

Strukturuntersuchungen organischer Monolagen auf Ag(111)

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

vorgelegt von

Christoph Stadler

aus Mindelheim

Würzburg, 2009

Eingereicht am: 9.1.2009
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Ch. Kumpf
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Pflaum
3. Gutachter:
der Dissertation.

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1. Prüfer: Priv. Doz. Dr. Ch. Kumpf
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Pflaum
2. Prüfer: Prof. Dr. C. Honerkamp
im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	5
2.2	Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern bei normalem Einfall . . .	10
3	Bindung von NTCDA an Ag(111)	21
3.1	Parametersuche zum inversen Schmelzen	23
3.2	XSW-Messungen bei Raum- und Tieftemperatur	27
3.3	Trennung der Anhydrid- und Carboxyl-Sauerstoff-Signale	31
4	Intermolekulare Repulsion von Phthalocyaninen/Ag(111)	39
4.1	Phasendiagramm von SnPc/Ag(111)	42
4.2	Bindungsabstände von SnPc/Ag(111)	51
4.2.1	Vertikale Strukturergebnisse	52
4.2.2	Einfluss auf die laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen	61
4.3	Vergleich mit CuPc/Ag(111)	66
4.4	Erste Ergebnisse von TiOPc/Ag(111)	71
5	Zusammenfassung	79
6	Summary	83
A	Verwendete Abkürzungen	87

ii

B	Diskussion der Lösung der dynamischen Streutheorie	89
C	Werte für die nicht-dipolaren Parameter Q und Δ	99
D	Faktorenanalyse und XSW	103
E	Ag(111)-Präparation	109

1

Einleitung

Elektronische Bauteile aus organischen Materialien, wie etwa organische Leuchtdioden, biegbare farbige Displays, Feld-Effekt-Transistoren usw., finden immer mehr kommerzielle Verbreitung. Ein Grund dafür ist der preisgünstige Herstellungsprozess. Insbesondere sind die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Leitfähigkeit der organischen Schichten für die Bauteile von substanzieller Bedeutung und werden durch das Schichtwachstum bestimmt. Das Wachstum der Schichten ist deshalb im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Aber nicht nur deshalb ist die Grenzfläche und die erste Adsorbatschicht für die Forschung interessant. Auch die physikalischen Eigenschaften des organischen Films beginnen an der Grenzfläche zum Metall: Einerseits treten dort die Ladungsträger in die aktive Zone des elektronischen Bauteils [39], andererseits ist dort oft der Wachstumsstart des organischen Films [19, 98]. Damit beeinflusst die Balance der Wechselwirkung der organischen Moleküle mit der Oberfläche und mit sich selbst direkt die Filmeigenschaften. Diese Arbeit untersucht die geometrischen Eigenschaften organischer Filme auf Silber (111) Oberflächen und beschränkt sich dabei im wesentlichen auf die erste Moleküllage.

Standen zu Beginn der Oberflächenphysik vor allem die Wechselwirkung von Atomen oder kleinen Molekülen mit der Oberfläche im Vordergrund [33], so gibt es seit etwa 20 Jahren zunehmend Forschungsaktivitäten in Bezug auf die Wechselwirkung der Oberfläche mit großen, aromatischen Molekülen [19, 98, 78]. Die organischen Moleküle bieten viel mehr innere Freiheiten, die für die Adsorption und das Schichtwachstum von Bedeutung sind: sie sind ausgedehnt und haben eine Form, die Größe ist einstellbar, funktionale Gruppen können fast nach belieben angefügt werden, sie können statische elektrische Multipole tragen usw. All diese Freiheiten ermöglichen eine Optimierung für spätere Anwendungen. Beispielsweise hängt die elektrische Leitfähigkeit in Filmen von der Ordnung und dem Überlapp der Molekülorbitale stark ab. Zudem können auch mit der geeigneten Wahl von Parametern die Eigenschaften der Metall-Organik Grenzschicht beeinflusst werden. So hofft man z. B. mit einem statischen elektrischen Dipol des organischen Moleküls senkrecht zur Grenzschicht die Valenz- und Leitungsbänder von Metall und organischen Film anpassen zu können [39].

Die geometrische Anordnung der Moleküle auf der Metalloberfläche wird durch die Quantenmechanik bestimmt. Die Adsorption von Atomen und von kleineren Molekülen ist zwischenzeitlich theoretisch gut verstanden [33]. Organische Moleküle sind für die Theorie aber immer noch eine große Herausforderung. Dies liegt an den relativ vielen Atomen in den Molekülen, die in den Rechnungen zu vielen Kern- und Elektronenfreiheitsgraden führen. Außerdem führt das zu großen Einheitszellen und fordert deshalb die Berücksichtigung vieler Substratome. Da die Rechendauer von ab-initio-Verfahren wie etwa der Dichtefunktionaltheorie mit der dritten Ordnung der Teilchenzahl skaliert, führt dies zu langen Rechenzeiten. Um diese Methoden zu verifizieren werden dringend exakte, geometrische Daten der Adsorptionsgeometrien - insbesondere der Einheitszelle und dem Abstand der Moleküle zum Substrat - benötigt. Diese Arbeit möchte einen Beitrag leisten diese Daten für organische Modellsysteme bereitzustellen.

Nach einer kurzen Einführung in die verwendeten experimentellen Methoden (Kap. 2) wird zuerst der Einfluss der Adsorption von Naphthalen-Tetra-Carbonsäure-Dianhydrid (NTCDA) auf Ag(111) auf die innermolekulare Struktur untersucht (Kap. 3). Dabei wurde mithilfe von stehenden Röntgenwellenfeldern (XSW) der Abstand der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome zu den Silbernetzebenen ausgemessen. Die beiden Sauerstoffatome konnten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung im Photoelektronenspektrum getrennt werden. Damit ergibt sich für NTCDA/Ag(111), daß die beiden Ecksauerstoffe niedriger liegen als der Brückensauerstoff, also ein ähnliches Bild wie bei der Adsorption von Perylen-Tetra-Carbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) auf Ag(111) [29].

Der größte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption von verschiedenen Metallphthalocyaninen (Me-Pc) auf Ag(111). Diese Molekülfamilie besitzt keine statischen lateralen Dipolmomente. Durch Austausch des Metallatoms in der Mitte des Moleküls lassen sich gezielt die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Moleküls steuern. Dabei sind auch statische vertikale Dipolmomente einstellbar. Je nach Orientierung des Moleküls bei der Adsorption besteht also die Möglichkeit, Bänder an der Grenzfläche anzupassen.

Im Mittelpunkt steht dabei die Untersuchungen an Zinn-Pc (SnPc), einem nichtplanaren Vertreter dieser Molekülfamilie. Dabei wurde das Phasendiagramm in Abhängigkeit der Bedeckung und Temperatur mit hochauflösenden niederenergetischen Elektronenbeugung (SPALEED) untersucht (Kap. 4.1). Diese Methode erlaubt sehr präzise die lateralen Abstände der Moleküle zu bestimmen. Wenn die laterale Beweglichkeit der Moleküle hoch genug ist, neigen sie dazu, bei der Adsorption auf Oberflächen aufgrund von attraktiven van der Waals Wechselwirkungen bzw. statischer Dipol- oder Multipolmomente Inseln zu bilden. Die Untersuchungen an SnPc/Ag(111) ergaben dagegen eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Nur bei tiefen Temperaturen in einem eingeschränkten Bereich der Bedeckung zeigte sich eine attraktive laterale Wechselwirkung. An ausgewählten Punkten des Phasenraums wurden die Bindungsabstände der verschiedenen Elemente zu den Silbernetzebenen mithilfe von XSW bestimmt

(Kap. 4.2). Durch diese Messungen konnte gezeigt werden, daß sich der Mechanismus der vertikalen Wechselwirkung mit dem Substrat für verschiedene Phasen unterscheidet und damit konnte auch der unterschiedliche Charakter der lateralen Wechselwirkungen erklärt werden. Ein Vergleich mit dem planaren Kupfer-Pc (CuPc) [46] zeigt ein ähnliches Bild und komplettiert das Verständnis des Einflusses der vertikalen Anbindung der Moleküle an die Oberfläche auf die laterale Wechselwirkung untereinander. Zum Schluss werden in Kap. 4.4 die sehr ähnlichen Ergebnisse für Titanyl-Pc (TiOPc) dargelegt. Dieses Molekül hat ein Dipolmoment, das dem des SnPc's entgegengesetzt ist. Der Hauptunterschied im Adsorptionsverhalten im Vergleich zum SnPc besteht in der sehr stabilen zweiten Lage, die sich durch temporn nicht vollständig ablösen lässt.

Im Anhang sind die verwendeten Abkürzungen aufgelistet (Anhang A). Außerdem sind Details zur Theorie erklärt, die meines Wissens nach so noch nicht zusammengestellt sind: Zuerst wird auf die Form der Reflektivität und der Absorptionsprofile im stehenden Wellenfeld eingegangen und der Zusammenhang zu anderen grundlegenden, physikalischen Begriffen wie dem Brechungsindex (der für die Abweichung der tatsächlichen Braggenergie von der nominalen Braggenergie verantwortlich ist) oder der Polarisationswelle im Kristall aufgezeigt (Anhang B). Außerdem werden die in dieser Arbeit verwendeten Werte für die nicht-dipolaren Parameter zusammengestellt (Anhang C). In einem weiteren Teil werden die Möglichkeiten und Einschränkungen der Kombination von XSW und Faktorenanalyse besprochen (Anhang D). Schließlich wird die in dieser Arbeit verwendete Präparation von Ag(111) beschrieben (Anhang E). Dabei wurde ein Ätzverfahren verwendet, das durch das abwechselnde Einwirken zweier verschiedener Ätzlösungen schonend die obersten, ungeordneten Schichten abträgt.

2

Theoretische Grundlagen

Zwei der in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden in diesem Kapitel detailliert eingeführt : SPALEED und XSW/NIXSW detailliert eingeführt. Der tiefere Einstieg ist notwendig, da die Resultate dieser aufgrund der Komplexität der Auswertung sonst schwer verständlich wären. Die anderen verwendeten Methoden, wie etwa UPS/XPS, wurden in einer Weise angewendet, wie sie in zahlreichen Doktorarbeiten und Lehrbüchern ausführlich dokumentiert sind (z. B: [7, 37, 93] und die dortigen Referenzen), weshalb hier auf eine Darstellung verzichtet wird.

2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die geometrische Struktur von Oberflächen kann einfach mit Beugung langsamer Elektronen (LEED: low energy electron diffraction) untersucht werden. Die Wellenlänge λ der Elektronen mit einer mittleren Energie ($E \approx 20 - 500 eV$) liegt zwischen $0.6 - 2.7 \text{ \AA}$, ist also in der Größenordnung von Atomabständen. Da die Elektronen sehr stark mit der Oberfläche wechselwirken, ist die mittlere freie Weglänge sehr kurz (ca. 6 \AA), bevor die Elektronen inelastisch gestreut werden (s. Abb. 2.1). Damit wird praktisch an einer zweidimensionalen Struktur gestreut, die dritte Dimension verschwindet also im Realraum. Dies hat zur Folge, daß der reziproke Raum in der dritten Dimension kontinuierlich ist, und die Beugungsreflexe auf Ewaldstangen liegen. Die Intensitätsverteilung entlang dieser Stangen beinhaltet die volle Information über die Verteilung und Art der Atome in der Einheitszelle und lässt sich nur mithilfe dynamischer Beugungstheorie verstehen [4, 36, 94, 65, 64]. Dies ist im allgemeinen nur möglich, wenn der einfallende Strahl senkrecht auf der Oberfläche steht, da dann entsprechende Symmetrien die Rechnung erheblich vereinfachen. Ist man dagegen nur an den lateralen Dimensionen der Einheitszelle interessiert, reicht geometrische Beugungstheorie um die Lage der Reflexpositionen zu verstehen. Die laterale Reflex-Profilform - d. h. die Intensitätsvariation eines Beugungsreflexes senkrecht zur Ewaldstange - in Abhängigkeit von der Position entlang der Ewaldstange, reflektiert die mesoskopische Morphologie der Oberfläche

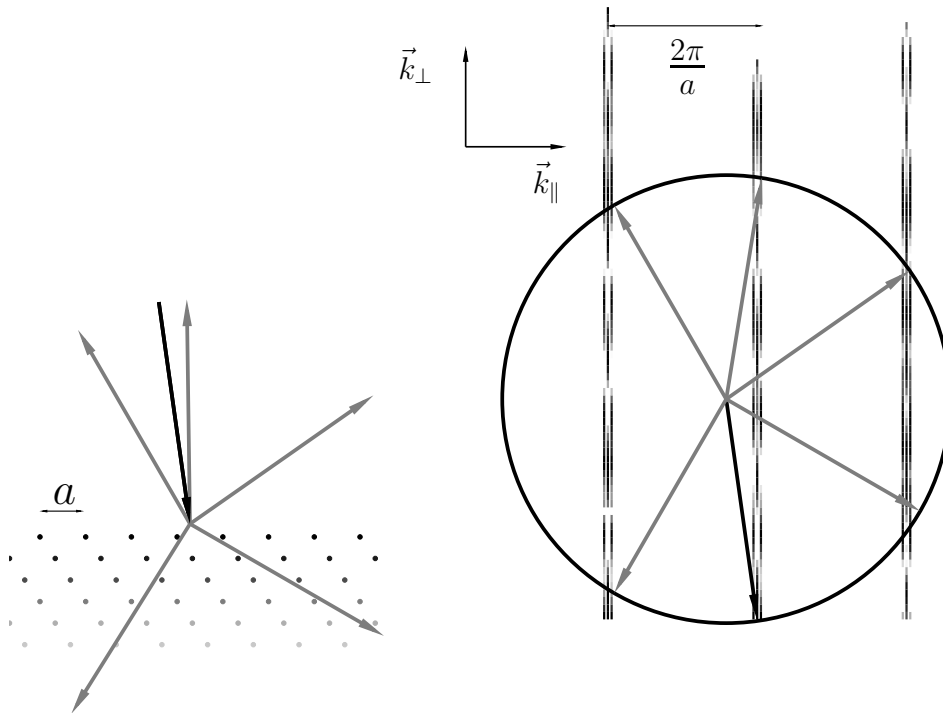


Abb. 2.1: Niederenergetische Elektronenstreuung (LEED). Links: Elektronen mit einer vorgegebenen Energie und Richtung (schwarzer Pfeil) werden auf eine Oberfläche geschossen und in diskreten Richtungen (graue Pfeile) elastisch gestreut. Da die Elektronen stark mit den Atomen wechselwirken, tragen tiefere Atomlagen weniger zum Beugungsbild bei (grau-Skala der Atome). Dies führt dazu, daß das Beugungsbild (rechts) senkrecht zur Oberfläche zu sogenannten Ewaldstangen verschmiert. Die Oberfläche kann durch elastische Streuung (Ewaldkugel) also nur Impulse entlang der Ewaldstangen aufnehmen. Die Position der Stangen im reziproken Raum ist durch die Geometrie der Einheitszelle der Oberfläche bestimmt. Die integrale Intensität entlang der Stangen ($\parallel \vec{k}_\perp$) wird durch die Atomverteilung innerhalb der Einheitszelle vorgegeben. Sie kann mithilfe von dynamischer Streutheorie verstanden werden, hängt aber auch von der Einfallsrichtung der Elektronen ab. Das Profil der Ewaldstangen (Intensität $\parallel \vec{k}_\parallel$) wird von der Morphologie, wie etwa der Stufenverteilung, auf der Oberfläche bestimmt.

wie Stufengröße, -dichte oder -verteilung. Diese lässt sich mit kinematischer Beugungstheorie verstehen [32, 35, 102].

LEED vs. SPALEED

Ein Standard LEED System besteht aus einer Elektronenkanone und einem halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm zur Detektion der gestreuten Elektronen. Vor diesem be-

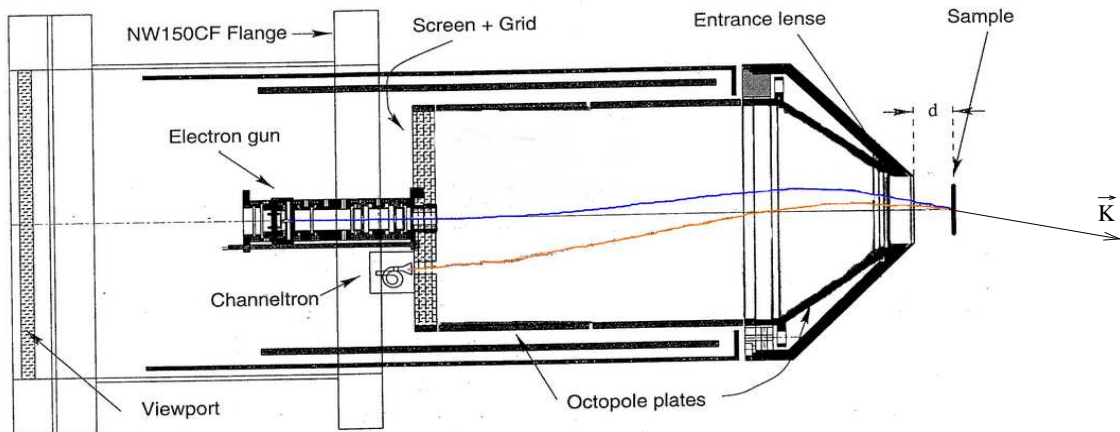


Abb. 2.2: Funktionsweise eines SPALeEDs: Da als Detektor ein Channeltron benutzt wird, kann die Winkelauflösung mittels einer Blende erhöht werden. Deshalb ist ein elektrisches Ablenkfeld mithilfe von Oktupol-Platten nötig, um die Impulsüberträge \vec{K} auf der Probe abzurastern (aus [46]).

finden sich mehrere elektrostatische Gitter, die nur elastisch gestreute Elektronen durchlassen und diese dann auf den Schirm beschleunigen. Die Winkel-Auflösung des LEED wird durch den Radius R (ca. 75mm) des Fluoreszenzschirms und der Maschenweite b (ca. 0.5mm) des Gitters bestimmt. Durch die Welleneigenschaften der Elektronen ergibt sich für konventionelle LEED-Systeme dadurch eine transversale Kohärenzlänge T_c von ca. 150\AA , die durch

$$T_c = \lambda \cdot \frac{R}{b} \quad (2.1)$$

gegeben ist [31, 15]. Damit ist die Auflösung der lateralen Wellenvektoren,

$$\Delta k_{\parallel} \approx \frac{2\pi}{T_c}, \quad (2.2)$$

auf ca. 0.04\AA^{-1} durch das Instrument beschränkt.

In der Gruppe von Henzler wurde ein hochauflösendes LEED (SPALeED: spot profile analysis LEED) entwickelt, das einen größeren Abstand zur Probe besitzt (ca. 300mm) und durch die Verwendung eines Channeltrons einen Schlitz (ca. 0.1mm) davor erlaubt (s. Abb. 2.2) [32, 33]. Damit ist nicht nur die transversale Kohärenzlänge und damit die Auflösung um ca. einen Faktor 20 besser, sondern es kann auch der dynamische Bereich der Intensitätsmessung von 10^4 eines Fluoreszenzschirms auf 10^6 erhöht werden. Außerdem erlaubt das Channeltron auch den Nachweis von Einzelereignissen und damit Zählstatistik. Darüberhinaus sind die verwendeten Elektronenstrahlströme ($0.1 - 1\text{nA}$)

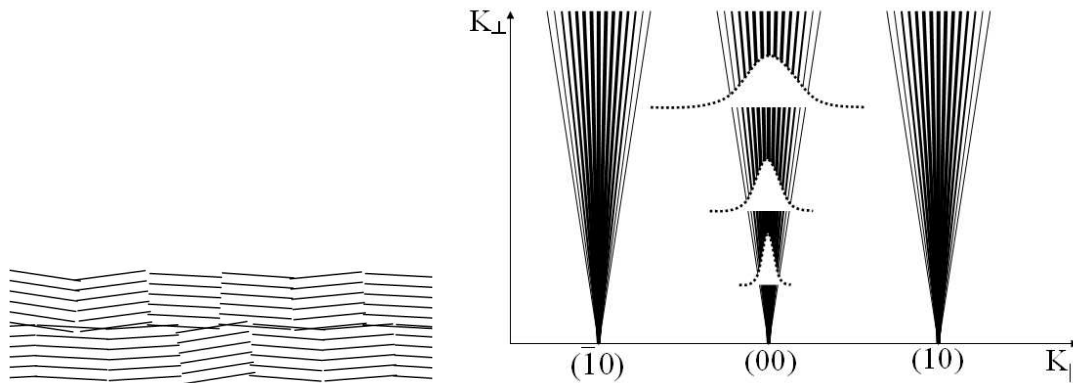


Abb. 2.3: Einfluss der Mosaizität (links) auf das Beugungsbild (rechts) einer Oberfläche (aus [46]).

zum betreiben des SPALEEDs ca. um einen Faktor 100 niedriger als bei einem konventionellem LEED, was insbesondere für die Untersuchung von organischen Adsorbatsystemen wegen der deutlich geringeren Strahlenschäden von großem Vorteil ist. Da nun sowohl die Elektronenkanonen als auch der punktförmige Detektor starr installiert sind, muss allerdings der Impulsraum mithilfe von elektrostatischen Ablenkplatten abgerastert werden. Der laterale Impulsübertrag k_{\parallel} auf die Probe ist dabei direkt proportional zur Ablenkspannung U_{\parallel} , wenn das Verhältnis U_{\parallel}/E nicht zu groß ist [75,110]. Dadurch verlängert sich nicht nur die Zeit, die der Film dem Elektronenstrahl ausgesetzt ist, auch der Winkel der einfallenden Elektronen zur Oberfläche ändert sich in Abhängigkeit vom lateralen Impulsübertrag. Deshalb ist es schwierig, verlässliche Rechnungen zur integralen Intensität entlang der Ewaldstangen durchzuführen, weshalb die Information der atomaren Zusammensetzung der Oberflächeneinheit verloren geht.

Einfluss der Mosaizität

Weiche Festkörper, wie etwa Metallkristalle, zeigen eine größere Halbwertsbreite des (00) Reflexes, als es durch (2.1) und (2.2) gegeben ist. Dies liegt daran, daß es keine perfekten Einkristalle sind, sondern aus vielen kleinen Kristalliten zusammengesetzt sind, die um eine Vorzugsrichtung leicht verkippt sind. Damit besteht auch die Oberfläche aus vielen Einzelflächen, die nicht exakt parallel sind. Der (00) Reflex wird deshalb von vielen Einzel-Ewaldstangen gebildet, die jeweils senkrecht auf der Mikro-Oberfläche stehen (s. Abb. 2.3). Damit ist die Halbwertsbreite des (00) proportional zu \sqrt{E} (bzw. \vec{k}_{\perp}). Um diesen Effekt klein zu halten, sollte bei möglichst niedrigen Energien ($\approx 20\text{eV}$) gemessen werden. Gleichzeitig zeigt die SPALEED-Apparatur aber auch Nichtlinearitäten für große Verhältnisse der Ablenkspannung U zur Energie der einfallenden Elektronen E , die es nahelegen bei höheren Energien zu messen [75, 110]. Wenn nicht anders erwähnt, wurden in dieser Arbeit alle Filme sowohl bei 20eV als auch 45eV gemessen.

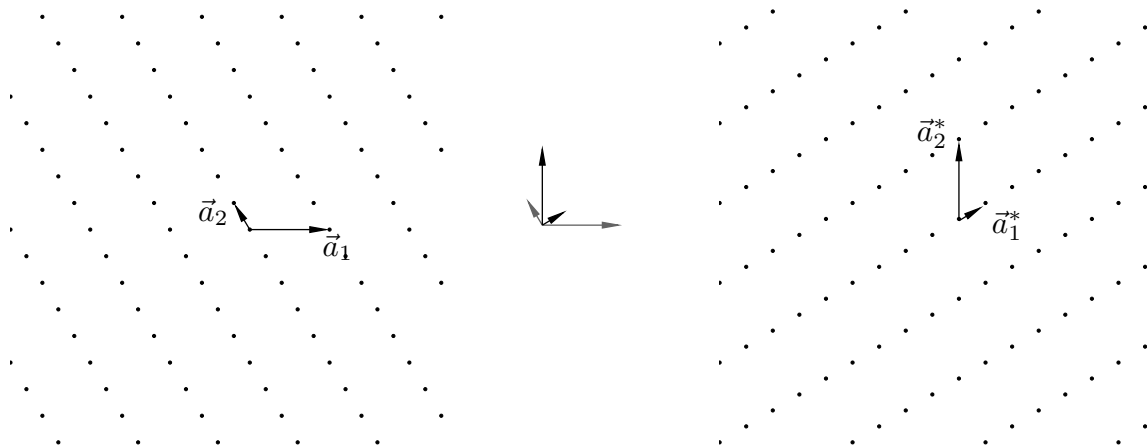


Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen den Basisvektoren einer Oberfläche im Realraum (links) mit den Basisvektoren im reziproken Raum (rechts). Die Ewaldstangen stehen dabei senkrecht auf der Zeichenfläche und durchstoßen sie an den eingezeichneten Punkten. In der Mitte sind Basisvektoren des Realraums (grau) und des reziproken Raums (schwarz) übereinander gezeichnet (vgl. (2.3)).

Alle in dieser Arbeit verwendeten Silberkristalle zeigten bei 20eV effektive Transferweiten, die größer als 500\AA sind.

Geometrische Beugungstheorie

Da in dieser Arbeit vor allem die Änderungen der Einheitszellen von inkommensurablen Überstrukturen untersucht wurden, soll nur die geometrische Beugungstheorie kurz behandelt werden. Die Reflexprofile wurden vor allem bei der Präparation der Ag(111) Oberfläche kontrolliert, änderten sich aber nicht signifikant bei der Adsorption der organischen Filme. Nur nach vielen Adsorptionszyklen konnten Veränderungen der Morphologie des Kristalls beobachtet werden. Für die dynamische und kinematische Beugungstheorie für Elektronen wird auf die oben zitierte Literatur verwiesen.

Die möglichen Impulsüberträge auf die Probe bei elastischer Streuung wird durch das reziproke Gitter beschrieben. Größe und Orientierung der Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{a}_i^* sind über

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.3)$$

mit den Basisvektoren des Realraums verknüpft (s. Abb. 2.4). Damit sind die Längen der reziproken Basisvektoren indirekt proportional zu den Längen der Basisvektoren im Realraum mit gleichem Index. Außerdem stehen die Basisvektoren mit verschiedenem Index senkrecht aufeinander.

Berechnung von Überstrukturmatrizen

Die Basisvektoren einer Überstruktur \vec{A}_j lassen sich mithilfe der Überstrukturmatrix \mathcal{M} mit den Basisvektoren der Oberflächeneinheit zelle \vec{a}_j darstellen:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_1 \\ \vec{A}_2 \end{pmatrix} = \mathcal{M} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

Bei der Simulation der LEED-Bilder werden die Einträge der Matrix \mathcal{M} solange variiert, bis die über (2.3) definierten Überstruktur gitter unter Berücksichtigung der Symmetrie der Oberfläche mit den gemessenen LEED-Bildern übereinstimmt. Der Faktor zur Skalierung der Bilder kann durch Eichung an einer bekannten Struktur bei verschiedenen Energien kalibriert werden.

2.2 Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern bei normalem Einfall

Komplementäre Informationen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (s. SPA-LEED 2.1) liefert die Methode der stehenden Röntgenwellenfeldern: wird durch SPA-LEED vor allem ein Zugang zu der lateralen Ausdehnung der Einheitszellen ermöglicht, bietet die Methode der stehenden Röntgenfeldern Informationen über die dazu senkrechte Richtung, nämlich den Abständen zwischen dem Adsorbat und den Netzebenen des Substratkristalls. Die Bindungsstärke wird durch den Überlapp der Molekülorbitale mit den Orbitalen des Substrates charakterisiert. Damit kann der Bindungsabstand als Maß für die Bindungsstärke angesehen werden, und es lässt sich dabei zwischen physisorptiver Bindung (Abstand ist ungefähr die Summe der van der Waals Radien) und chemisorptiver Bindung (Abstand ist kleiner als die Summe der kovalenten Radien der beteiligten Atome und erfordert deshalb einen Überlapp der Orbitale) unterscheiden.

Atomart	$r_{vdW}[\text{Å}]$	$r_{kov}[\text{Å}]$
C	1.70	0.77
N	1.50	0.70
O	1.40	0.66
Ag	1.72	1.34

Tab. 2.1: Die v. d. Waals Radien r_{vdW} und kovalenten Radien r_{kov} von Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nach [18, 6]. Die Summe der v. d. Waals Atomradien ist der erwartete Bindungsabstand bei Physisorption. Ist er kleiner, so ist das ein Hinweis auf Chemisorption.

Zuerst wird die Methode kurz eingeführt und die bei der Messung gewonnenen geometrischen Parameter, die kohärente Position und Fraktion erklärt. Diese erlauben eine einfache, anschauliche Deutung in einem Argand Diagramm. Mithilfe des Arganddiagramms wird auch die Adsorptionsplatzbestimmung mittels XSW erklärt. In der zweiten Hälfte wird vor allem auf die Probleme der Methode aufgrund der in meiner Arbeit verwendeten Absorptionskanäle - Photo- und Auger-Elektronen - eingegangen und erklärt, wie die störenden Einflüsse ausgeschlossen werden können. Eine ausführliche Einführung in die Methode und die Theorie geben die Referenzen [107, 106, 111].

Das stehende Wellenfeld

Das stehende Wellenfeld wird durch die Überlagerung der einfallenden und der an dem Substrat Bragg-reflektierten Röntgen-Welle erzeugt. Dieses stehende Wellenfeld besitzt die Periodizität d des Gitters. Der Bragg-Reflex ist im allgemeinen nicht exakt bei der theoretischen Bragg-Energie, sondern ist durch Brechung an der Oberfläche etwas gegenüber der in geometrischer Beugungstheorie berechneten Energie verschoben¹. Der Bragg-Reflex hat auch eine endliche Breite (Darwin-Breite), was eine direkte Folge von Mehrfachstreuung und dynamischer Beugungstheorie [3, 104] ist. Diese bewirkt, daß sich photonische Bandlücken ausbilden und deshalb die Röntgenstrahlen nur endlich tief in den Kristall eindringen, der Strahl also total reflektiert wird. Es bildet sich somit ein stehendes Röntgenwellenfeld mit Bäuchen und Knoten aus, das innerhalb des Kristalls und einige Perioden darüber besteht. Wird die Energie oder der Winkel durch den Bragg-Reflex durchgestimmt, dann schiebt das stehende Wellenfeld um eine halbe Gitterkonstante durch den Kristall. Das bedeutet, daß ein Atom in Abhängigkeit der Photonenenergie E verschiedenen Intensitäten I des Wellenfeldes ausgesetzt ist, und eine dazu proportionale Absorption zeigt:

$$I = I_0(1 + R(E) + 2\sqrt{R(E)} \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{z}{d_H})). \quad (2.5)$$

Dabei ist $R(E)$ die Reflektivität und $\phi(E)$ der Phasenschub der Knoten (für die Form der Reflektivität, der Phase und des Absorptionssignals s. Anhang B). Die Absorption kann im Adsorbat über Sekundärsignale (z. B. Photoelektronen, Augerelektronen und Fluoreszenz) elementspezifisch gemessen werden und zeigt je nach Lage z des Atoms zu den Netzebenen eine unterschiedliche Phase des Interferogramms am Ort des Atoms.

¹So unterscheidet sich der Brechungsindex bei den verwendeten Materialien und Energien (ca. 3keV) etwa um 10^{-4} von 1, entsprechend ist die gemessene Bragg-Energie bei senkrechtem Einfall in Bragg-Geometrie um diesen Bruchteil größer.

Die Begriffe kohärente Position und kohärente Fraktion

Im allgemeinen werden nicht alle Atome auf der gleichen Adsorptionshöhe liegen, sondern es liegt eine relative Häufigkeit $f(z)$ (Verteilung) verschiedener Adsorptionshöhen vor. Gründe dafür können u. a. Unordnung, Schwingungen oder auch verschiedene Atome gleichen Elements in der Einheitszelle der Überstruktur sein. Dann werden im Experiment alle Interferogramme mit verschiedenen Phasen über diese Verteilung gemittelt,

$$I/I_0 = 1 + R(E) + 2\sqrt{R(E)} \int_0^{d_H} f(z) \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{z}{d_H}) dz. \quad (2.6)$$

und mit dem Mittelwert der Integralrechnung

$$I/I_0 = 1 + R(E) + 2f_{co}\sqrt{R(E)} \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{D_{co}}{d_H}). \quad (2.7)$$

ergibt sich ein mittlerer Abstand D_{co} – der sogenannte kohärente Abstand – und ein Kontrast – die sogenannte kohärente Fraktion f_{co} . Dieser ist kleiner als eins, da über nicht exakt phasengleiche Interferogramme gemittelt wird. Diese beiden Größen, die die Form des Absorptionsprofils entscheidend beeinflussen, werden durch eine Fitrechnung aus den experimentellen Daten ermittelt. Sie sind die Fourierkoeffizienten der Verteilung der untersuchten Atomart bezüglich des verwendeten Braggreflexes.

Das Adjektiv kohärent bezieht sich dabei auf eines im Allgemeinen nur zum Teil zutreffendes physikalisches Modell: Dabei wird davon ausgegangen, daß ein gewisser Anteil, die „kohärente Fraktion“ f_{co} , auf genau einer Adsorptionshöhe, dem „kohärenten Abstand“ liegt, während der Rest $(1 - f_{co})$ dieser Atomart homogen auf allen anderen Adsorptionshöhen verteilt ist². Dies trifft jedoch nur in seltenen Fällen für Adsorbate zu, und im weiteren werden die Begriffe kohärente Fraktion und Position im Sinne eines Mittelwertes der Integralrechnung und einer Kontrastverminderung von nicht phasengleich gemittelten Interferogrammen verwendet. Physikalische Ursachen verschiedener Adsorptionshöhen können neben allgemeiner Unordnung (Verunreinigungen, vorliegen weiterer Phasen des Films, an Stufenbündeln adsorbierte Moleküle, verschiedene Anbindung einzelner Moleküle) auch nicht flach adsorbierte Moleküle, gekrümmte Moleküle oder Schwingungen sein.

Der kohärente Abstand ist also der mittlere Abstand der Atomart zu den Substratnetzebenen. Wird wie in dieser Arbeit der Abstand eines Adsorbates zu den Netzebenen untersucht, ist es wichtig sicherzustellen, daß der Abstand der obersten Lage der Kristallatome nicht gegenüber dem Kristallvolumen relaxiert und sich damit vom Gitterabstand des Kristalls unterscheidet. Ansonsten müssen die vertikalen Abstände entsprechend korrigiert werden. Ob die oberste Schicht relaxiert kann beispielsweise durch Messung eines oberflächensensitiven Signals überprüft werden. Im Fall des

² $I/I_0 = f_{co}(1 + R(E) + 2\sqrt{R(E)} \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{D_{co}}{d_H})) + (1 - f_{co})(1 + R(E))$

Silberkristalls wurde dafür in dieser Arbeit Ag MVV-Auger Elektronen verwendet, die mit einer kinetischen Energie um die 350eV eine mittlere freie Ausdringtiefe von ca. 7\AA besitzen [37]. Das bedeutet bei einer Ag(111) Oberfläche mit einem Netzebenenabstand von 2.36\AA , daß etwa 50% der Ag MVV Elektronen, die ungestört den Festkörper verlassen, aus den obersten drei Lagen stammen. Zusätzlich wurden sowohl vor als auch nach der Adsorption des untersuchten Moleküls Ag MVV Adsorptionsprofile aufgenommen. Dadurch konnte eine Relaxation der obersten Lage aufgrund der Adsorption des Moleküls weitestgehend ausgeschlossen werden.

Einführung des Argand Diagramms

Gibt es mehrere prominente Positionen eines Atoms, d. h. setzt sich die Gesamtverteilung $f(z)$ additiv aus verschiedenen Verteilungen $f_j(z)$ um die jeweils mittleren Positionen D_j zusammen, so lässt sich in (2.7) das Integral als Summe von Einzelintegralen schreiben und nach Integration ergibt sich

$$I/I_0 = \dots + \sum_j 2n_j f_j \sqrt{R(E)} \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{D_j}{d_H}). \quad (2.8)$$

n_j ist dabei die relative Häufigkeit, mit der die entsprechende Position auftritt ($\sum_j n_j = 1$). Dies lässt sich auch als Realteil einer komplexen Zahl schreiben,

$$I/I_0 = \Re \left\{ \dots + 2\sqrt{R(E)} e^{i\phi(E)} \sum_j n_j f_j e^{-2i\pi \frac{D_j}{d_H}} \right\}. \quad (2.9)$$

Damit können verschiedene Adsorptionsplätze und deren Verteilungen mit Zeiger in der komplexen Ebene identifiziert werden, wobei der mittleren Position der Winkel zur x-Achse und dem Kontrast des Interferenzsignals (koh. Fraktion) die Länge des Zeigers zugeordnet wird. Liegen mehrere inäquivalente Positionen vor, und wird im Experiment darüber gemittelt, entspricht die gemessene kohärente Position und Fraktion dem Schwerpunkt dieser Zeiger im Argand-Diagramm³,

$$f e^{2i\pi \frac{D}{d_H}} = \sum_j n_j f_j e^{2i\pi \frac{D_j}{d_H}}. \quad (2.10)$$

³Häufig findet man in der Literatur diese Vorzeichenkonvention im Exponenten [107]

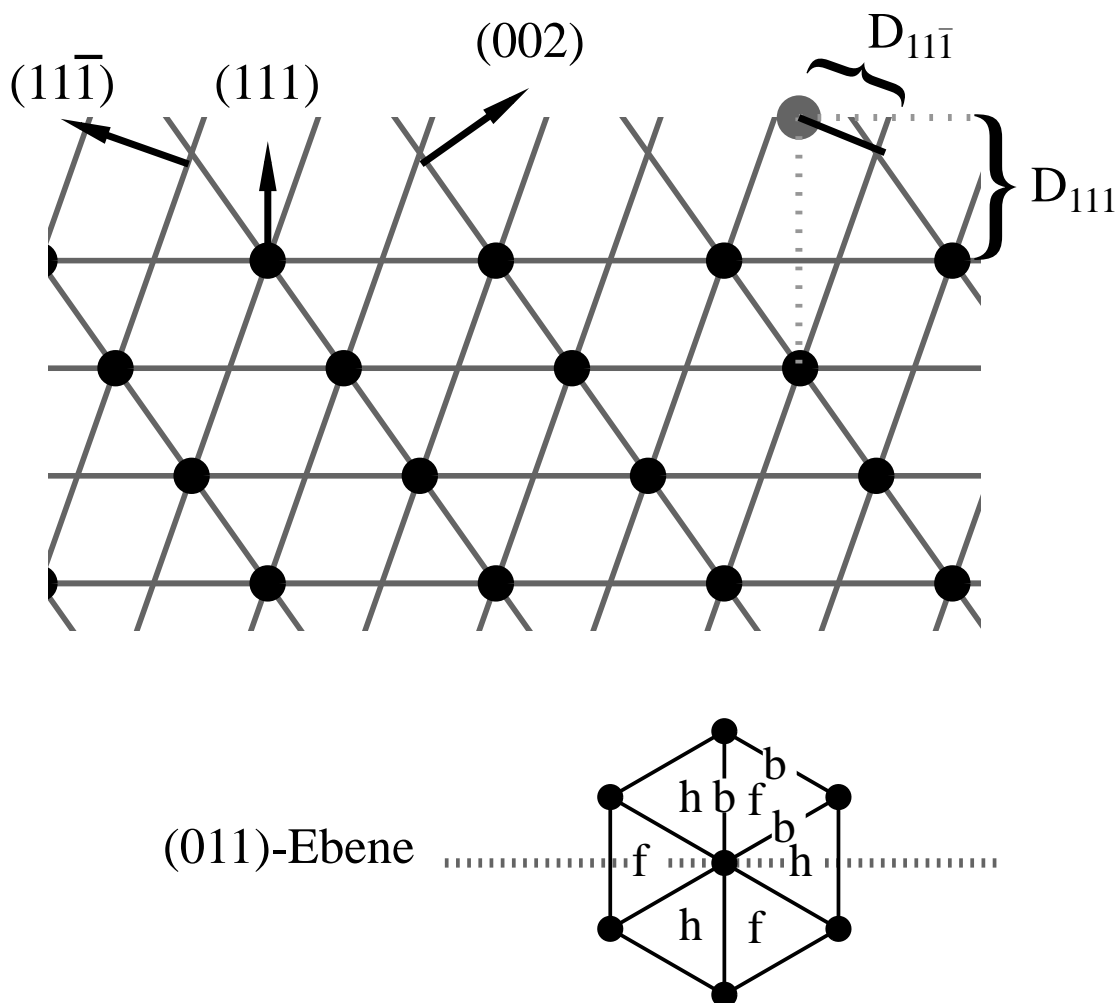


Abb. 2.5: Bei der Adsorptionsplatzbestimmung durch Triangulation werden XSW-Absorptionssignale an mindestens zwei Bragg-Reflexen aufgenommen. Das obere Bild zeigt die Atome (schwarze Kreise) in einer (011) -Ebene einer fcc-Struktur mit einer (111) -Oberfläche. Die $(11\bar{1})$ - und (002) -Netzebenen sind grau eingezeichnet. Beispielfhaft ist ein atomares Adsorbat (grauer Kreis) auf einem hcp-hollow eingezeichnet. Der Abstand zu den $(11\bar{1})$ -Netzebenen ändert sich dabei mit der Höhe über dem Substrat und dem lateralen Adsorptionsplatz. Das untere Bild zeigt einen Ausschnitt aus der (111) -Oberfläche, wobei die Hochsymmetriplätze hcp-hollow, fcc-hollow und bridge mit h , f und b bezeichnet wurden. Sie besitzen jeweils nur eine (h , f und atop) bzw. drei (b) nicht-symmetrieäquivalenten Domänen zu den oben eingezeichneten Netzebenen, über die bei Messungen mit schiefen Reflexen gemittelt wird (vgl. [107]).

Adsorptionsplatzbestimmung mittels Triangulation

Laterale Adsorptionsplätze können in einfachen Fällen mithilfe von Braggreflexen an nicht zur Oberfläche parallelen Netzebenen bestimmt werden. Das gelingt im allgemeinen nur, wenn nicht zu viele Atome der untersuchten Art in der Einheitszelle liegen, da verschiedene Abstände dieser Atome zu der Netzebene den Kontrast (koh. Fraktion) des XSW-Signals erniedrigen. Außerdem ist diese Methode nur möglich, wenn die untersuchte Struktur kommensurabel ist. Da meist nur hoch symmetrische Adsorptionsplätze in Frage kommen, reicht oft eine geringe Anzahl unabhängiger Richtungen, um den Adsorptionsplatz bestimmen zu können.

Dies soll am Beispiel einer (111) Oberfläche eines fcc-Kristalls mit einem atomaren Adsorbat erläutert werden (s. Abb. 2.5, [106]). Zuerst wird der Abstand D_{111} des Adsorbats zu den Netzebenen anhand von XSW-Messungen am (111) Reflex gemessen. Mehrdeutigkeiten lassen sich meist durch Vergleich mit bekannten Bindungsradien [18] auf einen physikalisch sinnvollen Bereich einschränken. Dann kann die kohärente Position eines Reflexes gemessen werden, der nicht parallel zur (111) Richtung ist (hier: $P_{11\bar{1}}$). Die Netzebenen eines solchen schiefen Reflexes sind nicht parallel zur (111) Oberfläche. Diese kohärente Position ist für die hochsymmetrischen Adsorptionsplätze einfach durch

$$P_{11\bar{1}} = \frac{P_{111}}{3} + j\frac{1}{3} \quad (2.11)$$

gegeben, wobei $j = 0,1,2$ für atop, hcp und fcc (in dieser Reihenfolge) ist. P_{hkl} bezeichnet dabei die auf den entsprechende Gitterkonstante d_{hkl} bezogene Abstand von den Netzebenen ($P_{hkl} = \frac{D_{hkl}}{d_{hkl}}$), die koh. Fraktion ist in diesen Fällen 1.

Ist der Adsorptionsplatz nicht so hoch symmetrisch, mitteln im allgemeinen die verschiedenen Domänen über verschiedene Adsorptionshöhen. Es kommt zu einer Mittelung der XSW Profile die sich mit Hilfe des Argand-Diagramms verstehen lassen. Beispielsweise führt der bridge-Platz zu einer Mittelung über drei (davon zwei äquivalente) Abstände und zu einer Verringerung der kohärenten Fraktion auf $\frac{1}{3}$. Im allgemeinen (niedrige Symmetrie des lateralen Adsorptionsplatzes, mehrere Atome in der Einheitszelle mit verschiedenen Adsorptionsplätzen) beinhaltet auch die kohärente Fraktion wertvolle Information über den Adsorptionsplatz.

Es können auch andere Reflexe zur Triangulation benutzt werden. Wird außer dem $(11\bar{1})$ noch der (200) Reflex gemessen, ergeben sich für die Zeiger $Z_{hkl} = F_{hkl}e^{2\pi P_{hkl}}$ im Arganddiagramm folgende Symmetriebeziehungen für verschiedene Hochsymmetrieplätze (vgl. mit Abb. 2.5): der atop und bridge Platz ergibt jeweils den gleichen Zeiger im Arganddiagramm ($Z_{200}(\text{atop}/b) = Z_{11\bar{1}}(\text{atop}/b)$). Für den hcp und fcp-Plätze sind die Zeiger dieser beiden Reflexe jeweils vertauscht ($Z_{200}(\text{fcc}/\text{hcp}) = Z_{11\bar{1}}(\text{hcp}/\text{fcc})$), nur wenn beide Muldenplätze gleichoft besetzt sind, dann fallen die beiden Zeiger zusammen ($Z_{200}(\text{fcc} + \text{hcp}) = Z_{11\bar{1}}(\text{fcc} + \text{hcp}) = \frac{1}{2}(Z_{11\bar{1}}(\text{hcp}/\text{fcc}) + Z_{11\bar{1}}(\text{fcc}/\text{hcp}))$).

Nicht-dipolare Effekte der Photoemission

Ein möglicher, elementspezifischer Detektionskanal für die Absorption sind Photoelektronen. Die Anzahl der von den Photonen ausgelösten Elektronen ist proportional zu dem Matrixelement [99, 101, 100]

$$M_{fi} = \langle f | \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle, \quad (2.12)$$

zwischen dem Anfangszustand i (besetztes Orbital) und dem Endzustand f (Partialwelle). Das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ ist im Fall von XSW die kohärente Superposition einer mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 einlaufenden und einer nach $\mathbf{k}_H = \mathbf{k}_0 + \mathbf{H}$ gestreuten Welle. Das Matrixelement

$$M_{fi} = M_{fi}(\mathbf{s}_0) + M_{fi}(\mathbf{s}_H), \quad (2.13)$$

ist also eine Summe zweier, von der Photonenrichtung $\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{k}_i}{|\mathbf{k}_i|}$ abhängiger Matrixelemente:

$$M_{fi}(\mathbf{s}_i) = \langle f | \mathbf{E}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle. \quad (2.14)$$

Damit ist die Intensität der nachgewiesenen Photoelektronen proportional zu

$$I \propto |M_{fi}(\mathbf{s}_0)|^2 + R|M_{fi}(\mathbf{s}_H)|^2 + 2\sqrt{R}\Re\{M_{fi}^*(\mathbf{s}_0)M_{fi}(\mathbf{s}_H)e^{\phi(E)-2\pi\frac{D}{d_H}}\}. \quad (2.15)$$

In der Dipolnäherung des Photoemissionsprozesses wird angenommen, daß die Wellenlänge der Photonen viel größer als die Ausdehnung des Orbitals des gebundenen Elektrons ist, und damit die Exponentialfunktion durch 1 genähert werden kann (Abbruch der Taylor-Reihe nach dem ersten Glied). Dann sind die einzelnen Matrixelemente in (2.13) nicht richtungsabhängig und die Gleichung vereinfacht sich zu (2.5).

Es zeigt sich aber, daß schon bei relativ kleinen Energien zumindest die nächste Ordnung in der Taylor-Reihe berücksichtigt werden muss. Dies führt dazu, daß nicht nur elektrische Dipolübergänge, sondern auch elektrische Quadrupolübergänge erlaubt sind. Damit schreibt sich das Matrixelement $M_{fi}(\mathbf{s}_i)$ als Summe

$$M_{fi}(\mathbf{s}_i) = M_{fi}^D + M_{fi}^Q(\mathbf{s}_i) \quad (2.16)$$

von einem Dipolmatrixelement M_{fi}^D , das unabhängig von der Ausbreitungsrichtung der Photonen ist, und einem Quadrupolmatrixelement $M_{fi}^Q(\mathbf{s}_i)$, das von der Photonenrichtung abhängt.

In Abb. 2.6 wird das für einen Übergang aus einer s-Schale veranschaulicht. Aus einem s-Anfangszustand ist nach dem Dipolübergang in eine p-Welle der Quadrupolübergang in eine d-Welle der zweitstärkste Beitrag. Beide sind im Betragsquadrat von

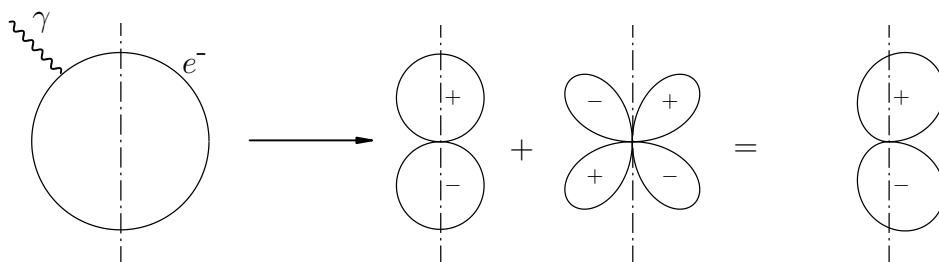


Abb. 2.6: Durch reine Dipolwechselwirkung verlässt das Elektron aus der s-Schale (links) nach der Auslösung durch ein Photon das Atom in einer p-Welle (Mitte links). Werden weitere Terme in der Entwicklung mitgenommen, so ist der nächstgrößte Beitrag der Quadrupolübergang in eine d-Welle (Mitte rechts). Die Superposition von beiden ergibt eine höhere Intensität von Elektronen in Photonennrichtung (rechts).

der Richtung der Photonen unabhängig, das Betragsquadrat der Summe weist allerdings eine Vorzugsrichtung der emittierten Elektronen in Richtung der eingestrahelten Photonen auf. In diesem einfachen Fall ergibt sich [54, 101], daß die zusätzliche Phase in (2.15) von der Differenz zwischen den Streuphasen der p- und d-Welle abhängt.

Die Intensität der ausgelösten Elektronen im stehende Röntgenwellenfeld kann ganz allgemein neu parametrisiert werden [54]

$$I/I_0 = 1 + \frac{1+Q}{1-Q} R(E) + 2\sqrt{R(E)} \frac{(1+Q^2 \tan^2 \Delta)^{\frac{1}{2}}}{1-Q} \cos(\phi(E) + \Psi - 2\pi \frac{D}{d_H}), \quad (2.17)$$

mit einem Asymmetrieparameter Q , einer Phasenverschiebung des Interferogramms Ψ und einem Parameter Δ . Die drei Parameter sind nicht unabhängig, sondern über $\Psi = \tan^{-1}(Q \tan \Delta)$ miteinander verknüpft. Nur im Fall einer Anregung aus einer s-Schale lässt sich Δ sehr einfach als die Differenz der Streuphasen der p- und d-Welle interpretieren.

Im allgemeinen sind zwei Dipolübergänge ($l \rightarrow l \pm 1$) und zwei Quadrupolübergänge ($l \rightarrow l \pm 2$) erlaubt, sodaß vier Matrixelemente superponiert werden müssen. Die Asymmetrie Q kann aus Tabellen über die Winkelverteilung des Wirkungsquerschnittes des Photoemissionsprozesses unter Berücksichtigung von nicht-dipolaren Parametern berechnet werden (s. Anhang C und [95,96,97]). Diese Tabellen erlauben aber keinen Zugang zu den Phasendifferenzen der einzelnen, komplexen Übergangsmatrixelementen. Damit lassen sich nur im Fall der Anregung aus s-Orbitalen Δ und Ψ berechnen, wenn andere Quellen [8] für die Streuphasen herangezogen werden. Lee et al. [54] zeigten allerdings, daß diese beiden Parameter im allgemeinen klein sind und deshalb einen relativ geringen Einfluss auf die kohärente Position und Fraktion des XSW-Profiles haben.

Durch Sekundärelektronen ausgelöste Auger Elektronen

Ein weiterer möglicher Detektionskanal sind die Auger-Elektronen. Dabei wird das Loch in einer tieferen Schale, das der Photoemissionsprozess zurücklässt, durch ein Elektron aus einer höheren Schale wiederaufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder als Photon abgegeben werden (Fluoreszenz) oder auf ein weiteres Elektron, das Auger-Elektron, übertragen werden⁴. Dieses verlässt das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie und kann nachgewiesen werden. Die Intensität der Augerelektronen ist also proportional zu der Anzahl der vorhandenen Löcher, die durch die Photoemission entstehen. Die Richtungsabhängigkeit des Photoemissionsprozesses geht dabei aber verloren. Deshalb könnte man erwarten, daß die Auger-Elektronen Ausbeute ein reineres XSW-Signal als die Photoelektronen Ausbeute liefert.

Allerdings können die Löcher nicht nur durch Photoemission entstehen, sondern auch durch Stöße von höherenergetischen Elektronen ausgelöst werden. Die meisten Elektronen, die durch den Photoeffekt erzeugt werden, werden von den Substratatomen emittiert. Da diese auf Netzebenen, also auf gleichen Positionen liegen, trägt die Anzahl der Löcher die XSW-Signatur mit einer kohärenten Position 1 und einer kohärenten Fraktion nahe 1. Das gemessene Absorptionsprofil der Augerelektronen ist daher im Argand-Diagramm immer eine Summe aus einem Substratsignal und dem reinen Adsorbatsignal:

$$f e^{2i\pi \frac{D}{d_H}} = (1 - a) f_{Ad} e^{2i\pi \frac{D_{Ad}}{d_H}} + a f_{Sub} e^{2i\pi \frac{D_{Sub}}{d_H}}, \quad (2.18)$$

wobei a der Anteil der Auger-Elektronen ist, der von Substrat-Photoelektronen induziert wird. Dieser Anteil kann durch einen Vergleich der Anzahl aller höherenergetischer Elektronen in einem Photoelektronenspektrum mit der Anzahl der Photoelektronen des entsprechenden Loches und dem energieabhängigen Wirkungsquerschnitt der Locherzeugung durch Elektronen abgeschätzt werden [87].

Kombination von Auger Elektronen und Photoelektronen

Oft sind weder der Asymmetrieparameter Q für das Photoemissions-Signal noch der Anteil a Sekundärelektroneninduzierter Auger-Elektronen (SEIAE) im Auger-Signal genau bekannt. Durch Kombination beider Messungen lassen sie sich iterativ bestimmen [84]. Der Vorteil dieser Methode ist, daß der Asymmetrieparameter Q und die kohärente Fraktion und Position an der gleichen Schicht gemessen wird und nicht zusätzlich eine Multilagenschicht gemessen werden muss. Dadurch werden systematische Fehler wie etwa zusätzliche quasielastische Streuung an Defekten einer Multilagenschicht ausgeschlossen.

⁴Die Messung der Fluoreszenz als Absorptionskanal ist bei organischen Adsorbaten in der Monolage schwierig, da die Wahrscheinlichkeit des Augerübergangs bei Atomen mit niedriger Kernladungszahl Z viel höher ist und die Intensität der Fluoreszenz damit sehr niedrig ist.

Dabei werden sowohl die Rohdaten des Auger- und des Photoemissionssignals gefittet. Beim Fit des Photoemissionssignals muss Δ bekannt sein, für Q kann ein beliebiger Anfangswert verwendet werden. Danach wird der Anteil a der SEIAE so bestimmt, daß die Position des korrigierten Auger-Signals mit der kohärenten Position des Photoemissionssignals übereinstimmt. Danach kann Q neu gewählt werden, um die kohärenten Fraktionen der korrigierten Signale abzugleichen. Dies ändert wiederum über Ψ die Position des Photoemissionssignals. Diese neue Position und der neue Asymmetrieparameters Q führen wieder zu einem neuem Anteil a der SEIAE, womit der nächste Iterationsschritt beginnt. Nach wenigen Iterationen sind die Unterschiede zwischen den kohärenten Positionen viel kleiner als der Fehlerbalken aufgrund der Zählstatistik und die Iteration kann abgebrochen werden.

Diese Methode funktioniert also nur, wenn Δ bekannt ist. Dieser Parameter kann nur für Photoemission aus s-Schalen theoretische berechnet werden [8]. Diese Methode ist sehr sensitiv auf die kohärente Position des korrigierten Augersignals, wenn die Bindungslänge (modulo Netzebenenabstand) $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ des Netzebenenabstandes ist. Ist die Bindungslänge in der Nähe von 0 oder $\frac{1}{2}$, so ist der Asymmetrieparameter Q und der Anteil a der SEIAE schwer voneinander zu trennen, da beide Korrekturen die Zeiger im Argand-Diagramm in Richtung der reellen Achse verschieben.

3

Bindung von NTCDA an Ag(111)

Die Adsorption von NTCDA (s. Abb. 3.1) und seinem größeren Bruder PTCDA sind die meist-untersuchten Modellsysteme, um die Wechselwirkung zwischen flachen, aromatischen organischen Molekülen und Oberflächen zu verstehen [19, 98, 78]. PTCDA bindet chemisorptiv an die Ag(111) Oberfläche und zeigt bei Raumtemperatur nur eine vorherrschende, kommensurable Phase in der (Sub-)Monolage, die sehr genau von L. Kilian mit SPA-LEED vermessen wurde [112, 42]. Bei NTCDA auf Ag(111) zeigt sich aufgrund der schwächeren Chemisorption [10, 24, 42, 44] eine Wechselwirkungsbalance zwischen der Molekül-Molekül- und der Molekül-Substrat-Wechselwirkung. Dies ist der Grund für ein reiches Phasendiagramm im (Sub-)Monolagenregime [45, 43]: Bei geringen Bedeckungen ($\lesssim 0.7\text{ML}$) bildet NTCDA kommensurabel geordnete Inseln einer relaxierten Struktur (α -Struktur), die auch bei sehr kleinen Bedeckungen schwache, aber scharfe, LEED-Spots ergeben¹. Oberhalb dieser Bedeckung gibt es einen Koexistenzbereich zwischen einer modifizierten relaxierten Phase (α_2 -Struktur, eine gleichzeitig uniaxial-kommensurable als auch point-on-line Struktur) und einer komprimierten Phase (β -Struktur, eine reine point-on-line Struktur). Die α_2 -Struktur wurde erst mit hochauflösendem LEED von L. Kilian entdeckt. Auch die Strukturklassifikation war erst durch diese Experimente möglich. Offensichtlich ist der Energieverlust durch die Aufgabe der Kommensurabilität hin zu einer reinen point-on-line Struktur geringer als der Energiegewinn durch den Einbau der Moleküle in die erste Lage [42, 19, 34]. Durch Abtempern einer Multilagenstruktur mit der Substrattemperatur T_S lassen sich sowohl die reine α -Struktur ($T_S = 120^\circ\text{C}$) mit einer Bedeckung von 0.7ML als auch die β -Struktur ($T_S = 80^\circ\text{C}$) mit einer Bedeckung von 1.0ML herstellen.

Neben der Bedeckungsabhängigkeit dieser Phasen wurden auch mindestens vier weitere Tieftemperaturphasen von L. Kilian und A. Schöll gefunden [42, 76]. Davon ist vor allem der Phasenübergang mit der tiefsten Sprungtemperatur interessant, da dort beim Abkühlen Unordnung entsteht (inverses Schmelzen). Dieser Schmelzvorgang ist

¹Dies wurde auch im Rahmen dieser Arbeit bei einer Bedeckung unterhalb von 0.1ML mit SPALEED überprüft, v. a. auch um den Unterschied im Verhalten von NTCDA und den Phthalocyaninen (s. Kap. 4.1) experimentell zu verifizieren.

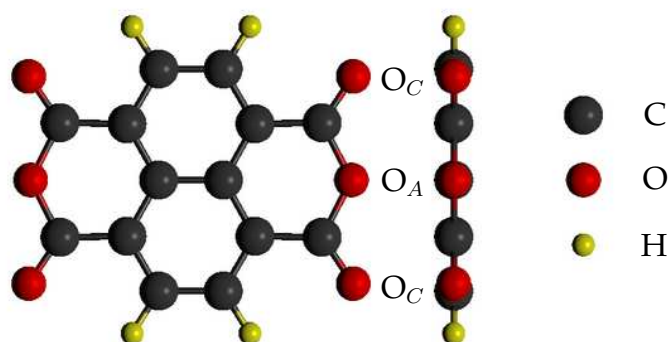


Abb. 3.1: Chemische Struktur des NTCDA-Moleküls. Die Kohlenstoffatome sind schwarz, Sauerstoffatome rot und die Wasserstoffatome gelb gezeichnet. Der Anhydrid-Sauerstoff (O_A , Brückenposition) unterscheidet sich chemisch vom Carboxyl-Sauerstoff (O_C , Eckposition).

thermisch getrieben, da ein zu schnelles Abkühlen zum Einfrieren der geordneten Phase führt; der Temperaturbereich, in dem der Phasenübergang stattfindet, ist sehr klein (wenige Kelvin). Außerdem besitzt der Phasenübergang eine Hysterese: werden langsame, konstante Heiz- bzw. Kühlrampen gefahren, so ist die Sprungtemperatur beim Kühlen geringer als beim Heizen. Allerdings ist noch nicht klar, welcher physikalischer Mechanismus dieses inverse Schmelzen ermöglicht: die Zunahme an Entropie bei abnehmender Temperatur muss durch einen Energiegewinn eines weiteren Freiheitsgrades überkompensiert werden. Solch ein weiterer Freiheitsgrad ist bei NTCDA/Ag(111) nicht bekannt und muss wohl in der mikroskopischen Struktur von NTCDA und der Wechselwirkung mit der Ag(111) Oberfläche begründet sein. Bei diesem Ordnungs-Unordnungs-Übergang wurde auch ein sternenförmiger Untergrund im LEED beobachtet. Dieser spricht auch für die These, daß die Anordnung der NTCDA-Moleküle aus Reihen definierter Richtungen ausbrechen. Der Grund dafür kann in einem geringeren Ausdehnungskoeffizienten des NTCDA-Films im Vergleich zum Silberkristall liegen [42], wobei der erstere Ausdehnungskoeffizient schwierig zu bestimmen ist. Dadurch würden die intermolekularen repulsiven Kräfte im Film - vor allem in der Richtung des starken Überlapps der NTCDA-Moleküle - steigen. Diese entspricht in der zweidimensionalen Struktur einer Druckerhöhung und kann eine Voraussetzung für inverses Schmelzen darstellen [91]. PTCDA/Ag(111) zeigt kein inverses Schmelzen. Allerdings gibt es eine Precursor-Phase [44,42], die der NTCDA/Ag(111)-Unordnungsphase spektroskopisch sehr ähnlich ist: wird eine Sub-Monolage bei einer Temperatur von 120K auf die Ag(111)-Oberfläche aufgebracht zeigt sich eine ungeordnetere Phase, mit breiten Beugungsreflexen, die nicht exakt kommensurabel sind. Beim Erwärmen auf

RT geht diese Phase in die kommensurable Phase über. Diese ist dann bei erneutem Abkühlen stabil. Der Grund dafür könnte die stärkere chemische Anbindung der Moleküle sein, im Gegensatz zu NTCDA/Ag(111).

Allerdings zeigt sich, daß die Reproduzierbarkeit des inversen Schmelzens bei NTCDA/Ag(111) in verschiedenen Vakuumkammern schwierig. Einerseits ist das durch verschiedene (absolute) Temperaturmessungen begründbar, andererseits kann das auch an einem nicht vollständig bekannten Parameterraum liegen: Neben der Bedeckung und Temperatur kann auch die Morphologie und Sauberkeit der Oberfläche, Verunreinigung der Organik und auch Restgase in der Kammer eine Rolle spielen.

Zu Beginn meiner Arbeit stand im Vordergrund, die Bedingungen für den Tieftemperaturphasenübergang zu finden, um dann diesen mithilfe von XSW zu messen. Diese Bedingungen zu finden ist jedoch nicht gelungen. Im Folgenden werden die im Labor überprüften Parameter kurz skizziert.

Später stand die Bestimmung des Abstands des NTCDA-Moleküls in der α -Struktur zur Oberfläche im Mittelpunkt meiner Untersuchungen. Zuerst wurden die integralen Abstände der Kohlenstoffe und Sauerstoffe zum Substrat bei Raumtemperatur und bei tiefer Temperatur gemessen. In einer späteren Messzeit wurde die Auflösung hoch genug gewählt, daß auch der Anhydrid-Sauerstoff (s. Abb. 3.1 O_A : Brückenposition) vom Carboxyl-Sauerstoff (O_C : Eckposition) durch die chemische Verschiebung im XPS getrennt werden konnte [77, 84]. Die Ergebnisse wurden mit PTCDA/Ag(111) verglichen [29]. Der flache Untergrund im Bereich der O KLL-Auger-Elektronen und der O1s Photoelektronen erlaubt es, beide Signale für die Bestimmung des Abstandes zu den Netzebenen zu verwenden. Allerdings sind beide Signale nicht rein: Einerseits modifizieren nicht-dipolare Parameter der Photoemission das Absorptionssignal im Fall der O1s-Photoelektronen im stehenden Wellenfeld, andererseits sind nicht alle O KLL-Auger-Elektronen Sekundärprozesse von durch Photonen stimulierten Löchern, sondern diese Löcher können auch aufgrund höherenergetischer Sekundärelektronen entstehen, die vor allem vom Substrat stammen. Deshalb wurde mithilfe eines iterativen Verfahrens, das in Kap. 2.2 beschrieben wurde, gleichzeitig der Asymmetrieparameter Q des Photoemissionsprozesses bei der verwendeten Photonenenergie und der Anteil a der durch (Silber-)Sekundärelektronen erzeugten Auger-Elektronen bestimmt. Im Fall des Kohlenstoffes ist das nicht möglich, da die C KLL Augeremission im Bereich von Silber-Augerlinien liegen und eine Trennung vom Untergrund deshalb schwierig ist. Die Ergebnisse dieses letzten Abschnittes sind bereits in [84] veröffentlicht.

3.1 Parametersuche zum inversen Schmelzen

P. Vrodojak [103] hat in seiner Diplomarbeit schon eine Zusammenfassung gegeben, mit welchen Methoden der Phasenübergang schon untersucht wurde. Er hat in einer

anderen Kammer im Anschluss an meine Messungen nochmals den Parameterraum untersucht, allerdings auch ohne Erfolg. Ergänzend zu dieser Zusammenstellung ist zu sagen, daß der Phasenübergang von A. Schöll und A. Bendounan während einer Synchrotronmesszeit am BESSY im Jahr 2007 in Berlin wieder beobachtet wurde. Daraufhin wurde der Phasenübergang mit ARUPS in der Arbeitsgruppe Prof. F. Reinert von S. Hame im Rahmen einer Diplomarbeit erstmals wieder erfolgreich untersucht [27]. Beim Phasenübergang zur ungeordneten TT-Phase schiebt dabei das F-LUMO und das HOMO zu tiefern Bindungsenergien. Das F-LUMO wird dabei voll aufgefüllt, was auch schon von A. Schöll mit NEXAFS gesehen wurde. Bei Schöll findet das Auffüllen des F-LUMOS in einer Hysterese ($\pm 10K$) um die Sprungtemperatur von $170K$ statt. Bei Hame schiebt das F-LUMO schon deutlich früher (ca. ab $200K$ beim Abkühlen) und schiebt noch weiter, nachdem sich die Unordnung eingestellt hat. Dieser Unterschied in den Temperaturen kann aber auch an einer anderen Temperaturankopplung an den Silberkristalls liegen. Der Vollzug des Phasenübergangs konnte anhand der fehlenden Rückfaltung im winkelaufgelösten UPS gemessen werden. Zusätzlich sehen sie noch einen scharfen Peak an der Fermikante, dessen Intensität eine Winkelabhängigkeit zeigt. Dieser Peak wird zusammen mit dem F-LUMO als ein Vielteilcheneffekt im Rahmen der Hubbard-Theorie gedeutet: Der Fermikantenpeak ist der Quasipartikelpeak und das F-LUMO ist demnach das untere Hubbard-Band. Die FWHM des Fermikantenpeaks verändert sich linear mit der Temperatur, was auf eine Wechselwirkung mit Phononen hinweist. Allerdings ist die ungewöhnlich hohe Elektron-Phonon Wechselwirkungskonstante (≈ 0.62) noch nicht verstanden.

Die Zerbrechlichkeit des Phasenübergangs zeigte sich auch in dieser UHV-Kammer auf beeindruckende Weise: es gibt dort zwei kühlbare Manipulatoren, wobei nur auf einem von beiden der Phasenübergang auftrat. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, in welchem engem Parameterbereich sich der Phasenübergang einstellt.

Die Reproduzierung des inversen Schmelzens der rel. Monolage NTCDA/Ag(111) in der SPALEED-Kammer im Rahmen dieser Arbeit ist nicht gelungen. Es wurde versucht, verschiedene Parameter zu verändern und den Einfluss auf das Auftreten des Phasenübergangs zu testen. Die Parameter werden im folgenden zusammengestellt (s. Abb. 3.1), wobei darauf geachtet wurde, daß die Namensgebung in dieser Arbeit mit der Diplomarbeit von P. Vrdoljak konsistent ist, woher die ungewöhnliche Nummerierung der Kristalle herrührt:

Kristall: *Kristall 5* wurde von Prof. Dr. Moritz von der LMU, München für die XSW-Experimente zur Verfügung gestellt, da er eine geringe Mosaizität hat.

Kristall 6 wurde von L. Kilian während seiner Dr.-Arbeit präpariert. Er hat eine große Terrassenweite, zeigt aber zwischenzeitliche zwei Spektularreflexe (Zwilling). Auf diesem Kristall wurde der Phasenübergang sowohl von L. Kilian als auch von J. Stanzel beobachtet.

NTCDA: Hier wurden die verwendeten Substanzen eingetragen. *Unsubl. 1* und *Unsubl. 2* sind die beiden, bei Sigma-Aldrich gekauften unsublimierten Materialien.

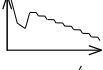










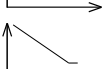
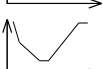

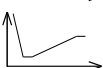




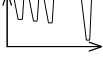
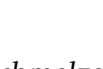
Durch Sublimation wurden diese aufgereinigt (*Subl. 1, Subl. 2*). Mit *Subl. 1* wurde von D. Hübner der Phasenübergang in einer anderen Kammer auf einem anderen Silberkristall schon beobachtet.

Basisdruck (P_B): Der Basisdruck vor der Messung in $10^{-10}mbar$.

Temperramppe: Der Temperaturverlauf wird sowohl schematisch in einem Diagramm als auch mit Zahlen angegeben: $300K \searrow (5)150K$ bedeutet Kühlen von 300K auf 150K mit einer Rate von 5K/min. Der Wert in Klammern gibt entweder die Kühl-/Heizrata (\searrow / \nearrow) in K/min oder die Temperaturhaltezeit (–) in Minuten an.

Nr. Nummer des Versuches

Die Versuche Nr. 2-6 wurden in Grenoble im Juli und November 2003 während XSW-Messzeiten durchgeführt. Dabei wurde ein konventionelles LEED-Instrument verwendet, um die geometrische Ordnung zu prüfen. Bei Versuch Nr. 2 kam es dabei zu einer Schwächung der LEED-Spots, was aber auf Adsorption von Wasser zurückzuführen (s. a. nächster Abschnitt) ist. Die anderen Versuche wurden alle an der SPALEED-Kammer in Würzburg durchgeführt. Auch dort kam es zur Adsorption von Wasser bei tiefen Temperaturen (Nr. 1, 12, 13, O1s-Signal nahm um mehr als einen Faktor 2 zu). Dies war auf den hohen Basisdruck und zu langsame Kühlraten zurückzuführen. Bei zu schnellen Kühlraten verschwand jedoch das LEED Bild nicht (Nr. 7, 8, 9, 10, 11). Deshalb wurde versucht, den Druck in der Kammer zu verbessern (Nr. 14, 15, 16, 17). Dennoch trat der Phasenübergang nicht auf, weshalb langsamere Temperaturrampen gefahren wurden, da der Übergang thermisch getrieben ist. Dies führte wieder zu Adsorption von Wasser (Nr. 18, 19, 20). Dabei brachte auch das Wechseln der verwendeten NTCDA-Substanz noch des verwendeten Silberkristalls Fortschritte. Schließlich gelang es (Nr. 21) durch eine lange Vorkühlzeit des He-Manipulators (bei gleichzeitigem Gegenheizen der Probe) vor der eigentlichen NTCDA-Präparation den Basisdruck auf weit unter $10^{-10}mbar$ zu senken. Zusätzlich wurde versucht, durch Auftauen zwischen den verschiedenen Kühlstufen die Adsorption von Wasser zu verhindern. Allerdings stellte sich der Phasenübergang auch hier nicht ein.

Kristall	NTCDA	$\frac{P_R}{10^{-10} \text{mbar}}$	Temperaturrampe	Nr.	
5	Unsubl. 1	5	300K \searrow (10)150K \searrow (0.5)120K \nearrow (3)180K - (5) \searrow (10)175K - (5) \searrow (10)170K... \searrow (10)130K		1
5	Unsubl. 1	40	180K \searrow (1)120K - (10) \searrow (0.2)100K \nearrow (1)150K \searrow (2)90K \nearrow (1.5)350K		2
5	Unsubl. 1	20	200K \searrow (1)110K \nearrow (0.5)140K - (20) \nearrow (0.5)200K \searrow (2)100K \nearrow (1)165K \searrow (1)100K - (240) \nearrow (1)250K		3
5	Unsubl. 1	5	300K \searrow (1.5)110K \nearrow (1)235K \searrow (0.7)150K - (20) \searrow (1)90K - (180) \nearrow (1)270K		4
5	Unsubl. 1	4	275K \searrow (1)100K \nearrow (0.3)180K \searrow (1.2)100K		5
5	Unsubl. 1	3	280K \searrow (0.8)100K \nearrow (0.2)170K		6
5	Unsubl. 1	3	290K \searrow (0.7)100K \nearrow (0.3)180K		7
5	Unsubl. 1	3	290K \searrow (16)130K - (5) \nearrow (4)170K - (10) \searrow (0.2)120K - (10) \nearrow (10)280K - (60)		8
5	Unsubl. 1	3	290K \searrow (1)150K - (60)		9
5	Unsubl. 1	2	290K \searrow (12)170K \searrow (0.5)120K - (10) \nearrow (0.5)135K - (10) \nearrow (0.5)300K		10
5	Unsubl. 1	2	270K \searrow (15)220K \searrow (0.5)170K - (10) \nearrow (0.5)185K - (20) \searrow (0.5)120K - (20)		11
5	Unsubl. 1	2	300K \searrow (0.1)90K - (10) \nearrow (0.1)170K - (10)		12
5	Unsubl. 1	2	300K \searrow (0.1)110K - (10)		13
5	Unsubl. 1	2	290K \searrow (10)180K \searrow (0.15)130K - (60) \nearrow (0.15)290K - (10)		14
5	Unsubl. 2	2	300K \searrow (15)130K - (5) \nearrow (10)135K - (5) \nearrow (10)140K - (5)... \nearrow (10)180K(5)		15
5	Unsubl. 2	1	300K \searrow (15)130K - (10) \nearrow (1)180K - (5)		16
5	Unsubl. 2	1	300K \searrow (15)135K - (10) \nearrow (0.1)180K - (5) \searrow (0.5)135K - (60) \searrow (10)110K \nearrow (1)210K		17
6	Unsubl. 2	1	275K \searrow (0.1)200K - (60) \nearrow (0.1)275K - (5)		18
6	Sublim. 1	1	200K \searrow (0.1)100K - (10) \nearrow (0.1)240K - (5)		19
6	Sublim. 1	1	200K \searrow (0.1)100K - (10) \nearrow (0.1)300K - (5)		20
6	Sublim. 2	0.5	300K - (5) \searrow (10)200K - (30) \nearrow (10)300K - (5) \searrow (10)197K - (30) \nearrow (10)300K... \searrow (1)140K(30)		21

Tab. 3.1: Schematische Auflistung aller Kühlversuche, um das inverse Schmelzen zu finden, Erklärung s. Text.

3.2 XSW-Messungen bei Raum- und Tieftemperatur

	J. Stanzel	Juli 2003	Nov. 2003	Jan. 2005
$D_O[\text{\AA}]$	3.02(2)	2.94(2)	2.95(8)	2.872(14)
$D_C[\text{\AA}]$	3.08(2)	3.06(4)	3.00(10)	2.997(16)
F_O	0.59(11)	0.36(4)	0.46(10)	0.579(24)
F_C	0.62(7)	0.47(4)	0.60(15)	0.480(18)

Tab. 3.2: Die integralen kohärenten Positionen (D) und Fraktionen (F) der Kohlenstoffe (C) und Sauerstoffe (O) der relaxierten Monolage NTCDA/Ag(111) der verschiedenen Messzeiten bei Raumtemperatur. Im Januar 2005 gelang es, die beiden chemisch verschiedenen Sauerstoffe voneinander zu trennen, s. Kap. 3.3.

Die mittleren Bindungsabstände der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome zu den Silbernetzebenen in der relaxierten und komprimierten Monolage NTCDA/Ag(111) wurden zuerst von Jörg Stanzel [88,87] mithilfe von XSW untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese signifikant unter der Summe der v. d. Waals Bindungsabstände liegen (vgl. Tab. 3.2 und Tab. 2.1). Das bestätigte auch die spektroskopischen Ergebnisse von A. Schöll [77], der sowohl mit XPS einen hohen Ladungstransfer während des XPS-Prozesses als auch mit NEXAFS ein teilgefülltes (F-)LUMO nachwies, also einen chemisorptiven Charakter der Anbindung der Moleküle an die Silberoberfläche.

Interessant ist dabei auch ein Vergleich zu dem sehr ähnlichen Molekül PTCDA: Beide Moleküle sind planar, tragen ein Quadrupolmoment und besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem. Das führt auch zu einem ähnlichen Verhalten in der Adsorption auf der Silberoberfläche: Beide Moleküle adsorbieren flach und bilden kommensurable Überstrukturen. Die beiden Moleküle unterscheiden sich geometrisch vor allem in ihrer Größe (Naphthalen bzw. Perylenrumpf). A. Hauschild et al. [29] berichtet für PTCDA/Ag(111) um ca. 0.14Å niedrigere Bindungsabstände als bei diesen Messungen an NTCDA/Ag(111) [87,84], ein weiterer Hinweis auf die schwächere Anbindung von NTCDA/Ag(111). So lässt sich etwa die erste Monolage von NTCDA/Ag(111) im Gegensatz zu PTCDA/Ag(111) noch abtempern, auch der durch XPS gemessene Ladungsübergang von der Monolage in die Silberoberfläche ist bei NTCDA geringer als bei PTCDA [77,112].

Im Juli und November 2003 wurden am Strahlrohr ID32 der ESRF in Grenoble Messungen an relaxierten NTCDA-Monolagen auf Ag(111) durchgeführt. Es ergaben sich im Rahmen des Messfehlers ähnliche Bindungsabstände wie bei J. Stanzel. Die koh. Fraktionen waren in diesen beiden Messzeiten niedriger als bei J. Stanzel, was auf mehr Unordnung in den Filmen hinweist. Die gewählte Auflösung des Elektronenanalysators war dabei nicht hoch genug um die verschiedenen Sauerstoffe im XPS zu trennen. Die Fits an die integralen C1s und O1s Absorptionsprofile ergaben bei Raumtemperatur

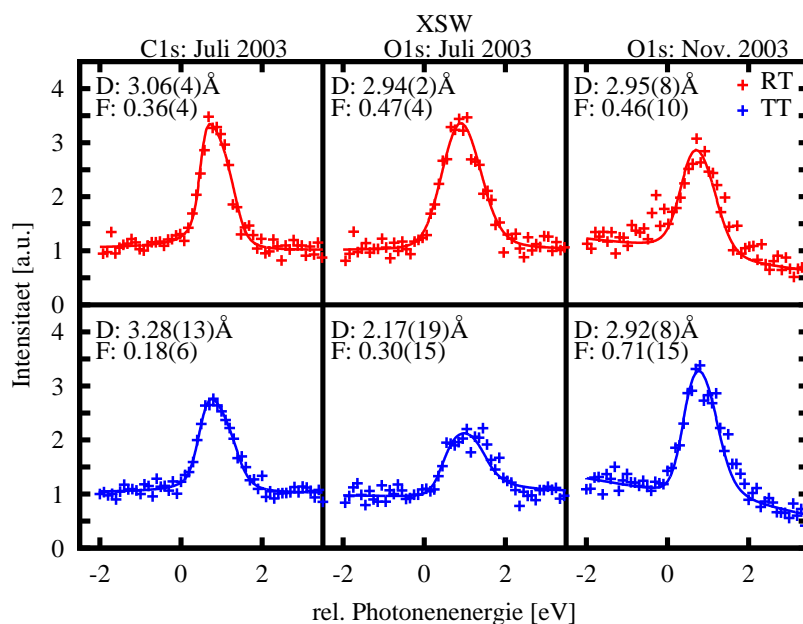


Abb. 3.2: Vergleich der XSW-Absorptionsprofile von Raum- und Tieftemperatur der relaxierten Monolage NTCD/Ag(111). Im Juli 2003 ergaben sich deutliche Unterschiede: Die koh. Fraktion (F) des Kohlenstoffs (links) nimmt um die Hälfte ab, während die koh. Position (D) leicht steigt, gleichzeitig nimmt die Position der Sauerstoffatome (Mitte) stark ab, bei etwas geringerer koh. Fraktion. Dies lässt sich mit der Adsorption von Wasser erklären (s. a. Abb. 3.3). Die veränderliche Strahlmenge wurde durch ein linear veränderliche Amplitude über die Photonenergie berichtigt.

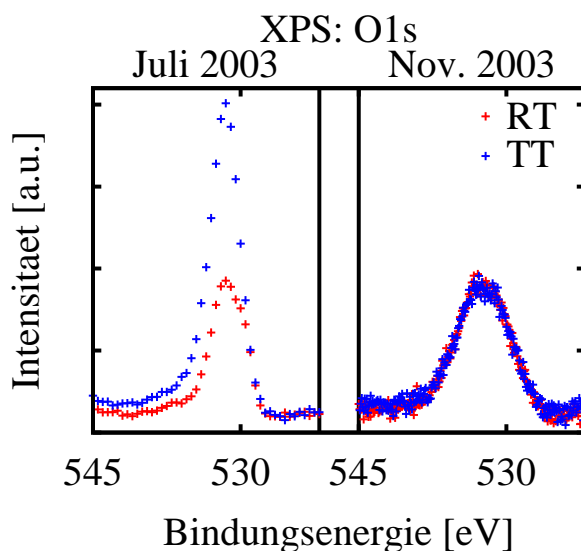


Abb. 3.3: Normierte Photoelektronenspektren von O1s von den beiden verschiedenen Messzeiten. links: Während der ersten Messzeit zeigt die gekühlte Probe (blau) eine deutlich höhere O1s-Intensität als die ungekühlte Probe (rot). Außerdem verschwindet die Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien. Dies ist auf Adsorption von Wasser zurückzuführen und trat bei der zweiten Messzeit (rechts) mit besserem Basisdruck nicht mehr auf. Die Energieachse des Spektrometers wurde nicht kalibriert, außerdem wurde in der späteren Messzeit eine höhere Passenergie verwendet.

	J. Stanzel		diese Arbeit	
	Q	Δ	Q	Δ
C1s	0.26	-0.22	0.27	-0.21
O1s	0.20	-0.33	0.27	-0.30

Tab. 3.3: Die beim Fitten verwendeten nicht-dipolaren Parameter. Der Asymmetrieparameter Q für O1s konnte im Rahmen dieser Arbeit direkt aus den Messungen durch einen Vergleich mit dem OKLL-Absorptionsprofil iterativ bestimmt werden, s. Kap. 3.3. Da das C1s-Orbital räumlich weiter ausgedehnt ist, darf der Asymmetrieparameter von C1s nicht kleiner sein. In dieser Arbeit wurde der gleiche Wert verwendet. Δ wurde mithilfe des Programms DL_PHASE [8] berechnet.

innerhalb des Fehlerbalkens ähnliche geometrische Abstände zu den Silbernetzebenen wie in den darauffolgenden Messzeiten (s. Tab. 3.2). Dabei liegen die Sauerstoffe etwas tiefer als die Kohlenstoffe. Allerdings waren die koh. Fraktionen niedriger, was vielleicht schon durch Verunreinigungen der Schicht begründet ist.

In dieser Messzeit wurden auch Kühlversuche unternommen (Nr. 2-6 in Abb. 3.1), in der Hoffnung den Phasenübergang im LEED zu beobachten und dann die Abstandsänderungen von geordneter Raum- und ungeordneter Tieftemperaturphase zu vergleichen. Beim ersten Versuch (Nr. 2 in Abb. 3.1) war der Basisdruck in der Kammer bei $4 \times 10^{-9} \text{ mbar}$. Beim Abkühlen dieser Schicht wurden die LEED-Spots etwas schwächer. Dabei änderten sich auch die Absorptionsprofile im stehenden Wellenfeld (s. Abb. 3.2): Die kohärente Position der Sauerstoffe ist um 0.5 \AA verringert. Außerdem ergaben sich für der Sauerstoffe und die Kohlenstoffe um ca. 20% kleinere koh. Fraktionen. Allerdings änderte sich die Form des O1s Peaks und deren Intensität nahm fast um einen Faktor 3 zu (s. Abb. 3.3 links). Bei einem weiteren Kühlversuch (Nr. 3 in Abb. 3.1) an einer neuen Schicht und bei einem Faktor zwei besseren Basisdruck wurde keine Schwächung der LEED-Spots beobachtet. Auch die Veränderungen in den koh. Positionen und Fraktionen waren weniger deutlich. Dies geht auch mit einer geringeren Form- und Intensitätsänderung im XPS einher (nicht gezeigt).

Die gemessenen Effekte lassen sich daher mit Adsorption von Wasser erklären. Dabei muss sich das Wasser auch zwischen die Moleküle drängen, da die kohärente Fraktion des C1s geringer wird, eventuell ein Hinweis darauf daß sich die Moleküle unter einem Winkel anstellen. Dies ist aber nicht das gesuchte inverse Schmelzen, da bei den anderen Experimenten immer die Adsorption von Wasser experimentell ausgeschlossen wurde. Ganz deutlich sieht man das etwa an den hochaufgelösten XPS-Daten von A. Schöll [77], die keinen zusätzlichen Peak zwischen den prominenten O1s-Peaks erkennen lassen.

In der späteren Messzeit im November 2003 wurden die Kühlversuche bei besserem Basisdruck ($< 5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) an dem Strahlrohr ID32 wiederholt (Nr. 4-6 in Abb. 3.1). Diesmal wurde keine Schwächung der LEED-Spots gesehen, es konnten aber auch weder Veränderungen in der koh. Position der Sauerstoffe noch in der Intensität und Form

der O1s-Linie beobachtet werden (s. Abb. 3.3, rechts). Aufgrund des besseren Basisdrucks konnte die Wasseradsorption unterdrückt werden, der Phasenübergang stellte sich jedoch nicht ein.

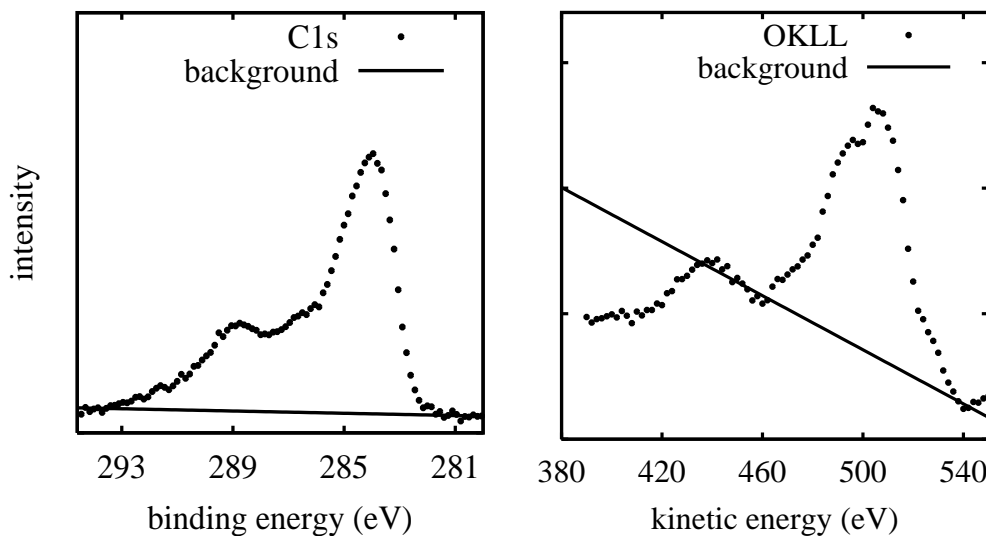


Abb. 3.4: Typische PE-Spektren von C1s (links) und O KLL (rechts). Die Gerade zeigt den linearen Untergrund, der vor der Peakintegration noch abgezogen wird. Der Bereich, in dem der O KLL-Peak integriert wird, wurde nach der aus der Literatur bekannten, charakteristischen Form des O KLL gewählt [23]. Der linke Peak stammt vom Substrat.

3.3 Trennung der Anhydrid- und Carboxyl-Sauerstoff-Signale

Im Januar 2005 wurde an der relaxierten Monolage NTCDA/Ag(111) NIXSW-Messungen mit hochaufgelösten O1s-PE-Spektren durchgeführt. Diese Ergebnisse sind bereits in [84] veröffentlicht, die Darstellung hier folgt weitgehend dieser Veröffentlichung. Da schon sehr detaillierte Messungen der Satellitenstruktur der O1s-PE-Spektren von A. Schöll et al. [77] vorliegen, konnten diese benutzt werden, um den Carboxyl- vom Anhydrid-Sauerstoff zu trennen (s. Abb. 3.1). Durch eine Verringerung der Passenergie des Analysators und damit einer Erniedrigung der Intensität wurde die Auflösung erhöht. Deshalb wurden viele kurze XSW-Scans durchgeführt, um genügend Statistik zu erreichen. Daneben wurden auch C1s-Messungen durchgeführt, um die Position der Sauerstoffe mit dem Kohlenstoffgerüst des Moleküls vergleichen zu können. Schließlich erlaubte der Vergleich mit dem O KLL-Auger-Absorptionssignal die Trennung der Signale von parasitären Einflüssen. Außerdem wurden das aufgrund ihrer niedrigen kinetischen Energie oberflächensensitiven Ag MVV-Signal verwendet, um sicherzustellen, daß die oberste Lage der Silberatome nicht aufgrund einer Oberflächenrelaxation einen anderen Abstand zur nächsten Lage hat. Insgesamt wurden zwei voneinander unabhängige Präparationen gemessen, die innerhalb des Fehlerbalkens gleiche

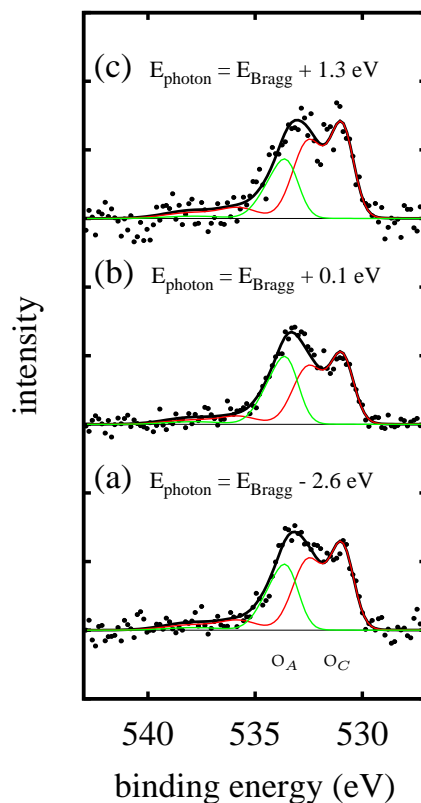


Abb. 3.5: Typische O1s-Spektren bei verschiedenen Photonenergien nach Abzug des Untergrundes. Die genaue Peakstruktur der beiden chemisch verschiedenen Sauerstoffe war aus [77] bekannt: Der Anhydrid-Sauerstoff O_A (grün) in der Brückenposition liegt bei höheren Bindungsenergien als der Carboxyl-Sauerstoff O_C (rot) an den Ecken des Moleküls. Beide zeigen eine Doppelppeakstruktur, die in dem Ladungstransfer während des Photoemissionsprozesses begründet ist. Im Fall des Carboxyl-Sauerstoffes ist dieser Doppelppeak klar sichtbar, im Fall des Anhydridsauerstoffes ist der Unterschied in der Bindungsenergie nicht groß genug, daß er aufgelöst werden kann: nur eine Asymmetrie des Peaks ist sichtbar.

Ergebnisse lieferten. Um Strahlenschaden vorzubeugen wurde die Probenposition alle 150 bis 300 Minuten verändert. Außerdem wurden die XPS-Signale vor und nach den XSW-Messungen auf einem Fleck miteinander verglichen, wobei keine signifikanten Änderungen beobachtet wurden. Darüber hinaus wurde die Stabilität der NTCDA-Überstruktur vor und nach den XSW-Messungen in LEED bestätigt. Wie schon während früherer Messzeiten ergaben sich hohe Werte für die kohärente Fraktionen (>0.9) der Silbersignale, was gegen eine Rekonstruktion der (111)-Oberflächenatome spricht.

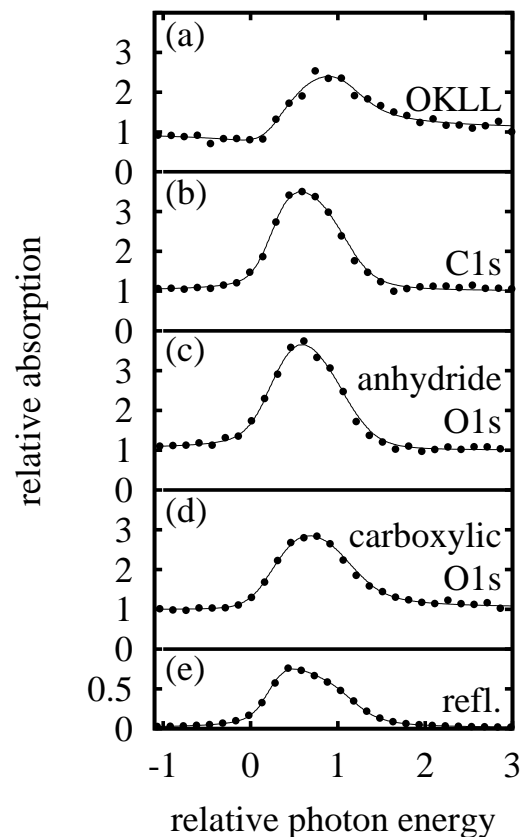


Abb. 3.6: Typische Absorptionsprofile der verschiedenen chemischen Spezies des NTCDA Moleküls. Außerdem ist zum Vergleich die Reflektivität des Ag(111) Reflexes gezeigt.

Um die Information vom Untergrund zu trennen genügt im Fall des C1s- und O KLL-Signals das Abziehen eines linearen Untergrundes (s. Abb. 3.4). Für die O1s-Signale wurden die Ergebnisse von A. Schöll verwendet [77]: Ihm gelang es durch Messungen mit höherer instrumenteller Auflösung des bei BESSY II verwendeten Spektrometers durch einen Vergleich der PE-Spektren von Multilage, komprimierter Monolage, relaxierter Monolage und ungeordneter Tieftemperaturstruktur die Satellitenstruktur von Anhydrid- und Carboxylsauerstoff zu trennen und die physikalischen Ursachen der einzelnen Satelliten detailliert zu interpretieren. Ein Vergleich dieser Peakstrukturen mit der Summe der O1s-Spektren, die während der XSW-Messungen gewonnen wurden, ergab den Shirley-Parameter, die instrumentelle Verbreiterung, und einen Offset in der Bindungsenergie. Diese Parameter konnten dann festgehalten werden, um in den einzelnen O1s-Spektren bei verschiedenen Photonenenergien nach dem Abzug eines zusätzlichen linearen Untergrundes die Intensität des Carboxyl- und Anhydrid-Sauerstoffes zu fitten. Abb. 3.5 zeigt O1s-Spektren bei verschiedenen Photonenenergien nach Abzug des Untergrundes: weit außerhalb der Bragg-Energie ist das Verhältnis des Carboxyl- zu Anhydrid-Sauerstoff 2:1, während sich das Verhältnis beim Druch-

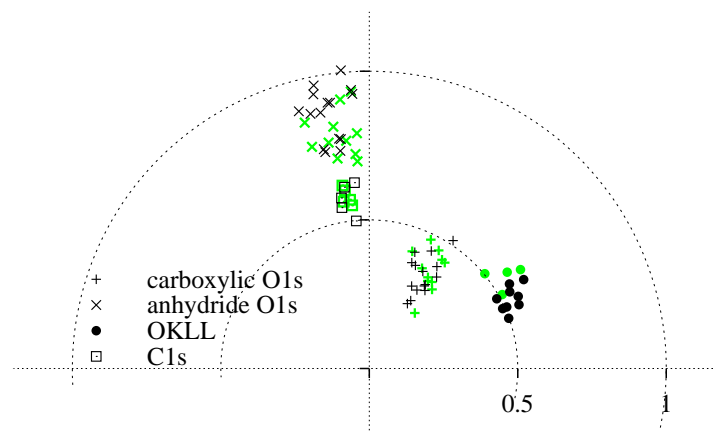


Abb. 3.7: Die Fitergebnisse der einzelnen XSW-Scans an die verschiedenen Absorptionskanäle: die beiden Farben entsprechen den beiden Präparationen. Die Symbole kennzeichnen die Spitzen der Vektoren im Argand-Diagramm: Die Länge des Vektors (Abstand zum Ursprung) entspricht der kohärenten Fraktion, der Winkel zur x -Achse entspricht der kohärenten Position. Dabei entspricht ein Netzebenenabstand dem Winkel 2π .

gang durch die Bragg-Energie ändert: Dies ist ein klarer experimenteller Beweis, daß die beiden Sauerstoffe auf verschiedenen Abständen zu den Silbernetzebenen liegen. Das XSW-Absorptionsprofil (2.17) konnte dann mit der kohärenten Fraktion und Position an diese Intensitäten gefittet werden. Daneben wurde dieses Profil auch an die integrale Summe der O1s-Spektren angefitet.

Abb. 3.6 zeigt typische XSW-Profile der verschiedenen Atomarten: Jeder Punkt entspricht dem integrierten Peak eines PE-Spektrums bei dieser Photonenenergie. Die Linie zeigt den besten Fit von Gl. (2.17) an die Daten. Die Ergebnisse der einzelnen Fits an die verschiedenen Absorptionskanäle im Argand-Diagramm zeigt Abb. 3.7, wobei die verschiedenen Farben die beiden verschiedenen Präparationen widerspiegeln. Die entsprechenden Mittelwerte sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Aus dem Arganddiagramm ist schon ersichtlich, daß die beiden Präparationen sehr ähnliche geometrische Parameter ergeben. Im Folgenden werden nur noch die aus beiden Präparationen gemittelten Parameter diskutiert.

	C1s	(O1s) _{carb}	(O1s) _{anh}	O KLL	(O1s) _{av} = O KLL _{korrr}
D[Å]	2.997(16)	2.747(25)	3.004(15)	2.542(11)	2.872(14)
F	0.579(24)	0.373(24)	0.84(3)	0.540(11)	0.480(18)

Tab. 3.4: Die Werte der kohärenten Position und Fraktionen der relaxierten Monolage NTCDA/Ag(111) wurden aus den PES-basierten XSW-Absorptionsprofilen um den Ag(111) Reflex gewonnen. Der Asymmetrieparameter Q und der Anteil der Sekundärelektroneninduzierter O KLL Elektronen konnten durch eine iterative Methode bestimmt werden.

Daneben wurden auch die XPS-Daten aufsummiert und diese Daten gefittet. Diese Fitergebnisse stimmen innerhalb des Fehlerbalkens mit den Mittelwerten der bis zu 17 kohärenten Positionen und Fraktionen aus den Fits der einzelnen Absorptionsprofile überein. Außerdem sind die Fehlerbalken der Fitparameter der aufsummierten Daten gleich der Standardabweichungen der Mittelwerte der Einzelfits. Das bedeutet, daß die Ergebnisse kurzer Integrationszeit nur aufgrund der Statistik streuen und nicht aufgrund systematischer Fehler in der Datenauswertung wie etwa falscher Untergrundabzug bei den Spektren niedriger Statistik oder inkonsistenter Fehlerfortpflanzung.

In Tab. 3.4 fällt sofort auf, daß die geometrischen Parametern des O KLL und O1s nicht übereinstimmen. Wie in Kap. 2.2 beschrieben, liegt das an den durch Sekundärelektronen stimulierten Auger-Prozessen, die das Signal verfälschen. Das dort beschriebene iterative Verfahren führte auf einen Anteil $a \approx 46\%$ parasitärer O KLL Elektronen und erlaubte gleichzeitig eine konsistente Bestimmung des Asymmetrieparameters $Q = 0.27$ des O1s Photoemissionsprozesses bei dieser Photonenenergie und Geometrie. Der Anteil $a = 46\%$ stimmt gut mit dem aus Wirkungsquerschnitten abgeschätzten Wert von 50% von J. Stanzel et al. überein [88,87].

Die mittleren Abstände führen zu einem Strukturvorschlag, der in Abb. 3.8 veranschaulicht wird. Die Kohlenstoffatome liegen $2.997(24)\text{Å}$ über der Silberoberfläche. Aus die Analyse des Corelevelshifts der O1s-Signale ergibt sich, daß der Anhydridsauerstoff in der Brückenposition nur wenig oberhalb dieser Höhe sitzt, während der Carboxylsauerstoff an der Molekülecke sich $0.25(3)\text{Å}$ näher am Substrat befindet. Das bedeutet, daß die Carboxylsauerstoffe durch die Adsorption nach unten gebogen werden, der Anhydridsauerstoff jedoch weiterhin in oder sogar leicht über der Ebene des Kohlenstoffskeletts des Moleküls befindet. Diese Position ist sogar besser definiert, da die kohärenten Fraktionen der Anhydridsauerstoffe größer sind als die der Carboxylsauerstoffe und der Kohlenstoffatome.

Der Höhenunterschied zwischen Anhydrid- und Carboxylsauerstoff von $0.25(3)\text{Å}$ ist etwas größer als der von A. Hauschild et al. früher gemessene bei PTCDA/Ag(111) in der kommensurablen Monolage bei Raumtemperatur ($0.18(3)\text{Å}$ [29]). Aufgrund der niedrigen kohärenten Fraktion des C1s-Signals ($F_{C1s} = 0.579(24)$, damit fast 30% kleiner als $F_{O1sanh} = 0.84(3)$) kann auch angenommen werden, daß der Naphthalenrumpf etwas verbogen ist, und damit die Adsorptionsgeometrie in beiden Systemen sehr ähn-

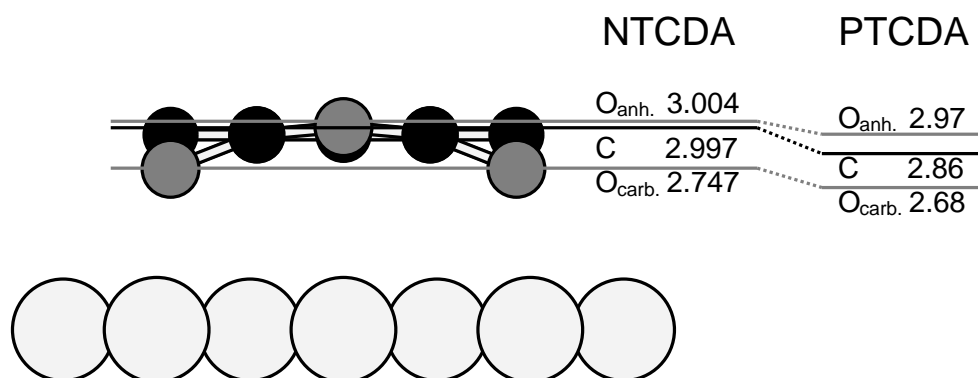


Abb. 3.8: Schematisches Strukturmodell der Adsorption von NTCDA/Ag(111) in der relaxierten Monolagenstruktur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Abweichung der Carboxyl- und Anhydridsauerstoffe aus der Molekülebene überproportional vergrößert gezeichnet. Die Zahlen zeigen den Abstand der einzelnen Atome zur obersten Silberebene. Zum Vergleich sind auch die Abstände von PTCDA/Ag(111) gegeben [29].

lich ist. Zwar kann eine geringe koh. Fraktion auch von Molekülschwingungen verursacht werden, doch zeigen neue LEED-IV Messungen von M. Scheuermann [72, 73], die signifikante Krümmungen entlang der Hauptachsen des Moleküls in der relaxierten Monolage auf Ag(111) belegen. Solch eine Krümmung des Moleküls wird auch von DFT-Rechnungen für PTCDA/Ag(111) vorhergesagt [29, 70, 30]. Rechnungen für NTCDA/Ag(110) zeigen ebenfalls ein Herunterbiegen der Ecksauerstoffe zum Substrat [1]. Bisher sind solche Rechnungen immer noch schwierig, da die großen Moleküle große Einheitszellen bedingen, und damit die Anzahl der Atome und Elektronen sehr groß ist. Deshalb sind die absoluten Abstände oft noch nicht sehr genau, wie die Diskussion in [1, 70, 30] zeigt. Allerdings sollten der Fehler in den relativen Höhenunterschiede deutlich kleiner sein als in den absoluten Höhen [30, 1]. Die Rechnungen zeigen auch den Höhenunterschied der verschiedenen Sauerstoffspezies und begründen den kleineren Bindungsabstand der Carboxylsauerstoffe von den Silberatomen mit einer elektrostatischen Anziehung zwischen relativ positiven Eck-Sauerstoffen (verglichen mit dem nicht-wechselwirkendem System) und den darunterliegenden, negativ geladenen obersten Silberatomen. Daß der Anhydridsauerstoff weniger aus der Molekülebene ausgelenkt ist als der Carboxylsauerstoff liegt wohl an der stabileren Bindung des Brückenplatzes an zwei Kohlenstoffnachbarn im Gegensatz zu den Eckplätzen mit nur einem Bindungsnachbarn im Molekül. Dies erklärt auch die höhere kohärente Fraktion des Brückensauerstoffplatzes, der weniger thermische Bewegungen erlaubt.

Kürzlich kam es auch zu einer Diskussion, inwiefern NIXSW-Messungen mit Photoelektronen tiefer Schalen als Detektionskanal die Geometrie des ungestörten Anfangszustand abbilden [40, 79, 41]. Aufgrund des Vergleichs von eigenen DFT-Rechnungen an PTCDA/Ag(111) mit den experimentellen Daten von Hauschild et al. [30] folgern Ji

et al. [40], daß nicht der Anfangszustand mit diesem Experiment abgebildet wird, sondern ein Zustand zeitlich zwischen der vollständigen elektronischen Relaxation und der vollständigen geometrischen Relaxation. Ihre DFT-Rechnungen für das adsorbierte Molekül mit einem O1s-Loch mit vollständiger elektronischer und anschließender geometrischer Relaxation ergeben einen Anhydridsauerstoff, der wie im Experiment höher als das Kohlenstoffskelett des PTCDA liegt. Ihre Rechnungen an den Molekülen nur mit O1s-Loch und ohne Relaxation, bzw. mit O1s-Loch und nur elektronischer Relaxation zeigen dies nicht. Die Berechnung der chemischen Verschiebung der Photoelektronen [40] und der Vergleich mit dem Experiment [112] stützt allerdings die Hypothese, daß nur die Information der elektronischen Relaxation, nicht aber die der geometrischen Relaxation von den Photoelektronen getragen wird. Diese detaillierten PESpektren zeigen auch, daß zwar die intramolekulare elektronische Relaxation vollständig abläuft, allerdings der Ladungsübertrag aus dem Substrat, um das ionische Molekül elektrisch abzuschirmen, auf der gleichen Zeitskala wie der Photoemissionsprozess selbst abläuft. Diese ist bestimmt durch den Auger-Zerfall, der im Fall von O1s nach ca. $4 \times 10^{-15} \text{ s}$ einsetzt. Die geometrische Relaxation ist um ca. zwei Größenordnungen langsamer und kann mit der Frequenz der out-of-plane Mode des Carboxylsauerstoffs (400 cm^{-1}) zu $\approx 10^{-13} \text{ s}$ abgeschätzt werden. Trotz dieser gut reproduzierten chemischen Verschiebung meint Ji et al. aufgrund seiner berechneten Abstände der einzelnen Spezies zum Substrat, daß die geometrische Relaxation im NIXSW Experiment schon eingesetzt hat, im Widerspruch zur Born-Oppenheimer-Näherung [79]. Der Unterschied zwischen diesen Rechnungen und dem Experiment liegen aber wohl in Unzulänglichkeiten der Theorie: es wurden aufgrund von begrenzter Rechenzeit keine vollständige PTCDA/Ag(111)-Überstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle verwendet, sondern nur ein einzelnes adsorbiertes Molekül. Auch die verwendete lokale Dichtenäherung (LDA) schont die Rechenzeit. Allerdings ist bekannt, daß gerade dispersive Effekte dabei nicht richtig berücksichtigt werden [14]. Ji et al. beharren zwar in ihrer Antwort [41] auf ihrer Sicht und führen als Beispiel an, daß es sehr wohl Moleküle gibt, deren Löcher aufgrund der Adsorption einen später einsetzenden Augerzerfalls und damit eine längere Lebensdauer zeigen [17]. Allerdings gibt es dafür im Fall des O KLL Zerfalls des PTCDA/Ag(111) bisher keine Hinweise.

Die geometrischen Parameter, die in dieser Messzeit gemessen wurden, unterscheiden sich etwas von früheren Messungen (s. Tab. 3.2 und auch [88, 87]). Zum Teil lassen sich diese Unterschiede auf verschiedene nicht-dipolare Parameter zurückführen, zum Teil sind sie systematischer Natur. Systematische Fehler sind oft schwer zu benennen und zu quantifizieren. Die Ergebnisse in dieser Messzeit stammen jedoch aus zwei verschiedenen Präparationen und liefern sehr ähnliche Ergebnisse, mit einem insgesamt sehr kleinen Fehlerbalken. Deshalb kann diesen Ergebnissen wohl mehr Vertrauen geschenkt werden.

4

Intermolekulare Repulsion von Phthalocyaninen/Ag(111)

Eine gute Einführung in die Geschichte und Eigenschaften von Phthalocyaninen (Pc) bietet das Buch von McKeown [60]. Hier wird nur kurz auf die Struktur und Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Pcs eingegangen. Abb. 4.1 zeigt die drei in dieser Arbeit diskutierten Vertreter der Pcs. Das Pc wird durch vier Phenylringe gebildet, die an einen Tetra-aza-porphin-Ring gebunden sind. Der aromatische Charakter der Pcs ergibt sich aus der Delokalisierung der Elektronen in den Molekülorbitalen, und bestimmen das Absorptionsverhalten des Moleküls. Dies führt je nach Atom in der Mitte des Moleküls zu einem tief blauen bis grünen Farbeindruck, weshalb die Pcs als Pigmente Verwendung findet. Neben der Farbe können auch andere Moleküleigenschaften durch die Substitution des in der Mitte des Moleküls befindlichen Metallatoms beeinflusst werden: das Kupferatom ist klein genug, um in der Mitte des Moleküls Platz zu finden. Dies führt zu einem flachen Molekül, das kein zur Molekülebene vertikales, statisches Dipolmoment besitzt. Das Sn-Atom passt aufgrund seiner Größe nicht in den Tetra-aza-porphinring, weshalb das Molekül geometrisch verbogen ist. Durch eine positive Partialladung am Sn Atom und einer negativen Partialladung am Molekülgerüst ergibt sich ein statisches Dipolmoment, das vom Phthalocyaningerüst zum Sn Atom zeigt. Im Fall des TiOPc ist das Pc-Skelett auch verbogen, allerdings zeigt aufgrund des negativen Sauerstoffs der statische Gesamtdipol von dem Sauerstoff zum Pc-Gerüst, also genau umgekehrt als im Fall des SnPc. Bei einer flachen Adsorption dieser verbogenen Moleküle gibt es im Prinzip zwei mögliche geometrische Konfigurationen, nämlich mit dem Metallatom zwischen Pc-Skelett und Oberfläche („down“) bzw. mit dem Metallatom oberhalb des Pc-Skelett („up“). Die vertikalen Dipole lassen es möglich erscheinen, daß dabei die Bänder von Metallsubstraten an die Bänder von darauf gewachsenen, organischen Halbleiterschichten einander angepasst werden können und dadurch elektronische Verluste an Bandkanten an der Grenzschicht minimiert werden [39,80].

In dieser Arbeit wurde vor allem das Wachstum der ersten Schicht dieser Moleküle auf einer Ag-(111)-Oberfläche als Modellsystem untersucht. Im Mittelpunkt stand das

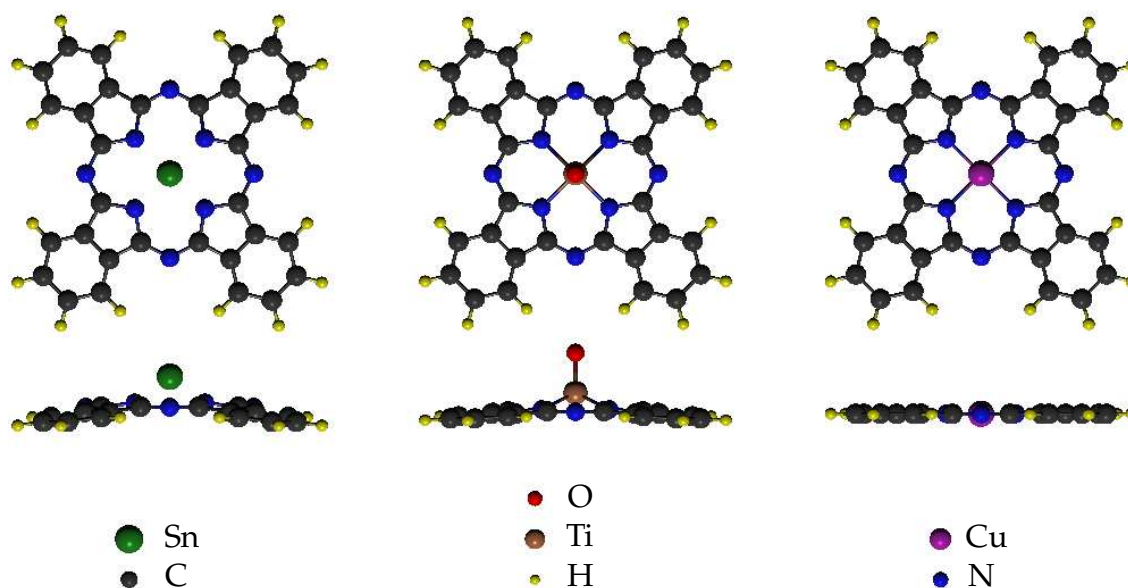


Abb. 4.1: Chemische Struktur von SnPc (links), TiOPc (mitte) und CuPc (rechts).

Adsorptionsverhalten von SnPc. Die laterale Ordnung der Moleküle in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur wurde mithilfe von hochauflösendem LEED untersucht (s. Kap. 4.1). Dabei konnte eine repulsive laterale Wechselwirkung zwischen den SnPc-Molekülen nachgewiesen werden. Um diese besser zu verstehen, wurde an ausgewählten Punkten im Phasenraum die Bindungsabstände zur Metalloberfläche elementenspezifisch mit NIXSW gemessen (s. Kap. 4.2). Diese Messungen lassen auf eine signifikante Chemisorption der Moleküle schließen und ermöglichen eine Interpretation der abstoßenden Wechselwirkung in einem Donations-/Rückdonationsmodell. Schließlich konnte auch der laterale Adsorptionsplatz der Moleküle in der kommensurablen Tieftemperaturphase - ein Bereich im Phasenraum, an dem eine attraktive laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen herrscht - mithilfe schiefer Reflexe bestimmt werden. Ein Vergleich mit CuPc/Ag(111) [46] schließt das statische, vertikale Dipolmoment des SnPcs als Ursache für die Repulsion aus und vervollständigt das Verständnis der Anbindung der Moleküle an das Substrat und deren Einfluß auf die laterale Wechselwirkung der Moleküle.

Ein ähnliches Bild zeigt auch TiOPc/Ag(111), an dem erste LEED- und XSW-Messungen durchgeführt wurden (s. Kap. 4.4). Der Hauptunterschied zu SnPc/Ag(111) liegt in der sehr stabilen zweiten Lage, die sich nicht durch Tempern einer Multilagenstruktur vollständig ablösen lässt. Die SnPc-Daten wurden teilweise schon in [82, 83] veröffentlicht.

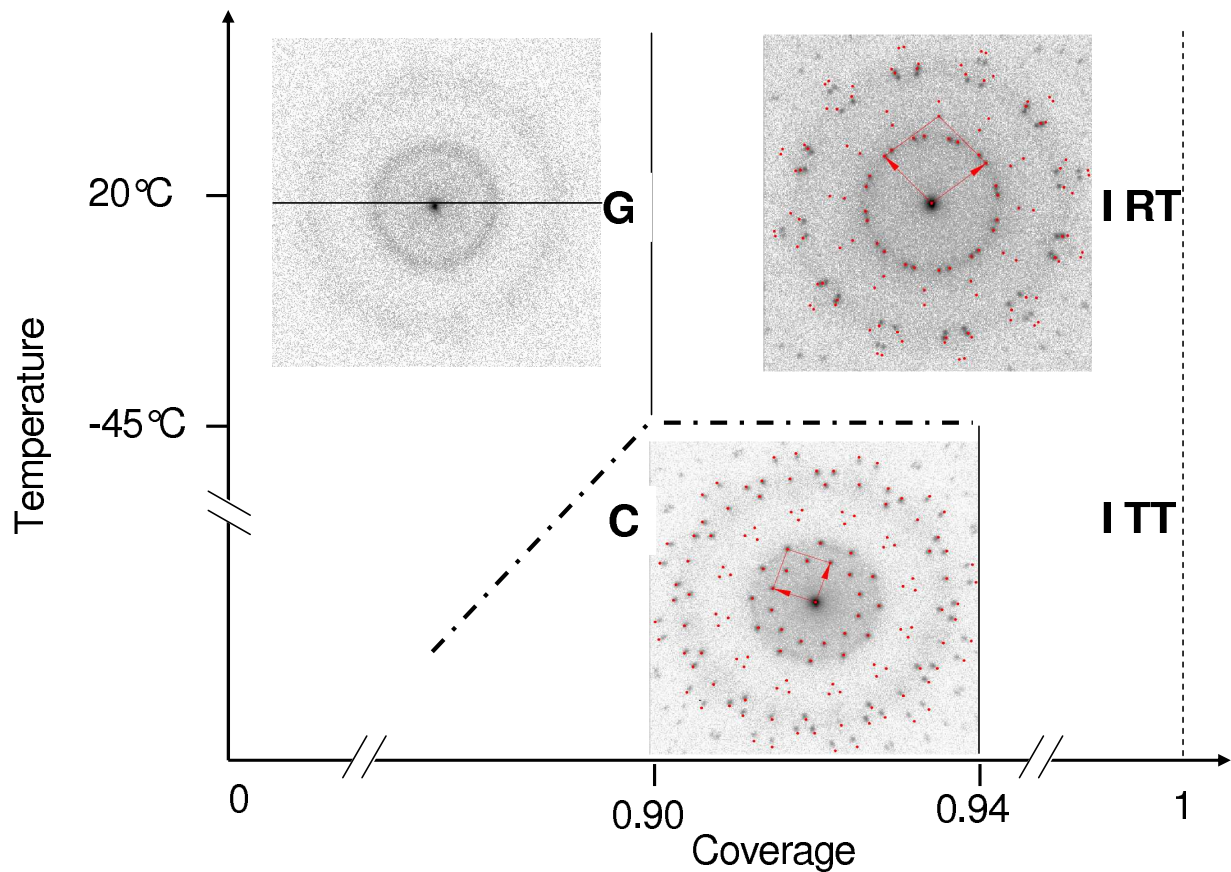


Abb. 4.2: Das durch SPALEED-Messungen gefundene Phasendiagramm von SnPc/Ag(111). Im wesentlichen können drei Phasen unterschieden werden: im niedrigen Bedeckungsbereich bis 0.9ML bewegen sich die Moleküle in einem 2-D-Gas (G-Phase), bei höheren Bedeckungen (0.9-1.0ML) stellen sich kontinuierlich von der Bedeckung abhängige inkommensurable Strukturen mit einem Molekül pro Einheitszelle (I-Phasen). In einem begrenzten Bedeckungsbereich bei TT bildet sich eine kommensurable Phase mit zwei Molekülen pro Einheitszelle (C_2 -Phase, s. a. Fußnote 1). Im Bild der G-Phase ist der Weg des radialen Scans aus Abb. 4.3 als waagrechte Linie eingezeichnet. An den markierten Stellen (G, C, I RT, I TT) wurden XSW-Messungen durchgeführt (s. Kap. 4.2).

4.1 Phasendiagramm von SnPc/Ag(111)

Das Phasendiagramm in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur von SnPc/Ag(111) wurde mithilfe von SPALEED bestimmt. Die hochauflösende Elektronenbeugung bietet einen direkten Zugang zu den lateralen Gitterparametern. Lackinger et al. [51, 49] berichten von STM-Messungen an eingefrorenen (50K) Filmen in der Submonolage und Multilage. In der Submonolage beobachteten sie eine Koexistenz von ungeordneten und geordneten Bereichen. Die geordneten Bereiche liegen in einer rechtwinkligen, kommensurablen Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle vor, was sie auch anhand von konventionellem LEED bestätigen. Außerdem schlagen sie vor, daß die Molekülachsen dieser beiden Moleküle einen Winkel von 45° einschließen. Bei Bedeckungen unter einer Monolage waren keine STM-Messungen bei Raumtemperatur möglich, da die Moleküle bei dieser Temperatur lateral durch die STM-Spitze verschiebbar sind.

Der Einfluß von niederenergetischen Elektronen auf die Moleküle ist viel schwächer als die Kräfte aufgrund der STM-Spitze. Dies erlaubt die Untersuchung der lateralen geometrischen Anordnung von SnPc Submonolagen (SML) auf Ag(111) bei RT mithilfe von (SPA)LEED. Erste Messungen mit SPALEED an SnPc/Ag(111) wurden in der Diplomarbeit von Sören Hansen im Zusammenhang mit dieser Dissertation durchgeführt [28]. Er erkannte einen Ring im LEED-Bild bei niedrigen Bedeckungen, der auf eine ungeordnete Phase schließen lässt. Außerdem sah er eine kommensurabel geordnete Tieftemperaturphase bei niedrigen Bedeckungen. Bei höheren Bedeckungen wurde neben einer Monolagenstruktur, die durch Tempern einer Multilagenstruktur bei 290° präpariert wurde eine weitere inkommensurable Struktur bei etwas niedrigeren Bedeckungen gefunden. Er konnte auch eine Facettierung des Silberkristalls bei mehrmaliger Präparation von SnPc-Schichten auf der Ag(111)-Oberfläche durch dann auftretende, wandernde Reflexe im LEED bei verschiedenen Energien nachweisen. Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Phasendiagramm von SnPc/Ag(111) weiter vervollständigt.

Zur Präparation der Filme wurde die Ag(111) Oberfläche durch Sputter- und Heizzyklen gereinigt (s. Anh. E). Das zuvor durch Sublimation gereinigte SnPc wurde in einem Ofen thermisch bei ca. 450° verdampft und die gewünschte Menge an Molekülen wurde auf die Probe bei RT durch Kontrolle der Aufdampfzeit abgedampft. Der Molekülstrom wurde dabei mithilfe eines Massenspektrometers bestimmt. Kalibriert wurden die Schichtdicke an der Monolage, die sich sowohl durch thermische Desorption bei 290°C aus der Multilage als auch direkt durch das Aufdampfen der genau richtigen Menge an Molekülen auf die Oberfläche herstellen lässt. Mithilfe dieser Methode lässt sich die Bedeckung auf wenige Prozent einer ML kontrollieren. Die Filme wurden mehrmals auf verschiedene Art präpariert: Es wurde einerseits die Bedeckung mit einmal Aufdampfen auf den sauberen Kristall eingestellt. Andererseits wurden auch immer wieder kleine Mengen zusätzlich aufgedampft, um den Effekt der erhöhten Bedeckung zu messen. Beide Präparationen führen zu den gleichen geometrischen Strukturen bei

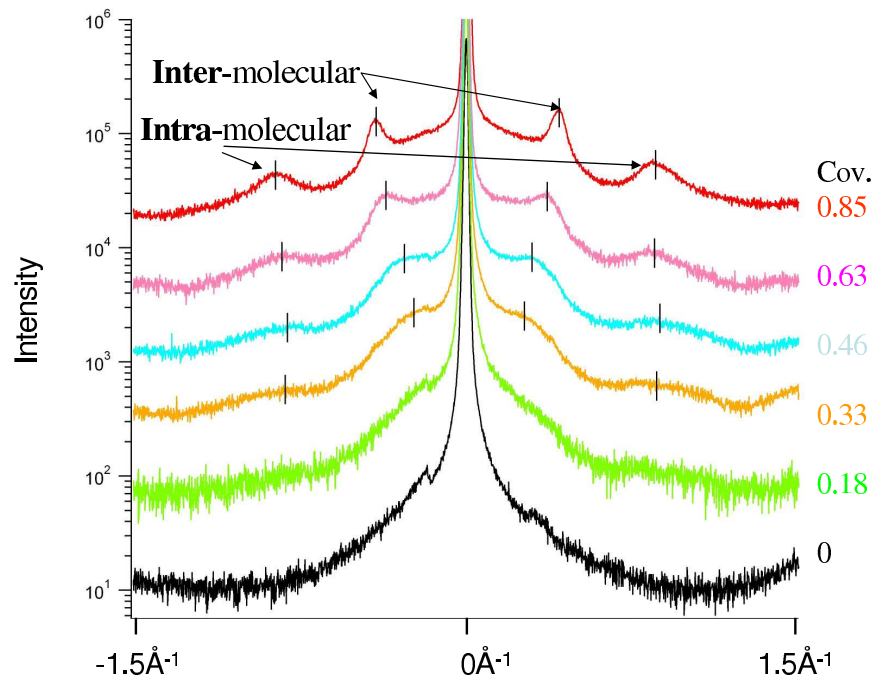


Abb. 4.3: Radiale LEED-Linienscans bei 45 eV durch den Spekularreflex und die Beugungsringe: Der Radius des inneren Rings nimmt mit der Bedeckung zu, während der äußere Ring nur an Intensität zunimmt. Dies zeigt, daß die Moleküle ihren Abstand maximieren.

gleichen Bedeckungen. Nach dem Abscheiden der Moleküle wurden alle Filme für 5 Minuten bei 290°C getempert. Dies führte zu scharfen LEED-Spots und zu eindeutigen LEED-Bildern, die genau einer geometrischen Struktur zugeordnet werden konnten.

Nach dem Aufdampfen wurde die Temperatur variiert und mithilfe von LEED mögliche geometrische Strukturänderungen überprüft. Insgesamt wurden über 60 Filme präpariert und gemessen. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abb. 4.2: Bei Raumtemperatur gibt es in Abhängigkeit der Bedeckung zwei Bereiche: einen gasförmigen (G) und einen mit bedeckungsabhängigen inkommensurablen Strukturen (I). Bei tiefen Temperaturen ($< 45^\circ\text{C}$) bildet sich zusätzliche in einem engen Bedeckungsfenster eine kommensurable Struktur (C)¹. Diese Struktur bezeichnen Lackinger et al. als „densly packed“ [51]. Diese drei Bereiche werden im folgenden diskutiert.

Das zweidimensionale Beugungsbild der G-Phase zeigt Ringe um den Spekular-

¹Von Ingo Kröger wurde beim Abkühlen der G-Phase mit Bedeckung unterhalb von 0.9 ML auch eine metastabile kommensurable Struktur mit einem Molekül pro Einheitszelle beobachtet, die dann innerhalb weniger Minuten in die hier beschriebene kommensurable Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle überging. Diese metastabile Phase besitzt eine Überstrukturmatrix, die identisch mit der Matrix der kommensurablen Tieftemperaturphase von CuPc/Ag(111) ist und wird im folgenden mit C₁-Phase bezeichnet. Die stabile kommensurable Überstruktur mit 2 Molekülen pro Einheitszelle wird mit C₂-Phase bezeichnet und ist ca. 3% dichter gepackt als die C₁-Phase.

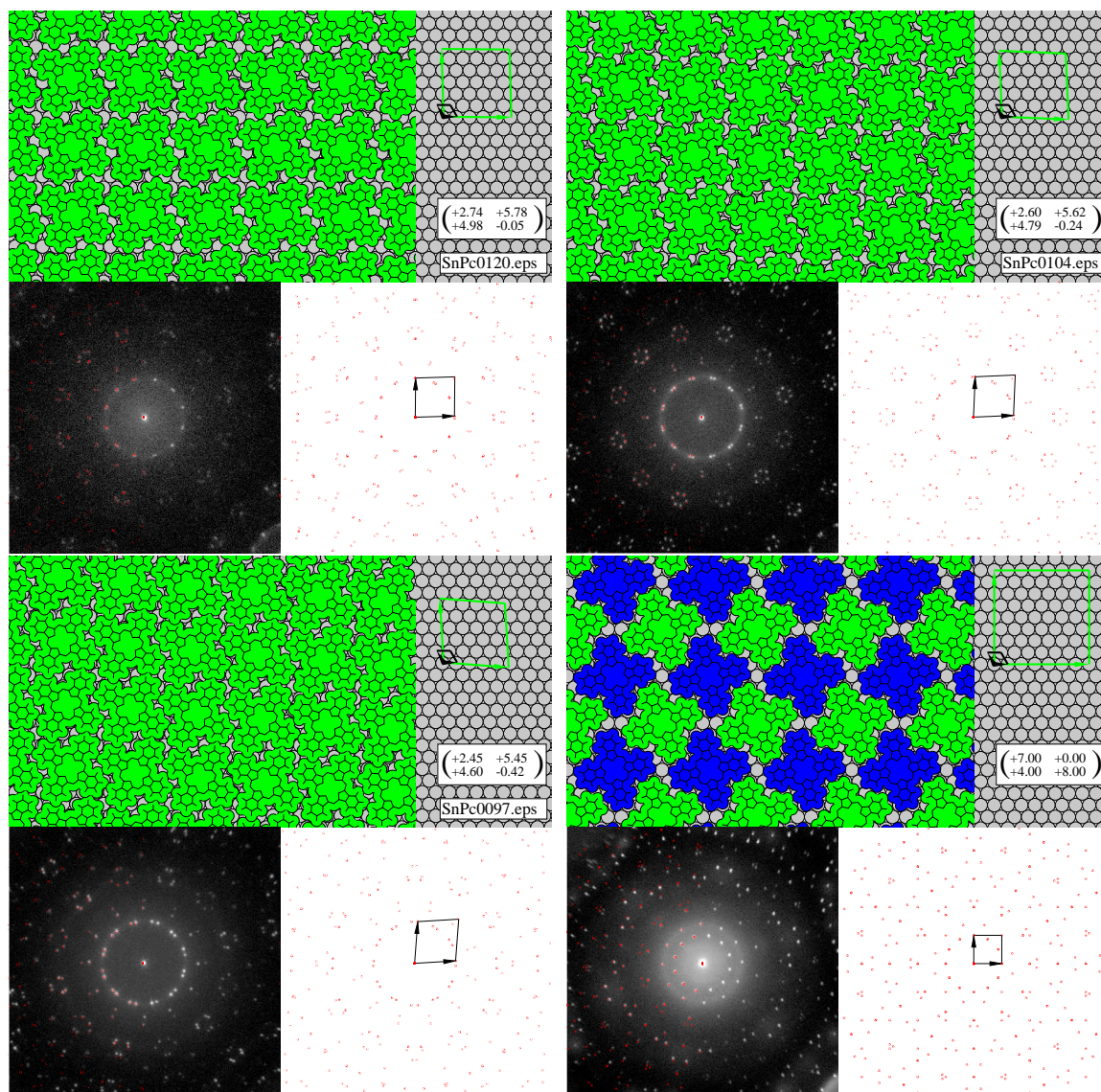


Abb. 4.4: Die geordneten Strukturen der I-Phase und C_2 -Phase: mit der kleinsten (oben links, $\theta = 0.91$), mittleren (oben rechts, $\theta = 0.95$) und höchsten (unten links, $\theta = 1.0$) Bedeckung und die C_2 -Phase (unten rechts, $\theta = 0.94$) mit zwei Molekülen pro Einheitszelle (grün und blau). Gezeigt sind tyische LEED-Bilder (unten links: weiße Messpunkte auf schwarzem Grund) mit Simulationen (rote Punkte unten links und unten rechts). Darüber ist ein Realraumstrukturvorschlag gezeichnet. Die gezeichneten Moleküle sind mit den Abständen aus der Gasphase gemalt und der Umriss entspricht den van-der-Waals-Radien der Atome. Oben rechts sind nochmal die Basisvektoren der Einheitszelle und die Überstrukturmatrix eingezeichnet. Damit die Moleküle nicht überlappen wurde im Fall der I-Phase die Moleküle um einen azimuthalen Winkel von 57° und im Fall der C_2 -Phase um 22° (grün) bzw. 12° (blau) gedreht.

reflex (s. Abb. 4.2 G). Dies beweist, daß die Moleküle ungeordnet auf der Oberfläche adsorbieren. Abb. 4.3 zeigt radiale Linienscans entlang der in Abb. 4.2 G eingezeichneten Linie der G-Phase bei RT in Abhängigkeit der Bedeckung durch den Spekularreflex und die Ringe. Dabei nimmt die Bedeckung von unten nach oben zu. Es bilden sich symmetrisch um dem Spekularreflex (Mitte) je zwei Peaks, die den Ringen entsprechen: Die äußeren Ringe bleiben bei konstantem Impulsübertrag von $\approx 0.8\text{\AA}^{-1}$, während die Inneren mit steigender Bedeckung zu größerem Impulsübertrag wandern ($\approx 0.2 \dots 0.4\text{\AA}^{-1}$). Diesen Werten lassen sich Abstände im Realraum zuordnen: Dem größeren Impulsübertrag entspricht ein kleinerer Abstand ($\approx 7.5\text{\AA}$), dem kleineren, veränderlichen Impulsübertrag entspricht auch ein veränderlicher Abstand ($\approx 30 \dots 15\text{\AA}$). Sowohl die inneren als auch die äußeren Peaks werden mit der Bedeckung intensiver und spiegelt die zunehmende Dichte der Moleküle auf der Oberfläche wider. Allerdings werden die Inneren auch mit der Bedeckung schärfer, wobei die Äußeren relativ breit bleiben. D. h., weder der Abstand von 7.5\AA im Realraum, der durch die äußeren Peaks bestimmt wird, noch die Anzahl der Streuer, die kohärent zu diesem Peak beitragen, ändert sich mit der Bedeckung. Er lässt sich damit einem prominenten Abstand innerhalb des Moleküls zuordnen und entspricht etwa dem Durchmesser des Tetra-azaporphinrings (Beugung am Einzelmolekül). Die inneren Peaks spiegeln dagegen den Abstand zwischen den Molekülen wider (Beugung an mehreren Molekülzentren). Dieser nimmt mit der Bedeckung ab und geht mit höherer Bedeckung ungefähr gegen den Wert des Moleküldurchmessers, ein Indiz, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche adsorbieren und sich bei hohen Bedeckungen in der G-Phase gegenseitig berühren. Da die Moleküle bei höherer Bedeckung weniger freie Silberfläche haben, um sich gegenseitig auszuweichen, ist der intermolekulare Abstand bei höherer Bedeckung besser definiert, die inneren Ringe im Beugungsbild werden schärfer. Die Tatsache, daß sich die Ringe mit der Bedeckung bei RT verändern, zeigt, daß die Moleküle auf der Oberfläche beweglich sind. Außerdem ändert sich der intermolekulare Abstand, im Gegensatz zu einer flüssigen Phase. Es handelt sich also um eine 2D-Gasphase der Moleküle bei der sich die Moleküle frei bewegen. Dies kann entweder an der relativ hohen Temperatur (RT) liegen, die eine mögliche Bindungsenergie ($\leq 25\text{meV}$) der Moleküle übersteigt oder aber die Moleküle stoßen sich in diesem Bedeckungs-Temperaturbereich voneinander ab.

Bei sehr hohen Bedeckungen der G-Phase ($\theta \approx 0.88$) zeigt der äußere Ring eine schwache, diffuse, azimuthale Struktur mit erhöhter Intensität in der $(21\bar{1})$ Richtung und deutet auf eine beginnende azimuthale Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche hin. Dies legt den Schluß nahe, daß sich die SnPc-Moleküle ähnlich wie CuPc auf Cu(100) [55] entlang der Reihen der Oberflächenatome ausrichten. Wird die Bedeckung weiter erhöht, bilden sich scharfe Spots einer inkommensurablen Struktur (I-Phase, s. Abb 4.4). Die Gitterparameter dieser Struktur ändern sich kontinuierlich mit der Bedeckung (s. Abb. 4.5 und Tab. 4.1). Über die LEED-Aufnahmen wurden LEED-Simulationen gelegt, um die beste Überstrukturmatrix zu finden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Außerdem wurden an einigen Filmen auch 1D-Scans durch die

verschiedenen Spots gelegt (24 Scans pro Film), um die Winkel und Längen der Basisvektoren auszumessen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Messungen sind in geschweiften Klammern in dieser Tabelle zum Vergleich gezeigt. Diese kontinuierliche Veränderung des LEED-Bildes mit der Bedeckung erlaubt eine sehr genaue Kalibrierung der Bedeckung durch die Fläche der Einheitszelle (s. Abb. 4.5 unten). Die Moleküle versuchen dabei größtmöglichen Abstand untereinander zu halten.

Abb. 4.4 zeigt drei inkommensurable Strukturen mit kleinster (oben links), mittlerer (oben rechts) und höchster Bedeckung (unten links, 1ML), sowie die kommensurable Phase, siehe unten. Es sind auch Realraumstrukturvorschläge mit Molekülen mit der Struktur der Gasphase und dem van-der-Waals-Radien der einzelnen Elemente gezeigt. Dabei ist der azimuthale Winkel der Moleküle nicht durch die LEED-Bilder eindeutig festgelegt, vielmehr wurde ein konstanter Winkel (58°) gewählt, der bei allen gemessenen Bedeckungen ($\theta = 0.9 \dots 1.0 ML$) der I-Phase eine Anordnung der Moleküle weitgehend ohne Überlapp der van-der-Waals-Radien erlaubt. Allerdings sind gerade bei den niedrigeren Bedeckungen ($\leq 0.95 ML$) Winkel zwischen $50 \dots 70^\circ$ ohne Überlapp möglich. Es ist auch denkbar, daß sich dieser Drehwinkel mit der Bedeckung ändert. So deutet die azimuthale Orientierung der G-Phase bei hohen Bedeckungen darauf hin, daß sich die Moleküle entlang der Silbersymmetrierichtungen ausrichten. Bei hohen Bedeckungen der I-Phase stören sich die Moleküle gegenseitig. Allerdings ist die azimuthale Struktur der G-Phase bei hohen Bedeckungen im LEED zu diffus um dies eindeutig zu belegen.

Es ist also möglich, die Moleküle ohne Überlapp in diesen inkommensurabel geordneten Strukturen auf die Ag(111)-Oberfläche anzuordnen. Die laterale Abstoßung der Moleküle begründet sich damit wohl nicht in der Pauliabstoßung der Molekülorbitale des Einzelmoleküls. Der Einfluss des statischen vertikalen Dipols des SnPc konnte durch Messungen an CuPc/Ag(111) ausgeschlossen werden [46] (s. a. Kap. 4.3). Es ist möglich, daß sich bei der Adsorption der Moleküle ein vertikaler Grenzflächendipol bildet, der eine Ursache für die Repulsion sein kann, wie etwa in dem System TTF/Au(111) [16]. Allerdings wäre eine solche Repulsion isotrop. Die laterale Repulsion der Moleküle zeigt jedoch eine Richtungsabhängigkeit (s. Abb. 4.5): Bei der kleinsten Bedeckung sind die Basisvektoren der Einheitszelle gleich lang, während mit steigender Bedeckung der Basisvektor in Richtung der Silberreihen schneller abnimmt als der Basisvektor senkrecht dazu. Darüberhinaus ändern sich auch die Winkel der Basisvektoren zu den Hochsymmetrierichtungen des Silbers unterschiedlich stark. Ein einfaches Dipolbild genügt also nicht um die Repulsion zu erklären, sondern sie muss durch die Silberoberfläche vermittelt werden.

Oberhalb einer Bedeckung von 0.5 ML und unterhalb 0.94 ML können die Raumtemperaturphasen durch Abkühlen in eine kommensurable Tieftemperaturphase C₂-Phase mit zwei Molekülen pro Einheitszelle überführt werden. Einen Realraumstrukturvorschlag zeigt Abb. 4.4 unten rechts. Dabei sind die beiden Moleküle in der Einheitszelle mit verschiedenen Farben gekennzeichnet. Die Domänen dieser Phase haben eine fe-

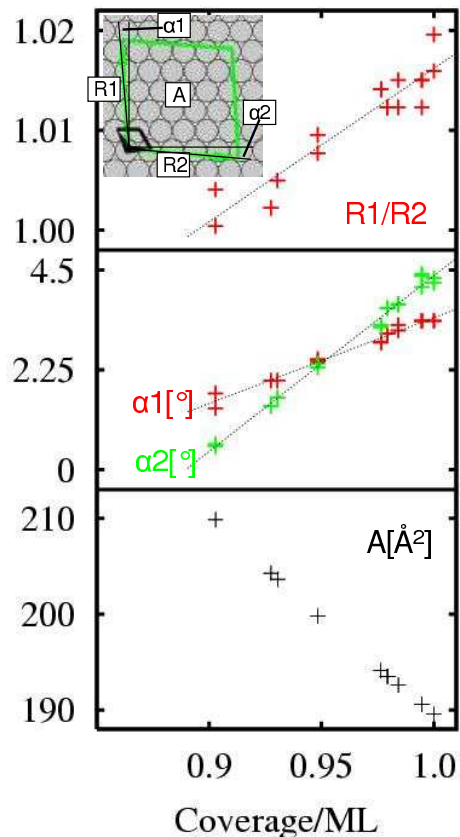


Abb. 4.5: Experimenteller Beweis der sich mit der Bedeckung kontinuierlich verändernden geometrischen Parameter der Einheitszelle in der I-Phase. Die Moleküle versuchen den Abstand zwischen sich so groß wie möglich zu halten und zeigen damit eine laterale Repulsion. Dabei verändern sich die Parameter parallel und senkrecht zu den Silberreihen verschieden stark.

ste Bedeckung von 0.93ML. Beim Abkühlen von Filmen mit einer kleineren integralen Bedeckung findet also Inselbildung statt: die Moleküle müssen zusammenrücken und hinterlassen dadurch leere Bereiche an der Oberfläche des Kristalls zurück. Diese Phase zeigt also eine laterale Attraktion der Moleküle bei tiefen Temperaturen, die aufgrund der Kommensurabilität in idealen Bindungsplätzen der Moleküle an der Silberoberfläche begründet ist. Die Übergangstemperatur wurde für drei Bedeckungen bestimmt und zeigt eine Abhängigkeit von der Bedeckung. Bei 0.5 ML haben die Moleküle in der Gasphase noch einen großen mittleren Abstand und die Übergangstemperatur ist mit ca. -100°C relativ tief. bei Bedeckungen um 0.9ML steigt die Übergangstemperatur auf -45°C an, um dann mit noch höheren Bedeckungen ($>0.92\text{ML}$) wieder unter -70°C zu sinken. Bei zu hohen Bedeckungen behindern sich die Moleküle gegenseitig den idealen Adsorptionsplatz einzunehmen. Bei Bedeckungen oberhalb von 0.94 ML ist dieser Phasenübergang sterisch verhindert. Die Moleküle haben nicht genügend Platz,

um die C_2 -Phase zu bilden. Interessant ist auch der Bereich von 0.89-0.93 ML. Hier liegen bei Raumtemperatur I-Phasen vor. Diese geordneten Phasen zeigen eine laterale Repulsion zwischen den Molekülen (s. o.), beim Abkühlen rücken die Moleküle näher zusammen um die dichter gepackte C_2 -Phase zu bilden. Die Art der lateralen Wechselwirkung hängt also von der Temperatur ab. Bei dem Übergang von der C_2 -Phase zur G-Phase kann nicht entschieden werden, ob sich die Art der lateralen Wechselwirkung ändert. Es ist denkbar, daß die Temperaturzunahme den einzelnen Molekülen mehr Energie als die Bindungsenergie zu den Nachbarn zuführt und deshalb die Bewegung der Moleküle zu einem Schmelzen der geordneten Struktur führt. Dabei muss es nicht notwendigerweise zu einem Vorzeichenwechsel der Wechselwirkung der Moleküle untereinander kommen, es ist aber auch nicht auszuschließen.

Es wurde beobachtet, daß die meisten anderen Moleküle auf Metalloberflächen eine attraktive Wechselwirkung untereinander zeigen [21, 20, 9]: Bei Bedeckungen unter einer Monolage legen sich die Moleküle aneinander und bilden Inseln, wobei die Flächen zwischen den Inseln frei bleiben. Oft bilden sich auch zwei (oder mehr) Phasen unterhalb einer Monolage aus, wie im Fall des NTCDA/Ag(111) [86, 43]: Sobald die Oberfläche vollständig mit der ersten (relaxierten) Struktur bedeckt ist, ordnen sich die Moleküle in eine kompaktere (komprimierte) Monolage um. Die über die gesamte Oberfläche gemittelte Bedeckung steigt immer noch kontinuierlich an, wobei die komprimierten Inseln in der Größe wachsen und die relaxierten Inseln schrumpfen. Dabei zeigt die lokale Bedeckung an einer bestimmten Stelle auf dem Kristall eine stufenförmige Änderung von der relaxierten zur komprimierten Struktur. Dieses Verhalten kann mit verschiedenen Methoden nachgewiesen werden, etwa durch die Änderung der Intensitäten von LEED-Reflexen der beiden Phasen mit konstanter Position, oder aber dem Abbilden der Grenze zwischen den benachbarten Inseln mit verschiedenen Strukturen durch STM [?]

Eine Inselbildung bei niedrigen Bedeckungen wird durch eine attraktive Wechselwirkung der Moleküle untereinander verursacht, die oft auf van-der-Waals Kräfte beruht. Diese kann durch permanente laterale Quadrupol- oder Dipolmomente verstärkt werden [98, 25, 92]. Es wurde auch von Kopplungsmechanismen berichtet, die durch das Substrat vermittelt wurden und die Anziehung zwischen den Molekülen verstärkt, wie etwa bei Coronene/Ag(111) [50] oder PTCDA/Ag111 [92]. Nur bei sehr hohen Bedeckungen, wenn der mittlere Abstand zwischen den Molekülen an die Grenze der van-der-Waals-Abmessungen des Moleküls stößt, gibt es eine zusätzliche Pauli-Abstoßung zwischen den besetzten Molekülorbitalen. Dieses Verhalten der Moleküle spiegelt das herkömmliche Verständnis über eine (attraktive) Wechselwirkung wider.

Bei RT zeigen die SnPc-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche unterhalb einer Monolage eine von dem Substrat vermittelte, repulsive Wechselwirkung. Diese Repulsion führt zu Domänen, die immer die größtmögliche Fläche einnehmen, nämlich die vollständige Silberterasse. Das bedeutet, daß es keine diskreten, unabhängigen Keime für das Wachstum geordneter Domänen auf den Terrassen gibt. Es scheint daher möglich,

daß die laterale Ausdehnung von darauf wachsenden 3-dimensionalen Kristalliten nur noch von den Terrassengrößen und daher der Morphologie der Ag(111)-Oberfläche abhängt und nicht mehr von der Dichte der Kondensationskeime.

Über Repulsion von Molekülen auf einer Oberfläche wurde bisher nur in wenigen Fällen berichtet [13, 16, 26, 52, 56, 63, 66, 109]. Diese Systeme unterscheiden sich von den Pcs/Ag(111): So wurde von Pentacen/Cu(110) eine Repulsion zwischen molekularen Drähten berichtet, allerdings herrscht innerhalb der Drähte zwischen den Molekülen eine attraktive Wechselwirkung [56]. In einem anderen System wurde eine Repulsion zwischen zweiten Nachbarn als Ursache für eine geordnete Anordnung in einem Bienenwabenmuster von Anthraquinon Molekülen auf Cu(111) erkannt [63]. Bei Fernandez-Torrente et al. [16] ordnen sich Pentacenreihen entlang der Zig-Zag-Überstruktur der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche an, wobei die einzelnen Moleküle innerhalb dieser Reihen mit maximalem Abstand ungeordnet adsorbieren. Weitere organische Adsorbate mit repulsivem Verhalten sind Tetrazen/Ag(111) [26, 52] und Ir(ppy)₃/Cu(111) [109]. All diese Systeme zeigen eine Repulsion zwischen den Molekülen, die im Gegensatz zu den hier behandelten Pcs/Ag(111) zu einer ungeordneten Phase ähnlich der G-Phase bei SnPc/Ag(111) führt. Wenn Ordnung auftritt, wie etwa bei TTF/Ag(111), dann ist sie von außen auf das System aufgeprägt, z. B. durch ein vorstrukturiertes Substrat. Bei diesen Systemen wird oft eine elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung als Ursache für die Repulsion genannt, die mithilfe eines einfachen Entropiegewinns zu ungeordneten Gasphasen führt. Eine Ausnahme davon ist dabei Pentacen/Cu(110), wo eine Oberflächen-Ladungsdichtewelle als Ursache für die Abstoßung zwischen den molekularen Drähten erkannt wurde. Im Gegensatz zu diesen Systemen tritt bei den hier diskutierten Pcs/Ag(111) die Repulsion auch in geordneten Systemen auf. Darüberhinaus lässt sich die Repulsion in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur ein- und ausschalten.

θ	\mathcal{M}	$A[\text{\AA}^2]$	$\frac{R_2}{R_1}$	$\alpha_1[^\circ]$	$\alpha_2[^\circ]$
----------	---------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------

I-Phase RT

0.903 = θ_{Imin}	$\begin{pmatrix} 2.74 & 5.78 \\ 4.98 & -0.05 \end{pmatrix}$	209.0	1.000 {1.004(11)}	1.7 {1.35(4)}	-0.5 {-0.46(13)}
0.927	$\begin{pmatrix} 2.68 & 5.70 \\ 4.87 & -0.14 \end{pmatrix}$	203.3	1.002	2.0	-1.4
0.930	$\begin{pmatrix} 2.67 & 5.68 \\ 4.86 & -0.16 \end{pmatrix}$	202.6	1.005	2.0	-1.6
0.948	$\begin{pmatrix} 2.60 & 5.62 \\ 4.79 & -0.24 \end{pmatrix}$	199.1	1.008 {1.01(2)}	2.5 {2.31(5)}	-2.4 {-2.45(4)}
0.976	$\begin{pmatrix} 2.52 & 5.54 \\ 4.69 & -0.32 \end{pmatrix}$	193.6	1.015 {1.015(2)}	2.9 {2.89(5)}	-3.3 {-3.25(4)}
0.979	$\begin{pmatrix} 2.50 & 5.52 \\ 4.66 & -0.36 \end{pmatrix}$	192.4	1.013	3.1	-3.7
0.984	$\begin{pmatrix} 2.48 & 5.51 \\ 4.64 & -0.37 \end{pmatrix}$	191.4	1.013 {1.016(2)}	3.3 {3.17(4)}	-3.8 {3.78(4)}
0.995	$\begin{pmatrix} 2.46 & 5.48 \\ 4.61 & -0.41 \end{pmatrix}$	189.9	1.016	3.4	-4.2
1.00 = θ_{1ML}	$\begin{pmatrix} 2.45 & 5.45 \\ 4.60 & -0.42 \end{pmatrix}$	188.6	1.021 {1.018(2)}	3.4 {3.42(2)}	-4.4 {4.29(6)}

C₂-Phase TT

0.6...0.93 = $\theta_{Cmin} \dots \theta_{Cmin}$	$\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 4 & 8 \end{pmatrix}$	202.4	0.990	0	0
---	--	-------	-------	---	---

Tab. 4.1: Die Tabelle zeigt für SnPc/Ag(111) die Bedeckungen (θ), Überstrukturmatrizen (\mathcal{M}), Silberfläche pro Molekül (A), Verhältnis der Beträge der Einheitszelle ($\frac{R_2}{R_1}$) und die Abweichungen der Richtung der Einheitsvektoren von Hochsymmetrierichtungen des Silbers (α_1, α_2), die sich aus der graphischen Anpassung von Überstrukturen über das 2D-LEED-Bild wie in Abb. 4.4 ergeben (s. a. Abb. 4.5). Für einige dieser Überstrukturen wurden auch linescans durch die LEED-Reflexe gemacht, um die Abstände im k -Raum auszumessen. Die Mittelwerte der Ergebnisse dieser linescans sind in geschweiften Klammern mit den Standardabweichung angegeben. Außerdem ist die Überstrukturmatrix von Moriarty et al. [105] angegeben, die mit konventionellem LEED gemessen wurde.

4.2 Bindungsabstände von SnPc/Ag(111)

Die LEED-Messungen ergaben drei verschiedene Bereiche im Phasendiagramm, die verschieden starke Einflüsse der Temperatur und Bedeckung auf die Molekül-Substrat- und die Molekül-Molekül-Wechselwirkung reflektieren. Dabei stellt sich die Frage, wie die Moleküle in der Einheitszelle orientiert sind, und ob sich auch die Bindungsabstände der einzelnen Atome im Molekül zum Substrat ändern.

STM Bilder von Lackinger et al. [51, 49] zeigen einen geringen Tunnelstrom am Ort des Sn-Atoms in der Mitte des Moleküls in der Monolagenstruktur und abwechselnd hohen und geringen Tunnelstrom für die Sn-Position in den beiden Moleküle in der Einheitszelle in der C_2 -Phase. Lackinger et al. spekulierten daraufhin, daß wohl ein hoher Tunnelstrom zu einer Konfiguration mit dem Sn-Atom oberhalb der Molekülebene („Sn-up“), und ein geringer Tunnelstrom zu einer Konfiguration mit dem Sn-Atom unterhalb der Molekülebene („Sn-down“) gehört. Allerdings bietet der Tunnelstrom keinen eindeutigen Zugang zur geometrischen Struktur der Atompositionen und noch weniger zu absoluten Werten für die Atomhöhen über dem Substrat, sondern hängt auch stark von der energetischen Lage der aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat modifizierten HOMOs und LUMOs ab. Aufgrund dieser Wechselwirkung relaxiert sowohl das geometrische als auch das elektronische System und kann deswegen zu unerwarteten Shifts der verschiedenen Orbitale führen, weshalb ein Kontrast im Tunnelstrom nicht unbedingt eine topologische Ursache haben muss. Ein Beispiel für eine solche differentielle Verschiebung von besetzten Molekülorbitalen unter Adsorption ist PTCDA/Ag(111), das ausschließlich aus leichten Atomen (C, O, H) besteht und in der Multilage nur mit gleichen Nachbarn wechselwirkt [14]. Die Messungen und Rechnungen zeigen klare Unterschiede zwischen den Gasphasen- und Multilagen-UPS-Messungen. Außerdem hängt das STM-Bild neben der Geometrie der STM-Spitze vom Abstand der Spitze zum Substrat und der angelegten Spannung ab. Bei Variation dieser Parameter kann es zu einer ganz unterschiedlichen Topographie kommen [68]. Eine sichere Interpretation von STM-Bildern brauchen deshalb immer eine solide quantenchemische Beschreibung der an der Wechselwirkung beteiligten Partner, im Fall von SnPc also Molekül und Adsorbat.

Einen direkten Zugang zu den Abständen der verschiedenen Atomarten des Moleküls zu den Netzebenen des Substrats bietet die XSW-Methode. Abb. 4.2 zeigt die ausgewählten Punkte im Phasenraum, an denen hierzu XSW-Messungen durchgeführt wurden. Zuerst (s. Kap. 4.2.1) werden die XSW-Messungen am (111)-Reflex an der Monolage (I-Phase) und an der C_2 - und G-Phase detailliert vorgestellt. Der laterale Adsorptionsplatz in der C_2 -Phase konnte mit Messungen an den zur Oberfläche schiefen $(11\bar{1})$ und (200) Reflexen bestimmt werden. Danach wird der Zusammenhang der Bindungsabstände mit der lateralen Wechselwirkung der Moleküle mithilfe eines Donations/Rückdonationsmodells erklärt (s. Kap. 4.2.2).

4.2.1 Vertikale Strukturergebnisse

Im Juni 2005 wurden an zwei verschiedenen Ag(111)-Kristallen (Kristall „A“ und „B“) NIXSW-Messungen an der ESRF durchgeführt. Der (111)-Reflex von Kristall A zeigte eine geringere Darwin-Breite (1.06eV) als Kristall B (1.15eV), Kristall A besitzt also eine geringere Mosaizität. Beide Kristalle wurden nebeneinander auf dem Probenhalter montiert und gleichzeitig präpariert. Die diskutierten Ergebnisse beziehen sich immer auf beide Kristalle, außer es wird explizit unterschieden. In dieser Messzeit wurde sowohl die I-Phase (1ML) bei RT als auch die C_2 -Phase bei TT gemessen. Im März 2007 wurden die Messungen bestätigt. Außerdem wurde die I-Phase (1ML) bei TT und die G-Phase (durch auftauen der C_2 -Phase) bei RT gemessen. Vor der Präparation der I-Phase (1ML) und den Submonolagen (C_2 - und G-Phase) wurde der Silberkristall durch Sputter- und Heizzyklen wie in Anhang E gesäubert. Die Präparation der Schichten wurde anhand der eindeutigen LEED-Bilder an einem konventionellen LEED vor und nach den XSW-Messungen verifiziert. Dabei waren klare und scharfe Beugungsreflexe im Fall der I- und C_2 -Phase zu erkennen. Um Strahlenschaden vorzubeugen wurde der Messfleck auf dem Kristall alle 20 bis 120 Minuten gewechselt. Außerdem wurden in dieser Zeit immer mehrere Absorptionsprofile aufgenommen, es konnten aber keine Unterschiede weder in den PE-Spektren, XSW-Profilen noch LEED-Bildern erkannt werden. Um die Position der einzelnen Spezies über den Netzebenen zu bestimmen,

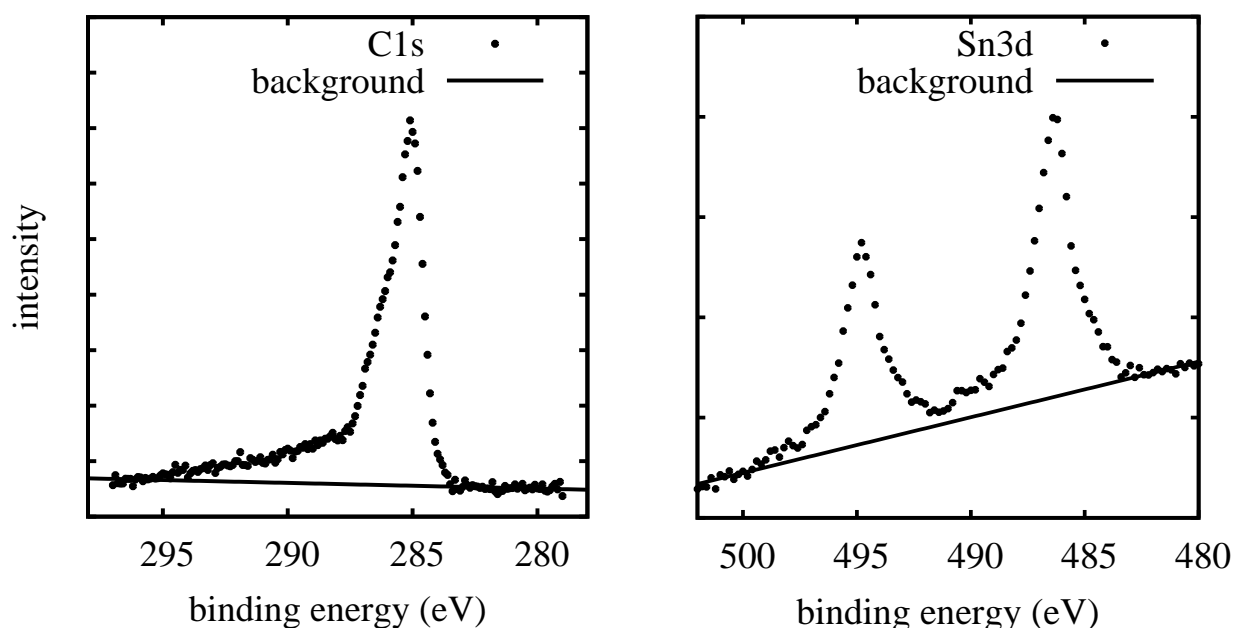


Abb. 4.6: Typische PE-Spektren von C1s (links) und Sn3d (rechts) der Monolagenstruktur SnPc/Ag(111) bei RT (I-Phase) auf Kristall „A“. Um das Signal zu bestimmen genügte es, einen linearen Untergrund abgezuziehen.

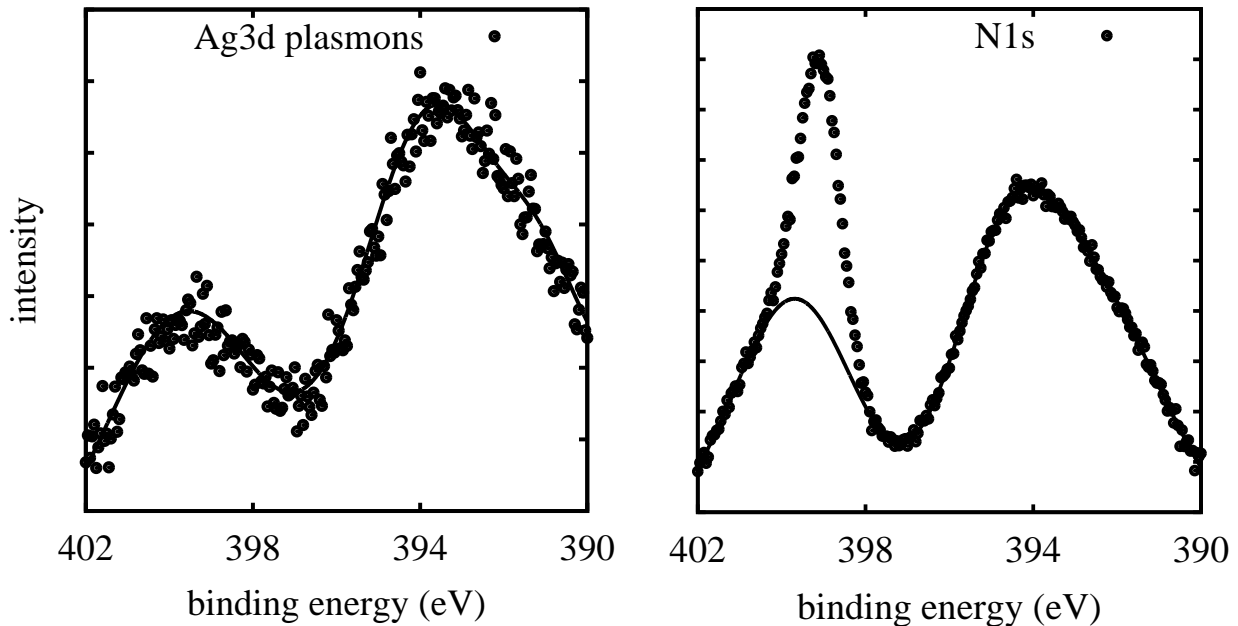


Abb. 4.7: Typische PE-Spektren des N1s-Bereichs: Die saubere Ag(111) Oberfläche (links) mit den inelastisch gestreuten Ag3d-PE und mit einer Monolage SnPc/Ag(111) (rechts) bei RT (I-Phase) auf Kristall „A“. Um das Signal vom Untergrund zu trennen, musste eine nichtlineare Form des Untergrundes berücksichtigt werden.

wurden drei verschiedene PE-Spektren - C1s, N1s und Sn3d - als Funktion der Photonenergie aufgenommen. Die Photonenergie wurde dabei in einem Bereich von 8 – 10 eV variiert. Dabei wurden 50 – 60 PE-Spektren pro XSW-Profil aufgenommen. Die Messzeit pro XSW-Profil betrug zwischen 5 und 30 Minuten. Gleichzeitig wurde auch die Intensität sowohl des einlaufenden und des Bragg-reflektierten Strahls als auch der Probenstrom als Maß für die integrale Absorption des Kristalls aufgenommen.

Um die Absorptionsprofile aus den gemessenen PE-Spektren zu extrahieren ist ein korrekter Untergrundabzug wichtig. Abb. 4.6 zeigt einen typischen XPS-Scan des Sn3d- und C1s-Photoelektronen. In diesem Fall genügte es, einen linearen Untergrund abzuziehen. Der Untergrund in dem Bereich des N1s ist durch an der Valenzbandstruktur des Silberkristalls und an Plasmonen inelastisch gestreuter Ag3d-Photoelektronen geprägt [67,59]. Dies wurde durch Abzug eines nichtlinearen Untergrundes berücksichtigt (s. Abb. 4.7), der durch eine Messung an der sauberen Ag-Oberfläche gewonnen wurde. In allen Fällen wurden zur Berechnung der XSW-Profile die Peakintensitäten aufsummiert und mit der Intensität des einfallenden Photonenstrahls normiert. Danach wurde das Absorptionsprofil von jeder Einzelmessung gefittet. Es wurden also mehrere (bis zu 21) Werte für die koh. Position und Fraktion für ein und dieselbe Präparation gemessen. Die Mittelwerte dieser Einzelfits wurden mit den Fitergebnissen der gemittelten XPS-Daten verglichen und stimmten innerhalb des Fehlerbalkens überein. Außerdem war

auch die Standardabweichung des Mittelwertes in der gleichen Größenordnung wie der Fehler aus der Fitauswertung, und zeigt, daß die Fehler aufgrund der Zählstatistik korrekt mit der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt wurden. Im Fall des N1s-Signals fallen die Mittelwerte der Einzelfits nicht mit dem Fitergebnis der gemittelten Daten zusammen, da die Statistik - vor allem bei den Photonenenergien mit geringem N1s-Signal - einer Einzelmessung zu gering war, um den relativ komplizierten Untergrund korrekt abzuziehen. Deshalb werden im Folgenden (für N1s) nur die Fit-Ergebnisse der gemittelten Signale diskutiert.

I-Phase

Abb. 4.8 zeigt typische XSW-Profile der I-Phase bei RT. Die Ergebnisse der Einzelfits sind im Argand-Diagramm Abb. 4.9 auf der linken Seite gezeigt. Die Zahlenwerte für die koh. Position und Fraktion findet sich in Tab. 4.2 und ein schematisches Modell der Adsorption wird in Abb. 4.10 (a) gezeigt.

I-Phase RT (111)	$D_{C1s}[\text{Å}]$	F_{C1s}	$D_{N1s}[\text{Å}]$	F_{N1s}	$D_{Sn3d}[\text{Å}]$	F_{Sn3d}
06/05 „A“	3.16(2)	0.41(3)	3.21(2)	0.70(4)	2.403(9)	0.92(2)
06/05 „B“	3.18(2)	0.37(3)	3.20(3)	0.72(7)	2.329(12)	0.90(2)
03/07 „A“	3.099(3)	0.628(6)	3.066(7)	0.76(2)	2.227(5)	0.970(8)
I-Phase TT (111)						
03/07 „A“	3.056(3)	0.598(6)	3.080(7)	0.79(2)	2.228(6)	0.99(1)
I-Phase RT (11 $\bar{1}$)						
06/05 „A“	1.9	0.11	2.1	0.14	-	-

Tab. 4.2: Die kohärenten Positionen (D) und Fraktionen (F) der Kohlenstoff ($C1s$), Stickstoff ($N1s$) und Zinn ($Sn3d$) Absorptionsprofile der Monolage $SnPc/AG(111)$ (I-Phase) der verschiedenen Messzeiten auf den beiden Kristallen „A“ und „B“ bei RT und TT. Für die mit - gekennzeichneten Felder liegen keine Messungen vor.

Das Sn-Atom befindet sich ca. 0.8Å unterhalb der Molekülebene, d. h. die Moleküle adsorbieren in einer „Sn-down“-Konfiguration auf der $Ag(111)$ Oberfläche, also mit dem Sn-Atom zwischen dem Pc-Skelett und der Silberoberfläche. Da die koh. Fraktion sehr hoch ist, liegen alle Sn-Atome auf einer Höhe über der Oberfläche, es liegt also keine gemischte „Sn-up“-„Sn-down“-Phase vor. Tatsächlich ist der Abstand der Sn-Atome zur Oberfläche sehr nahe an dem (111)-Netzebenenabstand des Silberkristalls (2.36Å). Daher stellt sich die Frage, ob die Sn-Atome nicht auf Silberkristallpositionen sitzen, es also zu einer Ablösung der Sn-Atome vom Pc-Molekül und einer anschließenden Diffusion in den Silberkristall bzw. unabhängigen Adsorption der Sn-Atome auf der $Ag(111)$

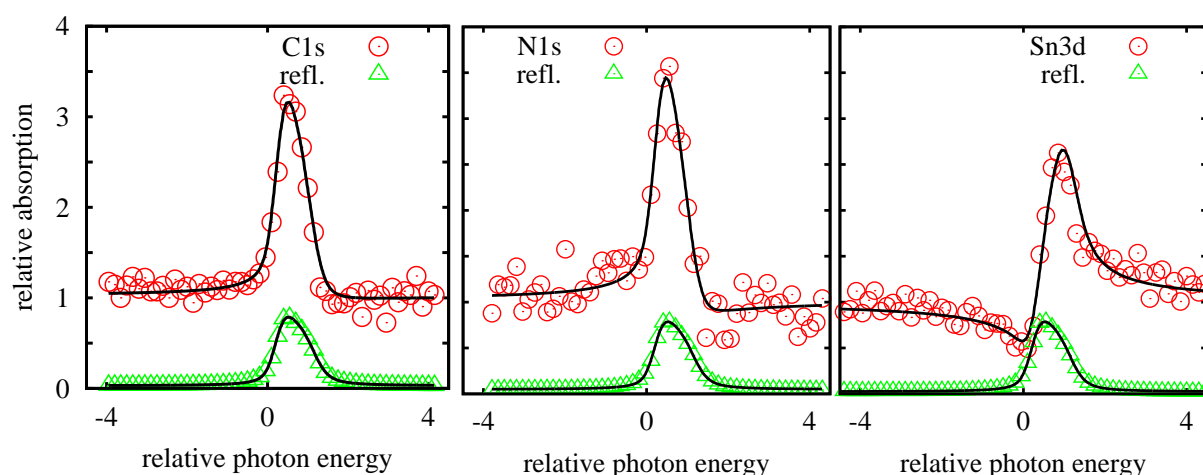


Abb. 4.8: Typische XSW-Absorptionssignale der Monolage SnPc/Ag(111) bei RT (I-Phase). Gezeigt sind die gemessenen C1s-, N1s- und Sn3d-Signale (Kreise) und Reflektivitäten (Dreiecke) mit den besten Fitkurven (Linie).

Oberfläche kommt. Dies kann durch die Messung am $(11\bar{1})$ -Reflex überprüft werden, da dessen Netzebenen nicht parallel zur (111) Oberfläche liegen. Falls die Sn-Atome Silberpositionen besetzen, sollten die koh. Fraktionen des (111) und $(11\bar{1})$ ähnlich hoch sein. Falls das Sn-Atom im Molekül bleibt, sollte die koh. Fraktion des $(11\bar{1})$ -Reflexes verschwinden, da die Überstruktur inkommensurabel ist und die Sn-Atome keine einheitlichen Abstände zu den $(11\bar{1})$ -Netzebenen besetzen. Die Fit-Ergebnisse des $(11\bar{1})$ Reflexes sind in Tab. 4.2 und in Abb. 4.9 auf der linken Seite (als ausgefüllte Symbole) gezeigt. Fast alle Werte der koh. Fraktion sind kleiner als 0.2, wobei die koh. Positionen zwischen 1.5\AA und 2.50\AA schwanken. Es ist sogar möglich, mit einer bei 0 festgehaltenen koh. Fraktion eine vernünftige Fitkurve zu erzielen. Das zeigt, daß die Sn-Atome keine Silberpositionen besetzen und insbesondere nicht in den Silberkristall diffundieren. Der geringe Ag-Sn-Abstand weist vielmehr auf eine starke Wechselwirkung zwischen den SnPc-Molekül und der Silberoberfläche.

Ein weiterer interessanter Aspekt betrifft den Abstand zwischen den C- und Sn-Atomen, der mit $\approx 0.8\text{\AA}$ kleiner ist als bei dem freien Molekül in der Gasphase ohne Wechselwirkung mit der Silberoberfläche ($\approx 1.0\text{\AA}$ über dem inneren C_8-N_8 -Ring [69, 12]). Die Kohlenstoffatome liegen etwa auf der gleichen Höhe wie die Stickstoffatome. Das bedeutet ein signifikantes Zurückbiegen der Phenylringe in Richtung der Oberfläche, was eine Regenschirm-ähnliche Form des Moleküls zur Folge hat. Dieses Zurückbiegen der Phenylringe und das Hineindrücken des Sn-Atoms in die molekulare Ebene weisen klar auf eine relativ starke Bindung zwischen dem Molekül - vor allem den Benzolringen - und der Silberoberfläche. Auch ein Vergleich mit den van-der-Waals-Radien zeigt (s. Tab. 2.1) die chemisorptive Bindung.

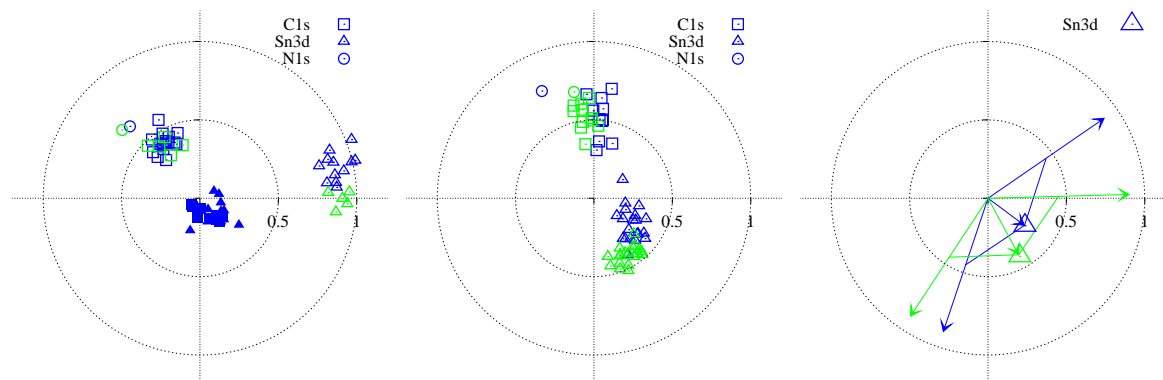


Abb. 4.9: Argand Diagramm der XSW Ergebnisse vom Juni 2005 der Monolage SnPc/Ag(111) (I-Phase) bei RT (links) und der C_2 -Phase (mitte und rechts). Blaue Symbole beziehen sich auf Messungen am Kristall „A“, grüne Symbole beziehen sich auf Messungen am Kristall „B“. Offene Symbole sind Ergebnisse vom (111)-Braggreflex, ausgefüllte Symbole gehören zu Messungen am $(11\bar{1})$ -Braggreflex. Im rechten Bild sind die mittleren Ergebnisse für die Sn3d Absorptionssignale in der C_2 -Phase gezeigt. Die Pfeile deuten die auf die errechneten „Sn-up“ und „Sn-down“ Positionen im Diagramm.

Messung	$P_{11\bar{1}}$	$F_{11\bar{1}}$	P_{200}	F_{200}
03/07 „B“	0.842(10)	0.307(9)	0.84(2)	0.15(2)
Theorie				
hcp+fcf	0.77	0.26	0.77	0.26
fcf	0.6	0.53	0.94	0.52
hcp	0.94	0.52	0.6	0.53
atop	0.27	0.52	0.27	0.52
b	0.12	0.17	0.12	0.17

Tab. 4.3: Die kohärenten Positionen relativ zum Gitterabstand ($P_{hkl} = D_{hkl}/d_{hkl}$) und Fraktionen (F) der Zinn (Sn3d) Absorptionsprofile an schiefen Reflexen der C_2 -Phase. Außerdem sind die theoretischen Werte angegeben, die sich für Hochsymmetriplätze des unteren Sn-Atoms und der Mittelung über beide Sn-Atome und alle Domänen ergeben.

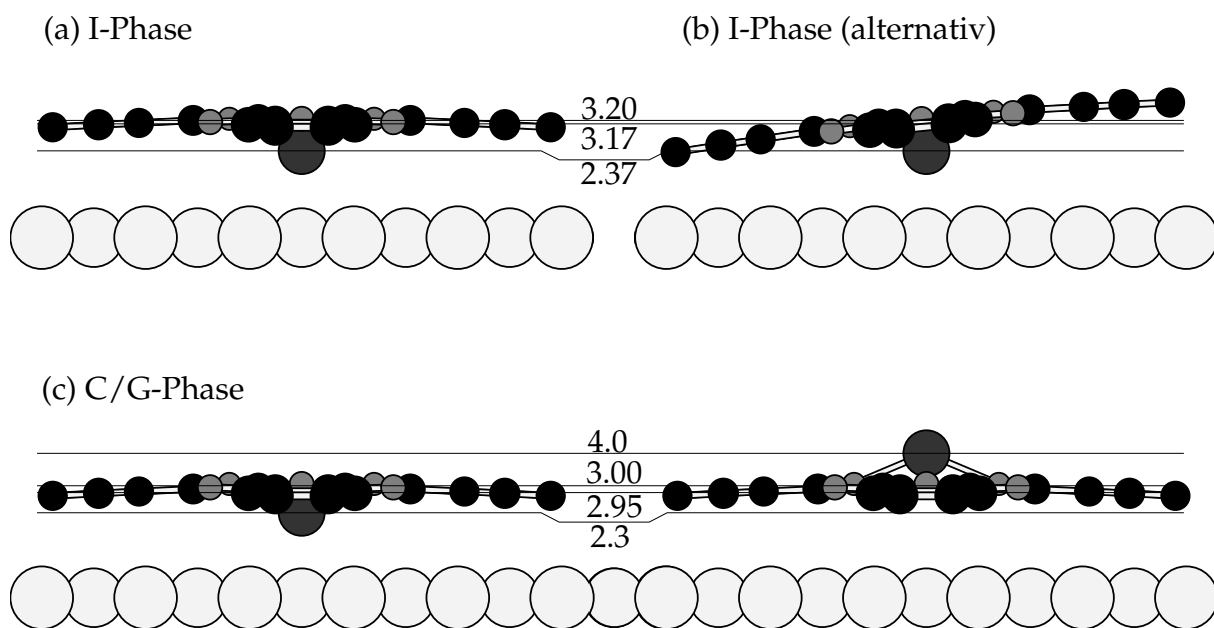


Abb. 4.10: Schematische Modelle der Adsorptionsgeometrie der I-Phase (a,b) und der C₂- bzw. G-Phase (c). (a, b) zeigt zwei verschiedene alternative Möglichkeiten, während (c) die beiden geometrischen Anordnungen der Moleküle innerhalb eines Films zeigen. Die Zahlen beziehen sich dabei auf den Abstand zur obersten Silberschicht in Å und stammen von Messungen im Juni 2005: im Fall von (a,b) die mittleren Messwerte der Kristalle „A“ und „B“, im Fall von (c) die Messwerte von Kristall „A“.

Der größte Unterschied in den Ergebnissen der beiden Messzeiten sind die höheren koh. Fraktionen, die im März 2007 deutlich höhere Werte ergaben als im Juni 2005. Dies ist wohl auf weniger ungeordnete Bereiche zwischen den Domänen bzw. weniger Verunreinigungen etwa an Stufenkanten zurückzuführen und weist auf vertrauenswürdigeren Werte für die Bindungsabstände hin. Außerdem zeigen die koh. Fraktionen, daß die Position der Sn-Atome am besten definiert ist, während die Stickstoffe und noch mehr die Kohlenstoffe über einen weiteren Bereich verteilt liegen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem starken Zurückbiegen der Flügel des SnPc-Moleküls, wie sie durch einen Vergleich der verschiedenen koh. Positionen gefunden wurde. Der Bereich, über dem die C-Atome (N-Atome) verteilt sind, lässt sich unter der Annahme von Gaußverteilungen berechnen und ergibt ca. 1.4Å (0.9Å). Diese Werte erscheinen recht hoch, können aber neben möglichen Verunreinigungen verschiedene Ursachen haben: Eine Möglichkeit ist, daß die SnPc-Moleküle nicht parallel zu den Netzebenen liegen. Um die Abnahme der koh. Fraktionen ausschließlich durch eine Verkippung zu erklären (und damit alle anderen Gründe für die vertikale Unordnung nicht zu beachten) benötigt man einen maximalen Verkippungswinkel von ca. 10°. Diese Situation ist in Abb. 4.10 (b) skizziert. Ein weiterer Grund für die geringen koh. Fraktionen könnte eine noch

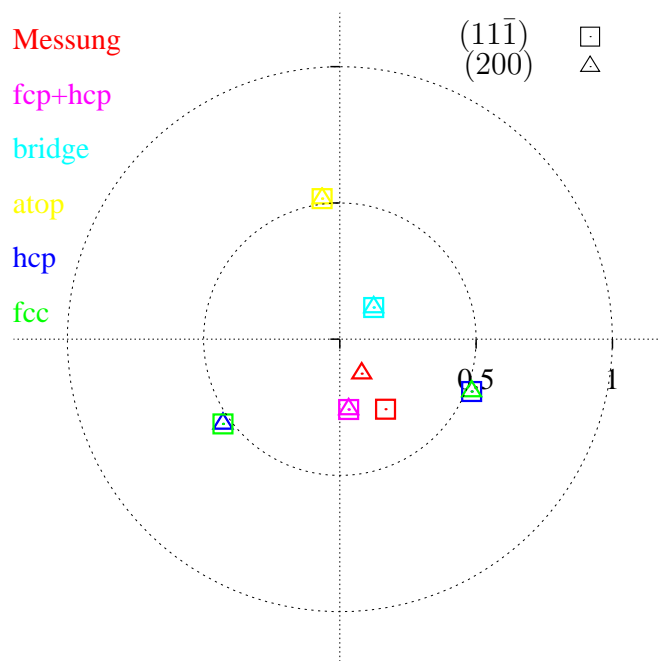


Abb. 4.11: Um den Adsorptionsplatz zu bestimmen wurden die gemessenen (rot) Sn3d-Profile des $(11\bar{1})$ - (Vierecke) und des (200) -Reflexes (Dreiecke) mit den theoretischen Werten (s. Farbcodierung) für verschiedene Hochsymmetriplätze des unteren Sn-Atoms in der C_2 -Phase verglichen. Über drei verschiedenen, symmetrisch äquivalenten lateralen Positionen des oberen Sn-Atoms wurde entsprechend gemittelt. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für den Muldenplatz, wobei fcc und hcp Plätze gleich oft besetzt sind. Die Symmetrien der verschiedenen Hochsymmetriplätze aus Kap. 2.2 bleiben trotz der beiden Sn-Atome pro Einheitszelle im wesentlichen erhalten, da die verschiedenen Domänen über die Adsorptionsplätze des weniger symmetrischen oberen Sn-Atoms mitteln und der Beitrag dieses Atoms sehr gering ist.

stärkere Verbiegung der Phenylringe oder vielleicht eine verschieden starke Verbiegung der vier Ringe an die Oberfläche sein. Diese Verbiegung muss nicht statisch sein, son-

C ₂ -Phase	D _{C1s} [Å]	F _{C1s}	D _{N1s} [Å]	F _{N1s}	D _{Sn3d} [Å]	F _{Sn3d}	D _{Sn↓} [Å]	D _{Sn↑} [Å]
06/05 „A“	2.915(13)	0.52(3)	2.96(2)	0.70(6)	1.95(10)	0.464(1)	2.34	3.92
06/05 „B“	2.98(12)	0.51(2)	3.048(12)	0.78(4)	1.98(2)	0.43(2)	2.38	3.94
03/07 „A“	2.931(2)	0.793(11)	2.929(7)	0.92(3)	1.953(8)	0.631(14)	2.28	3.99
03/07 „B“	2.888(8)	0.59(2)	-	-	1.962(12)	0.67(2)	2.26	4.01
G-Phase								
03/07 „A“	2.915(4)	0.601(9)	2.806(9)	0.76(3)	1.980(6)	0.694(10)	2.26	4.06

Tab. 4.4: Die kohärenten Positionen (*D*) und Fraktionen (*F*) der Kohlenstoff (*C1s*), Stickstoff (*N1s*) und Zinn (*Sn3d*) Absorptionsprofile der kommensurablen Submonolage *SnPc/AG(111)* (*C₂-Phase*, *TT*) der verschiedenen Messzeiten auf den beiden Kristallen „A“ und „B“. Die im Vergleich zur inkommensurablen Monolage geringe kohärente Fraktion des *Sn3d*-Signals und den beiden Molekülen pro Einheitszelle lässt auf zwei verschiedene geometrische Orientierungen des *SnPc*-Moleküls mit „*Sn-up*“ (*Sn*↑) und „*Sn-down*“ (*Sn*↓) schließen. Im direkten Vergleich dazu die *G-Phase* in der letzten Zeile. Zu den mit - gekennzeichneten Feldern liegen keine Messungen vor.

dern kann auch eine thermisch induzierte Vibration sein. Dabei kann es sich auch um thermische Anregungen der wahrscheinlich sehr niederenergetischen, frustrierten Rotation des Moleküls handeln. Allerdings nehmen die koh. Fraktionen bei *TT* nicht signifikant zu, was eventuell daran liegt, daß die Temperaturen nicht tief genug sind, um diese niederenergetische Schwingungsanregung auszufrieren. Aufgrund der vorhandenen Daten lässt sich keine dieser Möglichkeiten ausschließen, allerdings zeigen keine der sonst vorliegenden experimentellen Daten (*STM*, *SPALEED*, hochauflösende *PES* und *NEXAFS*) eine statische Verkippung der Moleküle auf der Oberfläche. Deshalb kann die Verkippung der Moleküle auf unter 5° abgeschätzt werden.

C₂- und G-Phase

Der offensichtlichste Unterschied zwischen der *I-Phase* bei 1 ML und der *C₂-* und *G-Phase* betrifft die geometrischen Parameter der *Sn3d* Absorptionsprofile (s. Tab. 4.4 und Abb. 4.9 mitte). Neben der Änderung der koh. Position verringert sich auch die koh. Fraktion drastisch. Dies kann nur durch ein Modell mit (mindestens) zwei verschiedenen Abständen der *Sn*-Atome zu der Silberoberfläche erklärt werden, da die koh. Fraktion der anderen Atomarten ähnlich hoch bleiben, wie in der *I-Phase*. Da das *Sn*-Atom aus dem *SnPc* Molekül herauschaut, ist die einfachste Annahme, daß die beiden Molekülen in der Einheitszelle in zwei verschiedenen Orientierungen auf der Oberfläche adsorbieren: ein Teil mit dem *Sn*-Atom zwischen dem Molekül und den Silberatomen, „*Sn-down*“, und der andere Teil mit dem *Sn*-Atom oberhalb des *Pc*-Skeletts, „*Sn-up*“. Diese Messung bestätigt also die Annahme von Lackinger et al., daß die beiden *Sn*-Atome in der Einheitszelle auf verschiedenen Höhen über dem Substrat sitzen [51, 49]. Die beiden *Sn*-Positionen können berechnet werden, indem über sie im Argand-Diagramm

gemittelt wird (Abb. 4.9 rechts) und von anderen Gründen für mögliche Unordnung im Film abgesehen wird. Allerdings sind zusätzliche Annahmen nötig. Die Tatsache, daß 2 Atome in der Einheitszelle vorliegen, legt nahe, daß die beide Konfigurationen gleich häufig im Film vorliegen. Außerdem wird angenommen, daß beide Positionen die gleiche koh. Fraktion wie die Sn3d Signale der I-Phase besitzen. Ein schematisches Modell der Adsorptionsgeometrie zeigt Abb. 4.10 (c). Ein besonderes Ergebnis dieser Rechnung ist, daß der Abstand zwischen dem Sn-Atom und dem Pc-Skelett in der „Sn-down“-Konfiguration kleiner als in der „Sn-up“-Konfiguration ist. Der Grund dafür ist die starke Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat, die den Molekülrumpf an das Substrat heranzieht und dabei das Sn-Atom in den C₈-N₈-Ring drückt. In der „Sn-up“-Konfiguration entspricht der Sn-N Abstand von 1Å auch dem Wert im Molekülkristall [69, 12]. Diese Geometrie erscheint sehr plausibel und rechtfertigt die gemachten Annahmen zusätzlich.

Auch wenn die Höhen der Sn-Atome in den verschiedenen Konfigurationen nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden können, so zeigen die niedrigen koh. Fraktionen der Sn3d-Signale, daß es mindesten zwei Adsorptionshöhen geben muss und nicht einfach vertikale Unordnung vorliegt, da ansonsten die koh. Fraktionen der C1s- und N1s-Signale viel geringer sein müssten. Abgesehen von den unrealistisch hohe koh. Fraktionen des N1s- und C1s-Signals im März 2007, sind diese koh. Fraktionen ähnlich denen der I-Phase, weshalb auch hier eine Verkippung des Moleküls ausgeschlossen werden kann und thermisch angeregte, niederenergetische Schwingungen im Sinn von frustrierten Rotationen möglich erscheinen. Die Adsorptionshöhen der C- und N-Atome sind allerdings etwa 0.1Å kleiner als in der I-Phase, und bedeuten eine noch stärkere Bindung des Moleküls an die Oberfläche, wie man es auch für eine kommensurable Struktur erwarten würde.

Aufgrund der Kommensurabilität der Überstruktur in der C₂-Phase ist ein Hochsymmetrieplatz für das Sn in der „Sn-down“-Konfiguration sehr wahrscheinlich. Dabei bietet sich aufgrund des geringen Abstands zur Oberfläche vor allem der Muldenplatz auf der Silberoberfläche an. Dies wurde auch durch Messungen am (11 $\bar{1}$) und (200) und Triangulation bestätigt, s. Abb. 4.11 und Tab. 4.3. Es wurden verschiedene Hochsymmetrieplätze für das untere Sn-Atom in Betracht gezogen: Top-Platz, Brückenplatz, fcc-Muldenplatz, hcp-Muldenplatz und eine gleichhäufige Besetzung von fcc- und hcp-Muldenplatz. Dabei wurden die gemessenen vertikalen Abstände der Sn-Atome und die lateralen Positionen aufgrund der LEED-Ergebnisse berücksichtigt. Der einzige Adsorptionsplatz hoher Symmetrie, der mit dem Experiment übereinstimmende koh. Positionen und Fraktionen der (11 $\bar{1}$)- und (200)-XSW-Profil ergibt, ist der Muldenplatz des unteren Sn-Atoms, wobei sowohl hcp- als auch fcp-Plätze gleich oft besetzt sind. Domänen in der C₂-Phase wachsen also auf dem Kristall unabhängig von der zweitobersten Silberschicht, wobei die laterale Position des unteren Sn-Atoms durch den Muldenplatz auf der Ag(111)-Oberfläche gegeben ist. Aufgrund dieses lateralen Adsorptionsplatzes kann vielleicht sogar angenommen werden, daß für das obere Sn-Atom, das nicht in einem Muldenplatz sitzt, aufgrund des kleineren Abstandes des Pc-Skeletts

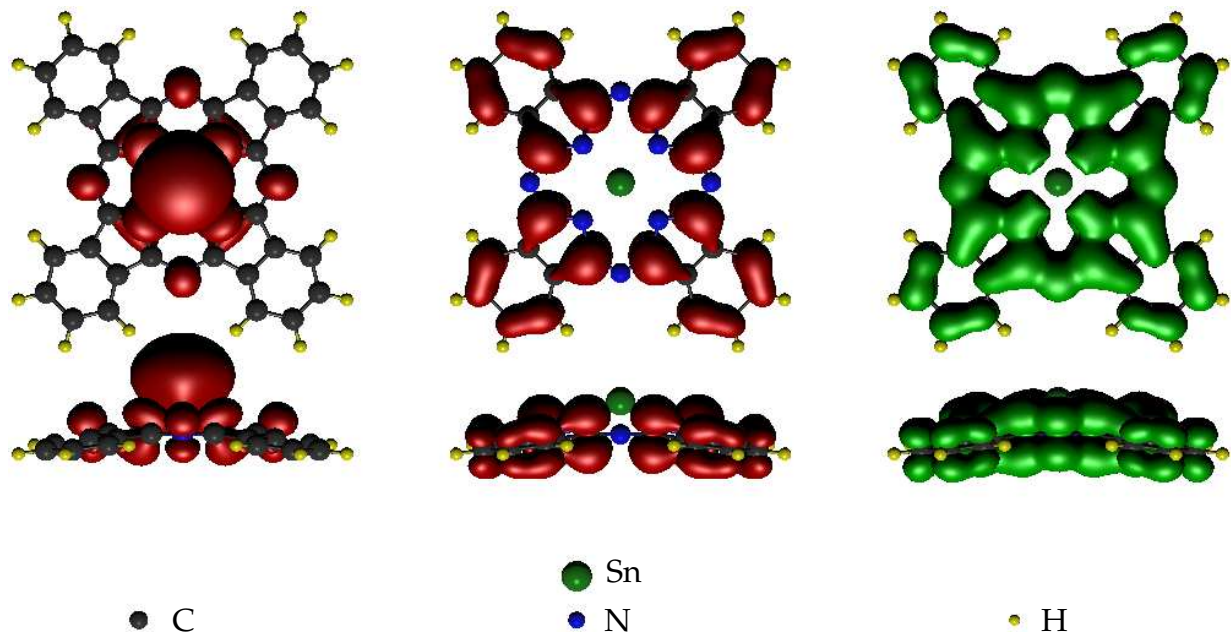


Abb. 4.12: Das HOMO-1 (links), HOMO (mitte) und LUMO (rechts) von SnPc in der Gasphase die mit Gaussian03 berechnet wurden [22, 38]. Gezeigt ist die Elektronendichte bei einem Wert von 0.004. Rot kennzeichnet besetzte, grün unbesetzte Orbitale.

zur Oberfläche nicht genügend Platz zwischen Molekül und Substrat bleibt, und deshalb dieses Molekül in eine „Sn-up“-Konfiguration gezwungen wird. Allerdings kann dadurch nicht erklärt werden, warum in der G-Phase auch eine gemischte „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration vorliegt.

4.2.2 Einfluss auf die laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen

Die Abstände zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls und der Silberoberfläche liegen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien der beteiligten Atome. Dies ist ein Indiz für eine chemisorptive Bindung, d. h. eine Bindung, an dem die Molekülorbitale mit den Bändern der Silberoberfläche wechselwirken. Es ist zu erwarten, daß das besetzte Sn5p Orbital aus Symmetriegründen aus der Molekülfläche herausragt. Dabei handelt es sich um schwach gebundene Elektronen, die deshalb auch im Molekül zu den obersten besetzten Molekülorbitale stark beitragen. Die geometrischen und elektronischen Lagen sollten damit in der „Sn-down“-Konfiguration zu einem starken Überlapp dieser Molekülorbitale mit den elektronischen Bändern des Silbers führen. Um die Form und Ausdehnung der an der Bindung beteiligten obersten besetzten und unbesetzten Molekülorbitale zu bestimmen, wurden DFT-Rechnungen mit Gaussian [22]

an isolierten Molekülen durchgeführt. Um das adsorbierte Molekül in der C_2 -Phase zu rechnen müssten neben den 114 Atomen der beiden Moleküle in der Einheitszelle auch die obersten Atomlagen des Silberkristalls (ca. 250 Atome) in der Rechnung voll (d.h. ihre elektronische und geometrische Relaxation) berücksichtigt werden. Außerdem müssen zusätzlich mehrere Silber-Atomlagen (ca. mindestens 10) elektronisch relaxieren. Da dies viel Rechenzeit erfordert, wurden diese Rechnungen nicht durchgeführt, sondern lediglich ein Molekül in der Gasphase ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Substrat berechnet. Dabei wurde das semiempirische B3LYP Hybridorbital verwendet [5, 53, 61], da dies an anderen molekularen Systemen mit unterschiedlicher Atommasse ähnlich erfolgreich wie die rechnerisch viel aufwendigere GW-Methoden die experimentelle energetische Lage der MOs als auch die Verteilung der Elektronen innerhalb der MOs reproduzierte [14]. Die Atomorbitale wurden mit der CEP-Basis [11, 89, 90] dargestellt, die relativistische Pseudopotentiale enthält und damit die schweren Sn-Atome berücksichtigt.

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abb. 4.12 und bestätigt die Vermutung über das Sn5p-Orbital, das stark energetisch zweithöchsten, besetzten (HOMO-1) Molekülorbital beimischt. Gezeigt sind Flächen konstanter Elektronendichte von 0.0004 \AA^{-3} . Die energetische Lage dieser Orbitale liegt im Valenzbandbereich des Silbers, das aus einem stark dispersiven sp-Band, das von der Fermienergie abgeschnitten wird, und flache d-Bänder bei einer Bindungsenergie zwischen $4 - 7 \text{ eV}$ besteht. Der Schwerpunkt der aus der Molekülfläche zeigenden Keule des Sn5p-Orbitals liegt im adsorbierten Zustand bei „Sn-down“-Konfiguration auf der nächsten Silbernetzebene und überlappt daher stark mit den Silberbändern. Im Fall der C_2 -Phase sind diese in den Muldenplätzen und überlappen daher geometrisch mit der hohen Elektronendichte der d- und p-Orbitale des Silbers. Daher ist eine starke Donation von Elektronen in die Silberbänder durch dieses Molekülorbital zu erwarten.

Darüberhinaus zeigen die NIXSW Daten, daß die Phenylringe des Moleküls auf einen Abstand unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien an die Oberfläche angebunden werden. Dies führt auch zu einem Überlapp des HOMOs und LUMOs. Dieser Überlapp ist weniger stark, öffnet aber auch einen Kanal für Elektronendonation (vom HOMO in Silberbänder) und Rückdonation (von den Silberbändern zurück ins LUMO). Aufgrund dieser Chemisorption (Donation/Rückdonation) und der geometrischen Verzerrung des Moleküls ist eine energetische Verschiebung (hauptsächlich Absenkung) und energetische Verbreiterung der Molekülorbitale zu erwarten [62]. Eine Absenkung des LUMOs unterhalb der Fermienergie würde dabei die Rückdonation der Elektronen ermöglichen. Außerdem kann sich auch die energetische Reihenfolge der MOs ändern. Zusätzlich ist auch eine differenzielle Verschiebung der verschiedenen MOs zu erwarten, insbesondere ist ein Unterschied zwischen der energetischen Lage des Sn5p-artigen MOs in „Sn-up“- und in „Sn-down“-Konfiguration wahrscheinlich.

Sowohl die Absenkung des LUMOs unterhalb die Fermienergie des Substrats als auch den Unterschied des Sn5p-Orbitals in „Sn-up“- bzw. „Sn-down“-Konfiguration

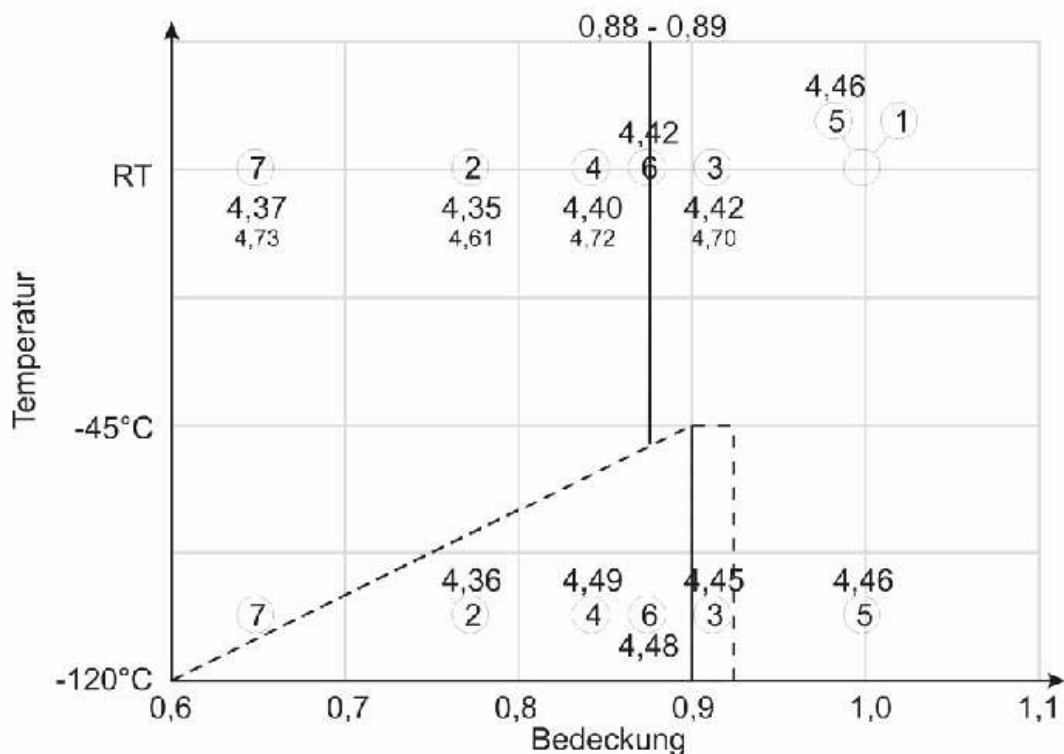


Abb. 4.13: Die Austrittsarbeit (große Zahlen) bei verschiedenen Bedeckungen von SnPc/Ag(111) [71]. Die kleinen Zahlen darunter geben die Austrittsarbeit der reinen Silberoberfläche direkt vor der Schichtpräparation an. Die eingekreisten Zahlen nummerieren die verschiedenen Präparationen. Bei RT nimmt die Austrittsarbeit kontinuierlich mit der Bedeckung zu. Dies lässt sich mit der zunehmend reinen „Sn-down“-Konfiguration erklären. Bei TT hat die Austrittsarbeit ein Maximum bei hohen Bedeckungen der C_2 -Phase und nimmt dann wieder ab. Dies kann an der Inselstruktur dieser Domänen oder an einer Ladungsumverteilung aufgrund der starken Chemisorption liegen.

konnte durch UPS Messungen von Christoph Scheuermann und Marc Häming [71] bestätigt wurde. Neben diesen Effekten zeigten sie auch, daß die unterschiedliche Konfiguration der SnPc-Moleküle aufgrund ihres statischen Dipolmomentes zu Austrittsunterschieden bis über 0.2eV führt. Mithilfe dieses Unterschiedes, konnten sie die Adsorptionsgeometrie der Moleküle in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur in feineren Schritten abtastern. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.13, die auch die XSW-Messungen bestätigen. Dabei sind die Moleküle bei hohen Bedeckungen bei RT in „Sn-

down“-Konfiguration und gehen mit niedrigerer Bedeckung kontinuierlich in eine gemischte Konfiguration über. Bei TT versagt dieses einfache statische Dipolbild bereits: Die C_2 -Phase zeigt maximale Austrittsarbeit, obwohl dort eine gemischte „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration vorliegt. Dies kann zwei Gründe haben: Erstens gibt es aufgrund der lateralen Attraktion zwischen den Molekülen in der C_2 -Phase eine Mischung aus großen, bedeckten Terrassen und kleinen freien Silberflächen, die verschiedene Austrittsarbeiten haben. Allerdings wurde von C. Scheuermann kein zweiter Cutoff gemessen. Zweitens deutet es auf einen zusätzlichen Mechanismus der Ladungsumverteilung im System und ist ein weiterer Hinweis auf zusätzlichen Ladungstransfer in der C_2 -Phase.

Es liegen klare experimentelle Beweise für Donations- und Rückdonationseffekte vor. Ähnliche Donations/Rückdonationseffekte wurden bei der Adsorption von Atomen (z. B. H/Ni(110) [66]) und kleineren Molekülen (z. B. CO und N_2 auf Ru(100) [13]) auf Oberflächen schon beobachtet. Im Fall des N_2 erfolgt die Donation über die 4σ - und 5σ -Orbitale in die Ru(100)-Oberfläche, die Rückdonation in das 2π -Orbital ist relativ schwach. In der Folge führt das zu einer langreichweitigen Repulsion zwischen den N_2 und anderen Elektronendonatoren, wie etwa präadsorbiertes Kalium. Für das Isoelektronensystem CO ist die Donation schwächer (aufgrund der asymmetrischen Form der Orbitale nur über das 5σ -Orbital), wodurch die langreichweitige Repulsion vermindert wird. Zusätzlich ist die Rückdonation aufgrund eines zu niedrigeren Energien verschobenen LUMOs verstärkt, wodurch es zu Attraktion kommt.

Die Form und Ausdehnung des SnPc-Moleküls führen zu einem insgesamt komplizierteren System. Allerdings erlaubt die geometrische Struktur der HOMOs und LUMOs und die vertikale Konfiguration der Moleküle innerhalb der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur eine Interpretation der Wechselwirkung zwischen den Molekülen mithilfe ähnlicher Donations/Rückdonations-Mechanismen. Dabei stellt offensichtlich die C_2 -Phase die energetisch bevorzugte Struktur da. Die „Sn-down“-Moleküle geben hauptsächlich durch das Sn5p-artige HOMO-1 Elektronen an das Substrat ab, die dort die vorhandenen Elektronen in den Silberbändern verdrängen. Diese werden dann über das LUMO wieder aufgenommen, ein Teil der Elektronen vom gleichen Molekül, ein Teil der Elektronen von den benachbarten Molekülen in „Sn-up“-Konfiguration. Da die Struktur kommensurabel ist, sind die SnPc-Moleküle auf für diese Mechanismen idealen Adsorptionsplätzen angeordnet. Das Sn-Atom des „Sn-down“-Moleküls befindet sich dabei in Muldenplätzen, was die Wechselwirkung des Sn5p-Orbitals mit den p- und d-Elektronen des Silbers begünstigt. Natürlich tragen sicher beide Moleküle in der Einheitszelle zur Donation und Rückdonation der Elektronen bei, allerdings ist eine alternierende Stärke dieser Prozesse aufgrund der verschiedenen geometrischen Konfiguration und dem unterschiedlichen lateralen Adsorptionsplatz der Moleküle naheliegend. Benachbarte Moleküle ergänzen sich also in ihrer Anbindung zum Substrat. Dies führt zu einer Stabilisierung des Films und einer lateralen Attraktion der Moleküle (s. Abb. 4.14 unten).

Wird die Temperatur erhöht nehmen die Schwingungen zu. Vor allem niederenergie-

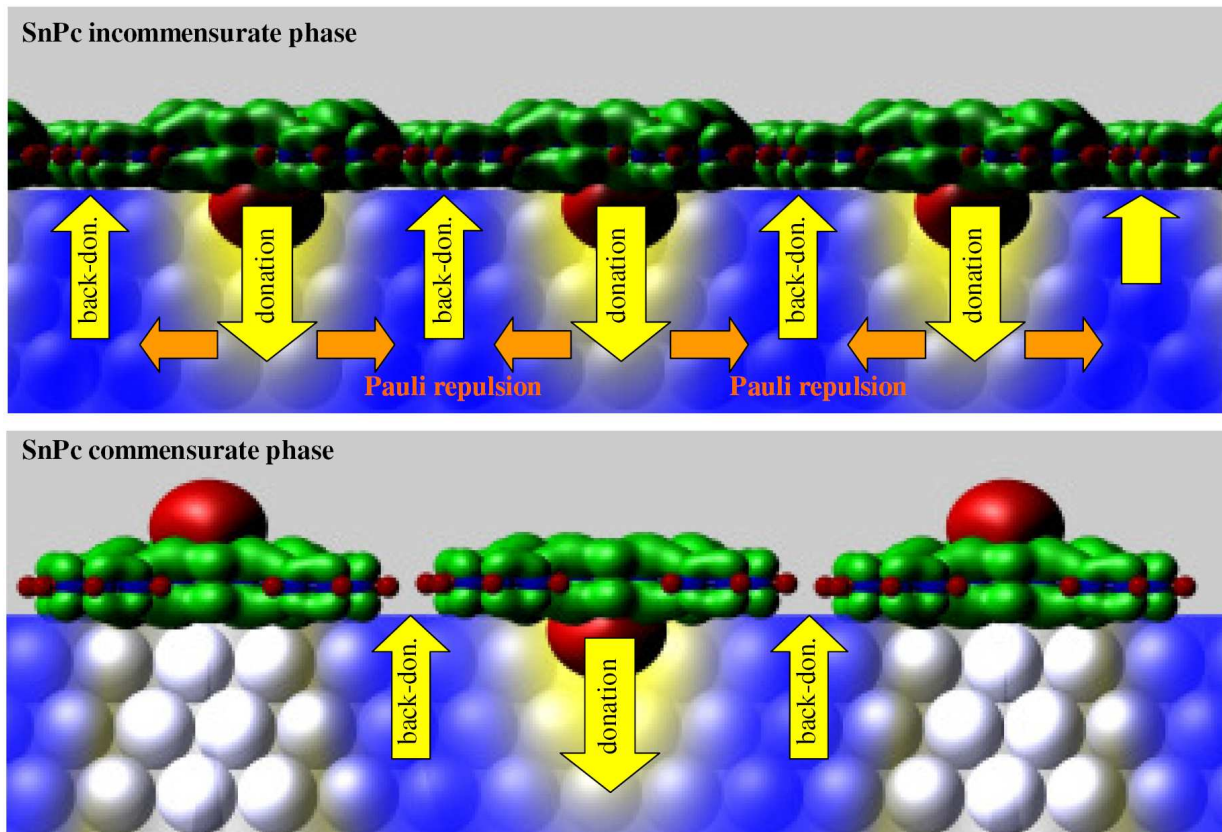


Abb. 4.14: Schematische Veranschaulichung der Gründe für die Repulsion im Fall der I-Phase (oben) und der Attraktion im Fall der C_2 -Phase (unten) [47], s. Text.

tische Schwingungen wie etwa die frustrierte Rotation der Moleküle, die sich in Schwingungen der Phenylringe des SnPc-Moleküls senkrecht zur Oberfläche zeigt, führt wohl zu einer Schwächung des Elektronenaustausches über die Phenylringe. Dabei kommt es zu einer geringeren Anbindung der Moleküle an das Substrat und einer Aufhebung der sich ergänzenden Wechselwirkung. In Folge dessen „schmilzt“ der Film und die Moleküle bewegen sich unabhängig voneinander. Möglicherweise kommt es auch zu thermisch induzierten Flips zwischen „Sn-up“- bzw. „Sn-down“-Konfiguration, wodurch die geordnete Struktur von abwechselnd „Sn-up“- bzw. „Sn-down“-Molekülen weiter gestört wird. Es ist sogar denkbar, daß die zufällige Nachbarschaft von „Sn-up“-„Sn-up“-Molekülen bzw. „Sn-down“-„Sn-down“-Molekülen zu einer Repulsion zwischen den Molekülen führt und damit den Schmelzvorgang noch verstärkt.

Die andere Möglichkeit die kommensurable C_2 -Struktur zu stören ist eine Erhöhung der Bedeckung über 0.93ML. Dann sind bei RT zu viele Moleküle in der ersten Lage und die C_2 -Phase ist sterisch verhindert. Das heißt, daß beim Abkühlen im Bedeckungsbereich von 0.93ML-1.0ML der Bindungsenergieunterschied eines einzelnen Moleküls in der zweiten Lage und eines in der ersten Lage größer ist, als der Energiegewinn bei

der Bildung der C_2 -Phase. Interessanterweise wird dies von einer Erhöhung des Abstandes zwischen dem Pc-Skelett und der obersten Silberlage um ca. 0.1\AA und einem Flip aller Moleküle in die „Sn-down“-Konfiguration begleitet. Die Abstandserhöhung zeigt eine schwächere Bindung der Moleküle an das Substrat und eine Verminderung der Wechselwirkung der ausgedehnten Molekülorbitale mit den Silberelektronen. Offensichtlich versuchen die Moleküle diese Verminderung des elektronischen Überlapps durch den Flip in die „Sn-down“-Konfiguration auszugleichen, wodurch die Elektronendonation verstärkt wird. Als Ergebnis besitzen alle Moleküle die gleiche Wechselwirkung zum Substrat und konkurrieren um die entsprechenden Elektronendichten (s. Abb. 4.14 oben): Durch die verstärkte Donation über das HOMO-1 erhöht sich die Elektronendichte im Substrat unterhalb der Moleküle. Diese erhöhte Elektronendichte wird durch die delokalisierten Silberbänder relativ weit geleitet und führt zu einer Pauli-Abstoßung und damit zu einer Repulsion zwischen den Molekülen. Die Phenylringe sind aufgrund des größeren Bindungsabstandes und dadurch niedrigeren Überlapp mit dem Silbersubstrat weniger in der Lage, die Überschüssigen Elektronen aufzunehmen. Außerdem entziehen benachbarte Moleküle aufgrund ihrer gegenseitigen Nähe die Elektronen an dem gleichen Ort aus dem Substrat. Die Moleküle konkurrieren in dieser Phase sowohl um die Donation und als auch um die Rückdonation und versuchen deshalb den größtmöglichen Abstand untereinander zu halten.

4.3 Vergleich mit CuPc/Ag(111)

Das CuPc-Molekül ist im Gegensatz zum SnPc ein planarer Vertreter der Pcs (s. Abb. 4.1). In Verbindung mit dieser Arbeit untersuchte Ingo Kröger die Adsorption dieses Moleküls im Rahmen seiner Diplomarbeit [46, 47, 48]. Seine XSW-Messungen (s. linke Spalte von Tab. 4.6) zeigen, daß die koh. Position des Cu-Atoms ähnlich den koh. Positionen der C- und N-Atome ist. Das CuPc bleibt also bei der Adsorption planar, der Einfluss eines statischen, vertikalen Dipolmoments aufgrund der Molekülform auf die intermolekulare Wechselwirkung kann damit ausgeschlossen werden.

	CuPc		SnPc	
θ	\mathcal{M}	$A[\text{\AA}^2]$	\mathcal{M}	$A[\text{\AA}^2]$

I-Phase RT

θ_{Imin}	$\begin{pmatrix} 2.87 & 5.85 \\ 4.97 & 0 \end{pmatrix}$	210.1	$\begin{pmatrix} 2.74 & 5.78 \\ 4.98 & -0.05 \end{pmatrix}$	209.0
θ_{I1ML}	$\begin{pmatrix} 2.52 & 5.50 \\ 4.66 & -0.34 \end{pmatrix}$	191.4	$\begin{pmatrix} 2.45 & 5.45 \\ 4.60 & -0.42 \end{pmatrix}$	188.6

 C₁-Phase TT

θ_{C1}	$\begin{pmatrix} \approx 3 & \approx 6 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$	≈ 216.8	$\begin{pmatrix} 3 & 6 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$ <i>metastabil</i>	216.8
---------------	--	-----------------	---	-------

 C₂-Phase TT

θ_{C2}	-	-	$\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 4 & 8 \end{pmatrix}$	202.4
---------------	---	---	--	-------

Tab. 4.5: Vergleich der lateralen Strukturparameter von CuPc/Ag(111) (links) mit SnPc/Ag(111) (rechts). Die CuPc-Daten stammen von Ingo Kröger [46,47,48]. Anegeben sind bei charakteristischen Bedeckungen θ die Überstrukturmatrix \mathcal{M} und die von einem Molekül besetzte Silberfläche A . Letztere ist die inverse Dichte und ein Maß für die absolute Bedeckung.

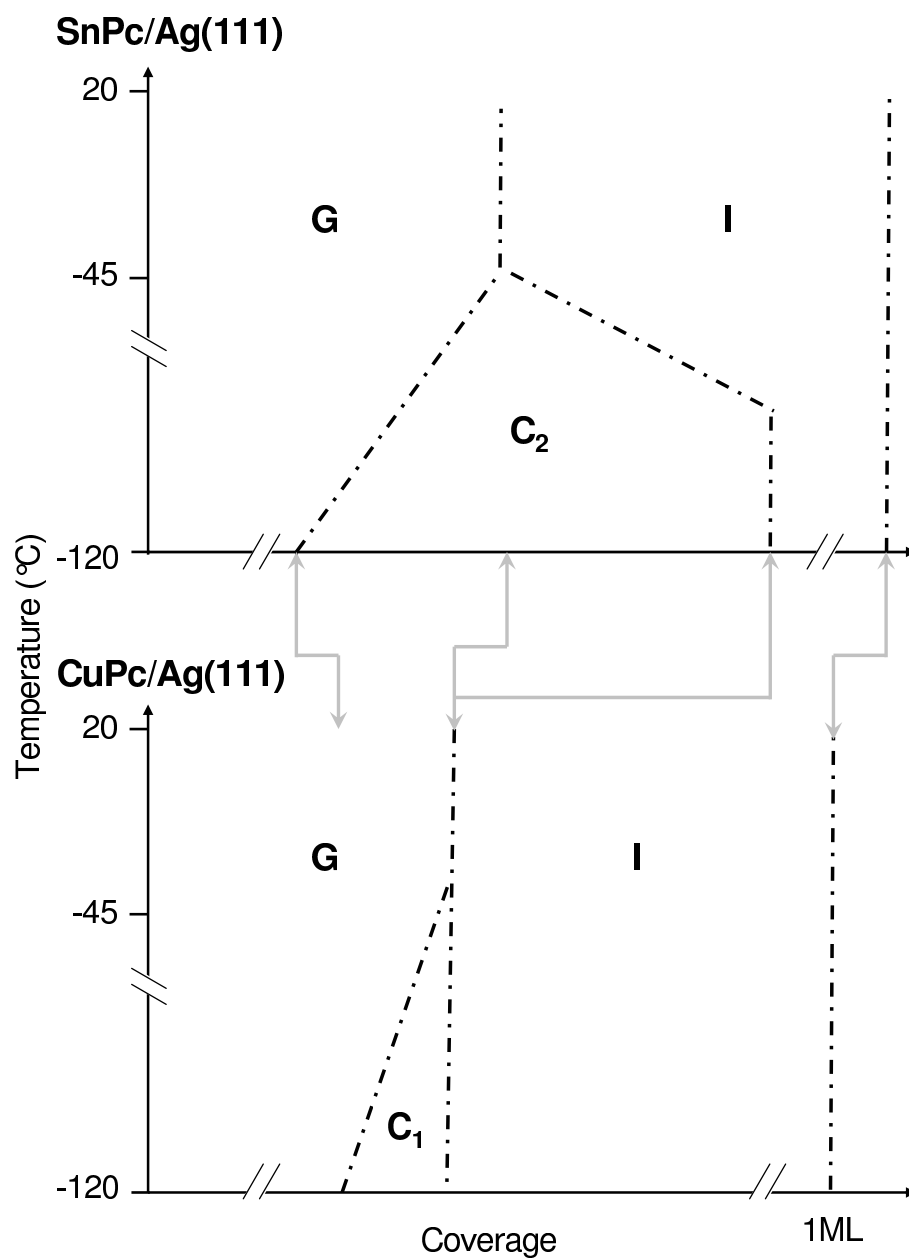


Abb. 4.15: Vergleich der Phasendiagramme zwischen CuPc (unten) [46] und SnPc (oben) auf Ag(111). Die grauen Pfeile zeigen die Unterschiede in den absoluten Bedeckungen der verschiedenen Phasengrenzen, s. Text.

	CuPc	SnPc
G-Phase RT		
C	$D = 2.94(3)\text{\AA}$ $F = 0.92(18)$	$D = 2.915(4)\text{\AA}$ $F = 0.601(9)$
N	$D = 2.90(6)\text{\AA}$ $F = 0.58(1)$	$D = 2.806(9)\text{\AA}$ $F = 0.76(3)$
Me	$D = 2.94(3)\text{\AA}$ $F = 0.92(18)$	$D = 2.26/4.06\text{\AA}$
C-Phase TT		
C	$D = 3.01(2)\text{\AA}$ $F = 0.76(8)$	$D = 2.931(2)\text{\AA}$ $F = 0.793(11)$
N	$D = 2.93(3)\text{\AA}$ $F = 0.72(10)$	$D = 2.929(7)\text{\AA}$ $F = 0.92(3)$
Me	$D = 2.96(7)\text{\AA}$ $F = 1.00(25)$	$D = 2.28/3.99\text{\AA}$
I-Phase RT		
C	$D = 3.08(3)\text{\AA}$ $F = 0.55(10)$	$D = 3.099(3)\text{\AA}$ $F = 0.628(6)$
N	$D = 3.03(5)\text{\AA}$ $F = 0.61(16)$	$D = 3.066(7)\text{\AA}$ $F = 0.76(2)$
Me	$D = 2.98(6)\text{\AA}$ $F = 0.69(19)$	$D = 2.227(5)\text{\AA}$ $F = 0.970(8)$
I-Phase TT		
C	$D = 3.08(4)\text{\AA}$ $F = 0.61(7)$	$D = 3.056(3)\text{\AA}$ $F = 0.598(6)$
N	$D = 3.02(3)\text{\AA}$ $F = 0.66(2)$	$D = 3.080(7)\text{\AA}$ $F = 0.79(2)$
Me	$D = 3.03(6)\text{\AA}$ $F = 0.74(13)$	$D = 2.228(6)\text{\AA}$ $F = 0.99(1)$

Tab. 4.6: Vergleich der vertikalen Strukturparameter von SnPc/Ag(111) mit CuPc/Ag(111). Die SnPc-Daten wurden von der Messzeit im März 2007 genommen, da in dieser Messzeit alle Parameter bestimmt wurden. Die Cu-Pc-Daten stammen von Ingo Kröger [46, 47, 48]. Me steht dabei für das jeweilige Metallatom (Sn/Cu).

Die Phasendiagramme von CuPc und SnPc auf Ag(111) sehen sehr ähnlich aus (s. Abb. 4.15): beide besitzen eine G-Phase bei niedrigen Bedeckungen, die bei RT bei hohen Bedeckungen in kontinuierliche I-Phasen übergeht. Diese zeigen auch eine Richtungsabhängigkeit der lateralen Repulsion. Dabei liegen die Bindungsabstände auch unterhalb der van-der-Waals-Abstände und deuten auf eine Chemisorption hin. Messungen der elektronischen Struktur - etwa mit UPS am Valenzband um ein teilgefülltes, unter die Fermienergie verschobenes (F-)LUMO nachzuweisen - stehen aber noch aus.

Ein offensichtlicher Unterschied besteht bei den C-Phasen: Bei CuPc ist nur ein Molekül in der Einheitszelle (C_1 -Phase). Diese C_1 -Phase ist weniger dicht gepackt als die C_2 -Phase (s. a. Tab. 4.5), die Attraktion zwischen den Molekülen ist geringer. Da die CuPc-Moleküle bei der Adsorption planar bleiben, zeigt die Wechselwirkung mit der Oberfläche keine weitere Stabilisierung des Films aufgrund eines intermolekularen, komplementären Donations/Rückdonationsmechanismus wie im Fall des verbogenen SnPcs. Benachbarte Moleküle zeigen vielmehr einen ähnlichen Bindungsmechanismus über die ausgedehnten, besetzten und unbesetzten Molekülorbitale.

Bei SnPc/Ag(111) wurde von Ingo Kröger auch gelegentlich solch eine Phase beobachtet, allerdings ist sie wahrscheinlich metastabil, da sie nach einiger Zeit in die C_2 -Phase überging. Außerdem ist nicht klar, unter welchen Bedingungen diese C_1 -Phase bei SnPc auftritt. Sie könnte in der genauen Bedeckung und der zu Beginn der Temperaturabsenkung vorherrschenden Unordnung von „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration begründet liegen.

Auch die Bedeckungen der charakteristischen Phasen an Phasengrenzen sind interessant (s. Abb. 4.15 und Tab. 4.5). Die größte Bedeckung, bei der sich die C-Phase bildet ist bei CuPc auch kleiner als bei SnPc: Da die C_1 -Phase weniger dicht gepackt ist (Fläche pro Molekül: $A_{C_1} = 216.8\text{\AA}^2$), als die C_2 -Phase (Fläche pro Molekül: $A_{C_2} = 202.4\text{\AA}^2$) ist diese Phase schon bei kleineren Bedeckungen sterisch behindert. Die kleinste Bedeckung, bei der der Phasenübergang von der G- zur C-Phase beobachtet wurde, ist bei CuPc höher als bei SnPc: Bei SnPc stellt sich schon bei einer Bedeckung von $\approx 0.5ML$ bei -100° die C_2 -Phase ein, bei CuPc wurde die C_1 -Phase erst ab einer Bedeckung größer $0.7ML$ beobachtet. Die Inselbildung von kommensurablen C_1 -Domänen ist unterdrückt. Dies ist ein klarer Hinweis auf die schwächere laterale Attraktion zwischen den CuPc-Molekülen in der C_1 -Phase. Daneben ist auch die minimale Bedeckung, bei der die I-Phasen bei RT auftreten im Fall des CuPcs geringer als bei SnPc. Die Stabilisierung einer geordneten Phase bei größeren Abständen mit einer nachweislich repulsiven Wechselwirkung deutet auf eine größere Fernwirkung dieser Repulsion. Die Austrittsmessungen von Christoph Scheuermann (s. Abb. 4.13 [71]) zeigen ein graduelles Umkippen von einer gemischten „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration in der G-Phase zu einer reinen „Sn-down“-Konfiguration in der Monolagenstruktur. Dies bedingt wohl eine teilweise Kompensation der Repulsion im Fall des SnPc bei niedrigen Bedeckungen der I-Phase. Dies liegt im Fall des CuPcs nicht vor. Schließlich ist auch die absolute Bedeckung der Monolagenstruktur bei SnPc dichter ($A_{1ML}(SnPc) = 188.6\text{\AA}^2$) als bei CuPc

($A_{1ML}(CuPc) = 191.4\text{\AA}$). Da die Anbindung an das Substrat im Fall des CuPcs geringer ist als bei SnPc, ist schon bei kleineren Bedeckungen der Energieverlust durch Anlagerung in der zweiten Lage geringer als die Entspannung der dichtgepackten I-Phase in der Monolage.

Diese schwächere Anbindung zeigt sich noch deutlicher im Desorptionsverhalten von CuPc/Ag(111). Wird die Monolage SnPc/Ag(111) durch Annealen einer Multilage bei 290° für 5 Minuten definiert, führt dies im Fall von CuPc schon zum Verlust von Molekülen in der ersten Lage; bei CuPc sind nur 260° nötig. Außerdem ist es möglich durch langes Annealen bei dieser Temperatur langsam Moleküle aus der ersten Lage zu entfernen und von 1ML innerhalb 24 Stunden kontinuierlich die verschiedenen I-Phasen mit immer geringeren Bedeckungen bis hinunter zur G-Phase einzustellen, ein Massenverlust von über 10%. Bei SnPc beträgt der Massenverlust nach 24h bei 290° nur 2%. Diese experimentellen Befunde belegen die geringere Anbindung des CuPc an die Ag(111)-Oberfläche im Vergleich zu SnPc, nämlich eine geringere Donation/ Rückdonation und daher auch eine geringere Wechselwirkung mit den Nachbarn.

Diese stärkere Anbindung des SnPcs an die Ag(111)-Oberfläche zeigt sich deutlich in dem kleinen Sn-Ag-Abstand in der „Sn-down“-Konfiguration. Ansonsten ist die stärkere Anbindung jedoch zu gering, um zu nachweislich kleineren Bindungsabständen zum Substrat zu führen (s. Tab. 4.6), die Bindungsabstände der übrigen Atome sind sehr ähnlich. Allein in der gemischten „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration im Fall des SnPcs in der C_2 -Phase und in der G-Phase liegen die koh. Positionen der C- und N-Atome bis zu 0.1\AA unterhalb der Werte des CuPcs, allerdings ist der Fehlerbalken der Messung in der gleichen Größenordnung und lassen deshalb keine eindeutige Argumentation zu.

Es lässt sich zusammenfassen, daß dem CuPc ein ähnlich starker Donationskanal wie das Sn5p-Orbital beim SnPc fehlt, und deshalb insgesamt eine geringere chemisorptive Anbindung (über das ausgedehnte HOMO und LUMO) an die Ag(111)-Oberfläche vorliegt. Dies führt auch zu einer schwächeren Wechselwirkung mit den Nachbarn, die über den elektronischen Austausch von Elektronen von dem Molekül ins Substrat und umgekehrt getragen wird. Die planare Adsorption verhindert einen komplementären Bindungsmechanismus zwischen benachbarten Molekülen und bietet daher keinen Vorteil zwei Moleküle in die kleinere kommensurable Einheitszelle der C_2 -Phase bei TT zu packen, die Stabilisierung einer solchen Phase bleibt aus.

4.4 Erste Ergebnisse von TiOPc/Ag(111)

Zum Ende dieser Arbeit wurden noch erste SPALEED- und XSW-Messungen an TiOPc/Ag(111) durchgeführt. Die Ergebnisse der LEED-Messungen (s. Tab. 4.7 und Abb. 4.16, 4.17) lassen auf ein ähnliches Phasendiagramm wie im Fall von SnPc und CuPc schließen: Wieder gibt es bei RT einen ungeordneten Bereich (G-Phase) bei niedrigen Bedeckungen und inkommensurable Strukturen (I-Phase) bei hohen Bedeckungen. In ei-

θ	\mathcal{M}	$A[\text{\AA}^2]$	$\frac{R_2}{R_1}$	$\alpha_1[^\circ]$	$\alpha_2[^\circ]$
----------	---------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------

I-Phase RT annealed @ 300°C

0.97	$\begin{pmatrix} 2.57 & 5.52 \\ 4.82 & -0.10 \end{pmatrix}$	194.0	1.000	2.2	-1.02
------	---	-------	-------	-----	-------

I-Phase RT annealed @ 260°C aus [85]

0.92	$\begin{pmatrix} 2.73 & 5.76 \\ 4.88 & -0.05 \end{pmatrix}$	204.2	0.983	1.72	-0.5
1.00	$\begin{pmatrix} 2.52 & 5.48 \\ 4.68 & -0.20 \end{pmatrix}$	189.0	1.007	2.7	-2.1

C₁-Phase TT annealed @ 260°C aus [85]

0.87	$\begin{pmatrix} 3 & 6 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$	216.9	0.963	0	0
------	--	-------	-------	---	---

C₂-Phase TT annealed @ 300°C

0.93	$\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 4 & 8 \end{pmatrix}$	202.4	0.990	0	0
------	--	-------	-------	---	---

Bi(?) -Lage annealed @ 300°C

1.02	$\begin{pmatrix} 4.7 & 0 \\ 2.71 & 5.43 \end{pmatrix}$	184.3	1.000	0	0
------	--	-------	-------	---	---

Tab. 4.7: Die Tabelle zeigt für TiOPc/Ag(111) die Bedeckungen (θ im Bezug auf 1ML SnPc), Überstrukturmatrizen (\mathcal{M}), Silberfläche pro Molekül (A), Verhältnis der Beträge der Einheitszelle ($\frac{R_2}{R_1}$) und die Abweichungen der Richtung der Einheitsvektoren von Hochsymmetrierichtungen des Silbers (α_1, α_2), die sich aus der graphischen Anpassung von Überstrukturen über die 2D-LEED-Bilder ergeben (s. a. Abb. 4.5). Für dieses System wurden bisher nur drei inkommensurablen Überstrukturen in der Submonolage gefunden, was vor allem an der geringen Anzahl der Versuche liegt. Interessant ist, daß sich die Multilage nicht vollständig durch Tempern ablösen lässt und eine inkommensurable Überstruktur bildet, deren Einheitszelle der kommensurablen Tieftemperaturphase (C₂-Phase) auf den ersten Blick geometrisch ähnlich ist. Allerdings ist die Fläche der Einheitszelle nur halb so groß und das Längenverhältnis der Einheitsvektoren ist etwas unterschiedlich.

nem mittleren Bedeckungsbereich geht die ungeordnete G-Phase bei RT zu einer kommensurablen Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle bei TT durch Abkühlen über (C_2 -Phase). Insgesamt ist aber die Anzahl der Messungen zu gering, um die Phasengrenzen eindeutig im Phasendiagramm zu bestimmen. Deshalb wird auch auf eine schematische Abbildung des Phasendiagramms verzichtet, da es wohl ähnlich zu den beiden Phasendiagrammen von SnPc bzw. CuPc (s. Abb. 4.15) ist.

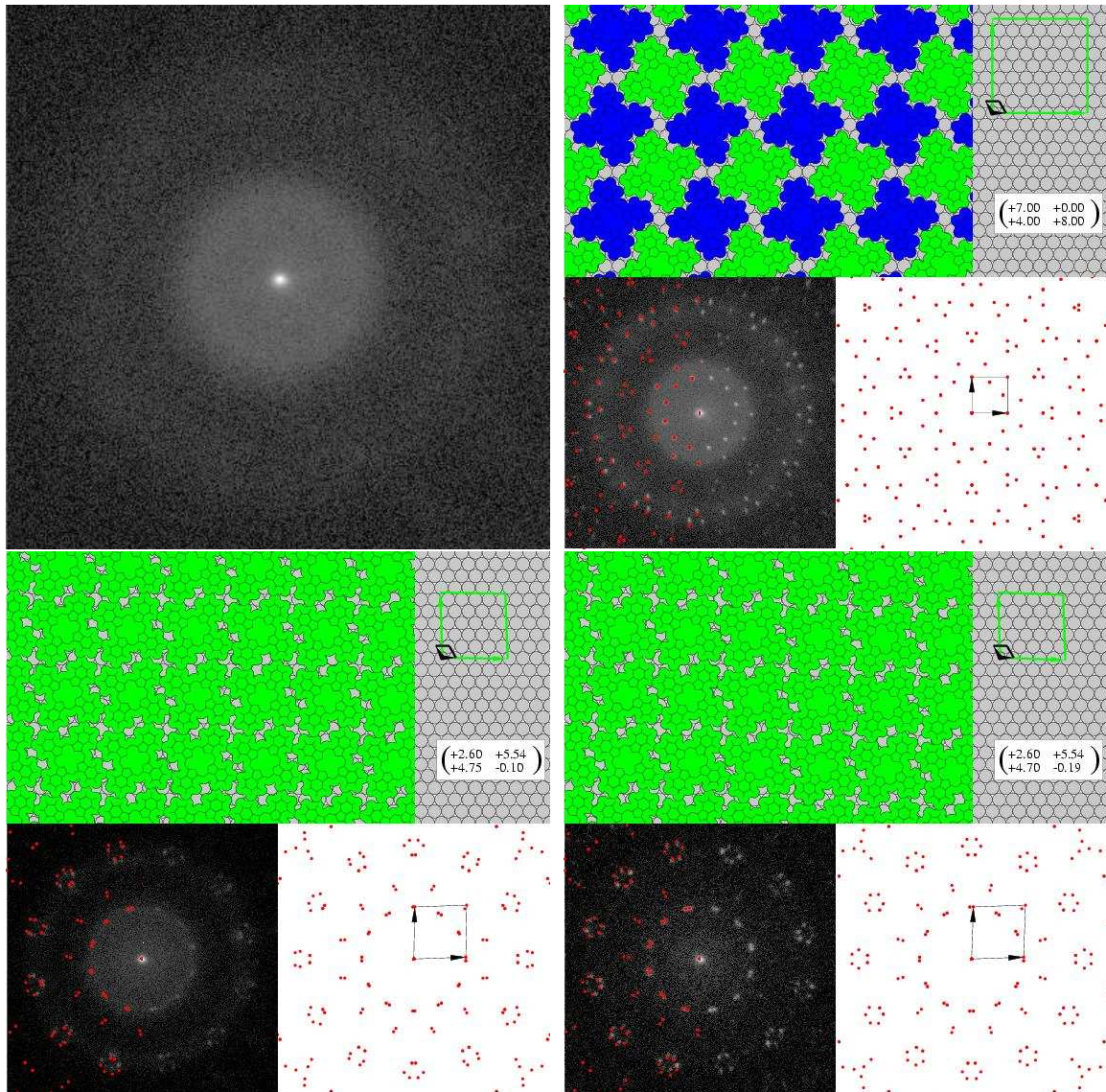


Abb. 4.16: TiOPc/Ag(111) zeigt im (Sub-)Monolagenbereich ähnliche LEED-Bilder wie SnPc/Ag(111) (vgl. Abb. 4.4). Bei niedrigen Bedeckungen zeigt sich bei RT eine ungeordnete Phase (G-Phase, oben links), die bei genügend hohen Bedeckungen durch Abkühlen in eine kommensurable Phase mit zwei Molekülen/EZ übergeht (C_2 -Phase, oben rechts). Durch Erhöhen der Bedeckung ergeben sich inkommensurable Strukturen (unten links und rechts).

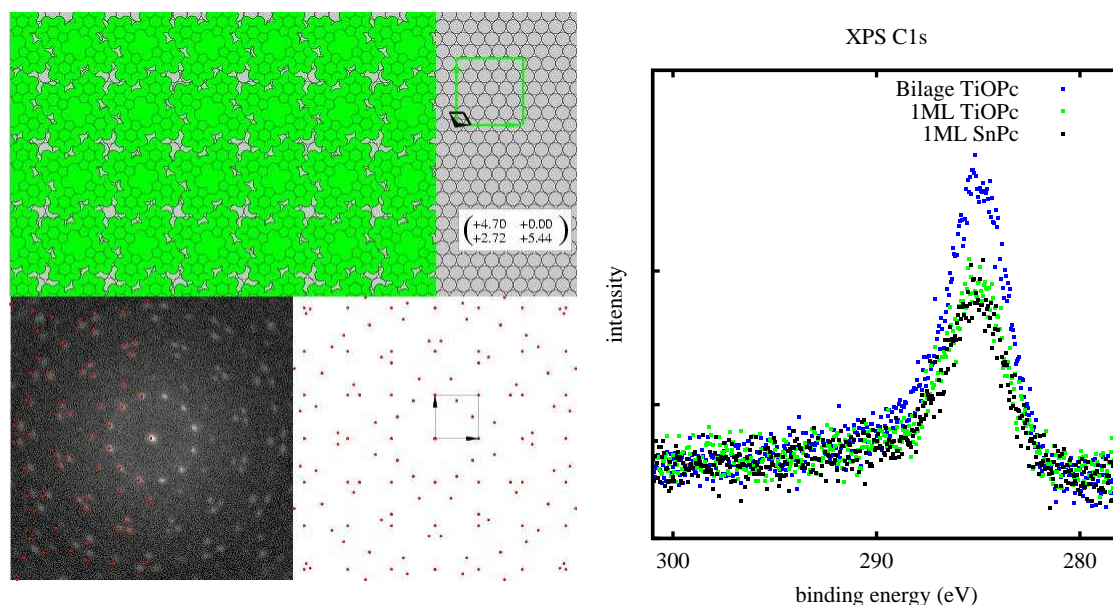


Abb. 4.17: Es ist nicht möglich, eine Monolage TiOPc/Ag(111) durch Abtempern einer Multilage zu erzeugen. XPS-Messungen am C1s (rechts) zeigen, daß nach dem Tempern einer TiOPc-Multilage bei 300° (blaue Punkte) ca. 30% mehr Kohlenstoff auf der Silberoberfläche bleiben, als bei 1ML SnPc (schwarze Punkte) bzw. 1 ML TiOPc (grüne Punkte, diese XPS-Messung gehört zu dem LEED-Bild unten rechts in Abb. 4.16). Diese „Bilage“ zeigt eine laterale Ordnung (linke Seite).

Es gibt weitere Gemeinsamkeiten in dem Verhalten von SnPc und TiOPc auf Ag(111): Beide zeigen die gleichen kommensurable Tieftemperaturstrukturen mit gleichen Überstrukturmatrizen. Bei TiOPc hat Benjamin Stadtmüller gezeigt, daß sich die C_1 -Phase bei ca. -50°C bei höherer Bedeckung stabilisiert, wobei die C_2 -Phase bei -140°C und niedrigeren Bedeckungen gemessen wurde [85]. Bei SnPc wurde gezeigt, daß die C_2 -Phase durch eine „Sn-up“-„Sn-down“-Konfiguration stabilisiert wird. Da auch das TiOPc-Molekül verbogen ist, könnte hier ein ähnlicher Mechanismus zu dieser Phase führen. Die niedrigste Bedeckung (0.92ML, [85]), bei der bei TiOPc bei RT noch eine inkommensurable Struktur existiert, ist kleiner als die Bedeckung der C_2 -Domänen (0.93). Vielleicht ist es also auch hier wie bei SnPc/Ag(111) möglich, daß durch Abkühlen der I-Phase bei dieser Bedeckung die Moleküle zur C_2 -Phase zusammenrücken, also allein durch die Temperaturänderung zwischen repulsiver und attraktiver intermolekularer Wechselwirkung umzuschalten. Dies muß allerdings experimentell noch gezeigt werden.

TiOPc unterscheidet sich hauptsächlich im Verhalten der zweiten Lage bei hohen Temperaturen von SnPc (bzw. CuPc): Moleküle in der zweiten Lage lassen sich nicht vollständig durch tempern ablösen um eine Monolage zu definieren, es bleibt immer ein Rest übrig (s. Abb. 4.17). Eine Analyse der C1s Photoelektronen zeigt, daß im Vergleich zur SnPc- (und TiOPc-) Monolagenstruktur nach dem Tempern der Multilage ca. 1.3 mal soviel Kohlenstoff auf der Silberoberfläche verbleibt. Deshalb werden die Bedeckungen

MPc	\mathcal{M}	$A[\text{\AA}^2]$	$\frac{R_2}{R_1}$	$\alpha_1[^\circ]$	$\alpha_2[^\circ]$
-----	---------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------

I-Phasen bei RT und θ_{min}

CuPc	$\begin{pmatrix} 2.87 & 5.85 \\ 4.97 & 0 \end{pmatrix}$	210.1	0.981	0.62	0
SnPc	$\begin{pmatrix} 2.74 & 5.78 \\ 4.98 & -0.05 \end{pmatrix}$	209.0	1.000	1.7	-0.5
TiOPc	$\begin{pmatrix} 2.73 & 5.76 \\ 4.68 & -0.05 \end{pmatrix}$	204.2	0.983	1.7	-0.5

I-Phasen bei RT und 1ML

CuPc	$\begin{pmatrix} 2.52 & 5.50 \\ 4.66 & -0.34 \end{pmatrix}$	191.4	1.014	2.76	-3.49
SnPc	$\begin{pmatrix} 2.45 & 5.45 \\ 4.60 & -0.42 \end{pmatrix}$	188.6	1.021	3.4	-4.4
TiOPc	$\begin{pmatrix} 2.52 & 5.48 \\ 4.68 & -0.20 \end{pmatrix}$	189.0	1.007	2.7	-2.1

 C_1 -Phase zum Vergleich

	$\begin{pmatrix} 3 & 6 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$	216.8	0.962	0	0
--	--	-------	-------	---	---

Tab. 4.8: Die Tabelle zeigt jeweils die Strukturparameter der I-Phasen mit niedrigster Bedeckung und bei 1ML für SnPc, CuPc [46] und TiOPc [85] auf Ag(111) bei RT im Vergleich mit der C_1 -Phase.

von TiOPc/Ag(111) in dieser Arbeit immer relativ zu einer Monolage SnPc/Ag(111) angegeben². Die Temperaturstabilität der Bilage zeigt, daß die zweite Lage stabiler an die erste Lage bindet als bei den anderen beiden untersuchten Vertretern dieser Molekülfamilie; der Mechanismus dafür ist nicht geklärt. Interessanterweise bildet sich trotzdem eine geordnete, inkommensurable Struktur, die nur ca. 2% dichter gepackt ist als die Monolagenstruktur von TiOPc/Ag(111) [85]. Daß Moleküle in der zweiten Lage zum Teil dissoziieren und Reste von Kohlenstoff auf der Oberfläche zurückbleibt lässt sich

²Die bisherigen Messungen deuten aber schon an, daß 1ML TiOPc/Ag(111) im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Dichte an Molekülen pro Silberfläche aufweist wie 1ML SnPc/Ag(111).

C ₂ -Phase	D _{C1s} [Å]	F _{C1s}	D _{N1s} [Å]	F _{N1s}	D _{Ti2p} [Å]	F _{Ti2p}	D _{Ti↓} [Å]	D _{Ti↑} [Å]
04/07	2.860(4)	0.703(9)	2.98(2)	0.56(4)	3.30(4)	0.46(5)	2.98	3.69

Tab. 4.9: Die kohärenten Positionen (D) und Fraktionen (F) der Kohlenstoff ($C1s$), Stickstoff ($N1s$) und Titan ($Ti2p$) der Absorptionsprofile der kommensurablen Submonolage $TiOPc/Ag(111)$ (C_2 -Phase, TT). Werte für den Sauerstoff ($O1s$) wurden in dieser Messzeit aus Zeitmangel nicht gemessen. Die niedrige koh. Fraktion des Titans könnte entweder auf zwei Positionen ($Ti \downarrow / Ti \uparrow$) hinweisen.

anhand hochauflösender PE-Spektren von Selami Yilmaz ausschließen, die für die zweite Lage die gleiche Satellitenstruktur der $C1s$ -Photoelektronen zeigen wie für die Multi-lage [108]. Er hat auch die Austrittsarbeit verschiedener Strukturen von $TiOPc/Ag(111)$ gemessen. Diese legen aufgrund des permanenten Dipols senkrecht zur Molekülebene den Schluß nahe, daß die erste Lage der Moleküle auf der Silberoberfläche adsorbieren, wobei die Sauerstoffe von den Silberatomen wegzeigen, während sie in der zweiten Moleküllage zum Substrat zeigen. Da das $C1s$ -Signal nur um den Faktor 1.3 zunimmt, lässt sich nicht jeder Realraum-Einheitszelle ein Molekül in der zweiten Lage zuordnen, d. h. vor allem die erste Moleküllage trägt zu den beobachteten LEED-Bild bei. Da die genaue geometrische Lage dieser Moleküle nicht bekannt ist, wurden sie nicht in den Realraumstrukturvorschlag von Abb. 4.17 mitaufgenommen. Wird bei noch höheren Temperaturen getempert, geht die Ordnung insgesamt verloren und die Moleküle dissoziieren.

Der Bedeckungsbereich der I-Phasen ist für $TiOPc$ und $SnPc$ etwa gleich. Allerdings ist die maximale Winkelabweichung der Basisvektoren von den Hochsymmetrierichtungen der $Ag(111)$ -Oberfläche um ca. einen Faktor 2 geringer als bei $SnPc$ (s. α_1 und α_2 in Tab. 4.8). Außerdem bleibt die Länge eines Basisvektors mit der Bedeckung fast konstant (s. untere Zeile der Überstrukturmatrizen) während er sich nur aus der Hochsymmetrierichtung herausdreht. $CuPc$ zeigt die I-Phase mit der niedrigsten Bedeckung und kann sich daher am besten am Substrat ausrichten. Dies zeigt sich in der Point-on-line-Struktur, die mit dem ganzzahligen Eintrag in der Matrix gekennzeichnet ist (s. die 0 in der Überstrukturmatrix). Anscheinend behindern sich die $CuPc$ -Moleküle gegenseitig zu sehr, um bei RT die kommensurable C_1 -Phase zu bilden. Obwohl $SnPc$ näher an diese minimale Bedeckung von $CuPc$ reicht als $TiOPc$, ist der Unterschied sowohl in den Winkelabweichungen als auch in dem Längenverhältnis der Basisvektoren maximal. Die $SnPc$ -Moleküle spüren sich gegenseitig stärker als $TiOPc$, was in dem Donations-/Rückdonations-modell auf eine stärkere Anbindung der $SnPc$ -Moleküle an das Substrat vermuten lässt.

Um die Anbindung der Moleküle an das Substrat zu untersuchen wurden mit XSW-Messungen an $TiOPc/Ag(111)$ begonnen. Die ersten Messungen wurden an der C_2 -Phase durchgeführt, wobei die $Ti2p$ -, $C1s$ - und $N1s$ -Photoelektronen als Detektionskanal verwendet wurden. Da das $O1s$ -Signal sehr schwach ist, wurde aus Zeitgrün-

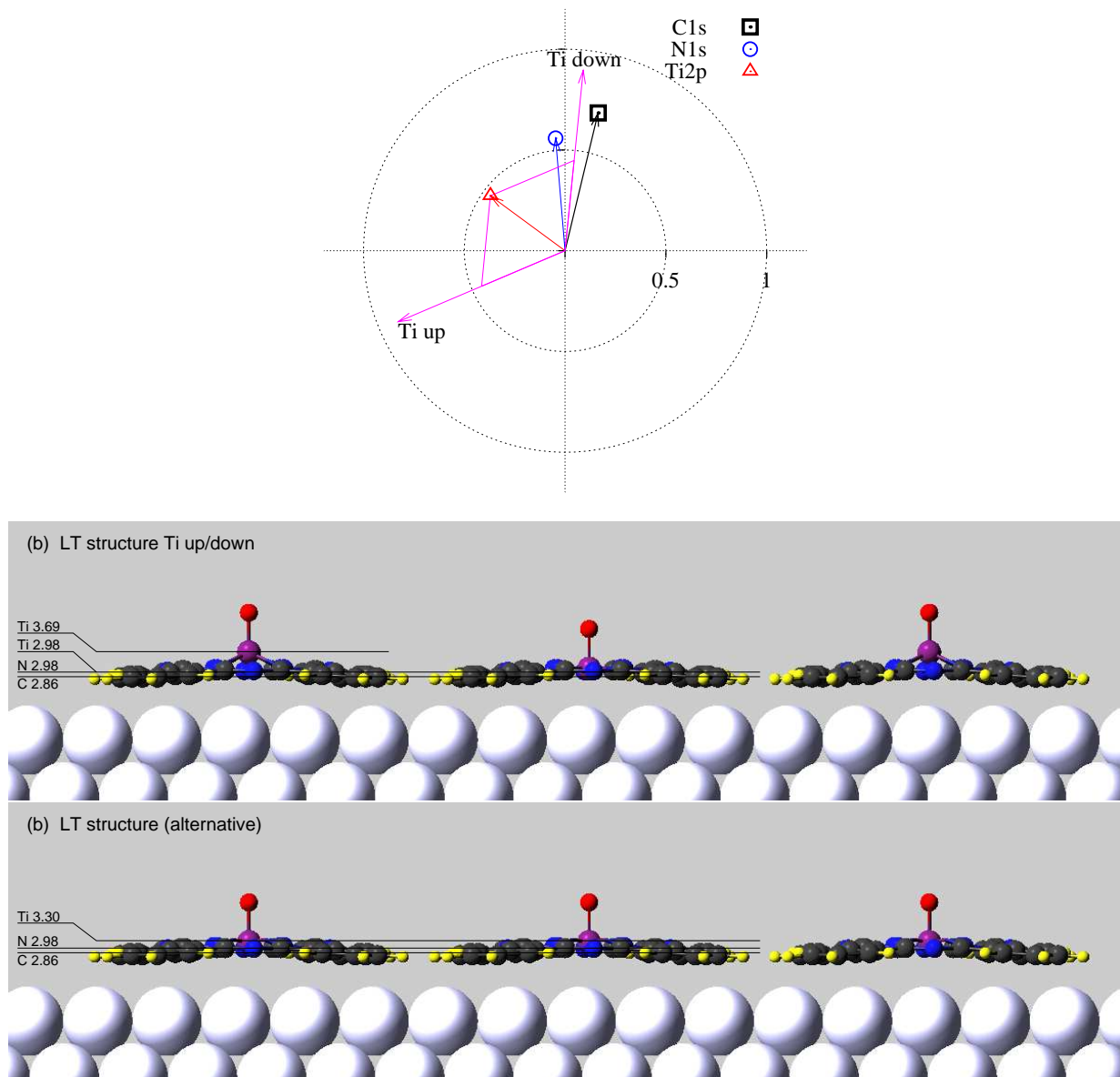


Abb. 4.18: Darstellung der vertikalen Strukturergebnisse im Argand-Diagramm (oben) und schematische Darstellung der Bindungsabstände zur Silberoberfläche (vgl. Tab. 4.9). Die geringe koh. Fraktion des Ti2p-Absorptionsprofils lässt wie im Fall des SnPcs auf zwei verschiedene vertikale Konfigurationen des TiOPc-Moleküls schließen (oben violett bzw. unten Bild a). Es ist aber auch möglich, daß sich die Ti-Atome alle im Mittel auf gleicher Höhe befinden und die geringe koh. Fraktion etwa durch Schwingungen gegeben ist (oben rot bzw. unten Bild b). Über den Sauerstoff liegen keine vertikalen Strukturinformationen vor. Seine Höhe über dem Substrat ist rein spekulativ.

den auf diesen Detektionskanal verzichtet. Diese ersten Ergebnisse sind sicher nicht abschließend und lassen auch verschiedene Interpretationen zu. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 4.9 aufgeführt, ein schematisches Modell der vertikalen Adsorptionsgeometrie in Abb. 4.18 gezeigt. Die Kohlenstoffe und Stickstoffatome liegen ca. 0.05\AA näher am Substrat als bei SnPc/Ag(111) und könnte ein Hinweis auf eine etwas stärkere Anbindung des Pc-skeletts an das Substrat sein. Die koh. Fraktionen der Kohlenstoffe sind ca. 40% höher als die der Stickstoffe und zeigt, daß die Position der Kohlenstoffe besser definiert ist. Dies könnte – wie auch bei SnPc/Ag(111) – an zwei verschiedene Bindungskonfigurationen der beiden TiOPc-Moleküle in der Einheitszelle liegen. So ist auch hier die koh. Fraktion der Ti2p-Signale relativ klein und lässt sich etwa durch eine „Ti-up“-„Ti-down“ Anordnung erklären. In diesem Modell hätte das „Ti-up“-Atom einen Abstand zu dem Stickstoffring von ca. 0.71\AA , ein Wert der sehr gut zu dem Abstand von 0.73\AA basierend auf den Berechnungen an der Gasphase passt [12]. Das „Ti-down“-Atom wäre auf gleicher Höhe wie die Stickstoffatome. Der Grund dafür könnte in dem zusätzlichen Sauerstoffatom liegen, das durch seine Anbindung an das Ti-Atom ein weiteres Zurückbiegen des Molekülgerüsts und damit eine Annäherung des Ti-Atoms an die Silberoberfläche verhindert. Dies könnte auch einen Einfluss auf die Stickstoffpositionen in diesem Molekül haben und die relativ geringe koh. Fraktion der Stickstoffe erklären. Es ist aber auch denkbar, daß die Ti-Atome alle auf gleicher Höhe über dem Substrat liegen (s. Abb. 4.18 unten). Dann wäre der Ti-N-Abstand mit ca. 0.32\AA sehr klein. Gleichzeitig wäre der Ti-Ag Abstand aber relativ groß und lässt keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Titan-Atom und der Silberoberfläche erwarten. Daß im LEED eine Einheitszelle mit zwei Molekülen gefunden wird, könnte auch an einer unterschiedlichen (azimuthalen) Drehung der beiden Moleküle liegen und muss nicht unbedingt auf eine alternierende Höhe der Ti-Atome deuten. Um die Frage der Höhe des Ti-Atoms in den beiden Molekülen der Einheitszelle zu klären wären NIXSW-Messungen an den anderen Phasen von TiOPc/Ag(111) bzw. an schiefen Reflexen dieser Phase interessant. Außerdem könnten entsprechende Modelle mit anderen Methoden wie oberflächensensitive Röntgenbeugung (SXR) oder Rasterelektronenmikroskopie (STM) verifiziert werden.

In all diesen Modellen ist das Ti-Atom aber weiter vom Substrat entfernt als das Sn-Atom im Fall des SnPcs. Außerdem führt die zusätzliche Bindung des O-Atoms an das Ti-Atom zu einer weiteren Verminderung der elektronischen Zustandsdichte auf der Silberseite des Moleküls, d. h. es ist kein großer Donationskanal über Ti-Atomorbitale in das Silbersubstrat zu erwarten. Dies sind Indizien für eine geringere Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei komplementäre Beugungsverfahren verwendet, um die geometrische Struktur von organischen Adsorbaten (NTCDA und verschiedenen Metall-Pcs) auf Ag(111) zu untersuchen: um die lateralen Strukturparameter zu messen wurde hochauflösende Beugung niederenergetischer Elektronen (SPALEED) verwendet. Die vertikalen Abstände der einzelnen atomaren Spezies von der Silberoberfläche wurden mit der Methode der Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern (XSW) bestimmt.

Aus den Arbeiten von Kilian et al. [43,42] ist bekannt, daß die relaxierte und komprimierte Monolage NTCDA/Ag(111) einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang beim Abkühlen besitzt. Dazu sollten zu Beginn dieser Arbeit stabile Parameter mithilfe von Kühlversuchen unter Beobachtung im LEED gefunden werden, um diesen Phasenübergang zu reproduzieren. Dies ist nicht gelungen. Es wurden aber die vertikalen Abstände der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der relaxierten Monolage zum Substrat mithilfe von XSW bestimmt. Diese bestätigen die Messungen von Stanzel et al. [88,87], die aufgrund des geringen Abstandes auf Chemisorption schließen lassen. Darüberhinaus wurde die Methode von Stanzel et al. verfeinert, das Photoelektronensignal (O1s) und das Auger-Signal (OKLL) kohärent zu interpretieren. Dabei wurden sowohl die nichtdipolaren Parameter der Photoemission (O1s) als auch der Anteil der durch Sekundärelektronen induzierten Augerzerfälle (OKLL) berücksichtigt und iterativ angepasst.

Im Fall von NTCDA ist es möglich, anhand der Peakstruktur der O1s-Photoelektronen die Anhydridsauerstoffe von den Carbonylsauerstoffen zu trennen. Diese wurden bei XSW als getrennte Detektionskanäle verwendet und zeigen für die relaxierte Monolagenstruktur von NTCDA/Ag(111) - ähnlich wie schon von Hauschild et al. für PTCDA/Ag(111) [29,30] gemessen - daß die Carbonylsauerstoffe in den Ecken des NTCDA-Moleküls um ca. 0.1\AA näher am Substrat liegen als die Anhydridsauerstoffe in der Brückenposition. Solch detaillierten Messungen sind notwendig, um für die Vielzahl von verschiedenen theoretischen ab-initio Methoden und Näherungsrechnungen ein Maß für deren Genauigkeit bereitzustellen. Bei den relativ großen Einheitszellen

und der deshalb hohen Anzahl von Elektronen im organischen Molekül und den darunterliegenden Silberatomen haben diese Methoden noch Schwierigkeiten in endlicher Zeit akkurate Ergebnisse zu liefern.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit der geometrischen Struktur von Metall-Phthalocyaninen auf Ag(111). Das Phasendiagramm der Submonolagenstrukturen von SnPc/Ag(111) besteht im wesentlichen aus drei Bereichen in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur: Bei Raumtemperatur liegt bei niedrigen Bedeckungen unterhalb von ca. 0.9ML eine gasförmige Phase vor. Zwischen 0.9ML und 1 ML treten inkommensurable Strukturen auf, deren geometrische Parameter mit der Bedeckung variieren. Bei beiden Phasen nimmt der intermolekulare Abstand kontinuierlich mit der Bedeckung ab. Zumindest bei den inkommensurablen Phasen ist das ein klarer Beweis für eine Repulsion zwischen den Molekülen. Bei tiefen Temperaturen ($<45^{\circ}\text{C}$) gibt es in einem mittleren Bedeckungsbereich (0.5ML - 0.92ML) eine kommensurable Überstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Es ist sogar möglich, von der inkommensurablen Phase (0.9ML...0.92ML) durch Temperaturabsenkung zu dieser etwas dichter gepackten kommensurablen Phase zu gelangen - die Repulsion lässt sich also nur mit Hilfe einer Temperaturänderung in eine Attraktion zwischen den Molekülen umschalten.

Aufgrund der Abstände der verschiedenen Spezies zum Silbersubstrat konnte die Orientierung der Moleküle zum Substrat in den verschiedenen Phasen gemessen werden. Sie deuten auf eine chemisorptive Anbindung der Moleküle. Interessanterweise liegen die Moleküle in der Monolage alle mit dem Sn-Atom zum Substrat, während das Sn-Atom in der kommensurablen Tieftemperaturphase alternierend zum Substrat hin- und wegzeigt. Diese Messungen erlauben eine Begründung der Attraktion und Repulsion zwischen den Molekülen auf Basis eines Donations-Rückdonationsmodells der Bindung der Moleküle an das Substrat. Sie werden mit den Ergebnissen von CuPc/Ag(111) von Ingo Kröger verglichen [46]. Schließlich werden noch erste Messungen an TiOPc vorgestellt. Die Datenlage bei TiOPc ist noch weniger dicht, es zeigt aber ein ähnliches Verhalten. Der augenfälligste Unterschied zu SnPc ist wohl die stabile Bi-Lage im Fall des TiOPc/Ag(111), die sich nicht durch Tempern vollständig ablösen lässt - im Gegensatz zu SnPc/Ag(111).

Diese ersten geometrischen Messungen stimulierten neben weiteren SPAL-ED und XSW Messungen [46, 85] eine Reihe weiterer Untersuchungen in der Gruppe wie UPS, Austrittsarbeitsänderungen und detaillierte XPS-Messungen an den Rumpfelektronen, die das Donations-Rückdonationsmodell und die Orientierung der Moleküle bestätigen [108, 71]. Folgende Fragestellungen sind desweiteren interessant:

- Wie verhalten sich die Abstände der verschiedenen Spezies bei TiOPc und CuPc zum Silbersubstrat bei den verschiedenen Phasen?
- Die Phasendiagramme sind natürlich noch nicht vollständig vermessen. Insbesondere sind die Schmelztemperaturen der C-Phasen in Abhängigkeit der Bedeckung

der verschiedenen Pcs noch nicht detailliert bestimmt. Auserdem wäre es interessant, ob die I-Phase bei höheren Temperaturen auch schmelzen, d. h. ob die Grenze zwischen G- und I-Phase wirklich bei einer konstanten Bedeckung verläuft.

- Eng damit verbunden ist der Schmelzvorgang als solcher: Wenn es wirklich Schwingungen sind, die zur Abnahme der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat beiträgt, sollte das auch messbar sein (etwa mit HREELS). Nehmen die Schwingungen beim Phasenübergang zu? Vielleicht lassen sich dabei auch im Fall von SnPc und TiOPc Flips zwischen „up“ und „down“-Konfiguration nachweisen.
- Interessant ist auch die genaue Struktur der Bi-Lage im Fall des TiOPcs, die vielleicht mit XSW oder auch oberflächensensitiven Röntgenbeugung bestimmt werden könnte. Es ist auch nicht klar, ob SnOPc ein ähnliches Verhalten zeigt wie TiOPc.
- Die Arbeit hat gezeigt, daß das Wachstumsverhalten der ersten Schicht stark von der Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche zusammenhängt. Diese kann durch Änderung des Substrats beeinflusst werden. Beispielsweise zeigt Gold in der Regel eine weniger starke Wechselwirkung mit organischen Molekülen, Kupfer zeigt in der Regel eine stärkere Wechselwirkung. Dabei ist es sicher interessant, die Auswirkungen auf die laterale Wechselwirkung der Moleküle zu untersuchen. Außerdem bieten geschlossene Oberflächen wie die (111)-Fläche bei fcc-Kristallstrukturen eine geringere Reaktivität mit Adsorbaten wie offene Oberflächen, wie etwa die (100) oder (noch stärker) die (110) Fläche.
- Neben der Stärke der Wechselwirkung ist auch die Länge der Gittervektoren von fundamentaler Bedeutung. So ist bei geeigneter Wahl dieses Parameters vielleicht epitaktisches Wachstum möglich. Gerade im Fall der nicht-planaren Pcs gibt es Molekülkristalle, bei denen die Moleküle in der Einheitszelle nahezu parallel orientiert sind [60]. Diese stellen daher ideale Kandidaten für (quasi-)epitaktisches Wachstum dar.

Im Anschluss an diese Arbeit wurde schon damit begonnen, einen Teil dieser Fragen zu beantworten. So wurden schon Au(111)-Kristalle von Ingo Kröger geätzt und erste Versuche sind im Rahmen seiner Doktorarbeit geplant. Daneben hat er auch erste HREELS-Messungen begonnen, um die Schwingungsmoden der Moleküle zu untersuchen. Auch die G-Phasen von TiOPc/Ag(111) wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Benjamin Stadtmueller schon vermessen [85] und zeigen auch im Detail ein ähnliches Verhalten wie CuPc/Ag(111) und SnPc/Ag(111). Es sind auch weitere spektroskopische Untersuchungen im Rahmen der Arbeit von Marc Häming geplant.

6

Summary

In order to study the geometry of organic Adsorbates (NTCDA and different Metal-Pcs) on Ag(111) two complementary methods were used: the lateral structural parameters were explored via high resolution low energy electron diffraction (SPALEED), the vertical distances of the different atomic species to the substrate were measured with the method of absorption profiles in x-ray standing waves (XSW).

NTCDA/Ag(111) forms a relaxed and a compressed monolayer structure and shows an order-disorder phase transition upon cooling [43,42]. In the beginning of this work the aim was to find stable parameters for this phase transition upon cooling with LEED, which was not successful. In addition, the vertical distances of the carbon and oxygen atoms of the relaxed monolayer to the substrate was determined with XSW. These measurements confirmed the results of Stanzel et al. [88,87] which indicates a chemisorption because of the relatively small bonding lengths. His method of using both, the photoelectron signal (O1s) and Auger signal (OKLL) for a coherent interpretation of the distances was refined. Therefore, the non-dipolar parameters of the photoemission (O1s) and the portion of secondary electron induced Auger (OKLL) were taken into account and iteratively adjusted. In the case of NTCDA/Ag(111) the O1s-peak structure allows to distinguish between anhydride and carbonyl oxygen signals. These signals have been used as independent absorption channels in the XSW-experiment and show that the carbonyl oxygens in the edge of the molecule are about 0.1Å closer to the substrate than the anhydride oxygen in the bridge position - a result similar to PTCDA/Ag(111) measured by Hauschild et al. [29,30]. The big variety of theoretical ab-initio calculations and approximations need such detailed input in order to evaluate the quality of these calculations. The relatively big unit-cells and therefore the high number of electrons in the organic molecules and the underlying silver atoms is a big hurdle to get accurate theoretical results in limited timeframes.

The main part of this work is dedicated to the geometrical structure of different metal phthalocyanines on Ag(111). The phase diagram of the submonolayer structures of SnPc/Ag(111) shows three different parts as a function of coverage and temperature: at room temperature at lower coverages (<0.9ML) a gaseous phase appears. Between

0.9ML and 1ML incommensurate structures appear, which change their geometric parameters continuously with coverage. In both phases the intermolecular distances decrease continuously with coverage. At least for the incommensurate phases, this clearly proves intermolecular repulsion. At low temperatures ($<45^{\circ}\text{C}$) in a medium coverage region (0.5ML - 0.92ML) a commensurate structure with two molecules per unit cell occurs. It is even possible to change from the incommensurate phase (0.9ML...0.92ML) to the slightly denser packed commensurate phase via cooling: The intermolecular repulsion changes to attraction only via a temperature change.

With the distance of the different species in the molecule the orientation of the molecule to the substrate could be determined for the different phases. The distances themselves indicate a chemisorption of the molecules to the Ag(111) surface. Interestingly, the molecules in the monolayer are all in „Sn-down“-configuration, whereas the molecules in the commensurate phase alternate in „Sn-up“- and „Sn-down“-configuration. These measurements allow an interpretation of the attraction and repulsion in between the molecules on a donation/back donation model of the chemisorption of the molecule to the substrate. These measurements are compared to the results on CuPc/Ag(111) of Ingo Kröger [46]. At last, first measurements on TiOPc/Ag(111) are presented. The data collection in the phase diagram is much less dense than in the case of SnPc. However, a similar behavior is already seen. The most prominent difference between SnPc and TiOPc is the stable bi-layer in the case of TiOPc, which cannot be removed via annealing - in contrast to the case of SnPc/Ag(111).

These first geometric measurements stimulated other experiments in our group on these systems like UPS, core-level XPS and determination of the work function which all are in favor of this donation/backdonation model and the different configurations of the molecules in the phase diagram [108,71]. Also SPALEED and XSW measurements have been continued [46,85]. There remain more interesting questions to answer:

- What are the exact distances of the different species of TiOPc to the substrate in the different thermodynamic phases?
- The phase diagrams still remains to be explored exactly. Especially the melting temperatures of the C-phase of the different Pcs at different coverages is not known in detail. In addition, it would be interesting if the border between G- and I-phase is at constant temperature or if the I-phase is even melting at higher temperatures.
- Directly connected to the microscopic understanding of the melting are the vibrations: If they are responsible for the weakening of the donation/backdonation process of the molecule to the substrate which leads to the change in the interaction of the molecules, this should have an impact on the vibration spectra itself. This could be measured with e. g. HREELS. Are the vibrations significantly rise at the phase transition? In the case of SnPc and TiOPc: is it possible to detect flips between „up“ and „down“-configuration?

- Another interesting point is the bi-layer-structure in the case of TiOPc which could be examined more in detail with XSW or SXRD. It is also not clear if SnOPc shows a similar behaviour.
- This thesis shows the dependence of the growth mechanism of the first layer from the interaction of the molecule with the substrate. This can not only be altered by the type of molecule and thermodynamic parameters but also by the type of the substrate itself. E. g. gold has in general a less strong interaction with organic molecules, while copper interacts stronger. The impact on the lateral interaction in between the molecules compared to the silver surface would be very interesting. In addition also a geometric change of the surface structure shows different reactivity: closed surfaces like the (111)-surface of an fcc crystal is less reactive than a (100) or (even stronger) a (110) surface.
- Not only the strength of the interaction but also the length of the surface lattice vectors is of fundamental importance on the growth behaviour. An appropriate choice of these parameters may even lead to epitaxial growth beyond the first layer. Especially in the case of non-planar Pcs there are molecular crystals with almost parallel molecules in the unit cell [60]. These would be candidates for a quasi-epitaxial growth.

After the experimental work of this thesis, efforts have been started to answer some of these questions. I. Kröger already prepares an Au(111)-surface and first experiments are planned in his thesis. In addition first HREELS-experiments have been started in order to examine the vibrational structure of the different phases of the Pcs. Also the G-phase of TiOPc/Ag(111) has been examined in a bachelor-thesis of Benjamin Stadtmüller [85] and show also in detail a very similar behaviour like CuPc/Ag(111) and SnPc/Ag(111). There are also plans on additional spectroscopic experiments in the thesis of Marc Häming.

A

Verwendete Abkürzungen

C-Phase Kommensurable Phase in den Phasendiagrammen der Pc/Ag(111) mit attraktiver lateraler Wechselwirkung zwischen den Molekülen

CuPc Kupfer-Phthalocyanin

G-Phase Gasphase in den Phasendiagrammen der Pc/Ag(111) mit repulsiver lateraler Wechselwirkung zwischen den Molekülen

HOMO Höchstes besetztes Molekülorbital

HREELS High resolution electron energy loss spectroscopy

I-Phase Inkommensurable Phase in den Phasendiagrammen der Pc/Ag(111) mit repulsiver lateraler Wechselwirkung zwischen den Molekülen

LUMO Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

MPc Metall-Phthalocyanin

ML Monolage

NEXAFS Nahkanten-Röntgenabsorption

NTCDA Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid

Pc Phthalocyanin

PTCDA Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid

RHEED Reflection high energy electron diffraction

RT Raumtemperatur, $\approx 300K$

SnPc Zinn-Phthalocyanin

SEIAE Sekundärelektroneninduzierte Auger-Elektronen

SML Sub-Monolage

SPALEED Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Spotprofile

STM Raster-Tunnel-Mikroskopie

TT Tiefe Temperatur, $< 230K$

TiOPc Titanyl-Phthalocyanin

UPS UV-Photoemissions-Spektroskopie

XPS Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie

XSW Absorption in stehenden Röntgenfeldern

B

Diskussion der Lösung der dynamischen Streutheorie

Die Form des Absorptionssignals in stehenden Röntgenfeldern und die Form der Reflektivität in perfekten Kristallen ergibt sich aus der Lösung der Maxwellgleichungen im periodischen Gitter und der Stetigkeitsbedingung der Feldamplituden (elektrisches und magnetisches Feld) sowie der Schwingungsfrequenz (Energieerhaltung) und der lateralen Wellenzahlen (laterale Impulserhaltung, Brechung) an der Grenzfläche zum Vakuum. Eine zugängliche mathematische Beschreibung findet sich beispielsweise bei Batterman et al. [3]. Dieser Abschnitt soll nur eine Diskussion der Form der Reflektivität und der XSW-Absorptionssignale darstellen und versteht sich als Ergänzung zu Batterman et al. Dafür werden zuerst die wichtigsten Gleichungen zitiert, wobei die Nomenklatur von Batterman et al. [3] übernommen wird.

Die komplexe Wurzel der Reflektivität

Die komplexe Wurzel der Reflektivität ist das Verhältnis von reflektierter zu einfallender Amplitude des elektrischen Feldes und ergibt sich zu

$$\sqrt{R(E_\gamma)} e^{i\Phi(E_\gamma)} = \frac{E_H}{E_0} = - \left(|b| \frac{F_H}{F_{\bar{H}}} \right)^{\frac{1}{2}} (\eta(E_\gamma) \pm (\eta^2(E_\gamma) + b/|b|)^{\frac{1}{2}}). \quad (\text{B.1})$$

Die Reflektivität darf nie größer als eins sein, was für gegebenes η nur für einen der beiden Zweige (+ oder $-$) gilt. Dabei ist η eine normierte Photonenenergieachse E_γ um die Braggenergie E_B ,

$$\eta = \frac{-bE_B V_{UC} \sin^2(\theta_B)}{2\pi c^2 \hbar^2 r_c (F_H F_{\bar{H}})^{\frac{1}{2}}} (E_\gamma - E_B) + \frac{(1-b)F_0}{2(F_H F_{\bar{H}})^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{B.2})$$

wobei F_H die (i. a. komplexen) Streufaktoren des $H = (hkl)$ Braggreflexes, V_{UC} das Volumen der Einheitszelle des Kristalls, r_C der klassische Elektronenradius, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum ist. b ist das Verhältnis der Richtungscosini der einfallenden und reflektierten Welle zu den Flächennormalen der jeweiligen Grenzflächen, durch die die Wellen dringen, und berücksichtigt die Winkelabhängigkeit der Brechung beim Übertritt vom Vakuum in den Kristall. Ist b kleiner Null, d. h. tritt der einfallende Strahl auf der gleichen Kristallseite ein, aus der der reflektierte Strahl austritt, spricht man von Bragg-Geometrie, andernfalls von Laue Geometrie. F_0 , F_H und $F_{\bar{H}}$ sind die Streufaktoren des Kristalls für Vorwärtsstreuung, Reflexion am H -Reflex und Reflexion am \bar{H} -Reflex, womit auch Mehrfachstreuung berücksichtigt wird. Für Elementkristalle ist der Streufaktor F_H ein Produkt aus dem Atomstreufaktor f und der Summe S_H der Phasenfaktoren der einzelnen Atome in der Einheitszelle:

$$F_H = S_H * f, \quad (\text{B.3})$$

mit

$$S_H = \sum_n \exp(iR_n H), \quad (\text{B.4})$$

wobei über die n Positionen R_n der Atome in der Einheitszelle summiert wird. Die Atomformfaktoren

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' = f' + if'' \quad (\text{B.5})$$

hängen dabei nur von der verwendeten Atomsorte, der Energie der Photonen und dem Streuwinkel ab und sind tabelliert (z. B. [104, 57]). Der imaginäre Teil berücksichtigt die Absorption von Röntgenstrahlung im Kristall. Die Winkelabhängigkeit der Dispersionskorrekturen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ ist viel geringer als für f_0 . Im allgemeinen ist der Realteil dieser Korrektur für Vorwärtstreuung ($H = 0$) deutlich größer als für Reflexion ($f'_H < f'_0$), wobei der Imaginärteil nur wenig größer ist ($f''_H \lesssim f''_0$). Für ein Verständnis der Form der Reflektivität, ist es wichtig zu erkennen, daß $\eta(E_\gamma)$ eine Gerade in der Komplexen Ebene ist, die mit der Photonenenergie E_γ parametrisiert wird. Die Lage der Geraden in der komplexen Ebene ist entscheidend für die Form der Reflektivität, wie die folgende Diskussion zeigen wird.

Wird die Energie E_γ bzw. Winkel θ von zu kleinen Werten zu zu großen Werten bzgl. der Bragg-Bedingung durchgestimmt, dann wird die Gerade in der gleichen Richtung durchlaufen (nämlich wie in den Abbildungen gezeigt im wesentlichen von rechts nach links). Das kann man sich relativ einfach anhand der Braggbedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda = n \frac{hc}{E_\gamma} \quad (\text{B.6})$$

klarmachen, indem man sie differenziert:

$$2d_{hkl}d\theta \cos \theta = nd\lambda = -n \frac{hc}{E_\gamma^2} dE_\gamma. \quad (\text{B.7})$$

Wird nun der Winkel θ um $d\theta$ vergrößert, so muss die Energie um dE_γ verkleinert werden, um die Bragg-Bedingung weiter zu erfüllen. Ist also der Winkel θ im Vergleich zur eingestellten Photonenenergie E_γ um $d\theta$ zu groß (die Bragg-Bedingung also nicht erfüllt), so ist das gleichbedeutend mit einer um dE_γ zu großen Photonenenergie E_γ relativ zum tatsächlich eingestellten Winkel θ .

Die Form der Reflektivität

Um die Diskussion einfach zu halten werden im folgenden nur noch zentrosymmetrische Kristalle ($F_H = F_{\bar{H}}$, auch im Fall von Absorption) bei idealer Bragg-Geometrie betrachtet ($b = -1$). Außerdem soll die Polarisation der Röntgenstrahlung 1 sein ($P = 1$). Alle anderen Fälle lassen sich mit analogen Überlegungen leicht verstehen.

Das Verhalten der Reflektivität für sehr kleine und große Energien

Der Betrag der komplexe Wurzel (B.1) der Reflektivität geht für sehr große (–) und sehr kleine (+) Photonenenergien gegen Null, da es weit weg von der Bragg-Bedingung keine Reflexion gibt. Die Phase zwischen einfallendem und reflektiertem elektrischen Feld ändert sich bei dem Wechsel von sehr kleinen zu sehr großen Photonenenergien um π von $-\arg(-F_H F_{\bar{H}})$ nach $-\arg(F_H F_{\bar{H}})$. Wenn keine Absorption vorliegt ($F_H = F_{\bar{H}}$), ändert sich also die Phase von π nach 0. Da die Absorption formal durch einen komplexen Atomformfaktor beschrieben wird, der wiederum die Antwort der Elektronendichte auf die Strahlung beschreibt, ist ohne Absorption die Polarisation in Phase mit der Lichtwelle, mit Absorption läuft das elektrische Feld etwas der Polarisation voraus (für den Zusammenhang der Polarisation mit dem elektrischen Feld siehe in [3] den Abschnitt 2.1).

Die Form der Reflektivität ohne Absorption

Liegt keine Absorption vor, so verschwindet der Imaginärteil der Atomformfunktionen ($f_0'' = f_H'' = f_{\bar{H}}'' = 0$), damit fällt $\eta(E_\gamma)$ mit der reellen Achse in der komplexen Zahlenebene zusammen, s. Gl. (B.2). Nur für $-1 < \eta < 1$ (d. h. $\eta = \cos(\Phi)$) liegt die komplexe Wurzel aus der Reflektivität auf dem Einheitskreis, s. Gl. B.1:

$$\sqrt{R(E_\gamma)} e^{i\Phi(E_\gamma)} = -(\cos(\Phi) \pm (\cos^2(\Phi) - 1)^{\frac{1}{2}}) = -(\cos(\phi) \pm i \sin(\phi)) = -e^{\pm i\Phi}, \quad (\text{B.8})$$

d.h. die Reflektivität ist eins. Der energetische Bereich mit $|\eta| \leq 1$ ist umso größer, je kleiner die Streustärke $|F_H|$ des Bragg-Reflexes ist (s. (B.2)) und heißt Darwin-Breite . Sie ist, wie auch eine nähere Rechnung zeigt [3] indirekt proportional zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in den Kristall. Innerhalb der Darwin-Breite wandert die Phasenlage zwischen der einfallenden und reflektierten Welle Φ von π bis 0 (s. Abb. B.1). Das bedeutet, daß die Polarisationswelle im Kristall für $\eta = 1$ (niederenergetische Seite der Darwinbreite) Knoten auf den Netzebenen hat und für $\eta = -1$ (höherenergetische Seite der Darwinbreite) Knoten zwischen den Netzebenen des Kristalls. Dies ist auch einsichtig, da es weniger Energie benötigt, um die (rel. vielen) Elektronen in der Nähe der Atomkerne aus ihrer Ruhelage auszulenken, im Gegensatz zu den (rel. wenigen) Elektronen, die sich weit weg von den positiv geladenen Atomkernen befinden. Die Braggenergie E_B ist nicht in der Mitte der Reflektivität, sondern um S_H/S_0 verschoben (s. Gl. B.2); die Brechung an der Oberfläche führt zu einer Änderung der Wellenlänge des Lichts im Kristalls, und damit zu einer Verstimmung der Bragg-Bedingung in Bragg-Geometrie ($b = -1$). Gl. B.2 zeigt auch, daß Brechung in Laue-Geometrie ($b = 1$) nicht zu einer Verstimmung der Bragg-Bedingung führt, da dann der zweite Summand ($\propto F_0$) verschwindet.

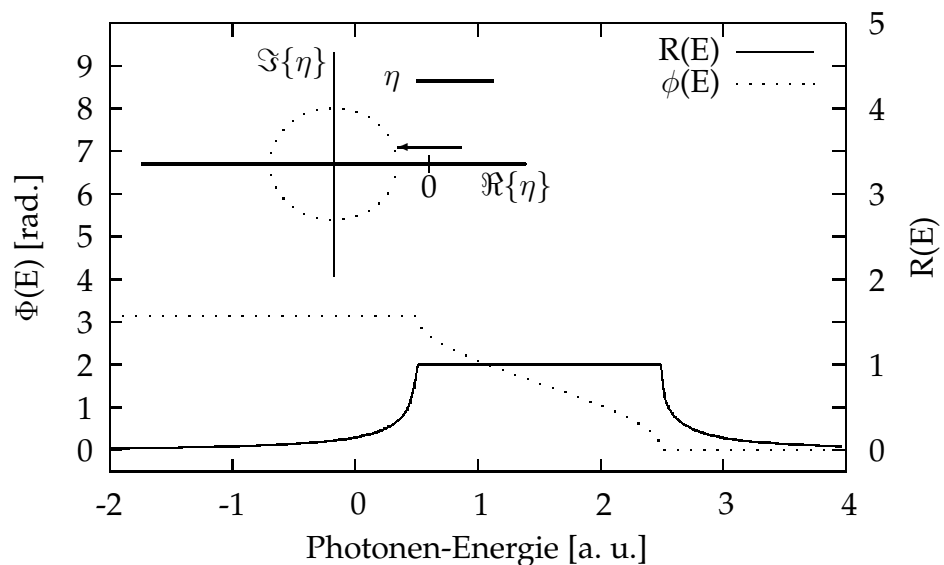


Abb. B.1: Die Form der Reflektivität ohne Absorption. Der Braggreflex ist zur nominalen Braggenergie bei 0 aufgrund von Brechung verschoben. Die linken oberen Ecke zeigt die Lage von η in der komplexen Zahlenebene (ohne Absorption die reelle Achse), den Einheitskreis und die Scanrichtung entlang η bei steigender Energie.

Die Form der Reflektivität mit Absorption

Absorption bewirkt komplexe Atomformfaktoren. Dies führt zu einem Drehen der η -Geraden um den Ursprung der komplexen Ebene (Nenner des 1. Summanden in Gl. B.2) und einer Verschiebung der Geraden aus dem Ursprung (2. Summand in Gl. B.2). Ist die Absorption für alle Atomformfaktoren gleich, so lässt sich die Verschiebung in zwei Bewegungen aufteilen:

$$\eta = \dots(E_\gamma - E_B) + \frac{S_0}{S_H} + \frac{S_0}{S_H} \frac{f'_0 - f'_H}{f_H}, \quad (\text{B.9})$$

Die erste Bewegung ist entlang der positiven reellen Achse, die zweite in Richtung von η . Wenn $S_H = S_0$, d. h. bei dem gewählten Bragg-Reflex, schwingen alle Atome in der Einheitszelle in Phase (z. B. Ag(111) Reflex), dann geht die η -Gerade genau durch 1 (s. Abb. B.2). Dort ist dann auch die einzige Stelle, in der die Reflektivität 1 wird. Dies ist auf der niederenergetischen Seite der Darwin-Breite, da dort die Polarisation einen Knoten in allen Atompositionen besitzt, und deshalb die Absorption im Kristall verschwindet. Die Reflektivität fällt nun zur höherenergetischen Seite der Darwin-Breite ab, ist aber dort deutlich von 0 verschieden. Schwingen nicht alle Atome in der Einheitszelle in Phase (z. B. Si(111) Reflex), dann ist die Bewegung entlang der reellen Achse größer als eins und η schneidet die reelle Achse außerhalb des Einheitskreises. Dann wird die Reflektivität nirgends eins, da immer einzelne Atome in der Einheitszelle Strahlung absorbieren, die damit der Reflexion verloren geht (s. Abb. B.3). Die Reflektivität ähnelt also einer Haifischflosse, die auf der niederenergetischen Seite höher ist.

Im allgemeinen ist auch der Imaginärteil der Atomformfaktoren leicht Winkelabhängig, wobei $f''_H \lesssim f''_0$. Gl. B.9 ändert sich damit zu

$$\eta = \dots(E_\gamma - E_B) + \frac{S_0}{S_H} + \frac{S_0}{S_H} \frac{f'_0 - f'_H}{f_H} + i \frac{S_0}{S_H} \frac{f''_0 - f''_H}{f_H}, \quad (\text{B.10})$$

und bewirkt eine weitere Verschiebung der η -Geraden senkrecht zu ihr. Falls die Photonenenergie nicht zu nahe an Absorptionskanten liegt, gilt $f''_H \lesssim f''_0$, und η schneidet die reelle Achse außerhalb des Einheitskreises, die Reflektivität erreicht nicht mehr eins.

Die Form des XSW Absorptionssignals

Die Form des XSW-Signals hängt im wesentlichen von der Intensität des elektrischen Feldes am Ort des Atoms relativ zu den Netzebenen ab. In diesem Sinne kann das Atom als Sonde aufgefasst werden, an dessen Ort das Interferrogramm der einfallenden und Bragg reflektierten Welle gemessen wird. Der Einfachheit wegen werden hier weder

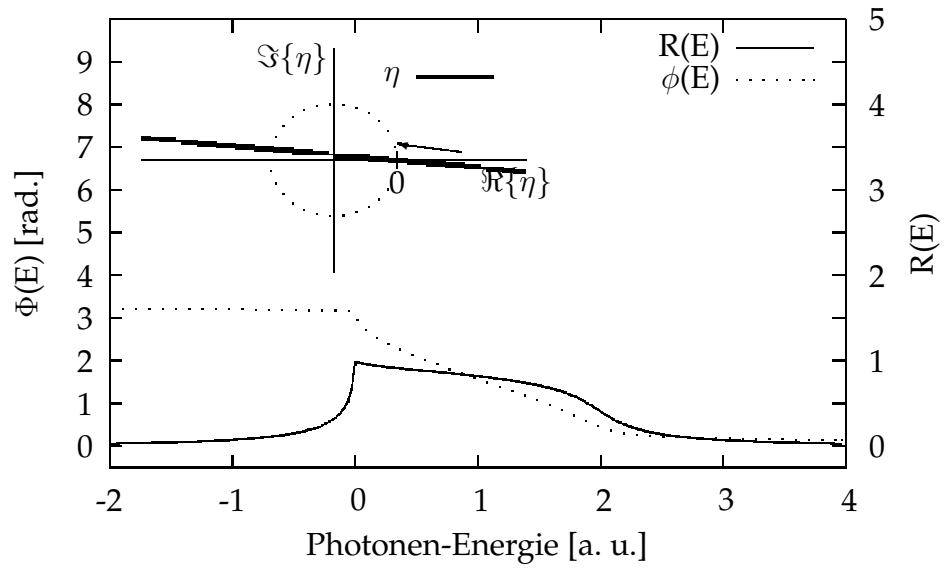


Abb. B.2: Die Form der Reflektivität mit Absorption, wobei alle Atome in der Einheitszelle in Phase schwingen. Der Braggreflex ist zur nominalen Braggenergie bei 0 aufgrund von Brechung verschoben. Die linken oberen Ecke zeigt die Lage von η in der komplexen Zahlenebene (mit Absorption zur reellen Achse verdereht und durch Brechung aus dem Ursprung verschoben), den Einheitskreis und die Scanrichtung entlang η bei steigender Energie.

Korrekturen die von der Art des detektierten Signals abhängen (etwa nicht-dipolare Parameter des Photoemissionsprozesses oder durch Sekundärelektronen stimulierte parasitäre Auger-Elektronen) noch eine Abstandsverteilung der untersuchten Atome (d. h. die kohärente Fraktion $F_c = 1$) berücksichtigt.

Die Form des XSW Absorptionssignals ergibt sich also zu

$$I = I_0 \left(1 + R(E) + 2\sqrt{R(E)} \cos\left(\phi(E) - 2\pi \frac{z}{d_H}\right) \right). \quad (\text{B.11})$$

wobei die Position z relativ zu den Netzebenen die Phase des Interferogramms bestimmt. Die Absorptionssignale für verschiedene Positionen des Atoms lassen sich leicht berechnen (s. Abb. B.4). Außerhalb der Darwin-Breite sieht das Atom nur den einfallenden Strahl (diese Intensität wird auf 1 normiert), innerhalb der Darwin-Breite sowohl die Intensität des einfallenden und reflektierten Strahls, als auch einen Interferenzbeitrag von beiden. Bei Abwesenheit von Absorption ist die Reflektivität über die ganze Darwin-Breite 1, und damit gibt es, je nach Position des Atoms, Energien, für die die Intensität unterdrückt ist (destruktive Interferenzbedingung) bzw. bis auf maximal 4 ansteigt (konstruktive Interferenzbedingung). Tritt Absorption auf, werden diese Extremwerte nicht erreicht, die generelle Form bleibt aber erhalten.

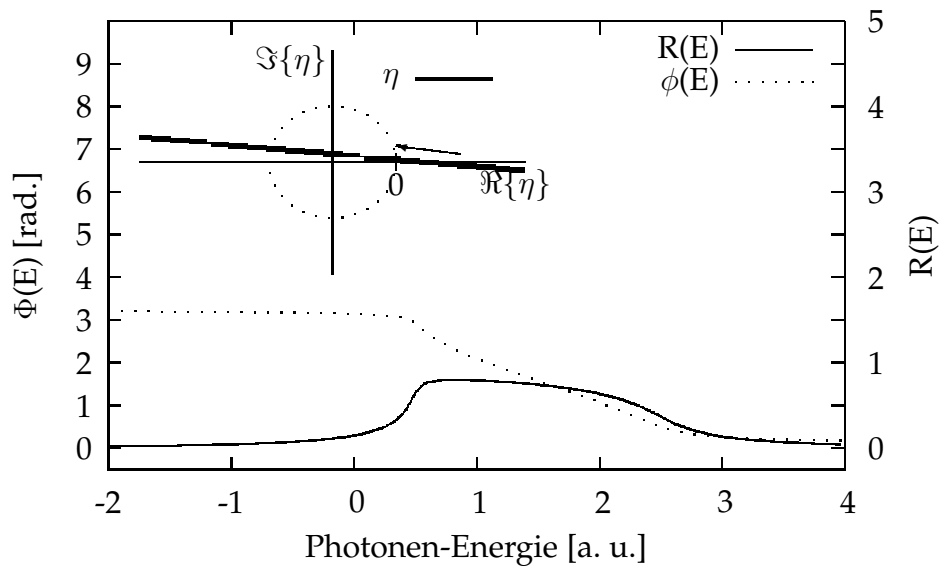


Abb. B.3: Die Form der Reflektivität mit Absorption, wobei nicht alle Atome in der Einheitszelle in Phase schwingen. Der Braggreflex ist zur nominalen Braggenergie bei 0 aufgrund von Brechung verschoben. Die linke obere Ecke zeigt die Lage von η in der komplexen Zahlenebene (durch Absorption zur reellen Achse verdreht und durch Brechung aus dem Ursprung verschoben), den Einheitskreis und die Scanrichtung entlang η bei steigender Energie. η geht nicht durch eins, da immer zumindest ein Atom in der Einheitszelle nicht in der Knotenebene der stehenden Welle sitzt und deshalb Strahlung absorbiert.

Einfluss von Störungen

Im allgemeinen ist der Röntgenstrahl, mit dem die Probe untersucht wird nicht monoenergetisch, sondern hat eine endliche Energieverteilung. Diese ist durch die Eigenschaften des Monochromators gegeben, der oft durch mehrfache Bragg-Reflexionen an geeigneten, nahezu perfekten Kristallen realisiert wird. Damit lässt sich die Energieverteilung des einfallenden Strahls mit den gleichen Gleichungen beschreiben. Die Form der Energieverteilung muss über das theoretische Signal gefaltet werden, bevor es an die Daten gefittet werden kann.

Ein weiterer Störeinfluss ergibt sich durch endliche Mosaizität und Verspannungen des Kristalls, an dem das stehende Röntgenwellenfeld erzeugt wird. Diese kann im allgemeinen auch durch Faltung einer geeigneten Verteilung (z. B. gaussförmig) über das Signal berücksichtigt werden. Durch Bildung von geeigneten Differentialen der Bragg-Gleichung,

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (\text{B.12})$$

sieht man sofort, in welchen Geometrien man sensitiv auf diese Störeinflüsse ist. Der

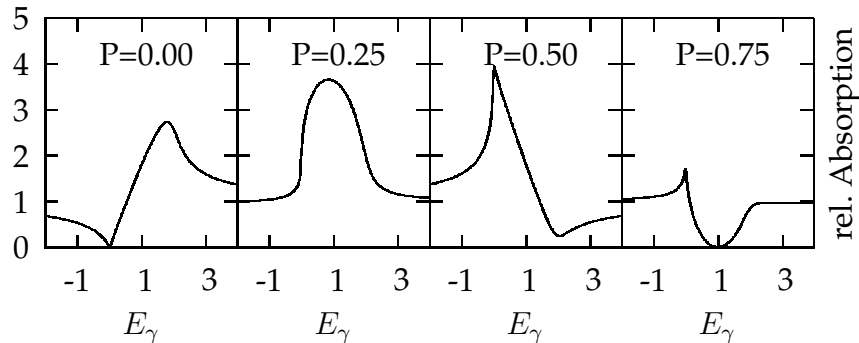


Abb. B.4: Die Form der Absorptionssignale im stehenden Wellenfeld hängt von der Position $P = \frac{z}{d}$ ab, an dem das Atom relativ zu den Netzebenen des Braggreflexes sitzt. Diese Form ist weitgehend unabhängig vom Kristall.

Einfluss einer Winkelverteilung (Mosaizität) auf die Wellenlänge

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = 2d \cos \theta. \quad (\text{B.13})$$

ist sehr klein, wenn $\theta \approx 90^\circ$. Allerdings ist dann der Störeinfluss durch eine inhomogene Verteilung von Gitterabständen (etwa durch inhomogene Dotierung)

$$\frac{d\lambda}{dd} = 2 \sin \theta. \quad (\text{B.14})$$

maximal.

Da der Photonenstrahl im allgemeinen auch durch Braggreflexe monochromatisiert wird, ist die Energieverteilung auch asymmetrisch ("Haifischflosse"). Durch das Faltungstheorem ist allerdings die Schiefe seitenverkehrt zur Reflektivität der Probe. Deshalb ist die gemessene Schiefe der Reflektivität der Probe weniger ausgeprägt. Ist die Energieverteilung des Primärstrahls breiter als die Darwinbreite der Probe, wechselt die gemessene Schiefe sogar das Vorzeichen.

Alle diese Faltungen machen die Theoriekurven im allgemeinen weicher, die Knicke verschwinden, Peaks und Dips werden breiter, die Nullstellen verschwinden und der Hub der Signale ist geringer. Die Flanken bleiben dabei aber auf 1 normiert. Ist die Auflösungsfunktion bekannt (etwa durch einen Fit an die Reflektivität), so kann man diese Auflösungsfunktion auch für den Fit an das Absorptionssignal (2.7) verwenden und man erhält verlässliche geometrische Werte für die kohärente Position und Fraktion.

Die Temperatur führt zu Schwingungen der Atome um die Ruhelage und wird mit einem Debye-Waller-Faktor berücksichtigt, der auf die Streustärke (B.3) multipliziert

wird. Er schwächt also die Streustärke und führt damit zu höheren Eindringtiefen und zu geringeren Darwinbreiten (vgl. (B.1,B.2), [2]).

C

Werte für die nicht-dipolaren Parameter Q und Δ

Wird in Gleichung 2.16 die Taylorentwicklung der Exponentialfunktion erst nach dem linearen Glied abgebrochen, so lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt parametrisieren [95,96] als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\sigma}{4\pi}\right)\left(1 + \frac{\beta}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)\right) + \frac{\sigma}{4\pi}((\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \phi) . \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist σ der totale Wirkungsquerschnitt. β ist ein Parameter, der den Dipolcharakter der Strahlung reflektiert, und γ und δ beschreiben die Abweichung vom Dipolcharakter. θ und ϕ sind Geometrieparameter des Experiments: Werden die Elektronen in der Ebene detektiert, die von der Photonenrichtung und dem Polarisationsvektor aufgespannt wird, dann nimmt $\cos \phi$ den Wert -1 (bzw. 1) für die eingestrahlte (bzw. reflektierte) Welle an. θ ist der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung der Photonen und der Richtung der detektierten Elektronen und war 45° bei der Apparatur, die für diese Arbeit verwendet wurde. Theoretische Werte für die Parameter σ, β, γ und δ sind tabelliert [95,96]. Damit kann der Asymmetrieparameter Q berechnet werden:

$$Q = \frac{(\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta}{\frac{\beta}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) + 1} . \quad (\text{C.2})$$

Der Asymmetrieparameter Q kann auch gemessen werden, indem eine Multilagengstruktur auf die Kristalloberfläche aufgebracht wird und dann das XSW-Profil eines PES-Kanals gemessen wird, das einem bestimmten Orbital zugeordnet werden kann. Ist die Multilage vollständig ungeordnet, dann verschwindet die kohärente Fraktion in 2.7 und Q kann gefittet werden. Literaturwerte weichen allerdings um bis zu 50%

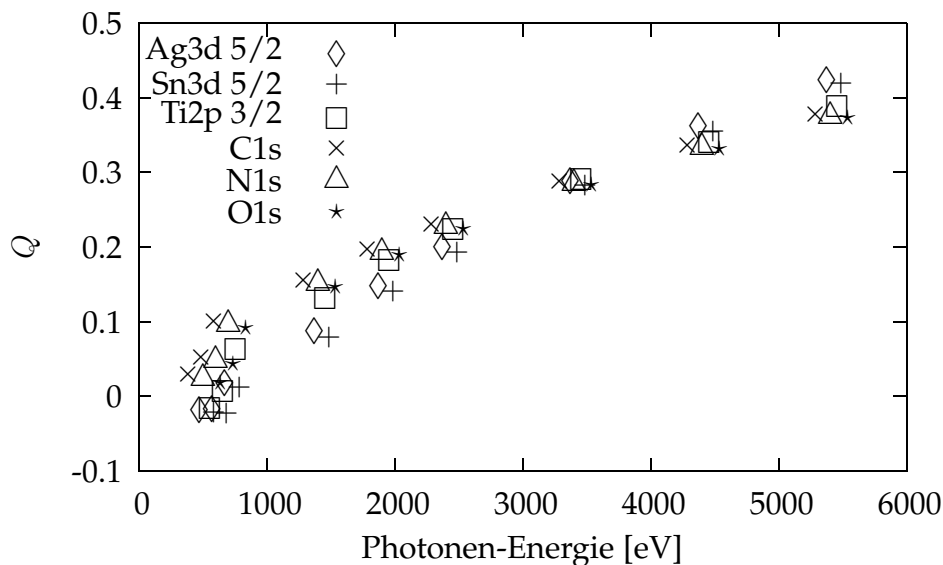


Abb. C.1: Theoretische Werte für den Asymmetrieparameter Q der verschiedenen, für diese Arbeit relevanten chemischen Elemente in Abhängigkeit der Photon-Energie.

von diesen gemessenen Werten ab (s. die Diskussion bei [88]). Ein Grund könnte sein, daß die Multilagennicht vollständig ungeordnet sind, und deshalb eine endliche kohärente Fraktion bleibt. Außerdem verringern gestreute Elektronen den Asymmetrieparameter Q , da bei der Streuung die Richtungsinformation verlorengeht. Inelastisch gestreute Elektronen können dabei bei der Auswertung von den anderen getrennt werden, (quasi-)elastisch gestreute Elektronen allerdings nicht. Desweiteren werden im Experiment nur mittlere Q -Werte gemessen, da der Analysator über einen endlichen Öffnungswinkel integriert.

	C1s	N1s	O1s	Ag3d	Sn3d	Ti2p
$Q@2.626keV$	0.27	0.27	0.27	0.23	0.21	0.24
$Q@3.030keV$	-	-	-	-	0.25	-
$\Delta@2.626keV$	-0.021	-0.24	-0.27	-	-	-

Tab. C.1: Die in dieser Arbeit verwendeten nicht-dipolaren Parameter. Da nur mit stehenden Röntgen-Wellenfelder unter senkrechtem Einfall (NIXSW) gemessen wurde, entspricht der (111) bzw. (200)-Reflex des Silberkristalls einer Photonenenergie von 2.626keV bzw 3.030keV.

Abbildung C.1 zeigen die mithilfe von tabellierten, theoretischen Parametern [95,96] berechneten Asymmetrieparameter für alle in dieser Arbeit relevanten chemischen Elemente. Dabei wurde auf eine Integration und Mittelung verzichtet, da der genaue Integrationswinkel des Analysators nicht bekannt war.

Werte für Δ wurden mithilfe des Programms DL_PHASE [8] berechnet. Dies ist nur möglich für Anregungen aus s-Schalen. Eine Messung dieses Parameters mithilfe von XSW ist nur an Systemen möglich, deren Geometrie vollständig bekannt ist.

Diese Diskussion zeigt, daß nur Näherungswerte für die nicht-dipolaren Parameter verwendet werden können. In dieser Arbeit wurden die in Tab. C.1 gelisteten Parameter verwendet.

D

Faktorenanalyse und XSW

In Kapitel 3 wurde anhand des Core-Level-Shifts der verschiedenen O1s-Spezies des NTCDA-Moleküls die unterschiedlichen Bindungsabstände der Anhydrid- und Carboxyl-Sauerstoffe zur Ag(111)-Oberfläche bestimmt. Die O1s PE-Spektren waren schon anhand eines Vergleichs verschiedener NTCDA-Filme auf Ag(111) von A. Schöll verstanden [77]. Diese PE-Spektren konnten also an die einzelnen Spezies angefittet werden und die Absorption der beiden Sauerstoff-Spezies in Abhängigkeit der Photonenenergie gewonnen werden. Der Fit der dynamischen Beugungstheorie an diese Absorptionsprofile ergab dann koh. Position und Fraktion der beiden chemisch verschiedenen Sauerstoffe. In diesem Anhang soll der Frage nachgegangen werden, ob das Verfahren der Faktorenanalyse in der Lage ist, sowohl die Satellitenstruktur der einzelnen chemischen Spezies in den PE-Spektren als auch deren koh. Positionen und Fraktionen innerhalb eines XSW-XPS-Datensatzes rein mathematisch zu trennen, ohne dabei auf weiteres physikalisches Vorwissen über die Satellitenstruktur von PE-Spektren zurückzugreifen. Das Ergebnis ist, daß dies im allgemeinen nicht möglich ist.

Die Faktorenanalyse (auch principal component analysis) [58] ist eine Standardmethode, um aus einer Anzahl von Spektren (hier: Photoelektronenspektren PES) mit variierenden Parametern (hier: in Abhängigkeit der Photonenenergie) die verschiedenen, linear unabhängigen, prinzipiellen Komponenten, aus denen die Spektren aufgebaut sind, mathematisch zu bestimmen. In diesem Abschnitt sollen die prinzipiellen Schwierigkeiten bei der Anwendung der Faktorenanalyse mit XSW aufgezeigt werden. Dazu wird zuerst der wesentliche, mathematische Rahmen der Faktorenanalyse vorgestellt und dann die prinzipielle Einschränkung aufgrund der verwendeten Messmethode (XSW) aufgezeigt.

Theorie der Faktorenanalyse

Ausgangspunkt der Faktorenanalyse ist die (2-dimensionale) Datenmatrix D , im Fall von XSW mit XPS als Absorptionskanal also die Anzahl der detektierten Elektronen in

Abhängigkeit der kinetischen Energie und der Photonenenergie. Diese Matrix setzt sich additiv aus l verschiedenen physikalischen Komponenten D_j linear zusammen,

$$D = D_{m \times n} = D(E_\gamma, E_{kin}) = D_1 + D_2 + \dots D_l, \quad (D.1)$$

wobei mit m verschiedenen Photonenenergien an n kinetischen Energien gemessen wurden. In XSW sind diese Komponenten die einzelnen Photoelektronenspektren, die zu insgesamt l chemisch verschiedenen Atomen (etwa verschiedene Elemente oder gleiche Elemente aber unterschiedliche chemische Umgebungen) gehören, inklusive des Untergrunds in Abhängigkeit der Photonenenergie. Die einzelnen Komponenten D_j lassen sich als dyadisches Produkt zweier Vektoren darstellen:

$$D_j = Y_j^T \times X_j. \quad (D.2)$$

Dabei ist Y_j^T ein m -dimensionaler Spaltenvektor, der das XSW-Profil des j -ten Peaks und X_j ein n -dimensionaler Zeilenvektor, der die Peakstruktur des j -ten Photoelektronenspektrums trägt. Damit sind die $m \cdot n$ Einträge der Matrix D auf $j \cdot (m + n)$ Einträge der einzelnen Vektoren reduziert. Damit lässt sich D.1 als ein Produkt von Matrizen schreiben,

$$D_{m \times n} = Y_{m \times j}^T \times X_{j \times n}, \quad (D.3)$$

Die Aufgabe der Faktorenanalyse ist die Information der Datenmatrix D auf die j prinzipiellen Komponenten $X_{j \times n}^p$ und $Y_{m \times j}^p$ mathematisch zu reduzieren. Diese sind, wie noch gezeigt wird, nicht identisch mit den physikalischen Komponenten, tragen aber die gleiche Information.

Um die prinzipiellen Komponenten zu bestimmen, wird das Quadrat der Datenmatrix $D^T D$ mit einer Transformationsmatrix $T_{n \times n}$ diagonalisiert

$$T^T \times S \times T = T^T \times D^T \times D \times T = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \Lambda, \quad (D.4)$$

wobei T so gewählt wurde, daß $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$ ist. Verschwindet der Messfehler, so gilt $\lambda_k = 0$ für $k > j$. Für endlichen Messfehler sind i. a. die λ_k klein für $k > j$. Die Anzahl der „großen“ λ_k kann i. a. auch zur Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Komponenten verwendet werden (für eine Diskussion möglicher Kriterien s. [58]). Beschränkt man sich bei der Transformationsmatrix T' nur auf die j „großen“ Komponenten der Matrix T , so lassen sich die prinzipiellen Komponenten Y^p und X^p darstellen als

$$Y^p = T'^T \times D^T, X^p = T'^T, \quad (D.5)$$

und damit folgt auch wieder (D.3). Interessant dabei ist die Tatsache, daß man durch die Betrachtung aller Daten den Rauschpegel sowohl in den einzelnen Photoelektronenspektren als auch in den einzelnen XSW-Profilen aufgrund der mehr-Information drückt, indem nicht alle Eigenvektoren in T berücksichtigt werden, sondern nur die j

Signifikanten mit „großen“ Eigenwerten¹. Aus D.3 sieht man auch sofort, daß diese Komponentenzerlegung nicht eindeutig ist, sondern daß auch

$$D = Y'^T \times X'' = Y'^T \times t^{-1} \times t \times X' = Y'^T \times X', \quad (\text{D.6})$$

für alle $t_{j \times j}$ mit $t^{-1} \times t = 1$. Die prinzipiellen Komponenten lassen sich also zu neuen Komponenten mithilfe abstrakter Drehungen (und Scherungen) t mischen. Dies ist auch nötig, da die Eigenvektoren in T zueinander orthogonal sind und damit negative Einträge haben. Intensitäten im Detektor können aber nicht negativ sein. Dies schränkt die Wahl der Transformationen t etwas ein, führt aber im allgemeinen nicht zu einer eindeutigen Form der Komponente (s. auch Ende dieses Anhangs). Im Allgemeinen müssen die Drehungen t so bestimmt werden, daß die j neuen Komponenten X' und Y' bekannten sinnvollen physikalischen Profilen gleichen („target-testing“). Bei XSW sind aber die theoretischen Absorptionsprofile der Y bekannt und hängen nur von der koh. Fraktion und Position der untersuchten Atomart ab. Daraus ergibt sich die Hoffnung, die Drehmatrizen t bestimmen zu können, und damit einerseits die Peaks im PES vom Untergrund zu trennen und andererseits die komplizierten Satellitenstrukturen bei Core-level-shifts in Photoelektronenspektren grosser organischer Molekle mit Hilfe von XSW zu verstehen. Das ist aber nicht möglich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Einschränkungen der Faktorenanalyse bei XSW

Die Faktorenanalyse führt auf prinzipielle Komponenten in Form von Eigenvektoren einer symmetrischen, reellen Matrix. Diese sind orthogonal zueinander. Die Trennung von Komponenten im XSW ist also nur möglich, wenn die Peaks im Photoelektronenspektrum einerseits wie auch die XSW-Signaturen andererseits linear unabhängig sind. Im Allgemeinen trifft das auf die Photoelektronenspektren zu, wenn die Peaks der verschiedenen Atomarten nicht exakt aufeinanderfallen. Allerdings sind nur maximal drei XSW-Profile zueinander linear unabhängig. Die genaue Form dieser drei Funktionen hängt von dem gewählten Photonenenergiebereich, dem Abstand der Photonenenergien und der Position der Reflektivität in diesem Bereich ab. Falls die Reflektivität in der Mitte des gewählten Energiebereiches liegt sind diese drei Funktionen im wesentlichen $1 + R, \sqrt{R} \sin z, \sqrt{R} \cos z$. Es lassen sich also nur drei prinzipielle Komponenten finden, unabhängig von der Anzahl der zugrundeliegenden physikalischen Komponenten².

Sowohl die Photoelektronenspektren als auch die XSW Signatur sind positiv, da es physikalische Intensitäten sind. Damit sind auch die Einträge der Datenmatrix D alle

¹Allerdings ändert das nicht die Messgenauigkeit, da die Gewichtung der Einzelnen Messpunkte im χ^2 der Fitroutine sich entsprechend ändert.

²Die komplexe Ebene des Argand-Diagramms ist 2-dimensional, allerdings ist es ein affiner Untervektorraum des von diesen drei Vektoren aufgespannten Funktionen-Raumes, da die Flanken des gemessenen XSW-Profiles auf 1 normiert werden.

positiv. Die Methode der maximalen Entropie ist ein Verfahren, das positive, parameterlose, freie Lösungsfunktionen ermöglicht [81]. Im folgenden wird an einem einfachen Beispiel gezeigt, daß die Eigenschaft der Positivität zu schwach ist, um die einzelnen Komponenten des PES eindeutig zu bestimmen.

Dazu wird gedanklich von einem physikalischen System mit zwei Komponenten ausgegangen, die im PES gut getrennt und gleich intensiv sind. Außerdem soll der Untergrund, das Rauschen und eine instrumentelle Auflösungsverbreiterung verschwinden. Es ist also ein sehr einfaches System, das gar keine so komplizierte Analyse benötigt. Dann genügt es o. B. d. A., nur die beiden Komponenten im PES als Messkanäle zu verwenden, die $X_{1/2}$ reduzieren also zu 2-komponentigen Vektoren:

$$X_1 = (1\ 0), X_2 = (0\ 1), \quad (\text{D.7})$$

Die beiden zugehörigen XSW-Profile sind wie immer eine Funktion der Photonenenergie und die zugehörigen m-komponentigen Vektoren $Y_{1/2}$ werden im folgenden entsprechend abgekürzt

$$Y_{1/2} = (I_{1/2}(E_1) I_{1/2}(E_2) \dots I_{1/2}(E_m)) \equiv (I_{1/2}(E)) \quad (\text{D.8})$$

$$= (I_0 \cdot (1 + R(E) + f_{1/2} \cos(\phi(E) - 2\pi \frac{D_{1/2}}{d_H}))). \quad (\text{D.9})$$

Die Datenmatrix D ist dann

$$D_{m \times 2} = Y_{m \times 2}^T \times X_{2 \times 2}, \quad (\text{D.10})$$

und es lassen sich neue prinzipielle Komponenten X' und Y' mithilfe von erstmal beliebigen Transformationsmatrizen $t_{2 \times 2}$ finden,

$$D = Y'^T \times X' = Y^T \times t^{-1} \times t \times X. \quad (\text{D.11})$$

Um die Positivität der PE-Spektren und der XSW-Signaturen zu gewährleisten, werden im folgenden für diesen einfachen Fall Bedingungen für die Transformationsmatrizen

$$t = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \quad (\text{D.12})$$

abgeleitet. Die neu-generierten PE-Spektren X' werden damit zu

$$X' = t \times X = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}. \quad (\text{D.13})$$

Da mögliche PE-Spektren positiv sind, müssen also alle Einträge der Transformationsmatrix t positiv sein ($a, b, c, d \geq 0$). Außerdem müssen die Flanken der XSW-Signaturen

Y' bei Photonenenergien weit auserhalb der Reflektivität ($R(E) = 0$) positiv sein:

$$\begin{aligned}
Y'^T(E \gg E_{Bragg}) &= Y^T(E \gg E_{Bragg}) \times t^{-1} = \frac{I_0}{ad - bc} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} = \\
&= \frac{I_0}{ad - bc} \begin{pmatrix} d - c & a - b \\ d - c & a - b \\ \vdots & \vdots \\ d - c & a - b \end{pmatrix}. \tag{D.14}
\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich, daß entweder

$$a \geq b \wedge d \geq b, \tag{D.15}$$

oder

$$a \leq b \wedge d \leq b, \tag{D.16}$$

wobei höchstens ein Gleichheitszeichen möglich ist. Die Transformationen mischen also die XSW-Profile, was zu neuen koh. Positionen und Fraktionen führt, wie man einfach im Argand-Diagramm verstehen kann.

Damit sind also viele 2-komponentige, physikalische Systeme mit verschiedenen koh. Positionen und Fraktionen und entsprechenden PE-Spektren denkbar, die alle exakt die gleiche positive XSW-XPS-Datenmatrix ergeben, selbst wenn Rauschen, Untergrund und eine Auflösungsverbreiterung verschwinden. Diese verschiedenen Systeme besitzen also kein Kriterium innerhalb dieser Datenmatrix, das die zugrundeliegenden physikalischen Komponenten voneinander trennen kann. Somit ist die Positivität der PE-Spektren und XSW-Signaturen nicht ausreichend, um die zugrundeliegenden physikalischen Komponenten zu bestimmen. Eine Methode wie etwa der maximalen Entropie [81] würde zwar aus den möglichen prinzipiellen Komponenten die Gleichverteilteste, und in diesem Sinne die Wahrscheinlichste, positive Komponente finden, sie hätte aber keine Aussagekraft über das tatsächlich vorliegende, physikalische System.

Im allgemeinen sind in einem Photoelektronenspektrum die Adsorbat-Peaks immer von einem Untergrund von Sekundärelektronen überlagert. Der Untergrund ist häufig näherungsweise linear und ändert sich mit der Photonenenergie. Er trägt im wesentlichen die Substratsignatur (koh. Position und Fraktion nahe 1), allerdings ändert sich auch die Steigung während eines XSW-Scans³. Damit sind schon zwei prinzipiell-

³Dies liegt daran, daß die Sekundärelektronen von inelastisch gestreute Elektronen von verschiedenen Substratpeaks mit verschiedenen nicht-dipolaren Parametern sind. Alle diese einzelnen Komponenten können in einem kleinen Bereich der kinetischen Energie durch eine Gerade angenähert werden. Je nach Intensität und energetischem Abstand zu dem ursprünglichen Substratpeak sind die Steigung und der Achsenabschnitt dieser Geraden verschieden, was in der Summe zu einer variablen Steigung in Abhängigkeit der Photoelektronenenergie führt.

le Komponenten im Untergrund. Um die Faktorenanalyse anzuwenden, muss also der Untergrund vorher erfolgreich abgezogen werden. Und selbst dann liefert die Faktorenanalyse nur eine Aussage ob ein, zwei oder drei verschiedene koh. Positionen in der Datenmatrix vorhanden sind. Eine eindeutige Bestimmung der einzelnen koh. Positionen und Fraktionen kann nur dann gelingen, wenn die Core-Level-Shifts des PE-Spektrums in ihrer Satellitenstruktur verstanden sind, wie etwa im Fall des O1s von NTCDA/Ag(111) [77,84].

E

Ag(111)-Präparation

Beide in dieser Arbeit verwendeten Beugungsmethoden benötigen hochwertige Proben: Sowohl für XSW als auch für SPA-LEED ist eine geringe Mosaizität wichtig, da sie die Signale verbreitert. Im Fall von SPA-LEED sind auch große Terrassengrößen wichtig, um auch in Gegenphase-Bedingungen schmale Ewaldstangen zu erreichen und um bei der Energiewahl vor allem nur von der Intensität der Spots abhängig zu sein. Dafür wurde eine Stange eines Silbereinkristalls gekauft, die bei Röntgenbeugung eine besonders geringe Mosaizität zeigte. Diese wurde von Mitarbeitern von Herrn Dr. Feulner, TU München, auf einem Diffraktometer ausgerichtet und mit einem mechanisch schonenden Elektronenstrahlverfahren geschnitten. Die Kristalloberflächen wurden dann von Frau Lukacs, EPII Uni Würzburg auf einem Laue-Diffraktometer ausgerichtet. Danach wurden die Kristalle abwächselnd geätzt (mit verschiedenen Konzentrationen der Ätzlösung I, s. Tab. E.1) und mit immer geringeren Korngrößen nass poliert. Zum Schluss erhielt man optisch glänzende Kristalloberflächen. Die Kristalle zeigten im SPALEED nach Standardpräparation im UHV (s. unten) sehr unscharfe Spots (Transferweite $T \approx 100\text{\AA}$). Außerdem zeigten sie auch auf dem Diffraktometer sehr breite Mosaizitäten. Dies deutet auf eine μm -dicke ungeordnete Oberflächenschicht aufgrund des Polierens.

Um diese zu beseitigen wurden verschiedenen Ätzlösungen ausprobiert. Am erfolgreichsten war schließlich das Ätzen mit zwei verschiedenen Lösungen (s. Tab. E.1). Der Kristall wurde dabei ca. 20s in Lösung I gelegt, bis er matt wurde. Dann wurde er kurz in destilliertem Wasser gespült und danach in Lösung II gelegt bis er erst wieder glänzte und dann wieder matt wurde (wieder ca. 20s). Nach anschließendem Spülen in destilliertem Wasser wurde die Prozedur solange wiederholt, bis die mit XRD gemessene Mosaizität klein war. Dieses Verfahren erlaubt es, optisch glänzende Kristalle zu bewahren und nach der Standardpräparation im UHV schmale LEED-Spots zu erhalten. Wird nur mit einer der beiden Lösungen gearbeitet, entstehen Ätzgrübchen. Offensichtlich ätzen die beiden Lösungen verschiedene Flächen des Silberkristalls verschieden gut. Abb. E.1 zeigt oben eine mit Lösung I stark überätzte Ag(111) Fläche (ca. 5min geätzt), mit einer ausgeprägten Dreiecksstruktur der Ätzgrübchen. Links ist der gleiche Kristall

an einer anderen Stelle mit der Ätzlösung II stark überätzt worden (ca. 10min). Die makroskopischen Kanten zeigen in ganz andere Richtungen und schließen auch auf der Oberfläche andere Winkel ein. Das abwechselnde Ätzen führt anscheinend zu einem gleichmäßigen Abtragen der Silberoberfläche.

	HNO ₃ (65%)	H ₂ O ₂ (25%)	NH ₄ (30%)	H ₂ O
Ätzlösung I	-	3	3	44
Ätzlösung II	9	-	-	10

Tab. E.1: Die Zusammensetzung der beiden, in dieser Arbeit verwendeten Ätzlösungen für die Ag(111)-Präparation.

Danach wurden die Kristalle wieder ins UHV geschleust und zeigten nach Standardpräparation eine Transferweite von über 500Å [42]: Zuerst wurde die Ag(111)-Oberfläche mit 500eV durch Ar-Ionenbeschuss unter $\pm 45^\circ$ mit einem Strom von $2\mu A$ je zehn Minuten gesputtert. Dadurch werden die obersten Silberschichten und etwaige Verunreinigungen entfernt. Allerdings wird die Probe dadurch sehr rau und die Ewaldstangen zeigen in der Gegenphasebedingung sehr breite Schultern. Anschließend wurde die Probe für mindestens eine halbe Stunde bei 450°C annealt. Dadurch steigt die Transferweite auf über 500Å. Um den Kristall nach einer Präparation wieder zu reinigen wurde er zuerst auf ca. 530°C getempert um die organische Schicht und molekulare Verunreinigungen thermisch zu beseitigen. Danach wurde der Argonbeschuss und das Ausheilen bei 450°C wiederholt. Die chemische Reinheit wurde mit XPS und die geometrische Ordnung mit (SPA)LEED überprüft.

Durch die andauernde Präparation mit Phthalocyanine entstand mit der Zeit ein breiter Fuß um den (00) Spot, ein Hinweis auf einen mesoskopischen Silbertransport. Dies führte sogar zur Ausbildung von zusätzlichen schwachen Facettenspots in den LEED-Bildern [28]. Durch die mehrmalige Absorption und Desorption von NTCDA-Schichten und anschließender Standardpräparation bildete sich der Fuß wieder zurück. Ähnliche Heileffekte der Terrassengröße durch PTCDA und NTCDA wurden auch am SMART Mikroskop am Bessy II in Berlin von T. Schmidt beobachtet [74].

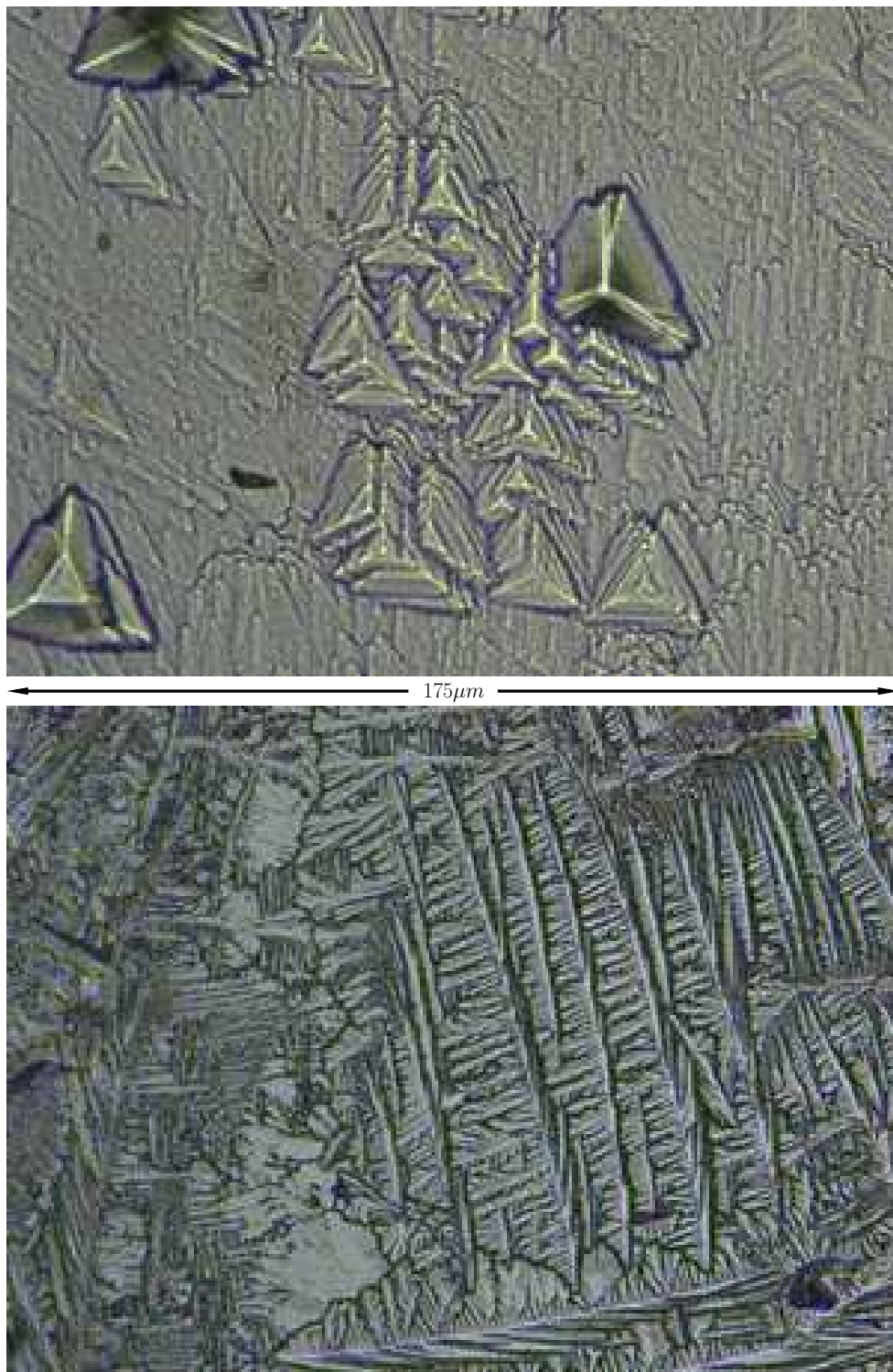


Abb. E.1: Optische Mikroskopieaufnahmen der Ätzgrübchen auf der Ag(111)-Oberfläche, nachdem der Kristall mit einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Ammoniak (oben, Ätzlösung I) bzw. mit Salpetersäure (unten, Ätzlösung II) stark überätzt wurde (s. a. Tab. E.1). Die azimuthale Orientierung des Silberkristalls ist in beiden Aufnahmen gleich. Offensichtlich ätzen die beiden verschiedenen Lösungen bevorzugt verschiedene Facetten. Dadurch kann durch vorsichtiges, abwechselndes Ätzen die obersten Lagen des Silberkristalls langsam abgetragen werden, s. Text.

Abbildungsverzeichnis

2.1	LEED Prinzip	6
2.2	Funktionsweise SPALEED	7
2.3	Mosaizität und LEED	8
2.4	Geometrische Beugung bei LEED	9
2.5	Adsorptionsplatzbestimmung durch Triangulation	14
2.6	Nicht-Dipolparameter Q	17
3.1	Chemische Struktur des NTCDA	22
3.2	Vergleich der Absorptionsprofile bei RT/TT von NTCDA/Ag(111)	28
3.3	Vergleich der PE-Spektren bei RT/TT von NTCDA/Ag(111)	28
3.4	Typische PE-Spektren von C1s und O KLL	31
3.5	Typische PE-Spektren von O1s	32
3.6	Absorptionsprofile von NTCDA/Ag(111)	33
3.7	Arganddiagramm NTCDA/Ag(111)	34
3.8	Schematisches vertikales Strukturmodell von NTCDA/Ag(111)	36
4.1	Struktur der Pc-Moleküle	40
4.2	Phasendiagramm SnPc/Ag(111)	41
4.3	LEED-Messungen G-Phase	43
4.4	LEED-Messungen I- und C ₂ -Phase	44
4.5	Repulsion I-Phase	47
4.6	Typische PE-Spektren von C1s und Sn3d	52
4.7	Typische PE-Spektren des N1s	53

4.8	Typische NIXSW-Absorptionssignale von SnPc/Ag(111)	55
4.9	Argand-Diagramm der I-Phasen	56
4.10	Schematische vertikale Realraummodelle von SnPc/Ag(111)	57
4.11	Argand-Diagramm zur Triangulation	58
4.12	Molekülorbitale SnPc	61
4.13	Austrittsarbeit SnPc/Ag(111)	63
4.14	Attraktion und Repulsion der SnPc-Moleküle	65
4.15	Vergleich der Phasendiagramme von CuPc und SnPc	68
4.16	LEED-Messungen TiOPc	73
4.17	Bilage TiOPc	74
4.18	Vertikale Struktur TiOPc/Ag(111)	77
B.1	Reflektivität ohne Absorption	92
B.2	Reflektivität mit Absorption	94
B.3	Reflektivität mit Absorption und mehratomiger Basis	95
B.4	Absorptionssignale mit verschiedenen koh. Positionen	96
C.1	Theoretische Werte für Q	100
E.1	Mikroskopische Aufnahme der Ätzgrübchen auf Ag(111)	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Van-der-Waals Radien	10
3.1	Liste der Kühlversuche	26
3.2	Integrale NIXSW-Ergebnisse NTCDA/Ag(111)	27
3.3	Nicht-dipolare Parameter	29
3.4	NIXSW-Ergebnisse von NTCDA/Ag(111)	35
4.1	Strukturparameter SnPc/Ag(111)	50
4.2	NIXSW-Ergebnisse: I-Phase von SnPc/Ag(111)	54
4.3	NIXSW Ergebnisse SnPc/Ag(111): schiefe Reflexe	56
4.4	NIXSW Ergebnisse SnPc/Ag(111): C ₂ - und G-Phase	59
4.5	Vergleich LEED CuPc-SnPc	67
4.6	Vergleich XSW CuPc-SnPc	69
4.7	Strukturparameter TiOPc/Ag(111)	72
4.8	Vergleich der lateralen Strukturparameter der verschiedenen Pc/Ag(111)	75
4.9	Erste NIXSW Ergebnisse von TiOPc/Ag(111): C ₂ - und G-Phase	76
C.1	Verwendete nicht-dipolare Parameter	100
E.1	Ätzlösungen für Ag(111)	110

Literaturverzeichnis

- [1] A. Alkauskas, A. Baratoff, and C. Bruder. Site-selective adsorption of naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride on Ag(110): First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 73:165408, 2006.
- [2] B. W. Batterman. Effect of Thermal Vibrations on Diffraction from Perfect Crystals. II. The Bragg Case of Reflection. *Phys. Rev.*, 127:686–670, 1962.
- [3] B. W. Batterman and H. Cole. Dynamical Diffraction of X-Rays by Perfect Crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 36:681–717, 1964.
- [4] E. Bauer. Interpretation of low-energy electron diffraction patterns of adsorbed gases. *Phys. Rev.*, 123(4):1206–1208, 1961.
- [5] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1989.
- [6] A. Bondi. van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, 68:441, 1964.
- [7] C. Buchberger. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an schwach und stark gebundenen Adsorbaten auf Einkristalloberflächen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2001.
- [8] <http://www.ccp3.ac.uk/software.shtml>. program DL_PHASE supplied by the CCP3 secretary A. Wander Daresbury Laboratory, UK as a part of the CCP3 project.
- [9] I. Chizhov, A. Kahn, and G. Scoles. Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study. *J. Cryst. Gr.*, 208:449–459, 2000.
- [10] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske, and 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.*, 371:548–552, 2003.

- [11] T. R. Cundari and W. J. Stevens. Effective core potential methods for the lanthanides. *J. Chem. Phys.*, 98:5555, 1993.
- [12] P. N. Day, Z.Q. Wang, and R. Pachter. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution. *J. Mol. Str.*, 455:33–50, 1998.
- [13] R. A. de Paola, F. M. Hoffmann, D. Heskett, and E. W. Plummer. Adsorption of molecular nitrogen on clean and modified Ru(001) surfaces: the role of σ bonding. *Phys. Rev. B*, 35(9):4236–4249, 1987.
- [14] N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik, and E. Umbach. Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 73:195208, 2006.
- [15] J. Felber, R. Gähler, R. Golub, and K. Prechtel. Coherence volumes and neutron scattering. *Physica B*, 252:34–43, 1998.
- [16] I. Fernandez-Torrente, S. Monturet, K. J. Jraixedas, N. Lorente, and J. I. Pascual. Long-Range Repulsive Interaction between Molecules on a Metal Surface Induced by Charge Transfer. *Phys. Rev. B*, 99:176103, 2007.
- [17] R. F. Fink, A. Eschner, M. Magnuson O. Bjorneholm, I. Hjelte, C. Miron, M. Basler, S. Svensson, M. N. Piancastelli, and S. L. Sorensen. Specific production of very long-lived core-excited sulfur atoms by $2p(-1)\sigma^*$ excitation of the OCS molecule followed by ultrafast dissociation. *J. of Phys. B*, 39(12):L269–L275, 2006.
- [18] E. Fluck and K. G. Heumann. Periodensystem der Elemente. Wiley-VCH, 2002.
- [19] S. R. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chem. Rev.*, 97:1793–1896, 1997.
- [20] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, and F. F. So. Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films II. Experiment. *Phys. Rev. B*, 49(16):11207–11321, 1994.
- [21] S. R. Forrest and Y. Zhang. Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films I. Theory. *Phys. Rev. B*, 49(16):11207–11308, 1994.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,

- P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, , and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2004.
- [23] J. C. Fuggle, E. Umbach, R. Kakoschke, and D. Menzel. High resolution Auger spectra of adsorbates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 26:111, 1982.
- [24] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach. Characterization of high-quality NTCDA films on metal substrates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96:11–17, 1998.
- [25] K. Glöckler, C. Seidel, M. Sokolowski, and R. Fink. 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, 1998.
- [26] G. Gonella, H.-L. Dai, and T.J. Rokey. Tetracene monolayer and multilayer thin films on Ag(111): Substrate-adsorbate charge-transfer bonding and inter-adsorbate interaction. *J. Phys. Chem. C*, 112(12), 2008.
- [27] S. Hame. Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie an dünnen Filmen von NTCDA auf Ag(111). Diplomarbeit, Universität Würzburg, Experimentelle Physik II, 2007.
- [28] S. Hansen. Strukturuntersuchungen verschiedener Monolagenstrukturen von Zinn-Phthalocyanin (SnPc) auf der Ag(111)-Oberfläche. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, August 2005.
- [29] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and M. Sokolowski. Molecular distortions and chemical bonding of a large pi-conjugated molecule on a metal surface. *Phys. Rev. Lett.*, 94:036106, 2005.
- [30] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and M. Sokolowski. Reply to comment on Molecular distortions and chemical bonding of a large pi-conjugated molecule on a metal surface Reply . *Phys. Rev. Lett.*, 95:209602, 2005.
- [31] E. Hecht. *Optik*, chapter 12. Oldenbourg, 2001.
- [32] M. Henzler. Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces. *Surf. Sci.*, 73:240–251, 1978.
- [33] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik, 1994.

- [34] A. Hoshino, S. Isoda, and T. Kobayashi. Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 76(7):4113–4120, 1994.
- [35] J. E. Houston and R. L. Park. Low-energy electron diffraction from imperfect structures. *Surf. Sci.*, 21:209–223, 1970.
- [36] M. A. V. Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan. *Low energy electron diffraction, experiment, theory and surface structure determination*. Berlin: Springer, 1986.
- [37] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [38] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD - Visual Molecular Dynamics. *Molec. Graphics*, 14.1:33–38, 1996.
- [39] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 11:605, 1999.
- [40] W. Ji, Z.-Y. Lu, and H. Gao. Electron Cor/hole interaction and its induced ionic structural relaxation in molecular systems under X-ray irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 97:246101, 2006.
- [41] W. Ji, Z.-Y. Lu, and H. Gao. Ji, Lu, and Gao Reply. *Phys. Rev. Lett.*, 99:059602, 2007.
- [42] L. Kilian. *Adsorption, Struktur und Morphologie hochgeordneter organischer Adsorbatschichten*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2002.
- [43] L. Kilian, U. Stahl, I. Kossev, M. Sokolowski, R. Fink, and E. Umbach. The commensurate-to-incommensurate phase transition of an organic monolayer: A high resolution LEED analysis of the superstructures of NTCDA on Ag(111). *Surf. Sci.*, 602:2427–2434, 2008.
- [44] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski. Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Ag(111). *Surf. Sc.*, 573:359–378, 2004.
- [45] L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. L. Meyerheim, H. Maltor, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee, and P. Bäuerle. Adsorption site determination of a large pi-conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: End-capped quatertioophene on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 66:075412, 2002.
- [46] I. Kröger. *Strukturuntersuchungen verschiedener Monolagenstrukturen von Cu-Phthalocyanin (CuPc) auf der Ag(111)-Oberfläche*. Diploma Thesis, Universität Würzburg, 2007.

- [47] I. Kröger, C. Stadler, S. Hansen, and C. Kumpf. *Intermolecular Repulsion upon Adsorption: Metal-Phthalocyanine Sub-Monolayer Films on Ag(111)*. SPALEED Workshop Bremen Februar, Posterbeitrag, 2008.
- [48] I. Kröger, C. Stadler, F. Pollinger, A. Stahl, F. Erfurth, B. Stadtmüller, T. Fink, C. Kumpf, and E. Umbach. *Metal-Phthalocyanine Sub-Monolayer Films on Ag(111): An X-Ray Standing Wave study of CuPc, TiOPc and SnPc*. DPG Frühjahrstagung, Posterbeitrag, 2008.
- [49] M. Lackinger. *Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop*. PhD thesis, Technische Universität Chemnitz, 2003.
- [50] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, and M. Hietschold. Coronene on Ag(111) Investigated by LEED and STM in UHV. *J. Phys. Chem. B*, 106:4482, 2002.
- [51] M. Lackinger and M. Hietschold. Determining adsorption geometry of individual tin-phthalocyanine molecules on Ag(111) - a STM study at submonolayer coverage. *Surf. Sci.*, 520:L619–L624, 2002.
- [52] A. Langner, A. Hauschild, S. Fahrenholz, and M. Sokolowski. Structural properties of tetracene films on Ag(111) investigated by SPA-LEED and TPD. *Surf. Sci.*, 574:153–165, 2005.
- [53] C. Lee, W. Yang, , and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [54] J. J. Lee, C. J. Fisher, D. P. Woodruff, M. G. Roper, R. G. Jones, and B. C. C. Cowie. Non-dipole effects in photoelectron-monitored X-ray standing wave experiments: characterisation and calibration. *Surf. Sci.*, 494:166, 2001.
- [55] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll, and S. Chiang. High-resolution imaging of Copper-Phthalocyanine by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62(2):171–174, 1989.
- [56] S. Lukas, G. Witte, and C. Wöll. Novel Mechanism for Molecular Self-Assembly on Metal Substrates: Unidirectional Rows of Pentacene on Cu(110) Produced by a Substrate-Mediated Repulsion. *Phys. Rev. Lett.*, 88:028301, 2002.
- [57] C. H. Macgillary, G. D. Rieck, and K. Lonsdale, editors. *International Tables for X-ray crystallography*, volume III, chapter 3.3. Kynoch Press, 1962.
- [58] E. R. Malinowski. *Factor Analysis in Chemistry*. John Wiley and sons, 2002.
- [59] N. Martensson, R. Nyholm, and B. Johansson. Observation of two-hole core-level satellites in copper, silver and gold. *Phys. Rev. B*, 29:4800, 1984.

- [60] M. B. McKeown. *Phthalocyanine Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- [61] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, , and H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.*, 157:200, 1989.
- [62] J. K. Nørskov. Chemisorption on metal surfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 53:1253–1295, 1990.
- [63] G. Pawin, K. L. Wong, K.-Y. Kwon, and L. Bartels. Surface A Homomolecular Porous Network at a Cu(111). *Science*, 313:961, 2006.
- [64] J. B. Pendry. LEED and crystallography of surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 19:87–97, 1993.
- [65] J. B. Pendry. Multiple scattering theory of electron-diffraction. *Surf. Sci.*, 299/300:375–390, 1994.
- [66] V. Penka, K. Christmann, and G. Ertl. Ordered low-temperature phases in the H/Ni(110) system. *Surf. Sci.*, 136:307, 1984.
- [67] R. A. Pollak, L. Ley, F. R. McFeely and S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley. Characteristic energy loss structure of solids from x-ray photoemission spectra. *J. El. Spec. a. rel. Phen.*, 3:381, 1974.
- [68] M. Rohlfing, R. Temirov, and F. S. Tautz. Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 76:115421, 2007.
- [69] C. Ruan, V. Mastryukov, and M. Fink. Electron diffraction studies of metal phthalocyanines, MPc, where M=Sn, Mg, and Zn (reinvestigation). *J. Chem. Phys.*, 111(7):3035, 1999.
- [70] R. Rurali, N. Lorente, and P. Ordejon. Comment on Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large pi-conjugated Molecule on a Metal Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 95:209601, 2005.
- [71] C. Scheuermann. Hochaufösende Photoemissionsspektroskopie an SnPc/Ag(111) Grenzflächen. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Experimentelle Physik II, 2007.
- [72] M. Scheuermann. LEED-IV Untersuchungen an NTCDA/Ag(111). Diplomarbeit, Universität Würzburg, Experimentelle Physik II, 2004.
- [73] M. Scheuermann, C. Stadler, C. Kumpf, E. Umbach, N. Jeutter, and W. Moritz. Structure determination of NTCDA on Ag(111) using LEED-IV. to be published.
- [74] T. Schmidt. Persönliche Mitteilung.

- [75] T. Schmidt. Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur. Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik, 1990.
- [76] A. Schöll. *High-resolution investigation of the electronic structure of organic thin films*. PhD thesis, Uni Würzburg, 2002.
- [77] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. High-Resolution Photoemission study of different NTCDA Monolayers on Ag(111): Bonding and screening influences on the line scapes. *J. Phys. Chem. B*, 108:14741–14748, 2004.
- [78] F. Schreiber. Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer. *phys. stat. sol. (a)*, 201:1037–1054, 2004.
- [79] F. Schreiber, A. Gerlach, N. Koch, E. Zojer, M. Sokolowski, F. S. Tautz, M. Rohlfing, and E. Umbach. Comment on Electron Cor/hole interaction and its induced ionic structural relaxation in molecular systems under X-ray irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 99:059601, 2007.
- [80] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, and H. Ishii. Electronic structure of organic/metal interfaces. *Thin Solid Films*, 393:298–303, 2001.
- [81] D. S. Sivia. *Data Analysis. A Bayesian Tutorial*. Oxford Science Publications, 1996.
- [82] C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, and E. Umbach. Tuning intermolecular interaction in long-range ordered sub-monolayer organic films. *Nature Physics*. im Druck.
- [83] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach. Structural investigation of the adsorption of SnPc on Ag(111) using normal-incidence x-ray standing waves. *Phys. Rev. B New Journal of Physics*, 74:035404, 2006.
- [84] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach. Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence X-ray standing wave study. *New Journal of Physics*, 9, 2007.
- [85] B. Stadtmueller. Untersuchung der Strukturbildung von TiOPc bei der Adsorption auf Ag(111). Bachelorarbeit, Universität Würzburg, 2007.
- [86] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, and E. Umbach. Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study. *Surface Science*, 414, 1998.
- [87] J. Stanzel, W. Weigand, L. Kilian, H. L. Meyerheim, C. Kumpf, and E. Umbach. Chemisorption of NTCDA on Ag(111): a NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects. *Surf. Sci.*, 571:L311–L318, 8 2004.

- [88] S. Stanzel. Untersuchung von NTCDA auf Ag(111) mit Hilfe der Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2002.
- [89] W. Stevens, H. Basch, and J. Krauss. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 81:6026, 1984.
- [90] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, sharedexponent basis-sets for the 3rd-row, 4th-row, and 5th-row atoms. *Can. J. Chem.*, 70:612, 1992.
- [91] G. Tammann. *Kristallisieren und Schmelzen*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1903.
- [92] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz. Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature*, 444:350, 2006.
- [93] S. Thiess. *Interface Structure and Electronic Properties of SrTiO₃ and YBa₂Cu₃O₇ crystals and thin films*. PhD thesis, Universität Hamburg, 2007.
- [94] S. Y. Tong. Electron-diffraction for surface studies - the first 30 years. *Surf. Sci.*, 299/300:358–374, 1994.
- [95] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedev, and V. G. Yarzhemsky. Photoelectron angular distribution parameters for element Z=1 to Z=54 in the photoelectron energy range 100-5000eV. *Atomic Data Nuclear Data Tables*, 77:97–159, 2001.
- [96] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedev, and V. G. Yarzhemsky. Photoelectron angular distribution parameters for element Z=55 to Z=100 in the photoelectron energy range 100-5000eV. *Atomic Data Nuclear Data Tables*, 82:257–311, 2002.
- [97] M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedev, and V. G. Yarzhemsky. Non-dipole second order parameters of the photoelectron angular distribution for elements Z=1-100 in the photoelectron energy range 1-10keV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 92:245–304, 2006.
- [98] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink. Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates. *Appl. Phys. A*, 63:565–576, 1996.
- [99] I. A. Vartanyants and J. Zegenhagen. Quadrupol Contribution to the Angular Resolved Photoemission from an X-Ray Interference Field. *phys. stat. sol. (b)*, 215:819–826, 1999.
- [100] I. A. Vartanyants and J. Zegenhagen. Erratum to “Photoelectric scattering from an X-Ray Interference Field”. *Sol. State Comm.*, 115:161, 2000.

- [101] I. A. Vartanyants and J. Zegenhagen. Photoelectric scattering from an X-Ray Interference Field. *Sol. State Comm.*, 113:299–320, 2000.
- [102] M. H. Horn von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Z. Kristallogr.*, 214:1–75, 1999.
- [103] Pavo Vrdoljak. Temperaturabhängige Ordnung von NTCDA auf Ag(111). Diplomarbeit, Julius - Maximilians Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Juni 2006.
- [104] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*, chapter 14. Dover Publications, Inc., 1969.
- [105] R. A. J. Wolley, C. P. Martin, G. Miller, V. R. Dhanak, and P. J. Moriarty. Adsorbed molecular shuttlecocks: An NIXSW study of Sn phthalocyanine on Ag(111) using Auger electron detection. *Surf. Sc.*, 601:1231–1238, 2007.
- [106] D. P. Woodruff. Normal incidence x-ray standing wave determination of adsorbate structures. *Prog. Surf. Sci.*, 57:1–60, 1998.
- [107] D. P. Woodruff, B. C. C. Cowie, and A. R. H. F. Ettema. Surface structure determination using x-ray standing waves: a simple view. *J. Phys.: Condens Matter*, 6:10633–10645, 1994.
- [108] S. Yilmaz. Oxo-Titanium-Phthalocyanin (OTiPC) auf Ag(111): Spektroskopische Untersuchung der Ausbildung einer Dipolschicht. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Experimentelle Physik II, 2006.
- [109] T. Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, and M. Okamoto. Quantitative analysis of long-range interactions between adsorbed dipolar molecules on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, 98:206102, 2007.
- [110] P. Zahl and M. Horn von Hoegen. Third generation conical spot profile analysing low energy electron diffraction. *Rev. Sci. Instr.*, 73(8):2958–2962, 2002.
- [111] J. Zegenhagen. Surface structure determination with x-ray standing waves. *Surf. Sci. Rep.*, 18:199–271, 1993.
- [112] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states. *Surface Science*, 600:1240–1251, 2006.

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d. h. insbesondere selbständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Würzburg, 7. Januar 2009

Christoph Stadler

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich noch bei allen sehr herzlich bedanken, die beim Entstehen dieser Arbeit mitgeholfen haben:

- Prof. Dr. E. Umbach für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Stellung des Themas, die Begleitung der Arbeit und für die entscheidenden Hinweise zur Interpretation der Daten.
- Prof. Dr. C. Kumpf für die Betreuung der Arbeit und Übernahme der Promotion.
- Prof. Dr. J. Pflaum für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- W. Weigand für die Einführung in SPALeED und die Oberflächenphysik.
- T.L. Lee und B. C. C. Cowie, ESRF, für die Einführung und Diskussionen über XSW.
- Prof. M. Sokolowski, Prof. S. Tautz, C. Kumpf, A. Hauschild, F. Pollinger, S. Hansen, I. Kröger, A. Stahl und M. Scheuermann für die NIXSW-Meßzeiten an der ESRF.
- Frau Lukasc für das Polieren der Silberkristalle.
- Dr. Feulner, TU München, für das Orientieren und Schneiden der Metallkristalle.
- Prof. W. Moritz, LMU München, für den Ag(111)-Kristall für die ersten XSW-Messzeiten und für die Hilfe bei der azimuthalen Orientierung mithilfe von LEED-IV.
- M. Voigt, Uni Bonn, und J. Pflaum, Uni Stuttgart, für die Reinigung der verwendeten organischen Materialien. M. Voigt verdanke ich auch viele Anregungen und hilfreiche Diskussionen zum Bau einer eigenen Sublimationsanlage.
- I. Kröger bedanke ich mich für den Bau der Sublimationsanlage während seines freiwilligen Praktikums.
- F. Maier für die Diskussionen und Zeichnungen zu dem zurückziehbaren Organikofen mit einfach wechselbarem Ofenkopf.
- Den Systemadministratoren U. Groh, L. Weinhard, F. Pollinger, F. Erfurt, F. Niederdränk und M. Klein für Ihren Einsatz bei allen kleinen und großen Computerproblemen.
- L. Weinhardt und O. Fuchs für die Hilfe bei allerlei elektronischen Problemen.
- O. Fuchs bei vielen IGOR-Problemen und dem Konvertierungsprogrammen von SPALeED Binaries.

- Meinen Diplomanden M. Scheuermann, S. Hansen und I. Kröger für die gute Zusammenarbeit und manche „Überstunde“, wenn es vor Messzeiten knapp wurde.
- S. Sachs für die Hilfe am AFM und dem optischen Mikroskop.
- Allen Mitgliedern der Experimentellen Physik II für das hilfsbereite Arbeitsumfeld und die freundschaftliche Atmosphäre.
- Den mechanischen und elektronischen Werkstätten für die Anfertigung diverser Kleinteile und die Reparatur von Steuergeräten.
- C. Schumacher und A. Benkert für die Einführung und Unterstützung am XRD der EPIII.
- Meiner Frau Yingwen für die Unterstützung und schönen Stunden während meiner Doktorarbeit.
- Meinen Eltern und meiner Familien für ihre Unterstützung.
- Allen die in irgendeiner Form an dem Gelingen der Arbeit beteiligt waren.

Lebenslauf

Name	Christoph Stadler
27. März 1975	geboren in Mindelheim
September 1982 - Juni 1995	Grundschule und Gymnasium in Mindelheim
Juni 1995	Abitur am Maristenkolleg Mindelheim
Oktober 1995 - Januar 1996	Bundeswehr
Januar 1996 - Oktober 1996	Zivildienst im Altenheim Langerringen
November 1996 - Juli 2002	Studium der Physik an der TU München
August 2001 - Juli 2002	Diplomarbeit am Institut Laue-Langevin, Grenoble Betreuung durch Prof. Böni, TU München: <i>Linienbreiten von Phononen: erste Messungen mit ZETA am ILL, Grenoble</i>
Juli 2002	Diplom in Physik
seit Januar 2003	Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Umbach, Universität Würzburg
seit Oktober 2007	Entwickler für Halogenscheinwerferlampen bei der Osram GmbH in Herbrechtingen
Familienstand	verheiratet, 1 Tochter(1)

Würzburg, 7. Januar 2009

Christoph Stadler