benner: *SMART: A planned ultrahigh-resolution spectromicroscope for BESSY II*. J. Electr. Spectr., **84** (1-3), 231 (1997). 26
- [41] T. Schmidt, U. Groh, R. Fink und E. Umbach: *XPEEM with energy-filtering: Advantages and first results from the SMART project*. Surf. Rev. Lett., **9** (1), 223 (2002). 26, 28, 29
- [42] P. Hartel: *Aufbau und Erprobung eines Spiegelkorrektors für Niederspannungs-Elektronenmikroskope*. Dissertation, TU Darmstadt (2001). 28

- [43] S. Lanio, H. Rose und D. Krahl: *Test and improved design of a corrected imaging magnetic energy filter*. *Optik*, **73** (2), 56 (1986). 29
- [44] H. Rose und D. Krahl: *Electron Optics of Imaging Energy Filters*. Bd. 71 (Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy) von *Springer Series in Optical Sciences*, Seiten 43–149, Springer-Verlag (1995). 29
- [45] M. Möbus, N. Karl und T. Kobayashi: *Structure of Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride Thin-Films on Alkali-Halide Crystal Substrates*. *J. Cryst. Growth*, **116** (3-4), 495 (1992). 32
- [46] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal und F. F. So: *Ultrahigh-Vacuum Quasiepitaxial Growth of Model Van-Der-Waals Thin-Films .2. Experiment*. *Phys. Rev. B*, **49** (16), 11309 (1994). 32
- [47] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, M. Stöhr, M. Gabriel und R. Möller: *Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces*. *Org. Electron.*, **5** (1-3), 35 (2004). 32, 33
- [48] E. Umbach, M. Sokolowski und R. Fink: *Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates*. *Appl. Physics A*, **63** (6), 565 (1996). 32
- [49] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt und W. D. Schneider: *Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)*. *Surf. Sci.*, **405** (1), 1 (1998). 32, 33
- [50] L. Kilian: *Adsorption, Struktur und Morphologie hochgeordneter Adsorbatschichten*. Dissertation, Universität Würzburg (2002). 32, 34, 35, 36, 53, 61, 67, 77, 84, 132
- [51] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer und F. S. Tautz: *Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy*. *New J. Phys.*, **6** (2004). 32, 34
- [52] B. Krause, A. C. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies: *Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111)*. *Phys. Rev. B*, **66**, 235404 (2002). 33, 55

- [53] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske und E. Umbach: *Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag(111)*. Chem. Phys. Lett., **371** (5-6), 548 (2003). 33, 55
- [54] B. Krause, A. C. Dürr, K. A. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies: *On the coexistence of different polymorphs in organic epitaxy: alpha and beta phase of PTCDA on Ag(111)*. Appl. Surf. Sci., **175**, 332 (2001). 33
- [55] J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann und E. Umbach: *NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules*. J. Electr. Spectr., **75**, 129 (1995). 33, 60, 61
- [56] A. Schöll, Y. Zou, D. Hübner, S. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Vibronic fine structure in high-resolution x-ray absorption spectra of condensed organic molecules*. J. Chem. Phys. (in Vorbereitung). 33, 60, 61
- [57] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm: *Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface - Atomic-Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface-Defects*. Phys. Rev. B, **42** (15), 9307 (1990). 33
- [58] P. Fenter, P. E. Burrows, P. Eisenberger und S. R. Forrest: *Layer-by-Layer Quasi-Epitaxial Growth of a Crystalline Organic Thin-Film*. J. Cryst. Growth, **152** (1-2), 65 (1995). 33
- [59] T. Schmidt, H. Marchetto, U. Groh, R. Fink und E. Umbach. *In Vorbereitung*. 33, 64
- [60] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger und S. R. Forrest: *In situ studies of morphology, strain, and growth modes of a molecular organic thin film*. Phys. Rev. B, **56** (6), 3046 (1997). 33, 64
- [61] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub und K. Leo: *Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study*. Phys. Rev. B, **55** (12), 7972 (1997). 33

- [62] L. Kilian, E. Umbach und M. Sokolowski: *A refined structural analysis of the PTCDA monolayer on the reconstructed Au(111) surface - "Rigid or distorted carpet?"*. Surf. Sci., **600**, 2633 (2006). 33
- [63] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz und K. Leo: *Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au(100) single crystals*. Org. Electron., **2**, 121 (2001). 34, 67
- [64] I. Chizhov, A. Kahn und G. Scoles: *Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study*. J. Cryst. Growth, **208** (1-4), 449 (2000). 34
- [65] A. Schöll. Universität Würzburg. *Persönliche Mitteilung*. 34, 71
- [66] R. Strohmaier, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf und W. Eisenmenger: *STM investigations of NTCDA on weakly interacting substrates*. Surf. Sci., **351** (1-3), 292 (1996). 35, 36, 86, 122
- [67] L. Born und G. Heywang: *Crystal-Structure of 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Dianhydride (Ntda)*. Z. Kristall., **190** (1-2), 147 (1990). 35, 86, 98
- [68] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink und E. Umbach: *Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study*. Surf. Sci., **414** (3), 423 (1998). 35, 36, 74, 77, 84, 106
- [69] D. Gador: *Organische Dünnschichten auf Einkristalloberflächen: Wachstumsverhalten und elektronische Struktur an Grenzflächen*. Dissertation, Universität Würzburg (1999). 36, 106, 107
- [70] H.-U. Stahl: *STM-Untersuchungen zur Adsorbatstruktur von NTCDA/Ag(111) und zu den elektrischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten*. Dissertation, Universität Würzburg (1998). 36, 77
- [71] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *High-resolution photoemission study of different NTCDA monolayers on Ag(111): Bonding and screening influences on the line shapes*. J. Phys. Chem. B, **108** (38), 14741 (2004). 36, 114

- [72] J. Stanzel, W. Weigand, L. Kilian, H. Meyerheim, C. Kumpf und E. Umbach: *Chemisorption of NTCDA on Ag(111): a NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects*. Surf. Sci., **571** (1-3), L311 (2004). 36
- [73] M. Scheuermann: *LEED-IV Untersuchungen von NTCDA auf Ag(111)*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2004). 36, 131
- [74] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink und E. Umbach: *Characterization of high-quality NTCDA films on metal substrates*. J. Electr. Spectr., **96** (1-3), 11 (1998). 36
- [75] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink und E. Umbach: *“Manipulation” of molecular orientation in ultrathin organic films: NTCDA on Ag(111)*. Europhys. Lett., **41** (2), 231 (1998). 36, 88, 91, 92
- [76] A. Schöll: *High-resolution investigation of the electronic structure of organic thin films*. Dissertation, Universität Würzburg (2003). 36, 88, 91, 114, 116, 132
- [77] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Electron-vibron coupling in high-resolution X-ray absorption spectra of organic materials: NTCDA on Ag(111)*. Phys. Rev. Lett., **93** (14) (2004). 36, 88, 92, 98, 114
- [78] D. Hübner, L. Kilian, A. Schöll, R. Fink und E. Umbach. *In Vorbereitung*. 36
- [79] H. Petersen, C. Jung, C. Hellwig, W. Peatman und W. Gudat: *Review of plane grating focusing for Soft-X-Ray Monochromators*. Rev. Sci. Instrum., **66** (1), 1 (1995). 38
- [80] C. Jung, J. Bahrtdt, U. Flechsig und M. Weiß: *Optimization of a spectromicroscopy beamline at BESSY II*. Bd. 3150 (Gratings and Grating Monochromators for Synchrotron Radiation) von *SPIE Proceedings*, Seiten 148–157, The International Society for Optical Engineering (1997). 38
- [81] R. Wichtendahl: *Instrumentierung für BESSY II und Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption von CO, NO, H₂O von (100)-Einkristalloberflächen der Metalloxide NiO und MgO*. Dissertation, FU Berlin (1999). 38

- [82] Elmitec Elektronenmikroskopie GmbH: <http://www.elmitec.de>. Clausthal-Zellerfeld. 43
- [83] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (1992). 46
- [84] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy*. J. Electr. Spectr., **129** (1), 1 (2003). 46
- [85] H. Marchetto: *High-resolution spectro-microscopic investigations of organic thin film growth*. Dissertation, FU Berlin (2006). 50
- [86] J. Hölzl und F. Schulte: *Work Function of Metals*. Bd. 85 (Solid Surface Physics) von *Springer Tracts in Modern Physics*, Seiten 1–150, Springer-Verlag (1979). 50, 61, 74
- [87] R. Smoluchowski: *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*. Phys. Rev., **60** (9), 661 (1941). 52, 74
- [88] Y. Zou: *Electronic properties of organic molecular thin films in condensed- and interfacial states with metal substrates*. Dissertation, Universität Würzburg (2003). 53, 57, 58
- [89] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou und E. Umbach: *Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers*. Phys. Rev. B, **60** (4), 2818 (1999). 74
- [90] E. Umbach und R. Fink: *How to control the properties of interfaces and thin films of organic molecules?* Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, **Course CXLIX**, 233 (2002). 74
- [91] V. Shklover: *HREELS- und FTIRRAS-Untersuchungen an organischen Dünnschichten: PTCDA und NTCDA auf Ag*. Dissertation, Universität Würzburg (2002). 86, 87
- [92] L. Sanche: *Low energy electron-driven damage in biomolecules*. Eur. Phys. J. D, **35** (2), 367 (2005). 120

- [93] M. Lepage, M. Michaud und L. Sanche: *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone*. J. Chem. Phys., **113** (9), 3602 (2000). [120](#)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. E. Umbach dafür, dass ich in seiner Arbeitsgruppe an solch einem hochinteressanten und ambitionierten Projekt so lange mitarbeiten durfte!

Bei Herrn Prof. Dr. J. Geurts möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken: Dank u wel mijnheer. Ihm und Herrn Prof. Dr. G. Reents danke ich auch für die Bereitschaft, die Rolle des 2. und 3. Prüfers im Promotionskolloquium zu übernehmen.

Weiterhin ein „Dankeschön“ an Prof. Dr. Rainer Fink: er war es, der mich in das SMART-Projekt gebracht hat. Und wenn ich gerade schon einmal beim SMART bin: ohne Dr. Thomas Schmidt hätte es keine einzige dieser Messungen gegeben – der Dank an ihn ist sozusagen universeller Natur. Zusammen mit ihm gilt mein Dank für die SMART-Messzeiten natürlich „Don Helderó“ Marchetto: es war sehr interessant, den *italian style* bezüglich Messzeitverteilung und überhaupt kennenzulernen. Auch die restliche SMART-Crew soll nicht unerwähnt bleiben, schließlich haben alle ihren Teil zum SMART (und somit auch zu dieser Arbeit) beigetragen: Danke also auch an Anton Rahm, Rolf Meilicke, Wolfgang „das-ist-unprofessionell“ Erlebach und Dr. Oliver Schaff.

Bei der Verwirklichung meiner (teilweise wirren oder unpräzisen) Ideen und Pläne hat die Mechanikwerkstatt, allen voran Markus „der Anfänger“ Braun und Günter Carl, wahre Wunder vollbracht: ihnen gebührt meine Hochachtung!

Auch Prof. Dr. Clemens Heske möchte ich an dieser Stelle für die vielen Nächte an der ALS danken – auch wenn die Messungen nicht in dieser Arbeit auftauchen, so haben mir die Messzeiten doch viel gebracht. Und da man am Synchrotron

selten alleine durchhält, möchte ich mich auch bei Dr. Markus Hefßler für die vielen aufbauenden Abende bei Ecki bedanken.

Meinen Zimmer- und Rechnerkollegen Florian „FloP“ Pollinger und Ulrich Herber danke ich für das problemlose Zusammenleben und -arbeiten, Tina Graber für den ein oder anderen Kaffee und das allerletzte Korrekturlesen. Der ganzen ungenannten restlichen EP2-Truppe sei an dieser Stelle gedankt für die tolle Arbeitsatmosphäre!

Vielen Dank auch an Dr. Christian T. Buchberger für so manche lehrreiche Lektion, einige Umzüge (seine, meine und auch Werners) und viele gute Ratschläge im Allgemeinen wie auch im Besonderen.

Schlussendlich meinen Eltern und meiner Frau Heike vielen Dank für die immerwährende Unterstützung, ohne die so ein Mammutprojekt wie eine Promotion von vornherein zum Scheitern verurteilt wäre. Erwähnen möchte ich auch noch Skadi Noderer: die vielen gemeinsamen Spaziergänge haben zu vielen Ideen sowie deren Reifung beigetragen.

Lebenslauf

Name:	Groh
Vornamen:	Ullrich Herbert Burkhard
Geburtsdatum:	22. September 1971
Geburtsort:	Bonn-Bad Godesberg
Familienstand:	verheiratet, ein Sohn
1978 – 1982	Grundschule, Sechtem
1982 – 1991	St. Ursula-Gymnasium, Brühl
20.06.1991	Abschluss: Abitur
06/1991 – 10/1992	Grundwehrdienst
11/1992 – 07/1998	Physikstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
18.10.1994	Vordiplom Physik
23.09.1998	Abschluss: Diplom-Physiker univ. Thema der Diplomarbeit: <i>Photoemissionsuntersuchungen zur Bestimmung der Banddiskontinuitäten der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche</i>
09/1998 – 07/2005	wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, Lehrstuhl für Experimentelle Physik II
05/2006 – 07/2006	Lehrer an der Staatlichen Realschule Ochsenfurt
seit 13.09.2006	Referendar am Röntgen-Gymnasium Würzburg