

Adsorption von Phthalocyaninen auf Edelmetalloberflächen

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

vorgelegt von
Ingo Kröger
aus Hamburg

Würzburg 2010

Eingereicht am: 29.10.2010
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Christian Kumpf
2. Gutachter: Prof. Dr. Ralph Claessen
3. Gutachter: Prof. Dr. Moritz Sokolowski
der Dissertation.

1. Prüfer: Priv. Doz. Dr. Christian Kumpf
2. Prüfer: Prof. Dr. Ralph Claessen
3. Prüfer: Prof. Dr. Haye Hinrichsen
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 20.05.2011

Doktorurkunde ausgehändigt am:

„Was wir wissen, ist ein Tropfen;
was wir nicht wissen, ein Ozean“
Isaac Newton

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Einleitung	1
2	Experimentelle und theoretische Grundlagen	5
2.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	5
2.1.1	SPA-LEED	6
2.1.2	Die Bestimmung von Überstrukturen	7
2.2	Photoelektronenspektroskopie	7
2.2.1	Grundlagen der Photoemission	7
2.3	Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern bei normalem Einfall . .	9
2.3.1	Grundlagen der NIXSW Methode	10
2.3.2	Kohärente Position und Fraktion	12
2.3.3	Berücksichtigung Nicht-dipolarer Effekte in der Photoemission .	13
2.3.4	Das NIXSW Experiment	14
2.4	Elektronenenergieverlustspektroskopie	15
2.4.1	Grundlagen der EELS Methode - Dipolstreuung	15
2.4.2	Das HREELS Experiment	17
2.5	Rastertunnelmikroskopie	18
2.6	Phthalocyanine und Probenpräparation	21
2.6.1	Phthalocyanine	21
2.6.2	Probenpräparation	22
3	Die Adsorption von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111)	23
3.1	CuPc auf Ag(111)	24
3.1.1	Die laterale Struktur von CuPc auf Ag(111)	24
3.1.2	Die Adsorptionshöhen von CuPc/Ag(111)	27
3.1.3	Die Valenzbandstruktur von CuPc/Ag(111)	33
3.1.4	HREELS an CuPc/Ag(111)	36
3.1.5	Zusammenfassung	47
3.2	CuPc auf Au(111)	47
3.2.1	Die laterale Struktur von CuPc/Au(111)	47
3.2.2	Die Adsorptionshöhen von CuPc/Au(111)	49
3.2.3	Die Valenzbandstruktur von CuPc/Au(111)	54
3.2.4	Zusammenfassung	55
3.3	CuPc auf Cu(111)	55
3.3.1	Die laterale Struktur von CuPc/Cu(111)	56
3.3.2	Die Adsorptionshöhen von CuPc/Cu(111)	58

3.3.3	Die Valenzbandstruktur von CuPc/Cu(111)	64
3.3.4	Zusammenfassung	66
3.4	Diskussion	66
3.4.1	Paarpotentialrechnungen	67
3.4.2	PTCDA auf Au(111) - Paarpotential und Experiment	73
3.4.3	CuPc auf Au(111) - Paarpotential und Experiment	76
3.4.4	CuPc auf Ag(111) - Paarpotential und Experiment	79
3.4.5	CuPc auf Cu(111) - Paarpotential und Experiment	84
3.4.6	Zusammenfassung	90
3.5	Zusammenfassung	91
4	Die Adsorption von H₂Pc auf Ag(111)	93
4.1	Die laterale Struktur	93
4.2	Die Adsorptionshöhen von H ₂ Pc/Ag(111)	94
4.3	Diskussion	101
4.3.1	Die Adsorptionsgeometrie von H ₂ Pc/Ag(111)	101
4.3.2	Intermolekulare Wechselwirkung	104
4.4	Zusammenfassung	108
5	Die Adsorption von TiOPc auf Ag(111)	109
5.1	Die laterale Struktur von TiOPc/Ag(111)	110
5.2	HREELS Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)	119
5.3	Austrittsarbeiten und Valenzband von TiOPc/Ag(111)	125
5.4	STM Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)	134
5.5	NIXSW Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)	144
5.6	Paarpotentialberechnungen	158
5.7	Zusammenfassung	162
6	Zusammenfassung	165
7	Summary	169
A	Verwendete Abkürzungen	173
B	Einfluss des N1s Untergrundes auf das XSW Signal	175
C	Fitmodell der Reflektivität des NIXSW Experimentes und Instrumenten- funktion	179
	Abbildungsverzeichnis	183
	Tabellenverzeichnis	195
	Literaturverzeichnis	197

1 Motivation und Einleitung

Die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften großer π -konjugierter Moleküle, deren Wechselwirkung untereinander und die Adsorption auf metallischen Oberflächen sind ein Schwerpunktthema in der aktuellen Forschung der Oberflächenphysik. Durch ihre ausserordentliche Vielfältigkeit stellen Moleküle vielversprechende Materialien für optische und elektronische Bauelemente (organische Leuchtdioden, organisches Feldeffekttransistoren, organische Solarzellen) dar und finden bereits in heutigen Bauelementen Anwendung. Der entscheidenden Vorteil dieser „organischen Elektronik“ liegt in geringen Herstellungskosten, der mechanischen Flexibilität der Bauelemente und in der Möglichkeit die Qualität und Leistungsfähigkeit eines Bauelementes durch die passende Wahl der verwendeten Moleküle entscheidend beeinflussen zu können [1]. Der Ladungsträgertransport durch π -konjugierte Moleküle in solchen Bauelementen hängt vom Wellenfunktionsüberlapp der Molekülorbitale und somit maßgeblich von der Morphologie der dünnen Schichten ab [2]. Auch sind die geometrischen, elektronischen und vielleicht auch spintronischen Eigenschaften der Organik-Metallkontakt Grenzfläche von entscheidender Bedeutung, da sie die Injektion von Ladungsträgern in die organische Schicht und das weitere Multilagenwachstum fundamental beeinflussen.

Um den Zusammenhang zwischen Moleküleigenschaften, Morphologie und Grenzfläche im Detail verstehen zu können, werden Modellsysteme untersucht, deren Parameter kontrolliert und reproduzierbar eingestellt werden können. Im Vordergrund stehen Untersuchungen von adsorbierten Molekülen auf kristallinen Edelmetalloberflächen im Bedeckungsbereich von Submonolagen [3, 4]. Die moderate Wechselwirkungsstärke dieser Substrate ermöglicht Molekülen auf der Oberfläche zu diffundieren und hochgeordnete Überstrukturen auszubilden. Die geometrische Anordnung der Moleküle in diesen Überstrukturen resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung, so dass die Analyse dieser Strukturen mit komplementären Methoden der Oberflächenphysik Rückschlüsse auf die Natur dieser Wechselwirkungen zulässt. Die Fragestellungen umfassen die speziellen Auswirkungen von Moleküleigenschaften (Größe, Form, Symmetrie, unterschiedliche funktionalen Gruppen, statischen Multipole) als auch Substrateigenschaften (Reaktivität, Symmetrie, Oberfläche).

Weiterhin stellen diese Untersuchungen die Vergleichsgrundlage für quantenchemische Berechnungen dar. Während die Adsorption von Atomen und kleinen Molekülen bereits theoretisch sehr gut verstanden ist, stellen quantenchemische Berechnungen der Adsorption von großen π -konjugierten Molekülen immer noch eine große Herausforderung dar

[5, 6]. Dies liegt unter anderem an den großen Einheitszellen und die damit verbundenen hohen Teilchenzahlen und an der schwierigen Implementierung von dispersiven (van-der-Waals) Wechselwirkungen in der Dichtefunktionaltheorie. Um solche Berechnungen zu verifizieren sind exakte geometrische Daten, insbesondere Adsorptionshöhen von entscheidender Bedeutung.

Die Molekülgruppe der Phthalocyanine (Pc) [7] stellen ein besonderes Modellsystem dar, da lediglich durch den Einbau unterschiedlicher Metallatome in das Molekül deren Molekülorbitalstruktur (z.B. d-Orbitalbesetzung des Metallatoms), innere Ladungsverteilung (z.B. statische Dipolmomente) und Molekülgeometrie (z.B. planar, nicht-planar) maßgeblich modifiziert werden können. Um den Einfluss dieser Parameter auf die intermolekulare Wechselwirkung und insbesondere auf die Wechselwirkung mit kristallinen Metalloberflächen zu verstehen, wurden in dieser Arbeit Prototypen dieser unterschiedlichen Phthalocyanine untersucht: das planare CuPc, das metallfreie H₂Pc und das nicht-planare TiOPc. Weiterhin weisen die Phthalocyanine eine weitere faszinierende Eigenschaft auf, welche sie grundlegend von anderen Adsorbatsystemen abheben. Im Allgemeinen ist das Submonolagenwachstum organischer Moleküle durch Inselwachstum, d.h. intermolekulare Attraktion geprägt, so dass im gesamten Bedeckungsbereich der Submonolagen die Moleküle nur in *diskreten* Strukturen auftreten (z.B. PTCDA/Ag(111) [4, 8]). Die hier untersuchten Phthalocyanine zeigen auf der Ag(111) Oberfläche ein Wachstum, welches durch intermolekulare Repulsion geprägt ist [9]. Die Repulsion äussert sich in *kontinuierlichen* bedeckungsabhängigen Strukturparametern. Dies macht es sehr einfach, den Hybridisierungscharakter, d.h. den Einfluss der Adsorptionsgeometrie auf die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung im Detail zu untersuchen. Jedoch ist auch die Bestimmung der Ursache dieser intermolekularen Repulsion ein Bestandteil dieser Arbeit.

Durch Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern konnte für CuPc die Abhängigkeit der Adsorptionshöhe von der Adsorptionsgeometrie nachgewiesen werden. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Reaktivität des Substrates zu. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung die intermolekulare Wechselwirkung und somit den Wachstumsmodus modifizieren kann. Während auf der Ag(111) Oberfläche die CuPc Moleküle Repulsion zeigen, führt eine substratinduzierte Symmetriebrechung auf der Cu(111) Oberfläche zu einer dominanten intermolekularen Attraktion (Kettenbildung/Inselwachstum). Die Repulsion wurde letztlich auf die Optimierung des Grenzflächenpotentials unter der Randbedingung einer moderaten Adsorbat-Substrat Wechselwirkung zurückgeführt. Elektronenenergieverlustspektroskopie und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie am System CuPc/Ag(111) konnten einen Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül nachweisen, welcher am zentralen Tetraazaporphyrin Ring und somit maßgeblich an den Stickstoffatomen lokalisiert ist. In den Untersuchungen von H₂Pc/Ag(111) wurde gezeigt, dass die Repulsion nicht durch das Metallatom des Phthalocyanins verursacht wird. Weiterhin führt die Abwesenheit des Metallatoms zu einer stärkeren und lokaleren Bindung des Moleküls zum Substrat. Der Vergleich des Multilagenwachstums von TiOPc und CuPc stellt ein Beispiel für die gezielte Beeinflussung des Schichtenwachstums durch die

Wahl der molekularen Eigenschaften dar. Während für Multilagen des CuPc durch seine planare Form die Wechselwirkung zwischen den Lagen immer gleich ist, folgt aus dem starken Dipolmoment des TiOPc Moleküls ein Bilagenwachstum von unterschiedlich gerichteten Molekülen (TiO-oben, TiO-unten). Dieses Bilagenwachstum konnte methodenübergreifend qualitativ und quantitativ konsistent charakterisiert werden.

Begleitend zu allen untersuchten Adsorbatsystemen wurden Paarpotentialberechnungen durchgeführt, welche, insbesondere für physisorbierte Systeme, die intermolekularen Wechselwirkungen gut beschreiben können und die experimentell gefundenen Strukturen weitestgehend reproduzieren. Auf Grundlage der Gesamtheit dieser Erkenntnisse lassen sich zukünftig Voraussagen über bisher unbekannte Adsorbatsysteme treffen, so dass die gezielte Modifikation der Morphologie dünner organischer Schichten vereinfacht wird.

Die Gliederung der Arbeit unterteilt sich in 6 Kapitel. Nach einer Einführung in die experimentellen Methoden (Kapitel 2) folgen in Kapitel 3 die Untersuchungen von CuPc auf den Edelmetalloberflächen Ag(111), Au(111) und Cu(111). Kapitel 4 behandelt die Adsorption des metallfreien Phthalocyanins auf Ag(111) und Kapitel 5 das Submonolagen- und Multilagenwachstum von TiOPc/Ag(111). Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung (Kapitel 6).

2 Experimentelle und theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der experimentellen Methoden dargelegt, die in den folgenden Kapiteln verwendet wurden, um das Adsorbatsystem der Phthalocyanine auf den Substraten Au(111), Ag(111) und Cu(111) zu untersuchen. Dabei soll weniger ins Detail der zu Grunde liegenden Physik eingegangen werden, da diese sehr gut und ausführlicher in der Literatur beschrieben wird. Vielmehr soll der Schwerpunkt auf der grundlegenden Methodik, der Datenauswertung, deren Fehlerquellen und der Interpretationsmöglichkeiten der Daten gelegt werden.

2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED: Low energy electron diffraction) ist eine Standardmethode der Oberflächenphysik zur Untersuchung von geometrischen Strukturen auf kristallinen Oberflächen. Die Wellenlänge von Elektronen mit einer üblichen Energie zwischen 20 - 500eV beträgt 0.6 - 2.7Å und liegt somit in der Größenordnung atomarer Abstände. Die mittlere freie Weglänge [10] von Elektronen in diesem Energiebereich ist kleiner als 1nm, was dazu führt, dass die Elektronen an einer quasi 2-dimensionalen Struktur gestreut werden. Im reziproken Raum führt dies zu den sogenannten Ewald Stangen, die senkrecht zur Oberfläche stehen. Die Intensitätsverteilung entlang dieser Ewaldstangen wird durch die dynamische Beugungstheorie beschrieben und beinhaltet die Information über die Lage und die Art der Atome in der Einheitszelle und kann mittels LEED-IV gemessen werden [11, 12, 13, 14]. Für die Bestimmung der lateralen Einheitszellenvektoren des Realraumes \vec{a}_i ist lediglich die Position der Ewaldstangen im reziproken Raum \vec{a}_j^* entscheidend, die vollständig mit Hilfe der geometrischen Beugung durch die Gleichung $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$ bestimmt werden können. Das laterale Intensitätsprofil der Ewaldstangen kann durch die kinematische Beugungstheorie beschrieben werden und enthält Informationen über die Morphologie der Oberfläche (Rauheit, Stufen, Inselgrößen,..)[15, 16, 17].

2.1.1 SPA-LEED

In einem LEED Aufbau wird die Probe unter normalem Einfall mit Elektronen beschossen, wobei die rückgestreuten Elektronen durch einen halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm hinter der Elektronenkanone detektiert werden. Die experimentelle Auflösung von lateralen Wellenvektoren $\Delta k/k$ in einem LEED Experiment ist durch seine Winkelauflösung gegeben, also durch den Quotienten aus Apertur des Detektors (LEED: ca. 0.5mm, SPA-LEED: ca. 0.1mm) und Abstand zwischen Kristall und Detektor (LEED: ca. 75mm, SPA-LEED ca. 300mm) [18, 19, 20]. Experimentell wird die Auflösung aus der Halbwertsbreite des Spekularreflexes bestimmt und wurde für einen SPA-LEED Aufbau anhand eines Si(111) Reflexes mit $\Delta k = 0.0004 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen [15].

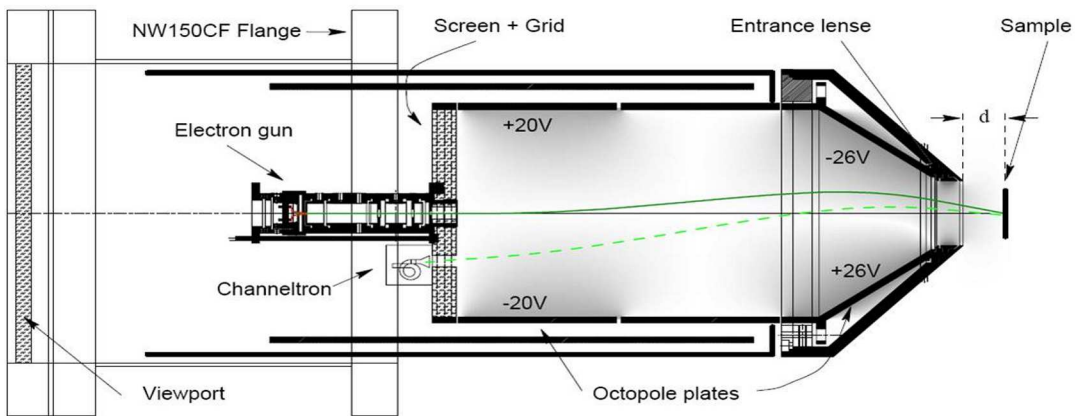


Abbildung 2.1: Querschnitt eines SPA-LEED Aufbaus [15].

Ein SPA-LEED Aufbau ist in Abb. 2.1 dargestellt und verdeutlicht die prinzipielle Funktionsweise. Die Elektronenkanone sowie der Channeltron Detektor sind starr installiert, so dass der Impulsraum mit Hilfe elektrostatischer Oktopolplatten abgerastert werden muss. Der Channeltron Detektor ermöglicht Messungen von Einzelereignissen in einem hohen dynamischen Bereich und die Verwendung von geringen Strömen (nA) des Elektronenstrahls zur Vermeidung von Strahlenschäden. Grosse Auslenkungen des Elektronenstrahls nahe der Oktopolplatten kann zu Nichtlinearitäten des elektrischen Feldes und somit zu einer Verzerrung des gemessenen Impulsraumes führen [21].

Die theoretisch mögliche experimentelle Auflösung des SPA-LEED Aufbaus wird durch die in dieser Arbeit untersuchten Kupfer-, Silber- und Goldoberflächen reduziert. Diese Kristalle weisen eine Mosaizität auf, d.h. eine Zusammensetzung aus Mikrokristalliten, die um eine Vorzugsrichtung leicht verkippt sind. Somit besteht die Kristalloberfläche aus vielen nicht parallelen Oberflächen, was zu einer Verbreiterung der summierten Ewaldstange in k_{\parallel} mit zunehmenden k_{\perp} führt [15, 22]. Die SPA-LEED Messungen wur-

den vornehmlich bei niedrigen Elektronenenergien (23eV) durchgeführt, wo dieser Effekt am geringsten ist. Die Auflösung wurde zu $\Delta k = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt.

2.1.2 Die Bestimmung von Überstrukturen

Die \vec{k}_{\parallel} Achsen der gemessenen Diffraktogramme wurden anhand eines bekannten Diffraktogramms der kommensurablen Überstruktur von NTCDA/Ag(111) geeicht [22, 21, 23]. Die Überstrukturmatrizen für unbekannte Strukturen wurden dann mit dem von Patrick Bayersdorfer entwickelte Programm *Spotplotter* bestimmt [21]. Die Überstrukturmatrizen beschreiben die Vektoren der Überstruktureinheitszelle als Linearkombination der Vektoren der Substrateinheitszelle.

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Die Fehler dieser Methode zur Überstrukturbestimmung beträgt 0.04 für einen Matrixeintrag. Für die Unterscheidung ähnlicher Strukturen wurde ein Fehler von 0.02 für einen Matrixeintrag abgeschätzt. Der Fehler der Einheitszellenparameter folgt dann jeweils aus der Fehlerfortpflanzung.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem von Herz [24] und Hallwachs [25] entdeckten und von Einstein [26] beschriebenen Photoeffekt und ist eine oberflächensensitive Methode, um die elektronischen Niveaus einer Probe zu untersuchen. Demnach werden Elektronen durch Absorption eines Photons aus dem Festkörper herausgelöst und energiewahlweise detektiert (z.B. in einem Halbkugelanalysator). Je nach Photonenanregungsenergie spricht man von UPS („ultraviolet PES“) oder XPS („X-Ray PES“) welche jeweils die Valenzelektronen oder die Rumpfelektronen spektroskopieren.

2.2.1 Grundlagen der Photoemission

Beim Photoemissionsprozess geht das elektronische System durch die Anregung eines Elektrons durch ein Photon der Energie $h\nu$ vom Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ mit der Energie $E_i(N)$ in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$ mit der Energie $E_f(N)$ über (N: Anzahl der Elektronen). Die Übergangswahrscheinlichkeit W lässt sich nach zeitabhängiger Störungsrechnung erster Ordnung näherungsweise durch Fermis Goldener Regel beschreiben:

$$W \propto \left| \langle \Psi_f | \hat{H}_S | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f(N) - E_i(N) - h\nu) \quad (2.2)$$

Der Störungsoperator \hat{H}_S , der die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld des Photons beschreibt, wird unter Berücksichtigung der Coulomb Eichung ($\text{div} \vec{A} = 0$) durch

$$\hat{H}_S = -\frac{e}{2m_0} (\hat{p}\hat{A} + \hat{A}\hat{p}) = -\frac{e}{m_0} \hat{A}\hat{p} = -\frac{e}{m_0} \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \hat{p} \quad (2.3)$$

beschrieben. \vec{A}_0 beschreibt dabei die Polarisation des elektromagnetischen Feldes und $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ den Impulsoperator. Bei kleinen Photonenergien ($\vec{k}\vec{r} \ll 1$) wird die Exponentialfunktion in der Dipolnäherung durch das erste Glied der Reihenentwicklung ($e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1$) vereinfacht und somit unabhängig von der Ausbreitungsrichtung des Photons.

Unter der Annahme dass sich die Gesamtwellenfunktionen Ψ als Produkt der Wellenfunktion des Photoelektrons $\phi_{E_{Kin}}$ und der Wellenfunktion des restlichen Elektronensystem $\Phi(N-1)$ separieren lassen und dass der Störoperator nur auf die Wellenfunktion des Photoelektrons wirkt, kann man Gl. (2.2) umschreiben zu:

$$W \propto \left| \langle \phi_{E_{Kin},f} | \hat{H}_S | \phi_{k,i} \rangle \right|^2 |\langle \Phi_f(N-1) | \Phi_i(N-1) \rangle|^2 \delta(E_{Kin} + E_f(N-1) - E_i(N) - h\nu) \quad (2.4)$$

Aus der δ -Funktion dieser Gleichung lässt sich die Energieerhaltung des Photoemissionprozesses ableiten. Unter der Annahme, dass $E_i(N) = E_i(N-1) + E_{i,k}$ und $E_f(N-1) = E_i(N-1)$ folgt für die kinetische Energie eines ausgelösten Photoelektrons:

$$E_{Kin} \approx h\nu + E_{i,k} = h\nu - E_{B,K} \quad (2.5)$$

$E_{B,K}$ wird als Koopmans Bindungsenergie bezeichnet und entspricht der negativen Orbitalenergie des Photoelektrons. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Austrittsarbeit W des Photoelektrons folgt:

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bin} - W \quad (2.6)$$

In einem Photoemissionsexperiment kann somit bei bekannter Photonenergie von der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen direkt auf seine Bindungsenergie geschlossen werden. Jedoch zeigt sich, dass diese Bindungsenergie durchaus von weiteren Effekten beeinflusst werden kann. Diese werden grundsätzlich in Anfangszustandseffekte und Endzustandseffekte unterteilt.

Bei einem Endzustandseffekt ist die Näherung $|\Phi_i(N-1)\rangle = |\Phi_f(N-1)\rangle$ und somit auch $E_f(N-1) = E_i(N-1)$ nicht mehr gültig, da das umgebende Elektronensystem $|\Phi_f(N-1)\rangle$ auf das erzeugte Photoloch reagiert. Dieser Effekt führt unter anderem bei organischen Molekülen auf Metalloberflächen zu einer Abhängigkeit der gemessenen molekularen Valenzzustände von der Stärke der Abschirmung des Photolochs durch eine Metalloberfläche. Da diese für die 2. und 3. Adsorbatlage abnimmt, verschieben die entsprechenden Photoemissionspeaks zu höheren Bindungsenergien. Anfangszustandseffekte spiegeln die chemische Umgebung des spektroskopierten Zustandes wieder, z.B. einen Grad der Hybridisierung mit anderen Zuständen. Ein Beispiel wäre die unterschiedliche Bindungsenergie von molekularen Valenzzuständen auf einer schwach wechselwirkenden Gold Oberfläche im Vergleich zu einer stark wechselwirkenden Kupferoberfläche, wobei auch hier Endzustandseffekte durch das Photoloch zusätzlich eine Rolle spielen.

In dieser Arbeit wurde XPS zum einen als Detektionskanal für die NIXSW Methode (siehe Kap. 2.3) verwendet und zum anderen zur Bestimmung der Bedeckung von Molekülschichten. In beiden Fällen ist der Untergrundabzug entscheidend, da dieser auf inelastisch gestreute Photoelektronen des Substrates zurückgeht. Im Allgemeinen wird ein linearer Untergrund oder ein Shirley Untergrund [27] verwendet. Bei UPS Messungen wurde der Untergrund nahe der Fermikante mit einer Exponentialfunktion gefittet. Die Fermienergie als Nullpunkt der Bindungsenergie wurde mit einer Näherung nach Ref. [28] durch einen Fit mit einer erf-Funktion bestimmt.

Bei der Spektroskopie molekularer Valenzzustände kommt der $k_{||}$ -Impulserhaltung eine besondere Bedeutung zu. Die gemessene Intensitätsverteilung im k -Raum (meßbar mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie: ARPES) entspricht der Fouriertransformierten der Zustandsdichte des Molekülorbitals [29, 30] und besitzt für die Valenzzustände im Fall von PTCDA oder CuPc ein Maximum bei endlichen $k_{||}$ -Werten. Daher wurde in den folgenden UPS Experimenten unter einem Winkel von 45-50° gemessen.

2.3 Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern bei normalem Einfall

Die Methode der stehender Röntgenwellenfelder (NIXSW: Normal Incidence X-ray Standing Wave) ist eine erfolgreich angewandte Methode, um elementspezifisch Adsorbationshöhen mit hoher Präzision ($\Delta z = 0.04\text{\AA}$) zu messen, um daraus sowohl auf die innermolekulare Geometrie als auch auf die Stärke der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung zu schliessen [9, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]. Als Maß der Wechselwirkung wird oft die Summe der van-der-Waals Radien der beteiligten atomaren Spezies herangezogen (siehe Tab. 2.1). Ist der Bindungsabstand etwa gleich der Summe

der van-der-Waals Radii, so ist die van-der-Waals Wechselwirkung die bindungsbestimmende Kraft und man spricht von Physisorption. Ist der Bindungsabstand deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien, so kommt es zu einem signifikanten Überlapp von Wellenfunktionen des Adsorbats mit dem Substrat, was auf einen zusätzlichen chemischen Charakter (Austauschwechselwirkung) der Bindung hindeutet und als Chemisorption bezeichnet wird. Die Chemisorption geht einher mit einem Ladungsaustausch/transfer und der (Teil)-Besetzung eines LUMO's (F-LUMO) und kann spektroskopisch in UPS Messungen nachgewiesen werden. Eine Zusammenstellung der van-der-Waals Radien und Kovalenzradien für diese Arbeit relevanter Elemente ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Element	r_{vdW} [Å]	r_{kov} [Å]
H	1.20	0.37
C	1.77	0.77
N	1.55	0.75
O	1.50	0.73
Ti	1.40 ¹	1.36
Cu	1.40	1.38
Ag	1.72	1.53
Au	1.66	1.44

Tabelle 2.1: Van-der-Waals Radien r_{vdW} und Kovalenzradien r_{kov} für diese Arbeit relevante Elemente nach [41, 42].

2.3.1 Grundlagen der NIXSW Methode

Das stehende Wellenfeld [43, 44, 19] entsteht durch die kohärente Superposition einer einfallenden \vec{E}_0 und einer Bragg-reflektierten Röntgenwelle \vec{E}_H . Die Intensität ist gegeben durch:

$$I = \left| E_0 e^{-2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}} + E_H e^{-2\pi i \vec{k}_H \vec{r}} \right|^2 = I_0 \left| 1 + E_H/E_0 e^{-2\pi i \vec{H} \vec{r}} \right|^2 \quad (2.7)$$

Die Amplitude der Bragg-reflektierten Welle wird durch die dynamische Beugungstheorie beschrieben [43] und hängt für zentrosymmetrische ($F_H = F_{\bar{H}}$) Kristalle neben der Photonenenergie E stark von den komplexen Streufaktoren des Kristalls F_H und F_0 ab.

$$E_H/E_0 = -\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \quad (2.8)$$

¹Atomradius

$$\eta = \frac{-2(\Delta E/E_B) \sin^2 \theta_B + \Gamma F_0}{|P| \Gamma F_H} \quad (2.9)$$

$$\Gamma = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right) \frac{\lambda^2}{\pi V_{UC}} \quad (2.10)$$

Dabei ist ΔE die Energiedifferenz zur Bragg Energie E_B , θ_B der Braggwinkel des Reflexes $H=(hkl)$ bei der Wellenlänge λ , P ein Polarisationsfaktor (für NIXSW $P=1$ für σ -Polarisation) und V_{UC} das Volumen der Einheitszelle. Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass die Reflektivität $|E_H/E_0|^2$ und somit der Beugungsreflex eine endliche Energiebreite aufweist und dass die Reflektivität nicht um die kinematische Bragg Energie zentriert ist (siehe Abb. 2.2). Die Form der Reflektivität hängt stark von den Atomformfaktoren f_0 und f_H ab, insbesondere von deren Imaginärteil, welcher die Absorption beschreibt (siehe Abb. 2.2). Die verwendeten Atomformfaktoren wurden numerisch aus Ref. [45, 46] bestimmt.

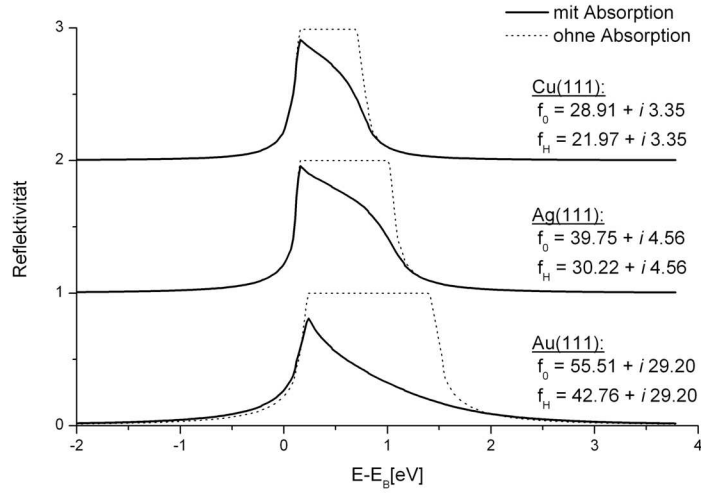


Abbildung 2.2: Theoretische Reflektivitäten für den [111]-Reflex von Au, Ag und Cu unter normalem Einfall.

Zudem zeigt sich, dass sich im Bereich der Reflektivität die Phase zwischen E_H und E_0 und somit die Phase des stehenden Wellenfeldes verändert. Für einen nicht absorbierenden Kristall ist η real und es folgt aus (2.8) sofort eine Phasenverschiebung von $\phi = \pi$ nach $\phi = 0$. Eine detaillierte Diskussion der Form der Reflektivität und der Phase kann in Ref. [19] gefunden werden.

$$\eta = 1 \Rightarrow E_H/E_0 = \sqrt{R}e^{i\Phi} = -1 \Rightarrow \phi = \pi \quad (2.11)$$

$$\eta = -1 \Rightarrow E_H/E_0 = \sqrt{Re}^{i\Phi} = 1 \Rightarrow \phi = 0 \quad (2.12)$$

Mit Berücksichtigung der komplexen Amplituden folgt aus (2.7) nun für das auf I_0 normierte stehende Wellenfeld folgende Gleichung:

$$I(\Delta E, z) = 1 + R(\Delta E) + 2\sqrt{R(\Delta E)} \cos(\Phi(\Delta E) - 2\pi z/d_H) \quad (2.13)$$

Die Absorption $Y(\Delta E, z)$ eines Atoms in dem Wellenfeld ist proportional zu dieser Intensität $I(\Delta E, z)$ und kann mittels Sekundärsignalen (Fluoreszenz, Augerelektronen, Photoelektronen) gemessen werden. Somit lässt sich bei bekannter Reflektivität und Phase die Adsorptionshöhe z eines Atoms relativ zum Gitterabstand d_H mit hoher Genauigkeit bestimmen.

2.3.2 Kohärente Position und Fraktion

In einem realen Experiment liegt meist eine relative Häufigkeit (Verteilung) der Adsorptionshöhen einer bestimmten Spezies vor (unterschiedliche Adsorptionsplätze, Schwingungen, Defekte, Unordnung,...), so dass die Einführung der Parameter *kohärente Fraktion* F^H und *kohärente Position* P^H nötig wird. Kohärente Position und kohärente Fraktion können als Amplitude und Phase der H-Fourier Komponente der räumlichen Verteilung des Adsorbats aufgefasst werden, wo jedes Adsorbatom m eine Fraktion $F_m^H = 1$ und Position P_m^H hat.

$$F^H \exp(i2\pi P^H) = \sum_{m=1}^N \frac{F_m^H}{N} \exp(i2\pi P_m^H) \quad (2.14)$$

Die resultierende kohärente Fraktion ist kleiner als eins und beschreibt qualitativ die Schärfe der Verteilung der verschiedenen Adsorptionshöhen, während die kohärente Position die mittlere Adsorptionshöhe relativ zum Gitterabstand d_H darstellt. Im NIXSW Experiment gehen diese Parameter direkt aus dem Fit des Absorptionssignals hervor.

$$Y(\Delta E, z) = 1 + R(\Delta E) + 2\sqrt{R(\Delta E)}F^H \cos(\Phi(\Delta E) - 2\pi P^H) \quad (2.15)$$

Somit lassen sich NIXSW Daten nach Gl. (2.14) auch sehr anschaulich als Vektoren mit Länge F^H und Winkel $2\pi P^H$ in einem Polardiagramm, dem sogenannten Argand Diagramm darstellen. Die Koexistenz mehrerer prominenter Adsorptionshöhen, insbesondere z.B. durch prinzipiell unterschiedliche Adsorptionsplätze, resultiert dann in einer Vektoraddition im Argand Diagramm [19, 31].

2.3.3 Berücksichtigung Nicht-dipolarer Effekte in der Photoemission

In den NIXSW Experimenten dieser Arbeit wurden Photoelektronen als Sekundärsignal verwendet. In der Photoemission (siehe Kap. 2.2) ist der differenzielle Wirkungsquerschnitt proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelementes M_{fi} . Bei der Photoemission im stehenden Wellenfeld ist die Absorption Y dann eine Superposition aus dem Matrixelement der einlaufenden Welle $M_{fi}(\vec{s}_0)$ und der Bragg reflektierten Welle $M_{fi}(\vec{s}_H)$, wobei $\vec{s}_i = \vec{k}_i / |\vec{k}_i|$ die Richtung des Wellenvektors ist.

$$Y \propto |M_{fi}(\vec{s}_0)|^2 + R|M_{fi}(\vec{s}_H)|^2 + 2\sqrt{R}F^H Re \left\{ M_{fi}^*(\vec{s}_0)M_{fi}(\vec{s}_H)e^{\Phi - 2\pi P^H} \right\} \quad (2.16)$$

In der Dipolnäherung wird die Exponentialfunktion im Matrixelement ($e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}\vec{r} + O\left(i\vec{k}\vec{r}\right)^2$) durch 1 genähert, wodurch die einzelnen Matrixelemente in (2.16) nicht mehr richtungsabhängig sind, so dass die Gleichung sich zu (2.15) vereinfacht. Bei hohen Photonenenergien wenn die Wellenlänge in der Größenordnung der Ausdehnung der Atomorbitale liegt, ist die Dipolnäherung nicht mehr gültig, so dass die nächste Ordnung in der Taylorreihenentwicklung der Exponentialfunktion berücksichtigt werden muss ($e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}\vec{r}$). Daraus folgt, dass das Matrixelement sich dann aus einem richtungsunabhängigen Dipolmatrixelement und einem richtungsabhängigen Quadrupolmatrixelement zusammensetzt (der magnetische Dipolübergang wird für den Photoemissionsprozess vernachlässigt).

$$M_{fi}(\vec{s}_i) = M_{fi}^D + M_{fi}^Q(\vec{s}_i) \quad (2.17)$$

Unter der Berücksichtigung dieser Asymmetrie der Photoelektronenausbeute konnten Lee und Vartanyants et al. [47, 48] die Intensität der Photoelektronen im Röntgenwellenfeld allgemein neu parametrisieren.

$$Y(E) = 1 + \frac{1+Q}{1-Q}R(E) + 2\sqrt{R(E)} \cdot F^H \cdot \frac{\sqrt{1+Q^2 \tan^2 \Delta}}{1-Q} \cos(\Phi(E) + \Psi - 2\pi P^H) \quad (2.18)$$

Der Q-Parameter beschreibt die Asymmetrie des Wirkungsquerschnittes der vorwärts und rückwärts laufenden Röntgenwelle für einem bestimmten Detektionswinkel θ (hier $\theta = 45^\circ$). Der Q-Parameter kann durch NIXSW Messungen von inkohärenten Schichten (d.h. ungeordnete Multilagenn für die $F^H = 0$ gilt) experimentell bestimmt werden (siehe Tab. 2.2). Q-Parameter können nach [47, 19, 49, 50] auch theoretisch berechnet werden,

weichen aber teilweise stark von den experimentell gemessenen Werten ab. Ein fehlerbehafteter Q-Parameter beeinflusst vornehmlich die Bestimmung der kohärenten Fraktion, weniger die Bestimmung der kohärenten Position.

Der Δ -Parameter beschreibt die Differenz der Streuphasen der p- und d-Welle des emittierten Elektrons und lässt sich theoretisch nur für den s Grundzustand berechnen. Ein fehlerbehafteter Δ -Parameter beeinflusst vornehmlich die Bestimmung der kohärenten Position. Lee et al. [47] zeigen, dass der Δ Parameter für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nur sehr schwach von der Photonenenergie abhängt, so dass für diese Spezies auf der Au(111), Ag(111) und Cu(111) die gleichen Δ Parameter aus der Literatur [31, 32] verwendet werden können. Die Δ Parameter des p-Grundzustandes der Metallatome sind nicht zugänglich und wurden in erster Näherung analog zum Kohlenstoff gewählt. Der aus dieser Näherung resultierende systematische Fehler wird in den folgenden Kapiteln der NIXSW Messungen jeweils ausführlich diskutiert.

Der dritte Parameter Ψ ist kein unabhängiger Parameter, sondern berechnet sich aus Q und Δ : $\Psi = \tan^{-1}(Q \tan \Delta)$.

	E_{Photon}	Linie	Q	Δ
Ag(111)	2635eV	C1s	0.24(2) [31]	-0.21 [31]
		N1s	0.22(2) [31]	-0.26 [31]
		Cu2p _{3/2}	0.17(2)	-0.21
		O1s	0.27(2) [32]	-0.30 [32]
		Ti2p _{3/2}	0.26(2)	-0.21
Au(111)	2640eV	C1s	0.24(2)	-0.21
		N1s	0.22(2)	-0.26
		Cu2p _{3/2}	0.17(2)	-0.21
Cu(111)	2979eV	C1s	0.24(2)	-0.21
		N1s	0.24(2)	-0.26

Tabelle 2.2: Nicht-dipolare Parameter der untersuchten Spezies. Die Q Parameter wurde experimentell anhand NIXSW Messungen an inkohärenten Schichten (Multilag) bestimmt.

2.3.4 Das NIXSW Experiment

Die NIXSW Experimente wurden an dem Strahlrohr ID32 am ESRF/Grenoble durchgeführt. Die dortige UHV-Kammer verfügt über einen Halbkugelelektronenanalysator (r=100mm, Detektionswinkel $\theta=45^\circ$ zum einfallenden Strahl), einer LEED Optik, und einer Sputtergun sowie Verdampfer zur Probenpräparation. Für eine NIXSW Messung wurde die Reflektivität des [111]-Reflex unter normalen Einfall in 40 bzw 60 Punkten

in einem Bereich von 6 bzw 9eV gemessen. An jedem Punkt wurde ein XPS Spektrum einer Adsorbatspezies aufgenommen. Die Photoelektronenausbeute $Y(E)$ wurde dann nach Untergrundabzug aus der normierten integralen Intensität des XPS-Spektrums bestimmt. Die Reflektivität $R(E)$, die Phase $\Phi(E)$ und die experimentell bedingte Energieverbreiterung wurden durch einen Fitalgorithmus aus der Reflektivitätsmessung (nach Gl. (2.8)) bestimmt. Die Bestimmung der kohärenten Position und Fraktion folgt dann aus einem Fit der Photoelektronenausbeute mittels Gl. (2.18).

2.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy: HREELS) wurde in dieser Arbeit verwendet, um Schwingungsspektren von Phthalocyanin Submonolagen und Multilagen zu untersuchen. Da die Schwingungsfrequenzen stark von der inneren Ladungsverteilung eines Moleküls und ihrer Symmetrie abhängen, können diese Schwingungsspektren grundsätzliche Informationen über adsorptionsbedingte Ladungsumverteilung und Symmetrieeigenschaften liefern.

2.4.1 Grundlagen der EELS Methode - Dipolstreuung

Die HREELS Methode basiert auf der Streuung niederenergetischer Elektronen an einer dielektrischen Oberfläche. Der Streuquerschnitt wurde von Evans und Mills et al. [51, 52, 53] durch Lösen der folgenden Schrödinger Gleichung ($\hbar = 1$) quantenmechanisch beschrieben.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m_e} + V_0(\vec{x}) - \Delta_{\vec{Q}_{\parallel}}(z)e^{iQ_{\parallel}x_{\parallel}}e^{i\omega_s t} + c.c \right] \Psi(\vec{x}, t) = i\frac{\delta\Psi(\vec{x}, t)}{\delta t} \quad (2.19)$$

Dabei stellt $\Psi(\vec{x}, t)$ die Wellenfunktion des Elektrons, $V_0(\vec{x})$ das komplexe Potential des Elektrons im Kristall und $\Delta_{\vec{Q}_{\parallel}}(z)e^{iQ_{\parallel}x_{\parallel}}e^{i\omega_s t} + c.c$ das Elektron im zeitabhängigen elektrostatischen Potential eines Dipols an der Oberfläche des Kristalls dar. Der Imaginärteil von $V_0(\vec{x})$ beschreibt die Adsorption des Elektrons im Kristall. Zudem hängt $V_0(\vec{x})$ näherungsweise nur von der z-Koordinate senkrecht zur Oberfläche ab und nimmt ausserhalb des Kristalls den Wert 0 an. Der Dipol an der Oberfläche kann z.B. durch optische Phononen oder infrarot aktive Molekülschwingungen erzeugt werden. Nach Lösen der Schrödingergleichung konnten Evans und Mills den folgenden Ausdruck für die Fouriertransformierte der Wellenfunktion herleiten [51]:

$$\Psi(k_{\parallel}\omega; z) = -i(2\pi)^3 \frac{m_e}{k_z^S} \cdot e^{ik_z^S z} \cdot \Delta(Q_{\parallel}) \times \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel 0} - \vec{Q}_{\parallel}) \times \delta(\omega - \omega_S - E^0) \\ \times \left[\frac{1}{Q_{\parallel} + ik_z^S + ik_{0z}} + \frac{R_S}{Q_{\parallel} - ik_z^S + ik_{0z}} + \frac{R_I}{Q_{\parallel} + ik_z^S - ik_{0z}} + \frac{R_I R_S}{Q_{\parallel} - ik_z^S - ik_{0z}} \right] \quad (2.20)$$

k_{0z} und k_z^S sind die z-Komponente und $\vec{k}_{\parallel 0}$ und \vec{k}_{\parallel} die laterale Komponente des Wellenvektors des einfallenden und des gestreuten Elektrons. R_I und R_S sind die Reflexionskoeffizienten des Elektrons vor und nach dem Energieverlust. \vec{Q}_{\parallel} und ω_S stellen den Wellenvektor und die Energie des optischen Phonons (Dipolpotential) dar, an dem das Elektron gestreut wird. Daher beschreiben die beiden Deltafunktionen die Impuls- und Energieerhaltung des Streuprozesses. $\Delta(Q_{\parallel}) = \Delta_{\vec{Q}_{\parallel}}(z)e^{Q_{\parallel}z}$ bestimmt den ortsunabhängigen Teil des Dipolpotentials und kann für einen nichtionischen oder kovalenten Kristall durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta(Q_{\parallel}) = \frac{4\pi n_0 e \epsilon}{1 + \epsilon} \left(\vec{P}_{\perp} - \frac{i}{\epsilon} \cdot \widehat{Q}_{\parallel} \cdot \vec{P}_{\parallel} \right) \quad (2.21)$$

n_0 steht hier für die Einheitszellen pro cm^2 und ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Kristalls. \vec{P}_{\perp} und \vec{P}_{\parallel} sind das Dipolmoment senkrecht und parallel zur Oberfläche. \widehat{Q}_{\parallel} ist der Einheitsvektor in Richtung der von \vec{Q}_{\parallel} .

Anhand Gleichung 2.20 und 2.21 lassen sich die prinzipiellen Eigenschaften eines EELS Streuexperimentes ablesen. Zum einen ist der Beitrag des lateralen Dipolmomentes zu $\Delta(Q_{\parallel})$ und somit auch zu $\Psi(k_{\parallel}\omega; z)$ um ϵ^{-1} kleiner als der Beitrag des senkrechten Dipolmomentes. Die Ursache liegt in der Spiegelladung des Dipols im Dielektrikum. Dies ist die Grundlage für die *Oberflächenauswahlregel* nach der „in-plane“-Moden von flach adsorbierten Molekülen auf Metallsubstraten (hohes ϵ) im Vergleich zu „out-of-plane“ Moden im EELS Experiment deutlich verringerte Intensität zeigen oder gar nicht beobachtet werden können. In Multilagengestrukturen hingegen sind diese messbar, da die Metalloberfläche dann hinreichend weit entfernt ist und der Spiegelladungseffekt vernachlässigbar wird. Auch bei nicht parallel zur Oberfläche adsorbierten Molekülen ist das der Fall, da das in-plane Dipolmoment des Moleküls dann einen out-of-plane Anteil relativ zur Metalloberfläche aufweist.

Zum Anderen beschreiben die vier Terme in Gl. 2.20 vier unterschiedliche Streumechanismen, die in Abb. 2.3 dargestellt sind. Term 2 beschreibt einen Prozess in dem das Elektron zunächst an der Oberfläche reflektiert wird (R_I) und dann an dem Dipolpotential gestreut wird (Reflexion-Streuung). Term 3 beschreibt einen Streuung-Reflexion Prozess, Term 1 einen einfachen Streuprozess und Term 4 einen Reflexion-Streuung-Reflexion Prozess. Durch die geringen Elektronenenergien folgt $k_{0z}, k_z \gg Q_{\parallel}$, so dass Term 1 und 4 im Vergleich zu Term 2 und 3 vernachlässigbar klein werden. Zusätzlich

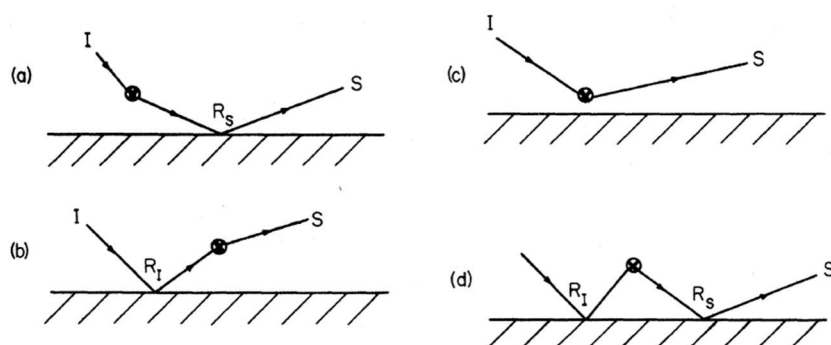


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der vier Streumechanismen aus Gl. 2.20: (a) Term 2: Streuung-Reflexion; (b) Term 3: Reflexion-Streuung; (c) Term 1: Einfachstreuung; (d) Term 4: Reflexion-Streuung-Reflexion (aus Ref. [51])

zeigt sich, dass Term 2 und 3 sehr groß werden, falls $k_{0z} \approx k_z$. Dies hat zur Folge, dass der Streuquerschnitt der Dipolstreuung in spekulärer Geometrie ein scharfes Maximum zeigt. Berechnet man explizit den Streuquerschnitt in spekulärer Geometrie (siehe Ref. [53]), so zeigt sich zusätzlich dass der der Streuquerschnitt mit zunehmenden $Q_{||}$ stark abnimmt.

Man kann also zusammenfassen, dass man bei HREELS Experimenten in spekulärer Geometrie vornehmlich Dipolstreuung misst, die einer Oberflächenauswahlregel unterliegt. Die gemessenen Energieverluste von auf Metalloberflächen adsorbierten Molekülen entsprechen dann Schwingungen, die ein Dipolmoment mit endlicher Komponente senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Der Vergleich mit theoretisch berechneten Vibrationsspektren lässt dann Rückschlüsse auf die Adsorptionsgeometrie und die innere Ladungsverteilung des Moleküls zu. Das Auftreten von Moden, die durch Auswahlregeln verboten wären, lässt ebenfalls Rückschlüsse auf Ladungsumverteilung, Ladungsaustausch mit dem Substrat und Symmetriebrechung zu.

2.4.2 Das HREELS Experiment

Die HREELS Messungen wurden an einem Delta 0.5 Spektrometer durchgeführt. Dieses Spektrometer verfügt über einen Vormonochromator und Monochromator vor der Streukammer und einen Analysator und Channeltron Detektor hinter der Streukammer (siehe Abb. 2.4). Um die Streuung in einem feldfreien Raum zu gewährleisten, wurde die Streukammer und die Probe auf das gleiche Potential äquivalent zur Elektronenenergie gelegt.

Die Auflösung dieses Aufbaus wurde mit 0.5meV (FWHM des Peaks der elastisch gestreuten Elektronen) angegeben. Im Experiment wurde in der spekulärer Geometrie

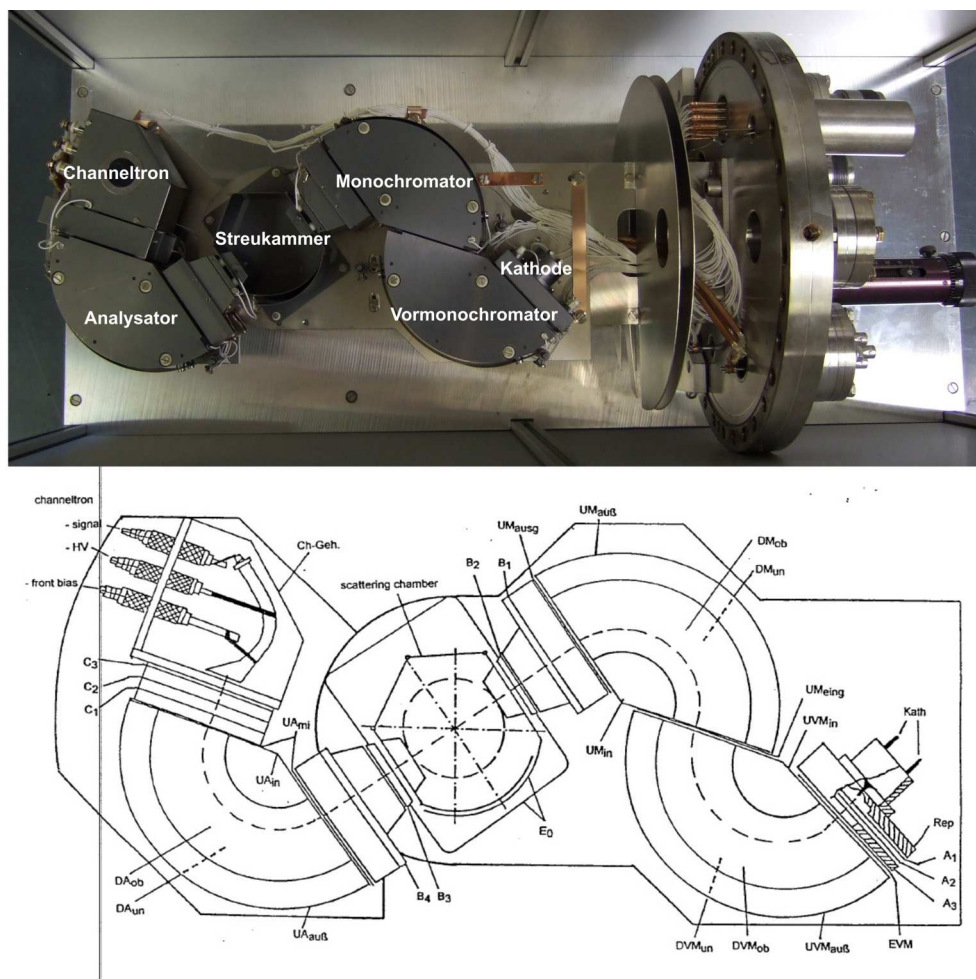


Abbildung 2.4: Aufbau des hochauflösenden Elektronenverlustspektrometers „Delta 0.5“.

(einfallender und ausfallender Strahl 60° zur Kristallnormalen) mit dem Ag(111) Kristall bei einer Elektronenenergie von 2.3eV im Mittel jedoch nur eine Halbwertsbreite von 2.5meV erreicht.

Um die gemessenen Moden zu identifizieren, wurden Vibrationsspektren von dicken ungeordneten Schichten ($\approx 30\text{ML}$) gemessen, da in diesen die Oberflächenauswahlregel vernachlässigbar wird und auch „in-plane“ Moden beobachtet werden können. Zusätzlich sollte die innere Ladungsverteilung eines Moleküls im Molekülkristall der Ladungsverteilung des Moleküls in der Gas-Phase-Rechnung sehr ähnlich sein.

2.5 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscope: STM) wurde 1982 bzw. 1987 von Binnig und Rohrer erfunden und besitzt die folgende prinzipielle Funkti-

onsweise [54]. Grundlage für das Rastern einer Oberfläche ist ein Piezoantrieb, der laterale und vertikale Verschiebungen einer montierten STM-Spitze auf atomarer Skala ermöglicht. Die STM-Spitze wird durch Ätzen eines Drahtes (z.B. Wolfram) hergestellt und besitzt an ihrem Ende idealerweise nur ein Atom. Mittels des z-Antriebes wird die STM-Spitze und Probenoberfläche in einen Abstand von wenigen Ångström gebracht, so dass die Elektronenwellenfunktionen von Spitze und Oberfläche überlappen. Legt man nun eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze an, so erzeugt man einen Tunnelstrom, der exponentiell vom Abstand d zwischen Spitze und Probe abhängt und somit sehr lokal (atomar) das Höhenprofil der Oberfläche abbilden kann. Dieser Tunnelstrom liegt in der Größenordnung von 10^{-10} A und ist somit meßbar. In einem sog. constant-current Modus des STM wird durch eine Feedbackschleife der Spitzenabstand d durch den z-Piezo dermaßen geregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Der somit gemessene Abstand d in Abhängigkeit der lateralen Position der Spitze ergibt den gemessenen Tunnelkontrast.

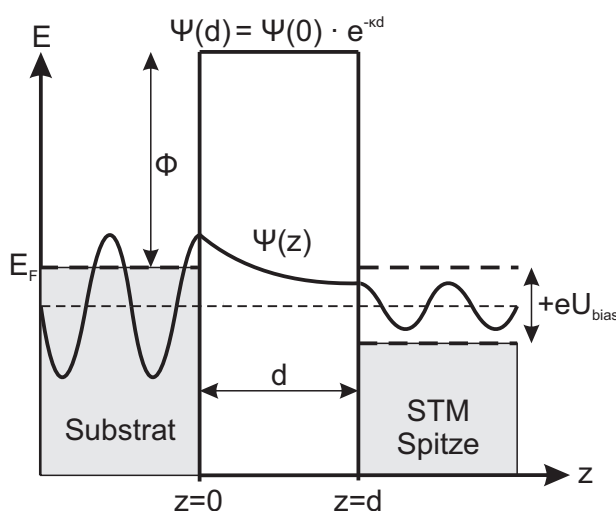


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Tunneleffektes an einem Metall-Vakuum-Metall Übergang. Die Wellenfunktion des getunnelten Elektrons fällt im Vakuum exponentiell mit dem Abstand d zwischen STM-Spitze und Substrat ab. Der Dämpfungskoeffizient κ hängt maßgeblich von der Höhe der Potentialbarriere, d.h. der Austrittsarbeit Φ ab.

Der Tunneleffekt an einer Metall-Vakuum-Metall Verbindung ist schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Die Höhe der Potentialbarriere wird hier durch die Austrittsarbeit Φ vorgegeben, d.h. die minimale Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Metall ins Vakuum zu bringen. Die Breite d der Potentialbarriere entspricht dem Abstand zwischen Spitze und Substrat. Wird nun eine Potentialdifferenz $e \cdot U_{\text{bias}}$ angelegt, so kann ein Substratzustand unterhalb der Fermienergie in die STM-Spitze tunneln, wobei die Amplitude des Zustandes in der Barriere exponentiell abfällt. Der Tunnelstrom I_{Tunnel} ist dann proportional zu der Wahrscheinlichkeit w , dass das Elektron des n -ten Substratzustandes $\Psi_n(0)$ sich nun an der STM-Spitze befin-

det.

$$\Psi(d) = \Psi(0) \cdot e^{-\kappa \cdot d} \Rightarrow w \propto |\Psi_n(0)|^2 \cdot e^{-2\kappa \cdot d} \quad (2.22)$$

$$\Rightarrow I_{Tunnel} \propto \sum_{E_F - eU_{bias}}^{E_F} |\Psi_n(0)|^2 \cdot e^{-2\kappa \cdot d} \quad (2.23)$$

Unter der Annahme, dass Spitze und Oberfläche eine ähnliche Austrittsarbeit haben und die Potentialdifferenz deutlich kleiner als die Austrittsarbeit ist, folgt für den Dämpfungskoeffizient:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar} = 5,1\sqrt{\Phi(eV)}nm^{-1} \quad (2.24)$$

Die Größenordnung dieses Dämpfungskoeffizienten demonstriert, dass nur das Atom der Spitze, welches sich am dichtesten am Substrat befindet signifikant zum Tunnelstrom beiträgt. Daraus resultiert die atomare Auflösung der Methode.

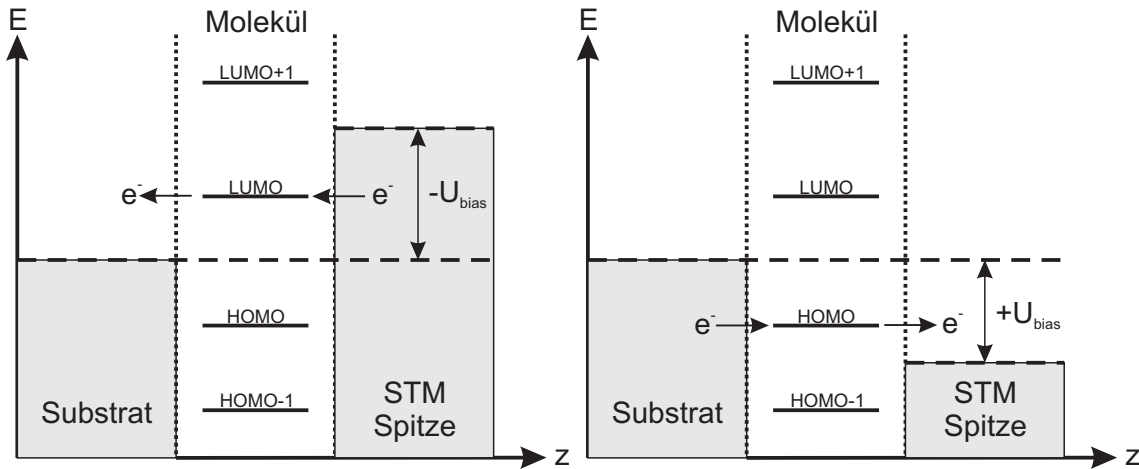


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Effektes der Spitzenspannung auf den Tunnelstrom durch ein Molekül. Je nach Polarität fließt der Tunnelstrom durch besetzte oder unbesetzte Zustände des Moleküls und bildet somit jeweils deren lokale Zustandsdichte (LDOS) ab.

Im Falle von STM Untersuchungen von organischen Adsorbatsystemen befinden sich Moleküle zwischen STM Spitze und Substrat. Moleküle weisen im Allgemeinen diskrete Molekülzustände auf deren relative energetische Lage zur Fermienergie den Tunnelprozess maßgeblich beeinflussen. Abb. 2.6 zeigt schematisch das Zustandekommen des Tunnelkontrastes von organischen Molekülen. Elektronen tunneln nur durch die Molekülorbitale, die energetisch zwischen angelegter Spitzenspannung und Fermienergie

liegen. Entsprechend stellt der Tunnelkontrast die räumliche Verteilung der lokalen Zustandsdichte (LDOS: local density of states) dar und somit i.A. *nicht* die geometrische Struktur des Moleküls. Im Gegenzug lässt sich somit die räumliche Molekülorbitalstruktur von besetzten und unbesetzten Zuständen nahe der Fermienergie ausmessen [55].

2.6 Phthalocyanine und Probenpräparation

2.6.1 Phthalocyanine

Das Phthalocyanin (Pc) Molekül (oder auch Tetrabenzotetraazaporphyrin) ist eine makrozyklische Verbindung mit einer alternierenden Stickstoff-Kohlenstoff-Ringstruktur [7]. Das Zentrum des Moleküls kann Metallatome aufnehmen und stabil binden. Die Moleküle weisen eine hohe chemische und thermische Stabilität aus, die sie sowohl für wissenschaftliche Zwecke als auch für industrielle Anwendungen interessant machen. Durch die Wahl des Metallatoms wird nicht nur die innere Geometrie und Symmetrie, sondern auch die elektronische Struktur des Moleküls maßgeblich beeinflusst. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Wechselwirkung des planaren CuPc mit unterschiedlichen Metallsubstraten. Das H₂Pc Molekül wurde als Vergleichssystem herangezogen, um den Einfluss des Metallatoms auf die Wechselwirkung zu bestimmen. Das TiOPc Molekül wurde gewählt, um die Auswirkung des inhärenten Dipolmomentes auf die Wechselwirkung mit dem Substrat und das Multilagenwachstum zu untersuchen.

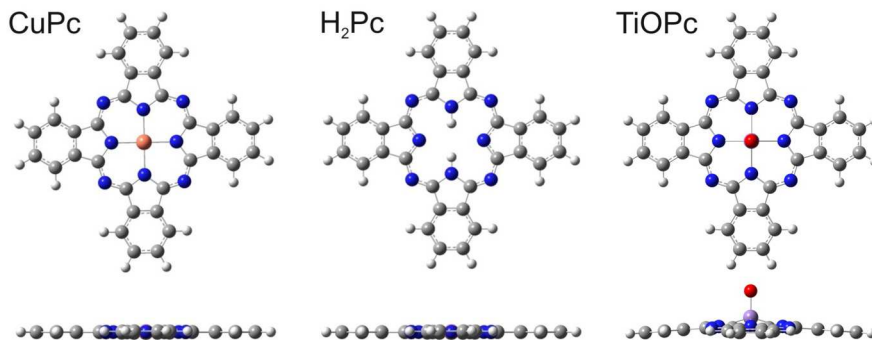


Abbildung 2.7: Chemische Struktur von CuPc, H₂Pc und TiOPc (N: blau, C: grau, H: weiß, Cu: orange, Ti: violett, O: rot). Während der aromatische Teil des Moleküls bei allen Molekülen gleich bleibt, hat die Wahl des Metallatoms fundamentalen Einfluss sowohl auf die Symmetrie (CuPc: D_{4h} , H₂Pc: D_{2h} , TiOPc: C_{4v}) als auch auf die innere Geometrie und Elektrostatik (Dipolmoment).

2.6.2 Probenpräparation

In den folgenden Experimenten wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität die Au(111), Ag(111) und Cu(111) Oberflächen als Substrate verwendet. Die Parameter zur Präparation einer sauberen Oberfläche mittels Ar⁺-Sputtern und Heizen wurden anhand der Minimierung der Halbwertsbreite des Spekularreflexes (grosse Terrassenbreiten) in SPA-LEED Messungen optimiert [23]. Im Sinne der Reproduzierbarkeit wurden die Präparationsparameter (siehe Abb. 2.8) in allen Experimenten beibehalten. XPS Messungen zeigten, dass diese Präparationen zu chemisch reinen Proben führen.

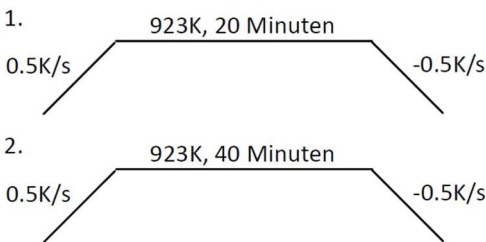
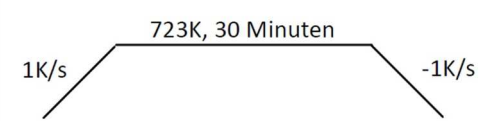
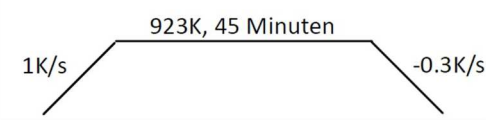
Au(111)	1. $E_{Ar^+} = 500\text{eV}$, $I_{Probe} \approx 4\mu\text{A}$ $\phi = +55^\circ$ für 20min $\phi = -55^\circ$ für 20min 2. $E_{Ar^+} = 500\text{eV}$, $I_{Probe} \approx 4\mu\text{A}$ $\phi = +65^\circ$ für 20min $\phi = -65^\circ$ für 20min	
Ag(111)	$E_{Ar^+} = 500\text{eV}$, $I_{Probe} \approx 3\mu\text{A}$ $\phi = +55^\circ$ für 20min $\phi = -55^\circ$ für 20min	
Cu(111)	$E_{Ar^+} = 500\text{eV}$, $I_{Probe} \approx 4\mu\text{A}$ $\phi = +55^\circ$ für 20min $\phi = -55^\circ$ für 20min	

Abbildung 2.8: Präparationsparameter für Au(111), Ag(111) und Cu(111) Oberflächen [23]. E_{Ar^+} ist die Energie der Argon Ionen während des Sputterprozesses, I_{Probe} der Sputterstrom auf der Probe und ϕ der Winkel zwischen Sputtergun und Normale der Probenoberfläche.

Die Phthalocyanin Moleküle wurden mittels OMBE (Organic Molecular Beam Epitaxy) aufgebracht. Anschliessendes Tempern (H₂Pc/Ag(111): T = 473K [21], TiOPc/Ag(111): T = 553K, CuPc/Cu(111): T = 453K [23], CuPc/Ag(111): T = 533K, CuPc/Au(111): T = 533K [23]) für 10-20 Minuten ist erforderlich, um die Mobilität der Moleküle zu erhöhen und somit Diffusion über Stufenkanten hinweg zu ermöglichen. Dies garantiert zum einen eine homogene Bedeckung auf den Terrassen und vermeidet zum anderen die Ausbildung von metastabilen Strukturen. Die Bedeckungen wurden mittels XPS anhand der integralen Fläche des C1s Signals bestimmt, unter Berücksichtigung eines linearen Untergrundes und Normierung auf das Signal einer Monolagenpräparation. Weiterhin wurde die Bedeckung durch die integrale Aufdampfmenge aus dem QMS Signal des Moleküls während des Aufdampfprozesses bestimmt.

3 Die Adsorption von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111)

Das Verständnis des Wachstums von dünnen Schichten grosser π -konjugierter Moleküle auf leitenden (Metall-) Substraten ist grundlegend für die Optimierung von (opto-)elektronischen organischen Bauelementen (z.B. OLED, OFET, organische Solarzellen). Ausschlaggebend für dieses Wachstum ist die Struktur der ersten Lage und somit das komplexe Wechselspiel zwischen Molekül-Molekül und Molekül-Substrat Wechselwirkungen. Dies kann zu einer Vielzahl von unterschiedlichen geometrischen Strukturen führen, die wiederum unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Um diese komplexen Zusammenhänge zu entschlüsseln, werden Modellsysteme untersucht, an denen systematisch einzelne Parameter verändert werden können, um dann deren Auswirkung auf das System mit unterschiedlichen physikalischen Methoden zu bestimmen. Basierend auf diesem Verständnis können dann Wachstumsparameter und Adsorbatsysteme optimiert werden, um mögliche Bauelemente leistungsfähiger und effizienter zu gestalten.

In diesem Kapitel liegt das Augenmerk auf der Wechselwirkung zwischen dem Molekül Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) und den (111)-Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold. Diese Oberflächen wurden gewählt, da sie erfahrungsgemäß unterschiedlich stark mit organischen Adsorbaten wechselwirken [35, 33, 36]. Auf der Au(111) Oberfläche erwartet man eine schwache physisorptive Wechselwirkung zwischen Molekül und Metall, so dass die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren und strukturbestimmend sind. Die Cu(111) Oberfläche ist vergleichsweise reaktiv und man erwartet eine dominierende Adsorbat-Substrat Wechselwirkung und die daraus resultierende starke Tendenz zur Kommensurabilität. Die Ag(111) Oberfläche nimmt in der Reaktivität die mittlere Position ein, so dass sowohl intermolekulare als auch Adsorbat-Substrat Wechselwirkung gleichermaßen die Struktur beeinflussen und somit oft zu interessanten Beobachtungen führen. Als Beispiel sei hier der irreversible Phasenübergang von PTCDA/Ag(111) [56] und das ungewöhnliche repulsive Verhalten von SnPc/Ag(111) [9] und CuPc/Ag(111) [57] zu nennen, welches auch Gegenstand dieses Kapitel ist.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst das System CuPc/Ag(111) vorgestellt, welches eine Vielzahl von Strukturen im Submonolagenbereich zeigt, denen unter anderem eine intermolekulare Repulsion zu Grunde liegt. Anhand dieses Systems wird zudem die Korrelation zwischen lateraler Struktur und der Bindungsstärke zwischen Molekül

und Substrat deutlich gemacht. Die Abhängigkeit dieser Korrelation und der Repulsion von der Reaktivität des Substrates ist dann Gegenstand der folgenden beiden Abschnitte, die die Systeme CuPc/Au(111) und CuPc/Cu(111) behandeln. Am Ende folgt eine ausführliche Diskussion in der die experimentellen Beobachtungen anhand eines einheitlichen Modells erklärt werden sollen.

3.1 CuPc auf Ag(111)

3.1.1 Die laterale Struktur von CuPc auf Ag(111)

Die lateralen Strukturen wurden mit der SPA-LEED Methode bestimmt, so dass ein Phasendiagramm erstellt werden konnte. Das Phasendiagramm von CuPc/Ag(111) wurde im Vorfeld dieser Dissertation bereits in der eigenen Diplomarbeit beschrieben [22] und im Rahmen der Dissertation detaillierter untersucht. Da das Verständnis dieser Erkenntnisse die Grundlage der folgenden Untersuchungen darstellt, werden an dieser Stelle die Daten zusammengefasst und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen beschrieben.

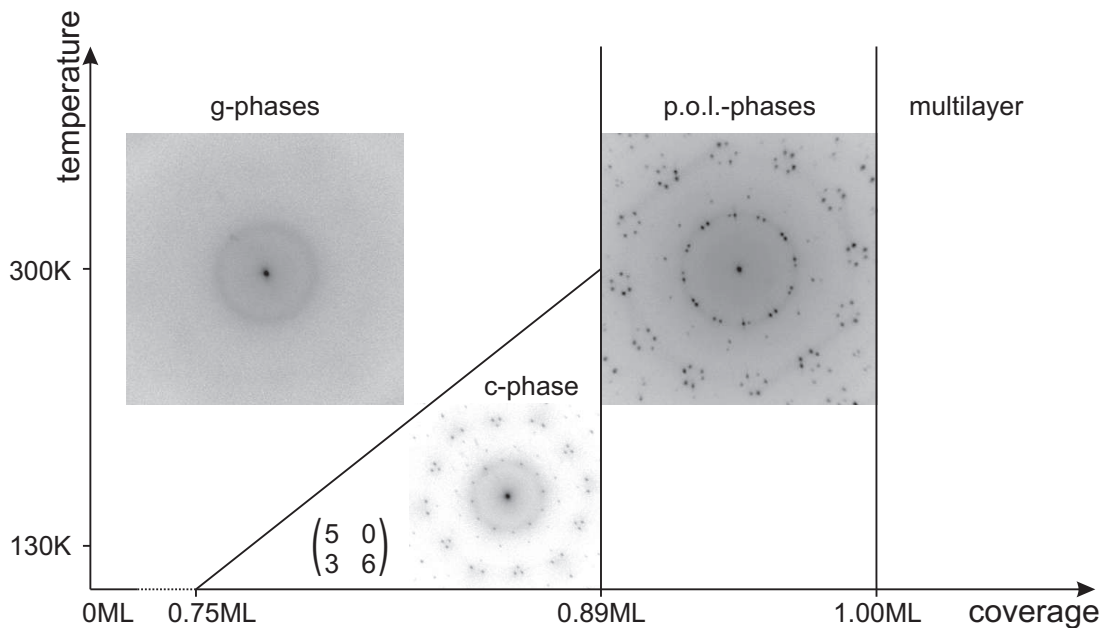


Abbildung 3.1: Phasendiagramm von CuPc Submonolagenstrukturen auf Ag(111) mit exemplarischen Beugungsbildern [22]

Abbildung 3.1 zeigt den Phasenraum von CuPc Submonolagenstrukturen auf der Ag(111) Oberfläche. Bei Bedeckungen unterhalb 0.89ML liegen die Moleküle in einer ungeordneten 2D-Gas-artigen Phase (g-Phase) vor mit einem prominenten mittleren Abstand, der mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich abnimmt. Im reziproken Raum stellt sich

diese molekulare Anordnung als Ringstruktur um den Spekularreflex dar, dessen Radius kontinuierlich mit zunehmender Bedeckung zunimmt. Diese Beobachtung zeigt, dass die Moleküle keine dominante intermolekulare Attraktion verspüren, welches in einem Inselwachstum und somit einer langreichweitig geordneten Struktur resultieren würde.

Weiterhin beobachtet man einen zweiten äusseren Ring, dessen Radius bei $\approx 0.85\text{\AA}^{-1}$ liegt und sich nicht mit der Bedeckung ändert. Dies wurde einer *intramolekularen* Streuung mit einem prominenten Abstand von $\approx 7.5\text{\AA}$ zugeordnet. Während dieser Ring bei RT eine homogene Intensitätsverteilung zeigt, beobachtet man bei tiefen Temperaturen eine 12-fache Modulation dieses Rings mit Intensitätsmaxima in $[-110]$, $[0-11]$, $[10-1]$, $[-1-12]$, $[2-1-1]$ und $[-211]$ Richtung des Substrates. Um dies weiter zu untersuchen, wurde die Fouriertransformierte der Elektronendichte eines einzelnen Moleküls berechnet (siehe Abb. 3.2). Es zeigt sich, dass die prominentesten intramolekularen Streuvektoren bei $\approx 0.9\text{\AA}^{-1}$ entlang der langen Molekülachse vorliegen, also in Richtung der Benzengruppen („Molekülflügel“). Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die CuPc Moleküle beim Abkühlen eine azimuthale Vorzugsrichtung annehmen, wobei die Molekülflügel sich entlang der Silberatomreihen der (111) Oberfläche ausrichten. Bei Raumtemperatur scheint hingegen eine thermisch induzierte azimuthale Unordnung vorzuliegen. Diese azimuthale Vorzugsorientierung bei tiefen Temperaturen wurde bereits auch auf anderen (111) Oberflächen beobachtet [58].

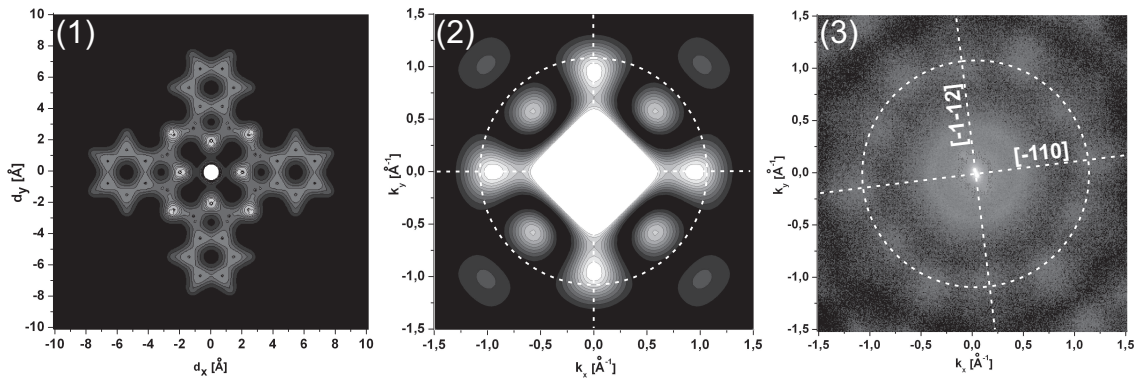


Abbildung 3.2: (1) DFT-Rechnung der Elektronendichte eines CuPc Moleküls (Gas-Phasen Rechnung [59], Funktional: B3-LYP, Basis Satz: LANL2DZ). (2) Fourier Transformation der berechneten Elektronendichte. (3) SPA-LEED Messung einer g-Phase ($d \approx 16.8\text{\AA}$) bei 127 K. Man kann eine 12-fache Modulation des äusseren Ringes feststellen.

In dem Bedeckungsbereich zwischen $\approx 0.75\text{ML}$ und 0.89ML beobachtet man beim Abkühlen einen Phasenübergang von einer g-Phase in eine kommensurable Struktur. Die untere Grenze von $\approx 0.75\text{ML}$ entspricht einem mittleren Molekülabstand von 16\AA . Die Ausbildung einer kommensurablen Überstruktur zeigt, dass die CuPc Moleküle beim Phasenübergang einen festen Adsorptionsplatz annehmen. Weiterhin führt das zu der Annahme, dass die Moleküle auch bei niedrigen Bedeckungen $\leq 0.75\text{ML}$ einen festen

Adsorptionsplatz einnehmen. Da dieser aber durch das nicht vorhandene Inselwachstum beliebig gewählt werden kann, führt dies bei niedrigen Bedeckungen zu keiner langreichweitigen Ordnung. Die kommensurable Struktur ist also darauf zurückzuführen, dass, sobald der mittlere Molekülabstand 16\AA unterschreitet, die Moleküle nur noch einen bevorzugten Adsorptionsplatz innerhalb ihres Diffusionsradius zu Verfügung haben. Daher liegt die Ursache des Phasenübergangs mit hoher Wahrscheinlichkeit in dem festfrieren in einen Adsorptionsplatz und eine sehr kurzreichweitige intermolekulare Attraktion, dessen zu Grunde liegendes Potential eine Korrugation in der Größenordnung von $k_B T$ aufweist.

In dem Bedeckungsbereich zwischen 0.89ML und 1.00ML beobachtet man eine Reihe von Überstrukturen, deren Einheitszellengröße sich kontinuierlich mit zunehmender Bedeckung verkleinert. Diese Beobachtung zeugt von einer repulsiven intermolekularen Wechselwirkung. In den weiteren Untersuchungen dieser Strukturen wurde festgestellt, dass all diese Strukturen eine sogenannte point-on-line Koinzidenz haben. Das bedeutet, dass die Punkte des molekularen Übergitters auf Linien des Substratgitters liegen. Dies ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

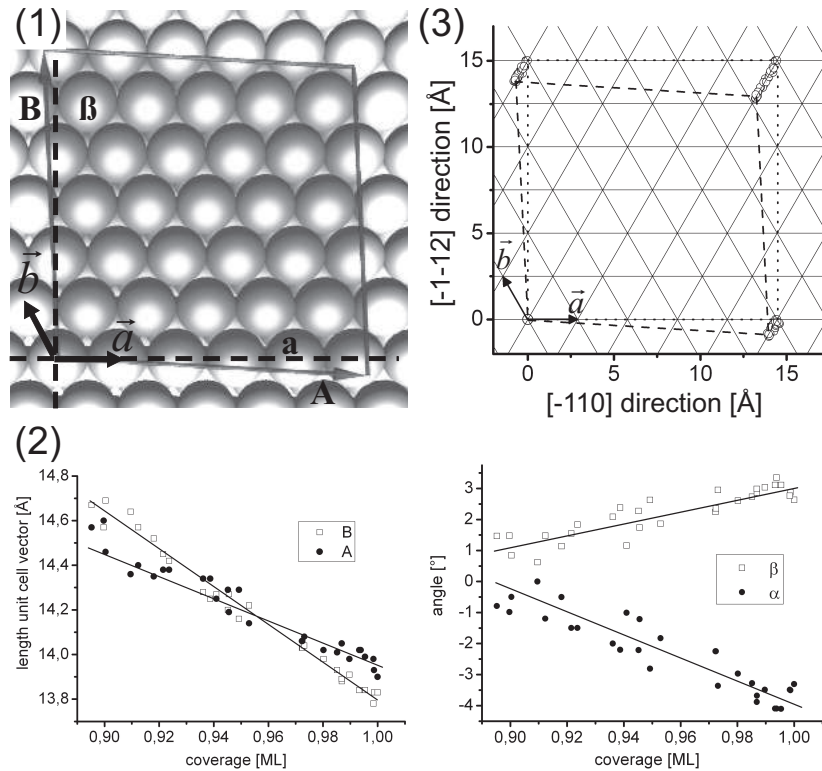


Abbildung 3.3: (1) Definition der Einheitszellenparameter; (2) Evolution der Einheitsvektorklängen und der Winkel α und β in Abhängigkeit der Bedeckung; (3) Lage der p.o.l.-Phasen Übergitterpunkte auf den Ag(111) Gitterlinien.

Diese Beobachtung führt zu der Erkenntnis, dass die Moleküle bei der Bedeckungsän-

derung die Einheitszelle verkleinern, indem sie abhängig von Domäne in $[-110]$, $[0-11]$ oder $[10-1]$ Richtung des Substrates entlang der Silberatomreihen gleiten. Dies zeigt deutlich, dass das Substrat in dieser repulsiven Phase die Strukturbildung maßgeblich beeinflusst, und dass eine Präferenz der Adsorptionsplatzgeometrie auch in diesen Phasen vorhanden ist.

Zusammenfassend stellt das System CuPc/Ag(111) ein ideales System zur Untersuchung des Einflusses der lateralen Struktur auf die Bindungsstärke und elektronische Struktur dar, da die Moleküle sich in Abhängigkeit der leicht zu steuernden Parameter Bedeckung und Temperatur in stark unterschiedlichen Strukturen anordnen. Bei niedriger Bedeckung liegen die Moleküle vereinzelt vor. Bei höheren Bedeckungen hingegen kann man das Molekül entweder in einer relaxierten kommensurablen oder in einer komprimierten p.o.l.-Struktur vorfinden.

3.1.2 Die Adsorptionshöhen von CuPc/Ag(111)

Um den Einfluss der lateralen geometrischen Struktur auf die Bindungsstärke des Moleküls zu untersuchen, wurden NIXSW Messungen an den folgenden Phasen durchgeführt: CuPc in einer g-Phase bei 0.5ML/300K und 140K, in einer g-Phase bei 0.85ML/300K, in einer Mischstruktur aus g-Phase und kommensurabler Überstruktur bei 0.85ML/140K und in einer komprimierten p.o.l.-Struktur bei 1.00ML/300K und 140K (siehe Phasendiagramm in Abb. 3.1). Die Präparationen wurden analog zu den SPA-LEED Messungen durch direktes Aufdampfen und sukzessives Annealen bei 533K für 20 Minuten hergestellt. Die Strukturen wurden durch LEED verifiziert in Übereinstimmung mit der Bedeckungsbestimmung anhand des integralen C1s Spektrums. Um Strahlenschäden zu minimieren wurde die Zeit eines XSW Meßzyklus auf 10 Minuten beschränkt.

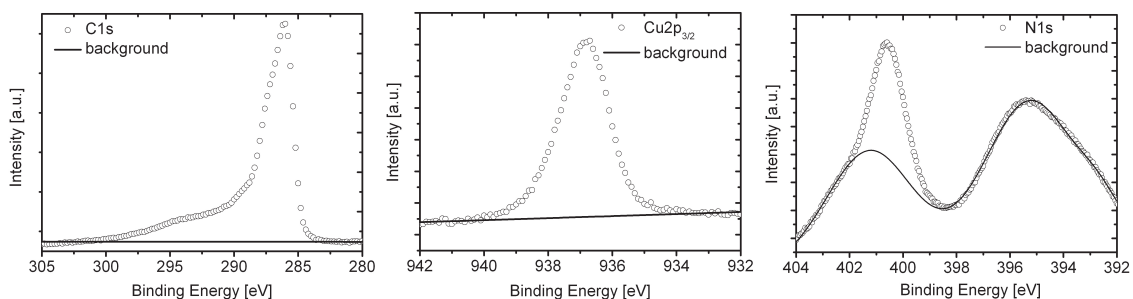


Abbildung 3.4: Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, Cu2p_{3/2} und N1s.

Für die XSW Messung wurden die XPS Spektren des C1s, N1s und Cu2p_{3/2} herangezogen. Für den C1s und den Cu2p_{3/2} Peak kann ein linearer Untergrund abgezogen werden. Der N1s Peak hingegen liegt im Bereich der Plasmonanregungssatelliten der Ag3d Elektronen. Daher wird hier für den Untergrundabzug eine Funktion bestehend

aus 3 Gaussfunktionen und einer linearen Funktion angefitet (siehe Appedix B und Abbildung 3.4).

Abbildung 3.5, 3.6 und 3.7 zeigen die Ergebnisse der XSW Auswertung. In der oberen Hälfte sind jeweils die Daten der summierten Einzelmessungen und die dazugehörigen Fitrechnungen dargestellt, sowie eine exemplarischen Reflektivität mit Fitrechnung. Die angegebenen Fehler resultieren aus dem least square fit des GMinuit Algorithmus unter Berücksichtigung eines 3-dimensionalen Parameterraums. Dieser Fehler beschreibt lediglich die Genauigkeit des Erwartungswertes der Messung. Der tatsächliche statistische Fehler der Messung wird aus der Standardabweichung des Mittelwertes der Einzelmessungen bestimmt, die in dem dazugehörigen Argand Diagramm (leere Symbole um unteren Teil der Abbildungen) zusammen mit dem arithmetischen Mittel (gefüllte Symbole) gezeigt sind. Es zeigt sich, dass der Erwartungswert des summierten Signals stets innerhalb dieser Standardabweichung des Mittelwertes liegt. Ein schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis, speziell bei den N1s und Cu2p_{3/2} Messungen bei niedrigen Bedeckungen, führt zu einem zusätzlichen statistischen Fehler, der nicht die Genauigkeit der Methode widerspiegelt. Dieser Effekt ist aufgrund der Stöchiometrie ($CuC_{32}N_8H_{16}$) minimal für das C1s Signal. Daher wird der Fehler der N1s und Cu2p_{3/2} Messungen mit der oberen Grenze der C1s Fehler von $\Delta d^H = 0.04 \text{ \AA}$ und $\Delta F^H = 0.08$ abgeschätzt.

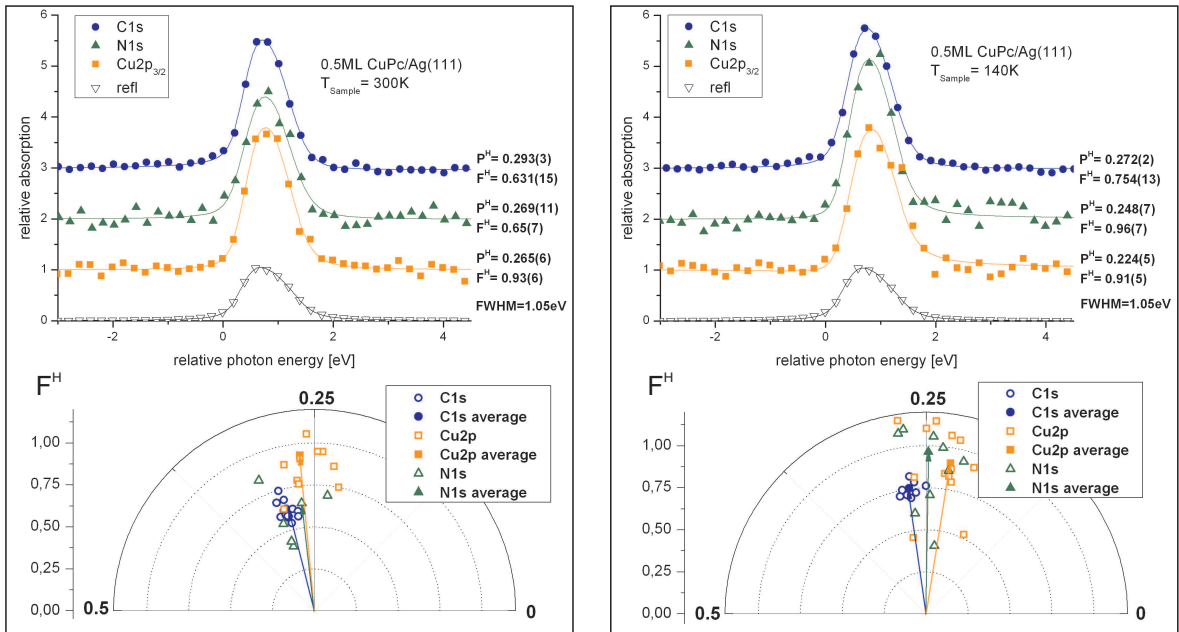


Abbildung 3.5: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.5ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagramm der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

Weiterhin muss man bei der anschließenden Diskussion der Daten mögliche systematische Fehler berücksichtigen. Zum einen stellt ein ungenauer Untergrundabzug eine

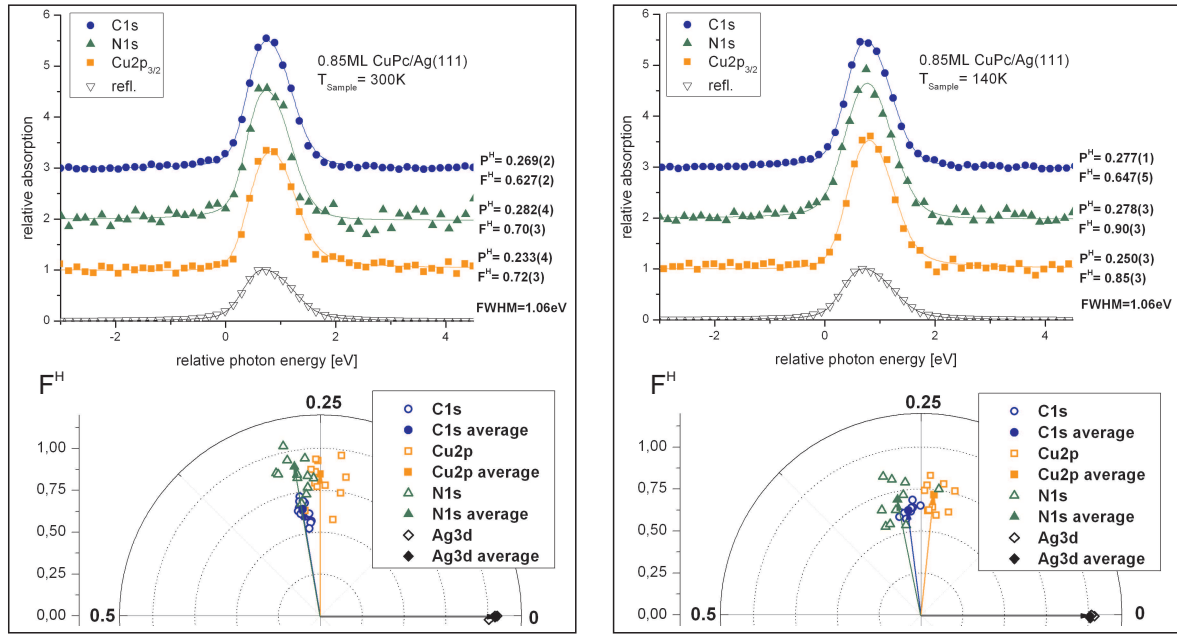


Abbildung 3.6: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.85ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

mögliche Fehlerquelle dar. Die Photoelektronen des Untergrundes tragen hauptsächlich die Signatur des Substrates ($P^H=1$, $F^H=1$), so dass ein falsch gewählter Untergrund zu einer Superposition des Signals des untersuchten Spezies und des Substrates führt. Dieser Effekt muss insbesondere bei der Diskussion der N1s Daten aufgrund des komplexen Untergrundes berücksichtigt werden (siehe Appendix B). Zum anderen ist der Δ Parameter der Cu2p_{3/2} Elektronen nicht bekannt und wurde mit $\Delta=-0.21$ äquivalent zum Wert für C1s Elektronen gewählt. Um den Fehler dieser Annahme abzuschätzen, wurde ein Datensatz einmal für $\Delta=0$ und für $\Delta=-0.21$ ausgewertet. Es ergab sich eine Abweichung von $\Delta d^H=0.013\text{\AA}$ und $\Delta F^H=0.0004$. Das lässt vermuten, dass dieser systematische Fehler hauptsächlich die kohärente Position beeinflusst und deutlich kleiner ist als der statistische Fehler, sofern der Δ Parameter der Cu2p_{3/2} Elektronen in der gleichen Größenordnung der s-Elektronen liegt.

Anhand der zusammenfassenden Darstellung in Abb. 3.8 und 3.9 lassen sich fünf grundsätzliche Beobachtungen machen. Die erste Beobachtung ist die Größe der Adsorptionshöhen um 3.0\AA , die deutlich kleiner ist, als die Summe der zugehörigen van-der-Waals Radien (siehe Abb. 3.9). Das bedeutet, dass es einen signifikanten Überlapp von molekularen Wellenfunktionen mit Zuständen der Metalloberfläche gibt. Dies gibt einen Hinweis auf den chemisorptiven Charakter der Molekülbindung an das Substrat vergleichbar mit anderen π -konjugierten Molekülen auf Ag(111) [31, 32, 33, 39].

Die zweite Beobachtung ist die Tendenz einer "Cu-unten" - Konfiguration ($d_{Cu}^H \leq d_N^H \leq d_C^H$). Diese Verbiegung des Moleküls liegt zwar innerhalb des Fehlers der Messung, ist

3 Die Adsorption von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111)

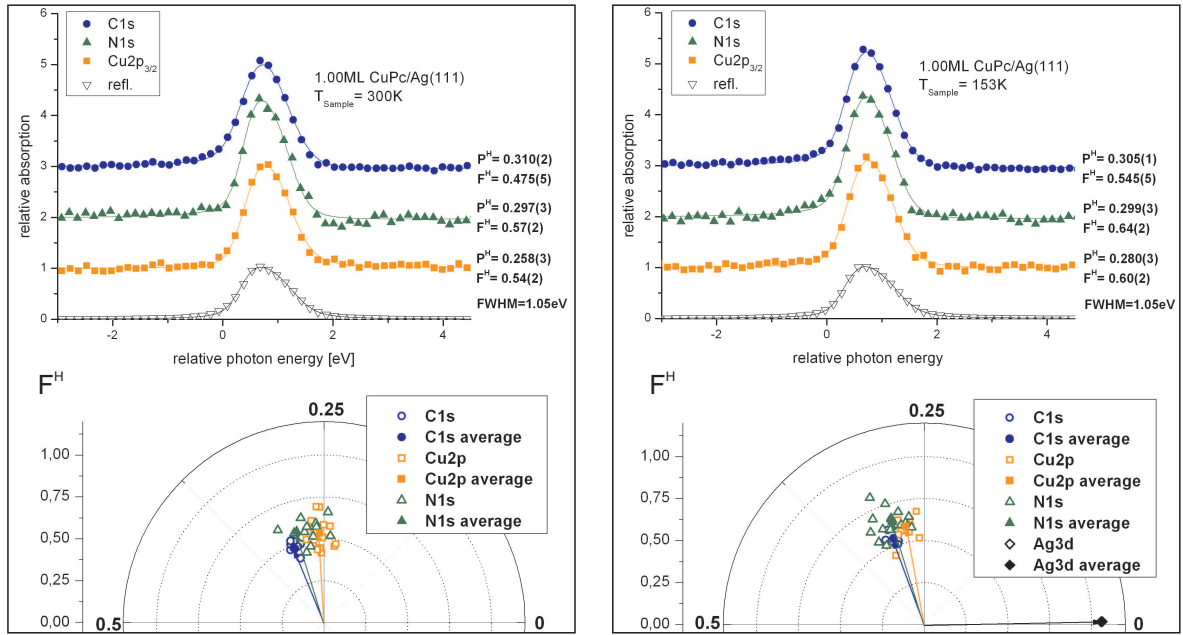


Abbildung 3.7: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.00ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

jedoch systematisch in 5 von 6 Messungen beobachtbar. Die kleinere Adsorptionshöhe des Kupfer Atoms ließe sich durch die Verwendung eines falschen Δ Parameters erklären, jedoch ist die beobachtete Abweichung von ca. 0.1\AA von einer planaren Geometrie deutlich grösser als der abgeschätzte Fehler von $\Delta d^H = 0.013\text{\AA}$ (s.o.). Somit lässt sich vermuten, dass entweder der Δ Parameter deutlich stärker abweicht, oder das tatsächlich das Kupferatom leicht aus der Molekülebene Richtung Substrat heraussteht. Dies würde auf eine wichtige Rolle des Kupferatoms oder der Stickstoffstome im Bindungsmechanismus des Moleküls zum Substrat hindeuten. Weiterhin denkbar wäre ein elektrostatisches Moment einer am Kupfer Atom lokalisierten Partialladung und ihrer Spiegelladung im Metall.

Die dritte Beobachtung ist eine abnehmende kohärente Fraktion mit zunehmender Bedeckung, besonders ausgeprägt bei tiefen Temperaturen. Diese Beobachtung liesse sich zum einen durch Moleküle in der zweiten Lage erklären. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da alle Präparationen durch direktes Aufgedampfen und langes Heizen bei der Multilagendesorptionstemperatur präpariert wurden. Spätere Photoemissionsexperimente haben gezeigt, dass auf diese Weise präparierte Schichten keinen 2. Lage HOMO Peak zeigen (siehe Kap. 3.1.3). Daher wird diese Beobachtung durch eine höhere Anzahl von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen der atomaren Spezies innerhalb des Moleküls und innerhalb der Molekülschicht erklärt, also ein höherer Grad einer gewissen „vertikalen Unordnung“. Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit den strukturellen Daten, da bei niedrigen Bedeckungen und tiefen Temperatu-

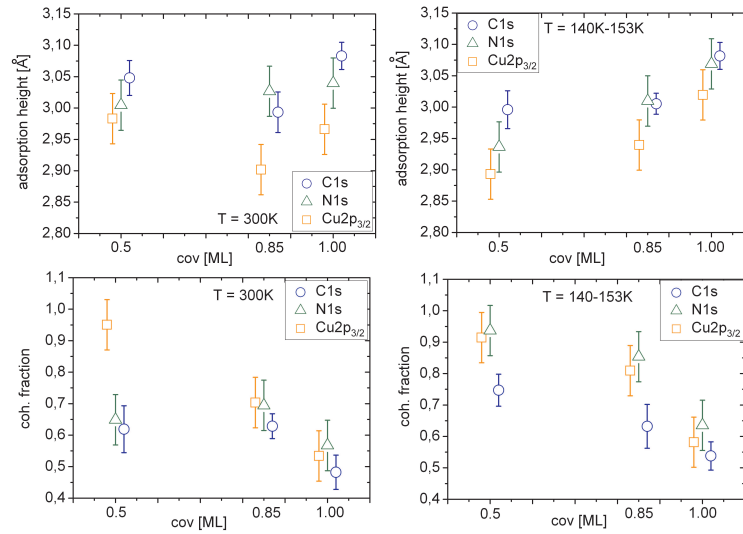


Abbildung 3.8: Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Ag(111).

ren die Moleküle äquivalente (kommensurable) Adsorptionsplätze einnehmen. In einer p.o.l.-Struktur werden hingegen eine Vielzahl von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen besetzt. Weiterhin lässt sich eine Tendenz zu höheren kohärenten Fraktionen bei tiefen Temperaturen beobachten ($\Delta F^H \leq 0.1$). Dies lässt sich durch die Dämpfung von bei Raumtemperatur angeregten out-of-plane Moden (A_{2u} Symmetrie) erklären (siehe Kap. 3.1.4).

Die vierte Beobachtung ist eine niedrigere Adsorptionshöhe aller Spezies bei tiefen Temperaturen bei 0.5ML, sowie gleichzeitig eine starke Erhöhung der kohärenten Fraktion des Stickstoffes, verglichen mit der entsprechenden Raumtemperaturphase. Dies korreliert mit den strukturellen SPA-LEED Daten eines Übergangs von diffundierenden Molekülen bei Raumtemperatur ohne azimuthale Vorzugsorientierung zu Molekülen, die bei tiefen Temperaturen an feste Adsorptionsplätze lokalisiert sind. Dies liesse sich dahingehend interpretieren, dass im Gegensatz zum diffundierenden Molekül durch einen festen Adsorptionsplatz ein Überlapp von Wellenfunktionen und somit die Anbindung des Moleküls an das Substrat optimiert wird.

Die fünfte und bedeutendste Beobachtung ist die abnehmende Adsorptionshöhe mit zunehmender Bedeckung, die am deutlichsten bei den Tieftemperaturphasen ausgeprägt ist. Dies bedeutet, dass die Moleküle am schwächsten in der dicht gepackten p.o.l.-Struktur mit dem Substrat wechselwirken und am stärksten als einzeln auf der Oberfläche vorliegende Moleküle. Auch dies lässt sich am besten in dem Bild des Wellenfunktionsüberlapps deuten. Die vereinzelt Moleküle haben bei niedrigen Bedeckungen genug Platz, um einen optimalen Adsorptionsplatzes bei tiefen Temperaturen auch einzunehmen. Das energetische Minimum wird durch einen optimalen Überlapp von molekularen Wellenfunktionen mit Substratzuständen erreicht, was in einer maximalen

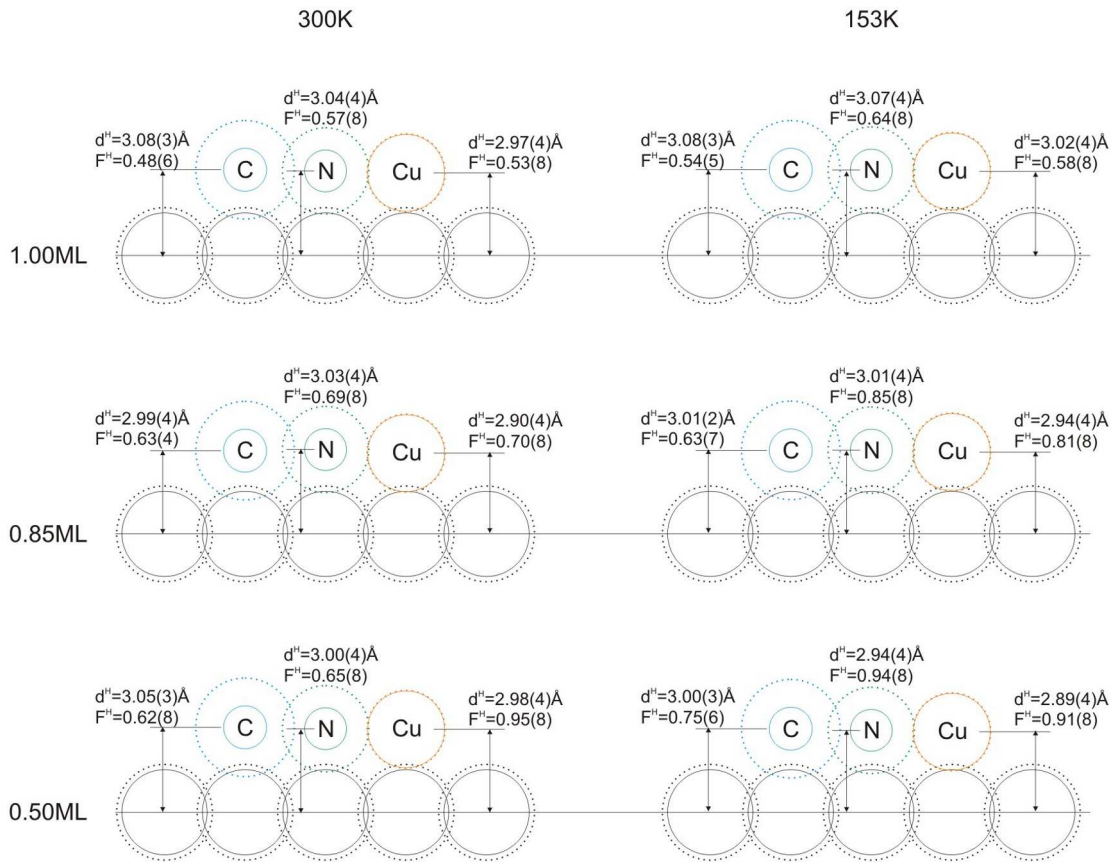


Abbildung 3.9: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die gestrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

Donation von Elektronen vom Molekül ins Substrat und maximaler Rückdonation in (unbesetzte) Moleküzzustände resultiert. Durch eine höhere Bedeckung wird das Molekül bei 0.85ML in eine langreichweitig geordnete Überstruktur gezwungen. Dies kann durch intermolekulare Wechselwirkung (sterische, elektrostatische Effekte o.Ä.) zu einer Abweichung von dieser optimalen Geometrie führen. Manandhar et al. [60] zeigen in ihren STM Daten eine rechtwinklige getemperte Monolagenstruktur, die nach ihrer Präparationsbeschreibung (Tempern einer Multilage bei 580K für 30min) mit der kommensurablen Struktur oder einer p.o.l.-Struktur im niederen Bedeckungsbereich aus dieser Arbeit übereinstimmen kann. Diese STM Daten zeigen eine Abweichung der azimuthalen Ausrichtung der Moleküle von der [0-11] Richtung von 5-8°. Diese entspräche dann einem schlechteren Überlapp und kann somit zu der etwas größeren Adsorptionshöhe bei 0.85ML führen. In den p.o.l.-Strukturen ist die Adsorptionsgeometrie durch den Verlust des kommensurablen Adsorptionsplatzes am ungünstigsten und führt somit im Mittel zu der schwächsten Donation/Rückdonation und auch die schwächste

Bindung des Moleküls an das Substrat.

Zusammenfassend lassen sich die XSW Daten auf der Basis der SPA-LEED Daten der lateralen Struktur durch ein Modell erklären, woran die Bindungsstärke des Moleküls zum Substrat abhängig ist von der Donation/Rückdonation von Ladung, d.h. dem geometrischen Überlapp von Molekülorbitalen mit Substratzuständen. Diese beweist zusammen mit der Größenordnung der Bindungsabstände den chemisorptiven Charakter im Sinne einer Hybridisierung. Die Chemisorption sollte aber als schwache Chemisorption bezeichnet werden, da die Adsorptionsplatzpräferenz nicht sehr stark ist, da die Moleküle den kommensurablen Adsorptionsplatz leicht verlassen können und bei kleinsten Bedeckungsänderungen sofort in eine p.o.l.-Struktur wechseln.

3.1.3 Die Valenzbandstruktur von CuPc/Ag(111)

Die UPS Messungen wurden in zwei getrennten Messreihen durchgeführt. Zum einen wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Mario Kochler [61] hochauflösende Photoelektronenspektroskopie mit einer monochromatisierten VUV Heliumgasentladungslampe durchgeführt mit einer maximale Energieauflösung von ca. 3meV. Die Bedeckung wurde über die Aufdampftrate des Verdampfers bestimmt. Diese Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit neu ausgewertet. Zum anderen wurde Photoelektronenspektroskopie mit geringerer Energieauflösung von ca. 200meV in Kombination mit exakter Überstrukturbestimmung durch SPA-LEED durchgeführt.

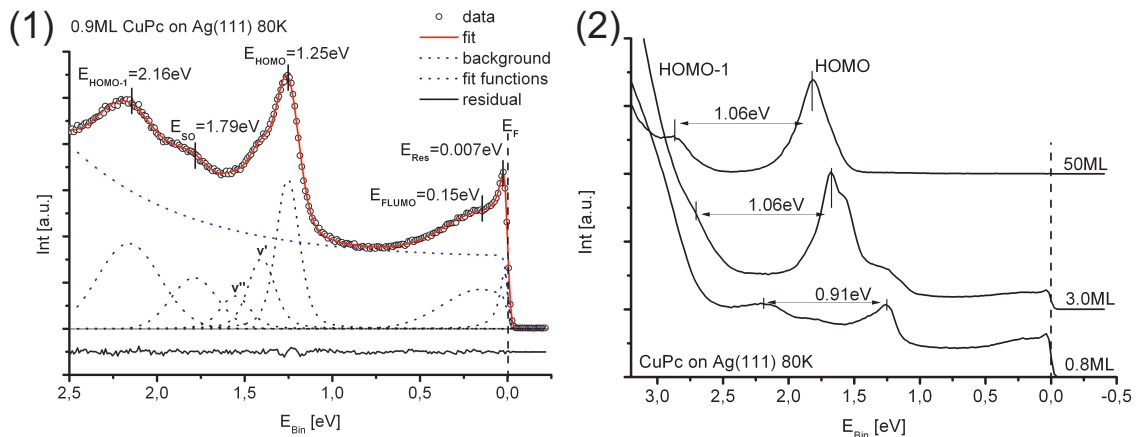


Abbildung 3.10: (1) Hochauflöstes Valenzbandspektrum einer p.o.l.-Struktur von CuPc/Ag(111) mit Fitfunktionen. (2) Vergleich der Valenzbandstruktur von Submonolage zu Multilage.

Die hochauflösten Spektren wurden verwendet, um das in Abb. 3.10 dargestellte Modell zu entwickeln. Der Untergrund setzt sich aus einer Fermifunktion mit einem

exponentiellen Anstieg zu höheren Bindungsenergien zusammen. Während die Fermifunktion durch eine gaussverbreiterte Stufenfunktion nach Ref. [28] gefittet wurde, wurden die Parameter der Exponentialfunktion aus dem Fit eines Spektrums der sauberen Silberoberfläche verwendet.

Der gaussförmige Zustand des „former lowest unoccupied molecular orbitals“ (F-LUMO) [62, 8, 63] und die lorentzförmige Fermiresonanz [64, 61] werden von der Fermikante abgeschnitten. Daher setzt sich die zugehörige Fitfunktion aus dem Produkt von Gaussfunktion und Fermifunktion bzw Lorentzfunktion und Fermifunktion zusammen.

Das HOMO wurde durch ein Voigt Profil beschrieben und zeigt eine asymmetrische Peakform, die auf eine vibronische Progression zurückzuführen ist. Dies wurde von Ueno et al. auch für andere Phthalocyanine [65, 66] auf HOPG und von Evangelista et al [67] in der Gasphase gemessen. In diesem Fall zeigt eine Energiedifferenz der Progression von 150meV das beste Fitergebnis analog zur Gasphasenmessung [67]. Das HOMO-1 und der SO Zustand wurden durch Gaussfunktionen mit einer Halbwertsbreite von 500meV und 370meV gefittet.

In diesem Fitmodell wurden für alle Spektren die Form des Untergrundes, die Linienformen der Peaks, die Bindungsenergie des F-LUMO, die Energiedifferenz der HOMO Progressionspeaks und die Halbwertsbreiten des HOMO-1 und SO Zustandes festgehalten. Es zeigte sich für alle gemessenen Spektren eine gute Übereinstimmung der übrigen Fitparameter (Bindungsenergien, Halbwertsbreiten, Intensitäten). Die Peakflächen der HOMO Peak Summe und des F-LUMO zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Bedeckungen. Für die Auswertung der Spektren mit der schlechteren Energieauflösung wurde das gleiche Modell verwendet, nur dass zusätzlich zwei HeI Satellitenpeaks mit den Bindungsenergien 2.4eV und 1.84eV berücksichtigt werden müssen (siehe Abb. 3.11). Durch deren energetische Lage wird der Fit von HOMO-1 und SO Zustand deutlich unzuverlässiger.

Der Vergleich zu den Multilagenmessungen in Abb. 3.10 zeigt den Einfluss des Substrates auf das Valenzbandspektrum. Zum einen beobachten man nur in den Submonolagenstrukturen ein teilgefüllten F-LUMO Zustand nahe der Fermikante. Dieser Zustand zeigt einen Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül. Weiterhin verkleinert sich die Energielücke zwischen HOMO - HOMO-1 in den Submonolagenstrukturen von $\approx 1.06\text{eV}$ auf $\approx 0.91\text{eV}$, was auf eine Änderung der Molekülorbitalstruktur durch die Adsorption hindeutet. Zusätzlich beobachtet man in den Submonolagenstrukturen einen zusätzlichen Peak zwischen HOMO-1 und HOMO, der als „SO“ Zustand bezeichnet wird, dessen Ursprung ebenfalls in der Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat liegt. Eine Auswertung der einzelnen Peakflächen von HOMO-1 und SO Peak zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit der Bedeckungbestimmung aus der Aufdampfzeit. Lediglich die Summe aus HOMO-1 und SO Peakfläche spiegelt die Bedeckung wieder, was darauf hindeutet, dass der SO Zustand ein substratinduziertes HOMO-1 Split Off (SO) Band ist.

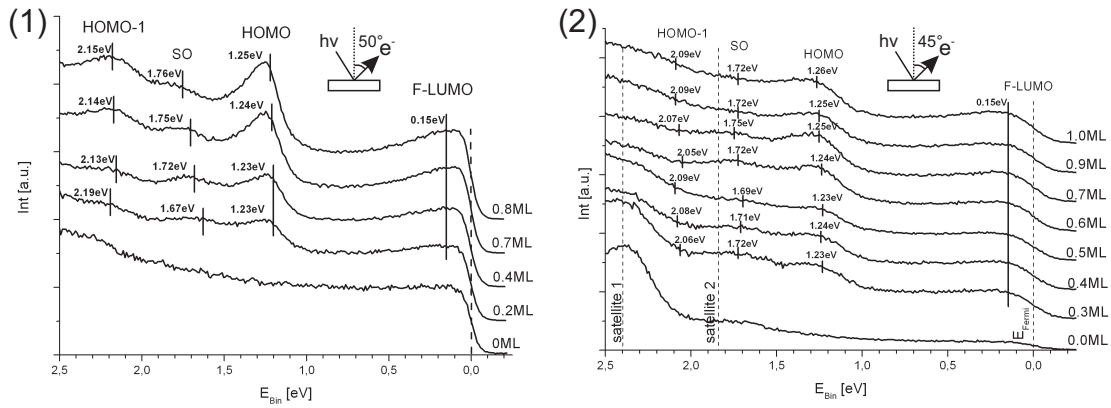


Abbildung 3.11: (1) Hocho aufgelöste Valenzbandspektren in Abhängigkeit der Bedeckung. Die Bedeckung sind relativ ungenau, da sie durch Aufdampfzeit bestimmt wurden. (2) Valenzbandspektren von CuPc Submonolagen, deren Bedeckung und Struktur mit der SPA-LEED Methode genauer bestimmt wurden.

Die Bedeckungsabhängigkeit der Valenzbandstruktur zeigt sich in Abb. 3.11. Durch die grosse Halbwertsbreite und die Position nahe der Fermikante lässt sich keine Bedeckungsabhängigkeit des F-LUMO Zustandes feststellen. Der HOMO Zustand schiebt mit zunehmender Bedeckung um $\approx 20\text{meV}$ von 1.23eV zu 1.25eV . Dies kann in gleichem Maße auch in den Messungen mit der schlechteren Energieauflösung beobachtet werden. Weiterhin kann in den hocho aufgelösten Messungen mit zunehmender Bedeckungen eine Verschiebung des HOMO-1 und des SO Zustandes zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Die Abweichung vom Trend des HOMO-1 Peaks bei 0.2ML lässt sich wahrscheinlich auf die Abweichung des Untergrundes von dem exponentiellen Fit in diesem Energiebereich zurückführen. Diese Verschiebungen zu höherer Bindungsenergie lässt sich nicht in den Spektren mit der schlechteren Auflösung wiederfinden. Das liegt jedoch an den zusätzlichen Satellitenpeaks in diesem Energiebereich, die die Fitergebnisse verfälschen.

Diese tendenzielle Verschiebung der molekularen Zustände zu *höheren* Bindungsenergien kann als eine Entkopplung vom Substrat interpretiert werden, da die Bindungsenergien der Zustände denen des Molekülfestkörpers ähnlicher werden, d.h. in Richtung der Multilagenzustände schieben. Diese Tendenz ist in guter Übereinstimmung mit den durch XSW bestimmten größeren Bindungsabständen des Moleküls bei höheren Bedeckungen. Interessanterweise steht diese Beobachtung im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Phasenübergang von PTCDA/Ag(111) [56, 34]. Dort beobachtet man eine Vergrößerung der Bindungsabstandes beim Übergang von Tieftemperaturphase zur Raumtemperaturphase, der mit einer Verschiebung der Valenzzustände zu *niedrigeren* Bindungsenergien korreliert.

Zusammenfassend zeigen die Valenzbandspektren deutlich den chemisorptiven Charakter der Adsorbat-Substrat Bindung in der Teilbesetzung des F-LUMO (Ladungstransfer

Substrat \rightarrow Molekül) und in der Ausbildung eines SO Zustandes. Weiterhin korreliert die Verschiebung von SO Zustand und HOMO zu höheren Bindungsenergien mit der aus den NIXSW und SPA-LEED Daten gefolgerten strukturbedingten Entkoppelung der Moleküle vom Substrat.

3.1.4 HREELS an CuPc/Ag(111)

Die Grundlage der Auswertung von HREEL Spektren beruht auf dem Vergleich eines gemessenen Multilagenvibrationsspektrums mit dem theoretischen Spektrum basierend auf DFT Rechnungen. Bei einer guten Übereinstimmung lassen sich die experimentellen Moden identifizieren und bestimmten Symmetrien, Schwingungstypen und beteiligten Atomen zuordnen. Im Folgenden kann man dann einfacher den Einfluss des Substrates und Phasenübergänge in der Submonolage auf bestimmte Moden und somit auf die Ladungsverteilung und Symmetrie des Moleküls diskutieren.

Vergleich DFT Rechnung mit Multilagen HREEL Spektrum

Die Moden, deren Frequenzen, IR und Raman-Aktivität resultieren aus einer DFT Rechnung [59] unter Verwendung des LANL2DZ Basissatzes und des B3LYP Funktionals. Diese Kombination zeigte die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten, sowohl für HREELS Schwingungsspektren als auch für UPS Valenzbandspektren von CuPc Multilagen (siehe Abb. 5.17) und scheint somit die innere elektronische Struktur des Moleküls sehr gut berechnen zu können. CuPc hat in der Gas-phase eine D_{4h} Symmetrie und besteht aus 57 Atomen. Demnach besitzt es $57 \cdot 3 - 6 = 165$ Schwingungsmoden, die in Tab. 3.1 und 3.2 aufgelistet sind. Sie setzen sich folgendermaßen zusammen: $14A_{1g}(R) + 13A_{2g} + 14B_{1g}(R) + 14B_{2g}(R) + 13E_g(R) + 6A_{1u} + 8A_{2u}(IR) + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 28E_u(IR)$. Dabei sind die $13E_g(R)$ und $28E_u(IR)$ Moden jeweils zweifach entartet. Das (R) beschreibt Raman-aktive Moden (dynamische Polarisierbarkeit) und (IR) infrarot-aktive Moden (dynamisches Dipolmoment). A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} und E_u sind in-plane Schwingungen und E_g , A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} , sind out-of-plane Schwingungen.

Um die Schwingungen zu charakterisieren, wurden in Tab. 3.1 und 3.2 zu dem in-plane und out-of-plane Charakter zusätzlich die Art der Schwingung (Biegeschwingung, Wackelschwingung, Streckschwingung, Atmungsschwingung und Deformationsschwingung) und die hauptsächlich an der Schwingung beteiligten Atome bzw Atomgruppen (Cu, N_{Cu} , N_C , C_N , C_C und H bzw. Molekül, Tetraazaporphyrin-Ring, Benzen-Ring, Pyrrol-Ring) angegeben (siehe Abb. 3.12).

3.1 CuPc auf Ag(111)

Mode	Symmetrie	WZ [cm^{-1}]	WZ - 0.93 [cm^{-1}]	IR	Raman	Beschreibung
1	B2U	20.94	19.47	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: Benzen
2	A2U	40.32	37.50	2.04	0.00	o.o.plane Biegeschw.: Cu+N+C _N vs. C _{1,2,3} +H
3	B1U	53.33	49.60	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: Benzen+Pyrrol
4+5	EG	67.20	62.50	0.00	0.03	o.o.plane Wackelschw.: Benzen+Pyrrol
6	B2G	111.47	103.67	0.00	10.44	in-plane Wackelschw.: Benzen+Pyrrol
7+8	EU	119.30	110.95	3.77	0.00	in-plane Wackelschw.: Benzen
9	A1U	124.19	115.50	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: Benzen
10+11	EG	129.72	120.64	0.00	8.86	o.o.plane Wackelschw.: Benzen
12	B2U	145.32	135.15	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N _{Cu} +C _{N,1} vs. C ₃ +H ₃
13	A2U	158.99	147.86	11.03	0.00	o.o.plane Biegeschw.: Cu+N _{Cu} +C ₃ +H ₃ vs. N _C +C _N +C ₁
14	B1G	167.35	155.64	0.00	24.92	in-plane Streckschw.: Benzen+Pyrrol
15	A2G	210.29	195.57	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: Benzen vs. Tetraazaporphyrin
16	B1U	227.07	211.18	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: Benzen+N _C
17	B2G	233.65	217.29	0.00	31.06	in-plane Deformationsschw.: Tetraazaporphyrin
18	A1G	253.26	235.53	0.00	79.92	in-plane Atmungsschw.: Molekül
19+20	EG	259.90	241.71	0.00	3.00	o.o.plane Biegeschw.: N+C ₃ +H ₃ vs. C _{1,2} +H ₂
21+22	EU	290.07	269.77	5.21	0.00	in-plane Wackelschw.: Benzen+Pyrrol+Cu
23	B2U	291.96	271.52	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N _{Cu} +C _N +C ₃ +H ₃ vs. C _{1,2} +H ₂
24	A2U	296.85	276.07	0.57	0.00	o.o.plane Biegeschw.: Cu+C _{1,2} +H ₂ vs. N+C _{N,3} +H ₃
25+26	EG	299.78	278.80	0.00	1.27	o.o. Wackelschw.: Pyrrol+N _{Cu}
27+28	EU	302.88	281.68	0.70	0.00	in-plane Streckschw.: Benzen+Pyrrol+Cu
29	A2U	370.81	344.85	1.01	0.00	o.o.plane Biegeschw.: Cu+N _C vs. N _{Cu}
30+31	EG	442.91	411.91	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: H ₂ +C ₂ +N _{Cu} vs. C _{1,3} +H ₃
32	B2U	443.40	412.36	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: H ₂ +C ₂ +N _{Cu} vs. C _{1,3} +H ₃
33	A1U	444.69	413.56	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: Benzen+Pyrrol
34	A2U	456.26	424.32	20.64	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N+C ₂ +H ₂ vs. C ₁
35	B2G	490.45	456.12	0.00	98.57	in-plane Wackelschw.: Benzen vs. Tetraazaporphyrin
36+37	EU	511.44	475.64	5.40	0.00	in-plane Wackelschw.: Benzen vs. N+C _N
38+39	EG	512.81	476.91	0.00	0.27	o.o. plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
40	B1U	537.21	499.61	0.00	0.00	o.o. plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
41	B1G	566.38	526.73	0.00	0.49	in-plane Streckschw. Benzen vs. Tetraazaporphyrin
42+43	EU	584.66	543.73	6.87	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
44	A2G	591.93	550.49	0.00	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
45	A1G	596.92	555.14	0.00	102.63	in-plane Atmungsschw.: Tetraazaporphyrin
46	A2G	628.03	584.07	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: Pyrrol
47	A1U	643.17	598.15	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
48+49	EU	653.66	607.90	3.44	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
50+51	EG	661.94	615.60	0.00	0.48	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
52	A1G	682.03	634.29	0.00	323.41	in-plane Streckschw.: Tetraazaporphyrin
53	B2G	701.10	652.02	0.00	16.86	in-plane Deformationsschw.: Benzen
54	B1U	704.77	655.44	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
55	B2U	722.77	672.18	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N _{Cu} +C _{1,2,3} vs. C _N +H _{2,3}
56+57	EG	758.65	705.54	0.00	2.64	o.o.plane Biegeschw.: N _{Cu} +C _{1,2,3} vs. C _N +H _{2,3}
58	B1G	759.74	706.56	0.00	737.00	in-plane Wackelschw. Tetraazaporphyrin
59+60	EU	762.72	709.33	25.66	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
61	A2U	775.32	721.05	306.12	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N vs. H _{2,3} +C _N
62	B1G	785.69	730.69	0.00	156.01	in-plane Atmungsschw.: Pyrrol+Benzen
63+64	EU	810.55	753.81	3.71	0.00	in-plane Atmungsschw.: Pyrrol+Benzen
65	B2U	813.65	756.69	0.00	0.00	o.o.plane Biegeschw.: H _{2,3}
66+67	EG	814.85	757.81	0.00	3.22	o.o.plane Biegeschw.: H _{2,3} +C ₁ +N _{Cu} vs. C _{2,3,N}
68	A1U	816.59	759.43	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
69	B1U	821.44	763.94	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
70+71	EG	823.96	766.28	0.00	16.33	o.o.plane Wackelschw. Benzen+Pyrrol
72	A2U	824.62	766.90	86.30	0.00	o.o.plane Biegeschw.: N+H _{2,3} +C ₁ vs. C _{N,2,3}
73	A1G	836.40	777.85	0.00	161.70	in-plane Streckschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
74	A2G	868.42	807.63	0.00	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
75+76	EU	898.83	835.91	39.92	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
77	A1U	930.76	865.61	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: H
78	B1U	931.21	866.03	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: H
79+80	EG	931.24	866.05	0.00	1.08	o.o.plane Wackelschw.: H
81	B2G	941.83	875.90	0.00	22.03	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
82	B2U	1011.35	940.56	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: H
83+84	EG	1011.92	941.09	0.00	0.03	o.o.plane Wackelschw.: H
85	A2U	1012.54	941.66	8.62	0.00	o.o.plane Biegeschw.: C ₂ +H ₃ vs. C ₃ +H ₂
86	B1G	1028.68	956.67	0.00	223.83	in-plane Atmungsschw.: Benzen
87+88	EU	1029.32	957.27	18.26	0.00	in-plane Atmungsschw.: Benzen
89	A1G	1029.74	957.66	0.00	521.03	in-plane Atmungsschw.: Benzen
90	A1U	1041.73	968.81	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: H
91+92	EG	1041.99	969.05	0.00	0.65	o.o.plane Wackelschw.: H
93	B1U	1042.24	969.28	0.00	0.00	o.o.plane Wackelschw.: H
94	B2G	1051.55	977.94	0.00	113.77	in-plane Deformationsschw.: Molekül
95+96	EU	1084.97	1009.02	10.39	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
97+98	EU	1108.02	1030.46	159.90	0.00	in-plane Wackelschw.: H _{2,3} +N _{Cu} +C _N
99	A2G	1119.70	1041.32	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: H
100	A2G	1133.99	1054.61	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: Tetraazaporphyrin
101	B2G	1134.37	1054.96	0.00	333.76	in-plane Wackelschw.: H+N _{Cu}
102+103	EU	1151.36	1070.76	180.58	0.00	in-plane Wackelschw.: H _{2,3} +N _{Cu} +C ₁
104	A1G	1151.52	1070.91	0.00	948.12	in-plane Atmungsschw.: Benzen+N _{Cu}
105	B1G	1176.99	1094.60	0.00	1526.70	in-plane Wackelschw.: H+N _{Cu}

Tabelle 3.1: Berechnete Schwingungsmoden von CuPc im Bereich von 0-1200 cm^{-1} .

3 Die Adsorption von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111)

Mode	Symmetrie	WZ [cm^{-1}]	WZ \cdot 0.93 [cm^{-1}]	IR	Raman	Beschreibung
106+107	EU	1205.62	1121.23	29.70	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}_{2,3}+\text{N}_{\text{Cu}}+\text{C}_{\text{N}}$
108	A1G	1205.95	1121.53	0.00	184.83	in-plane Wackelschw.: H
109	B1G	1208.07	1123.51	0.00	17.33	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{N}_{\text{Cu}}$
110+111	EU	1219.78	1134.40	2.50	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
112	A2G	1222.88	1137.28	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{Tetraazaporphyrin}$
113	B2G	1236.50	1149.95	0.00	524.90	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{Tetraazaporphyrin}$
114	B1G	1320.84	1228.38	0.00	6008.11	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
115+116	EU	1326.18	1233.35	2.34	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}_{2,3}+\text{N}_{\text{Cu}}+\text{C}_{\text{N}}$
117+118	EU	1331.61	1238.40	78.31	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}_{2,3}+\text{N}_{\text{Cu}}+\text{C}_{\text{N}}$
119	A2G	1332.20	1238.95	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: H
120	B2G	1336.60	1243.04	0.00	348.03	in-plane Wackelschw.: H
121	A1G	1365.17	1269.61	0.00	2569.20	in-plane Deformationsschw.: Molekül
122+123	EU	1397.89	1300.04	257.33	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen
124	B1G	1410.77	1312.02	0.00	783.32	in-plane Deformationsschw.: Benzen
125	A1G	1424.86	1325.12	0.00	254.45	in-plane Deformationsschw.: Benzen
126+127	EU	1451.49	1349.89	63.84	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}_{2,3}+\text{C}_{\text{N}}$
128	A1G	1459.49	1357.33	0.00	238.48	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
129	B2G	1470.33	1367.41	0.00	230.58	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
130	B1G	1483.83	1379.96	0.00	1839.82	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{Benzen}$
131+132	EU	1501.38	1396.28	33.66	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}_{2,3}+\text{N}_{\text{C}}+\text{C}_{\text{N}}$
133	A2G	1503.24	1398.01	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{Benzen}$
134	B2G	1510.83	1405.07	0.00	132.64	in-plane Wackelschw.: $\text{H}+\text{Benzen}+\text{Pyrrrol}$
135+136	EU	1520.84	1414.38	0.01	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Tetraazaporphyrin
137	A2G	1533.73	1426.37	0.00	0.00	in-plane Wackelschw.: N_{C} vs. C_{N}
138+139	EU	1539.09	1431.35	90.77	0.00	in-plane Deformationsschw.: Pyrrrol
140	A1G	1563.65	1454.19	0.00	1270.83	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
141	B1G	1604.03	1491.75	0.00	18231.07	in-plane Wackelschw.: N_{C} vs. C_{N}
142+143	EU	1635.05	1520.60	1.66	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen
144	A1G	1636.34	1521.80	0.00	73.96	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
145	B1G	1636.43	1521.88	0.00	471.27	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
146	A2G	1659.10	1542.96	0.00	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen
147+148	EU	1661.60	1545.29	10.29	0.00	in-plane Deformationsschw.: Benzen
149	B2G	1663.55	1547.10	0.00	33.23	in-plane Deformationsschw.: Benzen+Pyrrrol
150	A2G	3198.65	2974.74	0.00	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
151+152	EU	3198.68	2974.77	9.28	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
153	B2G	3198.71	2974.80	0.00	331.42	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
154	B1G	3216.06	2990.94	0.00	542.90	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
155+156	EU	3216.12	2990.99	53.01	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
157	A1G	3216.24	2991.10	0.00	402.10	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
158	A2G	3233.71	3007.35	0.00	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
159+160	EU	3233.85	3007.48	13.60	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
161	B2G	3233.97	3007.59	0.00	289.34	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
162	B1G	3240.26	3013.44	0.00	110.28	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
163+164	EU	3240.33	3013.51	82.93	0.00	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$
165	A1G	3240.59	3013.75	0.00	1370.21	in-plane Streckschw.: $\text{H}_{2,3}$

Tabelle 3.2: Berechnete Schwingungsmoden von CuPc im Bereich von 1200-3300 cm^{-1} .

Nimmt man an, dass die D_{4h} Symmetrie in der Multilagenschicht durch die schwache intermolekulare van-der-Waals Wechselwirkung erhalten bleibt und dass die Oberflächenauswahlregel durch eine hinreichend dicke ungeordnete Schicht nicht zum Tragen kommt, so müssten im HREEL Spektrum alle $8A_{2u}(IR)$ und $28E_u(IR)$ Moden auftauchen.

Abb. 3.13 zeigt in der oberen Hälfte ein HREEL Spektrum einer CuPc Multilage auf Ag(111) mit einer nominalen Bedeckung von ca. 30ML. Die Elektronenenergie beträgt 2.3eV bei einer spekularen Geometrie von 60° zur Oberflächennormalen. Die Schicht wurde bei $T_{\text{Probe}}=110\text{K}$ aufgedampft um eine möglichst amorphe Struktur zu erhalten und um das bei höherer Temperatur auftretende starke Stranski-Kastranov Wachstum zu unterdrücken. Diese amorphe Struktur wurde bestätigt, indem keine Beugungsreflexe in einer subsequenten SPA-LEED Messung beobachtet werden konnten. Dieses HREEL Spektrum ist desweiteren in sehr guter Übereinstimmung mit einem Multilagenspektrum von CuPc/Au(100) in Ref. [68].

In der unteren Hälfte von Abb. 3.13 sind die Frequenzen und die relative Intensität der IR-Moden (A_{2u} und E_u) der DFT Rechnung dargestellt. Die Frequenzachse wurden

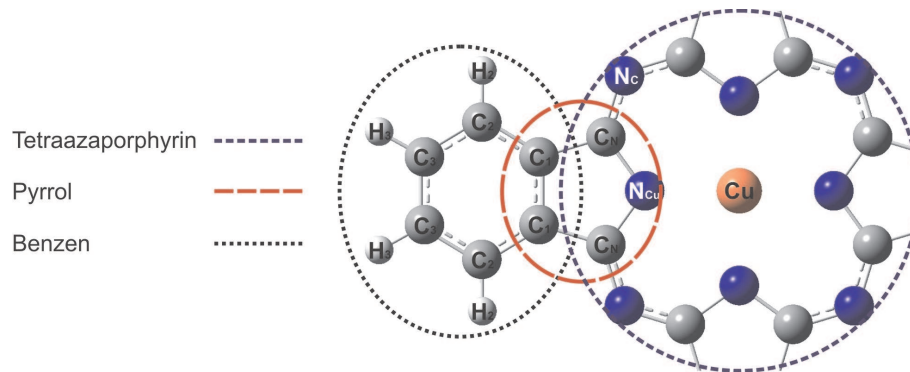


Abbildung 3.12: Indizierung der Atome und Gruppen innerhalb des CuPc Moleküls zur Charakterisierung der Schwingungsmoden in Tab. 3.1 und 3.2.

mit einem Faktor von 0.93 gestaucht, um eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen zu erreichen. Für entartete Moden wurden die Intensitäten aufaddiert.

Die Moden 2, 7 und 8 sind im Multilagen HREEL Spektrum nicht indentifizierbar, da sie zu dicht am spekularen Peak liegen. Die Moden 63 und 64 sind durch ihre geringe Intensität und ihre Lage zwischen den Moden 61 und 72 ebenfalls nicht meßbar. Auch die Moden 135 und 136 sind durch ihr geringes Dipolmoment im Experiment nicht beobachtbar. Die anderen IR-aktiven Moden können den Maxima und Schultern im HREEL Spektrum größtenteils eindeutig zugeordnet werden.

Das Multilagenspektrum wird dominiert durch die Linie 13 und 34 sowie durch die Doppelstruktur der Linien 61 und 72. Die Linie 13 bei 152cm^{-1} ist eine out-of-plane Biegeschwingung in der die Atome Cu, N_{Cu} , C_3 und H_3 gegen die Atome N_C , C_N und C_1 ausgelenkt werden und stellt die fundamentale out-of-plane Schwingung des Kupferatoms dar. Dabei tragen zum grossen dynamischen Dipolmoment maßgeblich die positiven Partiaalladungen am Cu ($\delta+$) und H_3 und die negativen Partiaalladungen am N_C ($\delta-$) bei. Linie 34 bei 424cm^{-1} ist ebenfalls eine out-of-plane Biegeschwingung in der maßgeblich die H_2 Atome ($\delta+$) gegen die C_1 Atome ($\delta-$) ausgelenkt werden. Die starke Linie 61 bei 720cm^{-1} ist eine out-of-plane Schwingungen in der die Atome $H_{2,3}$ und C_N mit positiven Partiaalladungen gegen die Stickstoffatome $N_{Cu,C}$ mit grossen negativer Partiaalladungen schwingen. Die Linie 72 bei 763cm^{-1} ist der Linie 61 sehr ähnlich, nur das dort maßgeblich die Wasserstoffatome $H_{2,3}$ ($\delta+$) zusammen mit den Stickstoffatomen $N_{Cu,C}$ ($\delta-$) gegen die C_N ($\delta+$) Atome ausgelenkt werden, so dass das dynamische Dipolmoment deutlich geringer ist. Jedoch zeigen beide Linien die starke Ladungsmodulation zwischen N und C-Atomen im Tetraazaporphyrin Ring. Die kollektiven out-of-plane Schwingungen der Wasserstoffatome sind im HREEL Spektrum meist charakteristische Linien im Bereich von $700-900\text{cm}^{-1}$ mit hohen Intensitäten (z.B. PTCDA [69, 4]) und können somit oft Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. starke Wasserstoffbrücken) geben.

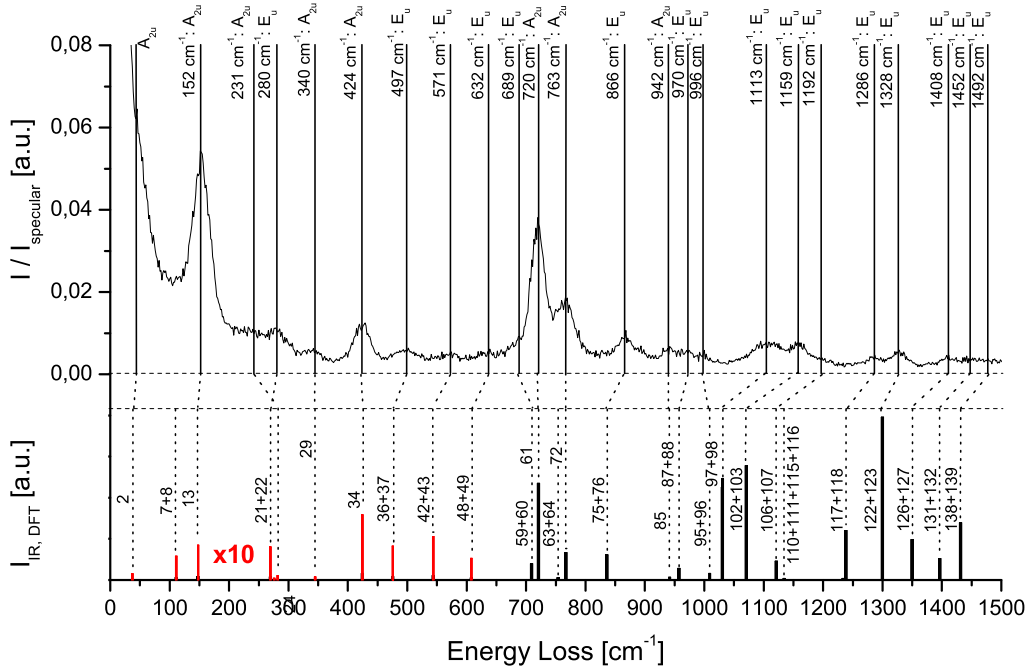


Abbildung 3.13: HREEL Spektrum von 30ML CuPc/Ag(111) (aufgedampft bei $T_{Probe}=110K$, ungeordnete Schicht, keine Beugungsreflexe im SPA-LEED) im Vergleich zu IR-aktiven Schwingungsmoden aus der DFT Rechnung (vgl. Tab. 3.1 und 3.2). Die Frequenzen der DFT Rechnung wurden mit 0.93 multipliziert, um die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen. Intensitäten von entarteten Schwingungen wurden aufaddiert. Die Intensitäten zwischen 0 - $700cm^{-1}$ (rot) sind um einen Faktor 10 relativ zu denen zwischen 700 - $1500cm^{-1}$ (schwarz) vergrößert.

Zusammenfassend fällt auf, dass die stärksten Linien im Experiment out-of-plane Moden sind, obwohl laut Rechnung die IR Aktivität der in-plane Moden oberhalb $900cm^{-1}$ deutlich grösser sein sollte. Dies kann zum einen an einer stark abfallenden Transmissionsfunktion des Spektrometers in diesem Bereich liegen, zum anderen an einer auch noch in der Multilage vorhandene Oberflächenauswahlregel. Deren Ursache kann eine Adsorptionsgeometrie parallel zur Oberfläche in Kombination mit einer hohen Polarisierbarkeit benachbarter Moleküle sein, die analog zu einer Metalloberfläche ein dynamisches Dipolmoment der Moleküle signifikant abschwächen können. Dies wird insbesondere bei den hochgeordneten Multilagen sichtbar, in denen die in-plane Moden kaum meßbar sind (siehe Abb. 3.14: 4.4ML). Desweiteren ist dieses Multilagenspektrum und die Modenzuordnung in guter Übereinstimmung mit dem Multilagenspektrum von CuPc/Au(100) von Auerhammer et al. [68]. Auch dort zeigten die in-plane Moden oberhalb 900^{-1} eine sehr geringe Intensität.

Das Submonolagen HREEL Spektrum

Um den Einfluss des Substrates auf die vibronische Struktur zu untersuchen, wurden HREEL Spektren bei unterschiedlichen Bedeckungen gemessen. Bereits in UPS Messungen (siehe Abb. 3.10 rechts) wurde festgestellt, dass CuPc auf Ag(111) ein ausgeprägtes Stranski-Kastranov Wachstum zeigt, so dass sowohl das HOMO der Monolage als auch die Fermikante bei nominalen Bedeckungen von bis zu 5ML noch meßbar waren. Dieses Wachstum kann auch in den HREEL Spektren in Abb. 3.14 beobachtet werden. Die Spektren im Bedeckungsbereich zwischen 1.3ML und 2.7ML (grün) zeigen sich als Superposition charakteristischer Moden des Monolagenspektrums (rot) und des Multilagenspektrums (schwarz).

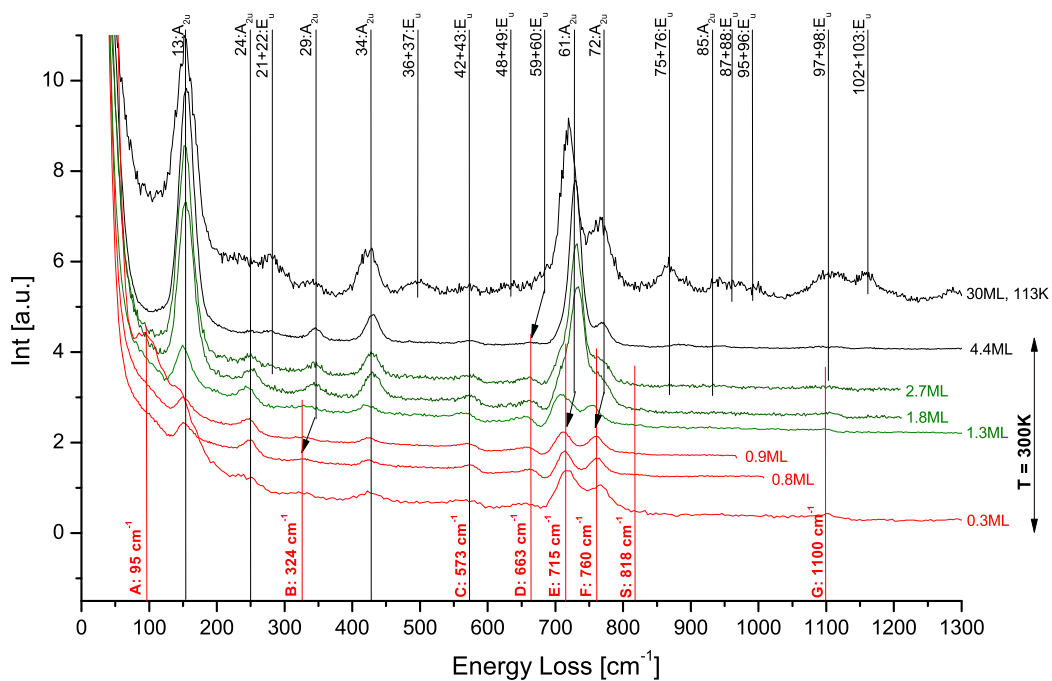


Abbildung 3.14: HREEL Spektren von unterschiedlichen Bedeckungen von CuPc/Ag(111) (300K): Multilage (schwarz), Multilage + Monolage (grün), Submonolage (rot). Die identifizierten Moden der Multilage sind durch schwarze Linien markiert. Fundamental vom Substrat beeinflusste Moden der Submonolage (A-G) sind durch rote Linien markiert.

Anhand Abb. 3.14 und 3.15 lässt sich nun der Einfluss des Substrates auf die Molekülschwingungen diskutieren. Moden, die fundamental von der Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst werden sind durch die Buchstaben A-H indiziert.

Als erste Beobachtung zeigt sich hier die bereits beschriebene Oberflächenauswahlregel,

nach der in-plane Moden stark gedämpft werden, sofern das Molekül parallel zur Oberfläche adsorbiert (welches durch die NIXSW Daten bestätigt wird). Oberhalb 800cm^{-1} verläuft das Spektrum daher annähernd flach, abgesehen von zwei auch noch in der Submonolage erkennbaren stark asymmetrischen Peaks: $G=1100\text{cm}^{-1}$ und $H=1360^{-1}$ (H: siehe Abb. 3.15). Diese könnten den starken in-plane Moden $97+98$ und $122+123$ zugeordnet werden. Unterhalb 800cm^{-1} verschwinden die drei in-plane Moden $21+22$, $36+37$ und $48+49$. Die Linien C und D zeigen eine stark asymmetrische Peakform, die den in-plane Moden $42+43$ und $59+60$ zugeordnet werden können, wobei es bei der Mode $59+60$ zusätzlich zu einer Rotverschiebung von 26cm^{-1} kommt. Diese Linie D bei 663cm^{-1} wurde nicht der Mode $48+49$ zugeordnet, da diese eine um den Faktor 10 geringere Infrarotaktivität aufweist als die Mode $59+60$. Bei vier out-of plane Moden beobachtet man ebenfalls eine Rotverschiebung: $29 = 340\text{cm}^{-1} \rightarrow B = 324\text{cm}^{-1}$; $59+60 = 689\text{cm}^{-1} \rightarrow D = 663\text{cm}^{-1}$; $61 = 729\text{cm}^{-1} \rightarrow E = 715\text{cm}^{-1}$; $72 = 772\text{cm}^{-1} \rightarrow F = 760\text{cm}^{-1}$. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass die Mode der stärksten out-of-plane Schwingung des Kupferatoms durch das Substrat kaum beeinflusst wird. Dies lässt darauf schließen, dass keine starke Cu-Ag Wechselwirkung vorliegt.

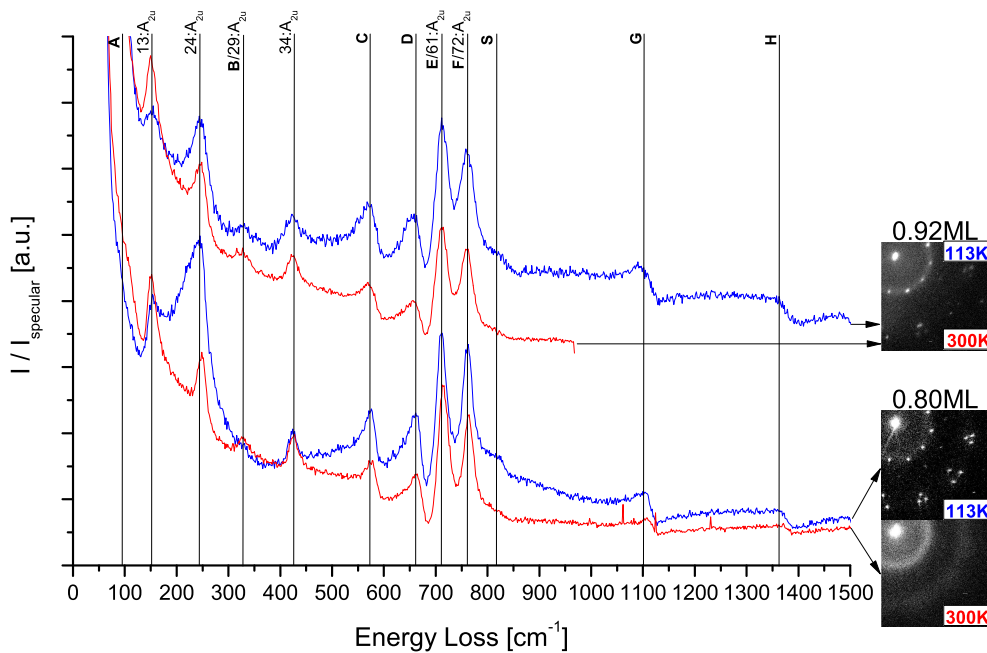


Abbildung 3.15: HREEL Spektrum einer p.o.l.-Phase (0.92ML, 113K/300K), einer kommensurablen Struktur (0.80ML, 113K) und einer g-Phase (0.80, 300K). Die zugehörigen LEED Bilder sind auf der rechten Seite dargestellt.

In einer ähnlichen HREELS Studie am System CuPc/Au(100) von Auerhammer et al. [68] zeigt sich der Unterschied zu einer schwach wechselwirkenden Oberfläche, d.h. ei-

nem physisorbierten System. Während die out-of-plane Moden 13, 24, 29, 34, 61 und 72 auch dort im Monolagenspektrum klar erkennbar sind und keine Frequenzverschiebung zeigen, sind die Moden C und D für CuPc auf der Gold Oberfläche nicht meßbar. Die Moden G und H werden ebenfalls im Monolagenspektrum auf der Goldoberfläche gemessen, zeigen aber nicht diese starke Asymmetrie. Der Satellit S an der Schulter des F Peaks wurde dort ebenfalls beobachtet. Anhand dieses Vergleiches, lässt sich folgern, dass sowohl die Frequenzverschiebungen der out-of-plane Moden, als auch das Auftreten und die Asymmetrie der Peaks C, D, G und H auf die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung zurückzuführen sind.

Im Allgemeinen kann eine Rotverschiebung in Vibrationsspektren durch einen Nettoladungstransfer vom Substrat in das Molekül erklärt werden [70, 71], da die Kraftkonstanten/atomaren Bindungen durch Besetzung eines (antibindenden) LUMO's geschwächt werden. Das LUMO vom CuPc Molekül (siehe Abb. 3.16) hat antibindenden Charakter für den Tetraazaporphyrin Ring (und somit für die atomaren Bindungen zwischen N_C , C_N und N_{Cu} und in schwächerer Form für die Benzen Gruppen. Betrachtet man nun die rotverschobenen Moden im Detail, so stellt man fest, dass diese Moden durch eine Besetzung des LUMO's besonders betroffen sind. Mode 29 ist eine out-of-plane Deformation des Tetraazaporphyrin Rings in dem maßgeblich die N_C Atome gegen die N_{Cu} Atome ausgelenkt werden. Mode 59+60 ist eine in-plane Deformation des Tetraazaporphyrin Rings in dem die Achse N_C - C_N - N_{Cu} - C_N - N_C komprimiert wird. Mode 97+98 ist eine in-plane Deformation des Tetraazaporphyrin Rings (unter Beteiligung einer in-plane Schwingung der H-Atome) in der die N_{Cu} - C_N Bindung belastet wird. Diese Moden zeigen die größte Rotverschiebung entsprechend der räumlichen Zustandsdichte des LUMO's am Ring. Die Moden 61 und 72 sind out-of-plane Schwingungen der H-Atome gegen die benachbarten Kohlenstoffatome. Deren Rotverschiebung ist geringer und spiegelt die geringe Schwächung der C-H Bindung durch einen Ladungstransfer in die Kohlenstoffatome wieder. Die anderen Moden 13, 24, 21+22, 34, 36+37 und 42+43 haben zwar auch eine Beteiligung der Atome des Tetraazaporphyrin Rings, jedoch schwingen dort die Atome hauptsächlich in Phase und nicht gegeneinander, d.h. die Stärke der atomaren Bindung spiegelt sich nicht direkt in der Schwingungsfrequenz wider. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Rotverschiebung sehr gut durch einen Nettoladungstransfer in ein LUMO erklärt werden kann, welches die räumliche Ladungsverteilung von Abb. 3.16 zeigt.

Die Linienform der Moden C, D, G und H und deren IR Aktivität kann durch den dynamischen Ladungstransfer der Grenzfläche (IDCT: interface dynamical charge transfer) erklärt werden. Der Effekt des IDCT auf in-plane Moden organischer Moleküle in Submonolagen wurde am Beispiel von PTCDA von Tautz et al. [4, 71] untersucht. IDCT kann für bestimmte Moden zu Frequenzverschiebungen, IR-Aktivität, größere Linienbreiten und zur Aufhebung der Oberflächenauswahlregel führen und setzt eine metallische Grenzfläche voraus (teilgefülltes F-LUMO nahe der Fermikante). Das zeigt sich besonders darin, dass IDCT für das System PTCDA/Ag(111) (teilbesetztes F-LUMO) im Vergleich zu PTCDA/Ag(110) (vollbesetztes F-LUMO) stärker ausgeprägt ist [69, 4, 71, 72]. Diese Voraussetzung ist auch für CuPc/Ag(111) gegeben (siehe Abb.

3.10). Koppelt eine Schwingung durch die räumliche Lage seiner Amplitude besonders effizient an das metallische Hybridorbital, so kann durch seine Anregung im HREELS Experiment ein dynamischer Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat erzeugt werden, welcher die energetische Position des Hybridorbitals moduliert. Dies hat zum einen zur Folge, dass ein dynamisches Dipolmoment entlang dieses Ladungstransfers senkrecht zur Oberfläche erzeugt wird, so dass die diese Mode IR aktiviert und/oder seine IR Aktivität verstärkt wird. Zum anderen kann die Schwingung an das Elektronensystem koppeln und kann unter Erzeugung von Elektron-Loch Paaren Energie mit beliebiger Frequenz (da metallisch) verlieren. Dies führt zu einer stark asymmetrischen Linienform mit einer ausgeprägten niederenergetischen Flanke, der sog. Fano Linienform [73]. Die Moden C, D, G und H zeigen diese Linienform. Da bereits in der vorherigen Diskussion der Rotverschiebung die gute Ankopplung der Moden 42+43 und 59+60 an die räumliche Verteilung des F-LUMO festgestellt wurde, kann deren Aktivität, hohe Intensität und Linienform durch den IDCT sehr gut erklärt werden, so dass ihnen die Linien C und D zugeordnet werden können. Das gleiche gilt auch für die Moden 97+98 und 122+123, die somit den Linien G und H zugeordnet werden können. Jedoch muss man im Zusammenhang des IDCT für diese Diskussion nun auch nicht IR aktive Moden berücksichtigen.

Die Moden C bis H wurden in einer HREELS Studie von Amsalem et al. [74] in einer ähnlichen Form auch für das System ZnPc/Ag(110) identifiziert. Das Auftreten der durch die Oberflächenauswahlregel verbotenen in-plane Moden C, D, G und H wurde durch die Adsorbat induzierte Symmetriereduzierung von D_{4h} auf C_{2v} erklärt. In einem Molekül mit C_{2v} Symmetrie sind A_1 Moden infrarot aktiv, welche den intrinsischen Raman Moden A_{1g} , B_{1g} und B_{2g} aus Tab. 3.1 und 3.2 entsprechen. Demnach können die Linien C und D den intrinsischen Raman Moden 45 (A_{1g}) und 52 (A_{1g}) zugeordnet werden. Die Problematik dieser reinen Symmetrieargumentation besteht jedoch darin, dass all diese nun infrarot aktiven intrinsischen Raman Moden ebenfalls in-plane Schwingungen darstellen und somit auch durch die Oberflächenauswahlregel unterdrückt werden sollten. Im Zusammenwirken mit dem IDCT können aber nun bestimmte Raman Moden IR aktiv werden und müssen im Zusammenhang mit den Moden C, D, G und H diskutiert werden. Dafür wurden alle intrinsisch Raman aktiven symmetrischen Atmungsschwingungen des Tetraazaporphyrin Rings identifiziert, die besonders effizient an das F-LUMO ankoppeln könnten.

In Abb. 3.16 sind diese Raman Moden dargestellt und es fällt auf, dass deren Frequenzen erstaunlich gut mit den Submonolagenpeaks übereinstimmen: 45→C, 52→D, 73→S, 104→G, 121→H. Demnach ist auch diese Modenzuordnung genauso gültig wie die vorangegangenen der ausgewählten E_u Moden. Jedoch zeigt sich unabhängig der beiden Zuordnungsmöglichkeiten (E_u Moden oder A_{1g} Moden), dass beiden der Effekt des dynamischen Ladungstransfers der Grenzfläche zu Grunde liegt und somit im Umkehrschluss gefolgert werden kann, dass der Ladungstransfer und das Hybridorbital grob dem LUMO der Gas-phase Rechnung folgt und stark am Tetraazaporphyrin Ring lokalisiert ist! Das Kupferatom hat somit keine bedeutende direkte Rolle im Ladungstransfer bzw bei der Hybridorbitalbildung.

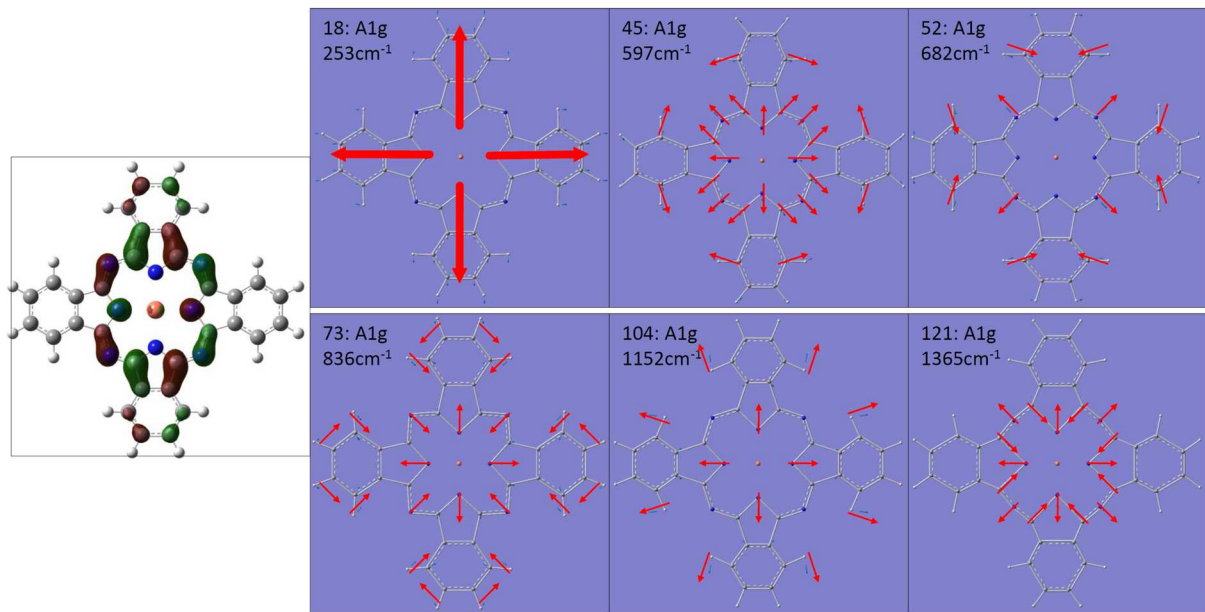


Abbildung 3.16: (links) Räumliche Zustandsdichte des LUMO's und (rechts) alle A_{1g} Raman Moden die einer symmetrischen Atmungsschwingung des Tetraazaporphyrin Rings entsprechen.

In Abb. 3.15 ist zusätzlich der Effekt des Phasenübergangs von einer 2D Gas-Phase (0.80ML, 300K) zu einer kommensurablen Struktur (0.80ML, 113K) auf das Schwingungsspektrum gezeigt. Es zeigt sich eine starke Intensitätserhöhung einer Mode bei 240 cm⁻¹ und ein erhöhter Untergrund bei 760 cm⁻¹. Zum Vergleich sind die Spektren einer p.o.l.-Struktur bei äquivalenten Temperaturen gezeigt, wo dieser Effekt nicht auftritt. Diese beiden Merkmale stellen sich jedoch als Artefakte durch koadsorbiertes Wasser heraus, welche explizit in Kap. 5.2 diskutiert werden. Da ausser diesen beiden Merkmalen das HREEL Spektrum beim Phasenübergang unverändert bleibt, kann man folgern, dass dort keine signifikante Änderung in der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung vorliegt. Das ist in guter Übereinstimmung mit den NIXSW Messungen, die für den Phasenübergang ebenfalls keine signifikante Änderung in der Adsorptionshöhe zeigen.

Einfluss der Temperatur auf die Modenanregung

In Kap. 3.1.2 wurde im Zusammenhang mit einer systematisch niedrigeren kohärenten Fraktion bei höherer Temperatur vermutet, dass angeregte out-of-plane Moden des Moleküls zu dieser Beobachtung führen können. Um dies zu überprüfen, wurde ein Spektrum der thermisch angeregten Moden im Energiegewinnbereich auf der negativen Seite des elastischen Peaks in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Abb. 3.17 zeigt diese temperaturabhängigen Gewinnpektren als durchgezogene Lini-

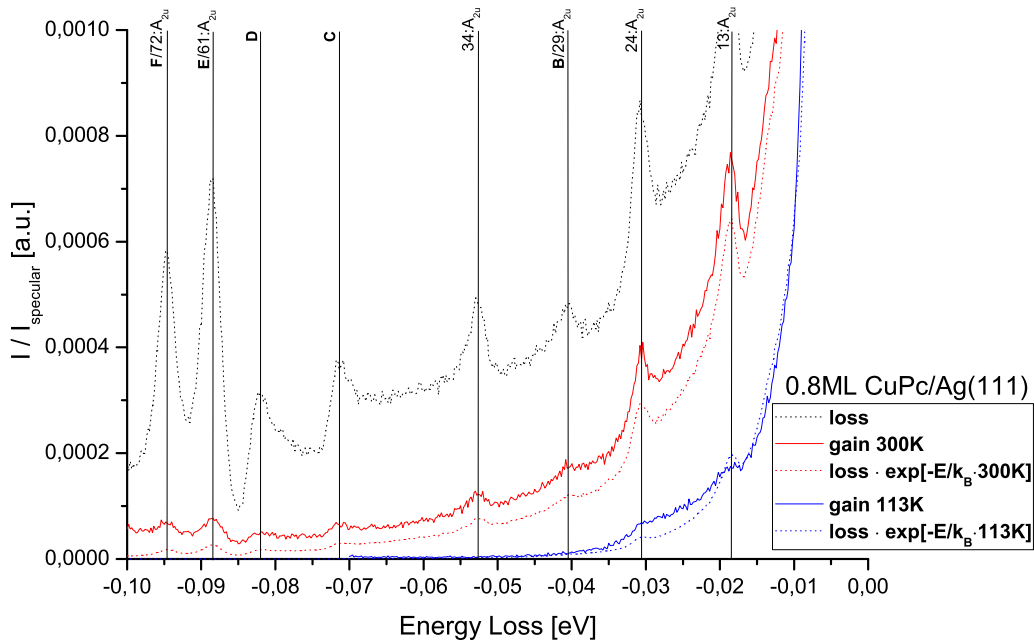


Abbildung 3.17: Energiegewinnspektren von 0.8ML CuPc/Ag(111) bei 300K (rote durchgezogene Linie) und 113K (blaue durchgezogene Linie). Die schwarz gepunktete Linie zeigt zum Vergleich ein gespiegeltes Verlustspektrum. Multipliziert man dieses mit einem Boltzmannfaktor, so führt das zu der rot (300K) und blau (113K) gepunkteten Linie, die sehr gut mit den Gewinnspektren übereinstimmen.

en. Ein gespiegeltes Verlustspektrum ist zum Vergleich als schwarze gepunktete Linie gezeigt. Es zeigt sich, dass sich die Gewinnspektren sehr gut durch das Verlustspektrum, multipliziert mit einem Boltzmannfaktor, reproduzieren lassen (rote bzw. blaue gepunktete Linie). Für 300K sind alle out-of-plane Moden angeregt. Bei 113K ist das für Moden oberhalb 40meV nicht mehr der Fall und die beiden out-of-plane Moden 13 und 24 sind stark gedämpft. Dies führt dazu, dass in der XSW Messung von CuPc bei tiefen Temperaturen eine höhere kohärente Fraktion erwartet werden kann.

Zusammenfassend zeigen die HREELS Experimente für CuPc Submonolagen einen dynamischen Ladungstransfer (IDCT) zwischen der Metalloberfläche und einem am Tetraazaporphyrin lokalisiertem F-LUMO. Dieser äussert sich im Auftreten spezifischer stark asymmetrischer in-plane Moden im HREEL Spektrum. Zusätzlich zeigt sich in der out-of-plane Mode des Kupferatoms, dass das Kupferatom an diesem Ladungstransfer nicht direkt beteiligt ist.

3.1.5 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das System CuPc/Ag(111) durch SPA-LEED, NIXSW, UPS und HREELS Experimente sehr detailliert charakterisiert. Anhand der Adsorptionshöhen, dem teilgefüllten F-LUMO und dem dynamischen Ladungstransfer einiger Molekülschwingungen konnte eine deutliche chemische Wechselwirkung festgestellt werden. Der Ladungstransfer in das F-LUMO ist maßgeblich am Tetraazaporphyrin Ring des Moleküls und somit stark an den Stickstoffatome lokalisiert. Zudem zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen lateraler Struktur und dem damit verbundenen geometrischen Überlapp von Molekül mit Substratzuständen und der Adsorbat-Substrat Bindungsstärke (Donation/Rückdonation). Im Allgemeinen zeigt CuPc auf der Ag(111) Oberfläche kein Inselwachstum. Die intermolekulare Wechselwirkung ist durch Repulsion geprägt.

3.2 CuPc auf Au(111)

Die Untersuchung des Systems CuPc/Au(111) soll zum einen Aufschluss darüber geben, inwieweit die auf Ag(111) beobachtete Repulsion der Moleküle mit der Wechselwirkungsstärke zum Substrates skaliert. Zum Anderen soll die auf Ag(111) gefundene Abhängigkeit der Adsorptionshöhe von der lateralen Struktur an diesem System geprüft werden.

3.2.1 Die laterale Struktur von CuPc/Au(111)

Das Phasendiagramm von CuPc/Au(111) wurde im Rahmen dieser Dissertation und in der Masterarbeit von Benjamin Stadtmüller mit der SPA-LEED Methode ausgemessen [23] und veröffentlicht [75]. Da diese Daten die Grundlage der Interpretation der folgenden XSW-Messungen darstellen, werden hier die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Abb. 3.18 zeigt das Phasendiagramm von CuPc auf der rekonstruierten Au(111) Oberfläche. Ähnlich zu dem System CuPc/Ag(111) beobachtet man im niedrigen Bedeckungsbereich zwischen 0.00ML - 0.93ML bei Raumtemperatur keine langreichweitige Ordnung. Die Moleküle befinden sich in einem 2D-Gas artigen Zustand mit einem mittleren Abstand, der mit zunehmender Bedeckung abnimmt. Das ist erkennbar an den diffusen Beugungsrings, deren Radius mit zunehmender Bedeckung zunimmt. Beim Abkühlen der Probe in diesem Bedeckungsbereich beobachtet man ähnlich dem System CuPc/Ag(111) eine 12fache Modulation des äusseren Ringes, was auf eine azimuthale Vorzugsorientierung des Moleküls entlang der $[-110]$, $[0-11]$ oder $[10-1]$ Richtung des Substrates beim Einfrieren hindeutet.

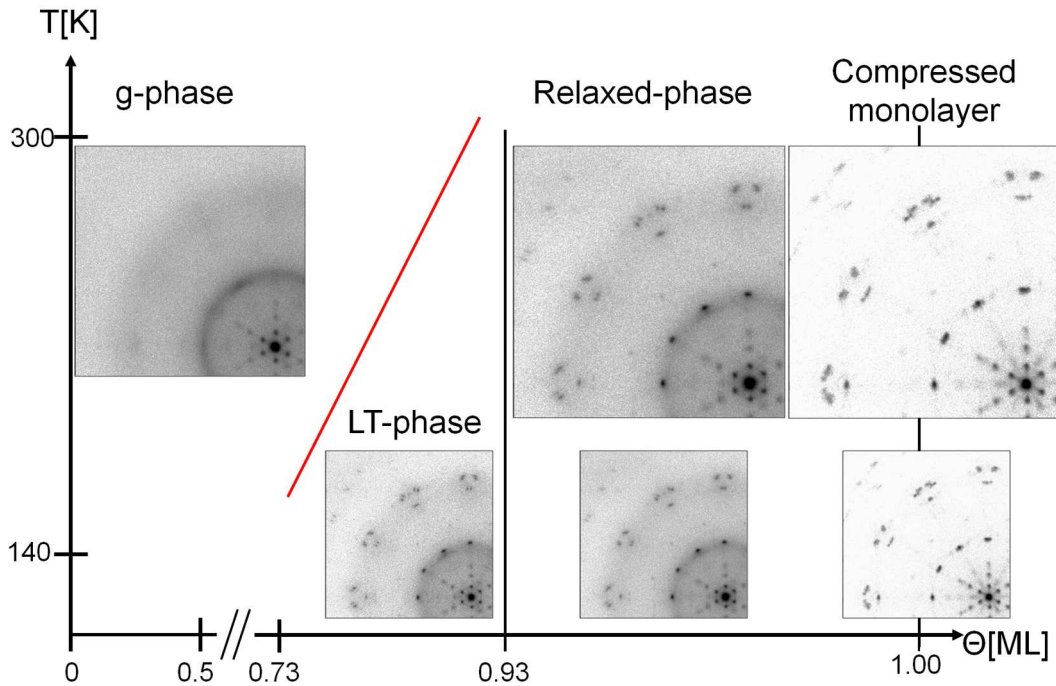


Abbildung 3.18: Phasendiagramm von CuPc Submonolagen auf der rekonstruierten Au(111) Oberfläche [75]

Weiterhin existiert im mittleren Bedeckungsbereich beim Abkühlen ein Phasenübergang zu einer Tieftemperaturphase. Diese ist im Gegensatz zur Tieftemperaturphase von CuPc/Ag(111) nicht kommensurabel, sondern eine p.o.l.-Struktur. Dies deutet darauf hin, dass die Moleküle keine Tendenz zeigen einen bestimmten Adsorptionsplatz einzunehmen. Lediglich die Anordnung des Übergitters entlang Substratgitterlinien scheint energetisch begünstigt zu sein. Mannsfeld et al. [76] haben für das ähnliche System TiOPc/Au(111) in Experiment und Rechnung gezeigt, dass eine p.o.l.-Struktur das Grenzflächenpotential dieses physisorbierten Systems minimiert und somit die energetisch günstigste Struktur des Gesamtsystems darstellt. Auch dort scheint ein fester Adsorptionsplatz keinen signifikanten energetischen Ausschlag zu geben. Somit deutet dieser Tieftemperaturphasenübergang von CuPc/Au(111) auf eine attraktive intermolekulare Wechselwirkung hin, die zum einen sehr kurzreichweitig ist und nur bei hoher Moleküldichte zum tragen kommt und zum anderen in der Größenordnung von $k_B T$ liegt.

Im höheren Bedeckungsbereich zwischen 0.93 und ≤ 1.00 ML bilden die Moleküle relaxierte Phasen, in denen möglicherweise eine schwache repulsive Wechselwirkung vorliegt [23, 75]. Im Gegensatz zu CuPc/Ag(111) ist die Repulsion in diesem Fall kaum nachweisbar, da die Einheitszelle lediglich um 2% komprimiert wird (zum Vergleich: 11% bei

CuPc/Ag(111)). Dieser Effekt liegt deutlich innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode. Die Monolagenphase ist deutlich von den relaxierten Phasen unterscheidbar und besteht aus einer Mischung einer p.o.l.-Struktur und einer inkommensurablen Struktur, deren Einheitszellen um ca. 4% gegenüber den relaxierten Phasen komprimiert sind.

Zusammenfassend lässt sich eine Ähnlichkeit zu dem System CuPc/Ag(111) feststellen, jedoch dass für CuPc/Au(111) keine Adsorptionsplatz spezifische Bindung in Form einer kommensurablen Struktur gefunden wurde und dass der Effekt der Repulsion nicht sicher nachweisbar ist. Aus dem Phasendiagramm lässt sich ableiten, dass die intermolekulare Wechselwirkung langreichweitig repulsiv oder neutral (flaches Wechselwirkungspotential) ist, jedoch auch ein kurzreichweitiges schwach attraktives Potential aufweist.

3.2.2 Die Adsorptionshöhen von CuPc/Au(111)

Um auch für das System CuPc/Au(111) den Zusammenhang von lateraler Struktur und Adsorptionshöhe bzw Bindungsstärke herzustellen, wurden NIXSW Messungen an einer p.o.l.-Struktur nahe 1ML und einer ungeordneten Struktur bei 0.7ML bei jeweils 133K und 300K durchgeführt [77]. Die Präparationen wurden analog zu den SPA-LEED Messungen durch sukzessives Aufdampfen und anschließendes Tempern bei 553K für 10 Minuten hergestellt. Die Bedeckung wurde anhand des LEED Bildes und der integralen Fläche des C1s Signals bestimmt. Zu Beginn der Messungen wurde festgestellt, dass für CuPc/Au(111) leichte Strahlenschäden bereits bei Expositionsdauern von 10 Minuten auftreten. Daher wurde die Zeit für einen XSW Messzyklus auf 5 Minuten beschränkt.

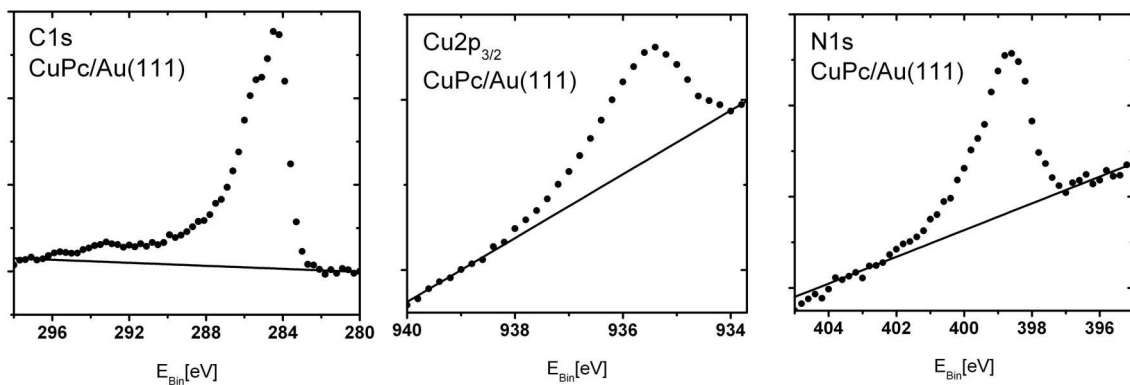


Abbildung 3.19: Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, Cu2p_{3/2} und N1s.

Abb. 3.19 zeigt exemplarisch die für die XSW Auswertung gemessenen XPS Spektren der atomaren Spezies C1s, Cu2p_{3/2} und N1s. Zur Berechnung der integralen Photoelektronenausbeute wurde in allen Fällen ein linearer Untergrund abgezogen. Durch

die verkürzte Integrationszeit ist das Signal zu Rausch Verhältnis der N1s und der Cu2p_{3/2} Spektren sehr schlecht. Daher führt eine Fehlerbestimmung aus der Standardabweichung der Einzelmessungen zu einem zu grossen Fehler, der die Genauigkeit der Methode nicht widerspiegelt. Um eine repräsentative Fehlerabschätzung durchzuführen, wurden je 3-4 Einzelmessungen mit passenden Reflektivitäten summiert und die Standardabweichung dieser neuen Messpunkte mit nun besserer Statistik bestimmt. Diese Statistik entspricht dann einer Messdauer von 15-20 Minuten und hat dann eine ähnlich gute Qualität wie in den NIXSW Messungen von CuPc/Ag(111). Die oberen Grenzen des Fehlers wurde auf diese Weise auf $\Delta d^H \approx 0.05 \text{ \AA}$ und $\Delta F^H \approx 0.1$ abgeschätzt. Systematische Fehler treten auch in diesem Fall durch möglicherweise falsch berechnete Untergründe und den nicht bekannten Δ Parameter für das Cu2p_{3/2} Signal auf. Jedoch ist der Fehler durch einen fehlerhaften Untergrund in diesem Fall minimal, da er in allen Fällen durch eine linear Funktion gut beschrieben werden kann (siehe Abb. 3.19).

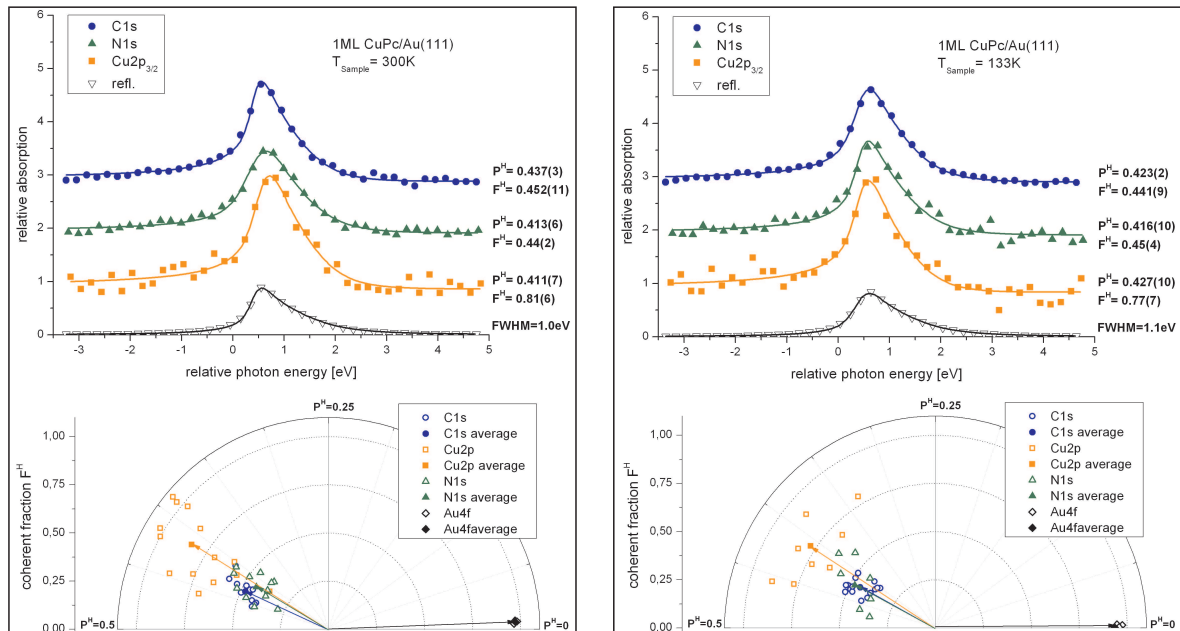


Abbildung 3.20: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.0ML CuPc/Au(111); Unten: Argand Diagramm der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

In Abb. 3.20 und 3.21 sind die Ergebnisse der XSW Messung dargestellt. In der oberen Hälfte sind die gefitteten XSW Kurven der summierten Einzelmessungen zusammen mit einer exemplarischen Reflektivität dargestellt. In der unteren Hälfte sind die Fits der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel in einem Argand Diagramm dargestellt. Es zeigt sich, dass das Fitergebnis des summierten Signals innerhalb der Standardabweichung sehr gut mit dem arithmetisches Mittel aus den Einzelmessungen übereinstimmt. Für die Präparation bei 0.7ML war eine Einzelauswertung der Cu2p_{3/2}

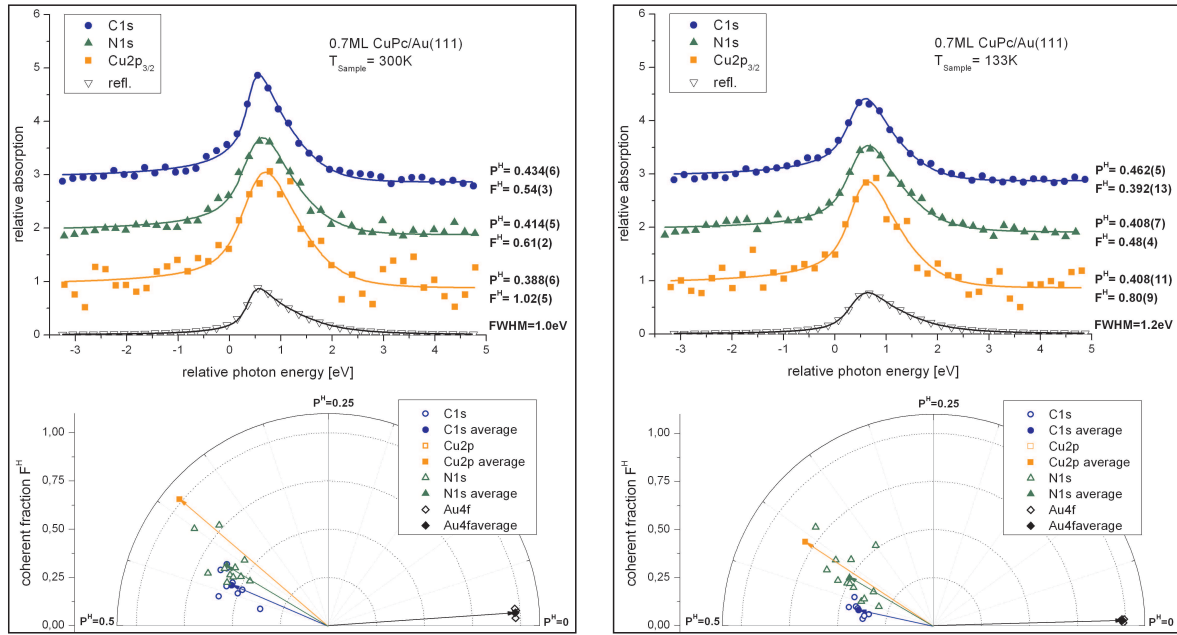


Abbildung 3.21: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.7ML CuPc/Au(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel (für Cu2p_{3/2} summierte Einzelmessung).

Spektren nicht möglich, daher ist im Argand Diagram nur das Fitergebnis des summierten Signals dargestellt.

Um aus den kohärenten Positionen den Abstand der Molekülatome zur obersten Goldatomlage zu bestimmen, muss man die Relaxation der rekonstruierten Au(111) Oberfläche berücksichtigen. Sandy et al [78] haben in Röntgenbeugungsexperimenten gezeigt, dass der Netzebenenabstand der obersten Atomlage der Au(111) Oberfläche im Mittel um 3% relativ zum Netzebenenabstand des Festkörpers vergrößert ist. Da die kohärente Position die Adsorptionshöhe relativ zu den Netzebenen des Festkörpers beschreibt, errechnet sich die tatsächliche Adsorptionshöhe in diesem Fall nun aus $d^H = (P^H + 1 - 0.03) \times d_{111}$.

Eine echtskalierte Darstellung der Adsorptionshöhen sowie deren Bedeckungsabhängigkeit sind in Abb. 3.22 und 3.23 dargestellt. Im Folgenden werden die Messergebnisse im Zusammenhang mit den Beobachtungen für das System CuPc/Ag(111) aus Kap. 3.1.2 diskutiert.

Die erste Beobachtung ist die signifikant größere Adsorptionshöhe auf Au(111) im Bereich von $\approx 3.25\text{\AA}$ für alle Bedeckungen und Temperaturen. Dieser Bindungsabstand ist in guter Übereinstimmung mit den Summen der entsprechenden van-der-Waals Radien, welche in Abb. 3.23 dargestellt sind. Dies zeigt einen verschwindend geringen Überlapp von molekularen Wellenfunktion mit Substratzuständen und deutet auf eine reine physisorptive Adsorbat-Substrat Wechselwirkung hin, wie sie auch für PTCDA/Au(111)

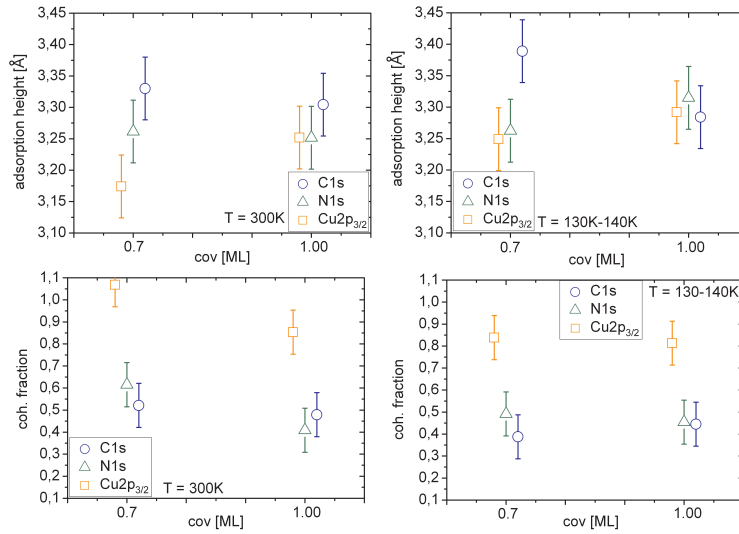


Abbildung 3.22: Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Au(111).

beobachtet wurde [35].

Die zweite Beobachtung ist analog zu CuPc/Ag(111) eine leichte Verbiegung des Moleküls, in der das Kupferatom unterhalb der Molekülebene liegt ($d_{Cu}^H \leq d_N^H \leq d_C^H$). Dieser Effekt ist auch hier sehr klein, tritt aber systematisch in 3 von 4 Messungen auf. Dies lässt vermuten, dass dieser Effekt auch auf der Ag(111) Oberfläche nicht ausschliesslich auf einen chemisorptiven Charakter einer Cu-Metall oder N-Metall Bindung zurückzuführen ist. Vielmehr unterstützt diese Beobachtung die Vermutung eines systematischen Fehlers durch einen inkorrekten Δ Parameter. Jedoch ist auch ein elektrostatisches Potential zwischen einer am Cu-Atom lokalisierten Partiaalladung und seiner Spiegelladung im Metall oder elementspezifische van-der-Waal Bindungsabstände als Ursache für diese Beobachtung nicht ausgeschlossen.

Die dritte Beobachtung ist, dass im Gegensatz zu CuPc/Ag(111) keine Bedeckungsabhängigkeit der kohärenten Fraktion auftritt. Dies deutet darauf hin, dass es keinen signifikanten Unterschied in der Verteilung der atomaren Adsorptionsplätze zwischen Molekülen in einer p.o.l.-Struktur und einzelnd adsorbierten Molekülen in einer 2D Gas Phase existiert. Dies ist in Übereinstimmung mit den strukturellen Daten, die keine Tendenz zu einer adsorptionplatzspezifischen Bindung in der Submonolage zeigen, da beim Tieftemperaturphasenübergang lediglich eine p.o.l.-Struktur gebildet wird.

Die vierte und bedeutendste Beobachtung ist, dass ebenfalls im Gegensatz zu CuPc/Ag(111) keine signifikante Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionshöhe des Moleküls zu beobachten ist. Das zeigt, dass die Bindungsstärke des Moleküles an die Metalloberfläche unabhängig von der lateralen Struktur ist bzw dass die Adsorptionsplätze in den unterschiedlichen Phasen (2D Gas Phase, p.o.l.-Phasen) im Mittel äquivalent sind.

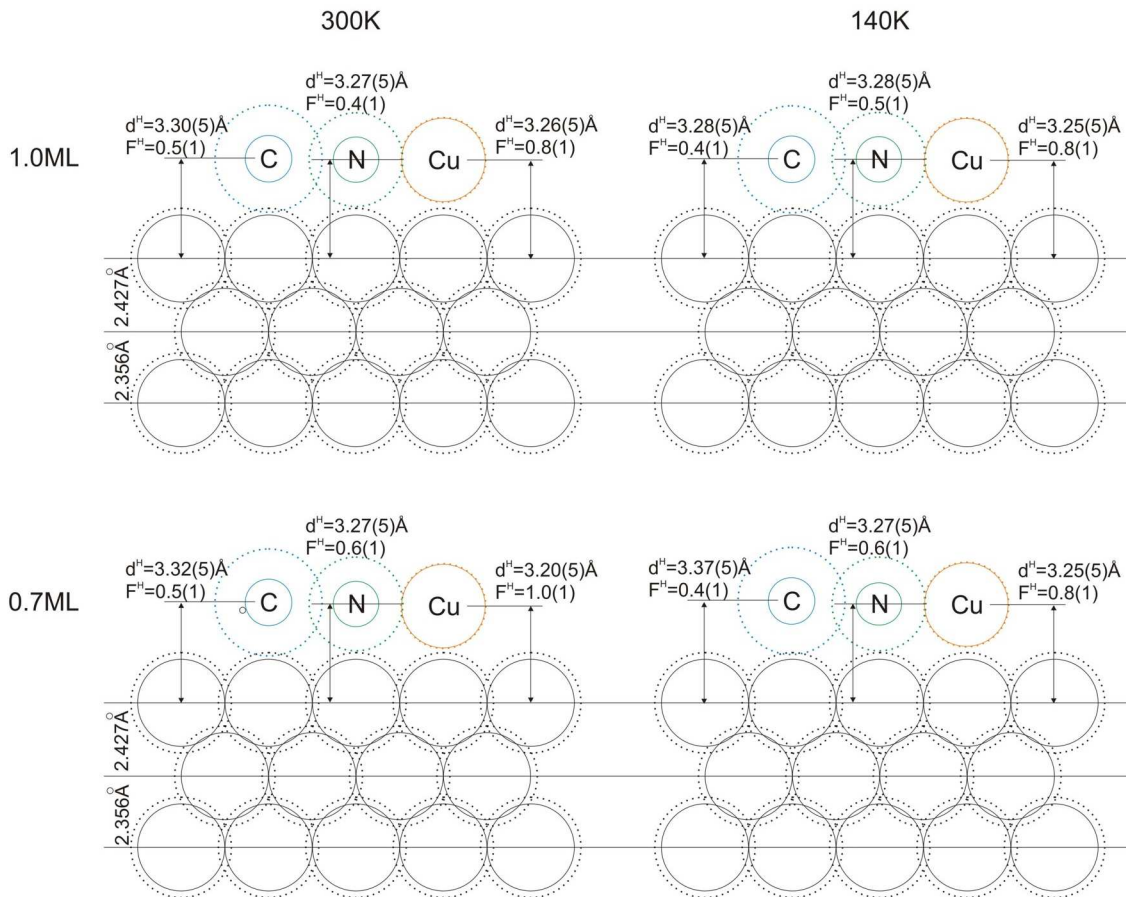


Abbildung 3.23: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Au(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrickelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41]. Die Gitterkonstante der obersten Lage von Goldatomen ist um 3% relaxiert [78].

Im Kontext mit den vorangegangenen Beobachtungen beweist dies, dass die schwache van-der-Waals-artige Wechselwirkung zwischen Molekül und Au(111) Oberfläche nicht adsorptionsplatzspezifisch ist, bzw keinen bestimmten Adsorptionsplatz energetisch begünstigt. Dies steht im Gegensatz zum Bindungsmechanismus von CuPc auf der Ag(111) Oberfläche, der teils kovalenten Charakter hat und somit eine bestimmte Adsorptionengeometrie zu einem optimierten Wellenfunktionsüberlapp und energetischen Minimum führen kann.

3.2.3 Die Valenzbandstruktur von CuPc/Au(111)

Die Valenzbandstruktur von CuPc/Au(111) wurde im Rahmen dieser Dissertation während der Masterarbeit von Benjamin Stadtmüller in Kombination mit der SPA-LEED Methode ausgemessen [23] und veröffentlicht [75]. Da diese Daten die vorangegangenen Daten und Interpretationen bedeutend ergänzen, werden die Ergebnisse an dieser Stelle kurz zusammengefasst und im Kontext mit den Valenzbandspektren von CuPc/Ag(111) diskutiert.

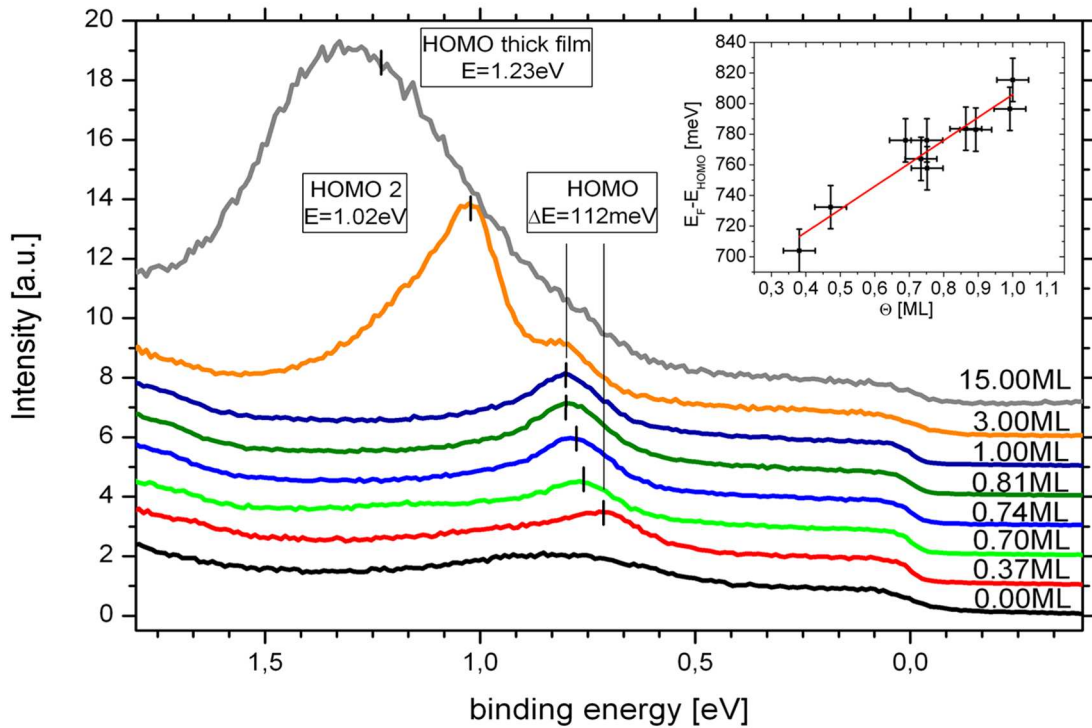


Abbildung 3.24: Valenzbandstruktur von CuPc Submonolagen und Multilagen auf der Au(111) Oberfläche [75]. Der Einsatz oben rechts zeigt den linearen Zusammenhang zwischen HOMO Bindungsenergie und Bedeckung.

Im Gegensatz zum Valenzband von CuPc/Ag(111) ist das Valenzband von CuPc/Au(111) (siehe Abb. 3.24) nur von dem HOMO Zustand mit Bindungsenergien zwischen 700meV und 820meV geprägt. Weiterhin existiert kein teilgefüllter F-LUMO Zustand, der auf einen Ladungstransfer hindeuten könnte, wie es aufgrund der XSW Ergebnisse auch nicht zu erwarten war. Analog zum HOMO Zustand des CuPc auf der Ag(111) Oberfläche ist die Peakform asymmetrisch aufgrund der bereits diskutierten Vibrationsprogression [65, 66, 67]. Im Energiebereich des HOMO liegt zusätzlich ein breiter Peak einer Satellitenanregung der Gold 5d Bänder. Mit zunehmender Bedeckung lässt sich eine Verschiebung des HOMO Zustandes um $\approx 112\text{meV}$ zu höheren Bindungsenergien feststellen. Dieser Effekt konnte von Mario Kochler im Rahmen seiner Diplomarbeit [61] anhand von PAK Messungen (Photoemission an adsorbiertem Krypton) auf

die Änderung der lokalen Austrittsarbeit der Moleküle zurückgeführt werden. Da die CuPc Moleküle auf der Au(111) Oberfläche physisorbieren, sind die Molekülorbitale an das lokale Vakuumniveau gekoppelt und verschieben bei einer Änderung der lokalen Austrittsarbeit des Moleküls relativ zum Fermi-niveau der Goldoberfläche. Der lineare Zusammenhang in Abb. 3.24 zeigt, dass die lokale Austrittsarbeit offensichtlich proportional zur Moleküldichte auf der Oberfläche ist. Somit beruht die beobachtete Verschiebung des HOMO Zustandes nicht auf einer bedeckungsabhängigen Änderung der inneren elektronischen Struktur des adsorbierten Moleküls, wie es für das System CuPc/Ag(111) diskutiert wurde, sondern auf einer veränderten lokalen Austrittsarbeit.

Die Position des HOMO-1 Zustandes kann nicht genau bestimmt werden, da dieser in der niederenergetischen Flanke der Au5d Bänder liegt. Der Beginn des HOMO-1 Zustandes kann jedoch in den Submonolagen bei $\approx 1.7\text{eV}$ beobachtet werden. In dem Bereich zwischen HOMO-1 und HOMO existiert im Bedeckungsbereich unter 1ML kein SO Zustand.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zustände, deren Existenz auf der Ag(111) Oberfläche auf die chemisorptive Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat zurückgeführt wurden (F-LUMO und SO), für die Adsorption auf der Au(111) Oberfläche nicht beobachtet werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Bindungsabständen, die auf eine reine Physisorption von CuPc auf der Au(111) Oberfläche hindeuten und unterstreicht die Vermutung des Ursprungs eben dieser Zustände im Sinne eines Ladungsaustausches und/oder Hybridorbitalbildung.

3.2.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das System CuPc/Au(111) in SPA-LEED, NIXSW und UPS Experimenten detailliert untersucht und dem System CuPc/Ag(111) gegenübergestellt. Anhand der Adsorptionshöhen und eines nicht beobachtbaren Ladungstransfers hat sich gezeigt, dass die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung rein physisorptiver Natur ist. Entsprechend zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit dieser Wechselwirkung von der lateralen Struktur, da der Donation/Rückdonation Effekt stark mit dem Wellenfunktionsüberlapp skaliert. Zudem konnte im Bereich geordneter Strukturen keine intermolekulare Repulsion nachgewiesen werden. Dieser Zusammenhang führt zu der Vermutung, dass die Repulsion direkt mit dem Ladungsaustausch zusammenhängt.

3.3 CuPc auf Cu(111)

Die Motivation für die Untersuchung des Systems CuPc/Cu(111) geht aus den vorangegangenen Messungen hervor. Die Tendenz der adsorptionsplatzspezifischen Bindung

und Überstrukturbildung und somit die Strukturabhängigkeit der Molekül-Substrat Bindungsstärke war auf der Ag(111) Oberfläche stark ausgeprägt im Gegensatz zur Au(111) Oberfläche. Der Effekt der intermolekularen Repulsion im Sinne von geordneten Überstrukturen, deren Einheitszellengröße kontinuierlich abnimmt war ebenfalls auf Ag(111) stark ausgeprägt, während es auf Au(111) nicht nachweisbar ist. Somit lässt sich vermuten, dass beide Effekte mit der Reaktivität des Substrates skalieren. Dies soll nun anhand des stark reaktiven Cu(111) Oberfläche verifiziert werden.

3.3.1 Die laterale Struktur von CuPc/Cu(111)

Das Phasendiagramme von CuPc/Cu(111) wurde im Rahmen dieser Dissertation während der Masterarbeit von Benjamin Stadtmüller mit der SPA-LEED Methode ausgemessen [23] und veröffentlicht [75]. Da diese Daten die Grundlage der Interpretation XSW-Messungen darstellt, werden hier die Ergebnisse kurz qualitativ zusammengefasst.

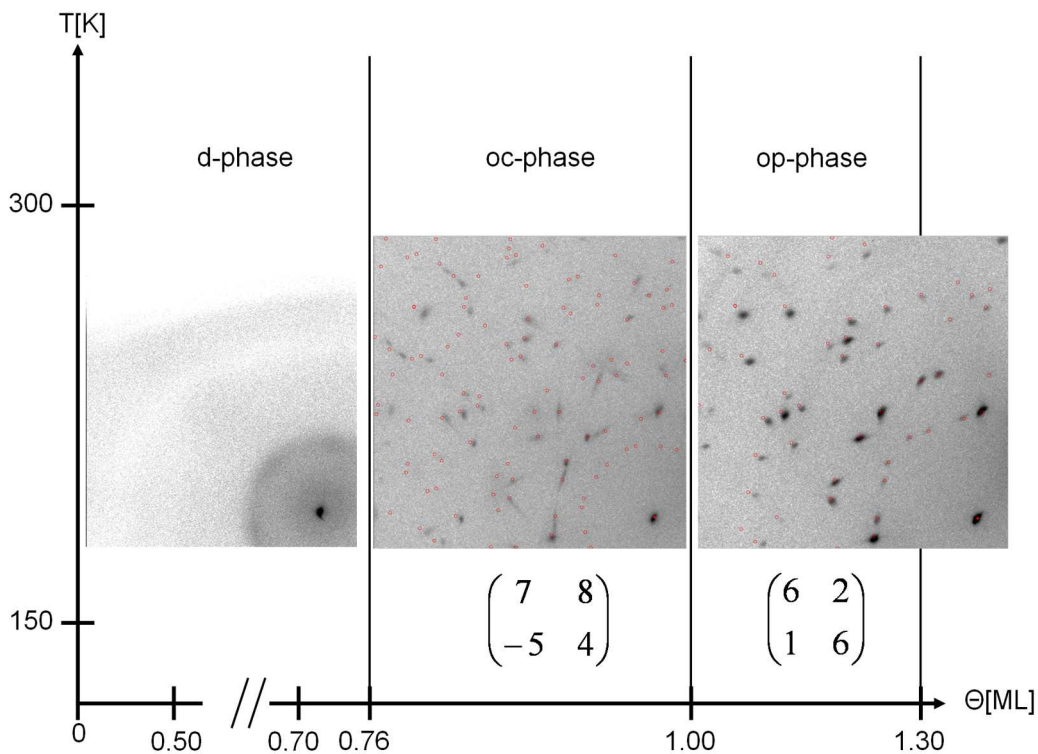


Abbildung 3.25: Phasendiagramm von CuPc Submonolagen auf Cu(111) [75]

Abb. 3.25 zeigt das Phasendiagramm von CuPc Submonolagen auf der Cu(111) Oberfläche. Im Bedeckungsbereich bis ≈ 0.76 ML beobachtet man analog zu CuPc/Ag(111) und

CuPc/Au(111) im Beugungsbild keine Überstruktureffekte, sondern nur eine Ringstruktur die auf eine ungeordnete Anordnung der Moleküle mit einem mittleren Abstand, der mit zunehmender Bedeckung abnimmt, hindeutet. Jedoch wird zusätzlich bei einer Bedeckung $\geq 0.53\text{ML}$ eine kreisförmige Intensität um den Spekularreflex [79] beobachtet, die auf Inselstrukturen mit zufälliger Grösse und Abstand hindeutet. Dies wurde in Übereinstimmung mit Tieftemperatur STM Daten von Karacuban et al. [58] als Kettenbildung von CuPc Molekülen mit einer mittleren Länge von ca. 37\AA gedeutet, was etwa der Ausdehnung von 3 Molekülen entspricht. Dies deutet auf eine schwache kurzreichweitige intermolekulare Attraktion hin, deren Ursprung in einem schwachen substratinduzierten Quadrupolmoment liegen kann. Das wird aus einer in STM Daten [58] beobachtete substratinduzierten Symmetriebrechung gefolgert (siehe Kap. 3.4.5).

Im oberen Bedeckungsbereich zwischen $\approx 0.76\text{ML}$ - 1.30ML beobachtet man Beugungsreflexe einer langreichweitig geordneten kommensurablen Überstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Die Beugungsreflexe deren (h,k)-Indizes Summe ungeradzählige Werte annehmen sind nur sehr schwach ausgeprägt und verschwinden vollständig in dem Bedeckungsbereich zwischen 1.00ML - 1.30ML . Dies zeugt von einer orthorhombisch zentrierten Struktur (oc-Phase) zwischen $\approx 0.76\text{ML}$ - 1.30ML , deren molekularen Formfaktoren der beiden Moleküle nicht äquivalent sind. Zwischen 1.00ML - 1.30ML geht diese dann in die orthorhombisch primitive Struktur (op-Phase) über.

Interpretiert wurde diese Beobachtung durch eine mögliche azimuthale Verdrehung des zentrierten Moleküls durch ein elektrostatisches Moment der benachbarten Moleküle an den Ecken der Einheitszelle. Dies führt zu einer unterschiedlichen Adsorptionsgeometrie des zentrierten Moleküls. Diese Abweichung der Adsorptionsgeometrie des zentrierten Moleküls wird offensichtlich aufgehoben, sobald Moleküle in der zweiten Lage adsorbieren. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das elektrostatische Moment der Moleküle in der ersten Lage durch polarisierte Moleküle in der zweiten Lage vermindert wird, so dass eine Äquivalenz der beiden Moleküle in der Einheitszelle wieder hergestellt wird und die Überstruktur durch die halb so grosse primitive kommensurable Einheitszelle beschrieben werden kann.

Zusammenfassend lässt sich für das System CuPc/Cu(111) eine starke Tendenz zur Komensurabilität, also einer starken adsorptionsplatzspezifischen Adsorption beobachten. Weiterhin wird eine substratinduzierte Symmetriebrechung und eine wahrscheinlich daraus resultierende schwache intermolekulare Attraktion beobachtet. Eine Repulsion im Sinne von geordneten Überstrukturen, deren Einheitszellengröße sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich verkleinert, wurde nicht beobachtet.

3.3.2 Die Adsorptionshöhen von CuPc/Cu(111)

Die NIXSW Messungen wurden bei drei unterschiedlichen Bedeckungen, jeweils bei 300K und 190K durchgeführt. Anhand von LEED Messungen und einer Bedeckungsbestimmung durch die integrale Fläche des C1s und N1s XPS Signals wurden die folgenden Strukturen des bekannten Phasendiagramms identifiziert: Eine kommensurable zentrierte Struktur bei $\approx 0.9\text{ML}$, eine ungeordnete Struktur bei $\approx 0.7\text{ML}$ und eine ungeordnete Struktur bei $\approx 0.4\text{ML}$. Die Präparationen wurden analog zu den SPA-LEED Messungen durch sukzessives Aufdampfen und anschließendes Tempern bei 433K für 20 Minuten hergestellt. Strahlenschäden konnten bei Expositionsdauern von über 40 Minuten beobachtet werden, daher wurde die Messzeit für einen XSW Zyklus auf 20 Minuten beschränkt

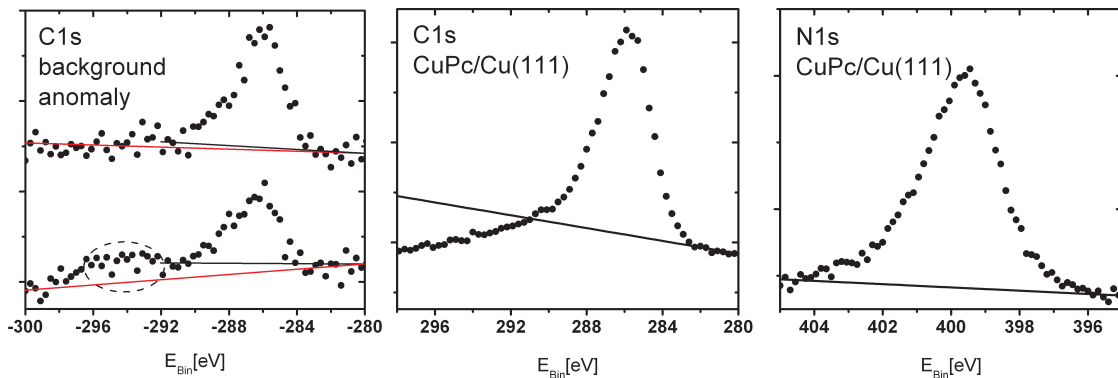


Abbildung 3.26: Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s und N1s. Die Abbildung links zeigt die Anomalie des Untergrundes im Spektralbereich des C1s Peaks.

Abb. 3.26 zeigt exemplarisch die für die XSW Auswertung herangezogenen XPS Spektren und deren Untergrundabzug der untersuchten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Aufgrund der Untrennbarkeit der Linie des Phthalocyanin Kupferatoms von der Linie der Substratome, konnten für Kupfer keine NIXSW Messungen durchgeführt werden. Die Wahl des verkürzten Untergrundabzugs des C1s Signals beruht auf einer starken Anomalie des Untergrundes im Bereich zwischen 296eV und 292eV, welches exemplarisch ebenfalls in Abb. 3.26 dargestellt ist. Diese Anomalien wurden auch bei den NIXSW Messungen von $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ während der gleichen Meßzeit beobachtet (siehe Kap. 4.2). Bei früheren Messzeiten ($\text{CuPc}/\text{Au}(111)$, $\text{TiOPc}/\text{Ag}(111)$) wurde dies hingegen nie beobachtet. Da während dieser Meßzeit vermehrt Probleme mit der alten Analysatorelektronik auftraten, ist dieses Rauschen wohl darauf zurückzuführen.

Der Fehler der Messung wurde durch die Standardabweichung der Einzelmessungen bestimmt. Um den Einfluss eines zusätzlichen statistischen Fehler eines schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses zu minimieren, wurden je 3-4 Einzelmessungen mit passenden Reflektivitäten summiert und die Standardabweichung dieser neuen Messpunkte

mit nun besserer Statistik bestimmt. Der Fehler wurde somit auf $\Delta d^H \approx 0.07\text{\AA}$ und $\Delta F^H \approx 0.1$ abgeschätzt. Systematische Fehler ergeben sich bei diesen Messungen aus einem ungenauen Δ Parameter für beide Elemente und den verkürzten Untergrund des C1s Signals. Um den Einfluss des modifizierten C1s Untergrundes einzuschätzen, wurde eine Messreihe vergleichsweise mit einem verlängerten linearen Untergrund zwischen 298eV und 280eV ausgewertet. Es zeigt sich, dass die Standardabweichung der Fitergebnisse bei verlängertem Untergrund deutlich größer ist, wohingegen der Bindungsabstand um $\Delta d^H = 0.04\text{\AA}$ kleiner und die kohärente Fraktion um $\Delta F^H = 0.02$ kleiner ist. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass die Anomalie die XSW Signatur des Substrats trägt und teilweise signifikant zur integralen Fläche beiträgt (siehe Abb. 3.26). Daher führt der verkürzte Untergrund vermutlich zu den richtigen Adsorptionshöhen, da dieser den C1s Peak größtenteils von der Anomalie trennt.

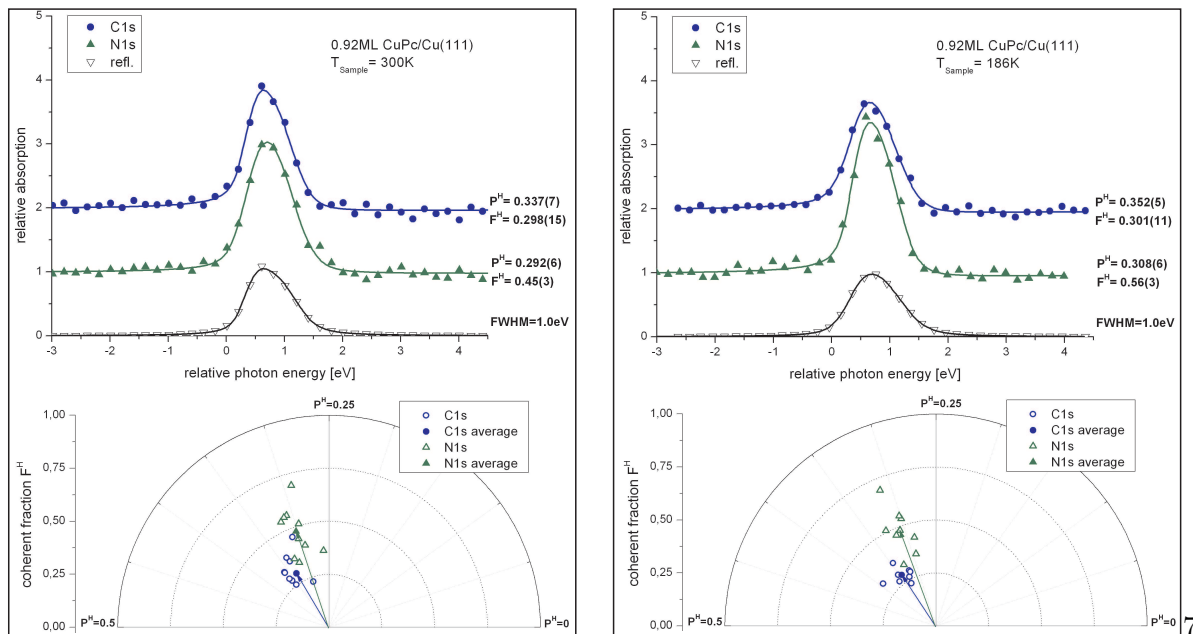


Abbildung 3.27: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.92ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

In Abb. 3.27, 3.28 und 3.29 sind in der oberen Hälfte jeweils die XSW Signale der summierten Einzelmessung und deren Fit zusammen mit einer exemplarischen Reflexivität dargestellt. Die dort angegebenen Fehler resultieren aus dem χ^2 Fit des GMinuit Fitalgorithmus unter Berücksichtigung eines 3 dimensional Parameterraums und beschreibt die Genauigkeit des Fits. Das Fitergebnis der summierten Messungen stimmt im Rahmen der Standardabweichung sehr gut mit dem Mittelwert der Einzelmessungen überein. In der unteren Hälfte sind die Fits der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel in einem Argand Diagramm dargestellt.

Anhand der zusammenfassenden Darstellungen in Abb. 3.30 und 3.31 lassen sich er-

3 Die Adsorption von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111)

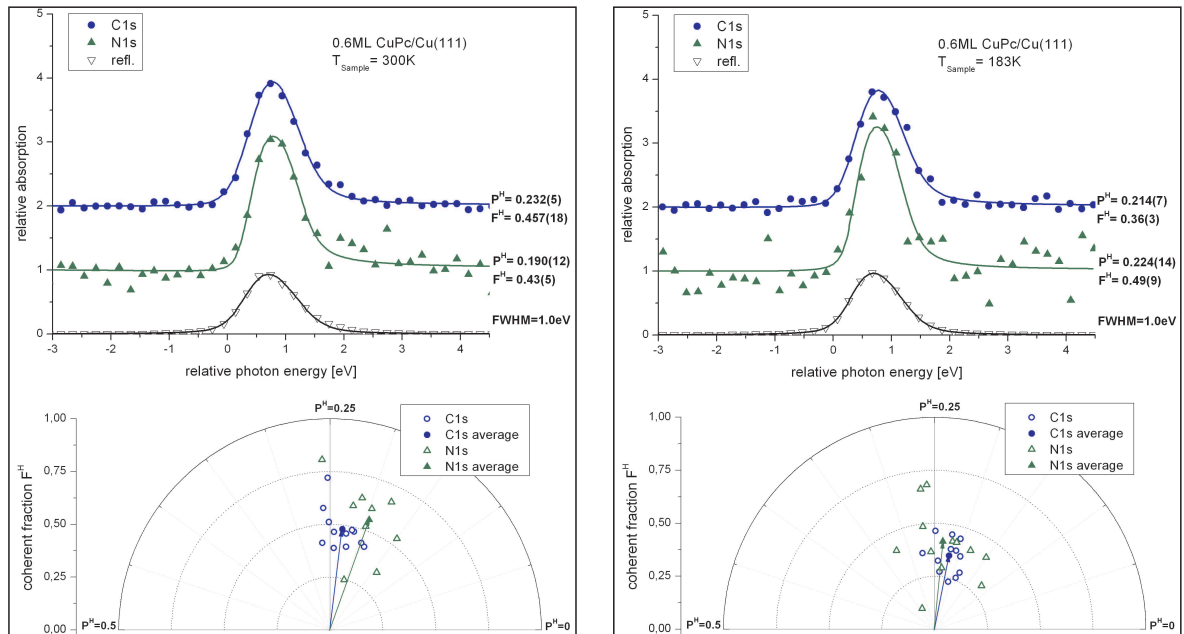


Abbildung 3.28: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.6ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

neut fünf grundsätzliche Beobachtungen machen, die im Folgenden im Zusammenhang mit den bisher untersuchten Systemen CuPc/Ag(111) und CuPc/Au(111) diskutiert werden.

Die erste Beobachtung ist die Größe der Adsorptionshöhen im Bereich zwischen 2.55\AA und 2.80\AA also deutlich kleiner im Vergleich zu den Systemen CuPc/Ag(111) und Au(111). Jedoch muss für einen echten Vergleich der unterschiedlichen Substrate auch die unterschiedliche Größe der Substratome berücksichtigt werden. Während die empirischen van-der-Waals Radien für Gold- und Silberatome mit 1.66\AA und 1.72\AA [42] annähernd identisch sind, sind Kupferatome mit 1.40\AA [42], deutlich kleiner. Um einen Vergleich zu machen, wurden in Tabelle 3.3 die Adsorptionshöhen der Tieftemperaturphasen von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111) auf die entsprechende Summe von van-der-Waals Radien normiert, was im folgenden als *relative* Adsorptionshöhen bezeichnet wird (eine alternative Normierung auf Kovalenzradien [42] führt zu der gleichen Schlussfolgerung). Es zeigt sich, dass für die Monolagenstruktur bei 0.9ML die relative Adsorptionshöhe von CuPc/Cu(111) äquivalent zur relativen Adsorptionshöhe der Monolagenstruktur von CuPc/Ag(111) bei 1.0ML ist. In den ungeordneten Strukturen bei niedrigeren Bedeckungen, wo die Moleküle eine ideale Adsorptionsgeometrie annehmen können, sind die relativen Adsorptionshöhen von CuPc/Cu(111) jedoch deutlich kleiner im Vergleich zu CuPc/Ag(111). Dies beweist, dass die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung für das System CuPc/Cu(111) am stärksten ist.

Die zweite Beobachtung ist eine tendenziell kleinere Adsorptionshöhe des Stickstoff-

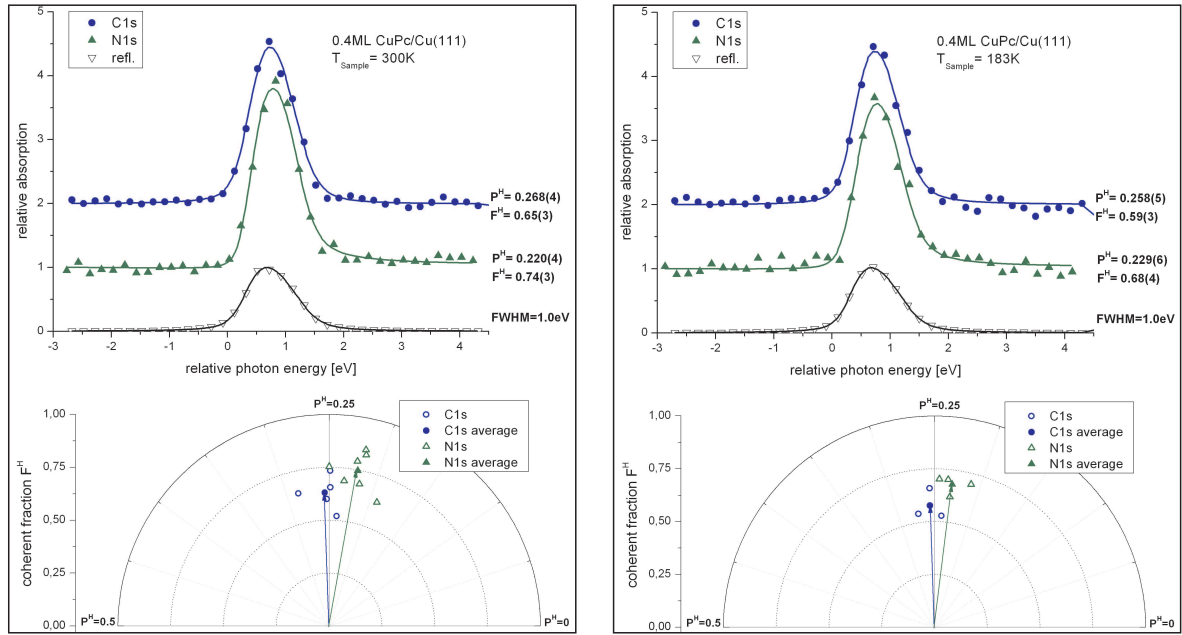


Abbildung 3.29: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.4ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

fes im Vergleich zum Kohlenstoff, wie es auch für CuPc/Ag(111) und CuPc/Au(111) beobachtet wurde ($d_N^H \leq d_C^H$). Wie auch dort ist diese Beobachtung innerhalb des Fehlers, jedoch systematisch in 5 von 6 Messungen und impliziert eine stärkere Adsorbat Substrat Wechselwirkung im Zentrum des Moleküls durch den Tetraazaporphinring.

Die dritte Beobachtung ist die Abnahme der kohärenten Fraktion mit zunehmender Bedeckung. Dies wurde auch für CuPc/Ag(111) beobachtet. Eine möglich Erklärung wäre die Adsorption von Molekülen in der zweiten Lage bei höheren Bedeckungen im Submonolagenbereich. Jedoch wurde in Photoemissionsexperimenten (siehe Kap. 3.3.3) gezeigt, dass bei äquivalenten Präparationsbedingungen das HOMO von Molekülen der zweiten Lage erst ab ≈ 1.1 ML auftritt. Daher kann dieses Argument weitgehend ausgeschlossen werden. Demnach lässt sich folgern, dass die Abnahme der kohärenten Fraktion aus der zunehmenden Anzahl von Adsorptionsplätzen der einzelnen atomaren Spezies folgt. Die zunehmende Moleküldichte führt dazu, dass die Moleküle nicht mehr vereinzelt mit einer einheitlichen Adsorptionsgeometrie vorliegen, sondern durch die intermolekulare Attraktion zunächst mehr Ketten und dann Inseln ausbilden, in denen die Moleküle leicht unterschiedliche Adsorptionsgeometrien aufweisen. Belegt wird dies durch die zwei Moleküle pro Einheitszelle in der oc-Phase.

Die vierte Beobachtung ist, dass die Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die kohärente Fraktion oder Position hat. Beim System CuPc/Ag(111) zeigte sich eine systematische Erniedrigung der kohärenten Fraktion beim Übergang von 140K nach 300K,

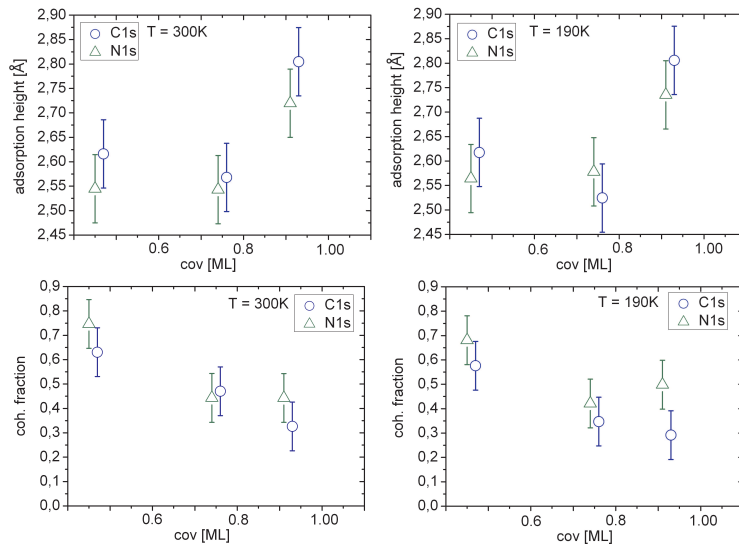


Abbildung 3.30: Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Cu(111).

deren Ursache in der Anregung von A_{2u} Moden (out-of-plane Moden) vermutet wurde (siehe Kap. 3.1.4). Eine generell stärkere Anbindung des Moleküls an das Substrat im Falle von CuPc/Cu(111) könnte die Amplitude dieser Schwingungen signifikant dämpfen und somit den Einfluss der Temperatur auf die kohärente Fraktion vermindern. Weiterhin wurde bei 0.5ML CuPc/Ag(111) eine signifikante größere kohärente Position bei Raumtemperatur beobachtet werden, welche durch Diffusion und Rotation der Moleküle und somit eine Aufgabe des optimalen Adsorptionsplatzes erklärt wurde. Auch dieser Effekt kann durch die stärkere Anbindung des Moleküls an die Cu(111) Oberfläche deutlich vermindert werden.

Die fünfte Beobachtung ist die signifikante Vergrößerung der Adsorptionshöhe in der kommensurablen oc-Phase bei 0.9ML im Vergleich zu den niedrigeren Bedeckungen, wo die Moleküle einzeln adsorbiert vorliegen. Dies wurde in verminderter Ausprägung auch bei CuPc/Ag(111) beobachtet und durch einen schlechteren Überlapp von Wellenfunktionen von Molekülen in einer point-on-line Struktur im Vergleich zu einem optimalen Überlapp von einzeln adsorbierten Moleküle erklärt. Dieses Argument des strukturabhängigen Wellenfunktionsüberlapps ist auch im Fall CuPc/Cu(111) vollständig gültig.

Zum einen kann angenommen werden, dass bei der stärkeren chemischen und somit lokalisierten Wechselwirkung auf Cu(111) die Auswirkung eines leicht unterschiedlichen Adsorptionsplatzes stärkere Änderungen in der Adsorptionshöhe nach sich zieht. Somit lässt sich diese Beobachtung durch folgende Annahmen erklären. Karacuban et al. [58] haben gezeigt, dass der Adsorptionsplatz in einer ungeordneten Struktur bei tiefen Temperaturen ein top-Platz ist, d.h. dass das Cu-Atom des Moleküls über einem Cu-Atom des Substrats zu liegen kommt. Weiterhin wurde eine exakte Ausrichtung der Benzen-

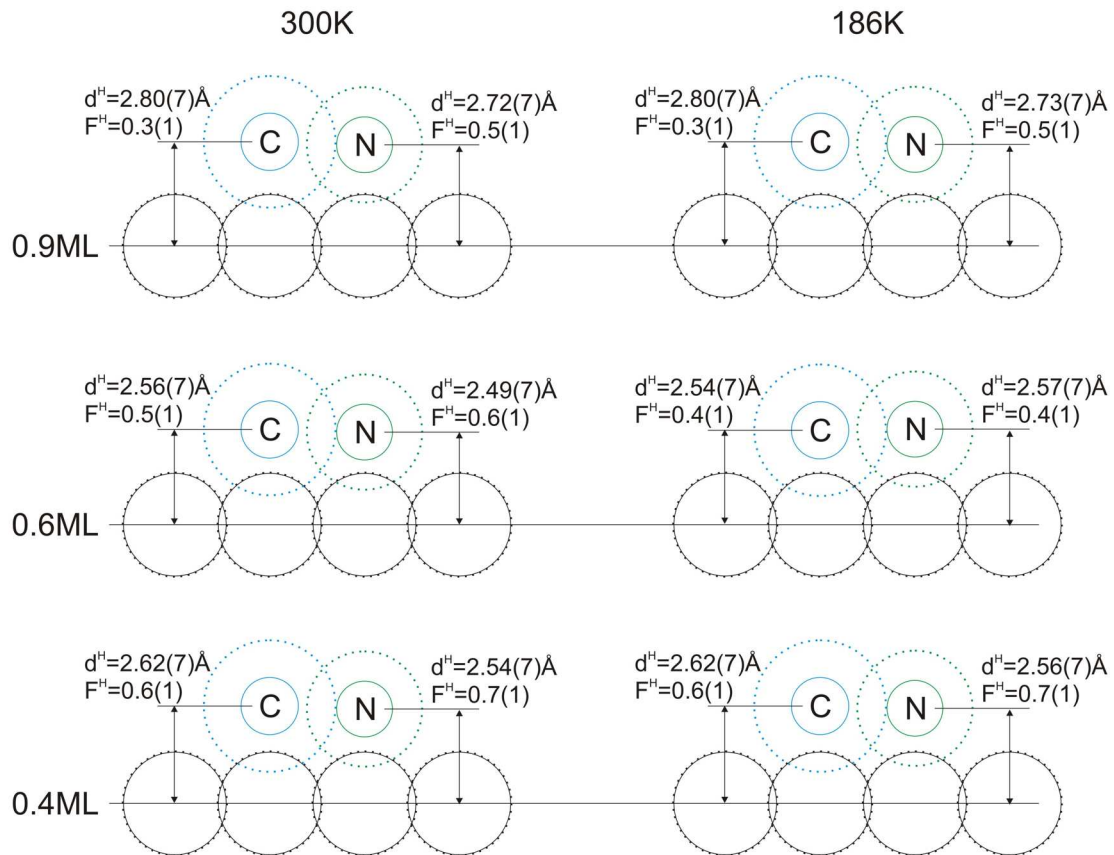


Abbildung 3.31: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Cu(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

gruppen entlang der $[-110]$ Richtung festgestellt. Durch die intermolekulare attraktive Wechselwirkung und sterische Effekte in der kommensurablen Struktur wird diese Adsorptionsgeometrie verändert, wahrscheinlich durch eine Abweichung von der azimuthalen Ausrichtung entlang der $[-110]$ Richtung. Ein Indiz für diese Argumentation ist die Nichtäquivalenz der beiden Moleküle in der Einheitszelle.

Ein ähnlicher Effekt wurde auch für das System PTCDA/Ag(111) von Kilian et al. [56] im Vergleich einer ungeordneten metastabilen Tieftemperaturphase und der kommensurablen Herringbone Struktur festgestellt. Die Herringbone Struktur ist durch starke attraktive intermolekulare Wechselwirkung geprägt (Quadrupolmoment, Wasserstoffbrücken), welche nicht nur die Bindung des Moleküls an die Oberfläche über den Carboxylsauerstoff sondern auch den Adsorptionsplatz und die Ausrichtung der Moleküle entlang Substratsymmetrierichtungen maßgeblich beeinflusst. Während PTCDA Moleküle in der Tieftemperaturphase sich im Mittel entlang der $[1-10]$ und $[2-1-1]$ Richtung

Substrat	cov[ML]	d_{C1s} [%]	d_{N1s} [%]	d_{Cu2p} [%]
Au(111)	1.00	96(2)	102(2)	106(2)
	0.70	98(2)	102(2)	106(2)
Ag(111)	1.00	88(1)	94(2)	97(2)
	0.85	86(1)	92(2)	94(2)
	0.50	86(1)	90(2)	93(2)
Cu(111)	0.92	88(2)	93(2)	
	0.60	80(2)	87(2)	
	0.40	83(2)	87(2)	

Tabelle 3.3: Vergleich von substratabhängigen Adsorptionshöhen von CuPc Submonolagen bei tiefen Temperaturen, normalisiert auf die entsprechenden Summen der van-der-Waals Radien [41] ($r_{Au} = 1.66\text{\AA}$, $r_{Ag} = 1.72\text{\AA}$, $r_{Cu} = 1.4\text{\AA}$, $r_C = 1.77\text{\AA}$, $r_N = 1.55\text{\AA}$)

anordnen, ist in der Herringbone Struktur ein Molekül entlang der [1-10] Richtung ausgerichtet, das andere jedoch um 18° [80, 81] relativ zur [-110] Richtung und somit 12° relativ zur [2-1-1] Richtung ausgerichtet. Die mittlere Adsorptionshöhe der Moleküle in der Tieftemperaturphase ist signifikant kleiner verglichen mit der Herringbone Struktur. Somit zeigt sich hier eine Analogie zum System CuPc/Cu(111), dass eine attraktive intermolekulare Wechselwirkung die Adsorptionsgeometrie stark modifizieren kann so dass die Bindung zum Substrat signifikant geschwächt wird.

Zusammenfassend zeigen die NIXSW Messungen von CuPc/Cu(111) eine signifikant stärkere Adsorbat Substrat Wechselwirkung im Vergleich zu CuPc/Ag(111) und CuPc/Au(111), die einen grossen Überlapp von Wellenfunktionen und Ladungsaustausch implizieren, der wahrscheinlich stark von der Adsorptionsgeometrie abhängig ist. Eine signifikant schwächeren Bindung der Moleküle in der kommensurablen Inselstruktur lässt vermuten, dass deren Adsorptionsgeometrie und somit Bindung an das Substrat durch attraktive intermolekulare Wechselwirkungen und sterische Kräfte signifikant beeinflusst wird.

3.3.3 Die Valenzbandstruktur von CuPc/Cu(111)

Die Valenzbandstruktur von CuPc/Cu(111) wurde im Rahmen dieser Dissertation von Benjamin Stadtmüller in seiner Masterarbeit gemessen und veröffentlicht [23, 75]. Da diese Messungen die bisher diskutierte Daten sehr gut ergänzen, werden sie im Folgenden kurz zusammengefasst.

Das gemessene Valenzband zeigt neben instrumentierungsbedingten d-Band Satelliten zwei Zustände, ein Zustand bei $E_B \approx 0.32\text{eV}$ der dem F-LUMO zugeordnet wird und ein Zustand bei $E_B \approx 1.46\text{eV}$ der dem HOMO zugeordnet wird.

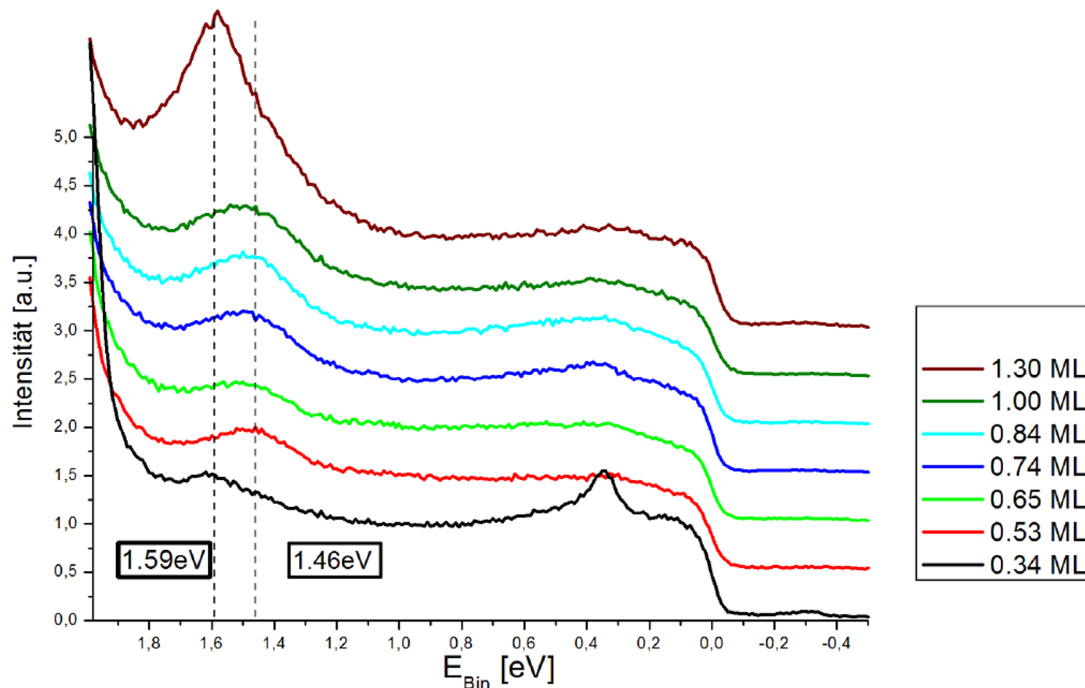


Abbildung 3.32: Valenzbandstruktur von CuPc Submonolagen und Multilagen auf der Cu(111) Oberfläche bei 153K [75].

Der F-LUMO Zustand impliziert einen Ladungstransfer in ein vorher unbesetztes Molekülorbital, wie es auch im Fall CuPc/Ag(111) beobachtet wurde. Jedoch zeigt eine größere Bindungsenergie des F-LUMO im Fall CuPc/Cu(111) einen grösseren Ladungstransfer im Vergleich zu CuPc/Ag(111), wohingegen im Fall CuPc/Au(111) kein Ladungstransfer im Sinne eines F-LUMO Zustandes beobachtet wird. Dieser Ladungstransfer bzw. Ladungsaustausch korreliert mit dem Wellenfunktionsüberlapp, der sich aus den relativen Adsorptionshöhen ableitet (siehe Tabelle 3.3). Anzumerken ist an dieser Stelle, dass aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Kupfer und Silber die *relativen* Adsorptionshöhen von 1.00ML CuPc/Ag(111) und 0.92ML CuPc/Cu(111) nahezu äquivalent sind. Jedoch muss man zusätzlich berücksichtigen, dass im ersten Fall ein Molekül mit ≈ 22 Silberatomen wechselwirkt und im zweiten Fall ein Molekül mit ≈ 34 Kupferatomen wechselwirkt, was den Ladungstransfer zusätzlich beeinflusst.

Der HOMO Zustand zeigt bei einer Bedeckungsänderung von 0.53ML zu 1.0ML eine Verschiebung der Bindungsenergie von 1.42eV zu 1.46eV. Dies ähnelt ebenfalls dem System CuPc/Ag(111), wo eine Verschiebung des HOMO um ≈ 20 meV beobachtet wurde. Durch den Ladungstransfer wird das chemische Potential der CuPc/Cu(111) Grenzfläche angeglichen, so dass die Molekülzustände nicht mehr an das Vakuumniveau sondern an das Fermi-niveau koppeln. Daher resultiert diese Verschiebung nicht wie im Falle CuPc/Au(111) aus einer Änderung der lokalen Austrittsarbeit, sondern

wahrscheinlich aus einer Änderung der chemischen Umgebung, bzw Anbindung des Moleküls an das Substrat. Eine Verschiebung eines Zustandes zu höheren Bindungsenergien kann als Entkopplung des Moleküls von der Metalloberfläche verstanden werden, da dieser dem Zustand des Molekülfestkörpers ähnlicher wird. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Vergrößerung der Adsorptionshöhe aus den NIXSW Messungen.

Ein HOMO-1 oder SO Zustand, die für das System CuPc/Ag(111) beobachtet werden, wurde hier nicht gefunden, da diese Zustände im Bereich der Kupfer 3d-Bänder liegen.

Zusammenfassend sind die Valenzbandspektren in guter Übereinstimmung mit den NIXSW Messungen und zeigen einen Ladungstransfer in das Molekül und eine Bedeckungsabhängigkeit und somit Strukturabhängigkeit der chemischen Wechselwirkung der CuPc Moleküle mit der Cu(111) Oberfläche.

3.3.4 Zusammenfassung

In vorangegangenen Abschnitt wurde die laterale Struktur (SPA-LEED), die Adsorptionshöhen (NIXSW) und die Valenzbandstruktur (UPS) des Systems CuPc/Cu(111) detailliert untersucht und den schwächer wechselwirkenden Systemen CuPc/Ag(111) und CuPc/Au(111) gegenübergestellt. Verglichen mit dem System CuPc/Ag(111) zeigt CuPc auf der Cu(111) Oberfläche eine stärkere Chemisorption mit einer geringeren relativen Adsorptionshöhe und einem stärkeren Ladungstransfer in das F-LUMO. Zudem zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit der Adsorptionshöhen von der lateralen Struktur und dem damit verbundenen geometrischen Wellenfunktionsüberlapp des Moleküls mit Substratzuständen. Dies korreliert mit einer stärkeren bedeckungsabhängigen Verschiebung des HOMO. Weiterhin zeigt sich eine starke Tendenz zur Kommensurabilität und keine intermolekulare Repulsion. Kettenbildung der Moleküle deutet sogar auf eine schwache intermolekulare Attraktion hin.

3.4 Diskussion

In diesem Kapitel soll anhand der vorangegangenen experimentellen Befunde ein einheitliches semiempirisches Modell für die fundamentalen Wechselwirkung von CuPc auf den Edelmetalloberflächen Au(111), Ag(111) und Cu(111) und den Einfluss auf die Strukturbildung entwickelt werden. Begonnen wird mit dem einfachsten System CuPc/Au(111), da die chemische Wechselwirkung im Sinne von Überlapp von Wellenfunktionen und Austauschwechselwirkung sehr gering ist. Dies liegt vornehmlich an der relativistischen Korrektur der Gold 6s Valenzelektronen. Der radiale Erwartungswert der 6s Elektronen wird durch die relativistische Korrektur um den Faktor 0.84 verringert, wohingegen der radiale Erwartungswert der geschlossenen Schale der 5d

Elektronen nahezu unverändert bleibt (Faktor 1.05) [82]. Dieser Effekt ist bei den anderen Edelmetallen mit 0.94 für die Silber 5s Elektronen und mit 0.98 für die Kupfer 4s Elektronen nur schwach ausgeprägt. Durch diese Radiusverkleinerung der Gold 6s Valenzelektronen (Bindungselektronen) relativ zu den tiefer liegenden geschlossenen Schalen (Pauli Repulsion) nimmt die chemische Reaktivität deutlich ab. Der gleiche Effekt führt auch bei dem im Periodensystem benachbarten Quecksilber mit der Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^2$ zu einer Schwächung der metallischen Bindung, so dass bei Raumtemperatur kein Festkörper gebildet werden kann.

Für die Adsorption von CuPc auf Au(111) deuten die experimentellen Befunde auf eine adsorptionsplatzunspecifische Physisorption hin. Im folgenden Ansatz werden intermolekulare Wechselwirkung und Adsorbat-Substrat Wechselwirkung als entkoppelt betrachtet wobei deren Einfluss auf die Strukturbildung mit ihrer relativen Stärke skaliert. Um auch ein quantitatives und qualitatives Verständnis für die intermolekularen Wechselwirkungen (van-der-Waals Wechselwirkung, Elektrostatik) zu erzielen, wurden zunächst Paarpotentialberechnungen für Moleküldimere in der Gasphase durchgeführt.

3.4.1 Paarpotentialrechnungen

Das Paarpotential berechnet sich aus der Wechselwirkung aller N Atome von Molekül A mit allen M Atomen von Molekül B in Abhängigkeit vom Abstand der Molekülschwerpunkte R . Als Wechselwirkungspotentiale werden das van-der-Waals Potential und das elektrostatische Potential der atomaren Partialladungen verwendet.

$$\Phi_{AB} = \sum_i^N \sum_j^M (\phi_{ij}^{vdW} + \phi_{ij}^{El}) \quad (3.1)$$

Van-der-Waals Wechselwirkung

Die van-der-Waals (v.d.W.) Wechselwirkung ist eine attraktive Wechselwirkung zweier Dipole, die grundsätzlich immer zwischen zwei Molekülen/Atomen auftritt und mit der sechsten Potenz des Abstandes abfällt. Man unterscheidet zwischen den Keesom Wechselwirkungen zwischen zwei Dipolen, der Debye Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbarem Molekül und den London Kräften zwischen zwei polarisierbaren Molekülen durch gegenseitig induzierte Dipole. Der van-der-Waals Kraft wirkt die abstoßende Pauli Repulsion entgegen, welche mathematisch durch eine Exponentialfunktion oder durch eine Funktion die mit der zwölften Potenz des Abstandes r_{ij} abfällt beschrieben wird. Für die Berechnung der Paarpotentiale wurde unter Berücksichtigung von London Kraft und Pauli Repulsion die sogenannte 6-exp Formel [83, 84, 85] verwendet, die folgendermaßen durch die vdW Koeffizienten a , b und c parametrisiert ist.

$$\phi_{ij}^{vdw} = a_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - c_{ij} / r_{ij}^6 \quad (3.2)$$

Der Parameter c_{ij} [83, 84, 85] der London Kräften eines Atompaares kann durch die Slater-Kirkwood Gleichung [86, 85, 84, 83] aus der Polarisierbarkeit α und der effektiven Anzahl der Elektronen N_{eff} [85, 87] der äusseren Atomschale berechnet werden.

$$c_{ij} [\text{Hartree} \cdot a_0^6] = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_{eff,i}}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_{eff,j}}}} \quad (3.3)$$

Der Parameter b und N_{eff} hängen von der Atomzahl ab und wurden bei Scott et al. [85] graphisch beschrieben. Der Parameter a wurde dadurch bestimmt, indem das 6-exp Potential bei $R = r_{w1} + r_{w2}$ minimiert wird, wobei r_{w1} und r_{w2} die van-der-Waals Radien (z.B. von Bondi et al. [41]) sind. Hier wurden für die Berechnung der Paarpotentiale die in Tabelle 3.4 aufgeführten Parameter verwendet.

Atom	N_{eff}	$\alpha [a_0^3]$	$a [\text{eV}]$	$b [\text{\AA}^{-1}]$	$c [\text{eV} \text{\AA}^6]$
H	1 [85]	2.66	432	4.52 [85]	1.96 [83]
C	5 [85]	6.22	34000	4.59 [85]	15.7 [83]
N	6 [85]	5.09	9000	4.59 [85]	12.70
O	7 [85]	3.95	5600	4.59 [85]	9.41 [83]
Cu	21 [85]	12.80 [87]	550	2.95 [85]	94.93

Tabelle 3.4: Van-der-Waals Koeffizienten, die für die Paarpotentialberechnung herangezogen wurden.

Für Paarpotentiale ungleicher Atome wurde für die Parameter näherungsweise das geometrische Mittel ($a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$, $b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}$, $c_{ij} = \sqrt{c_i c_j}$) verwendet. Abb. 3.33 zeigt die auf der Basis dieser Näherung berechneten Potentialverläufe und es zeigt sich, dass die Minima nahezu exakt bei $R = r_{w1} + r_{w2}$ liegen, so dass die Näherung zumindest den korrekten Bindungsabstand reproduziert.

Unter Verwendung dieser van-der-Waals Parameter können nun die Paarpotentiale von CuPc berechnet werden. Als Referenz wurden zusätzlich die Paarpotentiale von PT-CDA berechnet, da zum einen für dieses System die strukturellen Daten sehr gut bekannt sind und da zum anderen dies Molekül im Gegensatz zu CuPc im Experiment eine langreichweitige intermolekulare Attraktion zeigt. Um die verwendeten van-der-Waals Parameter auf ihre qualitative und quantitative Richtigkeit zu testen, wurden die Paarpotentiale zusätzlich in Stapelgeometrie berechnet und mit Daten des Molekülkristalls verglichen, in dem bekanntermaßen die v.d.W-Wechselwirkung vorherrscht.

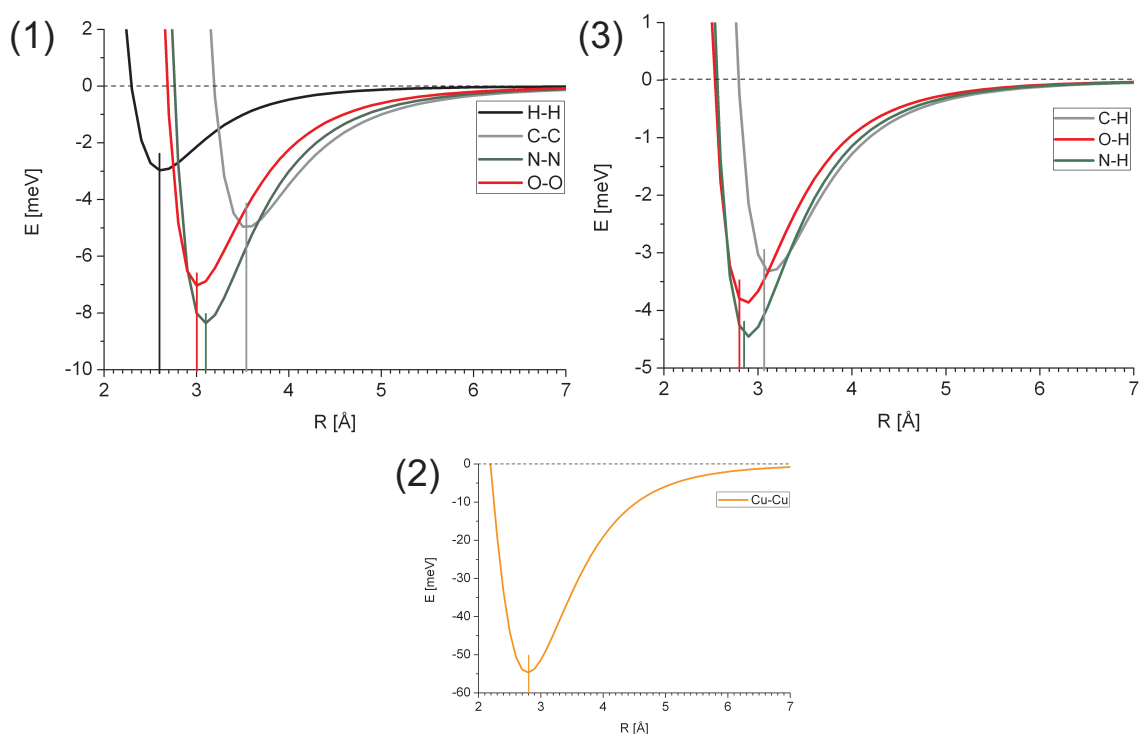


Abbildung 3.33: Van-der-Waals Potentiale von gleichatomigen Paaren (1,2) und von ungleichen Paaren (3) deren Parameter durch die obige Näherung bestimmt wurden.

In den Potentialkarten wird jeweils das Potential (rot \rightarrow positiv, blau \rightarrow negativ) in Abhängigkeit der relativen Molekülkoordinaten dargestellt, wobei der Schwerpunkt des ersten Moleküls bei $(X_1, Y_1, Z_1) = (0,0,0)$ festgehalten wird und der Schwerpunkt des zweiten Moleküls um $(X_2, Y_2, Z_2) = (\Delta X, \Delta Y, \Delta Z)$ translatiert wird. Prinzipiell können die Moleküle zusätzlich beliebig um ihren Schwerpunkt rotiert werden, falls das Potential von zwei Molekülen mit unterschiedlicher Ausrichtung von Interesse ist (z.B. im Falle von einer Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle). Die relative Molekülorientierung ist in den Karten jeweils schematisch dargestellt. Um Divergenzen beim Überlapp von Atompositionen zu vermeiden, wurde als Randbedingung gesetzt, dass sich zwei Atome nicht näher kommen dürfen als 0.8 \AA . Unterhalb dieser Schwelle wird die Berechnung abgebrochen und das Potential auf Null gesetzt. Dies resultiert in den grauen strukturierten Bereich im Zentrum der Potentialkarten.

Abb. 3.34 (1) und (2) zeigt, dass die van-der-Waals Wechselwirkung grosser Moleküle wie PTCDA und CuPc in Stapelgeometrie ein attraktives Potential in der Grössenordnung von einigen eV erzeugt. Das Potentialminimum gleich orientierter Moleküle liegt für PTCDA bei $\Delta X=0 \text{ \AA}$, $\Delta Y=1.1 \text{ \AA}$, $\Delta Z=3.2 \text{ \AA}$ mit $E=1.3 \text{ eV}$ und bei CuPc bei $\Delta X=0 \text{ \AA}$, $\Delta Y=0 \text{ \AA}$, $\Delta Z=3.2 \text{ \AA}$ mit $E=2.1 \text{ eV}$. Der Stapelabstand von 3.2 \AA und die Bindungsenergie in der Grössenordnung von 1-2eV ist in guter Übereinstimmung mit

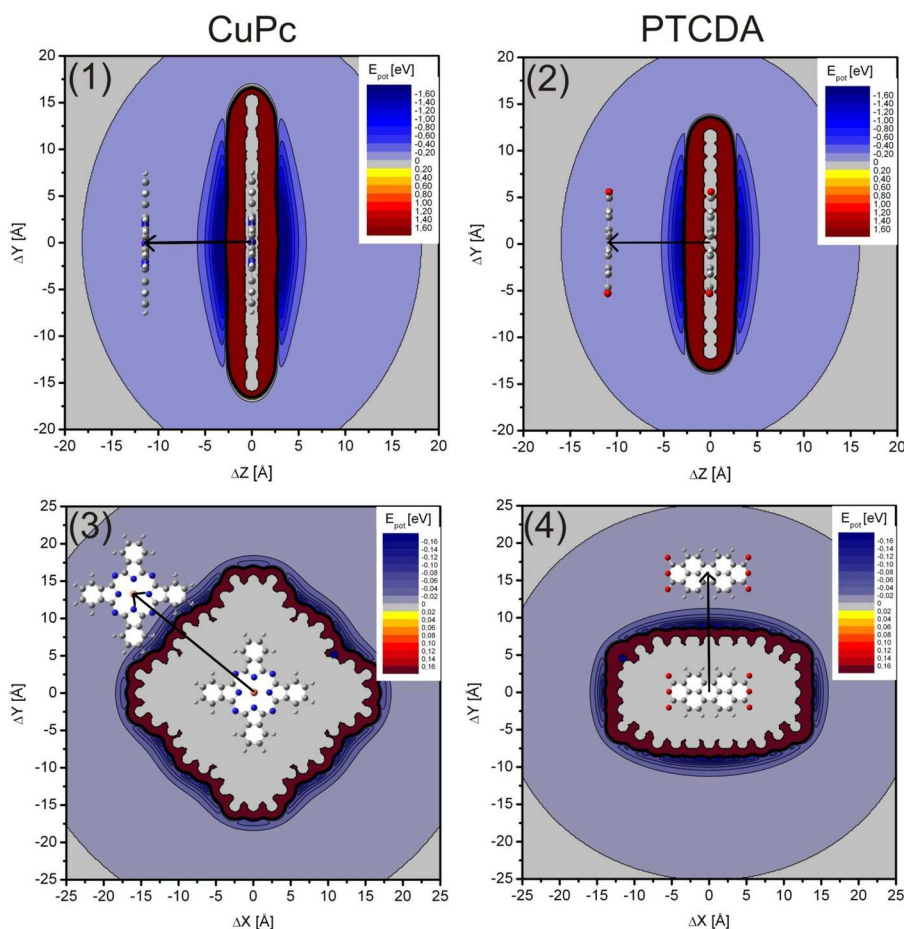


Abbildung 3.34: Paarpotentiale basierend auf reiner van-der-Waals Wechselwirkung. ΔX , ΔY und ΔZ beschreiben die Verschiebung der Molekülschwerpunkte (exemplarisch durch die Pfeile angedeutet). Die Abbildungen oben zeigt die Paarpotentiale in Stapelgeometrie (1,2) und unten in lateraler Geometrie (3,4).

Molekülkristalldaten [83, 88, 89], jedoch können die elektrostatischen Wechselwirkungen diese noch verändern. In lateraler Geometrie (3, 4) sind durch die Kurzreichweitigkeit der London Kraft die Potentiale um eine Größenordnung geringer, die Minima liegen bei ca. 140-160meV.

Elektrostatische Kräfte

Grosse Moleküle stellen durch Ihre unterschiedliche atomare Zusammensetzung und somit inhomogene inneren Ladungsverteilung einen elektrostatischen Multipol dar. Dies kann zum einen zu einer attraktiven Wechselwirkung mit Spiegelladungen im Metall führen. Zum anderen bestimmen diese Multipole fundamental die intermolekulare

Wechselwirkung. Dies zeigt sich insbesondere im Vergleich der Moleküle PTCDA und CuPc anhand deren berechneten atomaren Partialladungen in Abb. 3.35.

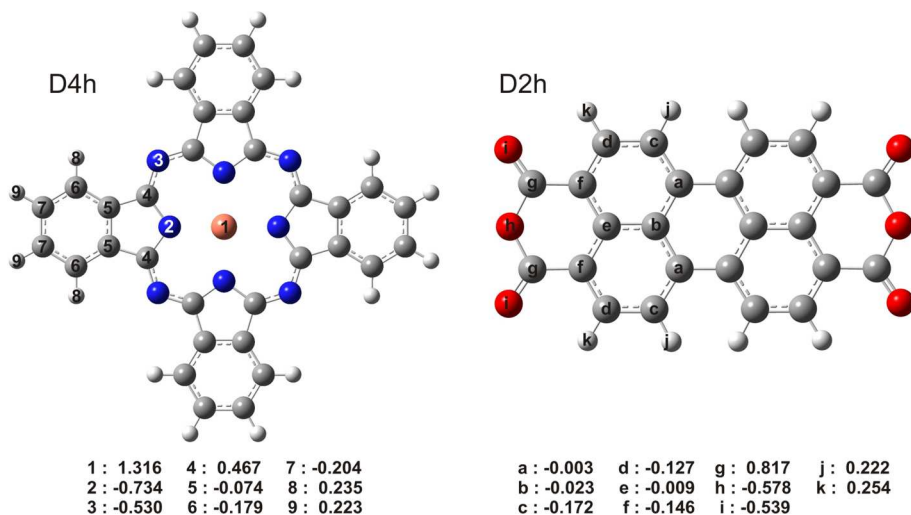


Abbildung 3.35: NBO Partialladungen der Moleküle PTCDA und CuPc (Gasphase Rechnung: DFT, B3LYP, Basis: LANL2DZ [59]).

Während PTCDA durch die exponierten Sauerstoffatome mit stark negativen Partialladungen mit den positiven Partialladungen an den Wasserstoffatomen benachbarter PTCDA Moleküle attraktiv wechselwirken kann, kann das CuPc Molekül durch seine exponierten Wasserstoffatome nur weitgehend repulsiv mit benachbarten CuPc Molekülen wechselwirken. Für die Paarpotentialberechnung wurde das elektrostatische Potential ϕ_{ij}^{El} anhand der atomaren Partialladungen Z_i und Z_j in Abhängigkeit des relativen Abstandes r_{ij} berechnet:

$$\phi_{ij}^{El} = \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.4)$$

Abb. 3.36 zeigt die Paarpotentiale von CuPc (1,3) und PTCDA (2,4) basierend auf der elektrostatischen Wechselwirkung in Stapelgeometrie (1,2) und in lateraler Geometrie (3,4). Im Gegensatz zur van-der-Waals Wechselwirkung beobachtet man bei der Elektrostatik die starke Abhängigkeit des Potentials von der relativen Position der beiden Moleküle. In Stapelgeometrie (1,2) existiert sowohl für PTCDA als auch für CuPc ein starkes Potentialmaximum bei exakt paralleler Ausrichtung ($\Delta Y = 0$), da dort Atome mit gleicher Partialladung sich stets gegenüberstehen und somit zu einer starken Repulsion der Moleküle führen. Bei einer Parallelverschiebung kommt es dann zu einer starken Modulation dieses Potentials. Zudem zeigt sich, dass die elektrostatischen Potentiale analog zu den van-der-Waals Potentialen in Stapelgeometrie am stärksten zwischen $-5\text{\AA} \leq \Delta Z \leq 5\text{\AA}$ ausgeprägt sind, also relativ kurzreichweitig sind und in der Größenordnung von ≥ 1 eV liegen können.

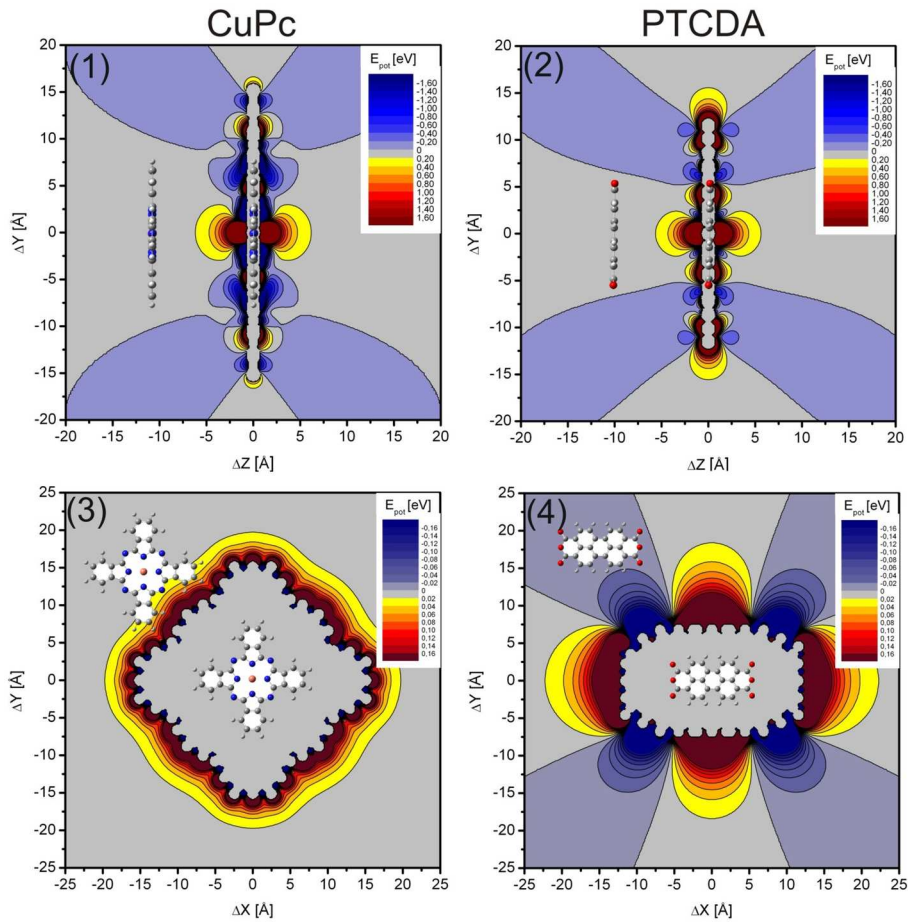


Abbildung 3.36: Elektrostatistische Potentiale von CuPc und PTCDA in Stapelrichtung (oben) und lateraler Geometrie (unten).

In lateraler Geometrie ist der fundamentale Unterschied zwischen PTCDA und CuPc erkennbar. Während CuPc ein durchweg positives Potential aufweist, welches zu einer totalen intermolekularen Repulsion führt, ist die intermolekulare Wechselwirkung für PTCDA stark von der relativen Lage der beiden Moleküle abhängig und somit teilweise attraktiv und teilweise repulsiv. Zudem ist die Elektrostatik für PTCDA deutlich langreichweitiger als für CuPc.

Die Superposition von elektrostatistischer und van-der-Waals Wechselwirkung sollte in erster Näherung die fundamentalen intermolekularen Wechselwirkungen im Molekülkristall oder von physisorbierten Molekülen gut beschreiben und somit strukturbestimmend sein. Daher werden in den folgenden Abschnitten die Paarpotentiale mit experimentellen Daten von physisorbiertem PTCDA/Au(111) und CuPc/Au(111) verglichen.

3.4.2 PTCDA auf Au(111) - Paarpotential und Experiment

Auf der Au(111) Oberfläche bildet PTCDA neben einer Rechteckstruktur vornehmlich eine Fischgrätstruktur aus [90, 91], in deren Einheitszelle zwei Moleküle liegen. Diese Fischgrätstruktur soll im Folgenden untersucht werden.

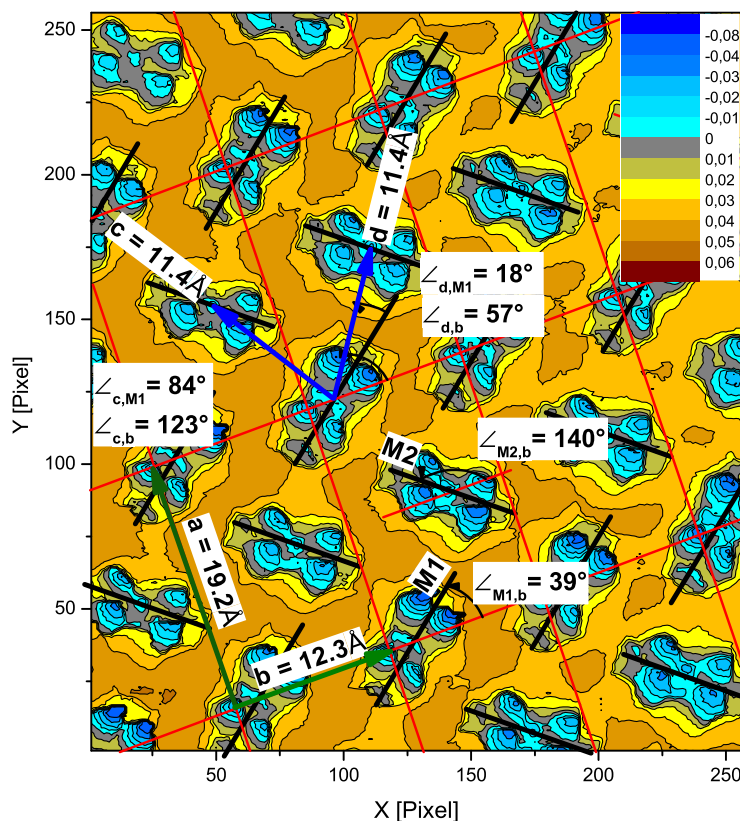


Abbildung 3.37: H-STM Messung von PTCDA/Au(111) [92]: Die grünen Pfeile zeigen die experimentell bestimmte relative Lage gleichorientierter Moleküle. Die blauen Pfeile beschreiben die relative Lage der unterschiedlich orientierten Moleküle, die azimuthal 101° zueinander verdreht sind.

Die relative Lage der beiden Moleküle in der Einheitszelle und ihre relative azimuthale Ausrichtung wurden aus hochauflösenden STHM-Messungen bestimmt [92] (siehe Abb. 3.37). Ein PTCDA Molekül in einer Ecke der Einheitszelle hat sechs nächste Nachbarn: zwei nächste Nachbarn mit gleicher azimuthaler Ausrichtung (grüne Pfeile) und vier nächste Nachbarn (blaue Pfeile) die azimuthal um 101° gedreht sind. Mit diesen beiden relativen Azimutwinkel wurden die Paarpotentialberechnungen durchgeführt (siehe Abb. 3.38).

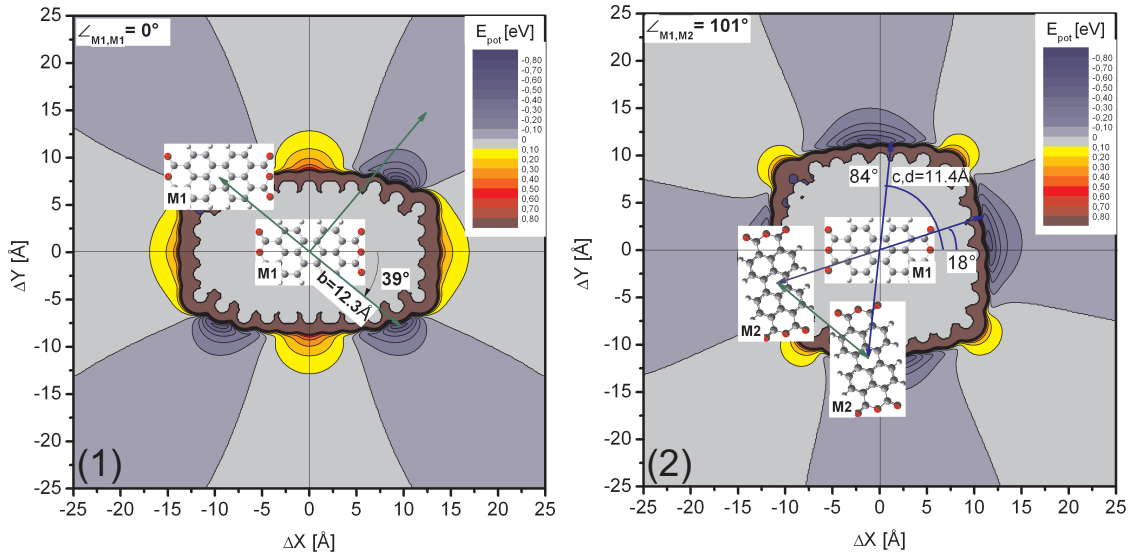


Abbildung 3.38: Paarpotentiale von PTCDA/Au(111): (1) gleiche Molekülausrichtung analog der Moleküle in den Ecken der EZ. (2) Die zwei Moleküle sind um 101° azimuthal verdreht entsprechend den unterschiedlichen Moleküle in der EZ. Die grünen bzw blauen Pfeile zeigen die experimentell bestimmte relative Lage der Moleküle aus Abb. 3.37.

Zwei PTCDA Moleküle mit gleicher azimuthalen Ausrichtung (M1 und M1) liegen entlang des Einheitszellenvektors \vec{b} im Abstand von $12,3 \text{ \AA}$ wobei die lange Molekülachse M1 mit \vec{b} einen Winkel von 39° einschliesst. Die Paarpotentialberechnung (siehe Abb. 3.38 (1)) zeigt, dass diese Geometrie (grüne Pfeile) *exakt* dem Potentialminimum mit $E = -0,53 \text{ eV}$ entspricht! Dieses Minimum hat seine Ursache maßgeblich in der starken elektrostatischen attraktiven Wechselwirkung zweier Paare sich gegenüberliegender Wasserstoff und Sauerstoffatome. Im Umkehrschluss lässt sich folgern, dass diese Wechselwirkung diese Strukturbildung durch sein Potentialminimum bestimmt.

Zwei PTCDA Moleküle die azimuthal um 101° gedreht sind (M1 und M2) liegen jeweils in einer Ecke der Einheitszelle und im Zentrum der Einheitszelle im Abstand $c = 11,4 \text{ \AA}$ bzw $d = 11,4 \text{ \AA}$, wobei c mit der langen Molekülachse M1 einen Winkel von 84° und d einen Winkel mit M1 von 18° einschliesst. Die Paarpotentialrechnung in dieser Geometrie ist in Abb. 3.38 (2) zusammen mit der im Experiment bestimmten Lage dieser nächsten Nachbarn (blaue Pfeile) dargestellt. Es zeigt sich, dass auch diese Lage einem deutlichen Energiegewinn (18° : $E = -0,42 \text{ eV}$; 84° : $E = -0,44 \text{ eV}$) darstellt, auch wenn sie nicht den exakten Potentialminima entspricht. Die Abweichung vom Potentialminimum ($E = -0,58 \text{ eV}$) ist nicht sehr groß. Diese Abweichung ist maßgeblich in der starken Wechselwirkung und somit festen Geometrie der gleich orientierten Molekülen aus Abb. 3.38 (1) begründet, die in Abb. 3.38 (2) nochmal durch den grünen Pfeil verdeutlicht wird. Würde man in diese beiden Moleküle M2 in die Potentialminima bewegen, so dass

deren Wechselwirkung zum Molekül M1 optimiert wird, so müsste man diese beiden Moleküle M2 voneinander trennen. Das ist hingegen durch die starke Attraktion dieser beiden Moleküle nicht möglich und würde einen viel stärkeren Energieverlust mit sich bringen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Paarpotentialberechnungen die Strukturbildung der Fischgrätstruktur von PTCDA/Au(111) sehr gut widerspiegeln und erklären können. Demnach ist die intermolekulare Wechselwirkung durch eine starke und durchaus *langreichweitige* Attraktion geprägt, die in der Größenordnung von bis zu 0.5eV pro nächsten Nachbarn (bis zu 3eV bei 6 nächsten Nachbarn) liegt und somit auch bei hohen Temperaturen strukturbestimmend bleibt. Dies führt zu dem experimentell beobachteten Inselwachstum.

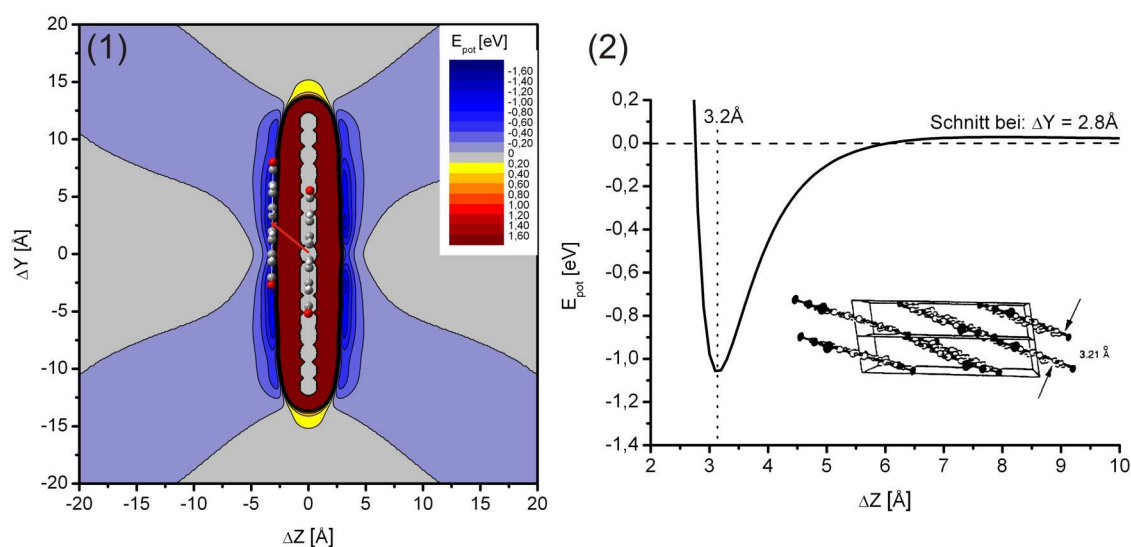


Abbildung 3.39: Paarpotential zweier PTCDA Moleküle in Stapelgeometrie (1) und Schnitt durch das Potentialminimum für $\Delta X=0$, $\Delta Y=2,8$ Å entlang der Stapelrichtung ΔZ (2). Das Minimum stimmt mit dem Stapelabstand im Molekülkristall (Grafik aus [83, 93]) sehr gut überein.

Ausserdem lässt sich anhand der Gröößerordnung dieses *lateralen* Potentials auch das beobachtete Lage für Lage Wachstum erklären, da der Energiegewinn in der lateralen Anordnung in der Größenordnung ist des Energiegewinns einer Stapelanordnung liegt (siehe Abb. 3.39). Im Umkehrschluss kann man folgern, dass die aus thermischer Desorptionsspektroskopie gewonnenen Bindungsenergien von PTCDA Multilagern von 1.5 [88] - 2.2eV [89] einen signifikanten Anteil an lateraler Bindungsenergie nächster Nachbarn ($E_{lat,NN}$) enthalten (z.B. für ein Molekül an einer Ecke des Molekülkristalls [93]: $E_{Des} = E_{Stapel} + E_{lat,NN1} + E_{lat,NN2}$).

3.4.3 CuPc auf Au(111) - Paarpotential und Experiment

Die Betrachtung des Systems CuPc/Au(111) ist zum einen einfacher, da die beobachteten Überstrukturen nur jeweils ein Molekül pro Einheitszelle enthalten und somit die relative azimuthale Ausrichtung in Paarpotentialberechnungen stets 0° ist. Zum anderen ergibt sich jedoch das Problem, dass bisher keine hochauflösenden STM Bilder verfügbar sind, anhand derer man den Winkel zwischen Molekülachse \vec{M} (entlang „Molekülflügel“) und Einheitszellenvektor bestimmen kann.

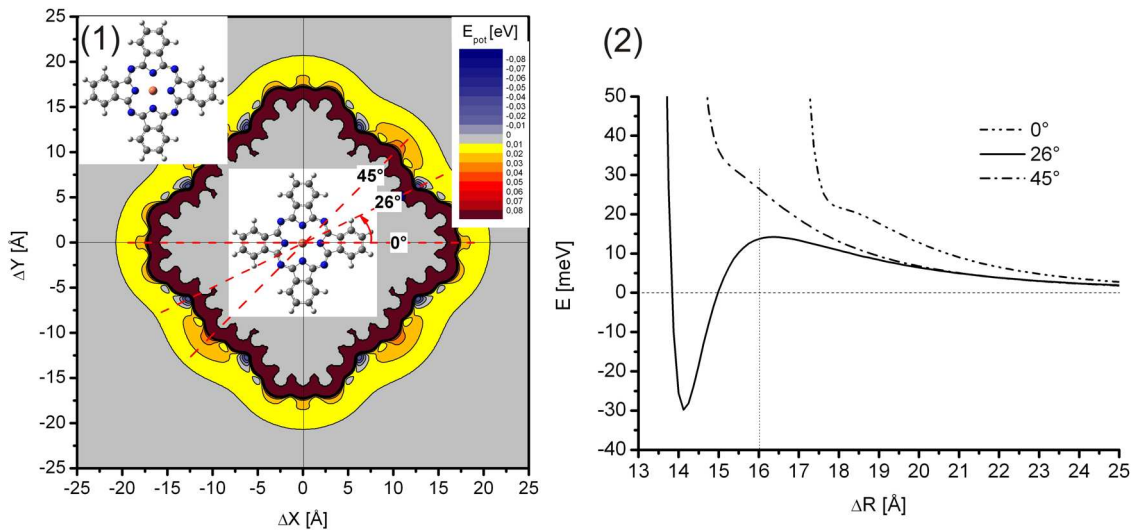


Abbildung 3.40: (1) Paarpotentiale zweier CuPc Moleküle in lateraler Geometrie und (2) Radialverläufe durch die Hochsymmetrierichtungen (0° , 45°) und durch das Potentialminimum (26°). Es zeigt sich, dass das Potential nur in sehr beschränkten Bereichen kleine Minima (≥ -30 meV) aufweist und für $\Delta R \geq 16$ Å stets repulsiv ist.

Abb. 3.40 (1) zeigt das Ergebnis der Paarpotentialberechnung in lateraler Geometrie. Mehrere interessante Details lassen sich darin erkennen, die qualitativ die experimentellen Befunde der SPA-LEED Messungen von CuPc/Au(111) gut erklären können. Zum einen zeigt sich, dass im Vergleich zu PTCDA die Korrugation des Potentials eine Größenordnung geringer ist und keine starke langreichweitige intermolekulare Attraktion vorliegt. Die Potentialminima liegen bei lediglich -30meV in der Größenordnung von $k_B T$ und sind stark lokalisiert. Demnach ist die laterale Bindungsenergie auch deutlich geringer (1-2 Größenordnungen) als die Bindungsenergie in Stapelgeometrie, was beim Multilagenwachstum vornehmlich zu dem beobachteten Stranski-Krastanov Wachstum führt.

Die radialen Potentialverläufe in Abb. 3.40 (2) durch die Hochsymmetrierichtungen (0° , 45°) und durch das Potentialminimum (26°) zeigt, dass das Potential für große ΔR langreichweitig schwach repulsiv ist. Dies entspricht der Ausbildung der 2D gas-Phase

im Bedeckungsbereich $\theta \leq 0.75\text{ML}$ in der die Moleküle auch bei tiefen Temperaturen den intermolekularen Abstand maximieren. Zudem zeigt sich, dass für $\Delta R \leq 18\text{\AA}$ in allen außer der 26° Geometrie Pauli Repulsion auftritt, so dass der laterale Anordnung der Moleküle mit einer zunehmenden Bedeckung (kleineres ΔR) letztlich in die 26° Geometrie gezwungen wird.

Für $14.2\text{\AA} \leq \Delta R \leq 16\text{\AA}$ und 26° Geometrie führt der Potentialverlauf zu einer schwachen intermolekularen Attraktion. Dieser Schwellenabstand von 16\AA entspricht nahezu exakt dem mittleren Molekülabstand unterhalb dessen der Tieftemperatur Phasenübergang von CuPc/Au(111) beobachtet wird, also der Übergang von Repulsion zu Attraktion!

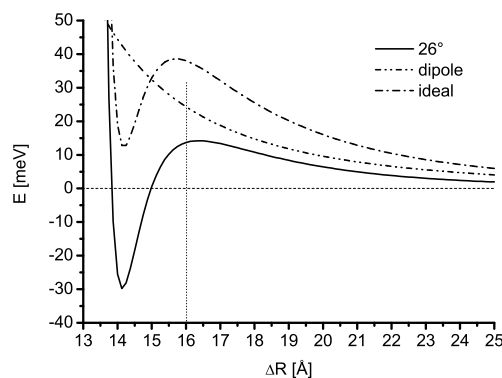


Abbildung 3.41: Durch Addition des Paarpotentials mit einem Dipol-Dipol Potential kann man einen idealen Potentialverlauf erzeugen, der die experimentellen Befunde exakt beschreibt.

Jedoch würde auch ein so kleines und lokalisiertes *absolute* Potentialminimum bei tiefen Temperaturen stets zu einem Inselwachstum führen, da die Moleküle im thermodynamischen Gleichgewicht dieses Minimum finden und einnehmen würden. Ein Potentialverlauf, der die experimentellen Befunde exakt beschreibt, müsste ein *lokales* Minimum haben, das größer ist als das Potential für $R \rightarrow \infty$. Ein solcher idealer Potentialverlauf ist in Abb. 3.41 gezeigt und wurde durch Superposition des Paarpotentials mit einem Dipol-Dipol Potential erzeugt. Der Ursprung eines solchen Dipol-Dipol Potentials könnte der Grenzflächendipol zwischen Molekül und Metalloberfläche sein, der auf den sogenannten „push-back“ Effekt zurückgeht [94, 95] und in den Paarpotentialberechnungen bisher nicht berücksichtigt wird, da für dessen korrekte Beschreibung komplexe quantenchemische Rechnungen von Nöten sind. Der repulsive Charakter eines solchen Grenzflächendipols wurde zum Beispiel von Fernandez-Torrente et al. [96] für das Donormolekül $C_6H_4S_4$ auf Au(111) beobachtet und berechnet. Auch für PT-CDA wurden solche Berechnungen bereits für unterschiedliche Edelmetalloberflächen durchgeführt (siehe Ref. [5]).

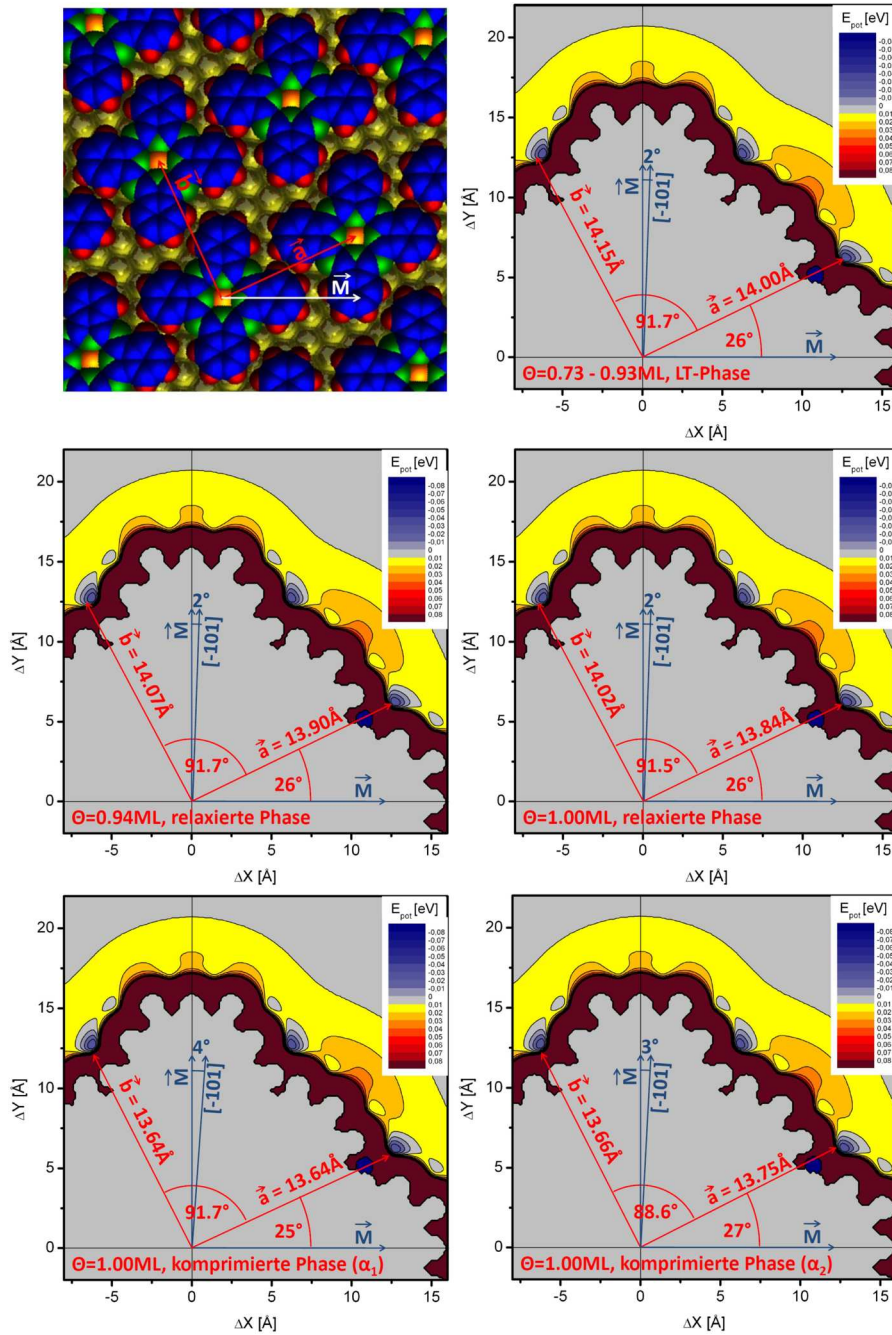


Abbildung 3.42: Paarpotentiale von CuPc in Kombination mit experimentell bestimmten Einheitszellen unterschiedlicher Strukturen von CuPc/Au(111) (siehe Kap. 3.2.1 und [23]): Es zeigt sich dass die Einheitszellenvektoren bei den angegebenen Winkeln $\langle \vec{a}, \vec{M} \rangle$ nahezu exakt in den Potentialminima zu liegen kommen. Ausgehend von dieser Geometrie weicht die Molekülausrichtung um 3-4° von der $[\bar{1}01]$ Hochsymmetrie-richtung der rekonstruierten Oberfläche ab.

Abb. 3.42 zeigt das Paarpotential zusammen mit Einheitszellen, die für CuPc/Au(111) experimentell bestimmt wurden (siehe Kap. 3.2.1 und [23]). Der Winkel zwischen Molekülachse \vec{M} und Einheitsvektor \vec{a} wurde bestimmt, indem man die Einheitszelle um den Ursprung des Paarpotentialkarte dreht bis die Enden der Einheitsvektoren in Potentialminima zu liegen kommen. Es zeigt sich, dass dies der Fall ist, sofern die Molekülachse \vec{M} mit der $[\bar{1}01]$ Hochsymmetrierichtung der rekonstruierten Oberfläche einen Winkel von $2 - 4^\circ$ einschliesst, also nur leicht von ihr abweicht. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass bei der LT-Phase und den relaxierten-Phasen beide Einheitsvektoren in einem negativen Potential liegen, also beide Positionen mit einem Energiegewinn verbunden sind. In den komprimierten Phasen liegen beide Vektoren knapp im Bereich der Pauli-Repulsion. Man kann davon ausgehen, dass diese Strukturen somit mit einer leichten Deformation des Moleküls (C-H Bindung) und einem Energieverlust einhergeht. Der Grund, dass keine Einheitszelle gefunden wurde, deren beider Vektoren im jeweiligen Potentialminimum zu liegen kommen, liegt vermutlich darin, dass diese Einheitszelle keine point-on-line Koinzidenz mit der rekonstruierten Au(111) Oberfläche hätte, was mit einem Verlust im Grenzflächenpotential einhergehen würde.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Paarpotentialberechnungen die experimentell gefundenen Strukturen und intermolekularen Wechselwirkungen von PTCDA/Au(111) und CuPc/Au(111) qualitativ sehr gut beschreiben können. Demnach sind die strukturbestimmenden Wechselwirkungen die van-der-Waals Wechselwirkung, die elektrostatische Wechselwirkung von atomaren Partialladungen, das Grenzflächenpotential zwischen Molekül und Substrat (das die Randbedingung für die Bildung der p.o.l.-Koinzidenz darstellt) und wahrscheinlich die Wechselwirkung der Grenzflächendipole durch den „push-back“-Effekt.

3.4.4 CuPc auf Ag(111) - Paarpotential und Experiment

Die Beschreibung des Systems CuPc/Ag(111) mit dem Paarpotential ist nur näherungsweise möglich, da es durch die schwach chemisorptive Wechselwirkung mit der Ag(111) Oberfläche zu einer Ladungsumverteilung und Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat kommt. Dies zeigt sich zum Beispiel in dem teilgefüllten F-LUMO Zustand nahe der Fermi-Kante in der Photoemission und in dem dynamischen Ladungstransfer in den HREELS Messungen. Dies hat weniger einen Einfluss auf die van-der-Waals Kräfte, kann aber die innere Ladungsverteilung und somit Partialladungen fundamental verändern. Zusätzlich führt eine starke Anbindung an das Substrat zu einer geringeren Adsorptionshöhe (siehe NIXSW Messungen Tab. 3.3) und somit zu einem stärkeren „push-back“ Effekt [94, 5] und somit zu einem stärker ausgeprägten Grenzflächendipol, der die intermolekulare Wechselwirkung ebenfalls fundamental beeinflussen kann (s.o.).

Im allgemeinen kann man den Adsorbat-Substrat Ladungsaustausch als Donation und Rückdonation Prozess verstehen. Dabei führt der räumliche Überlapp von besetztem

Molekülorbitalen mit Substratzuständen zu einem lokalisierten Ladungsüberschuss im Substrat, also einer Donation von Ladung vom Molekül ins Substrat. Diese Donation ist proportional zum Wellenfunktionsüberlapp und geht somit von einer Vielzahl der energetisch höher gelegenen besetzten Zustände aus, wobei jedes Orbital nur einen Bruchteil seiner Ladung "doniert". Im Gegenzug kommt es zu einer Rückdonation des Ladungsüberschusses vom Substrat in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, welches dann als F-LUMO in der Photoemission meßbar wird. Donation und Rückdonation sind voneinander abhängig und die Relation dieser beiden Prozesse führt zur Richtung und Größe eines Nettoladungstransfer. Für PTCDA auf Ag(110) (für das ein vollbesetztes F-LUMO gefunden wurde [8]) wurde von Abbasi et al [6] eine Nettoladungstransfer von $q=-0.41e$ in das Molekül berechnet, d.h. eine Donation von $q=-1.59e$ in das Substrat und eine Rückdonation von $q=-2.0e$ in das Molekül. Da die Donation und somit auch Rückdonation proportional zum Wellenfunktionsüberlapp ist, sollte eine geringere Adsorptionshöhe (aus NIXSW Messungen) mit einer höheren Bindungsenergie eines F-LUMO Zustandes (aus UPS Messungen) korrelieren und die Stärke der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung widerspiegeln. Dieser Zusammenhang wurde für PTCDA/Au(111) [35, 97], PTCDA/Ag(111) [33, 8], PTCDA/Cu(111) [36, 97], CuPc/Au(111) [77, 75], CuPc/Ag(111) [57] und CuPc/Cu(111) [77, 75] experimentell festgestellt.

Trotz der schwachen Chemisorption zeigt sich, dass abgesehen von der starken Repulsion in den p.o.l.-Phasen, das Phasendiagramm von CuPc/Ag(111) dem von CuPc/Au(111) sehr ähnlich ist und somit auch für CuPc/Ag(111) das Paarpotential qualitativ die intermolekulare Wechselwirkung gut beschreiben kann im Sinne des schwach repulsiven Potentials für $\Delta R \geq 16\text{\AA}$ und einer Attraktion für $14.2\text{\AA} \leq \Delta R \leq 16\text{\AA}$ (siehe Abb. 3.40). Dieses Potentialminimum muss aber wie auf Au(111) ein *lokales* Minimum sein, da kein Inselwachstum und somit keine totale Attraktion im Bereich niedriger Bedeckungen und tiefen Temperaturen beobachtet wird. Auf der Ag(111) Oberfläche leistet in diesem Fall die Austauschwechselwirkung und somit der Wellenfunktionsüberlapp (Donation-Rückdonation) von Molekül und Substrat einen zusätzlichen signifikanten und somit auch strukturbestimmenden Beitrag für die Gesamtenergie.

Abb. 3.43 zeigt das Paarpotential in Kombination mit den experimentell bestimmten Einheitszellen der beiden Grenzstrukturen (kleinste und größte mögliche Bedeckung) der p.o.l.-Phasen: (1) die kommensurable Struktur und (2) die Monolagenstruktur. Für einen Winkel von $\angle(\vec{M}, [\bar{1}01]) = 4^\circ$ liegen die Einheitsvektoren der kommensurablen Struktur im Bereich der Potentialminima. Das Substratgitter ist ausschnittsweise durch die roten Hexagons eingezeichnet und zeigt, dass eine andere Kommensurabilität im Bezug auf die intermolekulare Wechselwirkung energetisch stets ungünstiger wäre. Die azimuthale Abweichung von 4° von der bei niedrigen Bedeckungen und tiefen Temperaturen gefundenen optimalen Geometrie stellt in diesem Fall für die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung einen Energiegewinn dar, jedoch auch einen schlechteren Wellenfunktionsüberlapp mit dem Substrat und somit einen Energieverlust der Adsorbat-Substrat

Wechselwirkung. Dies äussert sich in der leicht grösseren Adsorptionshöhe der c-phase (0.85ML, 153K) im Vergleich zur g-phase (0.5ML, 153K) in den NIXSW Messungen (siehe Abb. 3.9).

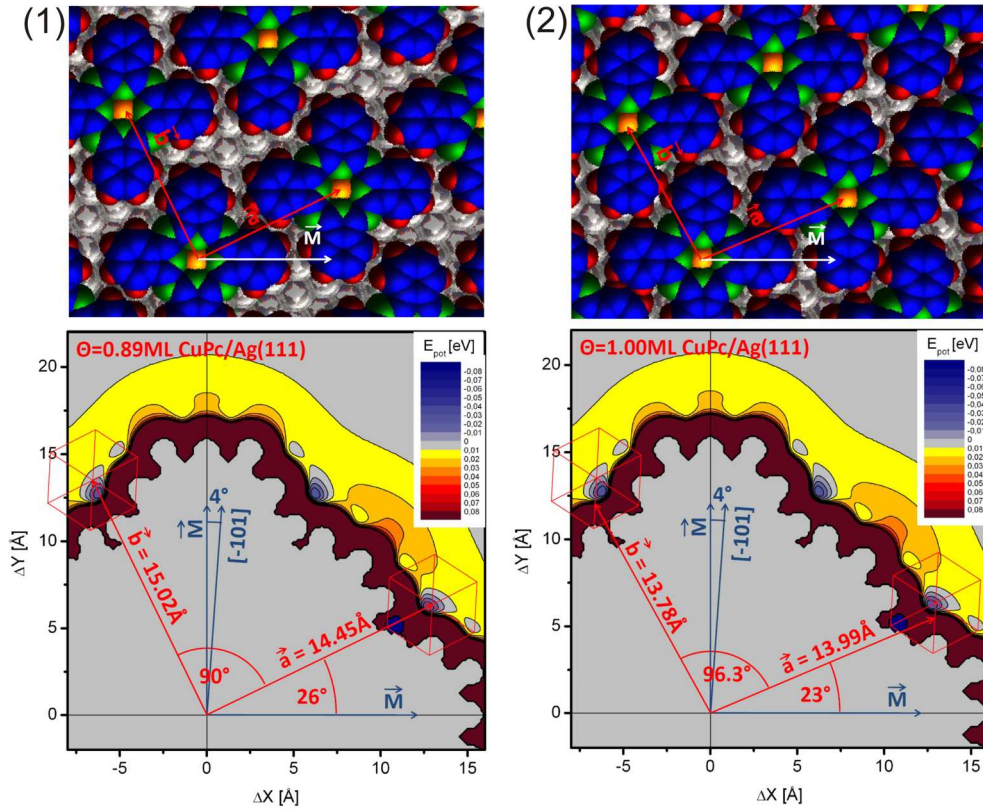


Abbildung 3.43: Paarpotentiale und experimentell bestimmten Einheitszellenvektoren der beiden Grenzstrukturen der p.o.l.-Phasen von CuPc/Ag(111): die kommensurable Struktur bei $\theta = 0.89 \text{ ML}$ (1) und die Monolagenstruktur (2). Es zeigt sich, dass die Vektoren bei den angegebenen Winkeln $\angle(\vec{a}, \vec{M})$ bei der kommensurablen Struktur in den Potentialminima zu liegen kommen. Die Hexagone deuten die Lage des Substratgitters an. Ausgehend von dieser Geometrie gleiten beide Einheitsvektoren mit zunehmender Bedeckung entlang der $[\bar{1}01]$ in einen Bereich von Pauli Repulsion. Die Molekülachse \vec{M} weicht von der $[\bar{1}01]$ Richtung um 4° ab.

Bei zunehmender Bedeckung geht die Struktur von der Kommutabilität in die point-on-line Koinzidenz über und die Einheitsvektoren gleiten entlang der Hochsymmetrierichtung des Substrates bis die Monolagenstruktur erreicht ist (siehe Abb. 3.43 (2)). Im Paarpotential zeigt sich, dass somit mit zunehmender Bedeckung die Einheitsvektoren das Potentialminimum durchlaufen und in den Bereich von Pauli Repulsion gelangen. Man kann daraus schliessen das es dort zu einer leichten Deformation des Moleküls kommt und die Strukturen mit höherer Bedeckung durch die intermolekulare Wechsel-

wirkung energetisch ungünstiger werden.

Zusätzlich kommt es durch die Aufgabe der kommensurablen Adsorptionsplätze zu einem Energieverlust durch die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung, da der Wellenfunktionsüberlapp im Mittel für jedes Molekül schlechter ist. Dies äussert sich in der grösseren Adsorptionshöhe der Monolagenstruktur (1.00ML, 153K) im Vergleich zur c-phase (0.85ML, 153K) in den NIXSW Messungen (siehe Abb. 3.9).

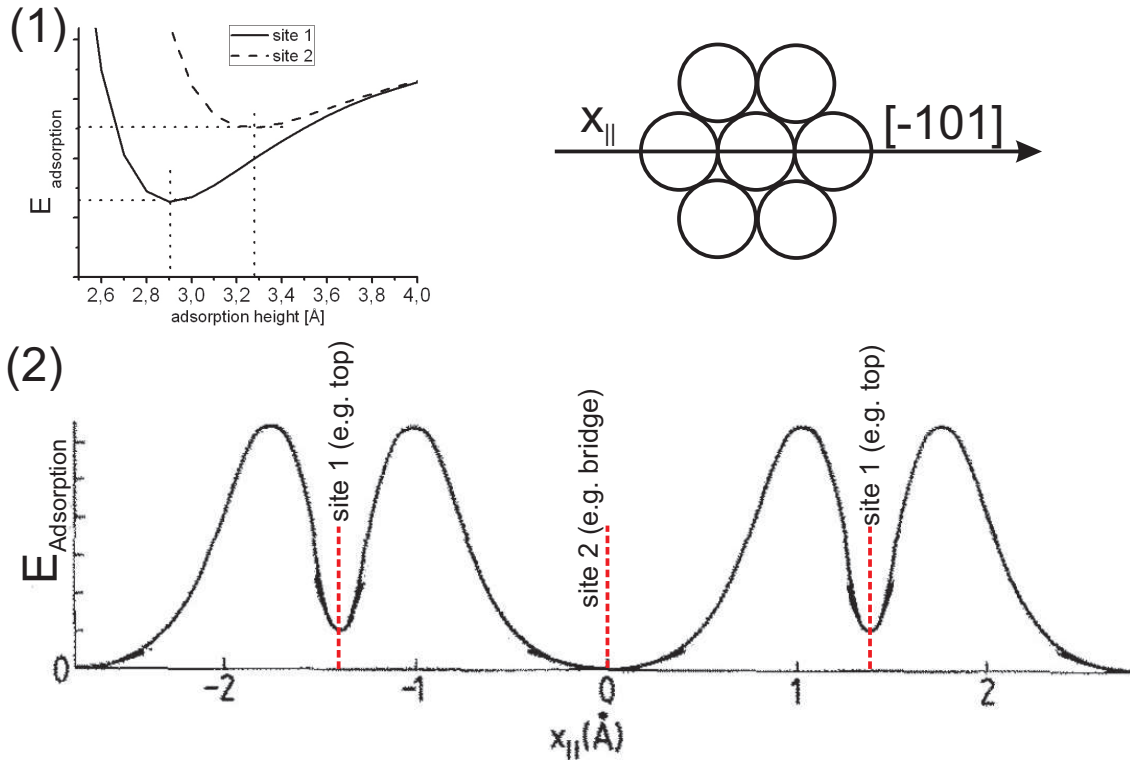


Abbildung 3.44: (2) Schematisches platzspezifisches Adsorptionspotential in $[-101]$ Richtung. Es ist eine Superposition von 2 parabolischen Potentialen die ihr Minimum in top oder bridge Position haben (analog CO/Pt(111) [98]). Die Adsorptionsenergie ist direkt mit der Adsorptionshöhe korreliert (schematisch siehe (1)) und kann somit qualitativ mit NIXSW Messungen beschrieben werden.

Schematisch ist ein solches platzspezifisches Adsorptionspotential in Abb. 3.44 (2) gezeigt. Dort nimmt das Potential in $[-101]$ Richtung ein lokales Minimum für den Adsorptionsplatz 1 (z.B. top) und ein globales Minimum für den Adsorptionsplatz 2 (z.B. bridge). Die beiden Minima sind durch die Diffusionsbarriere voneinander getrennt. Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Adsorptionsenergie mit der Adsorbat-Substrat Bindungsstärke und somit mit der Adsorptionshöhe skaliert (siehe Abb. 3.44 (1)). Die NIXSW Methode ist eine Möglichkeit die Minima der Adsorptionspotentiale zu bestimmen und kann somit wertvolle Informationen über Grenzflächenpotentiale liefern.

Anhand dieses Grenzflächenpotentials soll jetzt das Prinzip der Repulsion in den p.o.l.-Phasen erklärt werden.

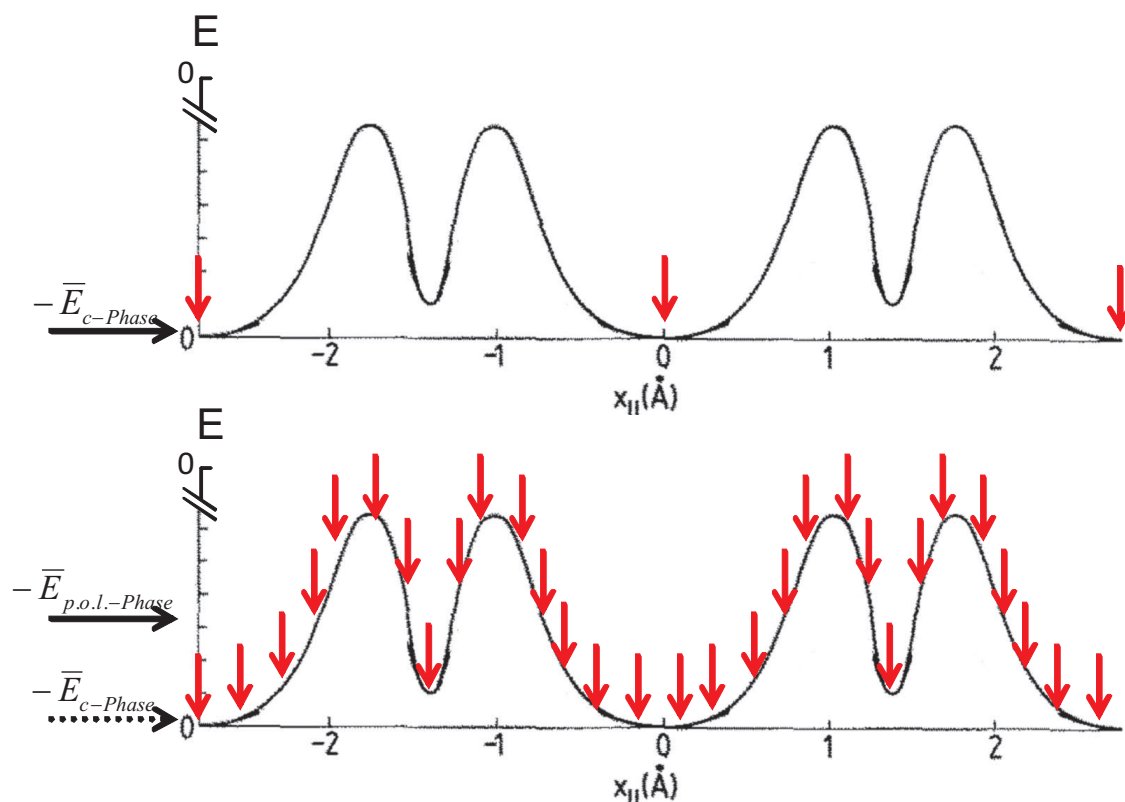


Abbildung 3.45: (1) Schematisches Grenzflächenpotential für eine kommensurable Position. Alle Moleküle haben identische Adsorptionsplätze und liegen im Potentialminimum (rote Pfeile). (2) Für eine p.o.l.-Struktur haben alle Moleküle unterschiedliche Adsorptionsplätze und entsprechend individuell unterschiedliche Adsorptionspotentiale. Gemittelt über alle Moleküle ist das Adsorptionspotential für ein Molekül in der p.o.l.-Struktur geringer als für ein Molekül in der kommensurablen Struktur $|\bar{E}_{p.o.l.}| \leq |\bar{E}_{c-Phase}|$.

In der kommensurablen Struktur befinden sich beispielsweise N Moleküle auf einer Silberterrasse die alle im Minimum des Adsorptionspotentials (siehe rote Pfeile Abb. 3.45 (1)) und damit auch auf identischen Adsorptionsplätzen liegen. In der NIXSW Messung äussert sich dies in einer minimalen Adsorptionshöhe und einer hohen kohärenten Fraktion. Zusätzlich führt diese Struktur zu einem Energiegewinn im intermolekularen Potential (siehe Abb. 3.43 (1)). Bei zunehmender Bedeckung adsorbieren ΔN weitere Moleküle auf der Terrasse, so dass die N Moleküle das Adsorptionpotentialminimum verlassen müssen und nun $N + \Delta N$ Moleküle in einer p.o.l.-Struktur vorliegen. Dies führt dazu, dass nun alle Moleküle auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen liegen und unterschiedliche Adsorptionsenergien haben (siehe rote Pfeile Abb. 3.45 (2)). Gemittelt über alle $N + \Delta N$ Moleküle ist das Adsorptionspotential für ein Molekül in der p.o.l.-Struktur

geringer als für ein Molekül in der kommensurablen Struktur $|\overline{E}_{p.o.l.}| \leq |\overline{E}_{komm}|$. In der NIXSW Messung äussert sich diese Mittelung in einer geringen kohärenten Fraktion und die geringere Energie in einer schwächeren Anbindung an das Substrat und somit zu einer grösseren mittleren Adsorptionshöhe. Die Struktur ist wahrscheinlich p.o.l., da die Diffusionsbarriere entlang der $[\overline{1}10]$, $[0\overline{1}1]$, $[10\overline{1}]$ Hochsymmetrierichtungen am geringsten ist und der mittlere Energieverlust für eine vollständig inkommensurable Struktur noch größer wäre $|\overline{E}_{inkomm}| \leq |\overline{E}_{p.o.l.}| \leq |\overline{E}_{komm}|$. Zusätzlich kommt es mit zunehmender Bedeckung zu einem zunehmenden Energieverlust durch das intermolekulare Potential insbesondere durch die Pauli Repulsion (siehe Abb. 3.43 (2)). Damit es nun zu einer zusätzlichen Adsorption von Molekülen und einer weiteren Kompression der Einheitszelle kommen kann, muss dieser totale Energieverlust durch die Adsorptionenergie der zusätzlich adsorbierten Moleküle ausgeglichen werden können $|E_{komm}(N)| \leq |E_{pol}(N + \Delta N)|$. Solange dieser Ausgleich möglich ist, kann die Einheitszelle weiter komprimiert werden. Die Struktur, an der dieser Ausgleich nicht mehr möglich ist, ist dann erst die Monolagenstruktur. Mit zunehmender Bedeckung adsorbieren die Moleküle dann in zweiter Lage.

Die beobachtete Repulsion basiert also auf der Minimierung des Grenzflächenpotentials des *gesamten* Adsorbatsystems, also des totalen Grenzflächenpotentials und hängt fundamental von der Größenordnung der Adsorptionsenergie ab. Ist die Adsorptionsenergie des Moleküls (z.B. auf Au(111)) deutlich geringer, so können zusätzlich adsorbierte Moleküle einen Energieverlust durch eine komprimiertere Struktur möglicherweise nicht kompensieren. Eine solche Repulsion würde deutlich schwächer ausfallen, wie es in den relaxierten Phasen experimentell auch beobachtet wurde.

Ist die Adsorptionsenergie des Moleküls (z.B. auf Cu(111)) deutlich größer, so kann es sein, dass die Diffusionsbarriere sehr hoch wird und $|\overline{E}_{p.o.l.}(N + \Delta N)|$ deutlich geringer ist als $|\overline{E}_{komm}(N)|$. In diesem Fall kann dann keine solche Repulsion beobachtet werden, da der Energieverlust eines Übergang einer kommensurablen in eine p.o.l.-Struktur durch zusätzlich adsorbierte Moleküle nicht kompensiert werden kann. Dies wurde experimentell beobachtet, da die Überstruktur im gesamten Bereich zwischen 0.75 und 1.00ML kommensurabel ist.

3.4.5 CuPc auf Cu(111) - Paarpotential und Experiment

Die Beschreibung des Systems CuPc/Cu(111) mit dem Paarpotential ist wie im Fall CuPc/Ag(111) ebenfalls nur näherungsweise möglich, da es durch die starke chemisorptive Bindung zum Substrat zu einer deutlichen Ladungsumverteilung und Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat kommt (Donation-Rückdonation). Photoemissionsspektren haben gezeigt, dass der F-LUMO Zustand vollständig besetzt ist. STM Messungen zeigen eine Symmetriebrechung im Tunnelkontrast [58], die durch eine substratinduziert Aufhebung der Entartung der LUMO Zustände erklärt wurde. Weiterhin zeigen NIXSW Messungen eine starke Anbindung des Moleküls an das Substrat, also

einen grossen Überlapp von besetzten Molekülorbitalen mit Substratzuständen so dass sich ein stärkerer „push-back“ Effekt zu erwarten ist [94, 5]. Dieser führt zu einem stark ausgeprägten Grenzflächendipol, der ein zusätzliches starkes repulsives Potential in der intermolekularen Wechselwirkung verursachen kann.

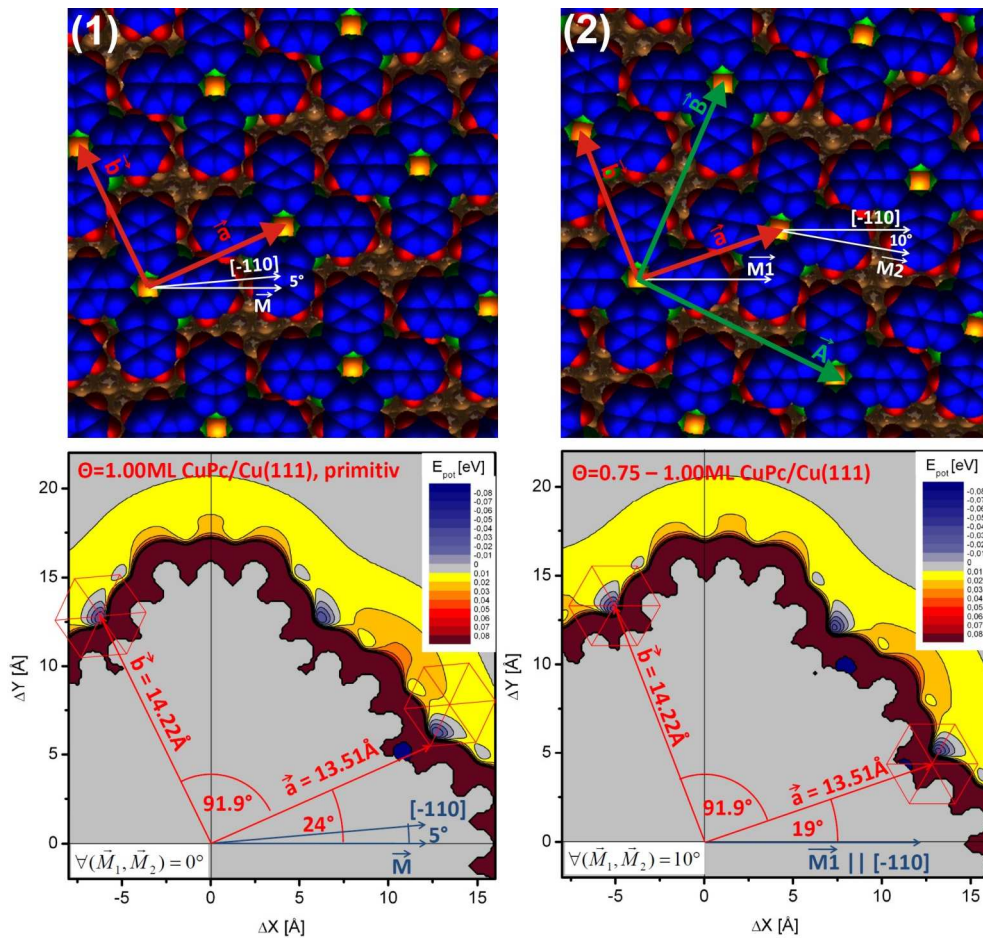


Abbildung 3.46: Paarpotentiale von CuPc und experimentell bestimmte primitiven Einheitszellenvektoren der kommensurablen Struktur von CuPc/Cu(111) (rotes Gitter = Substratgitter). (1) Die nächste Nachbar Moleküle sind gleich orientiert. \vec{b} kann in einem Potentialminimum liegen, \vec{a} liegt dann in einem Bereich starker Pauli-Repulsion und die Molekülachsen \vec{M} sind um 5° von der Substrathochsymmetrierichtung verdreht. Dies entspricht der *primitiven* Monolagenstruktur (\vec{a}, \vec{b}). (2) Im Fall, dass die Molekülachsen nächster Nachbarn einen Winkel von 10° einschliessen vertieft sich das Potentialminimum um 6 meV und ein Molekül (M_1) ist am Substrat ausgerichtet. Beide Effekte führen zu einem Energiegewinn. Diese Geometrie entspricht der *oc-Phase* mit 2 Molekülen pro EZ (\vec{A}, \vec{B}).

Abb. 3.46 (1) zeigt das Paarpotential mit den primitiven Einheitszellenvektoren (rot) der primitiven Monolagenstruktur (op-Phase), d.h. die Moleküle sind gleich orientiert. \vec{b} kann in ein Potentialminimum gelegt werden, \vec{a} liegt dann im Bereich starker Pauli Repulsion. Aus dieser Geometrie resultiert eine azimuthalen Verdrehung der Molekülachse \vec{M} von der Substrat Hochsymmetrierichtung um 5° .

Jedoch zeigt das Experiment zwischen 0.75 und 1.00ML eine zentrierte Struktur (oc-Phase), in der das flächenzentrierte Molekül M2 relativ zu M1 azimuthal verdreht ist. Abb. 3.46 (2) zeigt, dass man für einen relativen Winkel von 10° sowohl eine parallele Ausrichtung von $\vec{M}1$ mit der Substrathochsymmetrierichtung, als auch eine Vertiefung der intermolekularen Potentialminimums um 6meV ($\approx 20\%$) erreichen kann. Das stellt in beiden Fällen einen Energiegewinn dar, der wahrscheinlich zur Ausbildung der zentrierten Monolagenstruktur (grüne Einheitszellenvektoren) im Gegensatz zur primitiven Monolagenstruktur (rote Einheitszellenvektoren) führt.

Im Submonolagenbereich beobachtet man mit der Ausbildung von Molekülketten eine schwache intermolekulare Attraktion (siehe Kap. 3.3.1 und Abb. 3.47 (1)). Im Gegensatz zu CuPc/Ag(111) und CuPc/Au(111) muss das Potentialminimum also ein *globales* Minimum sein. Ursache dafür kann im Grunde nur der stärkere Donation/Rückdonation Effekt, also die Ladungsumverteilung durch die Chemisorption sein. Ein starker Hinweis für diese Vermutung ist der Vergleich von STM Messungen von SnPc Submonolagen auf Ag(111) von Wang et al. [55] mit STM Messungen von CuPc Submonolagen auf Cu(111) (siehe Abb. 3.47).

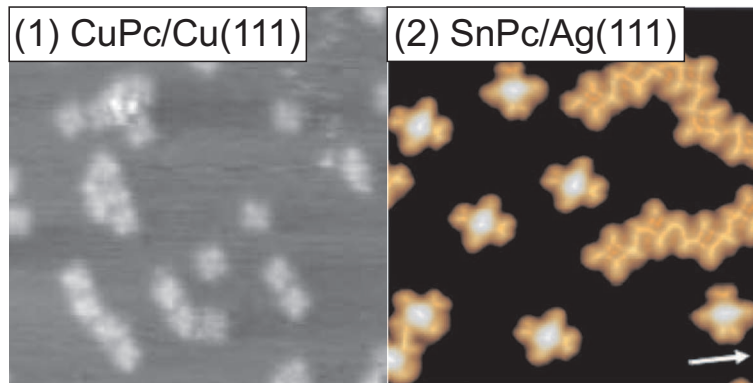


Abbildung 3.47: STM Messungen an CuPc/Cu(111) von Karacuban et al. [58] und an SnPc/Ag(111) von Wang et al. [55]. Sn-oben Moleküle haben ein helles Zentrum und liegen analog CuPc/Ag(111) einzeln vor (Repulsion). Sn-unten Moleküle haben ein dunkles Zentrum und liegen analog zu CuPc/Cu(111) in Ketten vor (Attraktion).

In den STM Messungen ist erkennbar, dass SnPc Moleküle, deren Sn Atom Richtung Vakuum zeigt (Sn-oben, helles Zentrum im STM Kontrast) einzeln vorliegen, also analog CuPc/Ag(111) intermolekulare Repulsion zeigen. Moleküle, deren Sn Atom Richtung Substrat zeigt (Sn-unten, dunkles Zentrum im STM Kontrast) bilden lange Ketten

analog CuPc/Cu(111) und zeigen also intermolekulare Attraktion. Sn-unten Moleküle haben durch das Sn Atom einen deutlich grösseren Wellenfunktionsüberlapp mit Substratzuständen als Sn-oben Moleküle [9, 31] und somit einen deutlich grösseren Donation/Rückdonation Effekt. Eine stärkere Donation/Rückdonation führt also auch für SnPc zum Übergang von Repulsion zu intermolekularer Attraktion.

Um Donation und Rückdonation für CuPc zu simulieren wurden die der Elektrostatik zu Grunde liegenden Partiaalladungen modifiziert. Dabei werden eine ganze Reihe Annahmen gemacht, die quantitativ nicht genauso stimmen müssen. Es geht hierbei jedoch lediglich um die Frage, ob eine innermolekulare Ladungsumverteilung im Sinne von Donation aller Atome vom Molekül ins Substrat und einer Rückdonation vom Substrat in das F-LUMO zu einer intermolekularen Attraktion führen kann. Da der F-LUMO Zustand für CuPc/Cu(111) vollständig besetzt ist (aus UPS Messungen), wurde eine Rückdonation von $q = -2e$ angesetzt. Unter der Annahme eines geringen Nettoladungstransfers und die Donatoreigenschaft des Moleküls wurde die Donation ebenfalls auf $q = -2e$ festgelegt. Das Molekül bleibt also neutral. Weiterhin wurde angenommen, dass nur die Atome donieren, die einen signifikanten Überlapp von Atomwellenfunktionen mit Substratatom haben können, also Kohlenstoff-, Stickstoff- und Kupferatome, und dass alle Atome gleich donieren. Für diese 41 Atome wurde also zu der Partiaalladung je $\Delta q = +2e/41 = +0.049e$ addiert. Für die Rückdonation wurden zunächst die Atome identifiziert, an denen ein entartetes LUMO lokalisiert ist (siehe Abb. 3.49 (1)). Dann wurde zu den Partiaalladungen dieser 26 Atome je $\Delta q = -2e/26 = -0.077e$ addiert. Diese Annahme, dass die Rückdonation hauptsächlich nur in eines der entarteten LUMO's stattfindet folgt aus dem stark assymmetrischen STM Kontrast von CuPc/Cu(111) von Karacuban et al. [58] für eine Spitzenspannung im Bereich des F-LUMO.

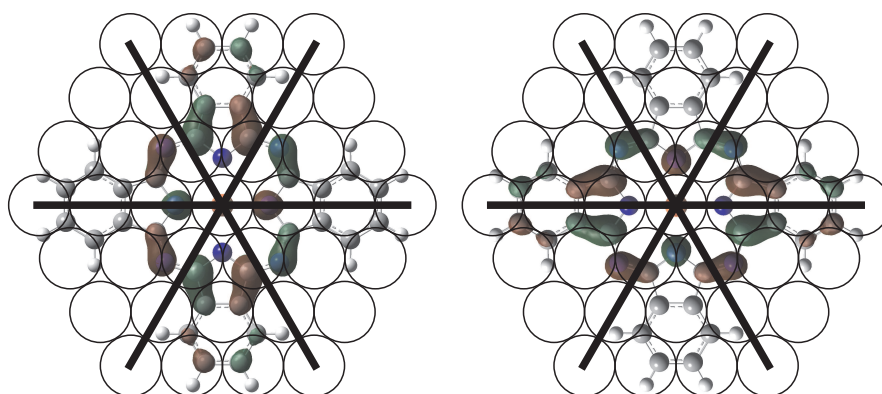


Abbildung 3.48: Ursprung der Symmetriebrechung aus der Wechselwirkung des Moleküls mit 4-zähliger Symmetrie und der (111) Oberfläche mit 3-zähliger Symmetrie.

Der Ursprung der Symmetriebrechung und der Aufhebung der Entartung der LUMO Zustände ist in Abb. 3.48 dargestellt. Liegt eine starke Wechselwirkung zwischen dem

Molekül mit 4-zähliger Symmetrie und dem Substrat mit 3-zähliger Symmetrie (nur 1 Atomlage: 6-zählige Symmetrie) vor, so hat das Gesamtsystem naturgemäß eine 2-zählige Symmetrie. Im Falle der zwei entarteten LUMO Zustände folgt daraus eine fundamental unterschiedlicher Wellenfunktionsüberlapp, so dass der Ladungstransfer in diese beiden Zustände unterschiedlich sein wird. Das führt zu der Aufhebung der Entartung und dem beobachteten Tunnelkontrast des F-LUMO (siehe Ref. [58] und Abb. 3.50)

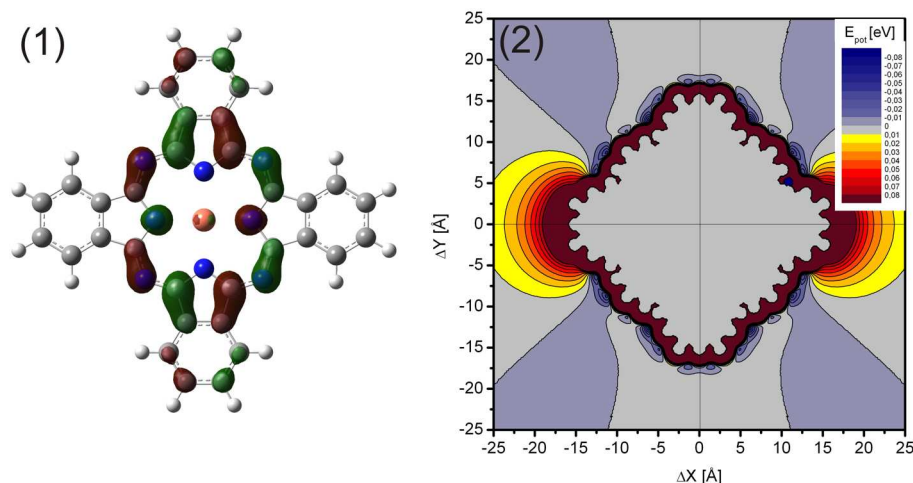


Abbildung 3.49: (1) Zustandsdichte des LUMO's (zweifach entartet, je um 90° gedreht). (2) Paarpotential von CuPc mit modifizierten Partialladungen, basierend auf dem Donation/Rückdonation Modell. Die Rückdonation entspricht der Form des LUMO Zustandes (1).

Anhand der Ladungsumverteilung wurde nun erneut das Paarpotential berechnet, welches in Abb. 3.49 (2) abgebildet ist. Durch die D_{2h} Symmetrie des LUMO Zustandes folgt aus der Donation/Rückdonation eine Symmetriebrechung der Ladungsverteilung. Dies zeigt sich ganz deutlich im Paarpotential in Abb. 3.49 (2), in dem sich Bereiche mit starker Repulsion und Bereiche mit überwiegender Attraktion ausbilden. Es treten im Vergleich zur normalen Ladungsverteilung deutlich mehr, langreichweitigere und tiefere Potentialminima (Minimum: $E=-52\text{meV}$) auf, auch die 16\AA Potentialschwelle ist in diesen Bereichen verschwunden. Man muss dabei beachten, dass auch hier der Grenzflächendipol durch den „push-back“ Effekt bisher nicht berücksichtigt ist. Die Vertiefung des Potentialminimums um 73% kann dennoch dazu führen, dass trotz des Grenzflächendipols das Minimum zu einem *globalen* Minimum wird, welches in einer intermolekularen Attraktion resultiert.

Die Kettenbildung in der Submonolage sollte nun dadurch erklärbar werden, dass die globalen Minima mit kommensurablen Adsorptionsplätzen übereinstimmen, also sowohl intermolekulare und Adsorbat-Substrat Wechselwirkung ein Minimum annehmen. Dafür spielt die relative Lage der Molekülachse $\vec{M1}$ zum Substrat, als auch eine mögliche

relative Verdrehung der Molekülachsen der nächsten Nachbarn $\vec{M}1, \vec{M}2$ eine entscheidende Rolle. Den ersten Fall kann man betrachten, indem man ein Substratgitter über das Potential legt und prüft unter welchem relativen Winkel ein Gitterpunkt in einem Potentialminimum zu liegen kommt. Als Randbedingung der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung kann man festlegen, dass die Abweichung der Molekülachse \vec{M} zu $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ und $[10\bar{1}]$ Richtungen klein sein muss, also der Adsorptionsgeometrie von vereinzelt adsorbierten Molekülen ähnlich sein sollte.

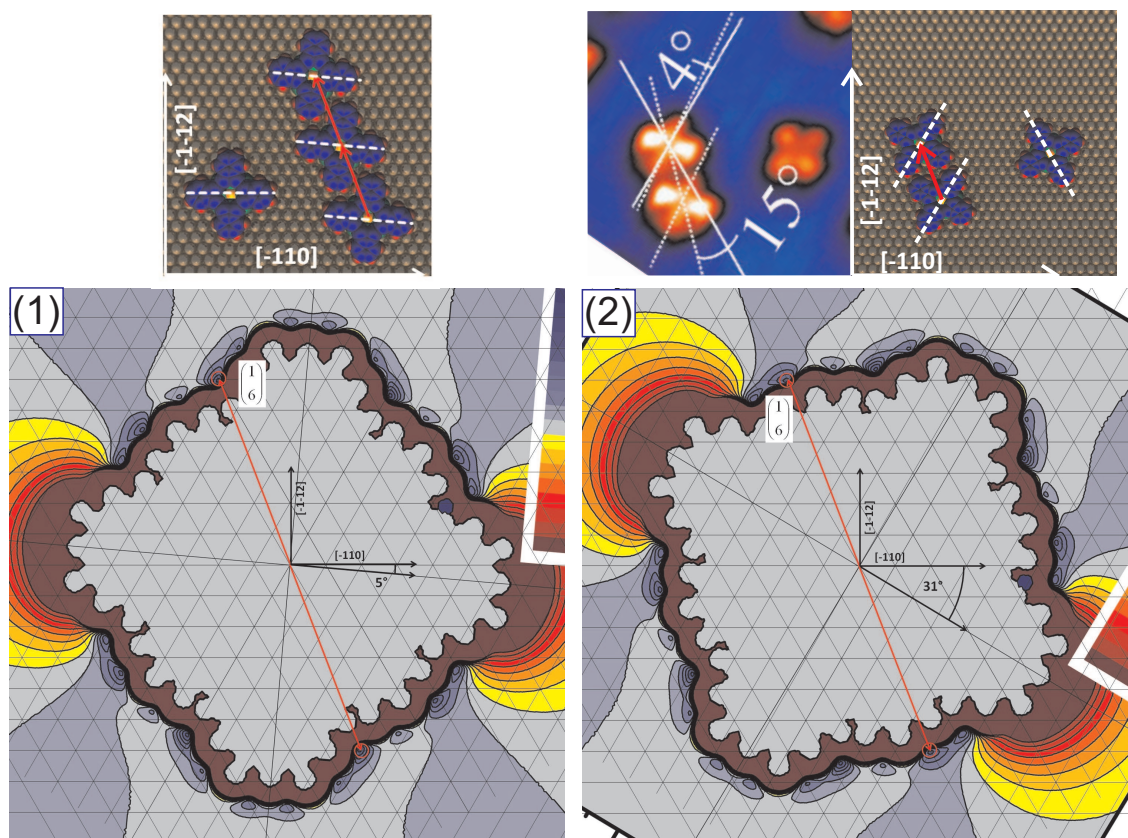


Abbildung 3.50: Geometrien, in denen ein kommensurabler Adsorptionsplatz mit einem Potentialminimum zusammenfällt: (1) Molekülachse \vec{M} weicht um 5° von der $[\bar{1}10]$ Richtung ab, (2) \vec{M} weicht um 1° von der $[\bar{1}01]$ Richtung ab. Die oberen Bilder zeigen Realraumbilder dieser Geometrien. In (2) zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen STM Daten [58].

Abb. 3.50 zeigt die zwei Geometrien, die diesen Kriterien genügen. In Abb. 3.50 (1) weicht \vec{M} um 5° von der $[\bar{1}10]$ Richtung ab. Die Kettenplätze liegen dann bei $1 \cdot \vec{s}_1 + 6 \cdot \vec{s}_2$, wobei \vec{s}_1, \vec{s}_2 die Substrateinheitsvektoren sind. Es zeigt sich, dass kein weiterer Einheitsvektor gefunden werden kann, der die beiden Kriterien der Kommensurabilität und des Potentialminimums erfüllen kann. Demnach ist eine 1-dimensionale Anordnung, also Kettenwachstum hier energetisch bevorzugt. Ein Realraummodell einer solchen

Kette im Vergleich zu einem vereinzelt adsorbierten Molekül ist in dem eingelassenen Bild gezeigt.

In Abb. 3.50 (2) weicht \vec{M} um 1° von der $[\bar{1}01]$ Richtung ab. Die Kettenplätze liegen dann ebenfalls bei $1 \cdot \vec{s}_1 + 6 \cdot \vec{s}_2$. Auch hier kann kein weiterer Einheitsvektor gefunden werden, der die Kriterien erfüllt. Ein Realraummodell einer solchen Kette im Vergleich zu einem vereinzelt adsorbierten Molekül ist in dem eingelassenen Bild zusammen mit einer gleich skalierten STM Messung aus Ref. [58] gezeigt. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Geometrien, auch wenn die angegebenen relativen Winkel leicht abweichen. Demnach müssten die Kettenmoleküle im STM Bild um 1° und nicht um 4° relativ zu den vereinzelt adsorbierten Molekülen verdreht sein. Der Kettenvektor hätte dann einen Winkel von 21° relativ zur $[2\bar{1}\bar{1}]$ Richtung und nicht 15° . Dies sind aber geringe Abweichungen, wenn man berücksichtigt, dass die Bestimmung der Substratorientierung aus einer STM Messung sehr schwierig ist. Zudem zeigt sich sehr gut die Übereinstimmung mit dem Donation/Rückdonationsmodell, denn die hellen Flügel in dem STM Bild indizieren das unbesetzte LUMO (positive Vorspannung). Die Rückdonation erfolgt in diesem Fall dann in das F-LUMO, welches hier an den „dunkleren“ Molekülflügel lokalisiert ist, genauso, wie es für die Paarpotentialkarte verwendet wurde (siehe Abb. 3.49).

3.4.6 Zusammenfassung

In der vorangegangenen Diskussion der Adsorbatsysteme CuPc/Au(111), CuPc/Ag(111) und CuPc/Cu(111) wurde anhand des Vergleiches von Paarpotentialberechnungen und experimentellen Befunden ein einheitliches Modell der intermolekularen Wechselwirkung entwickelt. Dieses Modell sieht vor, dass die intermolekulare Wechselwirkung fundamental durch die van-der-Waals Wechselwirkung (London Kräfte und Pauli Repulsion), die Elektrostatik atomarer Partialladungen und dem Grenzflächendipol („push-back“ Effekt) beeinflusst wird. Dabei wird die Elektrostatik entscheidend durch den Donation/Rückdonation Effekt und der damit verbundenen Ladungsumverteilung innerhalb des Moleküls beeinflusst. Die Superposition dieser Wechselwirkungen führt zu (stark lokalisierten) Potentialminima deren *lokaler* oder *globaler* Charakter zu Repulsion oder Attraktion führen kann. Ein Energiegewinn durch Wellenfunktionsüberlapp mit dem Substrat (Austauschwechselwirkung) führt zu einer zusätzlichen Randbedingung der Kommensurabilität (oder p.o.l.-Koinzidenz) der lateralen Strukturen. Die beobachtete intermolekulare Repulsion in den p.o.l.-Strukturen von CuPc/Ag(111) ist ein Sonderfall dieser Betrachtung, der eine Minimierung des totalen Grenzflächenpotentials zu Grunde liegt.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung von CuPc Submonolagen auf den Edelmetalloberflächen Ag(111), Au(111) und Cu(111) untersucht. Die lateralen Strukturen wurden mit der SPA-LEED Methode ausgemessen und in Phasendiagrammen zusammengefasst. Mit der NIXSW Methode wurden Adsorptionshöhen von Molekülen in den unterschiedlichen Phasen bestimmt, welche Aufschluss auf die Stärke der der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung geben. Der Ladungstransfer in das Molekül in Form eines F-LUMO konnte jeweils durch UPS Messungen nachgewiesen werden. Die Lokalisierung dieses Ladungstransfer und die vibronische Struktur des CuPc konnte in HREELS Messungen bestimmt werden.

Auf der Au(111) Oberfläche ordnen sich die Moleküle mit zunehmender Bedeckung zunächst in ungeordneten g-Phasen, ab 0.93ML in relaxierten p.o.l-Phasen und bei 1.0ML in einer komprimierten Monolagenstruktur an. Zusätzlich wurde ein Tieftemperaturphasenübergang in eine p.o.l-Struktur gefunden. Der Ursprung dieser lateralen Strukturen konnten durch Paarpotentialberechnungen auf das Zusammenwirken eines Grenzflächendipols, der van-der-Waals und elektrostatischen Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die intermolekulare Wechselwirkungspotential wirkt demnach langreichweitig schwach repulsiv und weist stark lokalisierte geringe Minima auf. Die p.o.l-Konzidenz stellt eine zusätzliche Randbedingung der schwachen Adsorbat-Substrat Wechselwirkung dar. Die Adsorptionshöhen im Bereich von 3.25\AA und die Abwesenheit eines F-LUMO zeigen den physisorptiven Charakter der Adsorbat-Substratwechselwirkung. Da die Adsorptionshöhe bedeckungsunabhängig ist und keine Tendenz zur Ausbildung von kommensurablen Strukturen gefunden wurde, ist die Bindung des Moleküls an das Substrat adsorptionsplatzunspezifisch.

Auf der Ag(111) Oberfläche ist die intermolekulare Wechselwirkung, die lateralen Strukturen und somit auch das Phasendiagramm dem für CuPc/Au(111) ähnlich (g-Phasen, p.o.l-Phasen, Tieftemperaturphase). Jedoch zeigen die p.o.l-Phasen eine signifikant stärkere intermolekulare Repulsion, welche sich in der kontinuierlich mit der Bedeckung zunehmenden Kompression der Einheitszellengröße um 11% äussert. Zusätzlich zeigt sich in der Kommensurabilität der Tieftemperaturphase eine starke adsorptionsplatzspezifischen Bindung. Die Adsorptionshöhen im Bereich von 3.0\AA und eine teilgefülltes F-LUMO zeigen den schwach chemisorptiven Charakter der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung. Die gemessene Abhängigkeit der Adsorptionshöhe von der Adsorptionsgeometrie beweist den Hybridisierungscharakter der Chemisorption. HREELS Untersuchungen konnten die vibronische Struktur von CuPc aufklären. Der Einfluss des dynamischen Ladungstransfers an der Grenzfläche auf bestimmte Schwingungsmoden zeigen die Lokalisierung des Ladungstransfers am Tetraazaporphyrin Ring. Die starke Repulsion in den p.o.l-Strukturen wurde auf die Minimierung des totalen Grenzflächenpotentials zurückgeführt.

Auf der Cu(111) Oberfläche ist die intermolekulare Wechselwirkung durch Attraktion geprägt, welche sich bei niedrigen Bedeckung durch die Ausbildung von Molekülketten

und bei hohen Bedeckungen in klassischem Inselwachstum äussert. Die Adsorptionshöhen im Bereich von 2.6\AA und ein gefülltes F-LUMO zeigen den stark chemisorptiven Charakter der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung. Die Abhängigkeit der Adsorptionshöhe ist für dieses System ebenfalls stärker ausgeprägt. Der Ursprung der intermolekularen Attraktion wurde auf die substratinduzierte Symmetriebrechung des Moleküls und den daraus resultierenden unterschiedlich stark ausgeprägten Ladungstransfer in die vormals entarteten LUMO Zustände zurückgeführt. Die daraus folgende Ladungsumverteilung innerhalb des Moleküls wurde in Paarpotentialberechnungen simuliert und führte zu einem intermolekularen Potential, welches langreichweitig attraktiv wirkt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung von der Adsorptionsgeometrie mit der Stärke dieser Wechselwirkung skaliert, die zusätzlich mit einer zunehmenden Tendenz zur Kommensurabilität einher geht. Dies zeigt eindeutig den zunehmenden Anteil der Austauschwechselwirkung, d.h. den Grad der Hybridisierung zwischen Molekül und Substrat. Weiterhin zeigt sich im Gegenzug, dass durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung mit dem Substrat auch die intermolekulare Wechselwirkung fundamental beeinflusst wird, indem das Molekül auf der Ag(111) Oberfläche einmal stark repulsiv und auf der Cu(111) Oberfläche attraktiv wechselwirkt.

4 Die Adsorption von H_2Pc auf $\text{Ag}(111)$

In diesem Kapitel soll der Einfluss des zentralen Metallatoms auf die Adsorption von Phthalocyanin auf $\text{Ag}(111)$ diskutiert werden. Zu dem Zweck wurde das metallfreie H_2Pc gewählt und mit SPA-LEED und NIXSW untersucht. Der Vergleich mit den vorangegangenen Ergebnissen von $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ lässt dann Rückschlüsse auf die Rolle des Metallatoms im Adsorptionsprozess zu.

4.1 Die laterale Struktur

Die laterale Struktur von $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ wurde im Rahmen dieser Dissertation von Patrick Bayersdorfer während seiner Diplomarbeit [21] in Form eines Phasendiagramms mit der SPA-LEED Methode bestimmt. Da dieses Phasendiagramm die Grundlage der folgenden NIXSW Ergebnisse darstellt, werden die unterschiedliche Merkmale in diesem Abschnitt kurz diskutiert.

Der Phasenraum lässt sich grob in die Bereiche der „g-Phasen“ mit diffusen Ringstrukturen im Beugungsbild, der „kommensurablen Phase“ und der „point-on-line“-Phasen unterteilen. Diese Phasen sind äquivalent zu den beobachteten Phasen von $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$. Die diffusen Ringstrukturen im Beugungsbild entsprechen einer ungeordneten Anordnung der Moleküle in einem 2D-gas, in der der nächste-Nachbar Abstand maximiert wird. Die point-on-line Strukturen zeigen eine point-on-line Koinzidenz mit dem Substrat und eine intermolekulare Repulsion im Sinne einer abnehmenden Einheitszellengröße mit zunehmender Bedeckung, wobei die Moleküle in $[-110]$, $[0-11]$ oder $[10-1]$ Richtung des Substrates entlang der Silberatomreihen gleiten. Es zeigt sich also schon hier, dass das Metallatom im Phthalocyanin Molekül für die intermolekulare Repulsion nicht prinzipiell verantwortlich ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass es den repulsiven Effekt verstärken könnte. Die kommensurable Phase von $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ hat die gleiche Überstrukturmatrix wie die entsprechende kommensurable Phase von $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ mit einem Molekül pro Einheitszelle.

Der wesentliche Unterschied zum System $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ besteht in der Lage der Phasengrenzen. Im Gegensatz zu $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ existiert unterhalb von 0.91ML ein Bereich einer Mischung von aus p.o.l.-Struktur und kommensurabler Struktur. Zudem

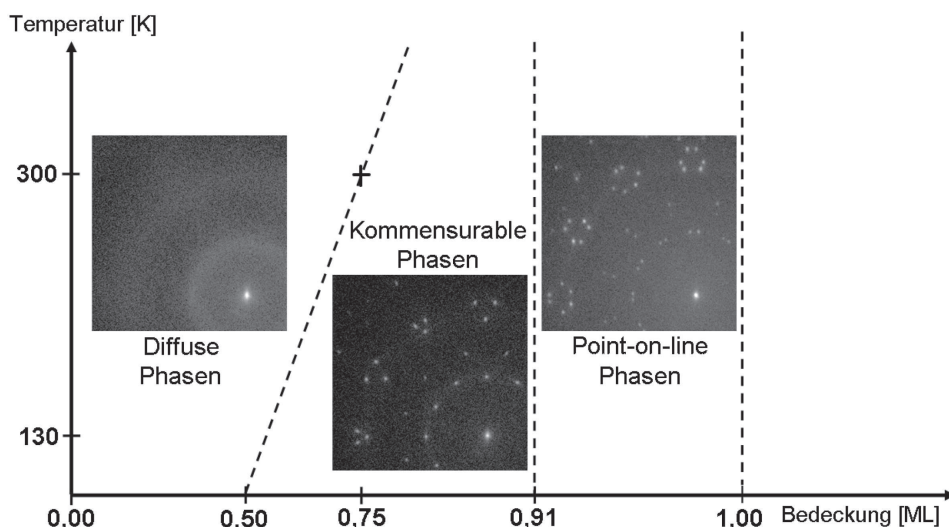


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von H_2Pc Submonolagen auf $Ag(111)$ [21]. Es lässt sich grob in die Bereiche der „g-phasen“ mit diffusen Ringstrukturen, der „kommensurablen Phase“ und der „point-on-line“-Phasen unterteilen.

ist die kommensurable Struktur in einem deutlich größeren Bedeckungsbereich bei tiefen Temperaturen (0.5-0.91ML) *und* bei Raumtemperatur (0.75-0.91ML) stabil. Dies impliziert ein schwächeres intermolekulares repulsives Potential oder eine deutlich stärkere Adsorbat-Substrat Wechselwirkung. Um diesen Aspekt weiter zu untersuchen, wurden NIXSW Messungen an unterschiedlichen Phasen von $H_2Pc/Ag(111)$ durchgeführt.

4.2 Die Adsorptionshöhen von $H_2Pc/Ag(111)$

Die NIXSW Messungen wurden bei drei unterschiedlichen Bedeckungen, jeweils bei 300K und 183K durchgeführt. Anhand von LEED Messungen und einer Bedeckungsbestimmung anhand der integralen Fläche des C1s und N1s XPS Signals wurden die folgenden Strukturen mit Hilfe des bekannten Phasendiagramms identifiziert: Eine point-on-line Struktur mit einer Bedeckung von $\approx 0.93ML$ (183K/300K), eine kommensurable Struktur bei einer Bedeckung von $\approx 0.85ML$ (183K/300K) und eine Struktur bei $\approx 0.7ML$ (183K/300K). Die Präparationen wurden analog zu den SPA-LEED Messungen durch sukzessives Aufdampfen und anschließendes Tempern bei 433K für 20 Minuten hergestellt. Bei Expositionsdauern im Röntgenstrahl von über 10 Minuten wurden Strahlenschäden beobachtet, daher wurde die Messzeit für einen XSW Zyklus auf lediglich 5-7 Minuten beschränkt. Dies hat ein äusserst schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis in den XPS Spektren zur Folge, welches sowohl die Auswertung, als auch die Fehlerbestimmung erschwert. Im Elektronenstrahl der LEED Optik ($I_{Probe} \approx 1\mu A$)

wurden massive Strahlenschäden (Verschwinden des Beugungsbildes) bereits nach 1 Minute festgestellt!

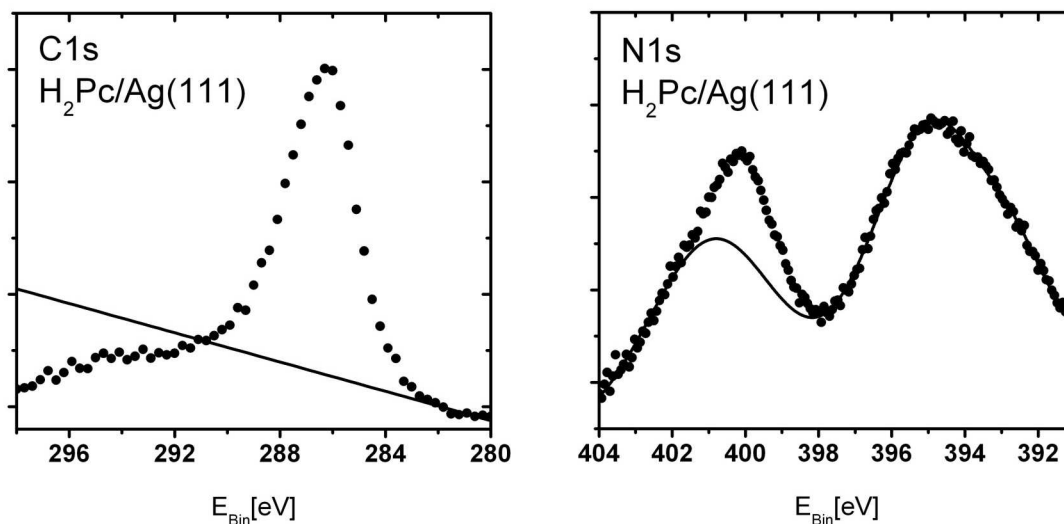


Abbildung 4.2: Exemplarische XPS Spektren und abgezogener Untergrund der untersuchten Spezies C1s und N1s.

Abb. 4.2 zeigt exemplarisch die für die XSW Messung herangezogenen XPS Spektren sowie deren Untergrundabzug. Für den C1s Peak konnte ein linearer Untergrund gewählt werden, wobei die Wahl des verkürzten Bereiches des Untergrundabzuges auf einer Anomalie des Untergrundes im Bereich zwischen 296eV und 292eV beruht, welches vermutlich auf einen Fehler der Analysatorelektronik zurückzuführen ist (Diskussion siehe NIXSW Messungen von $CuPc/Cu(111)$ in Kap. 3.3.2). Der Untergrund des N1s Spektrums wird durch Satellitenanregungen der $Ag3d$ Elektronen dominiert und wurde durch 3 Gaussfunktionen und einem linearen Untergrund gefittet (siehe Appendix B).

Um eine Signifikanz einer bedeckungsabhängigen kohärenten Position bzw. eine Abweichung von einer planaren Molekülgeometrie zu diskutieren, müssen die Fehler der Messung angemessen bestimmt und diskutiert werden. Der statistische Fehler der Messung wurde analog zu Kap. 3.2.2 durch die Standardabweichung der Einzelmessungen bestimmt, wobei je 3-4 Einzelmessungen mit passenden Reflektivitäten zu „neuen“ Einzelmessungen summiert werden, um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern. Die Fitergebnisse dieser „neuen“ Einzelmessungen, sowie deren arithmetisches Mittel sind in den Argand Diagrammen in Abb. 4.3, 4.4 und 4.5 dargestellt. Die obere Grenze des statistischen Fehlers wurde anhand der Standardabweichungen der C1s Fitergebnisse auf $\Delta d^H \approx 0.05 \text{ \AA}$ und $\Delta F^H \approx 0.1$ abgeschätzt. Diese Obergrenze des statistischen Fehlers wurde im Folgenden auch für die N1s Fitergebnisse verwendet und ist in guter Übereinstimmung mit der Fehlerbestimmung von $CuPc/Ag(111)$ (siehe Kap. 3.1.2). Um die Zuverlässigkeit des Mittelwertes dieser „neuen“ Einzelmessungen zu verifizieren,

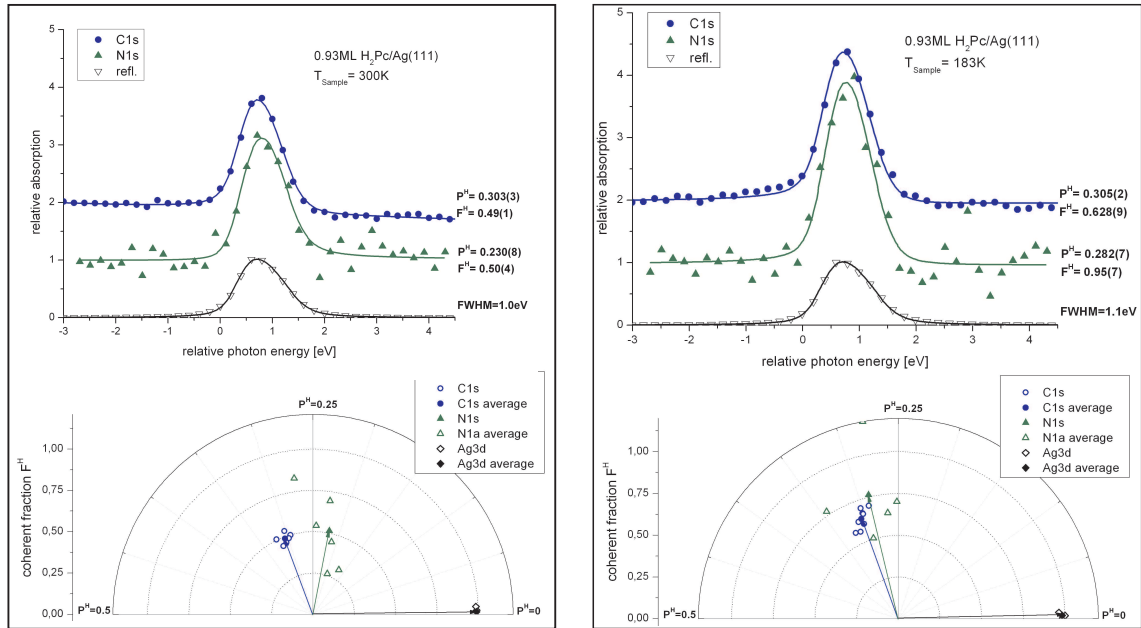


Abbildung 4.3: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.93ML $H_2Pc/Ag(111)$; Unten: Argand Diagram der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel.

wurde zusätzlich die Summierung aller Messpunkte ausgewertet (siehe XSW Signale in der oberen Hälfte von Abb. 4.3, 4.4 und 4.5). Der Mittelwert der „neuen“ Einzelmessungen stimmt im Rahmen des Fehlers sehr gut mit dem Fitergebnis der summierten Messung überein.

Ein systematischer Fehler kann sich bei diesen Messungen aus dem verkürzten Untergrund des C1s Spektrums und dem komplexen Untergrund des N1s Spektrums ergeben. Der Einfluss des modifizierten C1s Untergrundes wurde bereits für $CuPc/Cu(111)$ in Kap. 3.3.2 diskutiert. Dort wurde festgestellt, dass die Auswirkungen der Anomalie des Untergrundes auf die XSW Signatur des C1s durch den verkürzten Untergrund minimiert werden kann. Außerdem wurde festgestellt, dass die XSW *Kurven* der C1s Spezies einen nahezu linearen Untergrund aufweisen, welcher in den summierten Messungen in Abb. 4.5, 4.4 und 4.3 gut erkennbar ist. Da dieser Effekt für die N1s und Ag3d Signale nicht beobachtet wurde, wird der Ursprung dieses Effektes ebenfalls in einem Fehler der Analytorelektronik in Spektralbereich des C1s vermutet. Durch einen zusätzlichen linearen Untergrund in der Fitfunktion des XSW Signals wurde dieser Fehler erfolgreich ausgeglichen.

Ein fehlerhaft abgezogener Untergrund im N1s Spektrum kann zu einem Beitrag von Photoelektronen des Substrates im N1s Signal führen. Dies lässt sich im Argand Diagramm als eine Superposition aus dem Vektor des echten N1s Signals und dem Vektor eines Substrat Signals ($P^H=1$) mit unbekannter Länge verstehen. Um dies zu vermeiden

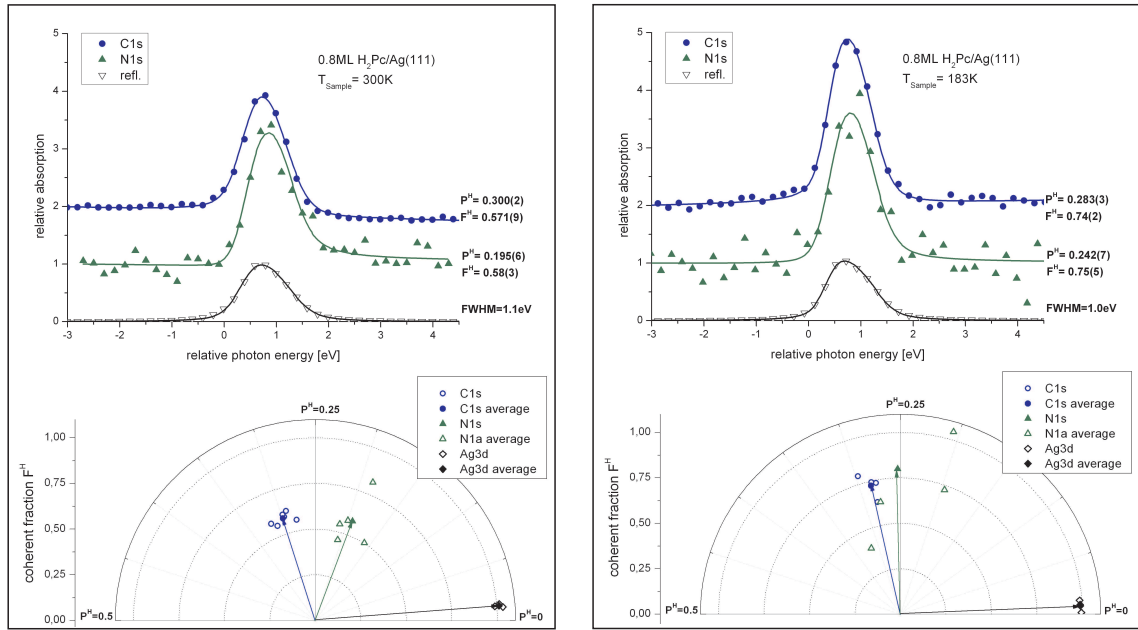


Abbildung 4.4: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von $0.8ML H_2Pc/Ag(111)$; Unten: Argand Diagramm der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel.

wurde der Fit des N1s Untergrundes mit grosser Sorgfalt durchgeführt (siehe Appendix B).

Anhand der zusammenfassenden Darstellungen in Abb. 4.6 und 4.7 lassen sich vier grundsätzliche Beobachtungen machen, die im Folgenden im Zusammenhang mit den bisher untersuchten System $CuPc/Ag(111)$ aus Kap. 3.1.2 diskutiert werden.

Die erste Beobachtung ist die Größe der Adsorptionshöhen zwischen $2.8 - 3.1\text{\AA}$, die auch für $CuPc/Ag(111)$ gemessen wurde. Diese Abstände sind deutlich geringer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals Radien (siehe Abb. 4.7). Man kann also auch für $H_2Pc/Ag(111)$ eine (schwache) Chemisorption feststellen, der ein räumlicher Überlapp von Molekül- und Substratwellenfunktionen zugrunde liegt.

Die zweite Beobachtung ist eine starke Abweichung von der planaren Geometrie, indem $P_{N1s}^H < P_{C1s}^H$. Eine ähnliche Tendenz wurde auch für $CuPc/Ag(111)$ beobachtet, jedoch fällt sie in diesem Fall deutlich stärker aus. Um deren Signifikanz zu bestätigen, müssen die o.g. möglichen Fehlerquellen ausgeschlossen werden. Durch das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis kommt es in den Fitergebnissen der N1s Einzelmessungen in Abb. 3.27, 3.28 und 3.29 trotz Summierung zu einer relativ breiten Streuung. Diese Streuung ist jedoch in der kohärenten Position meist deutlich geringer als in der kohärenten Fraktion, so dass dennoch im Argand Diagramm eine klare Trennung der N1s Punkte von den C1s Punkten insbesondere bei niedriger Bedeckung erkennbar ist. Wei-

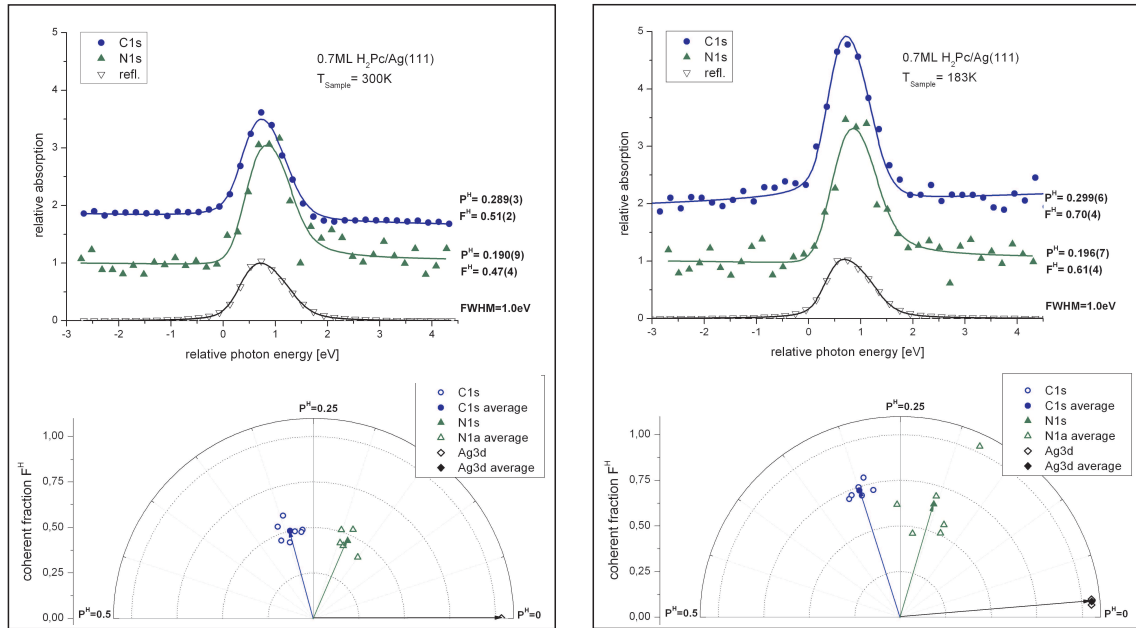


Abbildung 4.5: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.7ML $H_2Pc/Ag(111)$; Unten: Argand Diagram der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel.

terhin könnte man vermuten, dass durch den linearen Untergrund in der $C1s$ Kurve ein systematischer Fehler im Sinne einer zu grossen kohärenten Position verursacht wird. Dies kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Form (steigend/fallend) dieses linearen Untergrundes einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die kohärente Position hat. Dies ist deutlich erkennbar in den summierten XSW Signalen in Abb. 3.27, 3.28 und 3.29. Letztlich muss noch eine mögliche Beimischung eines Substrat XSW Signals im $N1s$ XSW Signal diskutiert werden. Für eine kohärente Position des $N1s$ Signals bei $P_{N1s}^H \approx 0.25$ würde eine additive Superposition mit einem Substrat Signal $P_{Ag}^H = 0$ zu einer systematischen Abweichung zu kleineren Positionen führen und könnte zu der Beobachtung der nicht-planaren Molekülgeometrie führen. Daher sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Auswertung der $N1s$ XPS Spektren unter diesem Gesichtspunkt besonders sorgfältig durchgeführt wurde, um diesen systematischen Fehler auszuschliessen (siehe Appendix B). Es wurde sogar festgestellt, dass ein schlechterer Fit des $N1s$ Untergrundes zu einer systematischen Abweichung zu grösseren Positionen und Fraktionen führt.

Diese deutliche „N-unten“ Geometrie mit $P_{C1s}^H - P_{N1s}^H \leq 0.26\text{\AA}$ ist in der Größenordnung und somit vergleichbar zur „O-unten“ Geometrie der Carboxylsauerstoffe von PTCDA/ $Ag(111)$ (RT-phase: $P_{C1s}^H - P_{O1s}^H = 0.20\text{\AA}$; LT-phase: $P_{C1s}^H - P_{O1s}^H = 0.31\text{\AA}$ [34]) und deutet auf eine starke Wechselwirkung der Stickstoff Atome mit dem Substrat hin. Diese Erkenntnis ist in guter Übereinstimmung mit der starken Tendenz zur Kommen-

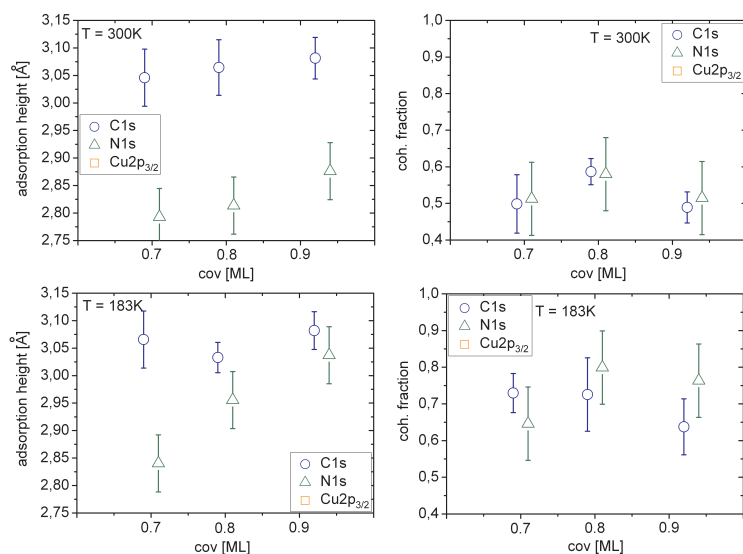


Abbildung 4.6: Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von $H_2Pc/Ag(111)$.

surabilität, wie sie im Phasendiagramm beobachtet wird, und den Erkenntnissen der HREELS Experimente von $CuPc/Ag(111)$ (siehe Kap. 3.1.4). Der direkte Vergleich mit $CuPc/Ag(111)$ lässt vermuten, dass eine solch starke Wechselwirkung der N-Atome mit dem Substrat durch das Metall-Atom gehemmt wird. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Stickstoffatome durch die N-Cu Bindung im Molekül teilweise passiviert werden. Zum anderen könnte beim $CuPc$ eine solch starke „N-unten“ Geometrie durch die Pauli Repulsion zwischen Cu-Atom und Substrat unterdrückt werden, da eine niedrigere Adsorptionshöhe der N-Atome auch mit einer niedrigeren Adsorptionshöhe des Cu-Atoms einhergehen müsste.

Die dritte Beobachtung ist die Abhängigkeit der kohärenten Fraktion von der Bedeckung und Temperatur. Im Gegensatz zu $CuPc/Ag(111)$ zeigt sich im Rahmen des Fehlers keine Bedeckungsabhängigkeit der kohärenten Fraktion. Jedoch muss man hierbei beachten, dass diese Abhängigkeit beim $CuPc$ sehr gering und nur beim Vergleich zwischen 0.5ML und 1.0ML deutlich ausgeprägt war, d.h. zwischen isoliert adsorbierten Molekülen in optimierter Adsorptionengeometrie und Molekülen in einer langreichweitig geordneten Struktur mit schlechterer Adsorptionengeometrie. Für $H_2Pc/Ag(111)$ konnten solche geringen Bedeckungen aus Gründen der Zählstatistik der XPS Messungen nicht untersucht werden, so dass nur Daten von Molekülen in langreichweitig geordneten Strukturen vorliegen. Eine größere kohärenten Fraktion bei tiefen Temperaturen konnte jedoch auch bei H_2Pc festgestellt werden. Dies kann analog zu $CuPc/Ag(111)$ durch die Anregung von out-of-plane Schwingungsmoden erklärt werden, jedoch können auch erhöhte Strahlenschäden zu einer Verringerung von F^H führen [35], die bei Raumtemperatur erfahrungsgemäß stärker auftreten als bei gekühlten Proben.

Die vierte Beobachtung ist die Abhängigkeit der kohärenten Position von Bedeckung

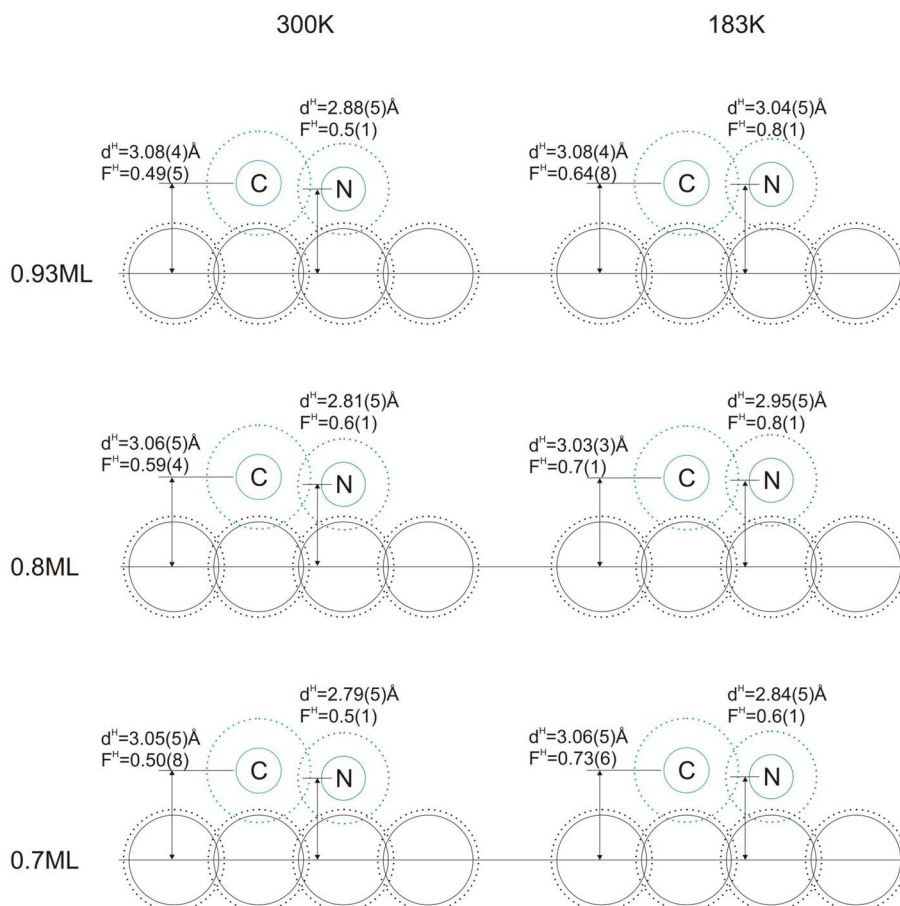


Abbildung 4.7: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von $H_2Pc/Ag(111)$. Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

und Temperatur. Während die Adsorptionshöhe der Kohlenstoffatome im Rahmen des Fehlers unabhängig von diesen Parametern ist, zeigt die Adsorptionshöhe der Stickstoffatome eine Verringerung der Adsorptionshöhe mit abnehmender Bedeckung, welche bei tiefen Temperaturen deutlich stärker ausgeprägt ist. Dieser Effekt ist prinzipiell vergleichbar mit den Beobachtungen von $CuPc/Ag(111)$ und kann durch die stärkere Adsorbat-Substrat Wechselwirkung bei Kommensurabilität im Vergleich zur point-on-line Koinzidenz erklärt werden, d.h. einen besseren Wellenfunktionsüberlapp von Adsorbat und Substrat in einer optimaleren Adsorptionsgeometrie. Da dieser Effekt für $H_2Pc/Ag(111)$ besonders stark bei den Stickstoffatomen ausgeprägt ist, lässt darauf schließen, dass der Adsorptionsplatz maßgeblich durch die Lage der Stickstoffatome relativ zum Substrat bestimmt wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Adsorption von $H_2Pc/Ag(111)$ durch die Wechselwirkung der Stickstoffatome mit dem Substrat dominiert wird. Es zeigt

sich eine adsorptionsinduzierte starke Deformation des Moleküls im Sinne einer „N-unten“ Geometrie, die mit einer starken Tendenz zur Kommensurabilität einhergeht. Analog zum System CuPc/Ag(111) zeigt sich eine Abhängigkeit der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung von der lateralen Adsorptionsgeometrie.

4.3 Diskussion

In diesem Abschnitt wird die Adsorptionsgeometrie von H₂Pc/Ag(111) anhand von Modellrechnungen im Zusammenhang mit der Literatur diskutiert. Weiterhin wird die Anwendbarkeit der in Kap. 3.4 beschriebenen Modelle für intermolekulare Wechselwirkung für das H₂Pc Molekül geprüft. Dabei wird die direkte und indirekte Rolle des Metallatoms auf die Adsorbat-Substratwechselwirkung und die intermolekulare Wechselwirkung diskutiert.

4.3.1 Die Adsorptionsgeometrie von H₂Pc/Ag(111)

Für die beobachtete „N-unten“ Geometrie lassen sich im Grunde zwei Extremfälle für die Adsorptionsgeometrie diskutieren: (1) ein verbogenes Molekül und (2) ein deformiertes planares Molekül. Der erste Fall beschreibt ein H₂Pc Molekül, dessen Flügel steif bleiben, jedoch durch die starke Stickstoff Metall Wechselwirkung um einen kleinen Winkel relativ zur Ag(111) Oberfläche verkippt sind. Der zweite Fall beschreibt ein H₂Pc Molekül, dessen durch die Kohlenstoffatome aufgespannte Molekülebene steif, planar und parallel zu Ag(111) Oberfläche liegt und die lokalen Bindungen der Stickstoffatome derart modifiziert sind, so dass die Stickstoffatome unterhalb der Molekülebene liegen. Beide Geometrien sind in Abb. 4.8 dargestellt.

Für die Modellierung von Fall (1) wurde angenommen, dass die atomare Anordnung (Bindungslängen, Bindungswinkel) innerhalb eines Molekülflügels (Benzen + Pyrrol-Ring) unverändert wie in der Gasphasengeometrie bleibt, diese Flügel sich aber um einen kleinen Winkel aus der Molekülebene drehen können, wobei die Angelpunkte die C-N-C Bindungen sind, die zwei benachbarte Molekülflügel miteinander verbinden. Demnach lässt sich diese modifizierte Molekülgeometrie und somit die Adsorptionshöhe aller Atome im Molekül durch die Adsorptionshöhe des Angelpunktes ($P^H(\text{C-N-C})$) und durch den Drehwinkel berechnen. Aus diesen berechneten Adsorptionshöhen lässt sich dann nach Gl. 2.14 das theoretische XSW Signal berechnen worin die Fraktionen $F_m^H(\text{C})$ und $F_m^H(\text{N})$ weitere freie Parameter sind. Durch Variation dieser vier Parameter kann nun versucht werden, die experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren.

Abb. 4.8 zeigt eine solche Modellierung für den Datensatz von 0.70ML H₂Pc/Ag(111) (183K). Die großen Pfeile zeigen die experimentellen Daten. Die kleinen Pfeile im Argand Diagramm beschreiben die kohärente Position und Fraktion der unterschiedlichen

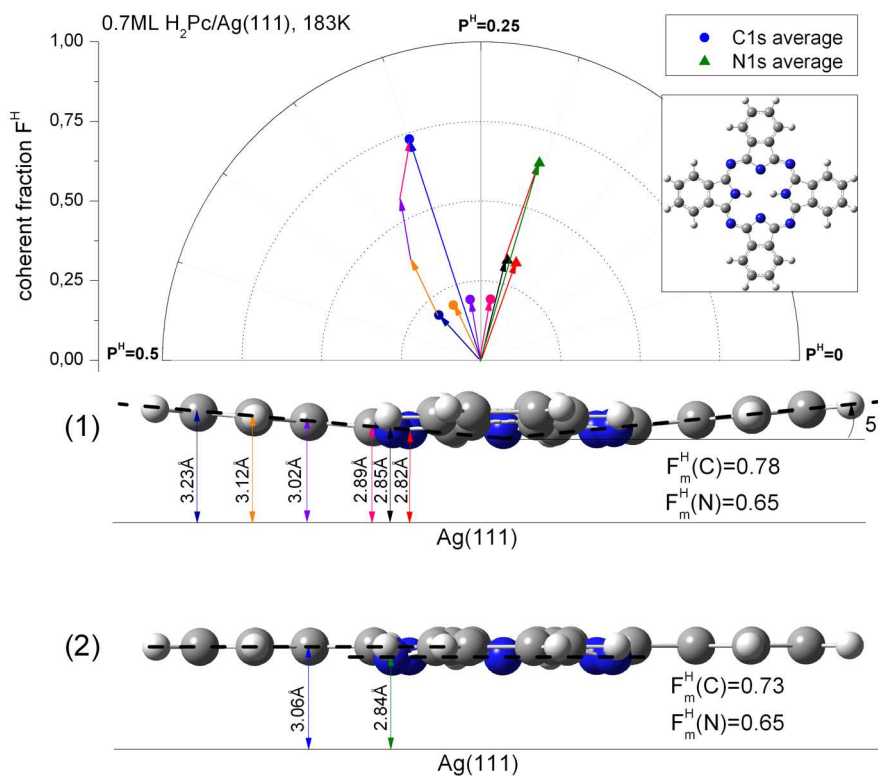


Abbildung 4.8: (1) Modellrechnung für ein H_2Pc Molekül, dessen Flügel um 5° von der planaren Geometrie ausgelenkt sind. Die experimentellen Daten von $0.7ML H_2Pc/Ag(111)$ ($183K$) können mit diesem Modell reproduziert werden unter der Verwendung der Parameter des Winkels, eines Offsets, $F_m^H(C)$ und $F_m^H(N)$ (nach Gl. 2.14). (2) Modell eines planaren H_2Pc Molekül, dessen Stickstoffatome aus der Ebene herausstehen.

Kohlenstoff- und Stickstoffatome innerhalb des Moleküls. Es ist zu beachten, dass die Positionen von N und C fest korreliert sind, während deren Fraktion voneinander unabhängig sind. Eine Vergrößerung des Anheftungspunktes führt zu einer konstanten Verschiebung aller Positionen zu größeren Werten. Ein größerer Drehwinkel führt zu einer größeren Aufspaltung der unterschiedlichen Positionen. Können durch Variation dieser beiden Parameter die Positionen sowohl von Kohlenstoff und Stickstoff reproduziert werden, werden im Nachhinein die Fraktionen $F_m^H(C)$ und $F_m^H(N)$ angepasst. Diese sollten hinreichend sinnvolle Werte annehmen. Das Ergebnis dieses Modells zeigt sich in Abb. 4.8 (1). Die Molekülflügel haben in diesem Fall einen Anstellwinkel von 5° und der Anheftungspunkt liegt bei 2.89\AA . Die Fraktionen nehmen glaubhaft große Werte an. Diese Geometrie stellt somit eine Möglichkeit für die Adsorption von $H_2Pc/Ag(111)$ dar und impliziert eine starke Wechselwirkung der Stickstoffatome mit dem Substrat und eine schwache, vielleicht sogar repulsive Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit dem Substrat, was letztlich sogar die Verbiegung des Moleküls verursacht.

Der Fall (2) geht davon aus, dass die Kohlenstoffatome in der Bindung zum Substrat eine vergleichbare Rolle spielen, d.h. sowohl die Stickstoffatome als auch die Kohlenstoffatome streben einen maximalen Überlapp mit Substratzuständen an. Dies resultiert in einer planaren Molekülgeometrie parallel zum Substrat in der alle Stickstoffatome gleichermaßen aus der Molekülebene herausstehen (siehe Abb. 4.8 (2)). Berücksichtigt man die effektive Grösse der Atome und normalisiert die Adsorptionshöhen auf die Summe der entsprechenden van-der-Waals Radien, so stellt man fest, dass der Überlapp der Kohlenstoffatome ebenfalls sehr groß ist. Es ist sogar so, dass *nur* durch die „N-unten“ Geometrie die Stickstoffe einen vergleichbaren Überlapp ($d = 87\text{-}88\%$) erreichen können. Dies wird insbesondere in Abb. 4.7 sichtbar und ist numerisch in Tab. 4.1 dargestellt. Daraus lässt sich folgern, dass durch das Fehlen eines Metallatoms im Zentrum des Phthalocyanins, die innere Struktur des H_2Pc Moleküls wahrscheinlich flexibler wird und eine solche ausgeprägte „N-unten“ Geometrie erst ermöglicht. Der Vergleich von Abb. 4.7 und Abb. 3.9 zeigt, dass sich bei der weniger stark ausgeprägten „N-unten“ Konfiguration $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ die Kovalenzradii von Kupfer und Silber bereits berühren, so dass eine stärkere „N-unten“ Geometrie vergleichbar zum H_2Pc zu einer stärkeren Pauli Repulsion des Kupferatoms führen kann. Diesem Argument jedoch stehen die XSW Experimente von $\text{SnPc}/\text{Ag}(111)$ gegenüber [9, 31] in denen das Sn-Atom in der Monolagenstruktur einen bedeutend größeren Überlapp mit Substratzuständen zeigt und dennoch in einer „Sn-down“ Konfiguration vorliegt.

Substrat	T [K]	cov[ML]	d_{C1s} [%]	d_{N1s} [%]
Ag(111)	300	0.93	88(1)	88(2)
	300	0.8	88(1)	86(2)
	300	0.7	87(1)	85(2)
Ag(111)	183	0.93	88(1)	93(2)
	183	0.8	87(1)	90(2)
	183	0.7	88(1)	87(2)

Tabelle 4.1: Vergleich von Adsorptionshöhen von H_2Pc Submonolagen, normalisiert auf die entsprechende Summe der van-der-Waals Radien [41] ($r_{\text{Ag}} = 1.72\text{\AA}$, $r_{\text{C}} = 1.77\text{\AA}$, $r_{\text{N}} = 1.55\text{\AA}$)

Letzlich sind beide Modelle denkbar und auf die anderen untersuchten Phasen von $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ anwendbar. In beiden Fällen kommt es zu einer signifikanten Deformation von Molekülbindungen, die mit einem Energieverlust einhergehen, welcher durch die Adsorption ausgeglichen werden muss. Der Vergleich mit ähnlichen Systemen aus der Literatur spricht hingegen für das zweite Modell. Das SnPc Molekül ist in der Gasphase stark verbogen. In der adsorbierten Form der „Sn-down“ Monolagenstruktur auf $\text{Ag}(111)$ [31] deuten XSW Daten darauf hin, dass die Molekülflügel zum Substrat hingebogen werden und somit eine nahezu planare Adsorptionsgeometrie der Kohlenstoffatome vorliegt. Dies impliziert eine stark bindende Kohlenstoff-Substrat Wechselwirkung. Im Falle des molekularen Schalters Azobenzen auf der $\text{Ag}(111)$ Oberfläche [38] wurde

ebenfalls eine vollständig planare Adsorptiongeometrie festgestellt, deren Ursprung in einer attraktiven (dispersiven) Wechselwirkung der Benzen Gruppen mit dem Substrat liegt.

Die Reaktivität der Stickstoffatome im H_2Pc und dem verwandten Tetraphenylphosphyrin (2HTPP) wird in den von Gottfried et al. untersuchten Metallierungsreaktionen besonders deutlich [99, 100]. Auf der $Ag(111)$ Oberfläche zeigen beide Moleküle eine Reaktion mit koadsorbierten Metallatomen (z.B. Fe, Zn, Co), in denen diese Atome in das Molekül eingebaut werden unter der Elimination von H_2 . In den quantenchemischen Rechnungen von Shubina et al. [99] zeigt sich am Beispiel der Metallierung von 2H-porphyrin mit Co ein metastabiler Komplex in dem die Stickstoffatome sowohl mit dem Co als auch mit den H-Atomen koordiniert sind. Eine ähnliche Koordination mit der $Ag(111)$ Oberfläche könnte in schwächerer Form auch für das adsorbierte H_2Pc Molekül vorliegen und die beobachtete „N-unten“ Geometrie verursachen. In der Tat zeigt auch das H_2Pc Molekül auf der $Ag(111)$ Oberfläche den Einbau von koadsorbierten Fe-Atomen [100]. Der vollständige Einbau von auf der $Ag(111)$ Oberfläche diffundierenden Ag-Atomen wurde hingegen nicht beobachtet und beweist, dass die Metallierung stark von der Reaktivität der Metallatome abhängt. Dies zeigt aber auch, dass ein Metallatom im Phthalocyanin Molekül die Stickstoffatome passiviert und deren Wechselwirkungsstärke zum Substrat herabsetzen kann.

4.3.2 Intermolekulare Wechselwirkung

Um die intermolekulare Wechselwirkung von $H_2Pc/Ag(111)$ zu diskutieren, wurden analog Kap. 3.4.1 Paarpotentialberechnungen durchgeführt. Die verwendeten van-der-Waals Parameter entsprechen denen aus Kap. 3.4.1, die atomaren Partialladungen wurden für dieses Molekül erneut durch DFT Berechnungen ermittelt und sind in Abb. 4.9 (1) dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die D_{2h} Symmetrie des Moleküls naturgemäß auch in ihrer Ladungsverteilung widerspiegelt. Auch hier ist ein möglicher „push-back“ Effekt und die damit verbundene Dipol-Dipol Wechselwirkung nicht berücksichtigt, da dieser ohne quantenchemische Berechnungen des adsorbierten Moleküls nicht quantifizierbar ist.

Die Paarpotentiale sind in Abb. 4.10 (1) zusammen mit radialen Schnitten (2) entlang der Molekülachsen und durch die Potentialminima dargestellt. Im direkten Vergleich mit der Potentialform von $CuPc$ in Abb. 3.40 zeigen sich leichte Unterschiede. Zum einen zeigt die Potentialform entsprechend der Molekülsymmetrie eine zweizählige Symmetrie mit einer stärkeren langreichweitigen Repulsion in Richtung der mit den H-Atomen verbundenen Molekülflügel (0°). Zum anderen ist die Repulsion entlang der anderen Flügel (90°) deutlich schwächer ausgeprägt. Weiterhin sind die Potentialminima mit einer Tiefe von ca. 20meV um etwa 10meV (30%) geringer als beim $CuPc$ Molekül. Jedoch ist die H_2Pc Potentialform qualitativ dem des $CuPc$ dennoch sehr ähnlich (z.B. hinsichtlich der Potentialbarriere bei ca. 16Å) und deutet auf eine qualitativ sehr ähnliche intermolekulare Wechselwirkung hin. Dies ist in guter Übereinstimmung

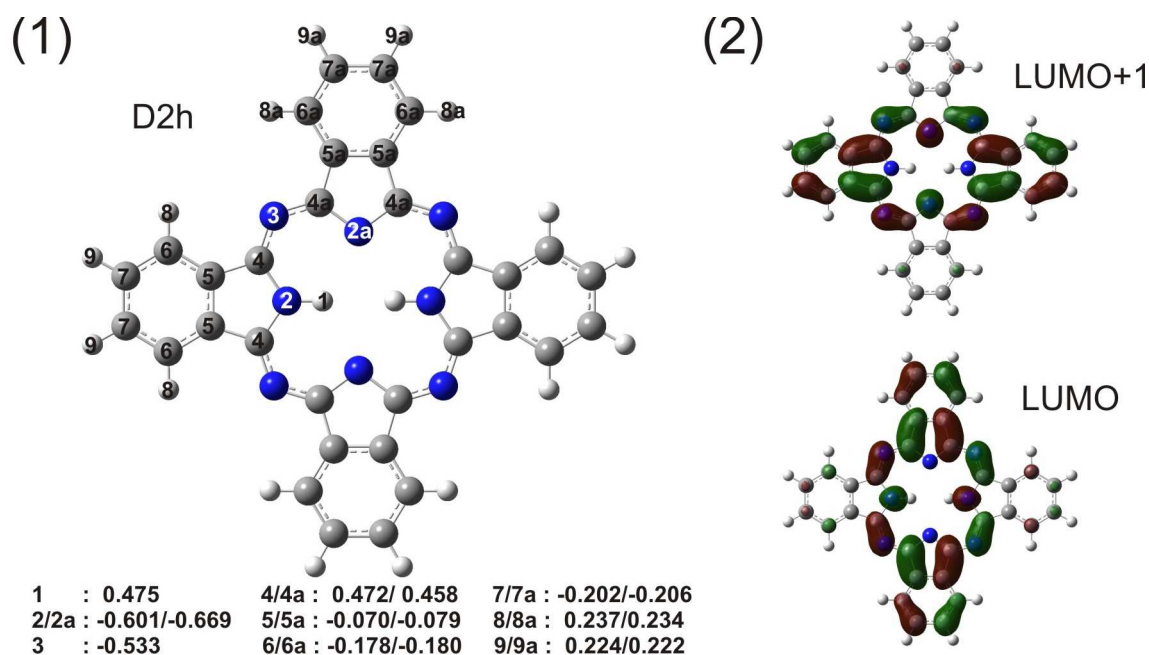


Abbildung 4.9: (1) NBO Partialladungen des Moleküles CuPc (Gasphase Rechnung: DFT, B3LYP, Basis: LANL2DZ [59]) und (2) berechnete Zustandsdichte von LUMO und LUMO+1.

mit der Beobachtung, dass, abgesehen von den Phasengrenzen, die lateralen Strukturen von H₂Pc mit denen des CuPc nahezu identisch sind.

Demnach kann auch für das H₂Pc Molekül eine Geometrie der kommensurablen Struktur gefunden werden, in der die kommensurablen Adsorptionplätze in Bereiche der Potentialminima zu liegen kommen. Dies ist analog zu CuPc/Ag(111) der Fall, wenn das Molekül einen Winkel 4° zur Hochsymmetrierichtung der Ag(111) Oberfläche einnimmt. Diese Geometrie ist in Abb. 4.11 durch die roten Einheitsvektoren und das schwarze Substratgitter dargestellt. In den point-on-line Strukturen gleiten auch hier die Moleküle entlang der Hochsymmetrierichtungen bis zur Monolagenstruktur (rote gepunktete Pfeile), so dass die Einheitsvektoren in einen Bereich von starker Pauli-Repulsion gelangen und die Moleküle (C-H Bindungen) sich leicht deformieren müssen. Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die intermolekulare Wechselwirkung prinzipiell vom zentralen Metallatom weitgehend unabhängig ist und das in Kap. 3.4.4 diskutierte Modell des Grenzflächenpotentials auch für H₂Pc/Ag(111) anzuwenden ist.

Die Verschiebung der Phasengrenzen kann prinzipiell durch zwei Eigenschaften des H₂Pc Moleküls erklärt werden. Die starke Tendenz zur Kommensurabilität wurde bereits im vorherigen Abschnitt durch die stärkere und lokalere Wechselwirkung der Stickstoffatome zum Substrat erläutert. Demnach ist diese stark genug, dass die kommensurable Struktur in einem weiten Bedeckungsbereich zwischen 0.75-0.91ML auch bei Raumtemperatur stabil ist. Auch ist ein geringerer „push-back“ Effekt durch die fehlen-

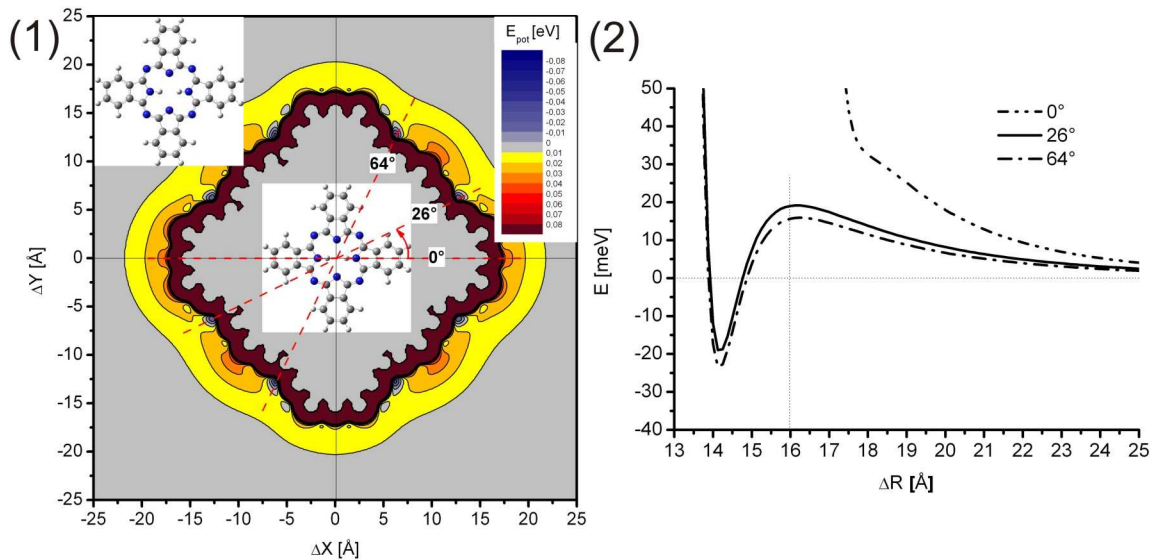


Abbildung 4.10: (1) Paarpotentiale von zwei gleichorientierten H_2Pc Molekülen und (2) radiale Schnitte entlang einer Molekülachse unter 0° und durch die Potentialminima unter 26° und 64° . Die Potentiale weichen geringfügig von denen des $CuPc$ Moleküls ab, zeigen aber qualitativ den gleichen Verlauf.

de Zustandsdichte des Metallatoms eine mögliche Ursache. Dies kann dazu führen kann, dass die Potentialminima analog der Rechnung *globale* Minima darstellen, so dass eine schwache intermolekulare Attraktion beobachtbar wird.

Die zweite Eigenschaft ist die zweizählige Molekülsymmetrie, die einen verstärkenden Effekt auf den in Kap. 3.4.4 und 3.4.5 beschriebenen Effekt von Donation und Rückdonation ausübt. Zwar ist diese Symmetrie durch die mesomere Eigenschaft des Moleküls in der Gasphase nicht echt, jedoch kann diese Mesomerie durch die substratinduzierte Symmetriebrechung bei der Adsorption aufgehoben werden, insbesondere wenn die Stickstoffatome stark mit dem unterliegenden Substrat wechselwirken. Die Zustandsdichte der H_2Pc LUMO's ist in Abb. 4.9 (2) dargestellt und ist denen des $CuPc$ nahezu äquivalent, nur dass diese für das H_2Pc nicht mehr entartet sind. DFT Rechnungen (Funktional: B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ [59]) zeigen eine Aufspaltung dieser beiden Orbitale von ca. 50meV. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die substratinduzierte Symmetriebrechung stärkere Auswirkungen auf das H_2Pc Molekül haben kann. Zum einen führt der unterschiedliche Wellenfunktionsüberlapp der LUMO Zustände mit dem Substrat zu einem unterschiedlich ausgeprägten Ladungstransfer und somit Aufhebung der Entartung. Zum anderen folgt daraus gleichermaßen eine Aufhebung der Mesomerie und führt zusätzlich zu einer Aufspaltung dieser Zustände, so das der Ladungstransfer zusätzlich modifiziert wird.

In Kap. 3.4.5 wurde der Effekt von Donation und Rückdonation auf das Paarpotential und somit die intermolekulare Wechselwirkung simuliert und festgestellt, dass dieser

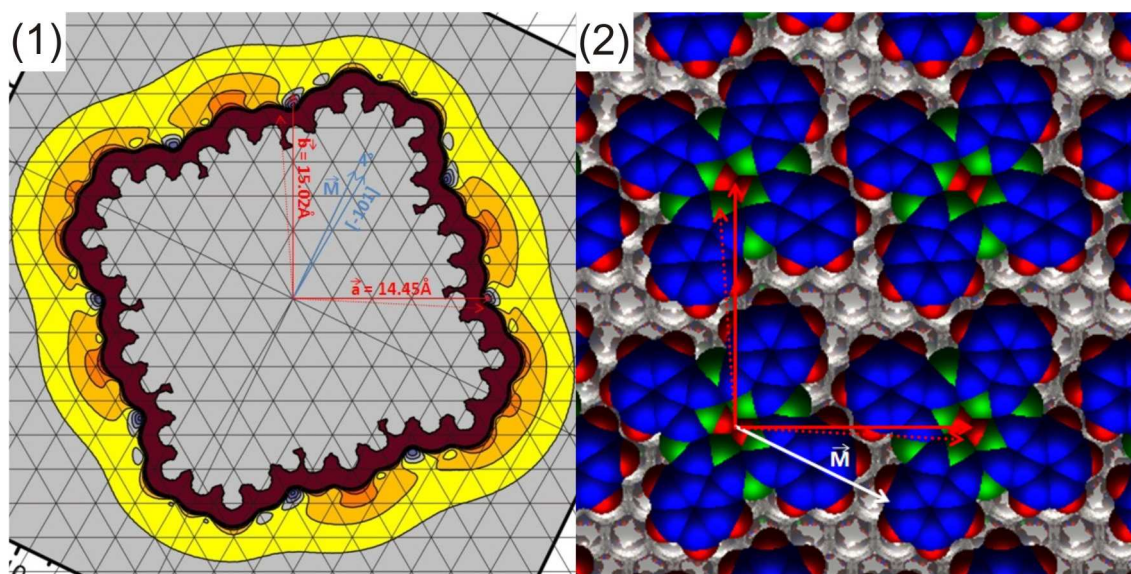


Abbildung 4.11: (1) Mögliche laterale Adsorptionsgeometrie der kommensurablen Phase von H₂Pc/Ag(111). (1) Das Paarpotential wurde relativ zu einem Substratgitter gedreht, so dass die Einheitsvektoren der kommensurablen Struktur in Bereiche der Potentialminima fallen. Die Einheitsvektoren der Monolagenstruktur sind durch gepunktete Pfeile dargestellt. Das entsprechende Realraummodell der kommensurablen Struktur ist in (2) dargestellt.

Effekt zu einer intermolekularen Attraktion bzw die Ausbildung neuer Potentialminima führen kann. Auf der Ag(111) Oberfläche ist dieser Effekt erklärtermaßen nicht so ausgeprägt wie auf der Cu(111) Oberfläche, jedoch fällt auf, dass das Paarpotential des H₂Pc Moleküls in Abb. 4.10 (1) in seiner Form eine Ähnlichkeit zum simulierten Potential in Abb. 3.49 (2) zeigt, d.h. eine stärkere Repulsion entlang 0° und schwächere Repulsion bzw. leichte Attraktion entlang 90°, sowohl das Auftreten neuer Potentialminima. Sowohl der Donation-Rückdonationseffekt als auch die Koordination des H-Atom im H₂Pc Molekül haben eine Ladungsumverteilung innerhalb des Moleküls zur Folge, die zu einer schwachen intermolekularen Attraktion führen kann. UPS Messungen [21] haben für alle untersuchten Bedeckungen von H₂Pc/Ag(111) ein teilgefülltes F-LUMO gezeigt.

Man kann also vermuten, dass durch adsorbatinduzierte Symmetriebrechung die Mesomerie aufgehoben wird, so dass das H₂Pc Molekül eine zweizählige Symmetrie der inneren Ladungsverteilung aufweist. Dadurch wird der Donation-Rückdonationseffekt verstärkt und somit die intermolekulare Repulsion modifiziert (neue Potentialminima und somit mehrere stabile Gleichgewichtsabstände) und geschwächt, so dass die Phasengrenzen in der beobachteten Form verschoben werden.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorptionsgeometrie von H_2Pc Submonolagen auf $Ag(111)$ beschrieben. Die laterale Struktur wurde in Form eines Phasendiagramms durch SPA-LEED Messungen bestimmt. Es zeigte sich eine prinzipielle Ähnlichkeit des Phasendiagramms und somit der intermolekularen Wechselwirkung zum System $CuPc/Ag(111)$. Während die lateralen Strukturen (2D-Gas Phase, kommensurable Phase, p.o.l.-Phasen) prinzipiell äquivalent sind, liegen die Phasengrenzen der kommensurablen Struktur jedoch deutlich unterschiedlich. Vergleichende Paarpotentialberechnungen zeigen keinen fundamentalen Unterschied zum $CuPc$ Molekül, jedoch führt die asymmetrische Ladungsverteilung des H_2Pc Moleküls zu einer Abweichung der Potentialform, die dem Effekt der Donation-Rückdonation auf die Potentialform ähnlich ist. Demnach kann eine substratinduzierte Aufhebung der Mesomerie und die feste Koordination der Wasserstoffatome im H_2Pc Molekül die intermolekulare Wechselwirkung und somit auch die Phasengrenzen beeinflussen. Daher hat das Metallatom nur durch seinen Einfluss auf die innere Ladungsverteilung eine indirekte Auswirkung auf die intermolekulare Wechselwirkung.

Der größte Unterschied zwischen $H_2Pc/Ag(111)$ und $CuPc/H_2Pc$ besteht in einer starken Tendenz des H_2Pc Moleküls zur Kommensurabilität. Deren Ursache wurde in einer stärkeren lokalen Adsorbat-Substrat Wechselwirkung indentifiziert, die maßgeblich durch die Stickstoffatome beeinflusst wird. Dies wurde aus XSW Messungen gefolgert, die eine „N-unten“ Geometrie zeigen. Demnach kann das Metallatom einen starken indirekten und direkten Einfluss auf die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung ausüben, im indirekten Fall indem es die innere Struktur des Moleküls stabilisiert bzw. versteift, so dass die N-Atome in ihrer Wechselwirkung (Wellfunktionsüberlapp) zum Substrat gehemmt sind. Weiterhin dient es als Koordinationspartner der Stickstoffatome in Konkurrenz zum Substrat. Im direkten Fall kann das Metallatom eine eigene Bindung zum Substrat ausbilden, welches insbesondere bei reaktiven Metallatomen (z.B. Cobalt) von grosser Bedeutung ist, welche unbesetzte d-Orbitale nahe der Fermikante aufweisen [101].

5 Die Adsorption von TiOPc auf Ag(111)

Die Untersuchung der Adsorption von TiOPc auf der Ag(111) Oberfläche stellt in vielerlei Hinsicht ein interessantes Thema dar. Das TiOPc Molekül besitzt mit ca. 3.73 Debye (DFT Rechnung) ein sehr starkes Dipolmoment welches senkrecht zur Molekülebene und somit bei flacher molekularer Adsorptiongeometrie auch senkrecht zur Oberfläche liegt. Der Einbau dieser Moleküle als Dipolschichten an Grenzflächen bietet die vielversprechende Möglichkeit Energieniveaus angleichen zu können um somit Injektionsbarrieren für Elektronen oder Löcher herabzusetzen [102]. Im Kontext mit den vorangegangenen Kapitel ist die Untersuchung von starken Dipolmomenten in Phthalocyaninen von Interesse, da diese einen starken Einfluss auf die intermolekulare Wechselwirkung sowohl in der Submonolage als auch in der Multilage und somit auch auf die Strukturbildung haben können. Ein genaues Verständnis dieser Zusammenhänge macht es möglich, organische Moleküle gezielt einzusetzen um funktionale Grenzflächen herstellen und manipulieren zu können.

Das Multilagenwachstum dieses Moleküls auf schwach wechselwirkenden Oberflächen wurde von Kera und Ueno et al. sehr detailliert mit Photoemissionsexperimenten untersucht [102, 103, 104]. Demnach ordnen sich die Moleküle auf der HOPG Oberfläche in der Submonolage in einer homogenen TiO-oben Konfiguration und bilden eine starke Dipolschicht aus, welches sich in einer Vergrößerung der Austrittsarbeit um ca. 300 meV äussert. Eine kontinuierliche Abnahme der Austrittsarbeit zwischen 1-2 ML lässt darauf schliessen, dass sich die Moleküle der zweiten Lage in einer TiO-unten Geometrie anordnen. Es zeigt sich also, dass das starke Dipolmoment dort zu einer Bilagenstruktur entgegengesetzt orientierter Moleküle führt. Die lateralen Geometrien wurden dort jedoch nicht im Detail berücksichtigt, welche einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Systems leisten könnten. Beispielsweise wurde von Fokugawa et al. [104] aus der Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit und der Annahme einer konstanten Dipoldichte analog eines Inselwachstums (Gitterkonstante: 13.7 Å bei 0.33 ML) das molekulare Dipolmoment mit 1.77 Debye bestimmt. Liegt hingegen analog zur Ag(111) Oberfläche ein 2D Gas mit deutlich reduzierter Dipoldichte vor („Gitterkonstante“: ≈ 20 Å bei 0.33 ML), so führt dies in guter Übereinstimmung mit DFT Rechnungen zu einem molekularen Dipolmoment von etwa 3.77 Debye. Zudem stellt sich die Frage, inwieweit das Wachstum der zweiten Lage die Moleküle in der ersten Lage umordnen kann.

Für die Adsorption auf der reaktiveren Ag(111) Oberfläche kann man analog zu CuPc, SnPc und H₂Pc von einem Ladungsaustausch/transfer mit dem Substrat ausgehen, welcher die innere Ladungsverteilung des Moleküls maßgeblich beeinflussen kann. Es stellt sich die Frage, ob durch den Ladungstransfer das Dipolmoment des Moleküls so fundamental beeinflusst wird, so dass das Multilagenwachstum auf der Ag(111) Oberfläche von dem Bilagenwachstum auf dem schwach wechselwirkenden HOPG Substrat abweicht. Dies stellt einen Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen dar.

Zudem wurde bereits von Stadler et al. [19] eine Tieftemperaturphase von TiOPc/Ag(111) gefunden, deren Einheitszelle mit der Tieftemperaturphase von SnPc/Ag(111) [31] identisch ist. Für SnPc liegen in dieser Einheitszelle je ein Molekül in einer Sn-oben und ein Molekül in einer Sn-unten Geometrie vor. Es ist daher von Interesse, ob eine vergleichbare TiO-oben und TiO-unten Geometrie in der Tieftemperaturphase vorliegt, da eine Adsorptionsgeometrie, in der das Sauerstoffatom zwischen Molekül und Silberoberfläche liegt, unwahrscheinlich erscheint. Dies stellt einen weiteren Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen dar.

In dem folgenden Kapitel wird das Submonolagen und Multilagenwachstum von TiOPc/Ag(111) untersucht. Dazu werden mittels SPA-LEED und STM die lateralen Strukturen und die Wachstumsmodi untersucht. HREELS Messungen geben Aufschluss über den dynamischen Ladungstransfer der Grenzfläche. Weiterhin können anhand der Ti-O Streckschwingung feine Veränderungen in der Ti-O Bindung und somit die TiO-oben/TiO-unten Frage der Tieftemperaturphase sehr gut untersucht werden. UPS Messungen geben Aufschluss über die Valenzbandstruktur, den Ladungstransfer in das Molekül und die bedeckungsabhängige Austrittsarbeit. Auf der Basis der vorangegangenen Erkenntnisse können dann die Adsorptionshöhen von TiOPc Molekülen in den unterschiedlichen Strukturen mittels NIXSW eindeutig bestimmt werden.

5.1 Die laterale Struktur von TiOPc/Ag(111)

Das Phasendiagramm von TiOPc/Ag(111) wurde zunächst mit der SPA-LEED Methode detailliert ausgemessen und ist in Abb. 5.1 dargestellt. Mit Hilfe dieses Phasendiagramms konnten in späteren Messungen Präparationen identifiziert und den Phasen zugeordnet werden. Die Bedeckungen wurden anhand der integralen Fläche des C1s Spektrums (normiert auf die Fläche einer Monolagenpräparation) mit einer Genauigkeit von $\pm 0.08\text{ML}$ bestimmt. In den p.o.l.-Strukturen ist eine genauere Bedeckungsbestimmung anhand der relativen Einheitszellengrößen möglich.

Es zeigt sich im Bedeckungsbereich der Submonolage kein prinzipieller Unterschied zu dem Phasendiagramm von SnPc/Ag(111) [19, 9]. Im niedrigen Bedeckungsbereich beobachtet man diffuse Ringstrukturen, im hohen Bedeckungsbereich langreichweitig geordnete Strukturen mit point-on-line Koinzidenz und zwischen 0.7 und 0.9ML und

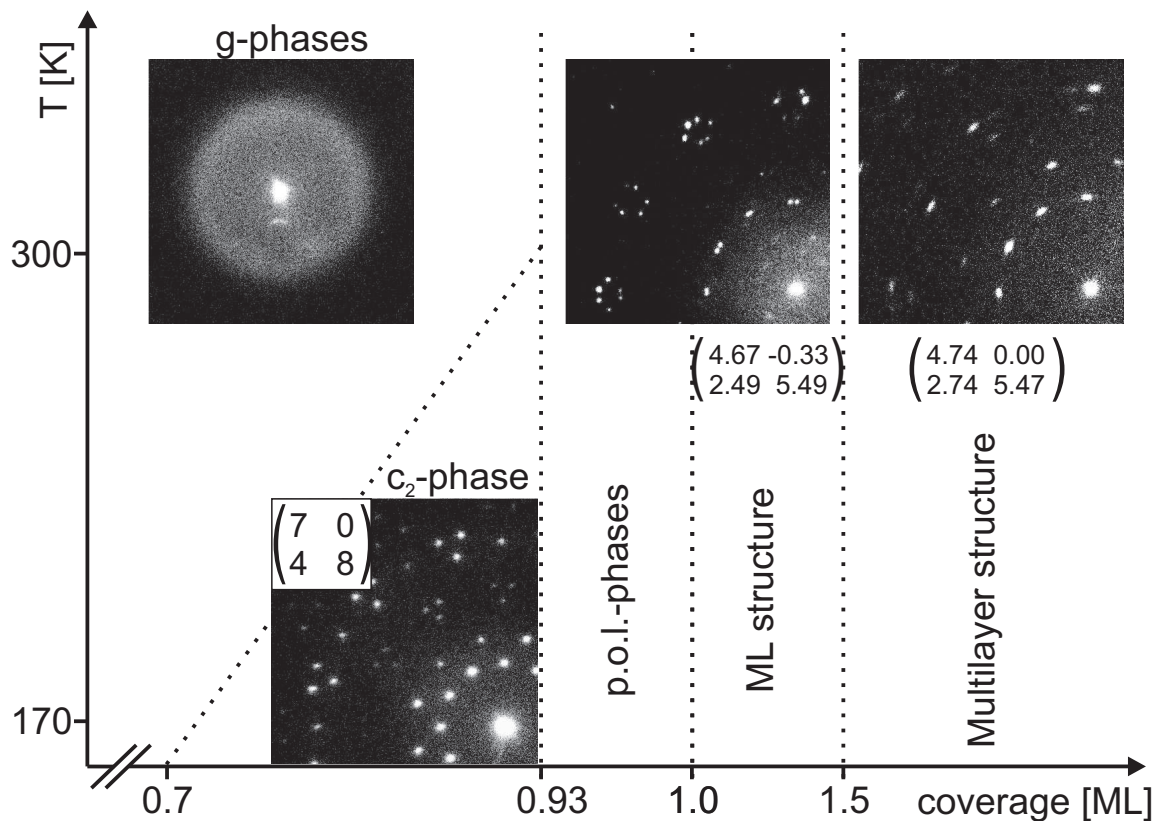


Abbildung 5.1: Phasendiagramm von TiOPc/Ag(111) mit exemplarischen LEED Bildern und zugehörigen Überstrukturmatrizen der unterschiedlichen Phasen.

tiefen Temperaturen eine kommensurable Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Jedoch zeigen sich auch geringe Unterschiede und interessante Details in diesen Phasen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Monolagenstruktur und p.o.l.-Strukturen

Die Monolagenstruktur ist die p.o.l.-Struktur mit der geringsten Einheitszellengröße von 191.4\AA^2 (vgl. CuPc: 191.6\AA^2 , SnPc: 188.6\AA^2 , H₂Pc: 189.4\AA^2) und lässt sich nur durch direktes Aufdampfen präparieren. Abheizen einer Multilage bei 553K für ca. 60min führt zu einem äquivalenten LEED Bild, jedoch zeigen HREEL Spektren solcher Präparationen einen deutlichen Anteil an (lateral ungeordneten) Molekülen in der zweiten Lage (siehe Abb. 5.10). Heizen oberhalb 573K führt zur Desorption von TiOPc Molekülen aus der ersten Lage woraufhin man p.o.l.-Strukturen niedrigerer Bedeckung und schliesslich auch ungeordnete Strukturen erzeugen kann. Der Vergleich zu den p.o.l.-Phasen von CuPc/Ag(111) in Abb. 3.3 zeigt, dass der Übergang von geordneten p.o.l.-Phasen zu ungeordneten g-Phasen schon bei einer Bedeckung von

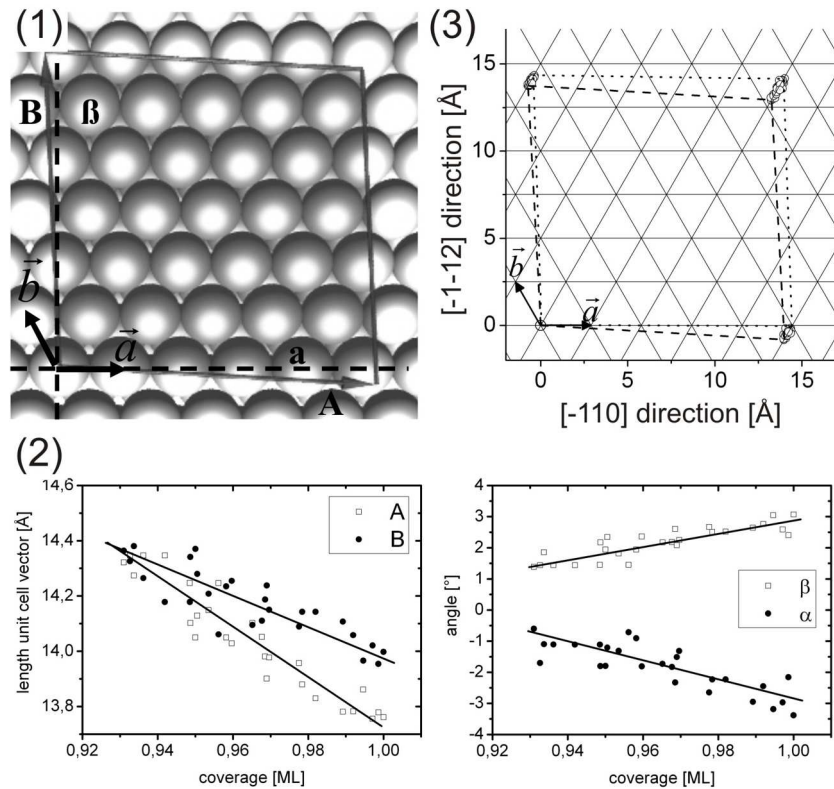


Abbildung 5.2: (1) Definition der Einheitszellenparameter relativ zum Substratgitter. (2) Bedeckungsabhängigkeit der Einheitszellenparameter. (3) Übergitterpunkte von 26 gemessenen p.o.l.-Strukturen mit der größten (gepunktet) und kleinsten (gestrichelt) Einheitszelle.

0.93ML auftritt. Dabei wurde auch hier die Bedeckung anhand der Einheitszellengröße relativ zur Monolagenstruktur bestimmt. Die maximale Einheitszellengröße liegt somit bei 205.6\AA^2 (vgl. CuPc: 217.0\AA^2 , H_2Pc : 217.0\AA^2 , SnPc: 209.0\AA^2). Im Vergleich zeigt sich, dass mit zunehmenden molekularen Dipolmoment diese Phasengrenze bei Raumtemperatur zwischen p.o.l-Phase und g-Phasen zu höheren Bedeckungen verschoben wird. Dies lässt den Schluss zu, dass eine zusätzliche repulsive Dipol-Dipol Wechselwirkung bei Raumtemperatur und hinreichend geringer Moleküldichte zu einem Ordnungs-Unordnungsübergang führt. Dies ist insofern interessant, da die Tieftemperaturphase mit einer geringeren Fläche pro Molekül von 202.5\AA^2 hingegen stabil ist. Die Ursache hierfür kann sowohl in der relativen Anordnung der zwei unterschiedlichen Moleküle in der Einheitszelle als auch in deren unterschiedlichen Wechselwirkung mit dem Substrat liegen.

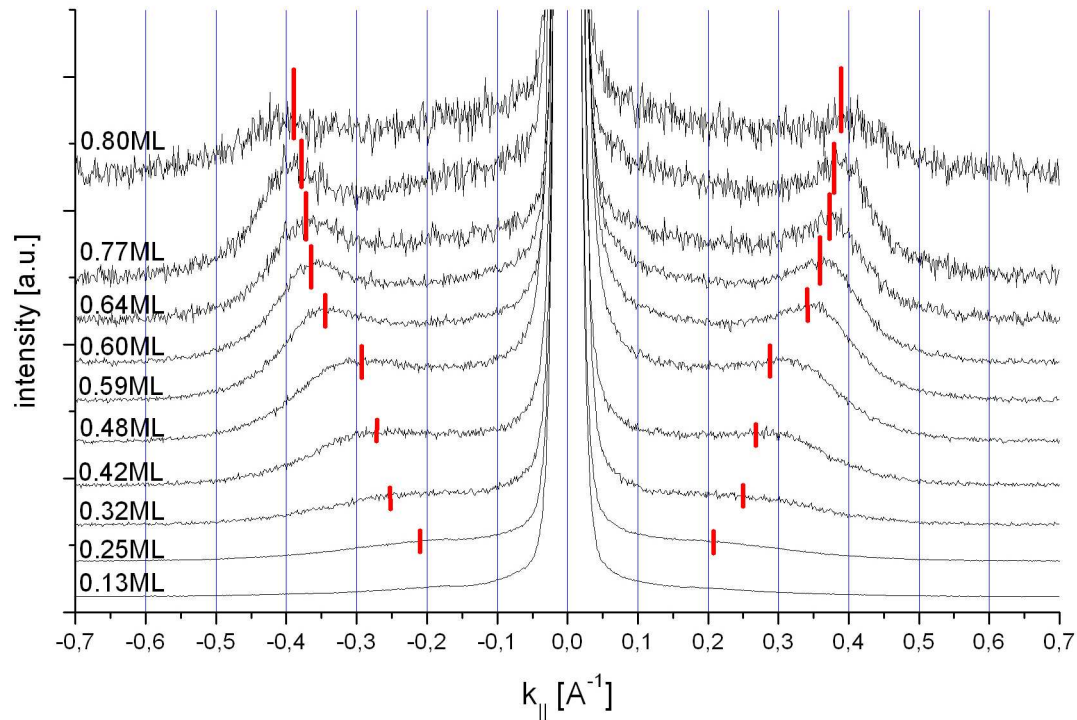


Abbildung 5.3: Schnitte durch die g-Phasen Ringstruktur in Abhängigkeit der Bedeckung. Es zeigt sich deutlich, dass der Ringradius mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zunimmt.

G-Phasen und Phasenübergang

Unterhalb einer Bedeckung von 0.93ML zeigen die Beugungsbilder eine Ringstruktur um den Spekularreflex, deren Radius kontinuierlich mit abnehmender Bedeckung abnimmt (siehe Abb. 5.3). Dieser Ring wird analog zu CuPc/Ag(111) als mittlerer Molekülabstand gedeutet, der mit abnehmender Bedeckung kontinuierlich zunimmt. Dies zeigt, dass keine dominante intermolekulare Attraktion vorliegt, die zu einer Inselbildung der Moleküle führt. Vielmehr ähnelt die laterale Struktur einem 2D Gas hoher Dichte.

Beim Abkühlen der g-Phasen zeigt sich zwischen 0.7ML und 0.93ML ein Phasenübergang in die kommensurable c_2 -Phase mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Die Ursache dieses Phasenübergang kann in einem adsorptionplatzinduzierten Wechsel von intermolekularer Repulsion zu Attraktion liegen (temperaturabhängige intermolekulares Potential) und/oder in einem Festfrieren in einen Adsorptionsplatz. Im ersten Fall sollte es unterhalb einer kritischen Temperatur nach hinreichend langer Zeit zu einem vollständigen Phasenübergang von der g-Phase in die c_2 -Phase kommen. Im zweiten Fall sollte ein Teil der Moleküle in die kommensurable Struktur höherer Dichte kondensieren.

sieren woraufhin der andere Teil der Moleküle weiterhin einzeln in einer eingefrorenen g-Phase deutlich geringerer Moleküldichte vorliegt. Die Moleküle in der weniger dichten Anordnung haben dann durch den größeren intermolekularen Abstand innerhalb ihres Diffusionsradius eine Vielzahl von äquivalenten Adsorptionsplätzen zur Verfügung, so dass beim Festfrieren keine langreichweitige Ordnung entsteht. Durch eine Messung des Beugungsradius während des Phasenübergangs kann diese Frage, welche dieser beiden Szenarien vorliegt, geklärt werden.

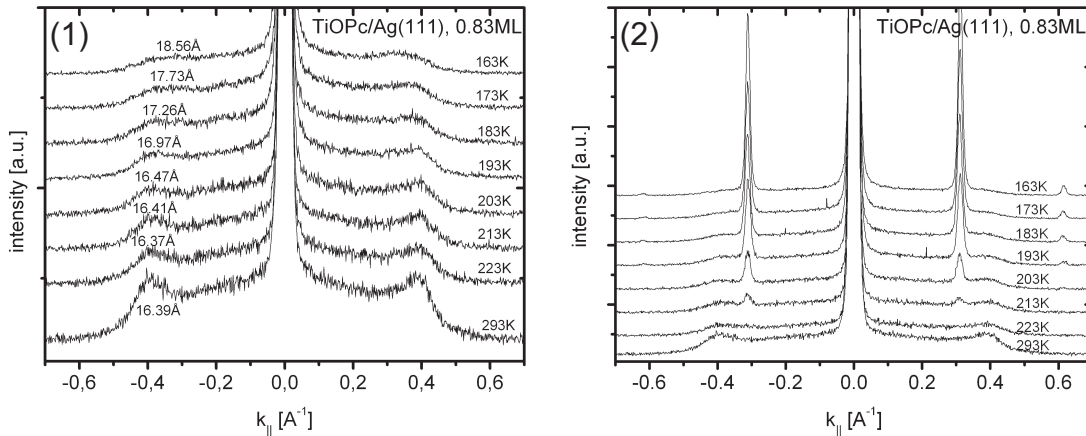


Abbildung 5.4: (1) Änderung des Ringradius beim Phasenübergang im Vergleich zur (2) Intensität der Beugungsreflexe erster Ordnung (2) der c_2 -Phase bei einer Bedeckung von 0.83ML.

Abb. 5.4 zeigt die Abhängigkeit des Ringradius (und des entsprechenden mittleren Molekülabstands) der g-Phase und der Beugungsreflexe erster Ordnung der c_2 -Phase während des Phasenübergangs bei einer Bedeckung von 0.83ML TiOPc/Ag(111). Vor jeder Messung wurde die Probe für 10 Minuten auf der entsprechenden Temperatur gehalten, um dem System eine hinreichende Zeit zum relaxieren in das thermodynamische Gleichgewicht zu geben. Es zeigt sich, dass der Phasenübergang unterhalb 213K auftritt und dass oberhalb dieser Temperatur der mittlere Molekülabstand konstant bei 16.4 \AA liegt. Unterhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der Beugungsreflexe und somit die Anzahl und Größe der Inseln der c_2 -Phase zu. Gleichzeitig verkleinert sich der Ringradius kontinuierlich, so dass der mittlere Abstand der Moleküle in der g-Phase bei $T=163\text{K}$ letztlich auf 18.6 \AA ansteigt. Dies zeigt, dass es zu keinem vollständigen Phasenübergang unterhalb der kritischen Temperatur kommt, sondern dass ein Teil der Moleküle in Inseln kondensieren und dass der andere Teil in einer weniger dichten g-Phase koexistiert.

In einer vereinfachten Modellrechnung lässt sich auch das Verhältnis der Moleküle in den koexistierenden Phasen abschätzen. Dabei wird die Annahme gemacht, dass die Moleküle in der g-Phase eine Fläche einnehmen, die dem Quadrat des mittleren Abstandes entspricht ($A_{g,293K}=(16.4\text{\AA})^2$, $A_{g,163K}=(18.6\text{\AA})^2$). Dies ist bei der dichten

Packung in diesem Bedeckungsbereich durchaus gerechtfertigt. Die Fläche pro Moleküle der c_2 -Phase ist mit der halben Fläche der Einheitszelle von $A_{c_2}=202.5\text{\AA}$ exakt bekannt. Unter der Annahme, dass die Gesamtzahl N der Moleküle auf einer Substratterrasse konstant bleibt und die gesamte Terrasse vollständig bedeckt bleibt, folgt:

$$N_{c_2,163K} + N_{g,163K} = N_{g,293K} = N_{gesamt} = 100\% \quad (5.1)$$

$$N_{c_2,163K} \cdot A_{c_2,163K} + N_{g,163K} \cdot A_{g,163K} = N_{g,293K} \cdot A_{g,293K} \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow N_{c_2,163K} = 100\% \cdot \frac{A_{g,293K} - A_{g,163K}}{A_{c_2,163K} - A_{g,163K}} \quad (5.3)$$

Für den in Abb. 5.4 gemessenen Phasenübergang erhält man somit bei 163K einen Anteil von 54% der Moleküle in der c_2 -Phase und 46% der Moleküle in der eingefrorenen g-Phase. Es zeigt sich also, dass auch beim Phasenübergang ein signifikanter Anteil der Moleküle in einer ungeordneten Struktur vorliegt und somit die Ursache des Phasenüberganges ähnlich zum System CuPc/Ag(111) im Festfrieren in einen Adsorptionsplatz und somit hauptsächlich in der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung liegt. Dieses Festfrieren muss dann ebenfalls für g-Phasen geringerer Dichte mit Bedeckungen $\leq 0.7\text{ML}$ auftreten, führt dann aber aufgrund der intermolekularen Repulsion zu einer zufälligen Anordnung von Molekülen auf äquivalenten Adsorptionsplätzen und somit zu keiner langreichweitigen Ordnung. Diese Koexistenz ist umso mehr von Bedeutung für Untersuchungen dieser Tieftemperaturphase mit integralen Methoden und erschwert die Interpretation der Ergebnisse (z.B. TiO-oben/TiO-unten Diskussion).

Die Multilagenstruktur

Die Beugungsbilder des Multilagenwachstums von TiOPc im Vergleich zu CuPc ist in Abb. 5.5 gezeigt. Für TiOPc ist das Multilagenwachstum ab einer Bedeckung von ca. 1.3ML-1.5ML erkennbar. Der Unterschied zwischen Monolagen- und Multilagenstruktur von TiOPc/Ag(111) ist im Beugungsbild in Abb. 5.1 und anhand der Einheitszellen in Abb. 5.2 und 5.5 erkennbar. Zwischen 1.0ML-1.3ML zeigt sich im Beugungsbild ausschliesslich die Monolagenstruktur. Im Bereich zwischen 1.3ML und 1.5ML beobachtet man ein superponiertes Beugungsbild aus der Monolagen- und Multilagenstruktur. Oberhalb 1.5ML verschwindet die Monolagenstruktur und nur noch die Multilagenstruktur ist erkennbar. In der Multilagenstruktur, speziell im Bedeckungsbereich zwischen 1-3ML liegt eine geringe azimuthale Unordnung der Domänen vor, welches sich in einem Ausschmieren der Beugungsreflexe äussert.

Der Vergleich zum Multilagenwachstum von CuPc zeigt sowohl einen deutlichen Unterschied in den Strukturparametern als auch im Wachstumsmodus. Im Falle des CuPc ist die Monolagenstruktur bis zu einer absoluten Bedeckung von ca. 2.5ML dominierend und erst oberhalb dieser Bedeckung wird die Multilagenstruktur erkennbar. Dies impliziert starkes Inselwachstum für CuPc/Ag(111) und vergleichsweise stärkeres Lage für Lage Wachstum für TiOPc/Ag(111). Die Ursache kann in der starken Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Moleküllagen (Bilagen) liegen, das im Falle von CuPc nicht auftritt. Dieser unterschiedliche Wachstumsmodus ist zudem auch optisch erkennbar, da im Gegensatz zu einer vergleichbaren Bedeckung von TiOPc eine 30ML Präparation von CuPc/Ag(111) den Kristall violett schimmern lässt.

Die Einheitszellenparameter der Multilagenstrukturen von CuPc und TiOPc sind ebenfalls in Abb. 5.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Einheitsvektorenlängen mit 13.8\AA (CuPc) und 13.7\AA (TiOPc) und die Einheitszellengrößen mit 187.1\AA^2 (CuPc) und 187.7\AA^2 (TiOPc) für beide Strukturen sehr ähnlich sind und mit jeweils 98% der Fläche der entsprechenden Monolagenstrukturen komprimierte Strukturen darstellen. Da in der Multilagenstruktur diese dichtere Packung offenbar möglich ist, ist dies ein zusätzlicher Hinweis auf die Substratabhängigkeit der intermolekularen Repulsion in den Submonolagenstrukturen (siehe Diskussion des Grenzflächendipols in Kap. 3.4.3).

Die Formen der Multilageneinheitszellen sind jedoch fundamental unterschiedlich. Während die Einheitszelle von CuPc sehr stark der Form der rautenförmigen Monolagenstruktur ähnelt und möglicherweise noch eine point-on-line Konzidenz mit dem Substrat aufweist, ist die Einheitszelle von TiOPc quadratisch. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Bilagenstruktur, da diese quadratische Form eine sinnvolle Anordnung von Dipolen ist, falls ein entgegengesetzter Dipol im Zentrum dieser Einheitszelle zu liegen kommt. Sollte dies die strukturbestimmende Wechselwirkung sein und eine Bilagenstruktur vorliegen, so setzt das jedoch voraus, dass die Einheitszelle der ersten Lage die gleiche Form annimmt, d.h. die erste Lage durch das Wachstum der zweiten Lage umgeordnet wird. Im Sinne der Diskussion um die intermolekulare Repulsion aus Kap. 3.4.4 ist dies denkbar, da die Multilagenstruktur zum einen eine dichtere Packung darstellt und da zum anderen die Dipol-Dipol Wechselwirkung der Bilagenstruktur einen signifikanten Energiegewinn des Gesamtsystems darstellt.

Der letzte Aspekt, der in den SPA-LEED Untersuchungen auffällt ist, dass es beim Multilagenwachstum von TiOPc zum Ausbilden von Vorzugsdomänen kommt. Dieses Verhalten ist insbesondere im LEED Bild in Abb. 5.6 sichtbar, jedoch kann dieses Phänomen auch in den SPA-LEED Messungen in Abb. 5.5 (3ML und 26ML TiOPc) beobachtet werden. Die Ursache der Vorzugsdomänen kann zum einen in einem fehlgeschnittenen Kristall und einer stark gestuften Oberfläche liegen. Durch das spezielle homogene Submonolagenwachstum der Phthalocyanine auf den Terrassen der Ag(111) Oberfläche können diese Terrassen die Größe und Form der Adsorbatdomänen vorgeben, indem sich die Moleküle an den Stufenkanten ausrichten und beim Phasenübergang von der g-Phase in die p.o.l.-Strukturen als Kondensationskeime fungieren. Demnach

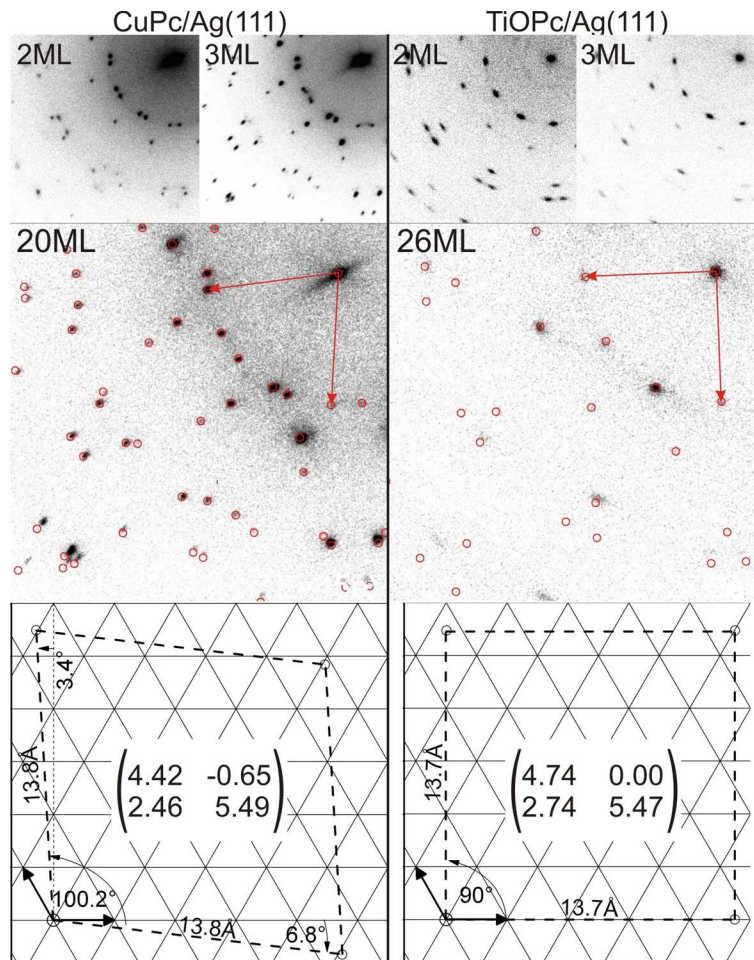


Abbildung 5.5: Oben: SPA-LEED Bilder von CuPc und TiOPc im Bedeckungsbereich von Multilag. Unten sind die stark unterschiedlichen Realraumeinheitenzellen und Überstrukturmatrizen der Multilagstrukturen gezeigt. Für TiOPc/Ag(111) ist diese vermutlich eine Bilagenstruktur.

kann eine vorherrschende Stufenkantenrichtung zur Ausbildung von Vorzugsdomänen des Adsorbates führen, welche sich in die Multilage fortsetzt. Jedoch scheint das Phänomen im Falle des TiOPc's zusätzlich begünstigt zu sein, denn dieser Effekt wurde für CuPc *nicht* in vergleichbarer Ausprägung auf dem *selben* Kristall beobachtet (siehe Vergleich in Abb. 5.5).

Zusammenfassend zeigen die SPA-LEED Untersuchungen, dass TiOPc im Bedeckungsbereich der Submonolage ein vergleichbares Wachstum zum CuPc zeigt (g-Phasen, p.o.l.-Phasen, Tieftemperaturphasenübergang), welches jedoch im Bedeckungsbereich der Multilage fundamental abweicht und deren Ursprung wahrscheinlich in der Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lagen liegt (Bilagenwachstum). Zudem zeigt sich ein Tieftemperaturphasenübergang in eine Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle äquivalent zur c_2 -Phase von SnPc. Diese Tieftemperaturphase koexistiert

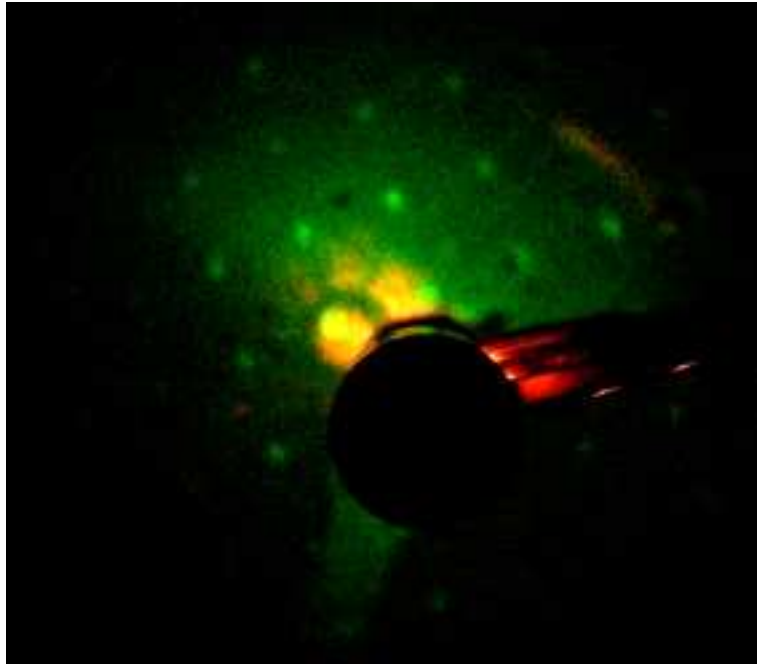


Abbildung 5.6: LEED Aufnahme einer eindomänigen TiOPc Bilagenstruktur (ca. 2ML). Die Elektronenstrahlgröße der LEED Optik beträgt etwa 1mm^2 .

mit grossen Bereichen von Molekülen in einer eingefrorenen g-Phase.

5.2 HREELS Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)

Mit den HREELS Untersuchungen sollen Hinweise auf die vertikale Orientierung des Moleküls in den unterschiedlichen Strukturen, speziell der Tieftemperaturphase gefunden werden. Ausserdem können auch hier anhand des Einflusses des dynamischen Ladungstransfers an der Grenzfläche (IDCT vgl. Kap. 3.1.4) auf bestimmte Moden Hinweise auf die Lokalisierung dieses Ladungstransfers gefunden werden und somit die chemische Wechselwirkung mit dem Substrat besser verstanden werden.

Das Multilagenspektrum

Abb. 5.7 zeigt die HREEL Spektren zweier ungeordneten Multilagen (aufgedampft bei 113K, keine Beugungsreflexe) von CuPc und TiOPc im Vergleich. Die Spektren zeigen eine starke Ähnlichkeit und die dominanten IR-aktiven Moden können in beiden Spektren identifiziert werden (siehe Tab. 3.1 und 3.2). Im Spektrum des TiOPc Moleküls tritt jedoch zusätzlich eine sehr dominante Mode bei 965cm^{-1} auf, die einer Ti-O Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die anderen geringen Unterschiede lassen sich zum einen auf die leichte Deformation des Moleküls und zum anderen auf eine leicht unterschiedliche innere Ladungsverteilung zurückführen und sind für die folgenden Fragestellungen nicht von Interesse.

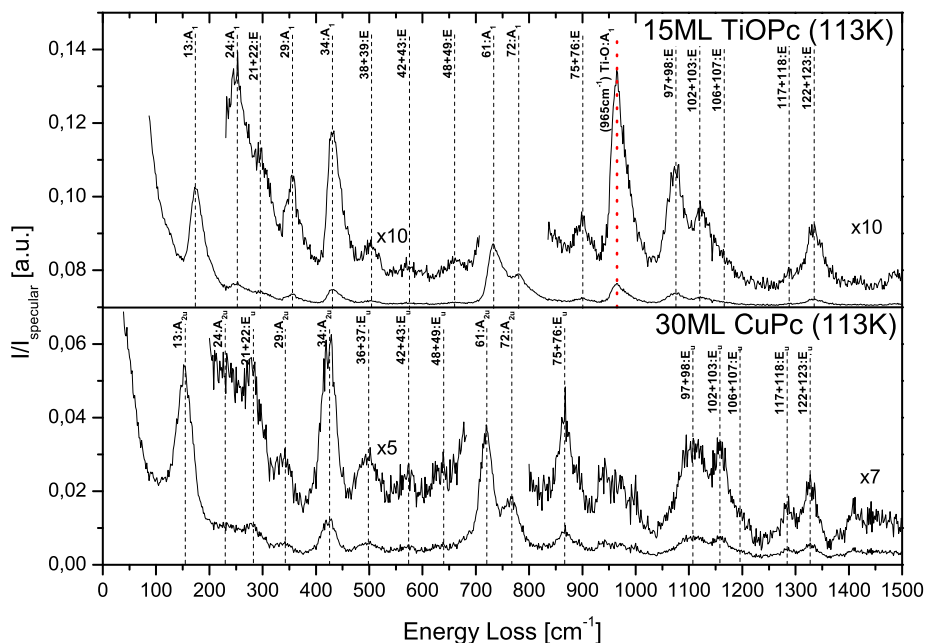


Abbildung 5.7: Vergleich von Multilagen HREEL Spektren von TiOPc und CuPc. Die Spektren sind abgesehen von der Ti-O Streckschwingung bei 965cm^{-1} nahezu identisch.

Weiterhin ist im Zusammenhang mit der Diskussion um das Submonolagen HREEL Spektrum aus Kap. 3.1.4 bemerkenswert, dass durch die nicht-planare Geometrie des TiOPc Moleküls die in Abb. 3.16 gezeigten symmetrischen Atmungsschwingungen hier IR aktiv sind. Da diese Linien im Multilagenspektrum von TiOPc jedoch nicht dominant auftreten und keinen signifikanten Unterschied zum CuPc erzeugen, kann man daraus schliessen, dass eine Symmetriebrechung *alleine* wahrscheinlich nicht zu deren Beobachtbarkeit in dem CuPc Submonolagen HREEL Spektrum führt. Dies unterstreicht die Vermutung, dass der IDCT den entscheidenden Mechanismus zu Intensitätserhöhung dieser Moden darstellt.

Das Submonolagenspektrum

Auch der Vergleich der HREEL Spektren an CuPc und TiOPc im Bedeckungsbereich der Submonolagen in Abb. 5.8 zeigt, abgesehen von der Ti-O Streckschwingung bei 989cm^{-1} , den gleichen spektralen Fingerabdruck. Daraus lässt sich folgern, dass der dynamische Ladungstransfer der Grenzfläche (IDCT) für beide Moleküle prinzipiell äquivalent und am Tetraazaporphyrin Ring lokalisiert ist, da die gleichen Moden ($A_1:242\text{cm}^{-1}$, $C:571\text{cm}^{-1}$, $D:660\text{cm}^{-1}$, $G:1092\text{cm}^{-1}$, $H_1:1355\text{cm}^{-1}$) die asymmetrische Linienform aufweisen (siehe Diskussion in Kap. 3.1.4). Das ist in guter Übereinstimmung mit den Gas-Phase DFT Rechnungen, die eine starke Ähnlichkeit der LUMO Zustandsdichte für CuPc und TiOPc zeigen (vgl. Abb. 3.16 und Abb. 5.21). Jedoch fällt auf, dass die Asymmetrie dieser Linien im Falle des TiOPc deutlich geringer ausfällt. Dies kann damit zusammenhängen, dass im Falle einer TiO-oben Geometrie der Tetraazaporphyrin Ring und somit die Stickstoffatome weiter vom Substrat entfernt und somit stärker entkoppelt sind. Ausserdem kann anhand der in *allen* Phasen beobachteten Ti-O Streckschwingung zumindest eine vollständige adsorptionsbedingte Dissoziation der Ti-O Verbindung ausgeschlossen werden.

Anhand Abb. 5.9 lassen sich nun Aussagen über den Wachstumsmodus und über die Rolle der TiO-Gruppe bei der Adsorption treffen. Das aufgrund der SPA-LEED Untersuchungen vermutete stärkere Lage für Lage Wachstum in einer Bilagenstruktur bestätigt sich auch in den HREEL Spektren. Während die Monolagensignatur im Falle des CuPc/Ag(111) (siehe Abb. 3.14) bis ca. 3ML deutlich erkennbar ist, ist dies für TiOPc nur bis ca. 2ML der Fall.

Weiterhin zeigt sich, dass die out-of-plane Mode 13, bei der die TiO-Gruppe gegen den Molekülkörper schwingt im Submonolagenbereich eine Frequenzverschiebung von 173cm^{-1} zu 160cm^{-1} aufweist. Im Falle von CuPc zeigte die äquivalente Mode keine Frequenzverschiebung. Dies impliziert eine adsorptionsbedingte Schwächung der Ti-N Bindung. Zusätzlich zeigt sich eine entgegengesetzte Frequenzverschiebung der Ti-O Streckschwingung im Submonolagenbereich von 965cm^{-1} zu 989cm^{-1} die entsprechend eine adsorptionsbedingte Stärkung der Ti-O Bindung impliziert.

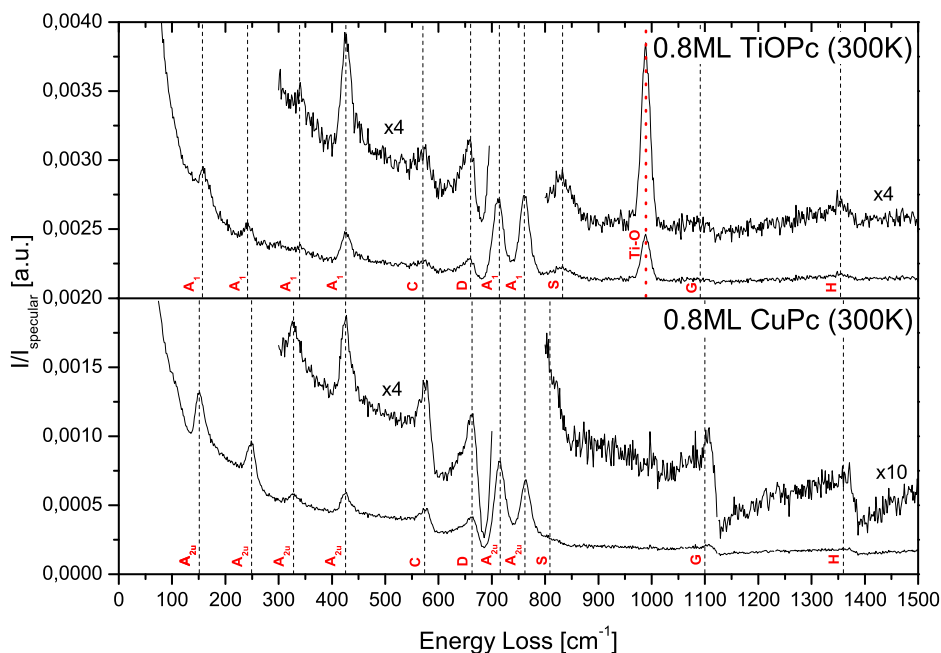


Abbildung 5.8: Vergleich von Submonolagen HREEL Spektren von TiOPc und CuPc. Die Spektren sind abgesehen von der Ti-O Streckschwingung bei 989cm^{-1} nahezu identisch.

Die Ursache dieser Frequenzverschiebungen könnte dann in dem Ladungstransfer vom Substrat in die Stickstoffatome liegen. Da das Titanatom eine Oxidationszahl von +2 anstrebt und die koordinierten Stickstoff und Sauerstoffatome eine hohe Elektronegativität aufweisen, stehen diese Koordinationspartner in Konkurrenz um die Elektronendichte des Titanatoms. Findet ein Ladungstransfer vom Substrat in die Stickstoffatome statt, so erniedrigt sich deren Elektronegativität im Verhältnis zu der des Sauerstoffatoms, so dass es zu einer Umverteilung der Elektronendichte des Titans in Richtung des Sauerstoffs kommt. Diese Ladungsumverteilung käme einer Schwächung der Ti-N Bindung und einer Stärkung der Ti-O Bindung gleich.

Eine alternative Erklärung wäre ein direkter Ladungstransfer vom Substrat in einen am Titanatom lokalisierten Zustand, der bindend für Ti-O ist und antibindend für die Ti-N Bindung ist. Demnach wäre dann das F-LUMO am Tetraazaporphyrin Ring *und* am Titanatom lokalisiert. Jedoch ist auch eine Kombination beider Mechanismen möglich.

Einen Hinweis für einen äquivalenten Ladungstransfer in die Stickstoffatome und das Titanatom findet man in der Diplomarbeit von Selami Yilmaz [105]. Dort wurde relativ zum Bedeckungsbereich der Multilagen im Submonolagenbereich sowohl für den N1s als auch für den Ti2p_{3/2} Zustand eine Verschiebung von 0.6eV zu niedrigeren Bindungsenergien gemessen. Für den C1s Zustand wurde lediglich eine geringere Verschie-

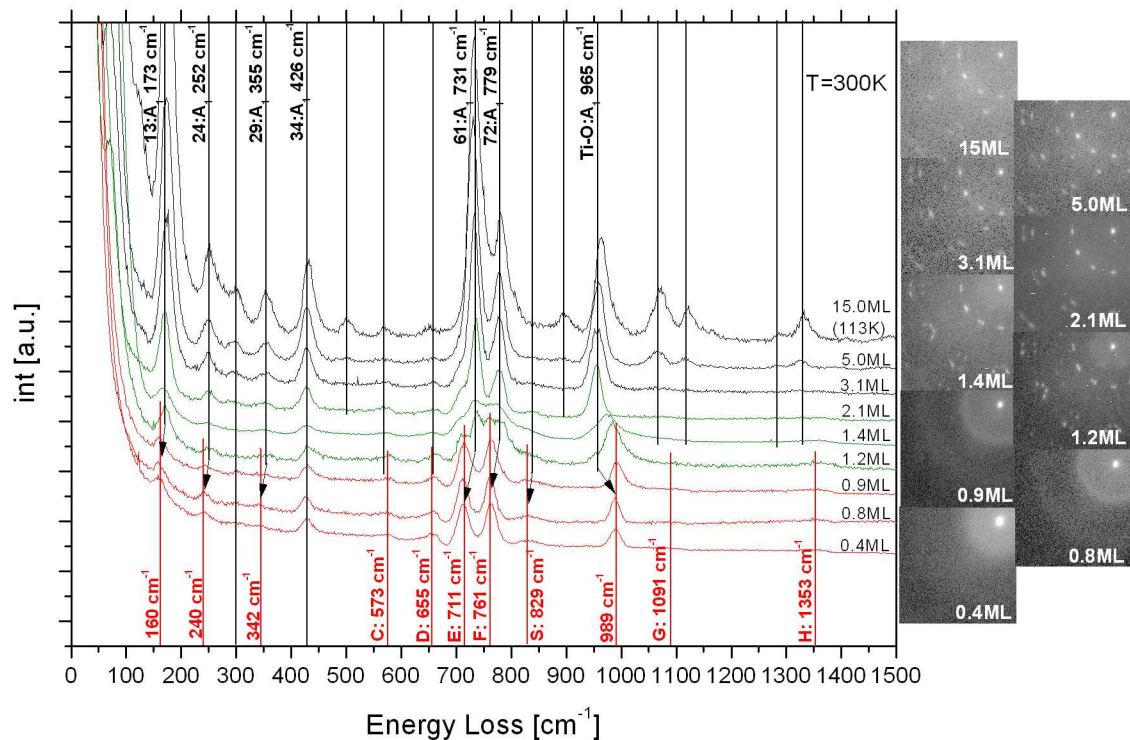


Abbildung 5.9: Bedeckungsabhängigkeit von TiOPc HREEL Spektren ($T=300\text{K}$) mit zugehörigen SPA-LEED Bildern. Die Farbcodierung beschreibt Submonolagen (rot), 1.+2. Lage (grün) und Multilagen (schwarz).

zung von 0.4eV beobachtet. Diese Verschiebungen und deren relative Größe wurden durch den Ladungstransfer vom Substrat in das F-LUMO erklärt, welche das lokalisierte Rumpfloch im Photoemissionsprozess entsprechend unterschiedlich stark abschirmen.

Einfluss des Temperns auf Moleküle in der 2. Lage

Abb. 5.10 zeigt den Einfluss des Temperns auf eine TiOPc Bilagenschicht. Das rote Spektrum entspricht einer ungetemperten Präparation mit einer Bedeckung von 1.2ML , das schwarze Spektrum der gleichen Präparation nach 20-minütigen Tempern bei 573K . In beiden Fällen beobachtet man in der SPA-LEED Messung die Monolagenstruktur. Die HREEL Spektren zeigen hingegen die Monolagensignatur (gestrichelte rote Linien) *und* die stärksten Linien der Multilagensignatur (durchgezogene schwarze Linie). Es ist also im HREELS Experiment *direkt* erkennbar, dass TiOPc Moleküle in der zweiten Lage sich nicht abheizen lassen. Für CuPc/Ag(111) war dies möglich.

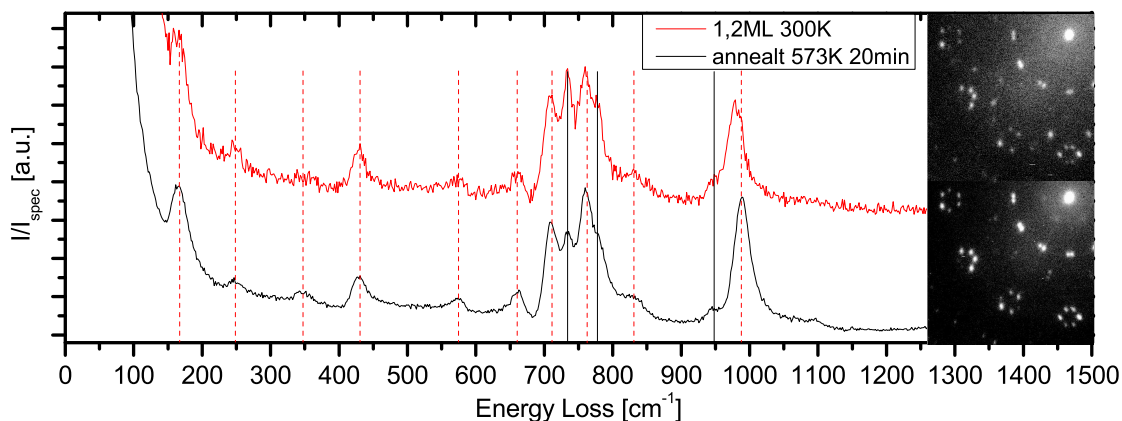


Abbildung 5.10: HREEL Spektren von 1.2ML TiOPc/Ag(111): (oben) direkt nach dem Aufdampfen (unten) nach einem Heizen der Probe bei 573K. Die durchgezogenen Linien zeigen die Signatur von Molekülen in der zweiten Lage, die sich somit nicht vollständig desorbieren lassen.

Koadsorption von Wasser

Bevor der Phasenübergang zur c_2 -Phase diskutiert werden kann, muss der Effekt von koadsorbierten H_2O auf das HREEL Spektrum identifiziert werden. In einer Vielzahl von Experimenten wurde bei gekühlten Proben das Auftreten zweier breiter Peaks bei 240cm^{-1} und 760cm^{-1} im HREEL Spektrum beobachtet (siehe Abb. 5.11). Diese Peaks traten besonders ausgeprägt auf, sobald der Organikverdampfer neu montiert wurde und bei Präparationen, bei denen der Kristall während des Aufdampfprozesses auf 113K gekühlt war. Desweiteren lässt sich erkennen, dass nach dem Tempern der Präparationen und anschliessendem erneutem Kühlen die Intensität dieser Peaks deutlich abnahm (siehe Abb. 5.11). Der Vergleich mit HREEL Spektren von $H_2O/Pt(111)$ von Pirug et al. [106] zeigt, dass der Peak bei 240cm^{-1} einer frustrierten Translation von H_2O (oder einer O-O Streckschwingung in Eis) und jener bei 760cm^{-1} frustrierten Rotationen von H_2O entspricht, welches bei Temperaturen unterhalb 170K ungeordnet koadsorbiert. Demnach können diese Peaks im HREEL Spektrum als Folge eines strukturellen Phasenüberganges von TiOPc oder CuPc bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden (siehe auch Abb. 3.15).

Der Phasenübergang von g-Phase zur c_2 -Phase

Abb. 5.12 zeigt zwei HREEL Spektren und die zugehörigen SPA-LEED Bilder vor und nach dem Phasenübergang von einer g-Phase (rot) zur c_2 -Phase (blau) bei denen der Effekt des koadsorbierten Wassers minimal ausgeprägt ist. Es zeigt sich kein fundamentaler Unterschied in den Schwingungsfrequenzen. Die unveränderte Ti-O Streckschwin-

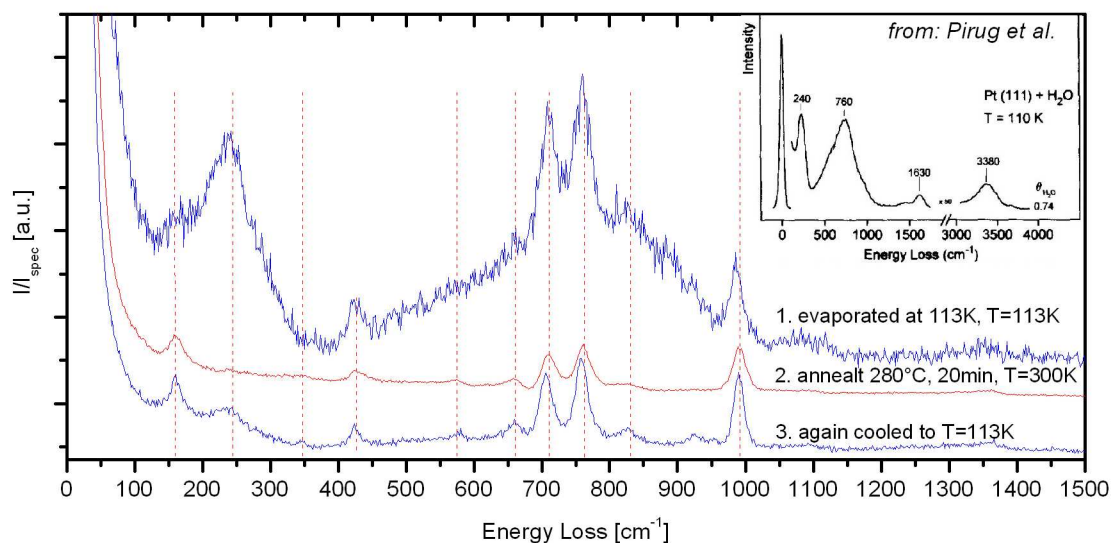


Abbildung 5.11: Einfluss von koadsorbierten Wasser auf das HREEL Spektrum. Zum Vergleich ist ein Spektrum von $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}(111)$ von Pirug et al [106] gezeigt.

gung deutet darauf hin, dass das Sauerstoffatom auch in der Tieftemperaturphase frei Richtung Vakuum schwingt und die Ti-O Bindung in c_2 - und g -Phase unverändert ist. Das bedeutet es gibt *keinen* Hinweis, der auf eine Adsorptionsgeometrie hindeuten würde, in der ein Teil der Moleküle in einer TiO-unten Geometrie vorliegen, so dass das Sauerstoffatom zwischen Molekül und Substrat zu liegen kommt. Jedoch zeigt sich auch, dass die Asymmetrie der Linien C (573cm^{-1}) und D (655cm^{-1}) in der Tieftemperaturphase etwas schwächer ausgeprägt ist, was sogar dazu führt dass die Linie E eine höhere Intensität als die Linie F zeigt. Dies deutet auf eine schwächere Kopplung eines Teils der Moleküle an das Substrat hin und könnte eine Folge unterschiedlicher Adsorptionsplätze/Adsorptionsgeometrien der zwei Moleküle pro Einheitszelle in der c_2 -Phase sein. Auch lässt sich aus den Spektren folgern, dass es zu keiner signifikanten Dissoziation der Ti-O Bindung während des Phasenübergangs kommt.

Zusammenfassend lassen sich aus den HREELS Untersuchungen eine Reihe Erkenntnisse folgern. Die TiOPc Moleküle adsorbieren im Submonolagenbereich flach mit dem Sauerstoffatom Richtung Vakuum und zeigen eine Bedeckungs- und Phasenunabhängige Frequenz der Ti-O Streckschwingung. Durch die TiO-oben Geometrie kann das TiOPc Molekül mit dem Tetraazaporphyrin Ring schlechter an das Substrat koppeln und zeigt im Vergleich zum CuPc einen schwächeren IDCT Effekt auf die betreffenden Schwingungsmoden. Zusätzlich deuten Frequenzverschiebungen der Ti-Pc Schwingung und der Ti-O Streckschwingung beim Übergang in die Multilage auf eine adsorptionsbedingte Verschiebung der Ladungsdichte am Titanatom hin, deren Ursprung in einem direkten oder indirekten Ladungstransfer liegen kann. Im weiteren Vergleich mit

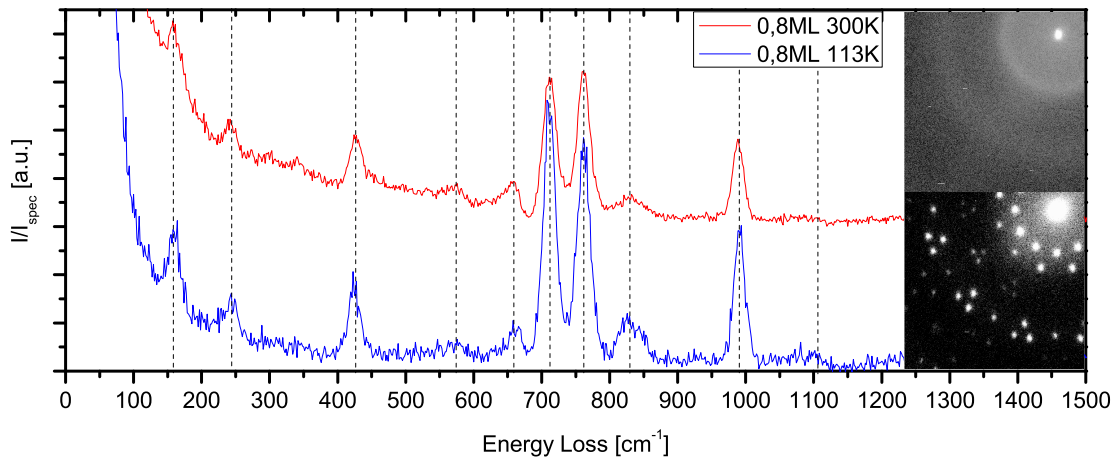


Abbildung 5.12: HREEL Spektren von g-Phase und c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111).

dem CuPc zeigt das TiOPc zwischen 1-2ML ein stärkeres Lage-für-Lage Wachstum, so dass die zweite Lage vermutlich in einer Bilagenstruktur (siehe Abb. 5.5) geschlossen aufwächst.

5.3 Austrittsarbeiten und Valenzband von TiOPc/Ag(111)

Die UPS Messungen sollen Aufschluss auf die Valenzbandstruktur von TiOPc/Ag(111) geben und durch die Existenz eines F-LUMO Zustandes den direkten Beweis für einen Ladungstransfer vom Substrat in die Moleküle der Submonolage liefern. Zusätzlich kann durch die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie des HOMO die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat präziser beschrieben werden. Im Schwerpunkt dieser Diskussion liegt der Vergleich mit den vorangegangenen Messungen von CuPc/Ag(111) im Bereich von Submonolagen und Multilagen sowie mit UPS Messungen von TiOPc und CuPc auf dem schwach wechselwirkenden Substrat HOPG von Kera et al. [102]. Die Austrittsarbeiten werden als erstes diskutiert, da diese am sensitivsten auf eine mögliche Dipolschicht an der Oberfläche sind.

Die Bestimmung der Austrittsarbeiten

Die Austrittsarbeiten wurden unter Normalemission über den Sekundärelektronencutoff bestimmt, wie es in Abb. 5.13 a) gezeigt ist. Dabei wurde die Probe durch eine Batterie auf ein Potential von -9.35V gebracht. Da die Austrittsarbeit der sauberen Ag(111) Oberfläche in Abhängigkeit der Präparation Werte zwischen 4.7-5.0eV annahm, wurden

immer nur *relative* Änderungen der Austrittsarbeit, d.h. die Austrittsarbeit vor und nach dem Aufdampfen von TiOPc gemessen.

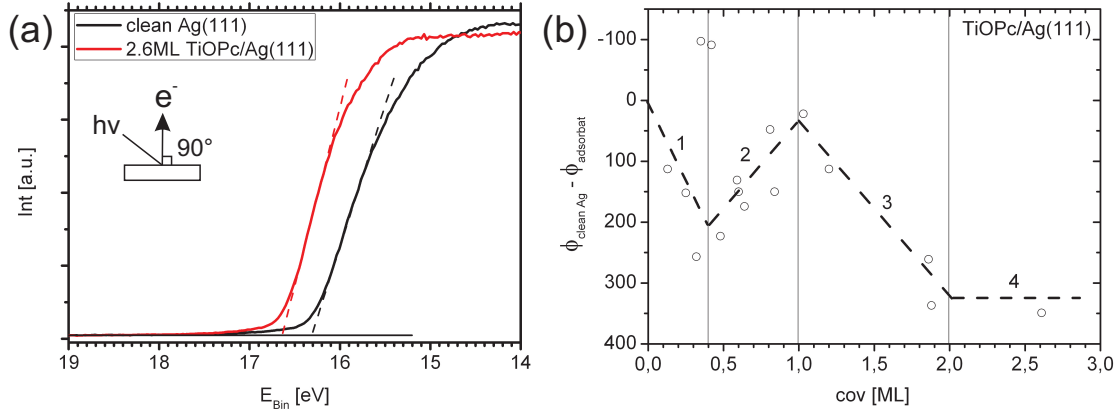


Abbildung 5.13: (a) Beispiel zur Bestimmung der Austrittsarbeit über den Sekundärelektronen cutoff. (b) Bedeckungsabhängige Austrittsarbeitänderung von TiOPc/Ag(111). Trendlinien sind gestrichelt eingezeichnet und beschreiben (1) die Entvölkerung des Shockley Oberflächenzustandes sowie (2) die Ausbildung und (3) die Neutralisation einer Dipolschicht an der Oberfläche.

In Abb. 5.13 b) sind diese relativen Änderungen der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Bedeckung dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen den Trend der Datenpunkte, der sich in 4 unterschiedliche Bereiche unterteilen lässt. Im Bereich 1 zwischen 0-0.4ML nimmt die Austrittsarbeit um ca. 200meV ab, im Bereich 2 zwischen 0.4-1.0ML wieder um ca. 150meV zu und fällt dann im Bereich 3 zwischen 1.0-2.0ML erneut um ca. 300meV ab. Im Bereich 4 bleibt die Austrittsarbeit dann konstant. Diese Beobachtung entspricht, abgesehen von Bereich 1, in Qualität und Quantität den Austrittsarbeitmessungen von TiOPc/HOPG von Fukagawa et al. [104]. Dort zeigt sich durch das Ausbilden der Dipolschicht zwischen 0-1ML eine Erhöhung der Austrittsarbeit um ca. 250meV und durch die Neutralisation der Dipolschicht beim Wachstum der Bilage zwischen 1-2ML die Erniedrigung der Austrittsarbeit um den gleichen Betrag. Dies zeigt, dass das in den SPA-LEED und HREELS Messungen vermutete Bilagenwachstum also auf der Ag(111) analog zur HOPG Oberfläche auftritt. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit im Bereich 1 zwischen 0-0.4ML lässt sich wahrscheinlich auf die Entvölkerung des Shockley Oberflächenzustandes und die damit verbundene Reduktion der Elektronendichte an der Oberfläche zurückführen. In ARUPS Experimenten von CuPc/Ag(111) von Mario Kochler [61] wurde gemessen, dass der Shockley Oberflächenzustand mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zu kleineren Bindungsenergien verschiebt und ab 0.5ML vollständig unbesetzt ist. Demnach führt vermutlich die Superposition aus der Entvölkerung des Oberflächenzustandes und dem Aufbau der TiOPc Dipolschicht zu den unterschiedlichen Trendlinien 1 und 2 im Submonolagenbereich.

Die Bedeckungsabhängigkeit des F-LUMO

Der „former-LUMO“ (F-LUMO) Zustand resultiert aus einem Ladungstransfer von Substrat in das unbesetzte LUMO des Moleküls, welches dann teil- oder vollbesetzt werden kann. Dieses F-LUMO äussert sich in der UPS Messung in einer Zustandsdichte im Bereich der Fermikante und wurde auf der Ag(111) Oberfläche auf diese Weise z.B. für SnPc [62], PTCDA [8] oder auch CuPc (siehe Kap. 3.1.3) gemessen.

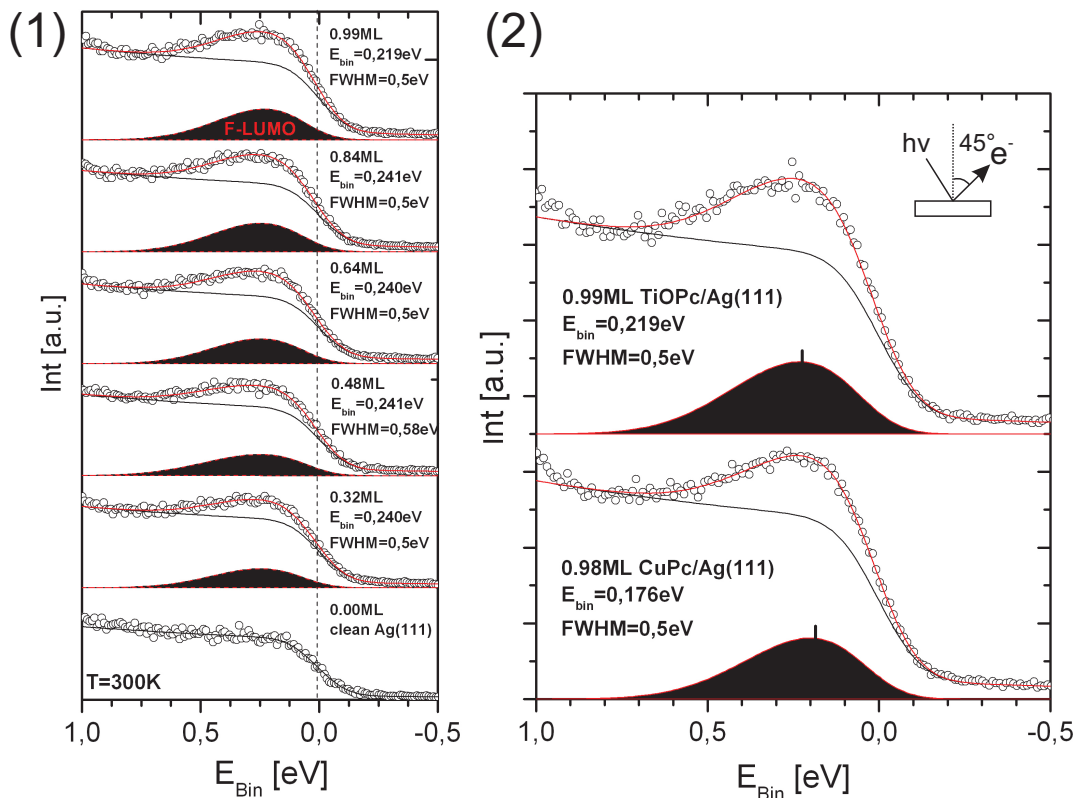


Abbildung 5.14: (1) UPS Spektren (Emissionswinkel 45°) der Fermikante für unterschiedliche Submonolagen von TiOPc/Ag(111) bei 300K und (2) der Vergleich zum CuPc. Der Fit des F-LUMO ist als schwarze Fläche gezeigt. Die schwarze Linie ist die gefittete Fermifunktion.

Um die Halbwertsbreite und Bindungsenergie des F-LUMO zu bestimmen, wurden die UPS-Spektren nahe der Fermikante mit einer Funktion gefittet, die sich als Summe der Fermifunktion und eine durch die Fermifunktion geschnittenen Gaussfunktion zusammensetzt: Fitfunktion (rote Linie) = Fermifunktion (schwarze Linie) \cdot (1 + Gaussfunktion). Die verwendete Fermifunktion beinhaltet zusätzlich einen exponentiellen Verlauf, der die Sekundärelektronen im Valenzbandspektrum beschreibt. Da das F-LUMO von der Fermienergie geschnitten wird, erscheint es somit als asymmetrische Gaussfunktion und ist jeweils als schwarze Fläche in Abb. 5.14 dargestellt. Zusätzlich sind noch jeweils

die Fitfunktion (rot) und die Fermifunktion (schwarz) zusammen mit den Datenpunkten eingezeichnet. Die Bedeckungen wurden auch hier anhand der integralen Fläche des C1s Spektrums bestimmt und durch das Beugungsbild der SPA-LEED Messung verifiziert.

Der Vergleich der unterschiedlichen Bedeckungen im Submonolagenbereich zeigt keine signifikanten Veränderungen in Halbwertsbreite oder Bindungsenergie des F-LUMO's, lediglich die Intensität des Zustandes nimmt naturgemäß mit der Bedeckung zu. Die um 20meV geringere Bindungsenergie beim Übergang von g-Phase ($\leq 0.84\text{ML}$) nach p.o.l.-Struktur (0.99ML) ist angesichts der grossen Halbwertsbreite von 500meV und der nicht trivialen Fitfunktion im Rahmen der Messungenaugigkeit.

Der Vergleich der gleich normierten UPS Spektren zweier Monolagenstrukturen von TiOPc/Ag(111) und CuPc/Ag(111), die unter identischen Bedingungen gemessen wurden, zeigt hingegen einen deutlichen Unterschied in der Bindungsenergie bei gleicher Halbwertsbreite. Das F-LUMO des CuPc liegt mit einer Bindungsenergie von ca. 0.18eV dichter an der Fermikante und zeigt auch eine etwas geringere Intensität. DFT Rechnungen der Moleküle in der Gasphase zeigen, dass die Zustandsdichten des LUMO von TiOPc (siehe Abb. 5.21) und CuPc (siehe Abb. 3.49) sehr ähnlich sind. Somit sollte in einem normierten Spektrum bei gleicher Bedeckung, Meßgeometrie und Überstruktur die Intensität des F-LUMO ebenfalls gleich sein. Die hier gemessene Abweichung kann also als Hinweis auf einen modifizierten oder zusätzlichen Ladungstransfer gewertet werden, z.B. in einen Zustand des Titanatoms. Ähnliche Schlüsse lassen die Diskussionen der vorangegangenen HREELS Daten und folgenden STM Daten zu.

Die Bedeckungsabhängigkeit des HOMO

Abb. 5.15 zeigt UPS Messungen des HOMO von TiOPc/Ag(111) in Abhängigkeit der Bedeckung unter einem Emissionswinkel von 45° . Die in den Submonolagenstrukturen deutlich erkennbare asymmetrische Peakform resultiert aus einer Kopplung des Photolochs mit einer Molekülschwingung ν , die ausführlich von Ueno et al. [65] beschrieben wurde. Basierend auf dem Modell von Ueno et al. wurde für das hier verwendete Fitmodell eine zweifache Schwingungsprogression des HOMO angenommen, so dass die drei Gaussfunktionen den Übergängen vom neutralen Molekül $\nu=0$ nach $\nu'=0,1,2$ des ionisierten Moleküls entsprechen. Die Energiedifferenz dieser Gaussfunktionen wurde analog Ref. [65] mit 170meV festgehalten, während die relative Intensität, Halbwertsbreite und die Bindungsenergie freie Fitparameter darstellen. Als Linienform wurde die Gaussfunktion gewählt, da die instrumentelle Auflösung des Experimentes bei ca. 100meV lag und somit die gaussförmige experimentelle Verbreiterung die Linienform dominieren sollte. Da die Kopplung des Photolochs dieses HOMO an eine Molekülschwingung für CuPc auch in Gasphase gemessen wurde [67] und die Form des HOMO für viele Phthalocyanine nahezu identisch ist [65], wurde auch für die Multilagen HOMO Peaks

das gleiche Fitmodell verwendet. Als Untergrund konnte in diesem Spektralbereich eine lineare Funktion gewählt werden.

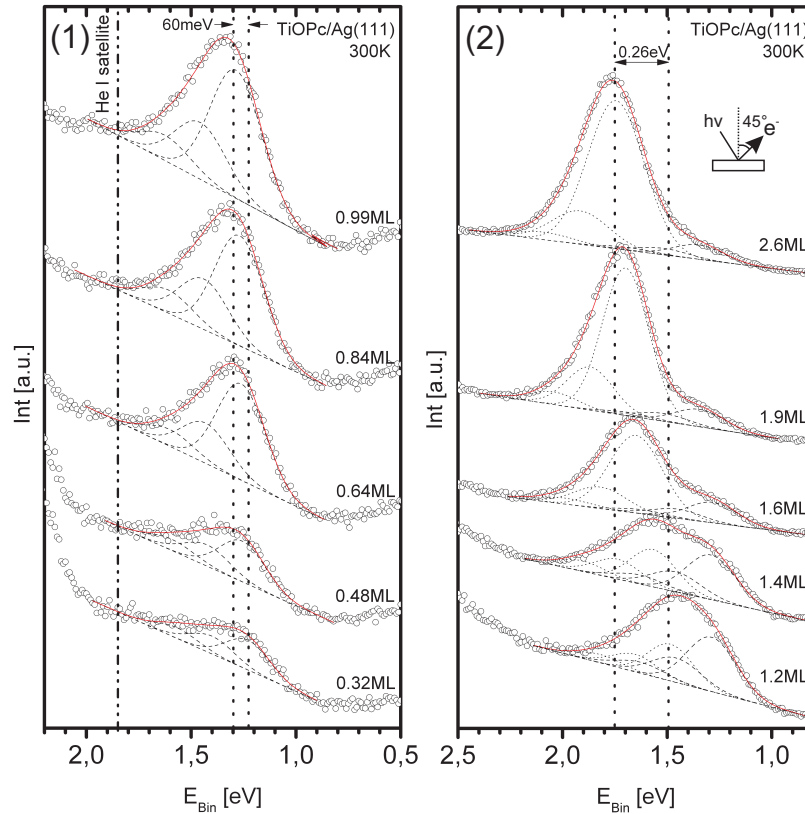


Abbildung 5.15: Die UPS Spektren (Emissionswinkel: 45°) zeigen die Bedeckungsabhängigkeit des HOMO von TiOPc/Ag(111) im Submonolagenbereich (1) und im Bedeckungsbereich der Multilage (2). Der Fit des Submonolagen HOMO ist gestrichelt und der des Multilag HOMO gepunktet dargestellt.

Die Ergebnisse der Fitprozedur sind in Abb. 5.15 dargestellt. Die HOMO Peaks der Submonolagenstrukturen sind gestrichelt und die der Multilage sind gepunktet gezeichnet. Deren Superposition mit dem linearen Untergrund stellt die Fitfunktion dar und ist durch die rote durchgezogene Linie gezeigt. Als Ergebnis des Fits zeigen die HOMO Peaks im Submonolagenbereich eine Halbwertsbreite zwischen 260-300meV und ein Intensitätsverhältnis der Progressionen von $I_{0-1}/I_{0-0}=I_{0-2}/I_{0-1}=0.4-0.5$. Im Vergleich zu Fitergebnissen von TiOPc/HOPG von Ueno et al. [65] spiegelt die deutlich größere Halbwertsbreite die schlechtere experimentelle Auflösung wider. Das grössere Intensitätsverhältnis (vgl. TiOPc/HOPG: 0.271 [65]) kann jedoch auf die Wechselwirkung mit dem Substrat und die stärkere Kopplung der elektronischen Struktur an Molekülschwingungen erklärt werden. Nach dem Franck-Condon Prinzip bedeutet dies eine modifizierte Potentialform des elektronischen Grundzustandes und des angeregten Zustandes, so dass die Vibrationszustände einen größeren Wellenfunktionsüber-

lapp aufweisen. Weiterhin zeigt sich, dass im Gegensatz zu den UPS Messungen von CuPc/Ag(111) (siehe Abb. 3.11) für TiOPc/Ag(111) kein SO-Zustand beobachtet wurde.

Die HOMO Peaks im Multilagenbereich weisen eine Halbwertsbreite zwischen 250-340meV auf und sind somit nicht signifikant schmaler als das HOMO der Submonolagenstrukturen. Das Intensitätsverhältnis der Progressionen nimmt mit zunehmender Bedeckung von 0.5 nach 0.2 ab. Obwohl diese Werte in einem sinnvollen Rahmen liegen, sind sie jedoch nicht eindeutig interpretierbar, da sie auch systematische Artefakte des Fits darstellen können, der für die Multilagenspektren sieben Funktionen mit acht freien Parametern aufweist.

Relativ deutlich und eindeutig ist hingegen die Verschiebung der HOMO Peaks mit höherer Bedeckung zu höheren Bindungsenergien erkennbar, die sich auch in den Fitergebnissen wiederfindet und als vertikale gestrichelte Linien in Abb. 5.15 dargestellt ist. Im Bedeckungsbereich der Submonolage schiebt das HOMO um 60meV von 1.23eV (0.23ML) zu 1.29eV (0.99ML). Für CuPc/Ag(111) (siehe Abb. 3.11) wurde eine ähnliche Verschiebung um 30meV von 1.23eV (0.3ML) zu 1.26eV (1.0ML) gemessen. Dieser Unterschied kann signifikant sein, kann jedoch ebenfalls ein Resultat des Fitmodells darstellen, da das Fitmodell der CuPc Submonolagen aufgrund des SO Zustandes weitere Freiheitsgrade aufweist. Zudem wurde für CuPc/Ag(111) nach Ref. [67] eine Energiedifferenz der Progressionen von 150meV festgesetzt, was einen weiteren systematischen Einfluss auf die Fitergebnisse ausüben kann. Unabhängig von der Größe dieses Effektes deutet diese Verschiebung auf eine Veränderung des lokalen Potentials oder des Zustandes an sich hin. Im zweiten Falle wäre eine Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der lateralen Struktur und Adsorptionsgeometrie - vergleichbar zur Diskussion von CuPc/Ag(111) aus Kap. 3.1 - denkbar.

Das HOMO im Bedeckungsbereich der Multilagen schiebt mit zunehmender Bedeckung deutlich um 260meV von 1.49eV nach 1.75eV. In diesem Modell wurde für das Multilagen HOMO nur eine Gaussfunktion mit zwei Progressionen angenommen. Alternativ wäre ein Modell denkbar, welches aus einer Gaussfunktion und zwei Progressionen für das HOMO der Moleküle der zweiten Lage und eine Gaussfunktion und zwei Progressionen für das HOMO der Moleküle der Multilage (≥ 3 ML) besteht. Dieses Modell entspräche den Beobachtungen der hochauflösenden UPS Messungen von CuPc/Ag(111) (siehe Abb. 3.10) und beschreibt die diskret abnehmende Abschirmung des am Molekül lokalisierten Photolochs mit zunehmenden Abstand zum Metallsubstrat. Nach diesem Modell sind die Bindungsenergien des HOMO der ersten, zweiten und Multilage (≥ 3 ML) fest und nur die relativen Intensitäten ändern sich mit zunehmender Bedeckung. In den hier vorliegenden Messungen würden diese relativen Intensitätsänderungen zu der beobachteten Verschiebung um 260meV führen. Um die Richtigkeit eines der beiden Modelle festzustellen, müssten Messungen mit einer deutlich höherer Energieauflösung wiederholt werden. Aus den hier gemessenen Daten ist die Identifikation zweier Multilagen HOMO Peaks nicht möglich, so dass der Einfachheit halber von nur einem Multilagen HOMO ausgegangen wird.

Im Folgenden sollen die möglichen Ursachen dieser bedeckungsabhängigen Verschiebungen der HOMO Bindungsenergie von TiOPc/Ag(111) anhand des Vergleiches mit den Systemen CuPc/Ag(111), TiOPc/HOPG und CuPc/HOPG diskutiert werden. Der Vergleich der beiden Moleküle ist in diesem Fall begünstigt, da die räumliche Ausdehnung der Zustandsdichte des HOMO laut DFT Gasphase-Rechnungen für beide Moleküle identisch ist (siehe Abb. 5.16).

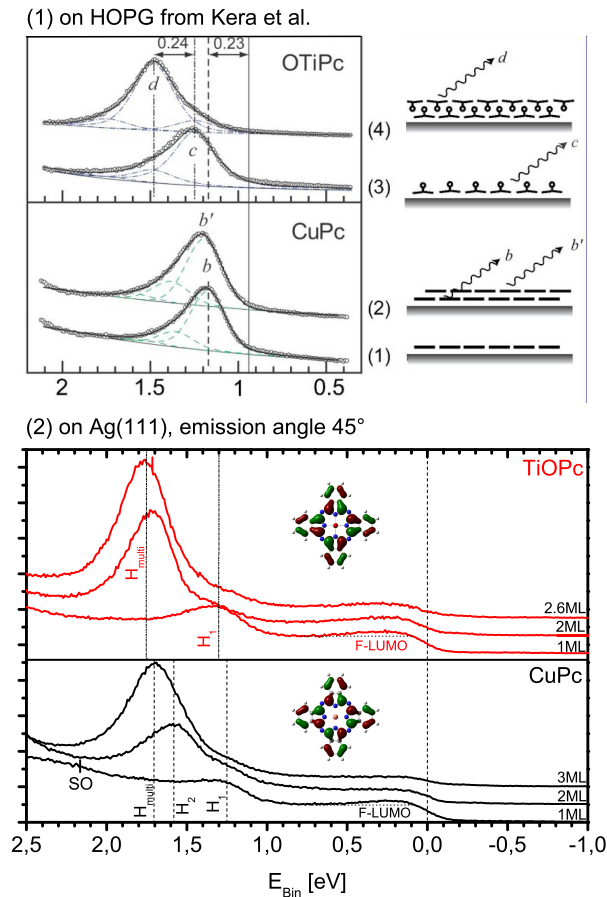


Abbildung 5.16: Vergleich von UPS Spektren des HOMO von TiOPc und CuPc auf (1) HOPG von Kera et al. [102] und (2) auf Ag(111). Die gezeigte theoretische räumliche Zustandsdichte der beiden Moleküle ist nahezu identisch.

Abb. 5.16 zeigt UPS Messungen an TiOPc und CuPc Monolagen- und Bilagenstrukturen auf HOPG von Kera et al. [102] und die Ergebnisse äquivalenter Bedeckungen dieser Moleküle auf der Ag(111) Oberfläche aus dieser Arbeit. Auf der schwach wechselwirkenden HOPG Oberfläche zeigt das CuPc Molekül keine Änderung der HOMO Bindungsenergie beim Übergang von 1ML zu 2ML. Es zeigt sich in diesem Fall weiterhin keine signifikante Änderung der Austrittsarbeit [102]. Im Falle des TiOPc Moleküls ist das HOMO bei einer Bedeckung von 2ML um 240meV zu höheren Bin-

dungsenergien verschoben. Dies geht einher mit einer Erniedrigung der Austrittsarbeit von TiOPc in vergleichbarer Größenordnung von 0.21-0.35eV [104]. Daraus lassen sich diese Beobachtungen auf den Effekt des molekularen Dipols an der Grenzfläche zurückführen. Für ein physisorbiertes System führt die Angleichung der Vakuumenergieniveaus von Substrat und Adsorbat zur Bindungsenergie der Photoelektronen aus dem Molekül. Durch die starke Dipolschicht einer orientierten TiOPc Monolagenstruktur kommt es zu einer Potentialstufe an der Grenzfläche (erhöhte Austrittsarbeit von Sekundärelektronen) und somit zu einer Verschiebung dieser Vakuumniveaus und daher auch der Molekülorbitale relativ zur Fermienergie (kleinere Bindungsenergie). Vereinfacht dargestellt verringert sich durch die Potentialbarriere die kinetische Energie der Photoelektronen des Substrates und somit des Referenzniveaus der Fermikante, während die kinetische Energie der Photoelektronen des HOMO unverändert bleibt. Durch das Wachstum der zweiten Lage wird diese Dipolschicht neutralisiert, so dass die Austrittsarbeit wieder abnimmt und die Molekülorbitale wieder bei höheren Bindungsenergien liegen.

Die Bedeckungsabhängigkeit der Dipolschicht und somit das charakteristische Monolagen- und Bilagenwachstum zwischen 0-1ML und 1-2ML zeigt sich in den sich kontinuierlich ändernden Austrittsarbeiten [104], da die Sekundärelektronen sensitiv auf die Potentialstufe an der Grenzfläche sind und über einen weiten Bereich auf der Oberfläche mitteln. Die Photoelektronen des HOMO spüren hingegen vornehmlich das *lokale* Dipolpotential an jedem einzelnen Molekül, welches prinzipiell erstmal konstant und bedeckungsunabhängig sein sollte. Dies äussert sich in einer annähernd konstanten Bindungsenergie des HOMO zwischen 0-1ML und 1-2ML (siehe Ref. [104]). Zwischen 1-2ML, also in einer wachsenden Bilagenstruktur, könnte eine leichte Veränderung der HOMO Bindungsenergie auftreten, da das lokale Potential an einem Molekül durch die Anzahl der dichten nächsten Nachbarn (1-4 Moleküle) mit entgegengesetzten Dipolen durchaus modifiziert werden kann. Dies könnte sich bei zunehmender Bedeckung in einer kontinuierlich steigenden Bindungsenergie des HOMO äussern, wie es in Abb. 2 in Ref. [104] erkennbar ist.

Dieser starke Effekt der Dipolschicht auf die HOMO Bindungsenergien kann anhand des Vergleiches von CuPc und TiOPc auf der Ag(111) Oberfläche in Abb. 5.16 jedoch *nicht* festgestellt werden, da in beiden Fällen beim Übergang von Monolage zum Multilagenbereich eine Verschiebung in ähnlicher Größenordnung zu höheren Bindungsenergien beobachtet wird. In Abb. 5.16 ist erkennbar, dass die Energiedifferenzen zwischen HOMO der Multilage (H_{multi}) und HOMO der Monolage (H_1) von TiOPc und CuPc mit 460meV sogar nahezu identisch sind.

Das liegt an der chemischen Wechselwirkung der ersten Lage mit dem Substrat und dem Ladungstransfer vom Substrat in das F-LUMO, welches dazu führt, dass nicht mehr die Vakuumniveaus von Substrat und Adsorbat angeglichen werden, sondern die Fermienergie (Fermi-level pinning), so dass die Bindungsenergien der Molekülorbitale für Bedeckungen im Submonolagenbereich unabhängig von der Austrittsarbeit werden. Im Bedeckungsbereich der Multilage liegt kein direkter Ladungstransfer vor, so

dass die Molekülorbitale wieder an das Vakuumniveau gekoppelt sind und somit die Bindungsenergie von einem Grenzflächendipol abhängen kann. Jedoch führt die Bilagenstruktur von TiOPc gerade zu der Neutralisierung der Dipolschicht, so dass ab einer Bedeckung von $\geq 2\text{ML}$ keine Potentialstufe mehr vorliegen sollte, wie es durch die Messungen der Austrittsarbeit von TiOPc bestätigt wird. Da das planare CuPc kein intrinsisches Dipolmoment aufweist, ist prinzipiell keine Dipolschicht zu erwarten. Dies führt dazu, dass die Bindungsenergien von Multilagen HOMO von TiOPc und CuPc sehr ähnlich sein sollten, sofern das lokale Potential in den Multilagenstrukturen ebenfalls ähnlich ist. Für CuPc/Ag(111) und TiOPc/Ag(111) ist dies offensichtlich der Fall.

Zusätzlich fällt auf, dass die Bindungsenergien des Multilagen HOMO und somit die Valenzbandstruktur mit der geometrischen Struktur korreliert, denn das Multilagen HOMO dominiert in beiden Fällen das Spektrum, sobald in den zugehörigen SPA-LEED Bilden die Multilagenüberstruktureflexe dominieren (TiOPc: $\geq 1.5\text{ML}$; CuPc: $\geq 2.5\text{ML}$). Demnach kann die beobachtete Verschiebung der HOMO Bindungsenergien zwischen Monolagen- und Multilagen HOMO also auch strukturbedingt sein und die unterschiedlichen lokalen Potentiale von Molekülen in unterschiedlichen Umgebungen widerspiegeln. Als Beispiel wäre da die Abhängigkeit von Anzahl oder Abstand von nächsten Nachbarn zu nennen, die ein Photoloch durch Polarisierung abschirmen können.

Der Effekt der Abschirmung durch das Metallsubstrat ist ein zusätzlicher Effekt, der berücksichtigt werden muss. Dieser führt für beide Moleküle zu einer Verschiebung des HOMO zu höheren Bindungsenergien mit zunehmendem Abstand zur Metalloberfläche und ist deutlich erkennbar im Vergleich von CuPc/Ag(111) und CuPc/HOPG in Abb. 5.16.

Zusammenfassend stellt sich die Bedeckungsabhängigkeit des HOMO von TiOPc und CuPc auf der Ag(111) Oberfläche als deutlich komplexer dar, als es für die HOPG Oberfläche der Fall ist. Die Verschiebungen der Bindungsenergien zwischen Monolagenstruktur und Multilage lassen sich nicht rein auf die Ausbildung und Neutralisierung einer Dipolschicht zurückführen, sondern sind zusätzlich maßgeblich beeinflusst durch den Ladungstransfer im Submonolagenbereich, das lokale Potential in Abhängigkeit der Multilagenstruktur und durch die Abschirmung des Photolochs durch das Metallsubstrat.

Abb. 5.17 zeigt die große Ähnlichkeit der Valenzbandstruktur von CuPc und TiOPc in einem größeren Spektralbereich zusammen mit DFT Rechnungen der Moleküle in der Gas-Phase (Gaussian03 [59]: DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ). Im DFT Spektrum wurde jedes Molekülorbital durch eine Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite von 500meV beschrieben. Die DFT Rechnungen reproduzieren abgesehen von den relativen HOMO Positionen sehr gut die Multilagenspektren. Es zeigt sich, dass die breiten Bänder (A-Band, B-Band) in den Spektren sich aus einer Vielzahl von Orbitalen zusammensetzen, z.B. setzt sich das A-Band zwischen $5\text{-}3\text{eV}$ aus bis zu 12 Molekülorbitalen zusammen. Dieses A-Band zeigt sich auch in den Monolagenspektren

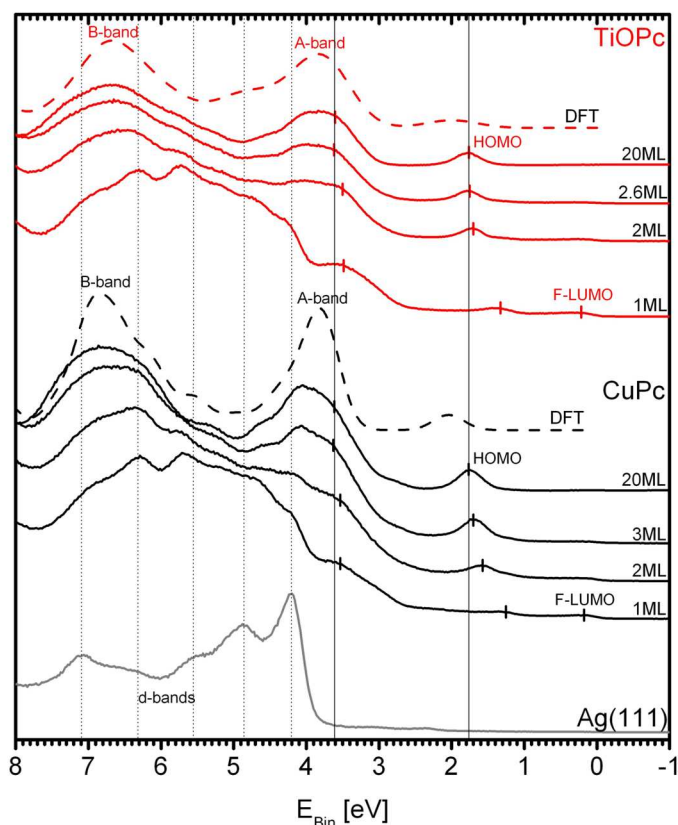


Abbildung 5.17: UPS Messungen (Emissionswinkel: 45°) der Valenzbandstrukturen von TiOPc und CuPc unterschiedlicher Bedeckungen. Die Gasphase DFT Rechnungen (Gaussian03 [59]: DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ) sind gestrichelt dargestellt und zeigen abgesehen von der relativen HOMO Position eine gute Übereinstimmung mit den Multilag UPS Spektren.

als breite Schulter zwischen 3-4eV und kann deutlich von den d-Bändern des Substrates getrennt werden. Es zeigt sich, dass die verwendete DFT Methode nicht nur die Schwingungsfrequenzen, sondern auch die Molekülorbitalstruktur gut reproduziert, welches für die folgende Diskussion des STM Kontrastes von entscheidender Bedeutung ist.

5.4 STM Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)

Die STM Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit von Frau Elsaesser an einem Omicron STM des IBN-3 am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war anhand des Tunnelkontrastes Aufschluss über die vertikale und azimuthale Molekülausrichtung im Submonolagenbereich und in der zweiten Lage zu erla-

gen. Da der Kontrast in der STM Messung auch die lokale Zustandsdichte des Moleküls nahe der Fermikante widerspiegelt, können aus den STM Daten auch Informationen über die Besetzung von an der TiO Gruppe lokalisierten Zuständen gewonnen werden. Dabei führt bei diesem experimentellen Aufbau eine positive Spitzenspannung zu einem Transport von Elektronen aus der Probe in die STM Spitze, so dass der Kontrast besetzte Zustände widerspiegelt. Eine negative Spitzenspannung führt entsprechend zu einem Kontrast, der die Zustandsdichte unbesetzter Orbitale darstellt. Die STM Messungen wurden im „constant-current Modus“ durchgeführt, so dass der Abstand Spitze-Probe z bei gegebener Spitzenspannung angepasst wird, so dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Diese Höhe z ist somit der gemessene Kontrast.

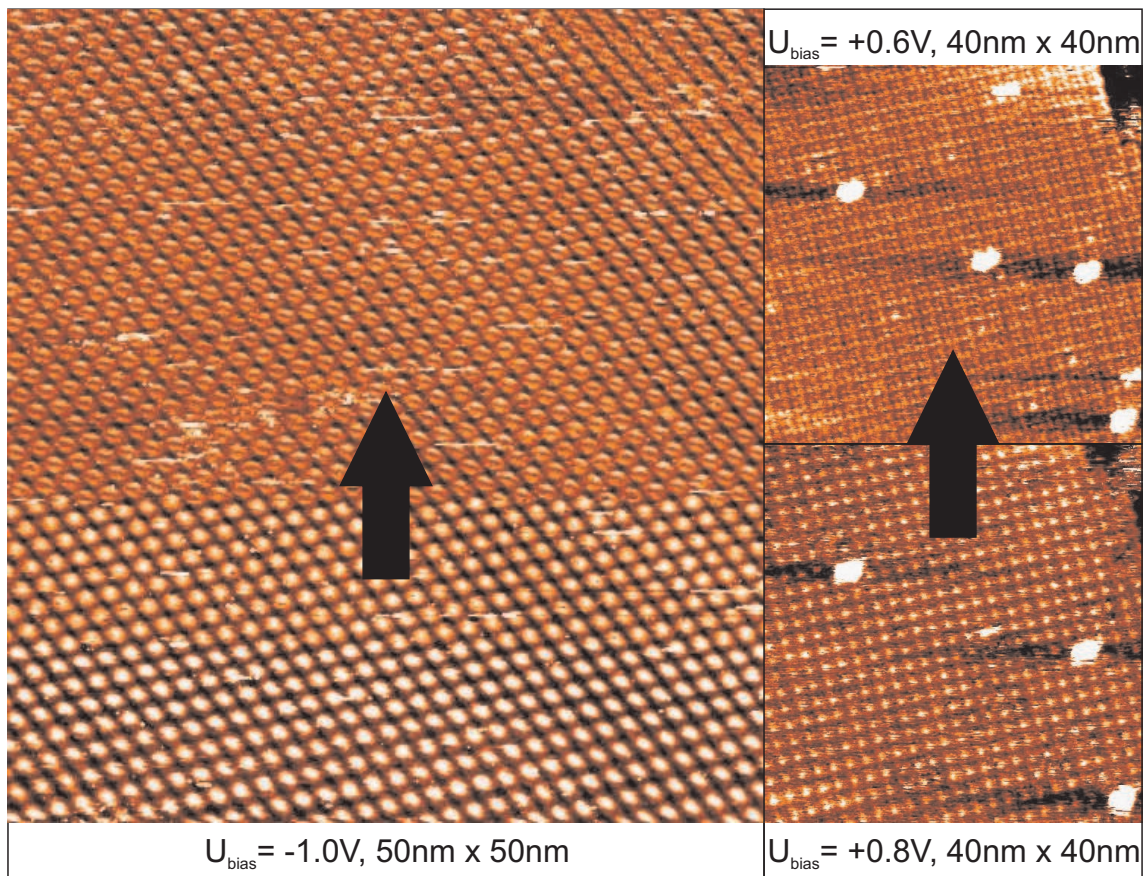


Abbildung 5.18: Sprunghafte Änderung des Kontrastes bei zu geringen Tunnelspannungen: (links) während einer Messung und (rechts) zwischen zwei Messungen.

Während der Messungen wurde festgestellt, dass es bei geringen Spitzenspannungen $-1.2\text{V} \leq U_{\text{bias}} \leq 1.2\text{V}$ zu einer plötzlich auftretenden Änderung des Tunnelkontrastes kommt. Abb. 5.18 zeigt diesen Effekt innerhalb einer Messung (links) und zwischen zwei Messungen (rechts). Der Pfeil gibt dabei die Richtung der Messung an. Da die korrekte Form des Tunnelkontrastes der essentielle Bestandteil der folgenden Diskussion ist,

muss dieser Effekt verstanden werden. Die Kontraständerung kann rückgängig gemacht werden, wenn die Spitzenspannung auf $+(9-10)V$ hochgelegt wird. Diese Prozedur entspricht auch der Reinigung der STM Spitze von Kontaminationen. Daher wurde diese Kontraständerung auf eine Kontamination der STM Spitze durch ein TiOPc Molekül zurückgeführt, welches während des Messens „aufgesammelt“ wurde. Das häufige Auftreten dieses Effektes besonders bei TiOPc und bei niedrigen Spannungen liegt wahrscheinlich daran, dass beim TiOPc im Vergleich zum CuPc oder SnPc verhältnismäßig viele Moleküle in der zweiten Lage vorliegen und dass der Abstand Spitze-Probe mit geringeren Spitzenspannungen sehr klein wird, so dass die STM Spitze in direkten Kontakt mit Molekülen der zweiten Lage kommen kann. Um diesen Effekt somit zu vermeiden wurden die folgenden Messungen bei hohen Spitzenspannungen durchgeführt, welche zu stabilen Kontrasten und konsistenten Messungen führte.

Die p.o.l.-Phasen

Abb. 5.19 zeigt STM Bilder einer p.o.l.-Phase von TiOPc/Ag(111) mit einer Bedeckung von 0.9-0.95ML. Anhand einer Vielzahl von Messungen an dieser Phase lassen sich die folgenden Beobachtungen zusammenfassen. Zum einen wurden im Allgemeinen sehr große Domänen mit einer geringen Defektdichte beobachtet. Zusätzlich sind bei tiefen Temperaturen in der zweiten Lage adsorbierte Moleküle häufiger meßbar, da diese bei Raumtemperatur durch Diffusion schlechter mit dem STM abgebildet werden können. Der molekulare Kontrast im STM zeigt unabhängig von der Spitzenspannung ein helles Zentrum (neg. Spitzenspannung Abb. 5.19, pos. Spitzenspannung Abb. 5.18). Dies deutet darauf hin, dass das helle Zentrum aufgrund der Topologie der Schicht sichtbar ist und ist im Einklang mit den bereits diskutierten HREELS, SPA-LEED und UPS Messungen, die eine TiO-oben Geometrie zeigten. Das zeugt dann von einer an der TiO-Gruppe lokalisierten teilbesetzten Zustandsdichte nahe der Fermikante.

Abb. 5.20 zeigt Linienprofile durch Moleküle in der p.o.l.-Struktur mit hellem Zentrum (blau) und durch Defektmoleküle mit gleichmäßigem Kontrast (rot). Die x-Achse wurde anhand der aus LEED Bildern bekannten Übergitterparameter reskaliert. Die Höhenmessung ist gut kalibriert, was die Messung des Bilagenabstandes in Abb. 5.25 zeigt. Die daraus resultierende laterale Größe der Moleküle liegt mit ca. 15.7\AA in guter Übereinstimmung mit DFT Rechnungen und vergleichbaren STM Messungen von CuPc und CoPc/Au(111) [107]. Es zeigt sich, dass das helle Zentrum einer Höhe von 0.7\AA relativ zum Molekülkörper entspricht. Dieser Wert ist signifikant kleiner als die relative Höhe des Zentrums des planaren CoPc/Au(111) von 1.8\AA [107], welches die Zustandsdichte des d_{z^2} Orbitals widerspiegelt (vgl. Abb. 5.20 (1) und (2)). Dieser Wert von 0.7\AA deutet somit darauf hin, dass das helle Zentrum einem anderen d-Orbital des Titanatoms entspricht. Weiterhin kann eine signifikante Beteiligung eines Sauerstofforbitals ausgeschlossen werden, da das Sauerstoffatom und somit auch seine Orbitale deutlich weiter vom Molekül entfernt lokalisiert sein sollten (ca. 2.4\AA).

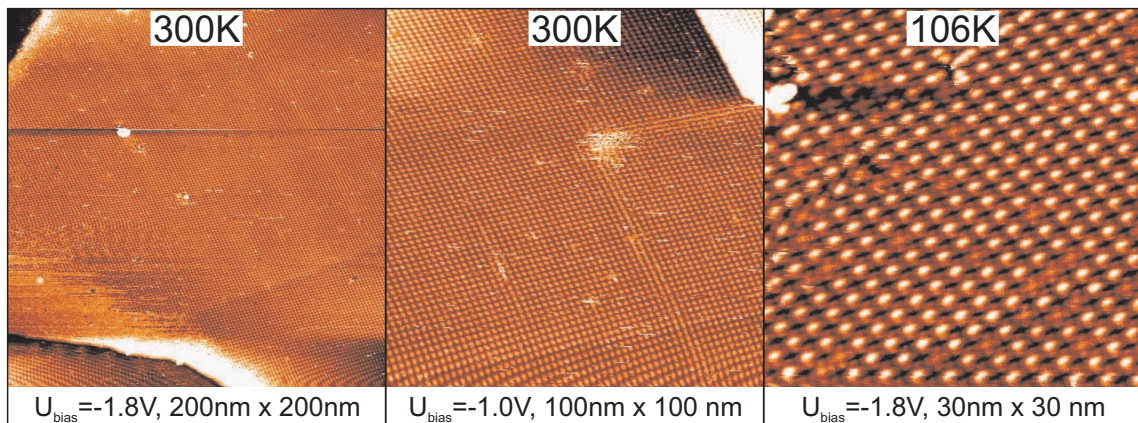


Abbildung 5.19: STM Bilder einer TiOPc p.o.l.-Phase mit einer Bedeckung von 0.9-0.95ML. Die Silberterrassen sind homogen mit sehr grossen Domänen bedeckt. Die Domänen sind arm an Defekten und die TiOPc Moleküle weisen vornehmlich ein helles Zentrum auf. Dies ist unabhängig von der Polarität der Spitzenspannung (positive Spitzenspannung siehe Abb. 5.18).

Der Vergleich mit STM Messungen einer p.o.l.-Struktur von TiOPc/Au(111) von Mannsfeld et al. (siehe Ref. [76] Abb.4) zeigt dort bei der Mehrheit der Moleküle ein dunkles Zentrum bei positiver Spitzenspannung. Das bei einigen Molekülen auftretende helle Zentrum wurde dort durch eine Modifikation der molekularen Zustandsdichte durch die Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche erklärt. Es ist in diesem Zusammenhang jedoch nicht klar, ob bei den Messungen von Mannsfeld et al. auch der o.g. Effekt der kontaminierten STM Spitze vorliegt, da sich dort in Abb. 5 der Kontrast innerhalb der Messung teilweise stark ändert.

Um den STM Kontrast zu verstehen, wurde die Zustandsdichte von Molekülorbitalen von TiOPc in der Gasphase mittels DFT berechnet. Dafür wurde die gleiche Methode (Gaussian03 [59], DFT, B3LYP) und der gleiche Basissatz (LANL2DZ) verwendet, deren Berechnungen auch schon gute Vorhersagen der Molekülschwingungen und der Valenzbandstruktur in Übereinstimmung mit den experimentellen HREELS und UPS Daten gezeigt haben. Aus Abb. 5.21 zeigt sich, dass das HOMO des TiOPc die gleiche Form hat wie das HOMO des CuPc und vollständig an Kohlenstoffatomen lokalisiert ist. Das LUMO vom TiOPc ist zweifach entartet und ist nahezu äquivalent zum LUMO des CuPc am Tetraazaporphyrin Ring und somit stark an den Stickstoffatomen lokalisiert. Die ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung aus den HREELS Messungen, nach denen der Ladungstransfer von Substrat in das F-LUMO für CuPc und TiOPc prinzipiell äquivalent ist. Zusätzlich zeigt das LUMO hingegen eine Beimischung der p_x und p_y Orbitale des Sauerstoffatom. Diese Beimischung kann im Grunde zu dem hellen Tunnelkontrast im Zentrum führen, steht aber im Widerspruch zu der beobachteten relativen Höhe dieses Kontrastes von nur 0.7\AA . Das LUMO+1 ist aus dem d_{xy} Orbital des Titans aufgebaut. Eine Teilbesetzung dieses Zustandes könnte zu dem

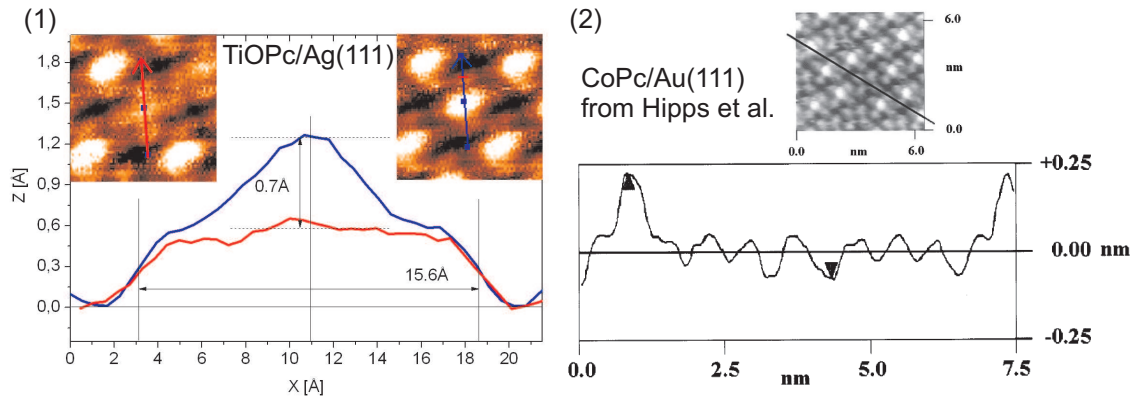


Abbildung 5.20: (1) STM Linienprofile ($U_{bias} = -1.8V$) durch TiOPc Moleküle mit hellem Zentrum und mit gleichmäßigem Kontrast in einer p.o.l.-Struktur. Das helle Zentrum entspricht einem Höhenunterschied zum Molekülkörper von nur 0.7\AA . (2) zeigt eine vergleichbare Messung von CoPc+CuPc/Au(111) von Hipps et al. [107], wo das helle Zentrum auf die Besetzung des d_{z^2} -Orbitals des Kobalts zurückgeführt wurde.

beobachteten Kontrast mit der verhältnismäßig geringen Höhe führen. Jedoch erscheint eine Teilbesetzung des LUMO *und* LUMO+1 unwahrscheinlich. Die Orbitale LUMO+2 - LUMO+5 liegen energetisch dicht beieinander, daher wird in Abb. 5.21 die kombinierte Zustandsdichte gezeigt, die Anteile der $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz} Zustände des Titans und Anteile der p_x , p_y und p_z Zustände des Sauerstoffs aufweist. Diese Zustände liegen 1.5eV überhalb des LUMO und sollten somit nur geringfügig zum Tunnelkontrast beitragen. Alle Energien sind hier jedoch in Gasphase berechnet. Durch die Chemisorption kann sich die Lage der Orbitale zusätzlich verschieben.

Es zeigt sich also, dass es ein d-Orbital des Titans in Form des LUMO+1 nahe der Fermikante existiert, dies jedoch unbesetzt ist und somit nur bei negativen Spitzenspannungen zu dem beobachteten Tunnelkontrast beitragen sollte. Da die d-Orbitale jedoch stark lokalisiert sind, hängt deren energetische Lage stark von der relativen Lage der Koordinationspartner des Titanatoms ab. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde die relative energetische Lage der berechneten Molekülorbitale in Abhängigkeit des vertikalen Bindungsabstandes zwischen Titan und Stickstoff d_{N-Ti} berechnet (Gasphase Geometrie: $d_{N-Ti} = 0.56\text{\AA}$). Die restliche Molekülgeometrie und Bindungsabstände wurden dabei in der Gasphase Geometrie beibehalten. DFT Rechnungen geben nur relative Energien der Orbitale wider. Aus diesem Grund wurde für die Energieskala die HOMO Energie analog der UPS Messungen auf 1.23eV gesetzt. Die Beimischung von d-Zuständen in den Molekülorbitale wurde entsprechend indiziert. In den Ergebnissen dieser Rechnungen in Abb. 5.21 zeigt sich, dass die Energie der Molekülorbitale, die reinen aromatischen Charakters sind (π) von d_{N-Ti} unabhängig ist. Die unbesetzten d-Orbitale des Titans verschieben hingegen mit zunehmenden Abstand d_{N-Ti} zu kleineren Energien, so dass es bei $d_{N-Ti} = 1\text{\AA}$ sogar zu einem energetischen Überlapp

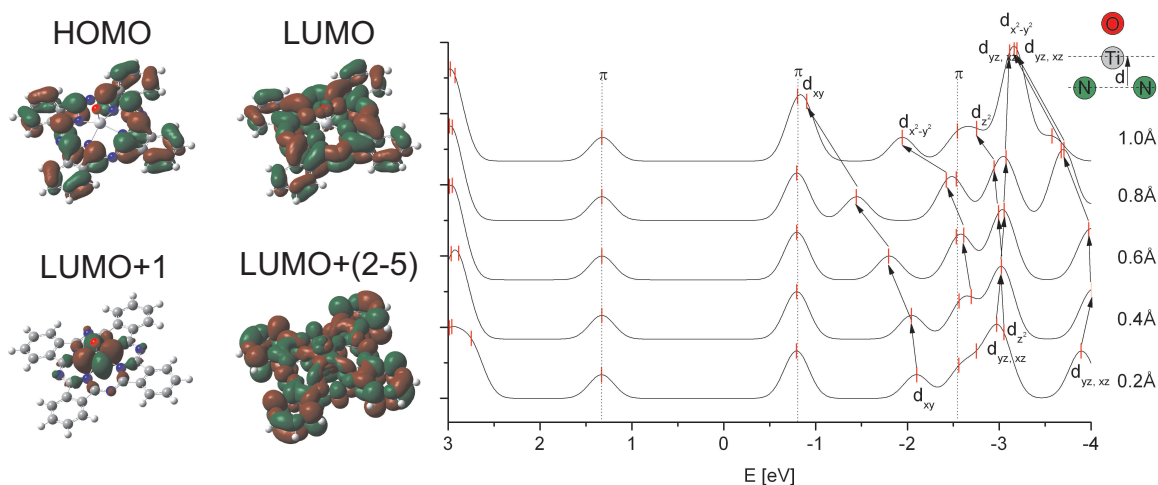


Abbildung 5.21: (links) Zustandsdichte von Molekülorbitalen aus DFT Rechnungen (Gaussian03 [59], DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ) und (rechts) deren relative energetische Lage in Abhängigkeit der vertikalen Bindungsabstandes zwischen Titan und Stickstoff d_{N-Ti} .

des LUMO und LUMO+1 kommt. Dieser Effekt lässt sich darauf zurückführen, dass diese Zustände antibindend und somit energetisch ungünstiger sind, je weiter sie in den Tetraazoporphyrin Ring gedrängt werden. Jedoch sollten diese Rechnungen nur als ein qualitatives Bild verstanden werden, da die quantitative Korrelation zwischen d_{N-Ti} und E_{LUMO+1} in den DFT Rechnungen je nach verwendetem Basissatz oder Methode variieren kann.

Dem zu Folge ist eine gleichzeitige Teilbesetzung des LUMO und LUMO+1 also möglich, wenn eine adsorptionsbedingte Schwächung der Titan-Stickstoff Bindung vorliegt, die zu einer starken energetischen Verschiebung des LUMO+1 zu niedrigeren Energien führt. Diese Teilbesetzung in Form dieses F-LUMO/F-LUMO+1 könnte den beobachteten Tunnelkontrast erklären. Ein Hinweis auf diese schwächere Titan-Stickstoff Bindung wurde bereits durch die Frequenzverschiebung der Ti-N out-of-plane Schwingung in Kap. 5.2 gefunden und könnte durch NIXSW Messungen bestätigt werden.

Die c_2 -Phase

Abb. 5.22 zeigt zwei angrenzende Domänen einer p.o.l.-Struktur und einer c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111) bei 105K. Während in der p.o.l.-Struktur alle Moleküle ein helles Zentrum aufweisen, ist der Kontrast der zwei Moleküle pro Einheitszelle der c_2 -Phase deutlich unterschiedlich zueinander, einmal hell im Zentrum und einmal gleichmäßig hell über das ganze Molekül. Ein geometrischer Ursprung dieses Kontrastes im Sinne einer partiellen TiO-unten Geometrie analog zum System SnPc/Ag(111) [31, 108],

in der der Sauerstoff zwischen Molekül und Substrat liegt, konnte anhand der unveränderten Frequenz der Ti-O Streckschwingung in dieser Phase in den HREELS Messungen ausgeschlossen werden. Es erscheint hier vielmehr als eine Ti-oben und eine Ti-planar Konfiguration. Beide Moleküle in der Einheitszelle zeigen ähnlich der Moleküle in der p.o.l.-Struktur eine azimuthale Ausrichtung der Molekülflügel entlang der Einheitsvektoren des c_2 -Gitters. Da diese entlang der $[-110]$ und $[-1-12]$ Richtung des Substratgitters liegen, zeigt sich hier sehr gut, dass diese azimuthale Ausrichtung der Moleküls an dem Substrat offenbar die bevorzugte Adsorptionsgeometrie ist.

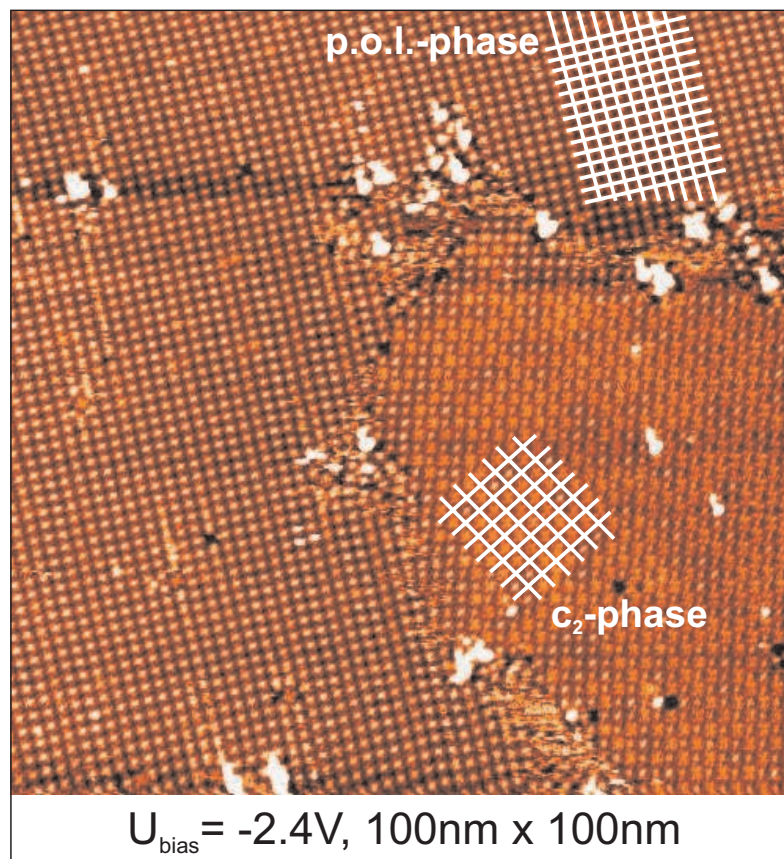


Abbildung 5.22: STM Bilder einer p.o.l.-Phase und einer c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111) mit einer Bedeckung von 0.8-0.9ML bei 105K. Die unterschiedlichen Übergitter sind angedeutet und stimmen qualitativ mit SPA-LEED Daten überein. In der c_2 -Phase zeigt sich ein unterschiedlicher Kontrast der zwei Moleküle pro Einheitszelle.

Der Ursprung dieser strukturbedingten STM Kontraste könnte ähnlich zur o.g. Diskussion des F-LUMO/F-LUMO+1 eine Modifikation der molekularen Zustandsdichte durch das unterliegende Substrat, d.h. in diesem Fall durch den Adsorptionsplatz sein. In der kommensurablen c_2 -Phase nehmen die zwei Moleküle in der Einheitszelle möglicherweise zwei prinzipiell unterschiedliche Adsorptionsplätze ein.

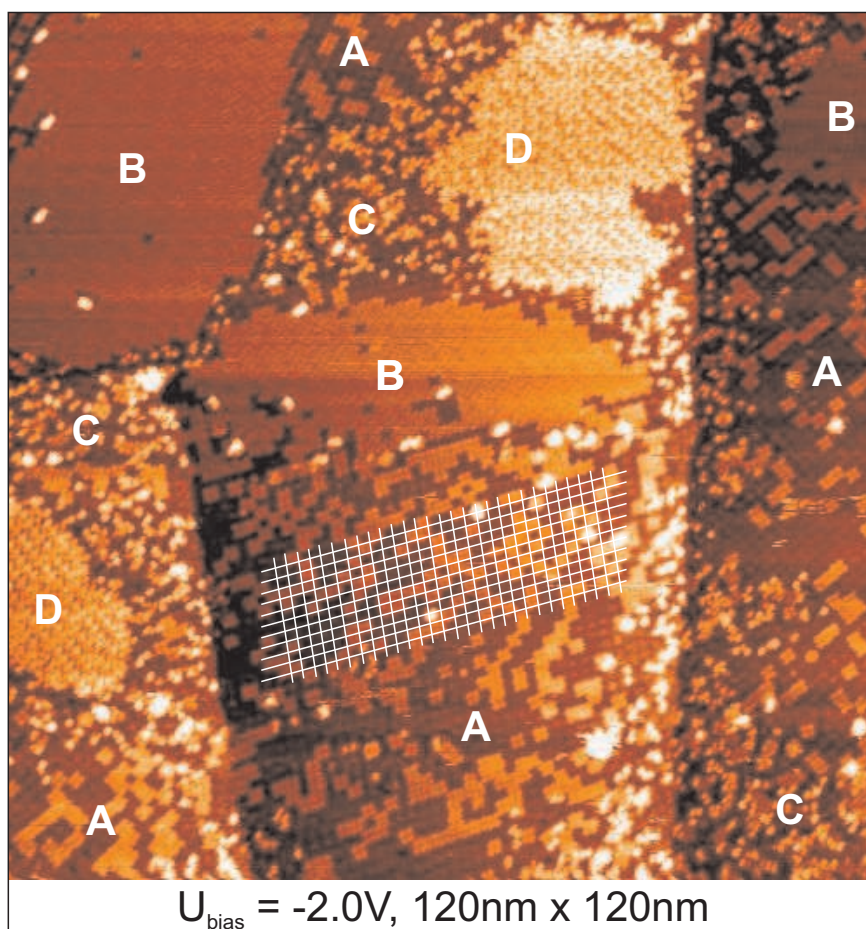


Abbildung 5.23: STM Bild einer TiOPc Multilagenstruktur mit einer Bedeckung von 1.5-2.0ML. Der helle Kontrast entspricht Molekülen in der zweiten Lage, der dunkle Kontrast Molekülen in der ersten Lage. Die Bereiche A sind eine unvollständige Bilagenstruktur und B sind eine geschlossene Bilagenstruktur. Die Inseln bei D treten in Bereichen ungeordneter Moleküle C in der ersten Lage auf.

So ist es denkbar, dass in der c_2 -Phase beide Moleküle der Einheitszelle eine TiO-oben Geometrie aufweisen, jedoch durch die unterschiedlichen Adsorptionsplätze unterschiedliche Bindungsabstände d_{Ti-N} aufweisen, so dass die energetische Lage und somit eine Teilbesetzung von LUMO und LUMO+1 prinzipiell unterschiedlich ist. Bei einer ähnlichen Besetzung dieser Zustände für Moleküle auf den beiden Adsorptionsplätzen, würde dies direkt zu der geometrischen Schlussfolgerung führen, nach dem ein Molekül eine TiO-oben Geometrie aufweist und das andere Molekül in dem Sinne planar ist, als dass das Titanatom in der Molekülebene liegt. Diese Vermutung wird darin unterstützt, dass dieser Kontrast der c_2 -Phase ebenfalls unabhängig von der Spitzenspannung ist und somit seinen Ursprung in teilbesetzten Zuständen an der Fermikante hat. Eine (anteilige) Dissoziation der Ti-O Bindung beim Übergang in die c_2 -Phase konnte durch die

HREELS Messungen in Kap. 5.2 ausgeschlossen werden.

Das Bilagenwachstum

Abb. 5.23 ist ein STM Bild von TiOPc/Ag(111) mit einer Bedeckung von 1.5-2.0ML. Moleküle in der zweiten Lage sind durch den hellen Kontrast erkennbar, während die Moleküle in der ersten Lage nur noch teilweise im dunkleren Kontrast zu sehen sind. Dieses STM Bild zeigt zum einen das Bilagenwachstum von TiOPc/Ag(111) und zum anderen den Einfluss der Morphologie der ersten Lage auf das Multilagenwachstum.

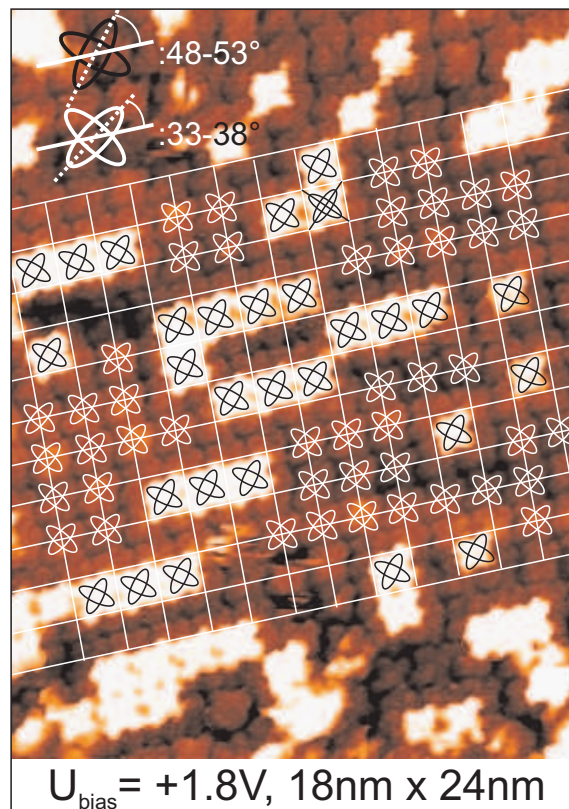


Abbildung 5.24: STM Bild einer unvollständigen Bilagenstruktur. Das Bild wurde entsprechend der aus den SPA-LEED Messungen bestimmten Gitterparameter korrigiert. Es zeigt sich, dass die Moleküle der ersten Lage (weiß) eine andere azimuthale Orientierung aufweisen als die Moleküle der zweiten Lage (schwarz)

In den mit A bezeichneten Bereichen sind die langreichweitig geordneten Moleküle der unterliegenden ersten Lage noch gut erkennbar. Es ist teilweise sogar noch der helle Kontrast im Zentrum gut beobachtbar. Die Moleküle in der zweiten Lage ordnen sich

in diesen Bereichen vereinzelt, jedoch in einem deutlich erkennbaren Gitter (weiß eingezeichnet) an. Der Ursprung dieses Gitters liegt somit nicht in einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Molekülen der zweiten Lage, sondern in der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Molekülen der zweiten und ersten Lage. Der Kontrast der Moleküle der zweiten Lage mit zwei deutlich erkennbaren Knotenebenen impliziert eine TiO-unten Geometrie, vermutlich verursacht durch die starke Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Lagen. Somit kann die hohe Ordnung und Domänengröße der Submonolagenstrukturen effizient auf die zweite Lage übertragen werden, so dass hochgeordnete geschlossene Bilagen (B) entstehen können. Der gegenteilige Fall liegt in den Bereichen C vor, wo die Moleküle der ersten Lage vornehmlich ungeordnet vorliegen. Dies führt zu Multilagenstrukturen D, die sich in Form und Kontrast grundsätzlich von den Bilagenomänen unterscheiden.

Abb. 5.24 zeigt eine unvollständige Bilagenstruktur mit höherer Auflösung. Das Bild wurde derart entzerrt, dass das eingezeichnete Übergitter der aus den SPA-LEED Messung bestimmten Einheitszellengröße der Multilagenstruktur entspricht. Anhand der gut erkennbaren Molekülgeometrie kann die azimuthale Ausrichtung der Moleküle relativ zum Übergittereinheitsvektor (der ebenfalls die Hochsymmetrierichtung des Substrates beschreibt) bestimmt werden. Die Moleküle der ersten Lage zeigen einen Azimuth zwischen $33-38^\circ$ und sind somit mit ihren „Flügeln“ vornehmlich entlang der Hochsymmetrierichtung des Substrates ausgerichtet. Dies spiegelt die dominierende Wechselwirkung mit dem Substrat wider. Die Moleküle der zweiten Lage zeigen einen Azimuth zwischen 48 und 53° und sind mit ihren Molekülflügeln nahezu diagonal zur Überstruktureinheitszelle ausgerichtet. Diese Anordnung resultiert aus der dominierenden Wechselwirkung der Ti-oben/Ti-mit Bilage, in der eine negative Partialladung des Sauerstoffatoms in der einen Lage von den positiven Partialladungen der Wasserstoffatome der vier gegenüberliegenden Moleküle der anderen Lage umgeben ist.

Um den Lagenabstand der Bilage zu bestimmen, wurden Linienprofile durch Moleküle in diesen unvollständigen Bilagenstrukturen ausgewertet. Es zeigt sich exemplarisch in Abb. 5.25 ein Höhenunterschied der STM Kontraste von ca. 3.0\AA . Diese realistische Größenordnung zeigt zum einen, dass die Moleküle tatsächlich in der zweiten Lage liegen und dass die STM Messung der z-Höhen gut kalibriert ist.

Zusammenfassend bestätigen die STM Messungen die aus den vorangegangenen Messungen gefolgerten Erkenntnisse. Aus der berechneten Zustandsdichte des LUMO und LUMO+1 kann der STM Kontrast direkt mit der vertikalen Orientierung der TiOPc Moleküle korreliert werden. Demnach zeigt sich in der p.o.l.-Struktur eine Ti-oben Geometrie, so dass es zu der Dipolschicht der Monolagenstruktur kommt. Moleküle in der c_2 -Phase zeigen zwei unterschiedliche Kontraste, welche analog geometrisch als Ti-oben und Ti-planar Geometrie gedeutet werden können.

Die Moleküle der zweiten Lage wachsen zunächst ungeordnet und dann bei höherer Bedeckung in größeren Inseln mit einer TiO-unten Geometrie auf. Die starke Dipol-Dipol

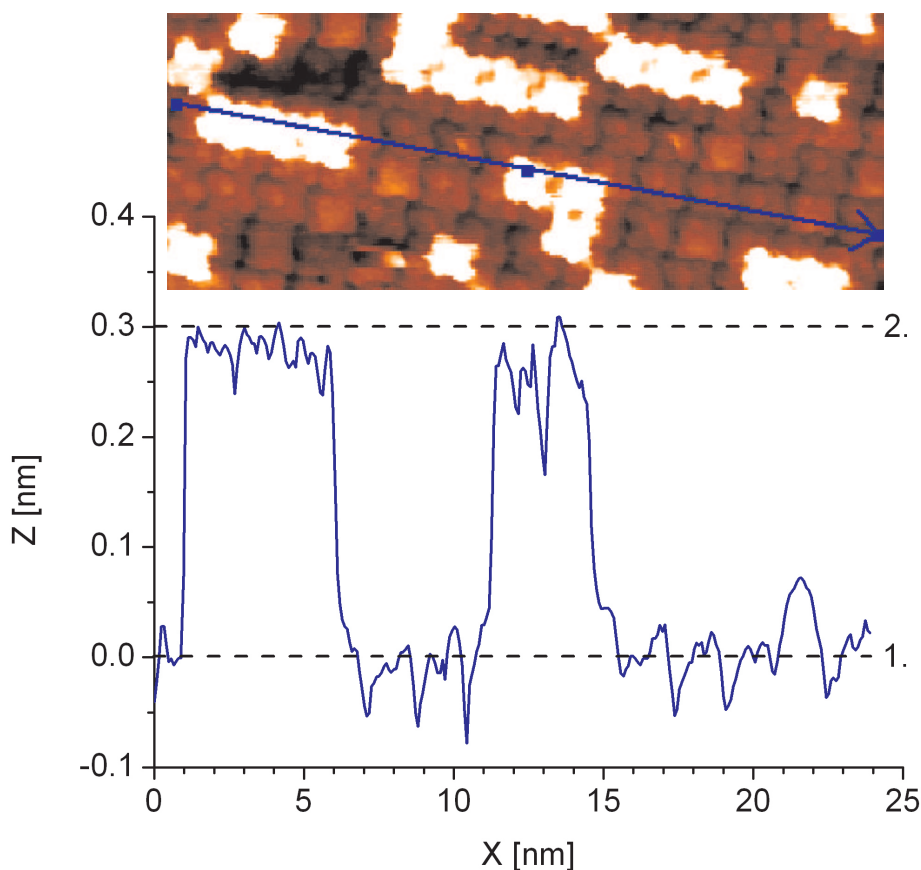


Abbildung 5.25: STM Linienprofil durch TiOPc Moleküle der zweiten und ersten Lage. Der Höhenunterschied beträgt demnach ca. 3.0\AA .

Wechselwirkung zwischen erster und zweiter Lage führt dazu, dass die wachstumsbedingten grossen Domänen der ersten Lage sehr effizient auf die zweite Lage übertragen werden kann.

5.5 NIXSW Untersuchungen von TiOPc/Ag(111)

Im folgenden Abschnitt werden die NIXSW Messungen an unterschiedlichen Phasen von TiOPc/Ag(111) beschrieben. Ziel dieser Untersuchungen ist die exakte Bestimmung der vertikalen Molekülgeometrie in Form der relativen Bindungsabstände d_{N-Ti} und d_{Ti-O} . Aus den HREELS Untersuchungen ging bereits indirekt hervor, dass durch die Adsorption die N-Ti Bindung geschwächt und die Ti-O Bindung gestärkt werden sollte. Der Vergleich der NIXSW Daten mit der Gasphasengeometrie kann in diesem Fall den direkten Nachweis erbringen. Weiterhin stellen diese Größen einen wichtigen Hinweis für die in Kap. 5.4 diskutierte energetische Verschiebung und mögliche Teilbesetzung des LUMO+1 dar. Speziell ist dies von Interesse für die Moleküle in der c_2 -

Phase, die im STM unterschiedliche Kontraste aufweisen und in der für die Hälfte der Moleküle das Titanatom in der Molekülebene zu liegen scheint. Ausserdem liefern die NIXSW Ergebnisse die absoluten Bindungsabstände des Moleküls zur Ag(111) Oberfläche und beschreiben somit die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung. Eine Abweichung von der nicht-planaren Molekülgeometrie liefert Hinweise auf die Stärke und Art der Wechselwirkung mit dem Substrat. Desweiteren sollen aus den Daten einer NIXSW Messung einer Bilagenstruktur die Adsorptionshöhen der Moleküle der zweiten Lage rekonstruiert werden.

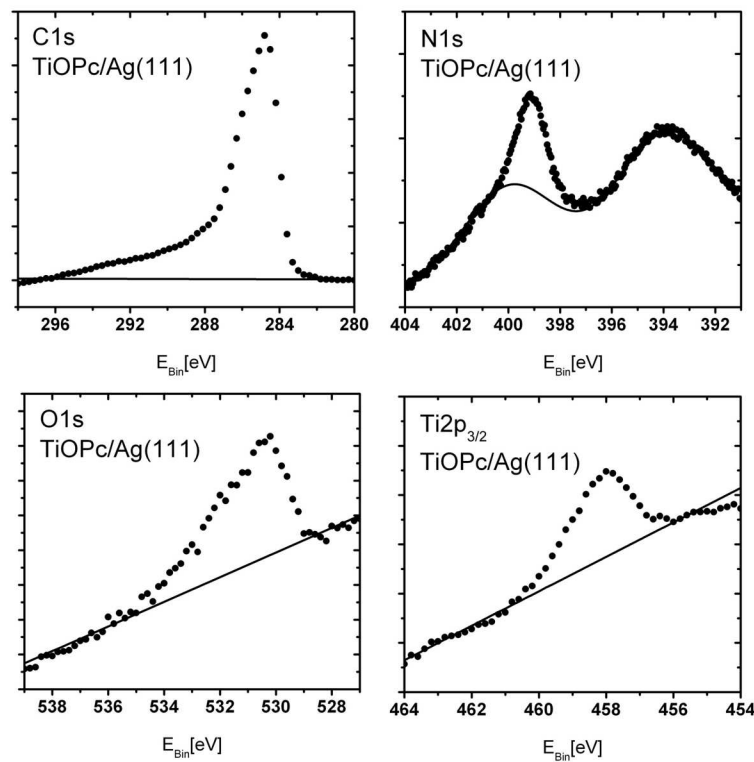


Abbildung 5.26: Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, N1s, O1s und Ti2p_{3/2}.

In den NIXSW Experimenten wurden sechs Präparationen untersucht. Eine p.o.l.-Struktur mit einer Bedeckung von ca. 0.95ML bei 300K und 183K, eine p.o.l.-Struktur mit 0.90ML bei 133K, eine c₂-Struktur mit einer Bedeckung von 0.74ML bei 133K und die zugehörige g-Phase bei 300K und eine Bilagenstruktur bei 126K und einer Bedeckung von 2.0ML. Die Präparationen und die Bedeckungen wurde anhand der integralen Fläche des C1s Spektrums bestimmt und anhand des zugehörigen LEED Bildes identifiziert. Während der Experimente konnte festgestellt werden, dass deutliche Strahlenschäden bereits nach 10 Minuten Messzeit auftraten, die sich in einem verschwindenden LEED Bild und zusätzlichen Peaks im XPS Signal äusserten. Daher wurde die Messzeit pro XSW Zyklus auf 6-8 Minuten beschränkt. Dies hat ein äusserst schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis, speziell für das Ti2p und O1s Signal, zur Folge,

so dass viele Einzelmessungen aufsummiert werden mussten, um eine Auswertung möglich zu machen. Die Adsorptionshöhen und deren Fehler wurden auch in diesem Fall aus dem Mittelwert und der Standardabweichung der teilsummierten Einzelmessungen bestimmt. Falls die Standardabweichung trotz Teilsummation aufgrund der schlechten Statistik dennoch zu hoch war, wurde eine Obergrenze des Fehlers von $\Delta F^H=0.1$ und $\Delta d^H=0.05\text{\AA}$ analog des statistischen Fehlers der Messung von CuPc/Ag(111) festgelegt. Zur Kontrolle wurde zusätzlich noch das XSW Signal der Summe aller Meßpunkte ausgewertet, welches im Rahmen der Standardabweichung immer sehr gut mit dem Mittelwert der Einzelmessungen übereinstimmt.

Für die XSW Messungen der unterschiedlichen atomaren Spezies wurden die C1s, N1s, O1s und Ti2p_{3/2} Spektren verwendet, die exemplarisch mit dem abgezogenen Untergrund in Abb. 5.26 dargestellt sind. Für die C1s, O1s und Ti2p_{3/2} Spektren konnte ein linearer Untergrund verwendet werden, für das N1s Spektrum wurde erneut der Untergrund der Ag3d Satellitenanregungen (siehe Anhang B) verwendet.

NIXSW Untersuchungen an p.o.l.-Strukturen von TiOPc/Ag(111)

Abb. 5.27 zeigt die NIXSW Ergebnisse einer p.o.l.-Struktur mit einer Bedeckung von ca. 0.95ML bei 300K und 183K. Dabei sind im oberen Teil die XSW Kurven der Summe aller Einzelmessungen und den zugehörigen Fit abgebildet. Der untere Teil ist jeweils ein Argand Diagramm mit den Fitergebnissen von XSW Kurven, denen je 3-5 summierte Einzelmessungen zu Grunde liegen (leere Symbole), sowie deren arithmetischer Mittelwert (volle Symbole).

Durch eine direkte Präparation in mehreren Aufdampfschritten (und anschliessendem Tempern bei 553K) kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil von Molekülen in der zweiten Lage sehr gering ist. Die gute Qualität der Präparation zeigt sich auch in den hohen kohärenten Fraktionen zwischen 0.4 und 0.6, die vergleichbar mit der p.o.l.-Struktur von CuPc/Ag(111) sind (siehe Kap. 3.1.2). Bei der Diskussion von kohärenten Fraktionen muss in diesem Fall jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, dass es sich um ein nicht-planares Molekül handelt und die Fraktionen somit intrinsisch niedriger sein sollten.

Da aus den vorherigen HREELS und STM Messungen für die p.o.l.-Strukturen eine TiO-oben Geometrie gefolgert wurde, lassen sich aus den kohärenten Positionen eindeutig die Adsorptionshöhen bestimmen, die in Abb. 5.29 dargestellt sind und aus denen man mehrere Erkenntnisse folgern kann.

Zum einen zeigt sich, dass die Adsorptionshöhe der Stickstoffatome kleiner bzw gleich der Adsorptionshöhe der Kohlenstoffatome ist und kleiner als die Summe der zugehörigen van-der-Waals Radien ist. Daher ist analog zum System CuPc/Ag(111) der chemisorptive Charakter der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung erkennbar, an der die Stickstoffatome bzw der Tetraazaporphyrin Ring einen maßgeblichen Anteil haben. Dies führt zu einer planaren Adsorptionsgeometrie des Molekülkörpers.

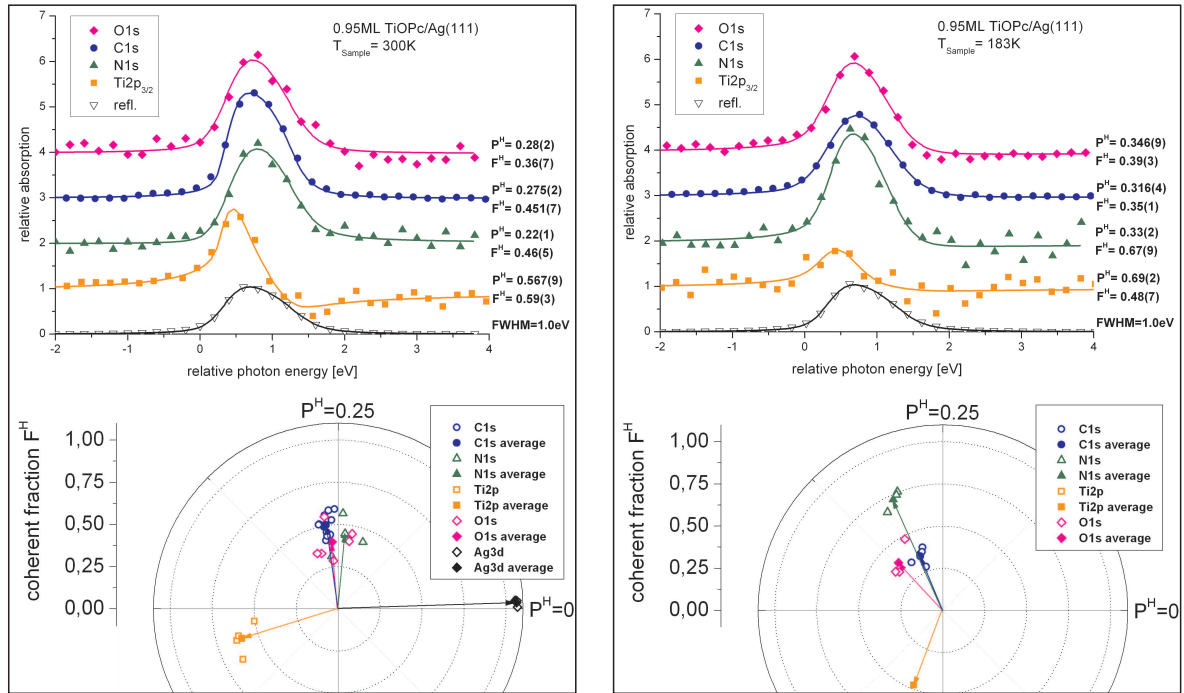


Abbildung 5.27: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.95ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

Zum anderen zeigen die Adsorptionshöhen von Titan und Sauerstoff deutlich die TiO-oben Geometrie. Die relativen Bindungsabstände innerhalb des Moleküls berechnen sich aus der Differenz der Adsorptionshöhen zu $d_{N-Ti}=0.74\text{\AA}$ und $d_{Ti-O}=1.69\text{\AA}$ bei 300K und $d_{N-Ti}=0.88\text{\AA}$ und $d_{Ti-O}=1.6\text{\AA}$ bei 183K. Der Vergleich mit den Werten von $d_{N-Ti,DFT}=0.61\text{\AA}$ und $d_{Ti-O,DFT}=1.64\text{\AA}$ der DFT-Rechnung des Moleküls in der Gasphase zeigt gute Übereinstimmung in der Größenordnung, jedoch auch eine deutlich größere Titan-Stickstoff-Bindung im Experiment. Die vergrößerte Titan-Stickstoffbindung ist sowohl mit der adsorptionsbedingten Rotverschiebung der N-Ti Schwingung aus den HREELS Experimenten als auch mit der vermuteten Energieabsenkung der unbesetzten d-Orbitale des Titans konsistent. Folglich kann auf Grund der Energieabsenkung das d_{xy} -artige LUMO+1 durch die Wechselwirkung mit dem Substrat teilbesetzt werden, was dann zu dem beobachteten Tunnelkontrast führt.

Weiterhin ist auffallend, dass beim Übergang von 300K zu 183K alle Adsorptionshöhen signifikant zunehmen. Ein solcher Effekt konnte in dem vergleichbaren System CuPc/Ag(111) nicht beobachtet werden. Es handelt sich vermutlich um ein Artefakt der Messung, da diese Beobachtung in einer vergleichbaren Präparation einer p.o.l.-Struktur mit einer Bedeckung von ca. 0.9ML bei 133K nicht gemacht werden konnte. Die Fitergebnisse dieser Messung werden in Abb. 5.28 und in Abb. 5.29 gezeigt und lassen eine deutlich geringere Abweichung von den Ergebnissen der 0.95ML p.o.l.-Struktur bei 300K erkennen. Hier liegt die Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen,

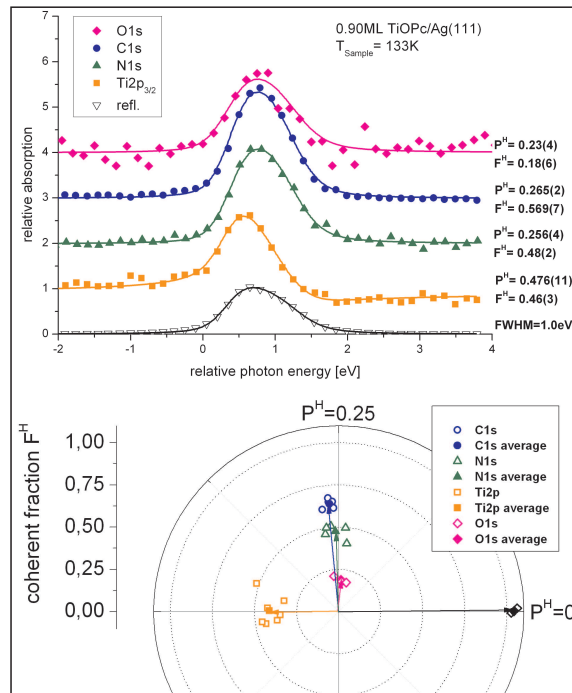


Abbildung 5.28: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.90ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.

so dass davon ausgegangen werden kann, dass im Grunde kein signifikanter Unterschied in den Adsorptionshöhen zwischen 300K und 133K in den p.o.l.-Strukturen vorliegt.

Als Ursache dieses Artefaktes kann die Superposition mit dem XSW Signal von Molekülen in der zweiten Lage ausgeschlossen werden, da dieser Effekt auch bei Raumtemperatur auftreten würde und eine Verschiebung der kohärenten Positionen und Fraktionen in Richtung der Bilagenstruktur zur Folge haben sollte. Diese zeichnet sich jedoch durch eine annähernd gleiche kohärente Position von ca. $P^H=0.45$ für *alle* Spezies aus (siehe Abb. 5.34). Weiterhin lässt sich ein maßgeblicher Einfluss von koadsorbiertem Wasser in der Struktur als Ursache ausschließen, da das O1s Signal eine unveränderte kohärente Fraktion aufweist.

NIXSW Untersuchungen an g-Phase und c₂-Phase von TiOPc/Ag(111)

Abb. 5.30 zeigt die Fitergebnisse der NIXSW Messungen einer g-Phase mit einer Bedeckung von ca. 0.74ML bei 300K und der gleichen Präparation nach dem Phasenübergang zur c₂-Phase bei 133K.

Es zeigt sich hier im Vergleich der beiden Temperaturen nur ein sehr geringer Unterschied in den kohärenten Positionen und Fraktionen, der in der Größenordnung des

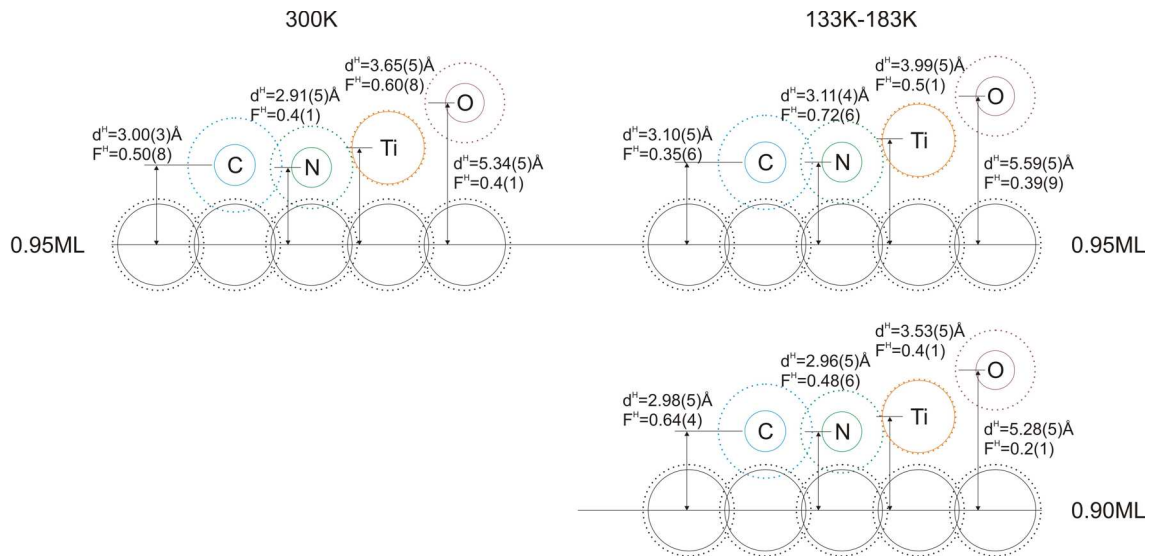


Abbildung 5.29: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der p.o.l.-Strukturen von TiOPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

Fehlers liegt. Der Vergleich zu der gemessenen Positionen und Fraktionen des Titans und Sauerstoffs von denen der p.o.l.-Struktur ist hingegen fundamental, vor allem was die viel größere kohärente Position des Sauerstoffs und die viel kleinere kohärente Fraktion von Sauerstoff und Titan betrifft. Die direkte Interpretation dieser kohärenten Positionen in Adsorptionshöhen wird in Abb. 5.31 gezeigt. Der Bindungsabstand zwischen Titan- und Sauerstoffatom wäre mit 2.59\AA und 2.71\AA unphysikalisch hoch und widerspricht der gemessenen TiO-Streckschwingung in den HREEL Spektren, die keine Frequenzverschiebung bei Übergang zu den p.o.l.-Strukturen zeigt.

Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, dass die gemessenen kohärenten Fraktionen und Positionen als Superposition zweier unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien zu verstehen sind, äquivalent zum System SnPc/Ag(111) [19, 31]. Diese Vermutung wird auch in diesem Fall durch die unterschiedlichen Tunnelkontraste der beiden Moleküle in der Einheitszelle der c_2 -Struktur unterstützt (siehe Abb. 5.22). Dort zeigt das eine Molekül ein helles Zentrum analog zu Molekülen in der p.o.l.-Struktur. Das andere Molekül weist einen gleichmäßigen Kontrast auf und erscheint planar. Ein weiteres Indiz sind im Vergleich zu der p.o.l.-Struktur die geringeren kohärenten Fraktionen des Titans und des Sauerstoffs bei gleichbleibend hohen Fraktionen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Diese Argumente lassen darauf schliessen, dass für die c_2 -Phase die Moleküle in zwei unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien vorliegen, deren Superposition zu den gemessenen kohärenten Positionen und Fraktionen führt. Da sich kein signifikanter Unterschied in den NIXSW Daten beim Phasenübergang zur g-Phase feststellen lässt, liegen folglich auch in der ungeordneten g-Phase die beiden Adsorptionsgeome-

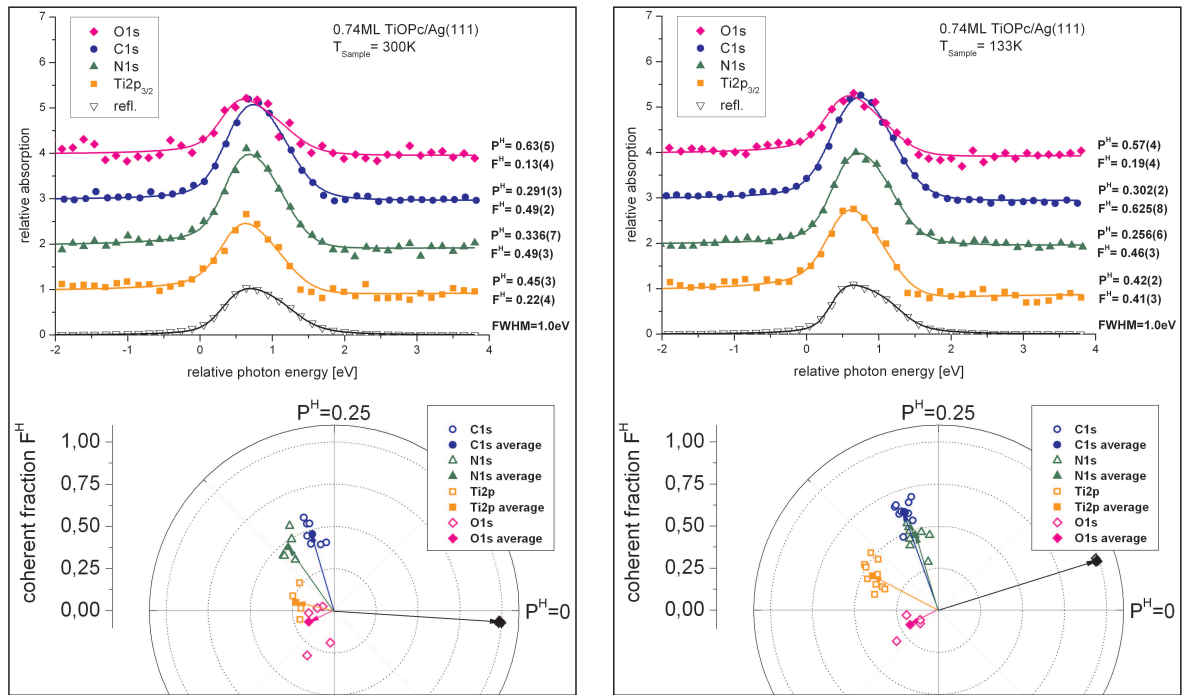


Abbildung 5.30: Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.74ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren geometrisches Mittel.

trien in einem ähnlichen Verhältnis vor. Dies wäre zudem konsistent mit den HREELS Daten, die keinen signifikanten Unterschied im HREEL Spektrum vor und nach dem Phasenübergang zeigten (siehe Abb. 5.12).

Nun ist es möglich in einer solchen Mischphase die kohärenten Positionen der zwei unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien unter gewissen Annahmen zu rekonstruieren [19, 31]. Besonders anschaulich wird dies im Argand Diagramm. Liegen in einer Mischphase für ein Element zwei Adsorptionshöhen vor (z.B. „oben“ und „planar“), so lassen sich diese als zwei Vektoren im Argand Diagramm mit Länge F_{oben}^H und F_{planar}^H und Positionen P_{oben}^H und P_{planar}^H beschreiben. Die Längen der Vektoren entsprechen dem Anteil der jeweiligen Adsorptionsgeometrien in der Mischphase. Die gemessene Fraktion und Position der Mischphase resultiert dann aus der Addition dieser beiden Vektoren. Anders herum lassen sich P_{oben}^H und P_{planar}^H dann auch aus den XSW Daten der Mischphase rekonstruieren, sofern F_{oben}^H und F_{planar}^H bekannt sind.

Unter der Annahme das in der c_2 -Phase und in der g -Phase die Moleküle in den zwei Adsorptionsgeometrien („oben“ und „planar“) gleichverteilt sind und dass das Maß der vertikalen Ordnung der Atome äquivalent zur „reinen“ p.o.l.-Phase ist, folgt für die kohärenten Fraktionen $F_{oben}^H = F_{planar}^H = \frac{F_{pol}^H}{2}$. Hinsichtlich der STM-Messungen ist dies eine realistische Annahme.

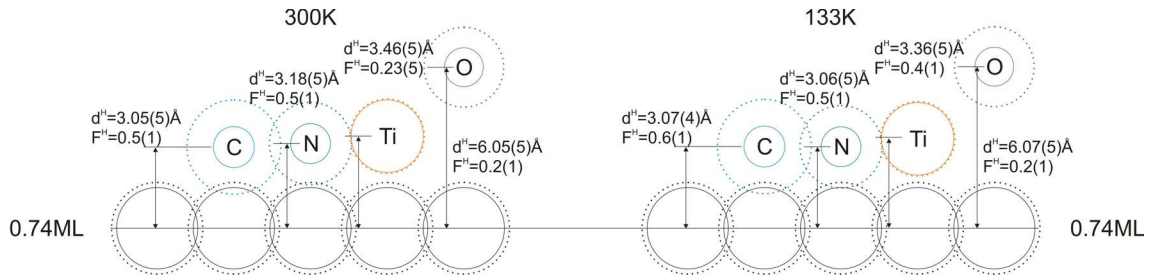


Abbildung 5.31: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der g-Phase und c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die gestrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

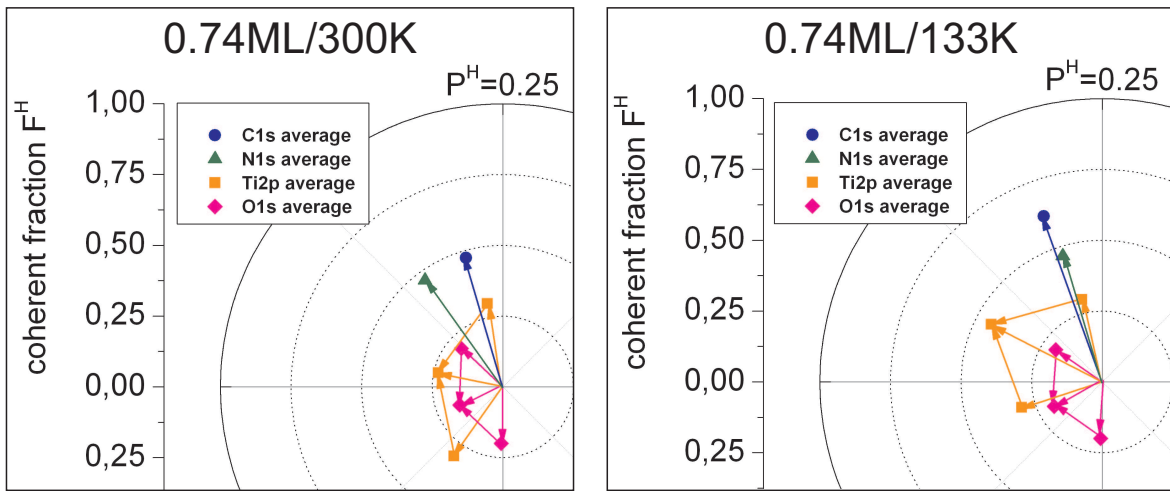


Abbildung 5.32: Rekonstruktion der Titan und Sauerstoff „oben“ und „planar“ Geometrien aus der Vektoraddition im Argand Diagramm.

Das Ergebnis dieser Rekonstruktion wird graphisch in den Argand Diagrammen in Abb. 5.32 und numerisch in Tab. 5.1 gezeigt. Anhand der Argand Diagramme wird schnell ersichtlich, wie stark sich die rekonstruierten Werte ändern können, wenn die Größe und das Verhältnis von F_{oben}^H und F_{planar}^H von der getroffenen Annahme abweichen. Die Richtigkeit dieser Rekonstruktion zeigt sich jedoch vor allem in der Konsistenz der erhaltenen Adsorptionshöhen mit den Ergebnissen der anderen Methoden.

Die „oben“-Konfiguration des Titans stimmt mit 3.65 \AA in der c_2 -Phase und 3.90 \AA in der g-Phase gut mit der „oben“-Konfiguration in der p.o.l.-Struktur überein. Dies ist konsistent mit dem sehr ähnlichen STM Kontrast von Molekülen in der p.o.l.-Struktur und denen in der c_2 -Struktur (siehe Abb. 5.22). In der „planar“-Konfiguration liegen die Titanatome mit einer Adsorptionshöhe von 3.04 \AA und 3.02 \AA in der Molekülebene. Auch dieses Ergebnis ist konsistent mit dem STM Kontrast, da die andere Hälfte

Präparation	Atom	d^H	F^H	d_{oben}^H	F_{oben}^H	d_{planar}^H	d_{planar}^H
0.95ML, p.o.l.-Phase, 300K	O	5.34	0.40	-	-	-	-
	Ti	3.65	0.60	-	-	-	-
0.74ML, c_2 -Phase, 133K	O	6.07	0.19	5.67	0.20	4.12	0.20
	Ti	3.36	0.44	3.65	0.30	3.04	0.30
0.74ML, g-Phase, 300K	O	6.05	0.17	5.62	0.20	4.12	0.20
	Ti	3.46	0.20	3.90	0.30	3.02	0.30

Tabelle 5.1: Adsorptionshöhen der Titan- und Sauerstoffatome, die aus der Argandkonstruktion resultieren.

der Moleküle in der c_2 -Struktur kein helles Zentrum zeigen und somit flach erscheinen. Dieser „flache“ Kontrast könnte zusätzlich durch die vermutete starke Energieverschiebung des d_{xy} -artigen LUMO+1 verstärkt werden. Eine Lage des Titanatoms in der Molekülebene analog zum Kupferatom im CuPc ist auch aus sterischen Gründe denkbar, da das Titanatom nur unwesentlich größer ist als das Kupferatom (empirische Kovalenzradien [42]: $r_{Ti}=1.36\text{\AA}$, $r_{Cu}=1.38\text{\AA}$). Den „oben“- und „planar“-Positionen des Titans können nun auch die rekonstruierten Positionen des Sauerstoffs zugeordnet werden. Die Bindungsabstände der „oben“-Konfiguration liegen mit $d_{Ti-O,oben,c2} = 2.02\text{\AA}$ und $d_{Ti-O,oben,g} = 1.72\text{\AA}$ in der Größenordnung des Bindungsabstandes in der p.o.l.-Struktur von ca. 1.7\AA . Für die „planar“-Konfiguration ist der vertikale Bindungsabstand mit $d_{Ti-O,planar,c2} = 1.08\text{\AA}$ und $d_{Ti-O,planar,g} = 1.10\text{\AA}$ hingegen extrem gering und deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (Einfachbindung: 1.99\AA , Doppelbindung: 1.74\AA , Dreifachbindung: 1.61\AA [42]). Da im XSW Experiment jedoch nur die *vertikale* Komponente dieses Bindungsabstandes gemessen wird, könnte eine „schräg“ zur Oberfläche stehenden Bindung zu dieser Beobachtung führen. In diesem Zusammenhang müssen zur Diskussion die HREELS Messungen von vergleichbaren Präparationen hinzugezogen werden, da die Ti-O Streckschwingung sehr sensitiv auf diesen Bindungsabstand ist.

In Abb. 5.33 werden HREEL Spektren vergleichbarer Präparationen von g-Phase, c_2 -Phase und p.o.l.-Phase gezeigt. Die Spektren wurden auf die Intensität der out-of-plane Schwingung der H-Atome bei 761cm^{-1} normiert. Es zeigt sich deutlich, dass die Intensität der Ti-O Streckschwingung bei 989cm^{-1} für g-Phase und c_2 -Phase im Vergleich zur p.o.l.-Phase nur etwa halb so groß ist, jedoch bei der gleichen Frequenz liegt. Eine Dissoziation der Hälfte des Sauerstoffs kann von vorne herein ausgeschlossen werden, da dieser beim Übergang zur p.o.l.-Phase nach geringer Bedeckungserhöhung wieder vollständig vorhanden ist. Die HREELS Ergebnisse sind konsistent mit der NIXSW Rekonstruktion, so dass dort die Hälfte der Moleküle einen Titan-Sauerstoff Bindungsabstand aufweisen, die äquivalent zu dem der p.o.l.-Phase sind. Dies trifft mit ca. 1.7\AA auf die „TiO-oben“-Geometrie zu. Die zweite Hälfte der Moleküle mit dem Bindungsabstand von nur ca. 1.1\AA müsste eine Ti-O Streckschwingung mit deutlich höherer Frequenz aufweisen. Diese Frequenzen wurden mittels DFT Berechnungen von planaren TiOPc

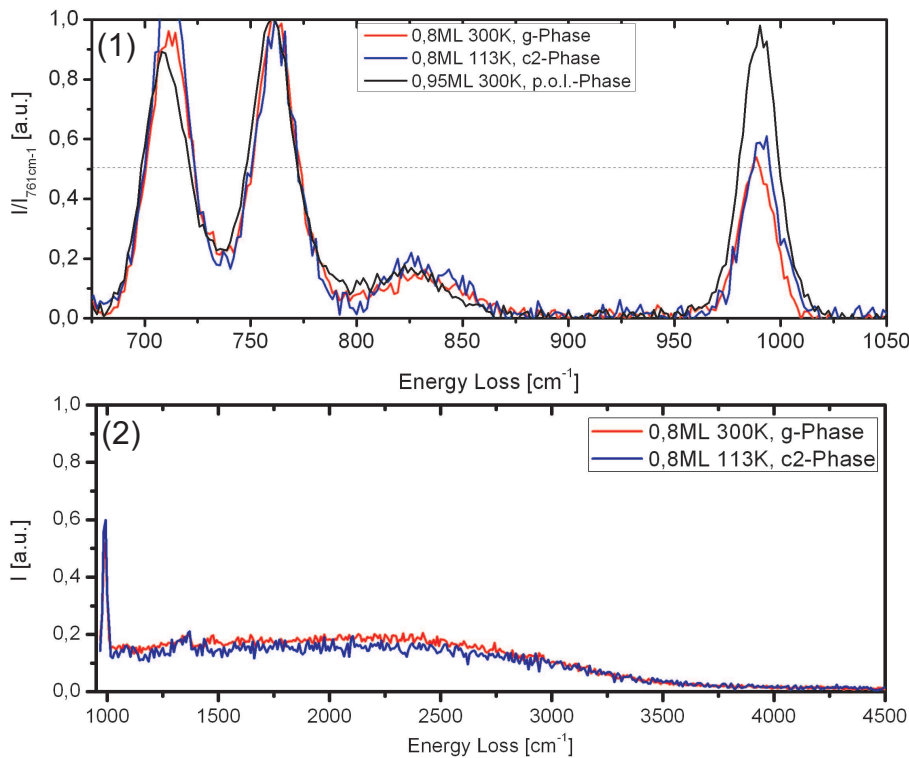


Abbildung 5.33: (1) HREEL Spektren von g-Phase, c_2 -Phase und p.o.l.-Phase. Die Normierung erfolgte auf die Intensität der Linie bei 761cm^{-1} . Die Intensität der Ti-O Streckschwingung bei 989cm^{-1} ist für g-Phase und c_2 -Phase im Vergleich zur p.o.l.-Phase nur etwa halb so groß. (2) HREEL Spektren von g-Phase und c_2 -Phase im Bereich hoher Wellenzahlen. Es zeigt sich keine zweite TiO-Streckschwingung.

Molekülen, deren vertikalen Bindungsabständen von Titan und Sauerstoff den experimentellen NIXSW Ergebnissen der „TiO-oben“ und „TiO-planar“ Geometrie angepasst wurden, bestimmt und sind in Tab. 5.2 angegeben.

Während die N-Ti Schwingung verhältnismäßig unsensitiv gegenüber den beiden Geometrien ist, zeigt sich für die Ti-O Streckschwingung der „TiO-planar“ Geometrie eine deutlich erhöhte Frequenz von ca. 3262cm^{-1} . Der erweiterte Spektralbereich in Abb. 5.33 b) zeigt jedoch keine weitere dominante out-of-plane Schwingung (Der erhöhte Untergrund bis 3500cm^{-1} stellt ein Artefakt des Spektrometers dar und kann auch auf einer sauberen Ag(111) Oberfläche beobachtet werden). Dieses Fehlen einer hochfrequenten Ti-O Streckschwingung bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität der niederfrequenten Ti-O Streckschwingung kann im Falle der zwei rekonstruierten unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien im Grunde nur zwei plausible Ursachen haben.

Zum einen könnte eine verschwindende Transmissionsfunktion des Spektrometers im

Geometrie	d_{N-Ti} [Å]	d_{Ti-O} [Å]	f_{N-Ti}^{DFT} [cm ⁻¹]	f_{Ti-O}^{DFT} [cm ⁻¹]
TiO-oben	0.7	1.7	167	904
TiO-planar	0.0	1.1	143	3262

Tabelle 5.2: Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen für die „TiO-oben“ und „TiO-planar“ Geometrien.

hohen Frequenzbereich zur Auslöschung der zweiten Ti-Streckschwingung führen. Dem gegenüber steht der weiterhin unphysikalisch geringe Bindungsabstand von 1.1Å. Zum anderen wäre es möglich, dass in der „TiO-planar“ Geometrie die Ti-O Bindung nicht mehr senkrecht zur Oberfläche ist, sondern in einem Winkel von ca. 40°, so dass der *absolute* Bindungsabstand ebenfalls ca. 1.7Å beträgt und der *vertikale* Bindungsabstand nur ca. 1.1Å. Dies würde in der NIXSW Messung den rekonstruierten Adsorptionshöhen entsprechen und in den HREELS Messungen zu der einheitlichen Frequenz der Ti-O Streckschwingung führen. Der Intensitätsverlust dieser Schwingung würde dann aus der Oberflächenauswahlregel folgen, da das zugehörige dynamische Dipolmoment einen signifikanten Anteil parallel zur Oberfläche bekommen würde. Die Ursache eines solchen Bindungswinkels könnte in einer adsorptionsbedingten modifizierten d-Orbital Besetzung des planar in der Molekülebene liegenden Titanatoms liegen, welcher die Koordinationsgeometrie und somit die Bindungsrichtung zum Sauerstoff maßgeblich beeinflusst. Dies ist die plausibelste Lösung, die gefunden werden konnte, die alle experimentellen Ergebnisse erklären kann. Ein eindeutiger Beweis kann zum Beispiel aus Photoelektronenbeugungsexperimenten erfolgen.

Zusammenfassend zeigt sich in den NIXSW Messungen der Submonolagenstrukturen ein fundamentaler Unterschied zwischen der Adsorptionsgeometrie von TiOPc Molekülen in den p.o.l.-Strukturen und in den g-Phasen und c₂-Phasen.

In den p.o.l.-Strukturen liegt eine einheitliche „TiO-oben“ Adsorptionsgeometrie vor, in dem der aromatische Teil des Moleküls planar in einem Abstand von ca. 3.0Å zu den Silberatomen chemisorbiert. Der vertikale Bindungsabstand zwischen Titan- und Stickstoffatomen liegt mit ca. 0.6-0.7Å leicht oberhalb des theoretischen Wertes aus der Gasphasenrechnung von 0.56Å. Der vertikale Bindungsabstand zwischen Titan- und Sauerstoffatom stimmt mit ca. 1.7-1.75Å sehr gut mit dem theoretischen Wert der Gasphasenrechnung von 1.64Å überein. Diese einheitliche Adsorptionsgeometrie zeigt eine gute Übereinstimmung mit den STM und HREELS Daten.

In den g-Phasen und der c₂-Phase liegen zwei prinzipiell unterschiedliche Adsorptionsgeometrien vor, die sowohl in g-Phase und c₂-Phase in einem Verhältnis von annähernd 50% zu 50% vorliegen. Die eine Hälfte zeigt eine „TiO-oben“ Adsorptionsgeometrie, die jener der p.o.l.-Struktur prinzipiell äquivalent ist. Für die andere Hälfte liegt das Titanatom in der Molekülebene und der vertikale Bindungsabstand zwischen Titan- und Sauerstoffatomen liegt bei ca. 1.1Å. Dies kann durch einen Bindungswin-

kel von ca. 40° zur Oberfläche in Einklang mit den HREELS Daten gebracht werden.

NIXSW Untersuchungen an einer Bilagenstruktur von TiOPc/Ag(111)

Die Rekonstruktionsmethode kann auch dazu verwendet werden, die Adsorptionshöhen von Molekülen in der zweiten Lage zu bestimmen. Dabei wurde in diesem Fall davon ausgegangen, dass die Adsorption der Moleküle in der zweiten Lage die Adsorptionsgeometrie der Moleküle der ersten Lage kaum beeinflusst. Demnach lassen sich im Argand Diagramm die Vektoren der Moleküle der zweiten Lage als Differenz der Vektoren der gemessenen Bilage und der Vektoren der gemessenen p.o.l.-Struktur berechnen. Die kohärente Fraktion und somit die Länge der Vektoren der p.o.l.-Struktur muss gemäß der der Bedeckung von 2.0ML mit den Faktor $\frac{1}{2}=0.5$ multipliziert werden.

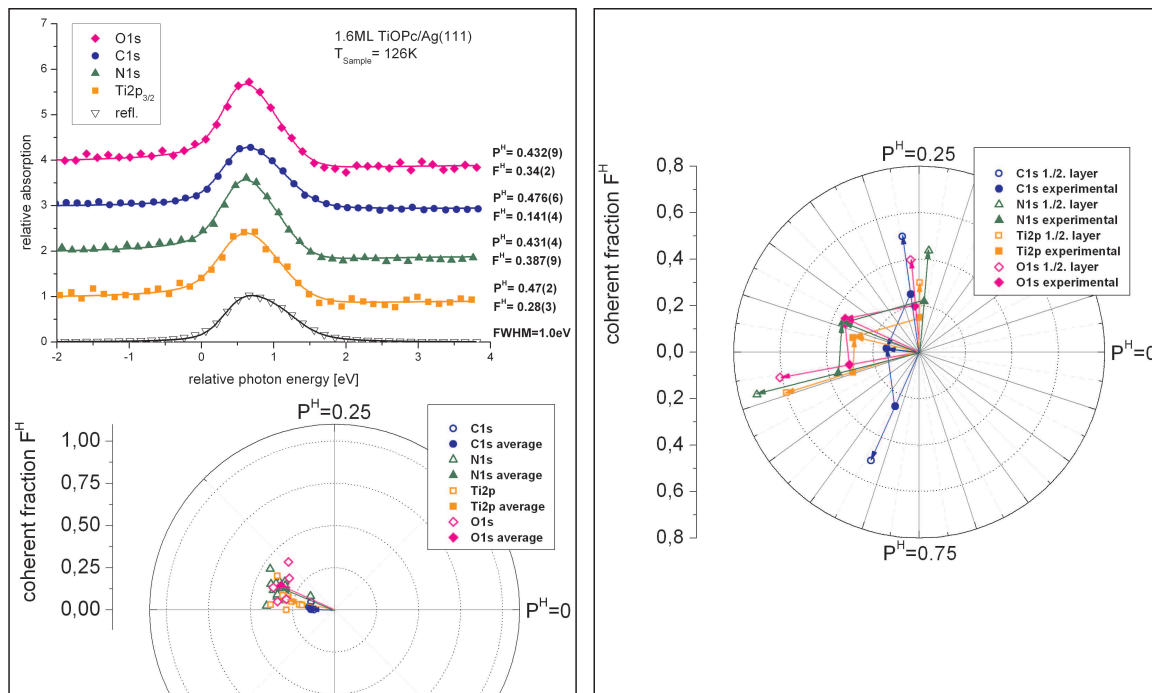


Abbildung 5.34: Oben links: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.6ML TiOPc/Ag(111); Unten links: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren geometrisches Mittel; Rechts: Argand Diagram der Rekonstruktion der kohärenten Position und Fraktion der Moleküle der 2. Lage aus der Differenz der Vektoren des Experiments und denen der 1. Lage.

Abb. 5.34 (links) zeigt die Ergebnisse der NIXSW Messungen einer Bilagenstruktur von TiOPc/Ag(111). Die Bedeckung beträgt etwa 2ML. Diese Bedeckung ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen LEED Bild einer Bilagenstruktur, welches bereits in

Abb. 5.6 gezeigt wurde. Diese Präparation zeichnete sich durch ein hohes Maß an Ordnung aus, da auf weiten Bereichen des Kristalls die Beugungsreflexe nur *einer* Domäne beobachtet wurde. In den Fitergebnissen sowohl der summierten Messungen als auch der Einzelmessungen zeigt sich für alle Elemente eine sehr ähnliche kohärente Position zwischen 0.43-0.47 und eine sehr niedrige kohärente Fraktion.

Element		1. Lage	Anteil 1. Lage	Bilage	Anteil 2. Lage	2. Lage
C1s	F ^H	0.503	0.2515	0.1414	0.2552	0.5104
	P ^H	0.2732	0.2732	0.4822	0.6832	0.6832
N1s	F ^H	0.438	0.2190	0.3531	0.3618	0.7236
	P ^H	0.2352	0.2352	0.4417	0.5407	0.5407
Ti2p	F ^H	0.599	0.2995	0.2919	0.1489	0.2978
	P ^H	0.5472	0.5472	0.4663	0.2489	0.2489
O1s	F ^H	0.3987	0.1994	0.3502	0.3053	0.6106
	P ^H	0.2649	0.2649	0.4324	0.5284	0.5284

Tabelle 5.3: Kohärente Fraktionen und Positionen der Argand Rekonstruktion aus Abb. 5.34 (rechts). Die Fraktionen der Anteile an der Bilagenstruktur entsprechen der Bedeckung: $F_{\text{Anteil}}^{1.\text{Lage}} = F^{1.\text{Lage}} \cdot \frac{1}{2}$ und $F_{\text{Anteil}}^{2.\text{Lage}} = F^{2.\text{Lage}} \cdot \frac{1}{2}$.

Die Rekonstruktion der kohärenten Fraktionen und Positionen der Moleküle der zweiten Lage aus der Vektordifferenz aus Bilage und p.o.l.-Struktur wird graphisch im Argand Diagramm in Abb. 5.34 (rechts) und numerisch Tab. 5.3 gezeigt. Die aus den kohärenten Positionen gefolgerten Adsorptionshöhen sind in Abb. 5.35 dargestellt und beschreiben eine sinnvolle Adsorptionsgeometrie, die in sehr guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Ergebnissen der anderen Methoden ist. Auch die kohärenten Fraktionen nehmen realistische Werte an. Jedoch muß auch hier bedacht werden, dass die Ergebnisse der Rekonstruktion stark von Annahme der Vektorlängen abhängen.

Als erstes ist die klare Bilagenstruktur ersichtlich, in der die molekularen Dipole entgegengesetzt gerichtet sind, wie es bereits in den Austrittsarbeitsmessungen und den STM Messungen beobachtet wurde. Die innere vertikale Geometrie der Moleküle in der zweiten Lage zeigt ebenfalls deutlich den nicht planaren Charakter ($d_{C-N}=0.3\text{\AA}$, $d_{N-Ti}=0.7\text{\AA}$, $d_{Ti-O}=1.7\text{\AA}$) und ist der Gasphase Geometrie der DFT Rechnungen ähnlich ($d_{C-N}=0.2\text{\AA}$, $d_{N-Ti}=0.6\text{\AA}$, $d_{Ti-O}=1.6\text{\AA}$). Der relative Abstand der durch die Stickstoff- und Kohlenstoffatome definierten Molekülebenen von erster und zweiter Lage liegt mit $3.0\text{-}3.4\text{\AA}$ im Bereich der Summe der van-der-Waals Radien von Stickstoff und Kohlenstoff ($3.1\text{-}3.5\text{\AA}$) und ist zusätzlich in guter Übereinstimmung mit dem Abstand aus den STM Messungen von ca. 3.0\AA (siehe Abb. 5.25). Dies deutet trotz der vermuteten starken strukturbildenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Lagen auf eine nicht-chemisorptive Wechselwirkung der π -Systeme hin, d.h. ohne Beteiligung eines Wellenfunktionsüberlapps und Ladungstransfer.

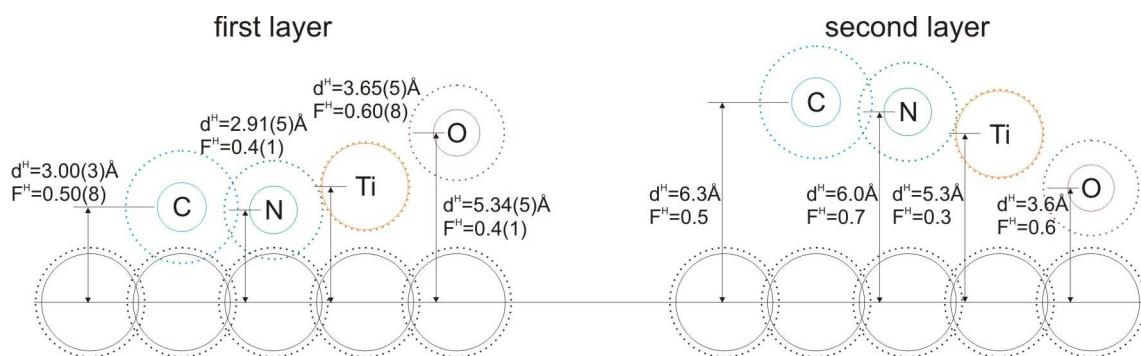


Abbildung 5.35: Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen rekonstruierten Adsorptionshöhen der Moleküle in der zweiten Lage von TiOPc/Ag(111). Für die Adsorptionshöhen der Moleküle der ersten Lage wurden die NIXSW Ergebnisse der p.o.l.-Struktur bei 300K verwendet (links). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die gestrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].

Für die nicht-planaren Phthalocyanine SnPc [62] und PbPc [109] wurde in UPS Messungen für Multilagenbedeckungen eine energetische Aufspaltung des HOMO gemessen, welche auf einen signifikanten Überlapp und Hybridisierung der π -Wellenfunktionen zurückgeführt wurde. Die UPS Daten des HOMO von TiOPc Multilagen (siehe Abb. 5.17) lassen keine solche Aufspaltung erkennen und sind somit in guter Übereinstimmung mit dem bestimmten relativen Lagenabstand der Bilagenstruktur in der Größenordnung der Summe der van-der-Waals Radien.

Die Übereinstimmung der Ti-O Bindungslängen von 1.7\AA in Molekülen der p.o.l.-Struktur und in zweiter Lage steht jedoch im Widerspruch zu der beobachteten Rotverschiebung der Ti-O Streckschwingung in den HREEL Spektren. Gleichmaßen steht auch die Übereinstimmung der N-Ti Bindungslängen von 0.7\AA im Widerspruch zu der beobachteten Blauverschiebung der N-Ti Schwingung. Jedoch sind die Frequenzverschiebungen sehr gering, so dass diese Abweichungen im Rahmen der Genauigkeit der Rekonstruktion und der getroffenen Annahmen liegen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die NIXSW Messung einer TiOPc Bilagenstruktur eine Rekonstruktion der Adsorptionsgeometrie der Moleküle in der zweiten Lage möglich ist und in Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen qualitativ und quantitativ sehr gute Ergebnisse zeigt. Klar erkennbar ist die vorgeschlagene Bilagenstruktur mit entgegengesetzt gerichteten molekularen Dipolen und einem Lagenabstand von $3.0\text{-}3.4\text{\AA}$.

5.6 Paarpotentialberechnungen

In den vorherigen Abschnitten wurde aufgezeigt, dass bei TiOPc/Ag(111) ein Bilagenwachstum vorliegt, welches vermutlich auf das starke molekulare Dipolmoment und somit auf die elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Zudem wurde in der Diskussion der intermolekularen Wechselwirkung anhand der Phasengrenze zwischen g-Phasen und p.o.l.-Phasen im Vergleich zum CuPc und H₂Pc eine stärkere Repulsion vermutet. Paarpotentialberechnungen von TiOPc können speziell im Vergleich zu den Berechnungen von CuPc Aufschluss auf den Einfluss des molekularen Dipols auf die intermolekulare Wechselwirkung liefern.

Das laterale Paarpotential von TiOPc/Ag(111)

Die Berechnung der Paarpotentiale wurde anhand der in Kap. 3.4.1 beschriebenen Methode und Parametern durchgeführt. Als Grundlage der Atomkoordinaten und der Partialladungen diente auch hier die DFT Berechnung (DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ [59]) des TiOPc Moleküls in der Gasphase. Daher muss auch hier beachtet werden, dass durch die Wechselwirkung mit dem Substrat sowohl die innere Molekülgeometrie, als auch die innere Ladungsverteilung beeinflusst werden kann, so dass die Paarpotentiale die intermolekulare Wechselwirkung nur näherungsweise beschreiben können.

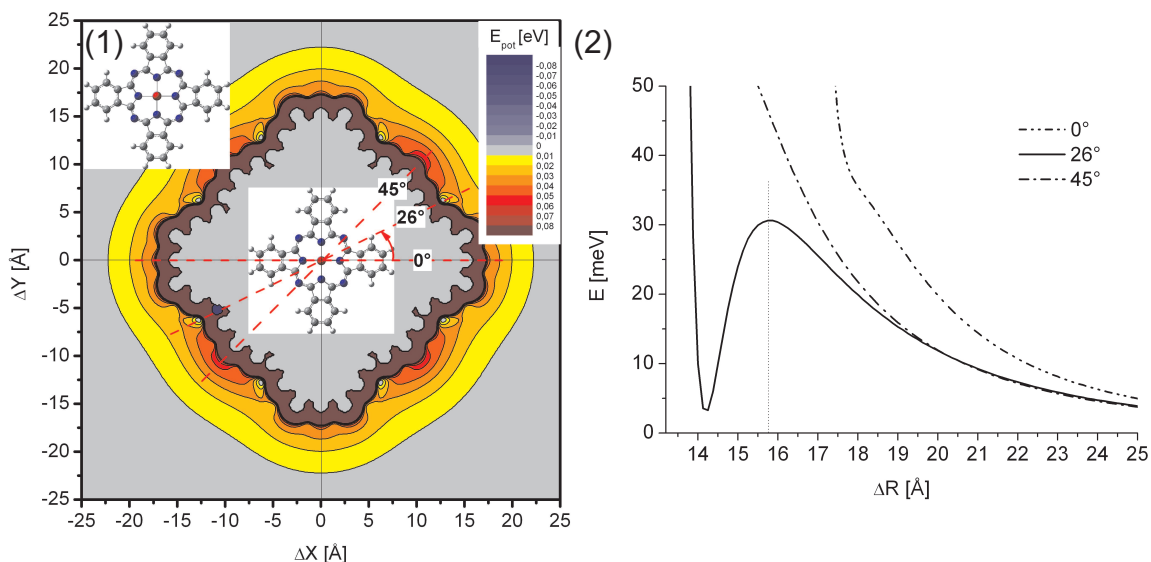


Abbildung 5.36: (1) Paarpotentiale zweier TiOPc Moleküle in lateraler Geometrie und (2) Radialverläufe durch die Hochsymmetrierichtungen (0° , 45°) und durch das Potentialminimum (26°). Es zeigt sich, dass das Potential nur in sehr beschränkten Bereichen kleine lokale Minima ($\geq 3\text{meV}$) aufweist und für $\Delta R \geq 15,8 \text{Å}$ stets repulsiv ist.

Abb. 5.36 zeigt in (1) das Paarpotential zweier gleich orientierter TiOPc Moleküle und in (2) die radialen Schnitte unter 0° und 45° und durch das Potentialminimum unter 26° relativ zur langen Molekülachse. Im Vergleich zum CuPc Molekül (siehe Abb. 3.40) zeigt sich hier ein deutlich stärkeres repulsives Potential mit einem *lokalem* Minimum unter 26° bei $\Delta R=14.2\text{\AA}$ und einer Potentialbarriere bei 15.8\AA . Dieses Potential ist dem in Abb. 3.41 diskutierten idealen Potential sehr ähnlich, welches die in Kap. 3.4.3 und Kap. 3.4.4 diskutierte intermolekulare repulsive Wechselwirkung sehr gut beschreibt. Demnach ist die Grundlage der g-Phasen das intermolekulare repulsive Potential, welches durch einen zusätzlichen Grenzflächendipol weiterhin verstärkt werden könnte. Die p.o.l.-Strukturen resultieren dann auch hier aus der Energiebalance zwischen Adsorptionsenergie und Repulsion. Da die Repulsion für TiOPc nachweislich stärker ist, führt dies wohl zur Verschiebung der Phasengrenze von p.o.l.-Struktur zu g-Phase im Vergleich zum planaren CuPc.

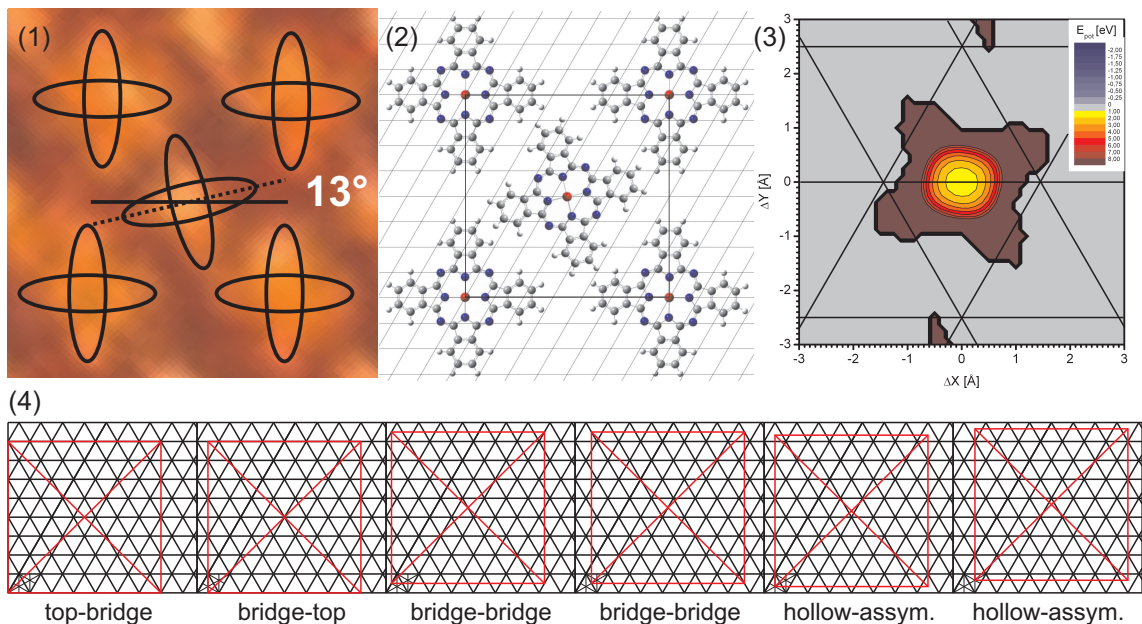


Abbildung 5.37: (1) STM Bild der Einheitszelle des c_2 -Phase von TiOPc und (2) daraus folgendes Modell für die Berechnung des Potentials des um 13° verdrehten zentralen Moleküls (3). (4) zeigt die möglichen Adsorptionsplatzkombinationen im Falle eines zentrierten Moleküls in der Einheitszelle.

Nun stellt sich die Frage, warum bei ähnlicher intermolekularer Wechselwirkung CuPc die c -Phase und TiOPc die c_2 -Phase ausbildet. Zu diesem Zweck wurde das Potential des zentrierten Moleküls in Abhängigkeit der relativen Lage zum Zentrum der c_2 -Einheitszelle berechnet, also das Potential der Wechselwirkung mit vier nächsten Nachbarn. Aus den STM Messungen in Abb. 5.37 (1) wurde für die zwei Moleküle in der Einheitszelle ein Azimuth von ca. 0° und ca. 13° relativ zum Einheitszellenvektor und somit zur $[-110]$ Richtung des Substrates bestimmt, so dass sich das in Abb. 5.37 (2) dargestellte Modell ergibt. Dabei wurde für ein Molekül analog der XSW Ergebnisse

eine planare Geometrie gewählt ($d_{N-Ti}=0\text{\AA}$). Das daraus resultierende Potential des zentralen Moleküls in Abb. 5.37 (3) zeigt, dass es ein sehr lokales Minimum von 1.3eV im exakten Zentrum der Einheitszelle aufweist und das Potential bei einer Abweichung von weniger als 0.5\AA bereits sehr stark repulsiv wirkt. Diese starke Lokalisierung des Potentialminimums führt zu der Schlussfolgerung, dass die c_2 -Einheitszelle zentriert ist. Damit lassen sich mögliche Adsorptionsplatzkombinationen für die zwei unterschiedlichen Moleküle in der Einheitszelle bestimmen, indem die Ecke der Einheitszelle (Molekül 1) auf einen charakteristischen Adsorptionsplatz gelegt wird und festgestellt, welcher Adsorptionsplatz exakt im Zentrum der Einheitszelle liegt (Molekül 2). Abb. 5.37 (4) zeigt die daraus resultierenden Kombinationen von hochsymmetrischen Adsorptionsplätzen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die c_2 -Struktur nur von Molekülen ausgebildet werden kann, die zwei inäquivalente Adsorptionsplätze annehmen können, ohne einen starken Verlust in Adsorptionsenergie zu erleiden. Dies ist offenbar für nicht planare Phthalocyanine (SnPc, TiOPc) der Fall, da diese durch die Annahme zweier unterschiedlicher vertikaler Geometrien (SnPc: „up“ oder „down“, TiOPc: „oben“ oder „planar“) unterschiedlich mit dem Substrat wechselwirken können. Zudem zeigt das Modell aus 5.37 (2) dass in der c_2 -Phase ein Molekül sich energetisch vorteilhaft exakt entlang des Substratgitters ausrichten kann, um den Wellenfunktionsüberlapp mit dem Substrat zu optimieren, während das andere Molekül unvorteilhaft um ca. 13° azimuthal verdreht ist.

Die c -Struktur hingegen wird nur von Molekülen ausgebildet, die nur äquivalente Adsorptionsplätze annehmen können bzw. deren Verlust in Bindungsenergie durch die Einnahme eines anderen Adsorptionsplatzes zu groß wird. Dies ist offenbar für die planaren Phthalocyanine (CuPc, H_2Pc) der Fall, die keinen vertikalen Freiheitsgrad aufweisen und somit in ihrer optimalen Adsorptionsgeometrie festgelegt sind.

Die Bilagenstruktur von TiOPc/Ag(111)

Für die Berechnung des Potentials eines entgegengesetzt orientierten TiOPc Moleküls in der zweiten Lage der Bilagenstruktur wurde das in Abb. 5.38 (1) gezeigte Modell verwendet. Die Einheitszellenparameter resultieren aus den SPA-LEED Messungen aus Abb. 5.5 und die azimuthale Ausrichtung der Moleküle stammt aus den STM Messung aus Abb. 5.24. Der Referenzpunkt des vertikalen z -Abstandes ist jeweils die mittlere Lage der Stickstoffatome. Die laterale Abstand entspricht der Verschiebung des Zentrums des Moleküls in der zweiten Lage relativ zum Zentrum der Einheitszelle.

Die Potentialkarte in Abb. 5.38 (2) zeigt einen lateralen Schnitt durch das Potentialminimum von -3.87eV bei $\Delta X = 0\text{\AA}$, $\Delta Y = 0\text{\AA}$ und $\Delta Z = 2.8\text{\AA}$. Dieses tiefe Minimum stellt einen großen Energiegewinn dar, führt zu einer zentrierten Anordnung der Moleküle in der zweiten Lage und demonstriert die starke strukturbildende Wechselwirkung

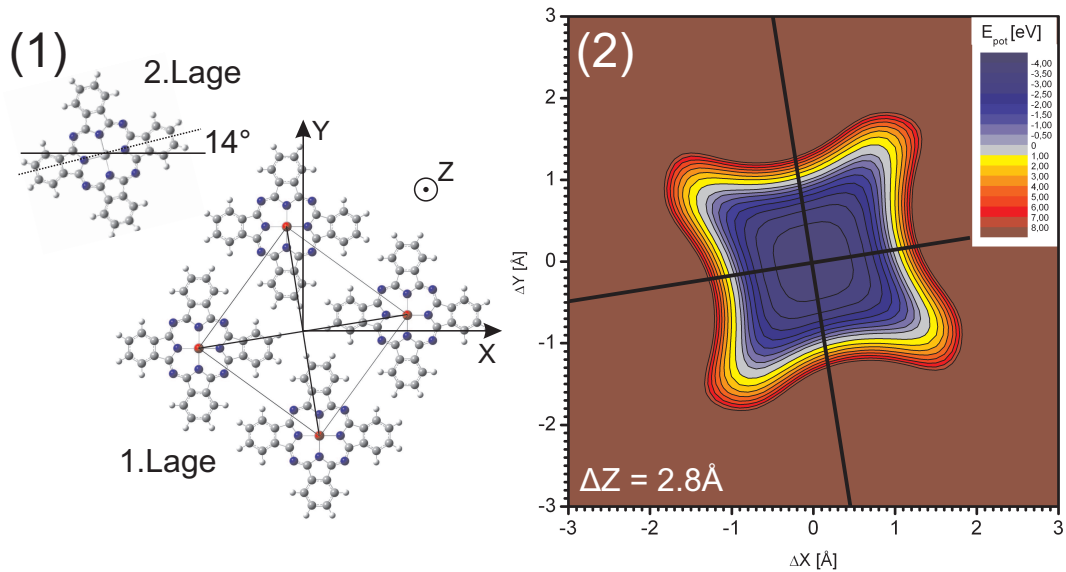


Abbildung 5.38: (1) Modell der festgelegten lateralen Geometrie der ersten und zweiten Lage nach Abb. 5.24 und 5.5; (2) Potential für das Molekül in der zweiten Lage für $\Delta Z = 2.8\text{\AA}$.

zwischen erster und zweiter Lage. Dies wurde bereits in den SPA-LEED Messungen aus der exakt quadratischen Einheitszelle gefolgert, da dies eine energetisch vorteilhafte Anordnung von entgegengesetzten molekularen Dipolen darstellt. Aus dem Modell in Abb. 5.38 (1) ist auch ersichtlich, dass die negative Partialladung des Sauerstoffs in dieser Anordnung im Zentrum der Einheitszelle in direkter Umgebung von vier positiven Partialladungen der Wasserstoffatome liegt.

Abb. 5.39 (1) und (2) zeigen die vertikale Abhängigkeit des Potentials, (3) ein Realraummodell des aus dem Minimum resultierenden Bilagenstapelabstandes. Durch den nicht planaren Charakter der TiOPc Moleküle folgt für den mittleren Abstand der Kohlenstoffatome d_C ein etwas größerer Wert von 3.2\AA . Dieser theoretische Bilagenabstand von $2.8\text{-}3.2\text{\AA}$ stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen der STM (ca. 3.0\AA) und NIXSW Messungen (ca. $3.1\text{-}3.4\text{\AA}$) überein und zeigt, dass die fundamentalen und strukturbestimmenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der ersten und zweiten Lage maßgeblich die elektrostatische Wechselwirkung und die van-der-Waals Wechselwirkung sind.

Zusammenfassend zeigen die Paarpotentialberechnungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Die laterale intermolekulare repulsive Wechselwirkung ist durch die parallel ausgerichteten molekularen Dipole stärker ausgeprägt als für das planare CuPc Molekül. Die starke Repulsion führt unter anderem dazu, dass die Moleküle in der c_2 -Struktur zentriert liegen müssen und somit die beiden Moleküle in der Einheitszelle strukturbedingt inäquivalente Adsorptionsplätze einnehmen müssen. Diese inäquivalenten Adsorptionsplätze sind wahrscheinlich die Ursache für die

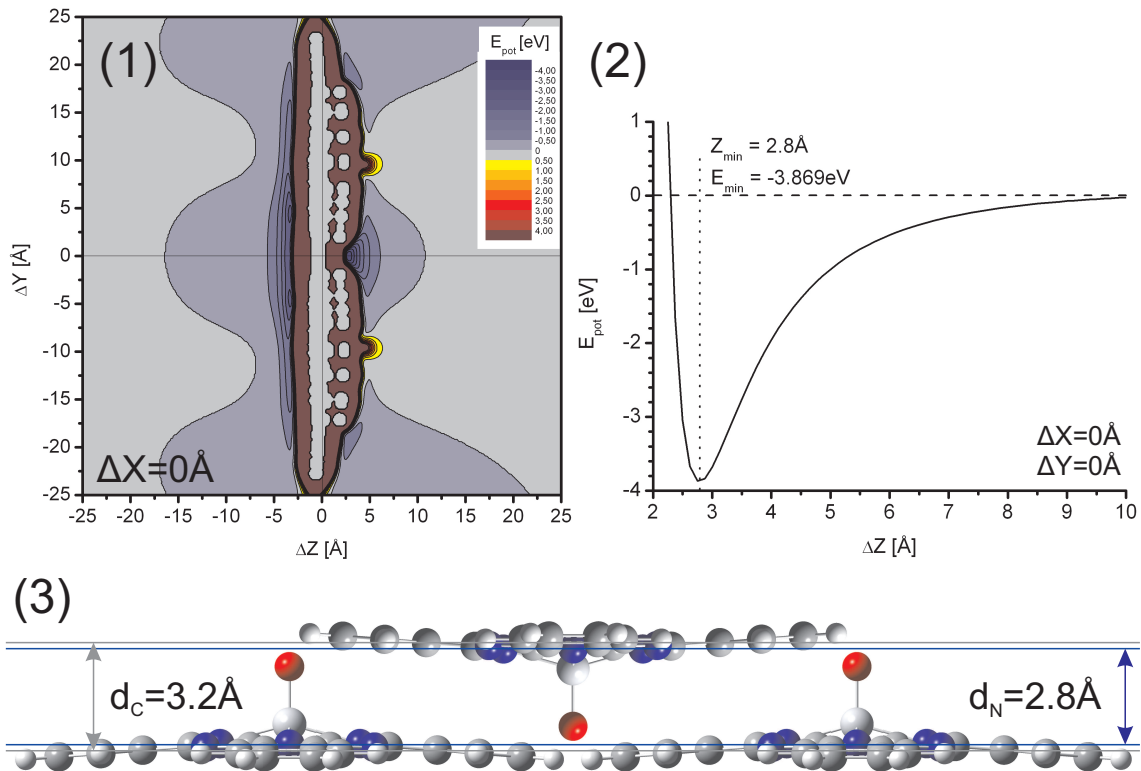


Abbildung 5.39: (1) Potential in Abhängigkeit von ΔY und ΔZ bei $\Delta X = 0$; (2) Das Potential nimmt ein Minimum im Zentrum der Einheitszelle und einer relativen Höhe des Moleküls in der zweiten Lage von 2.8\AA an. (3) Realraummodell des daraus resultierenden Bilagenstapelabstandes.

auftretenden „up“ und „down“ Geometrien des SnPc [19, 9, 31] und den „oben“ und „planar“ Geometrien des TiOPc.

Weiterhin reproduziert das Bilagenpotential die experimentell beobachtete Zentrierung und den Lagenabstand und liefert eine potentielle Energie eines einzelnen in der zweiten Lage adsorbierenden Moleküls von -3.87eV .

5.7 Zusammenfassung

In dem vorangegangenen Kapitel wurde das Submonolagen- und Multilagenwachstum von TiOPc auf der Ag(111) Oberfläche mit komplementären Methoden detailliert untersucht. Anhand der SPA-LEED Messungen konnte ein Phasendiagramm erstellt werden, welches in den Submonolagen prinzipiell aus drei Bereichen aufgebaut ist: den p.o.l-Phasen, den g-Phasen und der c_2 -Phase.

In den p.o.l-Phasen zeigen die TiOPc Moleküle eine intermolekulare Repulsion, die sich in einer kontinuierlichen Verkleinerung der Einheitszelle mit zunehmender Bedeckung

äussert. In diesen Phasen liegen die TiOPc Moleküle in einer TiO-oben Geometrie vor, in der die Sauerstoffatome Richtung Vakuum zeigen. Diese einheitliche vertikale Molekülgeometrie wurde durch STM und HREELS Messungen qualitativ und durch NIXSW Messungen quantitativ bestimmt und führt zu einer starken Dipolschicht an der Grenzfläche, die anhand der Austrittsarbeitsmessungen nachgewiesen wurde. Dabei zeigen die ähnlichen Adsorptionshöhen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome eine planare Molekülebene, aus der das Titanatom um ca. 0.6-0.7Å und das Sauerstoffatom um ca. 2.3-2.4Å heraussteht.

In den g-Phasen bei Bedeckungen unterhalb 0.92ML zeigen die TiOPc Moleküle keine langreichweitig geordnete Struktur, sondern liegen in einer dichten 2D-Gas ähnlichen Anordnung vor, die ebenfalls auf einer intermolekularen Repulsion basiert. Mit abnehmender Bedeckung nimmt der mittlere Abstand der Moleküle kontinuierlich zu. HREELS Messungen der Ti-O Streckschwingung zeigen, dass die Ti-O Bindung in p.o.l.-Phasen und g-Phasen die gleiche Frequenz und somit auch die gleiche Bindungslänge hat, so dass auch dort die Sauerstoffatome stets Richtung Vakuum zeigen. In Kombination mit den Ergebnissen der Rekonstruktion der Adsorptionshöhen aus den NIXSW Messungen folgt daraus die Existenz zweier prinzipiell unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien. Zum einen die „TiO-oben“ Geometrie, die äquivalent zur Geometrie in den p.o.l.-Phasen ist, zum anderen eine „TiO-planar“ Geometrie, in der das Titanatom in der Molekülebene liegt und die Ti-O Bindung einen Winkel von ca. 40° zur Oberfläche annimmt, so dass der vertikale Bindungsabstand ca. 1.1Å beträgt.

Die gleichen vertikalen Adsorptionsgeometrien liegen auch in der kommensurablen c_2 -Phase vor. Dies folgt aus der Äquivalenz der NIXSW und HREELS Daten beim Vergleich von g-Phase und c_2 -Phase. Zusätzlich belegen die STM Messungen der c_2 -Phase die beiden Adsorptionsgeometrien anhand zweier prinzipiell unterschiedlicher Tunnelkontraste. Dort haben die zwei Moleküle in der Einheitszelle einen unterschiedlichen Tunnelkontrast. Ein Molekül erscheint planar, das andere nicht-planar äquivalent zu den Molekülen der p.o.l.-Phase. Paarpotentialberechnungen deuten darauf hin, dass die zwei Moleküle in der Einheitszelle inäquivalente Adsorptionsplätze annehmen müssen, welche dann wahrscheinlich zu den unterschiedlichen vertikalen Adsorptionsgeometrien führen.

In allen Submonolagenstrukturen wurde in UPS Messungen ein F-LUMO Zustand und somit ein Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül nachgewiesen. Dieser Zustand wird von der Fermikante geschnitten und ist somit teils besetzt und teils unbesetzt, so dass das adsorbierte Molekül einen metallischen Charakter hat. Anhand des STM Kontrastes und in Übereinstimmung mit den vertikalen Molekülgeometrien und HREELS Messungen konnte nachgewiesen werden, dass das F-LUMO sowohl am Tetraazaporphyrin Ring als auch am Titanatom lokalisiert ist. Im Vergleich mit DFT Rechnungen entspricht das F-LUMO dem LUMO des Phthalocyanins (analog CuPc oder H₂Pc) und dem d_{xy} -Orbital des Titanatoms.

Das Multilagenwachstum von TiOPc/Ag(111) führt zu einer quadratischen Bilagenstruktur, in der sich jeweils zwei Moleküllagen mit den Sauerstoffatomen zueinander anordnen. Dieses Bilagenwachstum wurde in STM Messungen nachgewiesen und zeigt sich in den Austrittsarbemessungen in Form der Auslöschung der Dipolschicht. Der relative Lagenabstand von ca. 3.0-3.4Å und die Adsorptionshöhen der Moleküle in der zweiten Lage wurde aus NIXSW Messungen einer Bilagenstruktur rekonstruiert und ist in guter Übereinstimmung mit den Paarpotentialberechnungen, die einen Lagenabstand von 2.8-3.2Å vorhersagen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden methodenübergreifend die Adsorbatsysteme CuPc/Ag(111), CuPc/Au(111), CuPc/Cu(111), H₂Pc/Ag(111) und TiOPc/Ag(111) untersucht und detailliert charakterisiert. Der Schwerpunkt der Experimente lag in der Bestimmung der lateralen geometrischen Strukturen mit hochauflösender Elektronenbeugung (SPA-LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM), sowie der Adsorptionshöhen mit der Methode der stehenden Röntgenwellenfeldern (NIXSW). Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) wurde verwendet, um die vibronische Struktur und den dynamischen Ladungstransfer an der Grenzfläche zu charakterisieren. Die elektronische Struktur und der Ladungstransfer in die Moleküle wurde mit ultraviolett Photoelektronenspektroskopie (UPS) gemessen.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit betreffen den Zusammenhang zwischen Adsorbat-Substrat Wechselwirkung und der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung von CuPc im Submonolagenbereich auf den unterschiedlichen Edelmetalloberflächen Au(111), Ag(111) und Cu(111). NIXSW und UPS Messungen am System CuPc/Au(111) lassen auf Physisorption ohne Ladungsaustausch zwischen Molekül und Substrat schliessen. Ein teilgefülltes F-LUMO und Adsorptionshöhen im Bereich von ca. 3.0Å zeigen hingegen für CuPc/Ag(111) eine schwache Chemisorption. Die nachgewiesene Abhängigkeit der Adsorptionshöhe von der molekularen Adsorptionsgeometrie unterstreicht den Hybridisierungscharakter der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung. Aus HREELS Untersuchungen wurde gefolgert, dass der Ladungstransfer am Tetraazaporphyrin Ring lokalisiert ist. Für das System CuPc/Cu(111) wurde ein gefülltes F-LUMO sowie Adsorptionshöhen von ca. 2.6Å gemessen, welche den starken chemisorptiven Charakter der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung zeigen. Dort ist die Abhängigkeit der Adsorptionshöhen von der Adsorptionsgeometrie stärker ausgeprägt.

Die SPA-LEED Untersuchungen führten zu der Beobachtung, dass das Submonolagenwachstum von CuPc auf der Ag(111) Oberfläche durch starke intermolekulare Repulsion geprägt ist, welche sich im Bereich hoher Bedeckungen in sich kontinuierlich mit der Bedeckung ändernden Einheitszellenvektoren äussert. Weiterhin zeigt sich kein klassisches Inselwachstum. Der Effekt der intermolekulare Repulsion wurde auf die Optimierung des Grenzflächenpotentials zurückgeführt: Der Energieverlust in einer gegenüber der idealen Konfiguration komprimierteren Überstruktur bei leicht höherer Bedeckung wird durch die gewonnene Adsorptionsenergie der zusätzlich in der ersten Lage adsorbierten Moleküle ausgeglichen. Auf der Au(111) Oberfläche ist die Repulsion sehr gering ausgeprägt, da in diesem physisobierten System die Adsorptionsenergie der Moleküle

offenbar zu gering ist. Auf der Cu(111) Oberfläche führt der stark ausgeprägte Ladungsaustausch mit dem Substrat und die daraus resultierende Symmetriebrechung zu einer schwachen intermolekularen Attraktion, welche sich in Kombination mit einer starken Tendenz zur Kommensurabilität in der Ausbildung von Molekülketten und klassischem Inselwachstum bei hohen Bedeckungen äussert. Die intermolekulare Wechselwirkung wurde zusätzlich mit Hilfe von Paarpotentialberechnungen simuliert, welche, insbesondere für physisorbierte Systeme, die experimentellen Befunde reproduzieren. Auf dieser Grundlage lassen sich zukünftig Voraussagen für die Strukturbildung anderer Adsorbatsysteme machen.

Um den Einfluss des Metallatoms auf die intermolekulare und die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung zu untersuchen, wurden außerdem SPA-LEED und NIXSW Messungen an $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ Submonolagenstrukturen durchgeführt. Aus den Ergebnissen konnte gefolgert werden, dass das Metallatom sowohl direkten wie auch indirekten (über die N-Atome) Einfluss auf die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung ausübt. Im indirekten Fall dient das Metallatom als Koordinationspartner der reaktiven Stickstoffe im Tetraazaporphyrin Ring und passiviert deren Wechselwirkung mit dem Substrat zumindest teilweise. Weiterhin behindert es die für das H_2Pc gemessene „N-unten“ Geometrie durch Pauli-Repulsion mit dem Substrat, welche im Vergleich zum $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ zusätzlich zu einer stärkeren Tendenz zur Kommensurabilität führt. Die direkte Wechselwirkung mit dem Substrat ist für reaktivere Metallatome (z.B. Ti oder Co) möglich, welche d-Orbitale nahe der Fermikante des Substrates aufweisen.

Außerdem wurde das Submonolagen und Multilagenwachstum des nicht-planaren TiOPc Moleküls auf der $\text{Ag}(111)$ Oberfläche untersucht. Im Submonolagenbereich chemisorbiert das Molekül, wobei das Sauerstoffatom Richtung Vakuum zeigt, so dass es zur Ausbildung einer Dipolschicht kommt. Der Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül ist in diesem Fall sowohl am Tetraazaporphyrin Ring als auch am Titanatom lokalisiert. In den g-Phasen und der kommensurablen Tieftemperaturphase weisen die Moleküle zwei unterschiedlichen innere Geometrien auf, in denen das Titanatom einmal in der Molekülebene liegt (Ti-planar) und einmal ähnlich der Gasphasengeometrie aus der Molekülebene heraussteht (Ti-oben). Für die planare Geometrie folgt aus den Experimenten eine Orientierung der Ti-O Bindung mit einem Winkel von ca. 40° zur Oberfläche. Das starke Dipolmoment des TiOPc Moleküls führt beim Multilagenwachstum zur Ausbildung einer sehr stabilen Bilagenstruktur, in der die Moleküle der zweiten Lage in einer TiO-unten Anordnung adsorbieren. Diese Geometrie wurde durch NIXSW, SPA-LEED und STM detailliert bestimmt und ist konsistent mit Paarpotentialberechnungen.

Der Gesamtheit der Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten dieser unterschiedlichen (Metall-)Phthalocyanine liefert ein umfassendes und detailliertes Bild. Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat und die intermolekulare Wechselwirkung konnte anhand von vereinfachten Modellen der Donation/Rückdonation und Paarpotentialen konsistent erklärt werden. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse eröffnen sich eine Reihe interessanter und weiterführender Fragestellungen.

-
- Trotz der umfangreichen Untersuchungen an den Phthalocyaninen auf den Edelmetalloberflächen, bieten auch diese Systeme noch weitere Fragestellungen, die die Erkenntnisse und vorgeschlagenen Modelle festigen und weiterentwickeln können. Zum Beispiel kann Photoelektronenbeugung den vorgeschlagenen Ti-O Bindungswinkel nachweisen. Hochauflösende STM/STHM und STS Experimente können wertvolle Informationen über Adsorptionsplätze und Adsorptionsgeometrien sowie über adsorptionsgeometrieabhängigen Ladungstransfer liefern. Weiterhin können HREELS Experimente an SnPc/Ag(111) und H₂Pc/Ag(111) bzw. CuPc/Au(111) und CuPc/Cu(111) weitere Details über die Korrelation zwischen Adsorbat-Substrat Wechselwirkung und den dynamischen Ladungstransfer an der Grenzfläche liefern. SPA-LEED und STM Untersuchungen von anderen Molekülen (z.B. Coronene oder F₁₆Pc) auf schwach wechselwirkenden Oberflächen (Au(111) oder HOPG) können zusätzlich die Anwendbarkeit von Paarpotentialberechnungen testen.
 - Da PTCDA und CuPc eine grundsätzlich unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkung und somit auch unterschiedliches Wachstum zeigen (PTCDA: Attraktion/Inselwachstum; CuPc: Repulsion/g-Phasen), stellen PTCDA-Phthalocyanin Heterosysteme ein spannendes Adsorbatsystem dar. Durch die Wahl der Präparationsparameter (relatives Verhältnis der Moleküle, Reihenfolge des sukzessiven Aufdampfens, Koadsorption, Präparationstemperatur) könnte es möglich sein, die Überstrukturbildung gezielt zu beeinflussen und somit auch die elektronische Struktur der Grenzfläche zu modifizieren. Paarpotentialberechnungen können im Zusammenhang der lateralen Strukturbildung hier wertvolle Voraussagen liefern. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der Dissertation von Benjamin Stadtmüller bereits begonnen.
 - Da die Monolagenstrukturen als Template für das Multilagenwachstum agieren, kann dieser Aspekt anhand der unterschiedlichen Monolagenstrukturen von CuPc auf Au(111), Ag(111) und Cu(111) untersucht werden. Auch sollte für diese Fragestellung der Schritt zu Heterosystemen gewagt werden, z.B. indem man Monolagenstrukturen aus CuPc/TiOPc oder CuPc/F₁₆CuPc auf diesen Oberflächen herstellt. Im ersten Fall könnte man das Bilagenwachstum stark beeinflussen, im zweiten Fall würde man durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen ein Wachstum in einem „Schachbrettmuster“ erwarten. Speziell für physisorptiv wechselwirkende Multilagensysteme stellen Paarpotentialberechnungen ein wichtiges Hilfsmittel dar. Diese Experimente sind im Rahmen der Dissertation von Christoph Kleimann geplant.

7 Summary

In this thesis the adsorbate systems CuPc/Ag(111), CuPc/Au(111), CuPc/Cu(111), H₂Pc and TiOPc/Ag(111) were investigated and characterized in great detail using complementary methods. The focus of the experiments was the determination of lateral geometric structures with spot-profile-analysis low energy electron diffraction (SPA-LEED) and scanning tunneling microscopy (STM), as well as the measurement of adsorption heights using the method of normal incidence x-ray standing waves (NIXSW). High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) was used to characterize the vibronic properties of the molecule and the interface dynamical charge transfer (IDCT). The electronic structure and the charge transfer into the molecule were investigated with ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS).

The most important results of this work are related with the interplay between adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interaction of CuPc in the submonolayer regime on the noble metal surfaces Au(111), Ag(111) and Cu(111). NIXSW and UPS investigations of the system CuPc/Au(111) reveal a physisorptive bonding of the molecule to the substrate without charge exchange. On the Ag(111) surface a partly filled F-LUMO state and an adsorption height of approx. 3.0Å indicate weak chemisorption for the CuPc molecule. We found evidence for a relation between adsorption height and molecular adsorption geometry which indicates the hybridisation character of the adsorbate-substrate bonding. HREELS investigations show the localisation of the charge transfer at the tetraazaporphyrin ring of the molecule. For the system CuPc/Cu(111) a filled F-LUMO state and adsorption heights of approx. 2.6Å were found, which demonstrate the strong chemisorptive bonding. For this system the dependence of the adsorption height on the adsorption geometry is even more pronounced.

SPA-LEED investigations lead to the observation of strong intermolecular repulsion in the high coverage regime of CuPc/Ag(111) in terms of continuously changing coverage dependant superlattice vectors. Furthermore no classical island growth was observed. The effect of intermolecular repulsion was related to the optimization of the interface potential: The energy loss of a compressed superstructure compared to the optimized relaxed structure at slightly higher coverage is compensated by the energy gain of the additional molecules adsorbed on the substrate. On the Au(111) surface the repulsion is only marginal because the adsorption energy of the molecules is apparently too small. On the Cu(111) surface a strong charge exchange with the substrate leads to a breaking of the molecular symmetry and hence to intermolecular attraction. In combination with the commensurism, this leads to the formation of small chains of molecules

and classical island growth in the high coverage regime. The intermolecular interaction was additionally simulated using pairpotential calculations, which reproduce the experimental findings, especially for physisorbed systems. Based on these calculations, predictions for structure formation of unknown adsorbate systems can now be made.

In order to reveal the impact of the central metal atom on the intermolecular and adsorbate-substrate interaction, SPA-LEED and NIXSW investigations on $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ submonolayer structures were performed. The results indicate, that the metal atom has a direct as well as an indirect influence (via the N-atoms) on the adsorbate-substrate interaction. In the indirect case, the metal atom partly passivates the coordinated nitrogen atoms in the tetraazoporphyrin ring and weakens their bonding to the substrate. Furthermore Pauli-repulsion with the substrate inhibits the „N-down“ configuration found for H_2Pc . Compared to $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$, this „N-down“ configuration also leads to a higher tendency to commensurism. The direct interaction with the substrate is possible for more reactive metal atoms (i.e. Ti or Co), which have d-orbitals in the proximity of the fermi-edge of the substrate.

Furthermore the submonolayer and multilayer growth of the non-planar TiOPc molecule on the $\text{Ag}(111)$ surface was investigated. In the submonolayer regime the molecule chemisorbs flat on the surface with the oxygen atom pointing to the vacuum, which leads to the formation of a molecular dipole layer. Compared to $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ the charge transfer into the molecule is in this case located at the tetraazoporphyrin ring and the titanium atom. In the g-phases and the commensurate low temperature phase the molecules show two different molecular geometries: 1. The titanium atom lies in the molecular plane (Ti-planar) and 2. the titanium atom lies above the molecular plane (Ti-up), similar to the gas-phase DFT calculations. In the Ti-planar geometry the experiments indicate a Ti-O bonding angle of 40° relative to the surface. The strong dipole moment of the molecule leads to the formation of a very stable bilayer structure for the multilayer growth, where the molecules in the second layer adsorb in a TiO-down configuration. This geometry was characterized in detail using NIXSW, SPA-LEED and STM. The experimental findings were in good agreement with pairpotential calculation.

Our findings lead to a comprehensive and detailed picture of these adsorbate systems. The interactions of the molecules with the substrate and the intermolecular interaction was explained consistently using simplified models of donation/back-donation and pairpotentials. These findings motivate further projects.

- Despite of the extensive investigations of phthalocyanines on noble metal surfaces, there are still open questions which could consolidate and improve the findings and suggested models. Photoelectron diffraction could proof the suggested Ti-O bonding angle of approx. 40° relative to the surface. High resolution STM/STHM and STS experiments can deliver valuable information about adsorption sites and adsorption geometries as well as the adsorption site dependent charge transfer. Fur-

thermore HREELS experiments can be performed on the systems SnPc/Ag(111) and H₂Pc/Ag(111) as well as on CuPc/Au(111) and CuPc/Cu(111) to reveal further details on the correlation between adsorbate-substrate interaction and interface dynamical charge transfer. SPA-LEED and STM investigations of different molecules on weak interacting surfaces (e.g. Au(111) or HOPG) could be a testing ground for the applicability of pairpotential calculations.

- PTCDA and CuPc are well investigated systems and show fundamentally different intermolecular interaction and growth modes (PTCDA: attraction/island growth; CuPc: repulsion/g-phases). Therefore PTCDA-phthalocyanine heterosystems can be considered to be a very interesting adsorbate system. By the choice of preparation parameters (relative amount of molecules, sequence of deposition, co-adsorption, preparation temperature) it might be possible to systematically tune the formation of superstructures and hence to modify the electronic structure of the metallic-organic interface. In this context valuable predictions could be obtained from pairpotential calculations. These investigations have already been started within the PhD-thesis of Benjamin Stadtmüller.
- Monolayer structures act as a template for multilayer growth. This aspect can be investigated in detail using the different monolayer structures of CuPc on Au(111), Ag(111) and Cu(111). For this question of multilayer growth one should switch to heterosystems, e.g. to CuPc/TiOPc or CuPc/F₁₆CuPc monolayer structures. In the first case the bilayer growth can strongly be different. In the second case the electrostatic interaction between the two different molecules would lead to a „chessboard“ structure. Especially for physisorptiv interacting multilayer systems, pairpotential calculations are a helpful tool. These experiments are already planned within the PhD-thesis of Christoph Kleimann.

A Verwendete Abkürzungen

B3LYP	Hybrid Funktional nach Ref. [110, 111]
c-Phase	Kommensurable Phase von Phthalocyaninen/Ag(111) mit einem Molekül pro Einheitszelle
c ₂ -Phase	Kommensurable Phase von Phthalocyaninen/Ag(111) mit zwei Molekülen pro Einheitszelle
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
F-LUMO	vormaliges niedrigstes unbesetztes Orbital
FWHM	Halbwertsbreite
g-Phase	Phase, in der Pc Molekülen in einem zweidimensionalen Gas vorliegen
HOMO	höchstes besetztes Orbital
HOPG	hochgeordnetes pyrolytisches Graphit
H ₂ Pc	H ₂ -Phthalocyanin
(HR)EELS	(Hochauflösende) Elektronenenergieverlustspektroskopie
IDCT	dynamischer Ladungstransfer an der Grenzfläche
LANL2DZ	Basis Satz für DFT Berechnungen nach Ref. [112, 113, 114, 115]
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Orbital
ML	Monolage
(NI)XSW	Absorption in stehenden Röntgenwellenfeldern (unter normalem Einfall)
NTCDA	Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid
p.o.l.-Phase	Überstrukturen mit point-on-line Koinzidenz des Übergitters mit dem Substratgitter, d.h. jeder Übergitterpunkt liegt auf Verbindungslinien von Substratgitterpunkten
PTCDA	Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid
RT	Raumtemperatur $\approx 300\text{K}$
SnPc	Zinn-Phthalocyanin
SPA-LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Spotprofile
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie
TiOPc	Titanyl-Phthalocyanin
(AR)UPS	(winkelaufgelöste) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

B Einfluss des N1s Untergrundes auf das XSW Signal

Der Untergrundabzug bei N1s Spektren gestaltet sich im Falle der Ag(111) Oberfläche schwierig, da der N1s Peak auf dem Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen und Plasmonanregungen des Ag3d Peaks liegt. Die Ag3d Satellitenstruktur kann im Bereich des N1s Peaks mit einem Modell bestehend aus 3 Gaussfunktionen und einem linearen Untergrund sehr gut beschrieben werden. Zusammen mit einem gaussförmigen N1s Peak reproduziert der Fit sehr gut das gemessene Spektrum (siehe Abb. B.1: N1s (grün), Untergrund (rot)). Die Kombination von Untergrundmodell *und* N1s Peak führt in einem Fit zu dem idealen Untergrund.

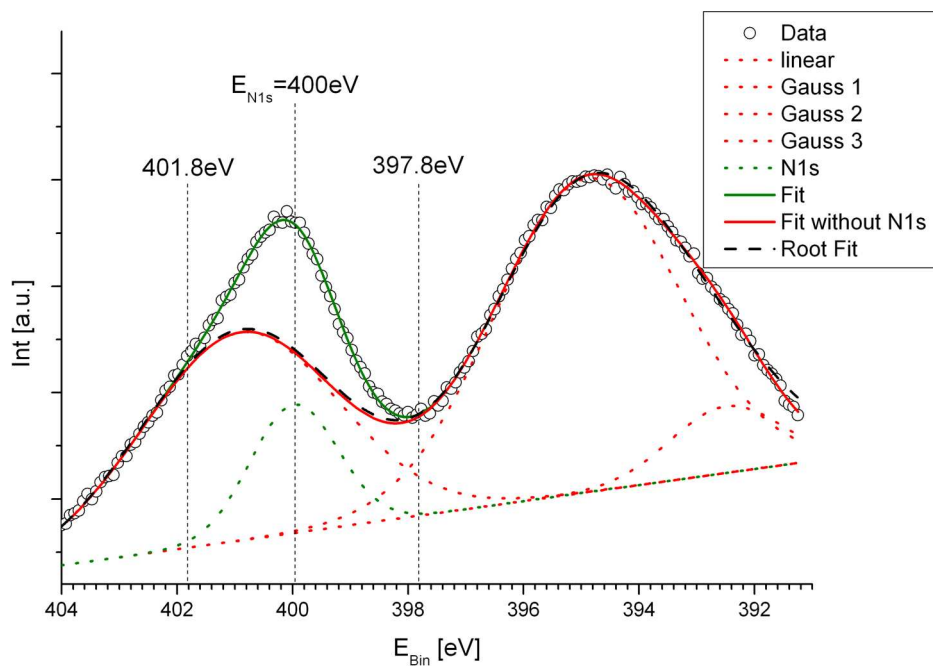


Abbildung B.1: Fit der summierten N1s Spektren von 0.8ML $H_2Pc/Ag(111)$, 183K.

Für die Auswertung der Photoelektronenausbeute der XSW Methode mit dem GMinuit Algorithmus in Root muss nun der Untergrund bestimmt werden, *ohne* den N1s Peak mit zu fitten. Das bedeutet, dass der Untergrund lediglich im Bereich $E_{Bin} \geq 401.8$ eV und $E_{Bin} \leq 397.8$ eV mit dem gleichen Untergrundmodell gefittet (schwarz gestrichelt in

Abb. B.1) wird. Dann wird zur Bestimmung der Photoelektronenausbeute im Bereich zwischen 401.8eV und 397.8eV die Fläche zwischen Messdaten und Untergrund integriert. Dieser Fit ist insofern schwierig, da die Form der ersten Gaussfunktion, die mit dem N1s Peaks überlappt, zum einen sehr exakt sein muss, zum anderen jedoch der grösste Teil dieser Gaussfunktion ausserhalb der Fitgrenzen liegt. Es zeigt sich, dass der Untergrund sehr gut bestimmt werden kann, wenn die Energiepositionen der 3 Gaussfunktionen und die Halbwertsbreite der ersten Gaussfunktion σ im Fit festgehalten werden (siehe *Root Fit* in Abb. B.1). Es hat sich zudem herausgestellt, dass die *relativen* Intensitäten dieser Peaks nicht festgehalten werden dürfen.

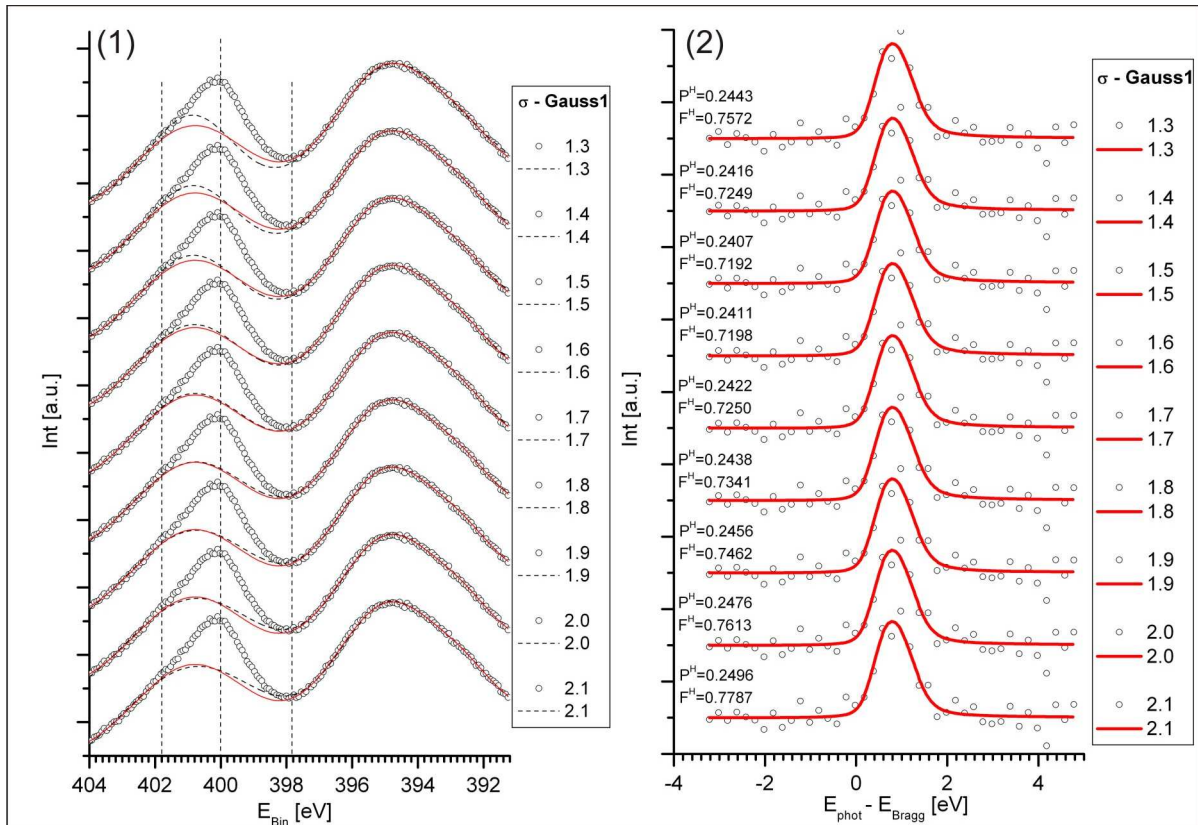


Abbildung B.2: (1) Abweichung des gefitteten Untergrundes (schwarz) vom idealen Untergrund (rot) in Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Gaussfunktion unter dem N1s Peak und (2) die Auswirkung auf das XSW Signal (Daten: 0.8ML H₂Pc/Ag(111), 183K).

Für die XSW Auswertung spielt die Halbwertsbreite der ersten Gaussfunktion eine besondere Rolle, da es durch eine falsche Wahl dieses Parameters zu einer Mischung von N1s und Substrat Signal und somit zu einem systematischen Fehler kommen kann. Abb. B.2 (1) zeigt die Abweichung des in Root gefitteten Untergrundes (schwarz) vom idealen Untergrund (rot) in Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Gaussfunktion unter dem N1s Peak und (2) die Auswirkung auf das XSW Signal. Es zeigt sich, dass trotz der teilweise stark unterschiedlichen Untergründe, die Auswirkung auf die resultierende

kohärente Position und Fraktion (also der hiervon hervorgerufene systematische Fehler) verhältnismäßig gering und kleiner als der statistische Fehler der XSW Messung ($\Delta P^H \approx 0.02$, $\Delta F^H \approx 0.1$) ist.

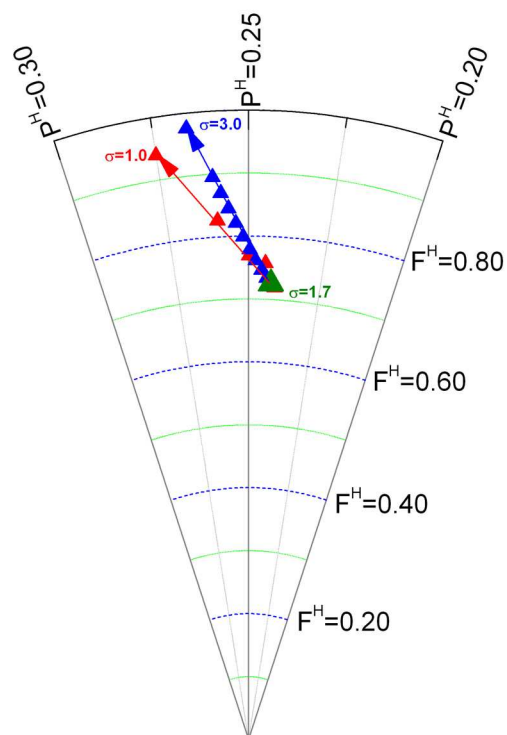


Abbildung B.3: Systematische Abweichung von XSW Fitergebnissen in Abhängigkeit der festgesetzten Halbwertsbreite der ersten Gaussfunktion des Untergrundes (Daten: 0.8ML H₂Pc/Ag(111), 183K).

Dieser systematische Fehler wird signifikant, sobald die Halbwertsbreite sehr stark vom idealen Wert abweicht. Abb. B.3 zeigt die Abweichung der XSW Signale für stark zunehmende (blau) und abnehmende (rot) Halbwertsbreiten. In beiden Fällen resultiert daraus eine systematische Abweichung zu höheren kohärenten Fraktionen und Positionen.

Die höhere kohärente Fraktion folgt aus der Normierung des XSW Signals. Für einen schlecht gewählten Untergrund, wird die integrierte Fläche des N1s Signals off Bragg unterschätzt. Da ein XSW Signal auf diesen Wert normiert wird, führt dies zu einer systematisch überhöhten Amplitude des Signals und somit zu einer systematisch größeren kohärenten Fraktion.

Die höhere kohärente Position entspricht einer Substraktion eines Substratsignals vom Adsorbatsignal. Dies lässt darauf schliessen, dass in diesem Fall eine falsch gewählte Halbwertsbreite dazu führt, das von der intergrierten Fläche des N1s Peaks eine Fläche

abgezogen wird, dessen Grösse mit dem Substrat Signal moduliert. Eine XSW Auswertung des integrierten Substrat Signals innerhalb dieses Energieintervalls führte zu keiner systematischen Abweichung, da der Anteil einer mögliche Beimischung eines N1s Signals in das sehr grosse Substratsignal zu gering ist.

C Fitmodell der Reflektivität des NIXSW Experimentes und Instrumentenfunktion

Ein Fitmodell für eine gemessene Reflektivität muss neben der theoretischen Reflektivität aus Gl. 2.8 auch die experimentell bedingte Energieverbreiterung des verwendeten Synchrotronstrahls (Instrumentenfunktion) berücksichtigen. Abb. C.1 zeigt schematisch den Aufbau des Strahlrohrs ID32 an der ESRF in Grenoble, wo die NIXSW Experimente durchgeführt wurden.

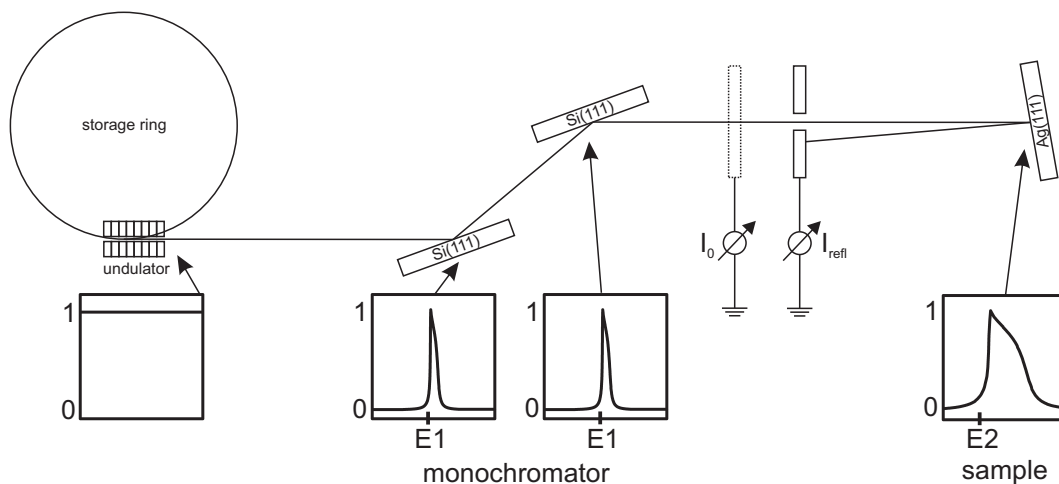


Abbildung C.1: Schematische Darstellung des Strahlverlaufes am Strahlrohr ID32 an der ESRF in Grenoble. Der Monochromator und der Substratkristall lassen sich als Bandpassfilter des Synchrotronstrahls verstehen.

Die Synchrotronstrahlung wird in den Undulatoren erzeugt. Dabei wird das Undulatororganap derart eingestellt, dass die Synchrotronstrahlung im Energiebereich der Braggenergie des untersuchten (hkl)-Reflexes des Substratkristalls maximale Intensität hat. In dem sehr schmalen Energiebereich, in dem dieser Braggreflex im Experiment durchgeführt wird ($\Delta E=6-9\text{eV}$) ist die Intensität dann nahezu konstant (z.B. = 1). Nach den Undulatoren folgen zwei parallel montierte Si(111) Monochromatorkristalle mit der Reflektivität $R_{Mono1,E1}(E)$ und $R_{Mono2,E1}(E)$. Deren schmale Reflektivitäten um die

Braggnergie E_1 lassen sich als Bandpassfilter auffassen. Anschliessend trifft der monochromatisierte Strahl zunächst auf ein Gitter, dessen Photostrom I_0 die Intensität des einfallenden Strahls beschreibt.

Danach fällt der Strahl auf den Probenkristall mit der Reflektivität $R_{Probe,E_2}(E)$ um die Braggnergie E_2 , der sich als zweiter Bandpassfilter auffassen lässt. Die dort gebeugte Strahl trifft dann auf einen Reflektivitätsschirm und erzeugt dort proportional zu seiner Intensität den gemessenen Photostrom I_{Refl} . Die Intensität dieses gebeugten Strahls setzt sich also aus dem Produkt dieser drei Bandpassfilter zusammen:

$$Intensitaet_{Refl} = 1 \cdot R_{Mono1,E_1} \cdot R_{Mono2,E_1} \cdot R_{Probe,E_2} \quad (C.1)$$

In dem NIXSW Experiment wird nun die Photonenenergie des Synchrotronstrahls im Bereich der Braggnergie des untersuchten (hkl)-Reflexes des Substratkristalls (E_2) durchgestimmt, indem die Winkel der Monochromatorkristalle und somit deren Braggnergie E_1 verstellt wird. Anschaulich bedeutet dies, dass sich die Bandpassfilter des Monochromators relativ zu dem der Probe um $\Delta = E_1 - E_2$ verschieben. Die gemessene Reflektivitätskurve ist dann der auf I_0 normierte Photostrom $I_{refl}(\Delta)$:

$$I_{Refl}(\Delta) \propto \int_{-\infty}^{\infty} [R_{Mono1,E_1}(E) \cdot R_{Mono2,E_1}(E)] \cdot R_{Probe,E_2}(\Delta - E) dE \quad (C.2)$$

Dieses Integral ist äquivalent zu einer Faltung ($(f \otimes g)(a) = \int f(x) \cdot g(a - x) dx$), so dass man die gemessene Reflektivität mit einer Fitfunktion beschreiben muss, die sich aus einer Faltung aus der Reflektivität des Substratkristalls und dem Quadrat der Reflektivität der Monochromatorkristalle zusammensetzt:

$$I_{Refl} \propto R_{Mono}^2 \otimes R_{Probe} \quad (C.3)$$

Ein zweiter Aspekt, der berücksichtigt werden muss, ist die Mosaizität des Substratkristalls. Die Mosaizität hat zur Folge, dass die Synchrotronstrahlung an leicht zueinander verkippten Netzebenen gebeugt wird, welche entsprechend leicht unterschiedliche Braggnergien und somit energetisch verschobene Reflektivitäten aufweisen. Dieser Effekt wird in der Fitfunktion durch eine Faltung der Reflektivität des Substratkristalls mit einer Gaussfunktion berücksichtigt, so dass sich die in dieser Arbeit verwendete Fitfunktion folgendermaßen zusammensetzt:

$$I_{Refl} \propto R_{Mono}^2 \otimes R_{Probe} \otimes Gaussfkt \quad (C.4)$$

Der entsprechende C++ Code wurde von Christoph Stadler [19] entwickelt. Aus einem Fit der experimentellen Reflektivität resultieren im Grunde drei wichtige Parameter, die für die weitere Auswertung der XSW Kurven von Bedeutung sind: 1. die

Bragg Energie des untersuchten (hkl)-Reflexes des Substrats, 2. die Phase Φ des stehenden Wellenfeldes und 3. die Halbwertsbreite der Gaussfunktion, welche die Energieverbreiterung durch die Mosaizität beschreibt. Diese Parameter fließen dann direkt in die Fitfunktion der XSW-Kurven ein. Da die XSW Kurve Y_{exp} wie die Reflektivität eine Funktion der Photonenenergie ist und die gleiche experimentell bedingten Energieverbreiterung aufweisen muss, setzt sich deren Fitfunktion äquivalent aus einer Faltung der theoretischen XSW-Kurve Y_{theo} (Gl. 2.18) mit dem Quadrat der Reflektivität der Monochromatorkristalle und einer Faltung mit der Gaussfunktion zusammen.

$$Y_{exp} \propto R_{Mono}^2 \otimes Y_{theo} \otimes Gaussfkt \quad (C.5)$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Querschnitt eines SPA-LEED Aufbaus [15].	6
2.2	Theoretische Reflektivitäten für den [111]-Reflex von Au, Ag und Cu unter normalem Einfall.	11
2.3	Schematische Darstellung der vier Streumechanismen aus Gl. 2.20: (a) Term 2: Streuung-Reflexion; (b) Term 3: Reflexion-Streuung; (c) Term 1: Einfachstreuung; (d) Term 4: Reflexion-Streuung-Reflexion (aus Ref. [51])	17
2.4	Aufbau des hochauflösenden Elektronenverlustspektrometers „Delta 0.5“.	18
2.5	Schematische Darstellung des Tunneleffektes an einem Metall-Vakuum-Metall Übergang. Die Wellenfunktion des getunnelten Elektrons fällt im Vakuum exponentiell mit dem Abstand d zwischen STM-Spitze und Substrat ab. Der Dämpfungskoeffizient κ hängt maßgeblich von der Höhe der Potentialbarriere, d.h. der Austrittsarbeit Φ ab.	19
2.6	Schematische Darstellung des Effektes der Spitzenspannung auf den Tunnelstrom durch ein Molekül. Je nach Polarität fließt der Tunnelstrom durch besetzte oder unbesetzte Zustände des Moleküls und bildet somit jeweils deren lokale Zustandsdichte (LDOS) ab.	20
2.7	Chemische Struktur von CuPc, H ₂ Pc und TiOPc (N: blau, C: grau, H: weiß, Cu: orange, Ti: violett, O: rot). Während der aromatische Teil des Moleküls bei allen Molekülen gleich bleibt, hat die Wahl des Metallatoms fundamentalen Einfluss sowohl auf die Symmetrie (CuPc: D _{4h} , H ₂ Pc: D _{2h} , TiOPc: C _{4v}) als auch auf die innere Geometrie und Elektrostatik (Dipolmoment).	21
2.8	Präparationsparameter für Au(111), Ag(111) und Cu(111) Oberflächen [23]. E_{Ar+} ist die Energie der Argon Ionen während des Sputterprozesses, I_{Probe} der Sputterstrom auf der Probe und ϕ der Winkel zwischen Sputtergun und Normale der Probenoberfläche.	22
3.1	Phasendiagramm von CuPc Submonolagenstrukturen auf Ag(111) mit exemplarischen Beugungsbildern [22]	24
3.2	(1) DFT-Rechnung der Elektronendichte eines CuPc Moleküls (Gas-Phasen Rechnung [59], Funktional: B3-LYP, Basis Satz: LANL2DZ). (2) Fourier Transformation der berechneten Elektronendichte. (3) SPA-LEED Messung einer g-Phase ($d \approx 16.8 \text{ \AA}$) bei 127 K. Man kann eine 12-fache Modulation des äusseren Ringes feststellen.	25

3.3	(1) Definition der Einheitszellenparameter; (2) Evolution der Einheitsvektorlängen und der Winkel α und β in Abhängigkeit der Bedeckung; (3) Lage der p.o.l.-Phasen Übergitterpunkte auf den Ag(111) Gitterlinien.	26
3.4	Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, Cu2p _{3/2} und N1s.	27
3.5	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.5ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	28
3.6	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.85ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	29
3.7	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.0ML CuPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	30
3.8	Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Ag(111).	31
3.9	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	32
3.10	(1) Hochaufgelöstes Valenzbandspektrum einer p.o.l.-Struktur von CuPc/Ag(111) mit Fitfunktionen. (2) Vergleich der Valenzbandstruktur von Submonolage zu Multilage.	33
3.11	(1) Hochaufgelöste Valenzbandspektren in Abhängigkeit der Bedeckung. Die Bedeckung sind relativ ungenau, da sie durch Aufdampfzeit bestimmt wurden. (2) Valenzbandspektren von CuPc Submonolagen, deren Bedeckung und Struktur mit der SPA-LEED Methode genauer bestimmt wurden.	35
3.12	Indizierung der Atome und Gruppen innerhalb des CuPc Moleküls zur Charakterisierung der Schwingungsmoden in Tab. 3.1 und 3.2.	39
3.13	HREEL Spektrum von 30ML CuPc/Ag(111) (aufgedampft bei $T_{Probe}=110K$, ungeordnete Schicht, keine Beugungsreflexe im SPA-LEED) im Vergleich zu IR-aktiven Schwingungsmoden aus der DFT Rechnung (vgl. Tab. 3.1 und 3.2). Die Frequenzen der DFT Rechnung wurden mit 0.93 multipliziert, um die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen. Intensitäten von entarteten Schwingungen wurden aufaddiert. Die Intensitäten zwischen 0 - 700cm ⁻¹ (rot) sind um einen Faktor 10 relativ zu denen zwischen 700 - 1500cm ⁻¹ (schwarz) vergrößert.	40
3.14	HREEL Spektren von unterschiedlichen Bedeckungen von CuPc/Ag(111) (300K): Multilage (schwarz), Multilage + Monolage (grün), Submonolage (rot). Die identifizierten Moden der Multilage sind durch schwarze Linien markiert. Fundamental vom Substrat beeinflusste Moden der Submonolage (A-G) sind durch rote Linien markiert.	41

3.15	HREEL Spektrum einer p.o.l.-Phase (0.92ML, 113K/300K), einer kommensurablen Struktur (0.80ML, 113K) und einer g-Phase (0.80, 300K). Die zugehörigen LEED Bilder sind auf der rechten Seite dargestellt.	42
3.16	(links) Räumliche Zustandsdichte des LUMO's und (rechts) alle A_{1g} Raman Moden die einer symmetrischen Atmungsschwingung des Tetraazaporphyrin Rings entsprechen.	45
3.17	Energiegewinnspektren von 0.8ML CuPc/Ag(111) bei 300K (rote durchgezogene Linie) und 113K (blaue durchgezogene Linie). Die schwarz gepunktete Linie zeigt zum Vergleich ein gespiegeltes Verlustspektrum. Multipliziert man dieses mit einem Boltzmannfaktor, so führt das zu der rot (300K) und blau (113K) gepunkteten Linie, die sehr gut mit den Gewinnspektren übereinstimmen.	46
3.18	Phasendiagramm von CuPc Submonolagen auf der rekonstruierten Au(111) Oberfläche [75]	48
3.19	Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, Cu2p _{3/2} und N1s.	49
3.20	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.0ML CuPc/Au(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	50
3.21	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.7ML CuPc/Au(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel (für Cu2p _{3/2} summierte Einzelmessung).	51
3.22	Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Au(111).	52
3.23	Echtkalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Au(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41]. Die Gitterkonstante der obersten Lage von Goldatomen ist um 3% relaxiert [78].	53
3.24	Valenzbandstruktur von CuPc Submonolagen und Multilagen auf der Au(111) Oberfläche [75]. Der Einsatz oben rechts zeigt den linearen Zusammenhang zwischen HOMO Bindungsenergie und Bedeckung.	54
3.25	Phasendiagramm von CuPc Submonolagen auf Cu(111) [75]	56
3.26	Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s und N1s. Die Abbildung links zeigt die Anomalie des Untergrundes im Spektralbereich des C1s Peaks.	58
3.27	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.92ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	59
3.28	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.6ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	60

3.29	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.4ML CuPc/Cu(111); Unten: Argand Diagram der Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	61
3.30	Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der un- terschiedlichen Phasen von CuPc/Cu(111).	62
3.31	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von CuPc/Cu(111). Die durchgezogenen Krei- se entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	63
3.32	Valenzbandstruktur von CuPc Submonolagen und Multilagen auf der Cu(111) Oberfläche bei 153K [75].	65
3.33	Van-der-Waals Potentiale von gleichatomigen Paaren (1,2) und von un- gleichen Paaren (3) deren Parameter durch die obige Näherung bestimmt wurden.	69
3.34	Paarpotentiale basierend auf reiner van-der-Waals Wechselwirkung. ΔX , ΔY und ΔZ beschreiben die Verschiebung der Molekülschwerpunkte (ex- emplarisch durch die Pfeile angedeutet). Die Abbildungen oben zeigt die Paarpotentiale in Stapelgeometrie (1,2) und unten in lateraler Geometrie (3,4).	70
3.35	NBO Partialladungen der Moleküle PTCDA und CuPc (Gasphase Rech- nung: DFT, B3LYP, Basis: LANL2DZ [59].	71
3.36	Elektrostatische Potentiale von CuPc und PTCDA in Stapelrichtung (oben) und lateraler Geometrie (unten).	72
3.37	H-STM Messung von PTCDA/Au(111) [92]: Die grünen Pfeile zeigen die experimentell bestimmte relative Lage gleichorientierter Moleküle. Die blauen Pfeile beschreiben die relative Lage der unterschiedlich ori- entierten Moleküle, die azimuthal 101° zueinander verdreht sind.	73
3.38	Paarpotentiale von PTCDA/Au(111): (1) gleiche Molekülausrichtung analog der Moleküle in den Ecken der EZ. (2) Die zwei Moleküle sind um 101° azimuthal verdreht entsprechend den unterschiedlichen Mole- küle in der EZ. Die grünen bzw blauen Pfeile zeigen die experimentell bestimmte relative Lage der Moleküle aus Abb. 3.37.	74
3.39	Paarpotential zweier PTCDA Moleküle in Stapelgeometrie (1) und Schnitt durch das Potentialminimum für $\Delta X=0$, $\Delta Y=2.8\text{\AA}$ entlang der Stapel- richtung ΔZ (2). Das Minimum stimmt mit dem Stapelabstand im Mo- lekülkristall (Grafik aus [83, 93]) sehr gut überein.	75
3.40	(1) Paarpotentiale zweier CuPc Moleküle in lateraler Geometrie und (2) Radialverläufe durch die Hochsymmetrierichtungen (0° , 45°) und durch das Potentialminimum (26°). Es zeigt sich, dass das Potential nur in sehr beschränkten Bereichen kleine Minima ($\geq -30\text{meV}$) aufweist und für $\Delta R \geq 16\text{\AA}$ stets repulsiv ist.	76
3.41	Durch Addition des Paarpotentials mit einem Dipol-Dipol Potential kann man einen idealen Potentialverlauf erzeugen, der die experimentellen Be- funde exakt beschreibt.	77

- 3.42 Paarpotentiale von CuPc in Kombination mit experimentell bestimmten Einheitszellen unterschiedlicher Strukturen von CuPc/Au(111) (siehe Kap. 3.2.1 und [23]): Es zeigt sich dass die Einheitszellenvektoren bei den angegebenen Winkeln $< (\vec{a}, \vec{M})$ nahezu exakt in den Potentialminima zu liegen kommen. Ausgehend von dieser Geometrie weicht die Molekülausrichtung um 3-4° von der $[\bar{1}01]$ Hochsymmetrierichtung der rekonstruierten Oberfläche ab. 78
- 3.43 Paarpotentiale und experimentell bestimmten Einheitszellenvektoren der beiden Grenzstrukturen der p.o.l.-Phasen von CuPc/Ag(111): die kommensurable Struktur bei $\theta=0.89\text{ML}$ (1) und die Monolagenstruktur (2). Es zeigt sich, dass die Vektoren bei den angegebenen Winkeln $< (\vec{a}, \vec{M})$ bei der kommensurablen Struktur in den Potentialminima zu liegen kommen. Die Hexagone deuten die Lage des Substratgitters an. Ausgehend von dieser Geometrie gleiten beide Einheitsvektoren mit zunehmender Bedeckung entlang der $[\bar{1}01]$ in einen Bereich von Pauli Repulsion. Die Molekülachse \vec{M} weicht von der $[\bar{1}01]$ Richtung um 4° ab. 81
- 3.44 (2) Schematisches platzspezifisches Adsorptionpotential in $[\bar{1}01]$ Richtung. Es ist eine Superposition von 2 parabolischen Potentialen die ihr Minimum in top oder bridge Position haben (analog CO/Pt(111) [98]). Die Adsorptionsenergie ist direkt mit der Adsorptionshöhe korreliert (schematisch siehe (1)) und kann somit qualitativ mit NIXSW Messungen beschrieben werden. 82
- 3.45 (1) Schematisches Grenzflächenpotential für eine kommensurable Position. Alle Moleküle haben identische Adsorptionsplätze und liegen im Potentialminimum (rote Pfeile). (2) Für eine p.o.l.-Struktur haben alle Moleküle unterschiedliche Adsorptionsplätze und entsprechend individuell unterschiedliche Adsorptionspotentiale. Gemittelt über alle Moleküle ist das Adsorptionpotential für ein Molekül in der p.o.l.-Struktur geringer als für ein Molekül in der kommensurablen Struktur $|\bar{E}_{p.o.l.}| \leq |\bar{E}_{c-Phase}|$. 83
- 3.46 Paarpotentiale von CuPc und experimentell bestimmte primitiven Einheitszellenvektoren der kommensurablen Struktur von CuPc/Cu(111) (rotes Gitter = Substratgitter). (1) Die nächste Nachbar Moleküle sind gleich orientiert. \vec{b} kann in einem Potentialminimum liegen, \vec{a} liegt dann in einem Bereich starker Pauli-Repulsion und die Molekülachsen \vec{M} sind um 5° von der Substrathochsymmetrierichtung verdreht. Dies entspricht der *primitiven* Monolagenstruktur (\vec{a}, \vec{b}) . (2) Im Fall, dass die Molekülachsen nächster Nachbarn einen Winkel von 10° einschliessen vertieft sich das Potentialminimum um 6meV und ein Molekül (M1) ist am Substrat ausgerichtet. Beide Effekte führen zu einem Energiegewinn. Diese Geometrie entspricht der *oc-Phase* mit 2 Molekülen pro EZ (\vec{A}, \vec{B}) . . . 85

3.47	STM Messungen an CuPc/Cu(111) von Karacuban et al. [58] und an SnPc/Ag(111) von Wang et al. [55]. Sn-oben Moleküle haben ein helles Zentrum und liegen analog CuPc/Ag(111) einzeln vor (Repulsion). Sn-unten Moleküle haben ein dunkles Zentrum und liegen analog zu CuPc/Cu(111) in Ketten vor (Attraktion).	86
3.48	Ursprung der Symmetriebrechung aus der Wechselwirkung des Moleküls mit 4-zähliger Symmetrie und der (111) Oberfläche mit 3-zähliger Symmetrie.	87
3.49	(1) Zustandsdichte des LUMO's (zweifach entartet, je um 90° gedreht). (2) Paarpotential von CuPc mit modifizierten Partialladungen, basierend auf dem Donation/Rückdonation Modell. Die Rückdonation entspricht der Form des LUMO Zustandes (1).	88
3.50	Geometrien, in denen ein kommensurabler Adsorptionsplatz mit einem Potentialminimum zusammenfällt: (1) Molekülachse \vec{M} weicht um 5° von der $[\bar{1}10]$ Richtung ab, (2) \vec{M} weicht um 1° von der $[\bar{1}01]$ Richtung ab. Die oberen Bilder zeigen Realraumbilder dieser Geometrien. In (2) zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen STM Daten [58].	89
4.1	Phasendiagramm von H ₂ Pc Submonolagen auf Ag(111) [21]. Es lässt sich grob in die Bereiche der „g-phasen“ mit diffusen Ringstrukturen, der „kommensurablen Phase“ und der „point-on-line“-Phasen unterteilen. . .	94
4.2	Exemplarische XPS Spektren und abgezogener Untergrund der untersuchten Spezies C1s und N1s.	95
4.3	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.93ML H ₂ Pc/Ag(111); Unten: Argand Diagramm der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel. . . .	96
4.4	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.8ML H ₂ Pc/Ag(111); Unten: Argand Diagramm der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel. . . .	97
4.5	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.7ML H ₂ Pc/Ag(111); Unten: Argand Diagramm der teilweise summierten „Einzelmessungen“ (1 Punkt = 3-4 Einzelmessungen) und deren arithmetisches Mittel. . . .	98
4.6	Elementspezifischen Adsorptionshöhen und kohärente Fraktionen der unterschiedlichen Phasen von H ₂ Pc/Ag(111).	99
4.7	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der unterschiedlichen Phasen von H ₂ Pc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	100
4.8	(1) Modellrechnung für ein H ₂ Pc Molekül, dessen Flügel um 5° von der planaren Geometrie ausgelenkt sind. Die experimentellen Daten von 0.7ML H ₂ Pc/Ag(111) (183K) können mit diesem Modell reproduziert werden unter der Verwendung der Parameter des Winkels, eines Offsets, $F_m^H(C)$ und $F_m^H(N)$ (nach Gl. 2.14). (2) Modell eines planaren H ₂ Pc Molekül, dessen Stickstoffatome aus der Ebene herausstehen.	102

4.9	(1) NBO Partialladungen des Moleküles CuPc (Gasphase Rechnung: DFT, B3LYP, Basis: LANL2DZ [59]) und (2) berechnete Zustandsdichte von LUMO und LUMO+1.	105
4.10	(1) Paarpotentiale von zwei gleichorientierten H ₂ Pc Molekülen und (2) radiale Schnitte entlang einer Molekülachse unter 0° und durch die Potentialminima unter 26° und 64°. Die Potentiale weichen geringfügig von denen des CuPc Moleküls ab, zeigen aber qualitativ den gleichen Verlauf.	106
4.11	(1) Mögliche laterale Adsorptionsgeometrie der kommensurablen Phase von H ₂ Pc/Ag(111). (1) Das Paarpotential wurde relativ zu einem Substratgitter gedreht, so dass die Einheitsvektoren der kommensurablen Struktur in Bereiche der Potentialminima fallen. Die Einheitsvektoren der Monolagenstruktur sind durch gepunktete Pfeile dargestellt. Das entsprechende Realraummodell der kommensurablen Struktur ist in (2) dargestellt.	107
5.1	Phasendiagramm von TiOPc/Ag(111) mit exemplarischen LEED Bildern und zugehörigen Überstrukturmatrizen der unterschiedlichen Phasen.	111
5.2	(1) Definition der Einheitszellenparameter relativ zum Substratgitter. (2) Bedeckungsabhängigkeit der Einheitszellenparameter. (3) Übergitterpunkte von 26 gemessenen p.o.l.-Strukturen mit der größten (gepunktet) und kleinsten (gestrichelt) Einheitszelle.	112
5.3	Schnitte durch die g-Phasen Ringstruktur in Abhängigkeit der Bedeckung. Es zeigt sich deutlich, dass der Ringradius mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zunimmt.	113
5.4	(1) Änderung des Ringradius beim Phasenübergang im Vergleich zur (2) Intensität der Beugungsreflexe erster Ordnung (2) der c ₂ -Phase bei einer Bedeckung von 0.83ML.	114
5.5	Oben: SPA-LEED Bilder von CuPc und TiOPc im Bedeckungsbereich von Multilagen. Unten sind die stark unterschiedlichen Realraumeinheitszellen und Überstrukturmatrizen der Multilagenstrukturen gezeigt. Für TiOPc/Ag(111) ist diese vermutlich eine Bilagenstruktur.	117
5.6	LEED Aufnahme einer eindomänigen TiOPc Bilagenstruktur (ca. 2ML). Die Elektronenstrahlgröße der LEED Optik beträgt etwa 1mm ²	118
5.7	Vergleich von Multilagen HREEL Spektren von TiOPc und CuPc. Die Spektren sind abgesehen von der Ti-O Streckschwingung bei 965cm ⁻¹ nahezu identisch.	119
5.8	Vergleich von Submonolagen HREEL Spektren von TiOPc und CuPc. Die Spektren sind abgesehen von der Ti-O Streckschwingung bei 989cm ⁻¹ nahezu identisch.	121
5.9	Bedeckungsabhängigkeit von TiOPc HREEL Spektren (T=300K) mit zugehörigen SPA-LEED Bildern. Die Farbcodierung beschreibt Submonolagen (rot), 1.+2. Lage (grün) und Multilagen (schwarz).	122

5.10	HREEL Spektren von 1.2ML TiOPc/Ag(111): (oben) direkt nach dem Aufdampfen (unten) nach einem Heizen der Probe bei 573K. Die durchgezogenen Linien zeigen die Signatur von Molekülen in der zweiten Lage, die sich somit nicht vollständig desorbieren lassen.	123
5.11	Einfluss von koadsorbierten Wasser auf das HREEL Spektrum. Zum Vergleich ist ein Spektrum von H ₂ O/Pt(111) von Pirug et al [106] gezeigt.	124
5.12	HREEL Spektren von g-Phase und c ₂ -Phase von TiOPc/Ag(111).	125
5.13	(a) Beispiel zur Bestimmung der Austrittsarbeit über den Sekundärelektronen cutoff. (b) Bedeckungsabhängige Austrittsänderung von TiOPc/Ag(111). Trendlinien sind gestrichelt eingezeichnet und beschreiben (1) die Entvölkerung des Shockley Oberflächenzustandes sowie (2) die Ausbildung und (3) die Neutralisation einer Dipolschicht an der Oberfläche.	126
5.14	(1) UPS Spektren (Emissionswinkel 45°) der Fermikante für unterschiedliche Submonolagen von TiOPc/Ag(111) bei 300K und (2) der Vergleich zum CuPc. Der Fit des F-LUMO ist als schwarze Fläche gezeigt. Die schwarze Linie ist die gefittete Fermifunktion.	127
5.15	Die UPS Spektren (Emissionswinkel: 45°) zeigen die Bedeckungsabhängigkeit des HOMO von TiOPc/Ag(111) im Submonolagenbereich (1) und im Bedeckungsbereich der Multilage (2). Der Fit des Submonolagen HOMO ist gestrichelt und der des Multilagen HOMO gepunktet dargestellt.	129
5.16	Vergleich von UPS Spektren des HOMO von TiOPc und CuPc auf (1) HOPG von Kera et al. [102] und (2) auf Ag(111). Die gezeigte theoretische räumliche Zustandsdichte der beiden Moleküle ist nahezu identisch.	131
5.17	UPS Messungen (Emissionswinkel: 45°) der Valenzbandstrukturen von TiOPc und CuPc unterschiedlicher Bedeckungen. Die Gasphase DFT Rechnungen (Gaussian03 [59]: DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ) sind gestrichelt dargestellt und zeigen abgesehen von der relativen HOMO Position eine gute Übereinstimmung mit den Multilagen UPS Spektren.	134
5.18	Sprunghafte Änderung des Kontrastes bei zu geringen Tunnelspannungen: (links) während einer Messung und (rechts) zwischen zwei Messungen.	135
5.19	STM Bilder einer TiOPc p.o.l.-Phase mit einer Bedeckung von 0.9-0.95ML. Die Silberterrassen sind homogen mit sehr grossen Domänen bedeckt. Die Domänen sind arm an Defekten und die TiOPc Moleküle weisen vornehmlich ein helles Zentrum auf. Dies ist unabhängig von der Polarität der Spitzenspannung (positive Spitzenspannung siehe Abb. 5.18).	137
5.20	(1) STM Linienprofile ($U_{bias} = -1.8V$) durch TiOPc Moleküle mit hellem Zentrum und mit gleichmäßigem Kontrast in einer p.o.l.-Struktur. Das helle Zentrum entspricht einem Höhenunterschied zum Molekülkörper von nur 0.7Å. (2) zeigt eine vergleichbare Messung von CoPc+CuPc/Au(111) von Hipps et al. [107], wo das helle Zentrum auf die Besetzung des d _{z²} -Orbitals des Kobalts zurückgeführt wurde.	138

5.21	(links) Zustandsdichte von Molekülorbitalen aus DFT Rechnungen (Gaussian03 [59], DFT, B3LYP, Basis Satz: LANL2DZ) und (rechts) deren relative energetische Lage in Abhängigkeit des vertikalen Bindungsabstandes zwischen Titan und Stickstoff d_{N-Ti}	139
5.22	STM Bilder einer p.o.l.-Phase und einer c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111) mit einer Bedeckung von 0.8-0.9ML bei 105K. Die unterschiedlichen Übergitter sind angedeutet und stimmen qualitativ mit SPA-LEED Daten überein. In der c_2 -Phase zeigt sich ein unterschiedlicher Kontrast der zwei Moleküle pro Einheitszelle.	140
5.23	STM Bild einer TiOPc Multilagenstruktur mit einer Bedeckung von 1.5-2.0ML. Der helle Kontrast entspricht Molekülen in der zweiten Lage, der dunkle Kontrast Molekülen in der ersten Lage. Die Bereiche A sind eine unvollständige Bilagenstruktur und B sind eine geschlossene Bilagenstruktur. Die Inseln bei D treten in Bereichen ungeordneter Moleküle C in der ersten Lage auf.	141
5.24	STM Bild einer unvollständigen Bilagenstruktur. Das Bild wurde entsprechend der aus den SPA-LEED Messungen bestimmten Gitterparameter korrigiert. Es zeigt sich, dass die Moleküle der ersten Lage (weiß) eine andere azimuthale Orientierung aufweisen als die Moleküle der zweiten Lage (schwarz)	142
5.25	STM Linienprofil durch TiOPc Moleküle der zweiten und ersten Lage. Der Höhenunterschied beträgt demnach ca. 3.0\AA	144
5.26	Exemplarische XPS Spektren und abgezogene Untergründe der untersuchten Spezies C1s, N1s, O1s und Ti2p _{3/2}	145
5.27	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.95ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	147
5.28	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.90ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren arithmetisches Mittel.	148
5.29	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der p.o.l.-Strukturen von TiOPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	149
5.30	Oben: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 0.74ML TiOPc/Ag(111); Unten: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren geometrisches Mittel.	150
5.31	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen Adsorptionshöhen der g-Phase und c_2 -Phase von TiOPc/Ag(111). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die getrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	151
5.32	Rekonstruktion der Titan und Sauerstoff „oben“ und „planar“ Geometrien aus der Vektoraddition im Argand Diagramm.	151

5.33	(1) HREEL Spektren von g-Phase, c_2 -Phase und p.o.l.-Phase. Die Normierung erfolgte auf die Intensität der Linie bei 761cm^{-1} . Die Intensität der Ti-O Streckschwingung bei 989cm^{-1} ist für g-Phase und c_2 -Phase im Vergleich zur p.o.l.-Phase nur etwa halb so groß. (2) HREEL Spektren von g-Phase und c_2 -Phase im Bereich hoher Wellenzahlen. Es zeigt sich keine zweite TiO-Streckschwingung.	153
5.34	Oben links: XSW Signale der summierten Einzelmessungen von 1.6ML TiOPc/Ag(111); Unten links: Argand Diagram der teilsummierten Einzelmessungen und deren geometrisches Mittel; Rechts: Argand Diagram der Rekonstruktion der kohärenten Position und Fraktion der Moleküle der 2. Lage aus der Differenz der Vektoren des Experiments und denen der 1. Lage.	155
5.35	Echtskalierte Darstellung der elementspezifischen rekonstruierten Adsorptionshöhen der Moleküle in der zweiten Lage von TiOPc/Ag(111). Für die Adsorptionshöhen der Moleküle der ersten Lage wurden die NIXSW Ergebnisse der p.o.l.-Struktur bei 300K verwendet (links). Die durchgezogenen Kreise entsprechen empirischen Kovalenzradien [42], die gestrichelten Kreise entsprechen van-der-Waals Radien [41].	157
5.36	(1) Paarpotentiale zweier TiOPc Moleküle in lateraler Geometrie und (2) Radialverläufe durch die Hochsymmetrierichtungen (0° , 45°) und durch das Potentialminimum (26°). Es zeigt sich, dass das Potential nur in sehr beschränkten Bereichen kleine lokale Minima ($\geq 3\text{meV}$) aufweist und für $\Delta R \geq 15.8\text{\AA}$ stets repulsiv ist.	158
5.37	(1) STM Bild der Einheitszelle des c_2 -Phase von TiOPc und (2) daraus folgendes Modell für die Berechnung des Potentials des um 13° verdrehten zentralen Moleküls (3). (4) zeigt die möglichen Adsorptionsplatzkombinationen im Falle eines zentrierten Moleküls in der Einheitszelle. . . .	159
5.38	(1) Modell der festgelegten lateralen Geometrie der ersten und zweiten Lage nach Abb. 5.24 und 5.5; (2) Potential für das Molekül in der zweiten Lage für $\Delta Z = 2.8\text{\AA}$	161
5.39	(1) Potential in Abhängigkeit von ΔY und ΔZ bei $\Delta X = 0$; (2) Das Potential nimmt ein Minimum im Zentrum der Einheitszelle und einer relativen Höhe des Moleküls in der zweiten Lage von 2.8\AA an. (3) Realraummodell des daraus resultierenden Bilagenstapelabstandes.	162
B.1	Fit der summierten N1s Spektren von 0.8ML $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$, 183K. . .	175
B.2	(1) Abweichung des gefitteten Untergrundes (schwarz) vom idealen Untergrund (rot) in Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Gaussfunktion unter dem N1s Peak und (2) die Auswirkung auf das XSW Signal (Daten: 0.8ML $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$, 183K).	176
B.3	Systematische Abweichung von XSW Fitergebnissen in Abhängigkeit der festgesetzten Halbwertsbreite der ersten Gaussfunktion des Untergrundes (Daten: 0.8ML $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$, 183K).	177

C.1 Schematische Darstellung des Strahlverlaufes am Strahlrohr ID32 an der ESRF in Grenoble. Der Monochromator und der Substratkristall lassen sich als Bandpassfilter des Synchrotronstrahls verstehen. 179

Tabellenverzeichnis

2.1	Van-der-Waals Radien r_{vdW} und Kovalenzradien r_{kov} für diese Arbeit relevante Elemente nach [41, 42].	10
2.2	Nicht-dipolare Parameter der untersuchten Spezies. Die Q Parameter wurde experimentell anhand NIXSW Messungen an inkohärenten Schichten (Multilagen) bestimmt.	14
3.1	Berechnete Schwingungsmoden von CuPc im Bereich von 0-1200 cm^{-1} .	37
3.2	Berechnete Schwingungsmoden von CuPc im Bereich von 1200-3300 cm^{-1} .	38
3.3	Vergleich von substratabhängigen Adsorptionshöhen von CuPc Submonolagen bei tiefen Temperaturen, normalisiert auf die entsprechenden Summen der van-der-Waals Radien [41] ($r_{Au} = 1.66\text{\AA}$, $r_{Ag} = 1.72\text{\AA}$, $r_{Cu} = 1.4\text{\AA}$, $r_C = 1.77\text{\AA}$, $r_N = 1.55\text{\AA}$)	64
3.4	Van-der-Waals Koeffizienten, die für die Paarpotentialberechnung herangezogen wurden.	68
4.1	Vergleich von Adsorptionshöhen von H_2Pc Submonolagen, normalisiert auf die entsprechende Summe der van-der-Waals Radien [41] ($r_{Ag} = 1.72\text{\AA}$, $r_C = 1.77\text{\AA}$, $r_N = 1.55\text{\AA}$)	103
5.1	Adsorptionshöhen der Titan- und Sauerstoffatome, die aus der Argandkonstruktion resultieren.	152
5.2	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen für die „TiO-oben“ und „TiO-planar“ Geometrien.	154
5.3	Kohärente Fraktionen und Positionen der Argand Rekonstruktion aus Abb. 5.34 (rechts). Die Fraktionen der Anteile an der Bilagenstruktur entsprechen der Bedeckung: $F_{\text{Anteil}}^{1.Lage} = F^{1.Lage} \cdot \frac{1}{2}$ und $F_{\text{Anteil}}^{2.Lage} = F^{2.Lage} \cdot \frac{1}{2}$	156

Literaturverzeichnis

- [1] J.V. Barth, G. Costantini, and K. Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437(7059):671–679, SEP 29 2005.
- [2] K. Narushima, T. Kontani, R.F. Egerton, R. Urao, and M. Takeuchi. Influence of crystal structure on carrier transport in titanylphthalocyanine thin films. *Applied Surface Science*, 113:326–330, APR 1997.
- [3] S.M. Barlow and R. Raval. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. *Surface Science Reports*, 50(6-8):201–341, 2003.
- [4] F. S. Tautz. Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA. *Progress in Surface Science*, 82(9-12):479–520, SEP-DEC 2007.
- [5] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl. Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111). *New Journal of Physics*, 11:053010 , MAY 22 2009.
- [6] A. Abbasi and R. Scholz. Ab Initio Calculation of the Dispersion Interaction between a Polyaromatic Molecule and a Noble Metal Substrate: PTCDA on Ag(110). *Journal of Physical Chemistry C*, 113(46):19897–19904, NOV 19 2009.
- [7] Neil B. McKeown. *Phthalocyanine Materials*. McKeown/Cambridge University Press, 1998.
- [8] 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(6):1240–1251, MAR 15 2006.
- [9] Ch. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, and E. Umbach. Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films. *Nature Physics*, 5(2):153–158, FEB 2009.
- [10] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis*, 1:2–11, 1979.
- [11] J.B. Pendry. LEED and the crystallography of surfaces. *Surface Science Reports*, 19(3-6):87–97, 1993.

- [12] J.B. Pendry. Multiple-scattering theory of electron diffraction. *Surface Science*, 299/300(1-3):375–390, JAN 1 1994.
- [13] E. Bauer. Interpretation of low-energy electron diffraction patterns of adsorbed gases. *Physical Review*, 123(4):1206–1208, 1961.
- [14] S.Y. Tong. Electron-diffraction for surface studies - The first 30 years. *Surface Science*, 299(1-3):358–374, JAN 1 1994.
- [15] M. Horn von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie*, 214:591, 1999.
- [16] M. Henzler. Quantitative-evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces. *Surface Science*, 73(1):240–251, 1978.
- [17] J.E. Houston and R.L. Park. Low-energy electron diffraction from imperfect structures. *Surface Science*, 21(2):209–223, 1970.
- [18] Thomas Schmidt. Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur. Diplomarbeit, 1990.
- [19] Christoph Stadler. *Strukturuntersuchungen organischer Monolagen auf Ag(111)*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2009.
- [20] J. Felber, R. Gähler, R. Golub, and K. Prechtel. Coherence volumes and neutron scattering. *Physica B*, 252:34–43, 1998.
- [21] Patrick Bayersdorfer. SPA-LEED-Studie zur Adsorption von metallfreien Phthalocyanin auf Ag(111) im Bereich kleiner Bedeckungen. Diplomarbeit Universität Würzburg, 2008.
- [22] Ingo Kröger. Geometrische Struktur von Kupfer-Phthalocyanin Submonolagen auf Ag(111). Diplomarbeit Universität Würzburg, 2007.
- [23] Benjamin Stadtmüller. Strukturuntersuchungen von CuPc auf verschiedenen Edelmetalloberflächen. Master’s thesis, Universität Würzburg, 2009.
- [24] H. Hertz. Über einen Einfluss des Ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik*, 267:983–1000, 1887.
- [25] W. Hallwachs. Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik*, 269:301, 1888.
- [26] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148, 1905.
- [27] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5:4709 – 1972, 1972.

-
- [28] Lothar Weinhardt. *Elektronische und chemische Eigenschaften von Grenzflächen und Oberflächen in optimierten Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2005.
- [29] Peter Puschnig, Stephen Berkebile, Alexander J. Fleming, Georg Koller, Konstantin Emtsev, Thomas Seyller, John D. Riley, Claudia Ambrosch-Draxl, Falko P. Netzer, and Michael G. Ramsey. Reconstruction of Molecular Orbital Densities from Photoemission Data. *Science*, 326(5953):702–706, OCT 30 2009.
- [30] J. Ziroff, F. Forster, A. Schoell, P. Puschnig, and F. Reinert. Hybridization of Organic Molecular Orbitals with Substrate States at Interfaces: PTCDA on Silver. *Physical Review Letters*, 104(23), JUN 9 2010.
- [31] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T. L. Lee, and J. Zegenhagen. Structural investigation of the adsorption of SnPc on Ag(111) using normal-incidence x-ray standing waves. *Physical Review B*, 74(3):035404, JUL 2006.
- [32] C. Stadler, S. Hansen, A. Schoell, 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*, 9:50, MAR 5 2007.
- [33] 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. *Physical Review Letters*, 94(3):036106, JAN 28 2005.
- [34] A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, O. Bauer, A. Schöll, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee, F. S. Tautz, and M. Sokolowski. Normal-incidence x-ray standing-wave determination of the adsorption geometry of PTCDA on Ag(111): Comparison of the ordered room-temperature and disordered low-temperature phases. *Physical Review B*, 81:125432, 2010.
- [35] S. K. M. Henze, O. Bauer, T. L. Lee, M. Sokolowski, and F. S. Tautz. Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type. *Surface Science*, 601(6):1566–1573, MAR 15 2007.
- [36] A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, N. Koch, and J. Zegenhagen. Substrate-dependent bonding distances of PTCDA: A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111). *Physical Review B*, 75(4):045401, JAN 2007.
- [37] A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I.A. Vartanyants, B.C.C. Cowie, T.L. Lee, and J. Zegenhagen. Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study. *Physical Review B*, 71(20):205425, MAY 2005.
- [38] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz, and K. Reuter. Structure and Energetics of Azobenzene on Ag(111): Benchmarking Semiempirical Dispersion Correction Approaches. *Physical Review Letters*, 104(3):036102, JAN 22 2010.

- [39] J Stanzel, W Weigand, L Kilian, HL Meyerheim, C Kumpf, and E Umbach. Chemisorption of NTCDA on Ag(111): a NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects. *Surface Science*, 571(1-3):L311–L318, NOV 1 2004.
- [40] N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A. Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe, and F. Schreiber. Adsorption-induced intramolecular dipole: Correlating molecular conformation and interface electronic structure. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23):7300–7304, JUN 11 2008.
- [41] A. Bondi. Van der Waals volumes + radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441, 1964.
- [42] www.webelements.com.
- [43] B.W. Batterman. Dynamical diffraction of x-rays by perfect crystals. *Review of Modern Physics*, 36(3):681–717, 1964.
- [44] D.P. Woodruff. Normal incidence X-ray standing wave determination of adsorbate structures. *Progress in Surface Science*, 57(1):1–60, JAN 1998.
- [45] *International Tables for X-Ray Crystallography*, IV, 1974.
- [46] C.T. Chantler. Theoretical form-factor, attenuation and scattering tabulation for $Z=1-92$ from $E=1-10\text{eV}$ to $E=0.4-1.0\text{MeV}$. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1):71–591, JAN-FEB 1995.
- [47] 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. *Surface Science*, 494(3):166–182, DEC 1 2001.
- [48] I.A. Vartanyants and J. Zegenhagen. Photoelectric scattering from an X-ray interference field. *Solid State Communications*, 113(6):299–320, 1999.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] E. Evans and D.L. Mills. Theory of Inelastic-Scattering of Slow Electrons by Long-Wavelength Surface Optical Phonons. *Physical Review B*, 5(10):4126–4139, 1972.
- [52] E. Evans and D.L. Mills. Theory of Inelastic-Scattering of Slow-Electrons by Long-Wavelength surface of Optical Phonons - Multiphonon Processes. *Physical Review B*, 7(2):853–868, 1973.

-
- [53] D.L. Mills. The Scattering of Low-Energy Electrons by Electric Field Fluctuations near Crystal Surfaces. *Surface Science*, 48(1):59–79, 1975.
- [54] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [55] Yongfeng Wang, Joerg Kroeger, Richard Berndt, and Werner Hofer. Structural and Electronic Properties of Ultrathin Tin-Phthalocyanine Films on Ag(111) at the Single-Molecule Level. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(7):1261–1265, 2009.
- [56] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schoell, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach. Role of intermolecular interactions on the electronic and geometric structure of a large pi-conjugated molecule adsorbed on a metal surface. *Physical Review Letters*, 100(13):136103, APR 4 2008.
- [57] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, and C. Kumpf. Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on Ag(111). *New Journal of Physics*, 12:083038, 2010.
- [58] H. Karacuban, M. Lange, J. Schaffert, O. Weingart, Th. Wagner, and R. Moeller. Substrate-induced symmetry reduction of CuPc on Cu(111): An LT-STM study. *Surface Science*, 603(5):L39–L43, MAR 1 2009.
- [59] 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.
- [60] K. Manandhar, T. Ellis, K. T. Park, T. Cai, Z. Song, and J. Hrbek. A scanning tunneling microscopy study on the effect of post-deposition annealing of copper phthalocyanine thin films. *Surface Science*, 601(17):3623–3631, SEP 1 2007.
- [61] Mario Kochler. Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie an dünnen CuPc-Filmen auf Edelmetall(111)-Oberflächen. Diplomarbeit Universität Würzburg, 2009.

- [62] M. Haeming, C. Scheuermann, A. Schoell, F. Reinert, and E. Umbach. Coverage dependent organic-metal interaction studied by high-resolution core level spectroscopy: SnPc (sub)monolayers on Ag(111). *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*, 174(1-3, Sp. Iss. SI):59–64, AUG 2009.
- [63] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, and F. Reinert. Electronic structure of 1 ML NTCDA/Ag(111) studied by photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 601(18):4013–4017, SEP 15 2007.
- [64] J. Ziroff, S. Hame, M. Kochler, F. Bendounan, A. Forster, and F. Reinert. in preparation.
- [65] N. Ueno, S. Kera, K. Sakamoto, and K.K Okudaira. Energy band and electron-vibration coupling in organic thin films: photoelectron spectroscopy as a powerful tool for studying the charge transport. *Applied Physics A - Materials Science & Processing*, 92(3):495–504, AUG 2008.
- [66] S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K.K. Okudaira, and N. Ueno. Very narrow photoemission bandwidth of the highest occupied state in a copper-phthalocyanine monolayer. *Chemical Physics Letters*, 364(1-2):93–98, SEP 23 2002.
- [67] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, and A. Ruocco. Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels. *Journal of Chemical Physics*, 126(12):124709, MAR 28 2007.
- [68] J.M. Auerhammer, M. Knupfer, H. Peisert, and J. Fink. The copper phthalocyanine/Au(100) interface studied using high resolution electron energy-loss spectroscopy. *Surface Science*, 506:333–338, 2002.
- [69] V. Shklover, F.S. Tautz, R. Scholz, S. Sloboshanin, M. Sokolowski, J.A. Schaefer, and E. Umbach. Differences in vibronic and electronic excitations of PTCDA on Ag(111) and Ag(110). *Surface Science*, 454:60–66, MAY 20 2000.
- [70] J. Tobik and E. Tosatti. Structure, vibrations and Raman modes in electron doped metal phthalocyanines. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(49):12570–12576, DEC 13 2007.
- [71] F.S. Tautz, S. Sloboshanin, V. Shklover, R. Scholz, M. Sokolowski, J.A. Schaefer, and E. Umbach. Substrate influence on the ordering of organic submonolayers: a comparative study of PTCDA on Ag(110) and Ag(111) using HREELS. *Applied Surface Science*, 166(1-4):363–369, OCT 9 2000.
- [72] F.S. Tautz, M. Eremitchenko, J.A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, and E. Umbach. Strong electron-phonon coupling at a metal/organic interface: PTCDA/Ag(111). *Physical Review B*, 65(12):125405, MAR 15 2002.
- [73] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866, 1961.

-
- [74] P. Amsalem, L. Giovanelli, J. M. Themlin, and T. Angot. Electronic and vibrational properties at the ZnPc/Ag(110) interface. *Physical Review B*, 79:235426, 2009.
- [75] B. Stadtmüller, I. Kröger, F. Reinert, and C. Kumpf. Sub monolayer growth of CuPc on noble metal surfaces. *Physical Review B*, 83:085416, 2011.
- [76] S.C.B. Mannsfeld and T. Fritz. Understanding organic-inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates: Experiment and theory. *Physical Review B*, 71(23):235405, JUN 2005.
- [77] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Kleimann, P. Rajput, and C. Kumpf. Normal incidence X-ray standing wave study on copper-phthalocyanine submonolayers on Cu(111) and Au(111). *Physical Review B*, 83:195414, 2011.
- [78] A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, K.G. Huang, and D Gibbs. Structure and phases of the Au(111) surface - X-ray scattering measurements. *Physical Review B*, 43(6):4667–4687, FEB 15 1991.
- [79] K.D. Gronwald and M. Henzler. Epitaxy of Si(111) as studied with a new high resolving LEED system. *Surface Science*, 117(1-3):180–187, 1982.
- [80] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing, and F. S. Tautz. Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface. *Physical Review B*, 74(4), JUL 2006.
- [81] Michael Rohlfing, Ruslan Temirov, and Frank Stefan Tautz. Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). *Physical Review B*, 76(11), SEP 2007.
- [82] J.P. Desclaux. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z=1$ to $Z=120$. *Atomic data and nuclear data tables*, 12:311–406, 1973.
- [83] S.R. Forrest and Y. Zhang. UHV quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. I. Theory. *Physical Review B*, 49:11297–11308, 1994.
- [84] A. Abe, R.L. Jernigan, and P.J. Flory. Conformational Energies of n-Alkanes and the Random Configuration of Higher Homologs Including Polymethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 88:631–639, 1966.
- [85] R.A. Scott and H.A. Scheraga. Method for Calculating Internal Rotation Barriers. *The Journal of Chemical Physics*, 42:2209–2215, 1965.
- [86] J.C. Slater and J.G. Kirkwood. The van der Waals forces in gases. *Physical Review*, 37:682–697, 1931.
- [87] J. Shanker, P.S. Bakhshi, and L.P. Sharma. Analysis of the crystal binding and the anderson-gruneisen parameters in the halides of copper(I), silver(I) and thallium(I). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41:1285–1288, 1979.

- [88] T.J. Schuerlein and N.R. Armstrong. Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): Low energy electron diffraction and thermal desorption mass spectrometry studies. *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, 12(4, Part 2):1992–1997, JUL-AUG 1994.
- [89] Th. Wagner, H. Karacuban, and R. Moeller. Analysis of complex thermal desorption spectra: PTCDA on copper. *Surface Science*, 603(3):482–490, FEB 1 2009.
- [90] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub, and K. Leo. Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study. *Physical Review B*, 55(12):7972–7976, MAR 15 1997.
- [91] 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. *Journal of Crystal Growth*, 208(1-4):449–458, JAN 2000.
- [92] gemessen und zur Verfügung gestellt von Christian Weiss.
- [93] A.J. Lovinger, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, and T. Venkatesan. Structural and morphological investigation of the development of electrical conductivity in ion-irradiated thin films of an organic material. *Journal of Applied Physics*, 55(2):476–482, 1984.
- [94] Y. Morikawa, H. Ishii, and K. Seki. Theoretical study of n-alkane adsorption on metal surfaces. *Physical Review B*, 69(4):041403, JAN 2004.
- [95] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki. Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces: Pentacene on Cu(110). *Physical Review B*, 76(16):165436, OCT 2007.
- [96] I. Fernandez-Torrente, S. Monturet, K. J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, and J. I. Pascual. Long-range repulsive interaction between molecules on a metal surface induced by charge transfer. *Physical Review Letters*, 99(17):176103, OCT 26 2007.
- [97] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Broeker, R. L. Johnson, F. Schreiber, and N. Koch. PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance. *Organic Electronics*, 9(1):111–118, FEB 2008.
- [98] E. Schweizer, B.N.J. Persson, M. Tushaus, D. Hoge, and A.M. Bradshaw. The potential-energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)-CO. *Surface Science*, 213(1):49–89, APR 1989.

-
- [99] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, and J. M. Gottfried. Principle and mechanism of direct porphyrin metalation: Joint experimental and theoretical investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 129(30):9476–9483, AUG 1 2007.
- [100] Y. Bai, F. Buchner, M. T. Wendahl, I. Kellner, A. Bayer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, and J. M. Gottfried. Direct metalation of a phthalocyanine monolayer on Ag(111) with coadsorbed iron atoms. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(15):6087–6092, APR 17 2008.
- [101] J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J. Woolley, Yan Cong, P. J. Moriarty, A. A. Caffolla, K. Schulte, and V. R. Dhanak. Theoretical and experimental comparison of SnPc, PbPc, and CoPc adsorption on Ag(111). *Physical Review B*, 81(7):075413, FEB 2010.
- [102] S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K.K. Okudaira, A. Kahn, and N. Ueno. Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 70(8), AUG 2004.
- [103] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K.K. Okudaira, N. Ue, Y. Harada, Y. Shirota, and T. Tsuzuki. Characterization of ultrathin films of titanyl phthalocyanine on graphite: PIES and UPS study. *Thin Solid Films*, 327-329:278–282, 1998.
- [104] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K.K. Okudaira, and N. Ueno. Experimental estimation of the electric dipole moment and polarizability of titanyl phthalocyanine using ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 73(4), JAN 2006.
- [105] Selami Yilmaz. Oxo-Titanium-Phthalocyanin (OTiPc) auf Ag(111): Spektroskopische Untersuchung der Ausbildung einer Dipolschicht. Diplomarbeit Universität Würzburg, 2006.
- [106] P. Baumann, G. Pirug, D. Reuter, and H.P. Bonzel. UHV adsorption studies of K/H₂O on Pt(111) and O/CH₃COOK on Cu(111) - orientation and intermediates. *Surface Science*, 335(1-3):186–196, JUL 20 1995.
- [107] K.W. Hipps, X. Lu, X.D. Wang, and U. Mazur. Metal d-orbital occupation-dependent images in the scanning: Tunneling microscopy of metal phthalocyanines. *Journal of Physical Chemistry*, 100(27):11207–11210, JUL 4 1996.
- [108] M. Lackinger and M. Hietschold. Determining adsorption geometry of individual tin-phthalocyanine molecules on Ag(111) - a STM study at submonolayer coverage. *Surface Science*, 520(1-2):L619–L624, NOV 20 2002.
- [109] S. Kera, H. Fukagawa, T. Kataoka, S. Hosoumi, H. Yamane, and N. Ueno. Spectroscopic evidence of strong pi-pi interorbital interaction in a lead-phthalocyanine bilayer film attributed to the dimer nanostructure. *Physical Review B*, 75(12):121305, MAR 2007.

- [110] A.D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, JAN 15 1993.
- [111] C.T. Lee, W.T. Yang, and R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, JAN 15 1988.
- [112] T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay. *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, 1-28*. Plenum, New York, 1976.
- [113] Hay, P.J. and Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics*, 82:270, 1985.
- [114] Wadt, W. R. and Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *Journal of Chemical Physics*, 82:284, 1985.
- [115] Hay, P.J. and Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 82:299, 1985.

Erklärung

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

Würzburg, 28.10.2010

Ingo Kröger

Danksagungen

Zum Ende möchte ich noch all jenen danken, die mich während dieser Doktorarbeit unterstützt haben:

- Christian Kumpf für die Betreuung der Dissertation und die Freiheit die Forschung nach meinen eigenen Interessen und Fragestellungen zu gestalten
- Christoph Stadler für seine Vorbildfunktion als Wissenschaftler, seine Vorarbeit in dem Forschungsfeld und den NIXSW Code.
- Benjamin Stadtmüller für eine sehr gute Zusammenarbeit und als Diskussionspartner in unzähligen Kaffeerunden
- Christoph Kleimann für eine sehr gutes Arbeitsklima im Büro und den spaßigen Social Wednesdays
- Patrick Bayersdorfer für die Pflege der HREELS Maschine und den sehr hilfreichen Spotplotter
- Marc Häming und Johannes Ziroff für spannende und verwirrende Diskussionen über Vielteilchenkorrelationen in organischen Adsorbatsystemen
- Frau Elsaesser für die STM-Messungen
- Florian Pollinger, Andreas Stahl und Felix Erfurth für ihre Unterstützung auf der XSW Messzeit
- T.L. Lee, J. Zegenhagen, P. Rajput, B. Detlefs, Y. Mi und J. Roy für die Unterstützung als local contacts auf der XSW Messzeit
- Der gesamten Arbeitsgruppe EP2/EP7 für die stete Hilfsbereitschaft bei allen Problemen und eine gute Arbeitsatmosphäre
- Der gesamten Arbeitsgruppe IBN-3 für die stete Hilfsbereitschaft bei allen Problemen und eine gute Arbeitsatmosphäre insbesondere jeden Mittwoch
- Frau Lukacs für die Präparation der Silber Kristalle Anton, Bob und Charlie.
- und abschliessend meinen Eltern Jan und Marie, meiner Schwester Sonja, meinen Großeltern und meiner Frau Melanie für die Unterstützung in allen Lebenslagen

Lebenslauf

Name	Ingo Kröger
12. August 1980	geboren in Hamburg
September 1997 - Juni 2000	Grundschule, Orientierungsstufe und Gymnasium in Tostedt <i>Abitur</i>
Juli 2000 - August 2001	Bundeswehr
Oktober 2001 - Oktober 2003	Studium der Physik an der Universität Rostock <i>Vordiplom</i>
Oktober 2003 - Oktober 2004	Studium der Physik an der Universität Würzburg
Oktober 2004 - Oktober 2005	Studium der Physik an der Heriot-Watt University Edinburgh <i>Master of Optoelectronics and Lasers</i>
Oktober 2005 - Mai 2006	Studium der Physik an der Universität Würzburg
Mai 2006 - Mai 2007	Diplomarbeit an der Experimentellen Physik 2 Universität Würzburg, Betreuung durch Prof. Umbach <i>Geometrische Struktur von Kupfer-Phthalocyanin Submonolagen auf Ag(111)</i>
Mai 2007 - Oktober 2010	Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv. Doz. Dr. Ch. Kumpf, Universität Würzburg/FZ Jülich
Oktober 2010 - April 2011	Post-Doc in der Arbeitsgruppe von Priv. Doz. Dr. Ch. Kumpf, FZ Jülich

