

**Adsorption von Phthalocyanin-Molekülen auf anisotropen
Oberflächen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Tobias Martin Pertram

aus

Dortmund

Bonn 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Dr. h.c. Klaus Wandelt
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Baltruschat

Tag der Promotion: 23.05.2014

Erscheinungsjahr: 2014

IN DER DISSERTATION EINGEBUNDEN:

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
2. Verwendete Methoden und Apparaturen	10
2.1 Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie (UPS)	11
2.2 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)	14
2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).....	15
2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	18
2.5 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS).....	21
2.6 Rastertunnelmikroskopie	22
2.6.1 Der Tunneleffekt.....	23
2.6.2 Der physikalische Hintergrund der Rastertunnelmikroskopie	24
2.6.3 Das technische Prinzip des Rastertunnelmikroskops.....	27
2.6.4 Der piezoelektrische Effekt.....	30
2.6.5 Die Spitzenpräparation.....	32
2.7 Die Vakuum-Kammern	33
2.7.1 STM-Kammern.....	33
2.7.2 UPS-Kammer.....	41
2.7.3 Die Phthalocyaninverdampfer an der VT-STM-, TT-STM- und UPS-Kammer.....	42
2.7.4 Der Goldverdampfer an der TT-STM-Kammer	44
3. Verwendete Materialien und Oberflächen	46
3.1 Das Element Gold	46
3.1.1 Die Au(110)-Oberfläche und deren Eigenschaften	47
3.2 Das Element Palladium	49
3.2.1 Die Pd(110)-Oberfläche und deren Eigenschaften.....	50
3.2.2 Wasserstoffinduzierte Rekonstruktion der Pd(110)-Oberfläche	51
3.3 Gold auf Pd(110).....	53
3.4 Die Pt ₃ Ti-Oberfläche und ihr Verhalten bei Oxidation	55
3.5 Metall-freies Phthalocyanin und Mangan-Phthalocyanin.....	60
3.6 Reinigung und Charakterisierung der Oberflächen.....	64
4. Metall-freies Phthalocyanin auf der Au(110)-Oberfläche	67
4.1 Charakterisierung des Systems mittels UPS	67

4.1.1 Aufdampfserie und Verdampferkalibrierung	67
4.1.2 Temperaturabhängigkeit und Desorption	70
4.2 Charakterisierung der freien und mit Phthalocyanin bedeckten Au(110)-Oberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie von adsorbiertem Xenon (PAX)	72
4.3 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au(110) mittels LEED	78
4.3.1 Verhalten bei Phthalocyanin Deposition	78
4.3.2 Strukturen nahe der Monolage	81
4.3.3 LEED-Messungen zur Xenon-Adsorption auf der freien und mit Phthalocyanin bedeckten Au(110)-Oberfläche	85
4.4 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au(110) mittels STM	90
4.4.1 Adsorption bei 150 K Proben temperatur	91
4.4.2 Adsorption bei 300 K Proben temperatur	103
4.4.2.1 ¼ ML Phthalocyanin	103
4.4.2.2 ½ ML Phthalocyanin	110
4.4.2.3 ½ ML Phthalocyanin bei 300 K: Einfluss von Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung	115
4.4.2.4 Zusammenfassung der Orientierungen von Phthalocyanin auf Au(110)	119
4.5 Beschreibung der Adsorptionsstruktur mit Modell und DFT-Rechnungen	120
5. Metall-freies Phthalocyanin auf der Pd(110)-Oberfläche	124
5.1 STM Untersuchungen bei 300 K	125
5.2 STM Untersuchungen bei 80 K	127
5.3 STM Untersuchungen bei 80 K nach Erwärmen auf 400 K	132
5.4 Phthalocyanin auf H / Pd(110)	133
6. Metall-freies Phthalocyanin auf der mit Gold bedeckten Pd(110)-Oberfläche	135
6.1 Kalibrierung des Goldverdampfers mittels AES	135
6.2 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au / Pd(110) mittels STM	136
6.2.1 Phthalocyanin auf 1 ML Gold	136
6.2.2 Phthalocyanin auf 2 ML Gold	139
7. Mangan-Phthalocyanin auf TiO_x / Pt₃Ti(111)	142
7.1 Adsorption von Mangan-Phthalocyanin auf z'-TiO _x	142
7.2 Adsorption von Mangan-Phthalocyanin auf w'-TiO _x	152
8. Zusammenfassung	155

9. Quellenverzeichnis	161
Abkürzungsverzeichnis	167
Danksagung.....	168
Publikationen	169
Tagungsbeiträge	169

1. Einleitung

In unserem Alltag sind wir von Oberflächen und daran ablaufenden Prozessen umgeben. So bewirkt die Oxidation einer Aluminiumoberfläche deren Passivierung und macht Aluminium erst als vielseitigen Werkstoff verwendbar. Viele Prozesse sind mit bloßem Auge zu erkennen. Kupfer entwickelt an seiner Oberfläche durch Oxidation eine Patina, die man als typische grüne Färbung erkennen kann. Aber um die vielseitigen Prozesse an Oberflächen zu verstehen, ist es nötig, die Oberflächen auf atomarer Ebene zu betrachten. Dieses kann zur Optimierung von Oberflächen und den daran ablaufenden Prozessen dienen. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, Werkstoffe und Katalysatoren mit verbesserten oder neuartigen Eigenschaften zu kreieren. So bekam Gerhard Ertl 2007 den Nobelpreis für „Studien von chemischen Prozessen auf Festkörperoberflächen“ [1, 2], wodurch die Wichtigkeit von Studien in diesem Bereich einer breiten Öffentlichkeit erst bewusst wurde.

Um aber gezielt Oberflächen zu untersuchen, ist es erforderlich, das zu untersuchende System von äußeren Einflüssen zu entkoppeln. Eine Möglichkeit besteht darin, in hochreiner Lösung zu arbeiten, wie es z.B. bei Untersuchungen in der Elektrochemie u.a. mit dem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop erfolgt [3]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Oberflächen mit verschiedenen spektroskopischen und mikroskopischen Verfahren im Ultrahochvakuum zu untersuchen, wie es im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ist.

Das Arbeiten im Vakuum bedingt aber besondere technische Gegebenheiten und Materialien. Die Grundlagen der Vakuumtechnik und Vakuumphysik reichen bis weit vor Christus zurück. Schon der griechische Philosoph Demokrit (ca. 460 - 375 v. Chr.) nahm an, dass die Welt aus kleinsten unteilbaren Teilchen besteht, den Atomen (griechisch atomos = unteilbar). Zwischen diesen Teilchen existiere nur der leere Raum, das Vakuum (lat. vacuus, leer). Allerdings sollte es bis zur Neuzeit dauern, bis der Mensch in der Lage war, ein Vakuum zu erzeugen. Dies gelang Evangelista Torricelli (1608 - 1647) mit Hilfe einer Quecksilbersäule im Inneren eines einseitig geschlossenen Glasrohres. Davon ausgehend entwickelte Blaise Pascal (1623 - 1662) die erste vergleichende Luftdruckmessung. Die Existenz des Vakuums wurde später mit dem berühmten Experiment von Otto von Guericke (1602 - 1686) bewiesen, mit den sog.

Magdeburger Halbkugeln (1657). Guerickes Verdienst besteht besonders in der Entwicklung der ersten brauchbaren Vakuumpumpe. Von dort aus wurde die Vakuumtechnik durch unzählige Forscher weiterentwickelt, um zu einem festen Handwerkszeug der Wissenschaft zu werden [4, 5].

Aber nicht nur für Forschung und Entwicklung ist das Arbeiten im Vakuum ideal. Auch für alltägliche Dinge und heutzutage gängige Prozesse ist eine Evakuierung nötig, um den Betrieb zu ermöglichen. So arbeiten Glühbirnen mit evakuiertem Glaskörper, und Aufdampfprozesse (Physical Vapor Deposition, PVD) werden im Vakuum durchgeführt. In den letzten Jahren und Jahrzehnten hat ein stetiger Prozess der Miniaturisierung eingesetzt. Hat man jahrelang versucht, bekannte Strukturen immer weiter zu verkleinern („top down“), so ist man zwischenzeitlich dazu übergegangen, Strukturen aus Atomen und Molekülen gezielt aufzubauen („bottom up“). Von besonderem Interesse sind gerade die Effekte an Oberflächen. Abb. 1 zeigt hier anschaulich welche Entwicklung die Erforschung von Oberflächen in den letzten Jahren eingeschlagen hat.

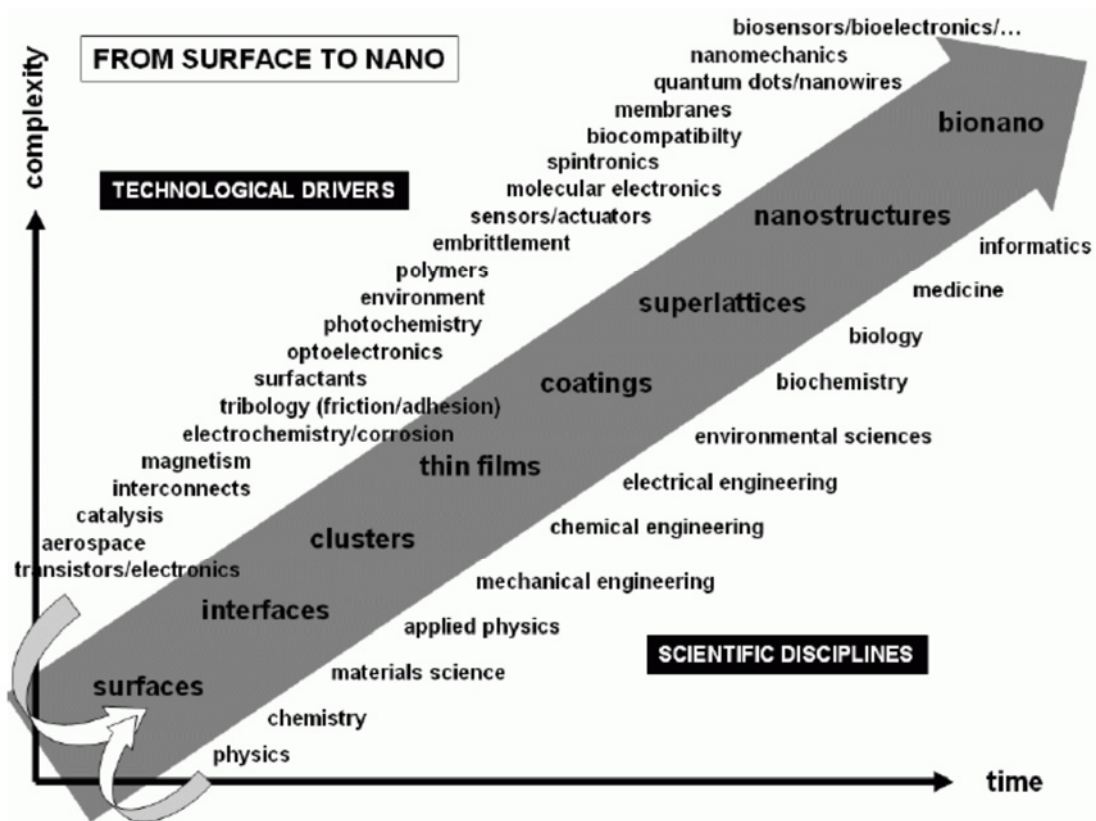


Abb. 1 Entwicklung der Oberflächenwissenschaft [6].

Von außerordentlichem Interesse hierbei ist das Wachstum organischer Schichten. Besonders das selbständige Anordnen organischer Moleküle auf Oberflächen kann hier interessante Wege bieten, um beispielsweise zukünftig elektronische Strukturen und funktionalisierte Oberflächen zu erzeugen. Abb. 2 zeigt ein interessantes Beispiel. Auf einer Ag(111)-Oberfläche entstehen durch Adsorption verschiedener Dicarbonitril(CN)-Polyphenyl(Ph)-Spezies in Verbindung mit ebenfalls adsorbierten Kobalt-Atomen wabenartige Strukturen. Die Abb. 2 a) zeigt hier das typische Strukturmotiv. Drei Dicarbonitril-Polyphenyl-Gruppen sind hier über ein Kobalt-Atom verknüpft. Hierbei entstehen weitreichende Wabenstrukturen (engl. honeycomb-structures) die in Abb. 2 b) zu sehen sind. [7, 8]

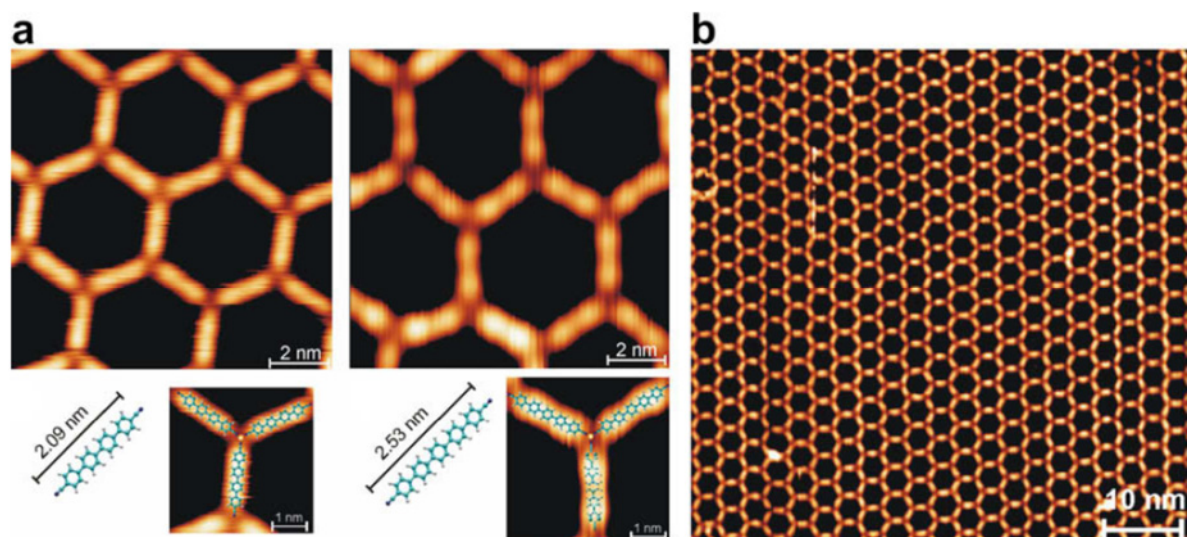


Abb. 2 Bottom-up-Ansatz zur Erzeugung organischer Schichten, a) Co und NC-Ph₄-CN bzw. NC-Ph₅-CN auf Ag(111), b) weitreichende Wabenstrukturen [8].

Gerade strukturell verwandte Moleküle basierend auf dem Porphyrin-System, wie es im Hämoglobin oder Chlorophyll vorkommt, haben sich dank ihrer vielseitigen Eigenschaften in optischen und elektronischen Systemen für viele Anwendungen als sehr geeignet herausgestellt. So werden Phthalocyanine und ihre Derivate in der photodynamischen Tumorthherapie [9], in der Datenspeicherung, als Farbpigmente, für organische Displays und vieles andere eingesetzt [10]. Auch die Interaktion mit anderen organischen halbleitenden Schichten für organische Leuchtdioden ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Besonders das System 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid (PTCDA) und Kupferphthalocyanin (CuPc) auf Ag(111) zeigt interessante Eigenschaften [11].

Das Wachstum von Schichten solcher Moleküle, also der Phthalocyanine, auf isotropen Oberflächen wurde schon an vielen Stellen untersucht [12-17]. Aber ob sich die Moleküle durch geeignete Wahl der Oberflächengeometrie, z.B. anisotrope Oberflächen, in eine bestimmte Richtung lenken lassen, ist für viele Moleküle und Oberflächen noch ungeklärt. Gerade die (110)-Oberflächen von fcc-Metallen, wie z.B. Gold oder Palladium, zeigen durch ihre rechteckige Elementarzelle eine intrinsische Anisotropie. Diese Anisotropie wird sogar noch durch die an diesen Oberflächen ablaufenden Rekonstruktionsprozesse verstärkt. So entsteht auf der Au(110)-Oberfläche spontan eine (1x2)-Rekonstruktion [18], und auf der Pd(110)-Oberfläche kann diese durch Zugabe von Wasserstoff erzeugt werden [19, 20]. Das Verhalten von Phthalocyanin-Molekülen auf diesen Oberflächen ist noch nicht vollständig geklärt. Einen Teil dieser Lücke versucht die vorliegende, experimentelle Arbeit zu schließen.

2. Verwendete Methoden und Apparaturen

In den folgenden Kapiteln soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Apparaturen gegeben werden. Vieles wurde schon an anderer Stelle ausführlich dargestellt. Deshalb soll im Folgenden vor allem auf Besonderheiten im Rahmen dieser Arbeit hingewiesen werden.

Bei den hier beschriebenen Oberflächenuntersuchungen kamen neben der Rastertunnelmikroskopie hauptsächlich Methoden zum Einsatz, die Elektronen als Oberflächensonden verwenden. Da Elektronen sehr stark mit Materie wechselwirken, haben diese nur eine geringe mittlere freie Weglänge. Gerade im Bereich zwischen 10 eV und 1 keV beträgt diese nur wenige Atomlagen (siehe Abb. 3). Weiterhin macht die geringe freie Weglänge selbst in idealen Gasen zwingend das Arbeiten im Ultrahochvakuum nötig.

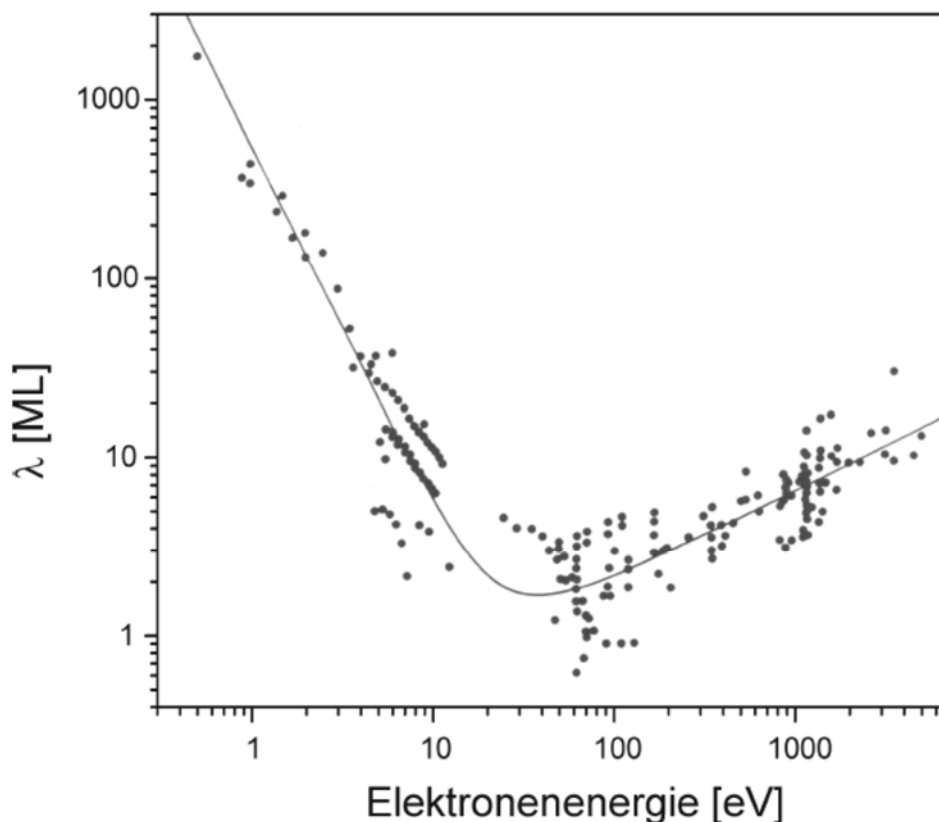


Abb. 3 Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen im Festkörper als Funktion ihrer kinetischen Energie in eV [21].

2.1 Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie (UPS)

Manche Entdeckungen zeigen erst später das Potential, welches in ihnen steckt. So entdeckten Hertz und Hallwachs im Jahre 1887, dass durch elektromagnetische Strahlung Elektronen aus einer Probe herausgelöst werden können, d.h. den sogenannten äußeren Photoeffekt [22]. Nach Einstein [23] folgt für den Beschuss einer Oberfläche mit Photonen der Energie $h \cdot \nu$, dass dadurch Elektronen bestimmter Energie E_{kin}^{max} emittiert werden (Gl. 1).

$$E_{kin}^{max} = h \cdot \nu - \Phi \quad (\text{Gl. 1})$$

Dabei ist Φ die Elektronenaustrittsarbeit. Dieses ist die Mindestenergie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Fermi-Niveau ins Vakuum herauszulösen [24]. Abb. 4 zeigt schematisch das entsprechende Energiediagramm.

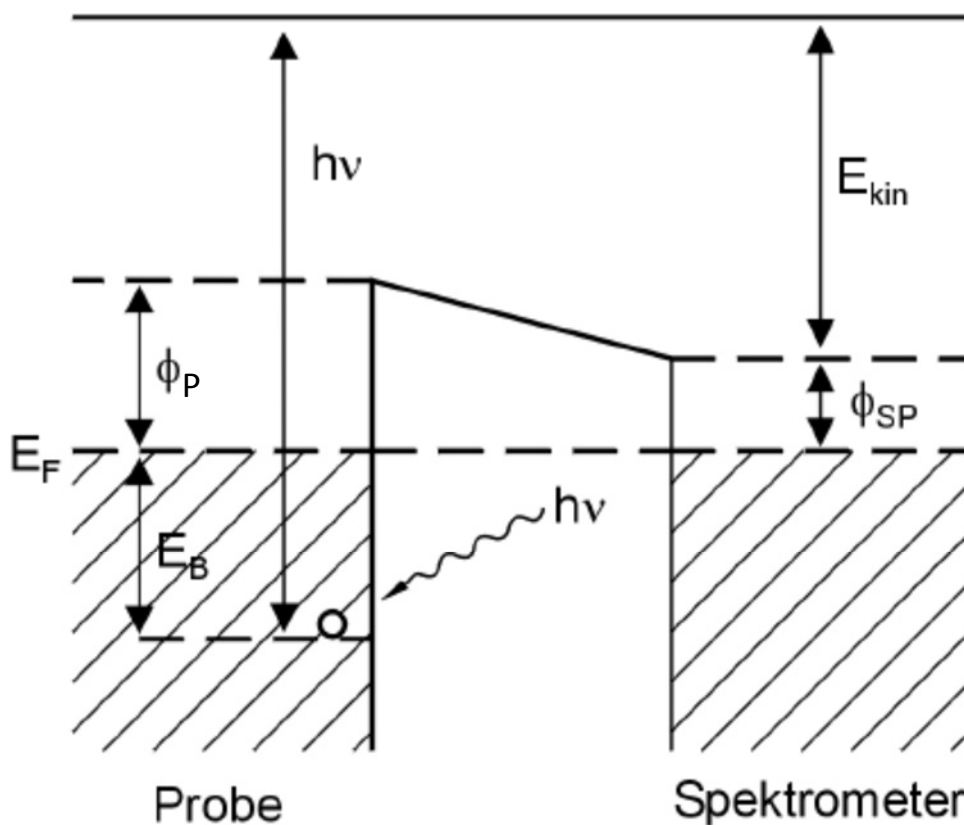


Abb. 4 Energie-Niveau-Diagramm für die Photoionisation eines Metalls [25].

Die kinetische Energie des aus der Probe (P) austretenden Photoelektrons $E_{kin}(P)$ beträgt somit:

$$E_{kin}(P) = h \cdot \nu - (E_F - E_B) - \Phi_P \quad \text{Gl. 2}$$

Unter der Annahme, dass die Relaxation der im Festkörper zurückbleibenden Elektronen keinen Einfluss hat, ist nach dem Koopmans' Theorem die Bindungsenergie (E_{el}) des emittierten Elektrons [26]:

$$E_{el} = E_F - E_B \quad \text{Gl. 3}$$

Weiterhin gilt zu beachten, dass auch das Spektrometer (SP) selbst eine Austrittsarbeit Φ_{Sp} besitzt:

$$E_{kin}(Sp) = h \cdot \nu - E_{el} - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Photoelektronen, die den Analysator mit minimaler kinetischer Energie erreichen, haben die Energie $E_{kin}^{\min}(Sp)$, was der Differenz der Austrittsarbeiten von Spektrometer und Probe entspricht:

$$E_{kin}^{\min}(Sp) = \Phi_P - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers muss also niedriger sein als die der Probenoberfläche, um eine Detektion aller von der Probe emittierten Elektronen sicherzustellen. Für die maximale kinetische Energie der Elektronen $E_{kin}^{\max}(Sp)$ ergibt sich:

$$E_{kin}^{\max}(Sp) = h \cdot \nu - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 6}$$

Demnach erhält man für die Energiebreite ΔE des Spektrums als Differenz von maximaler und minimaler Elektronenenergie:

$$\Delta E = h \cdot \nu - \Phi_P \quad \text{Gl. 7}$$

Dadurch erhält man eine einfache Möglichkeit, die Austrittsarbeit der Probe zu bestimmen:

$$\Phi_P = h \cdot \nu - \Delta E \quad \text{Gl. 8}$$

Da die Photonenenergie bekannt ist, lässt sich somit durch Vermessen der Energiebreite des Spektrums einfach die Austrittsarbeit errechnen.

Den schematischen Aufbau des verwendeten Spektrometers zeigt Abb. 5. Die von der Strahlungsquelle erzeugte UV-Strahlung wird auf die Probe gerichtet. In einem Winkel von 90° befindet sich der Halbkugelanalysator, in dem die Photoelektronen nach ihrer

kinetischen Energie separiert werden. Vor dem Analysator befindet sich eine sogenannte Herzogplatte mit daran angelegtem Retardierungspotential.

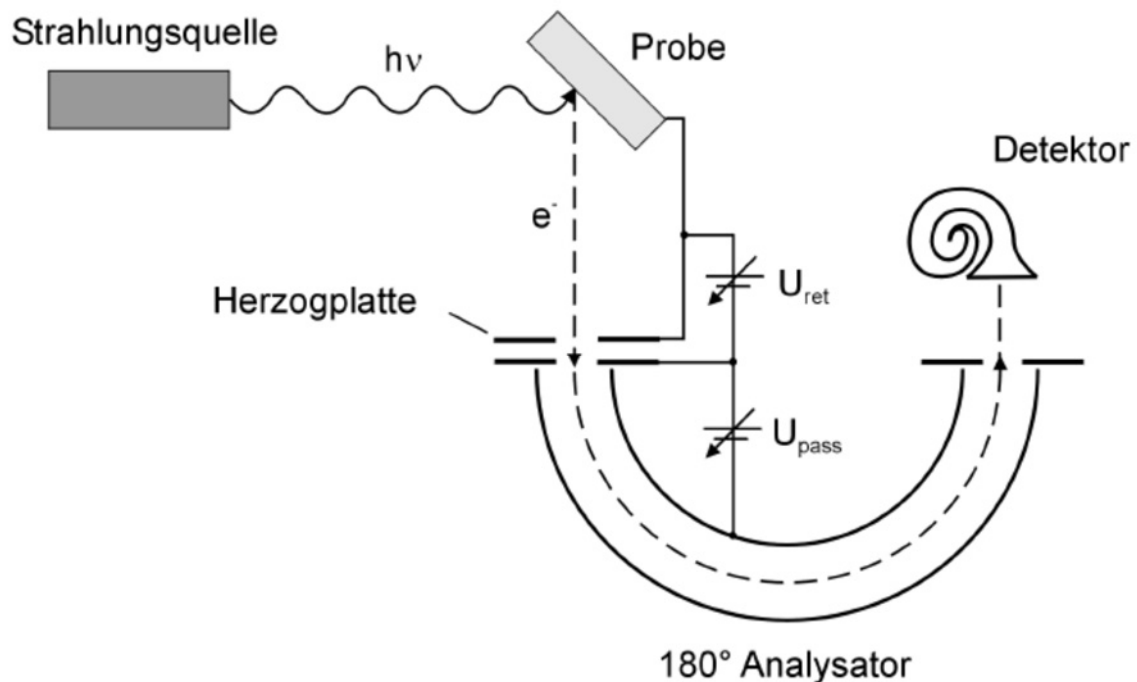
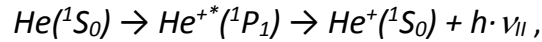
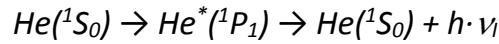


Abb. 5 Schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Experiments [25].

Beim Detektor handelt es sich um einen Sekundärelektronenvervielfacher (ein sog. Channeltron), bestehend aus einem gebogenen Glasrohr, welches innen mit einer leitfähigen Schicht mit hohem Widerstand und kleiner Austrittsarbeit überzogen ist. Über die Länge des Glasrohres wird eine Hochspannung angelegt. Durch vielfache Sekundärelektronenemission lässt sich dabei am Ende des Vervielfachers ein messbarer Strom abgreifen [27].

Zur Erzeugung der Strahlung dient eine differentiell gepumpte Helium-Gasentladungslampe. Sie liefert die zur Anregung der Valenzelektronen nötige Strahlung im ultravioletten Bereich. Durch die Lampe können zwei verschiedene Strahlungen erzeugt werden. Das ist zum einen die He(I)-Strahlung mit einer Photonenenergie von $h \cdot \nu_I = 21,21 \text{ eV}$ und zum anderen die He(II)-Strahlung mit einer Energie von $h \cdot \nu_{II} = 40,82 \text{ eV}$. Die Wahl der emittierten Strahlung erfolgt durch die Einstellung des Heliumdrucks in der Lampe und damit der mittleren freien Weglänge der ionisierten Heliumatome.

Die Häufigkeit der folgenden Übergänge kann damit gesteuert werden:



wobei die He(I)-Strahlung bei höherem Druck auftritt und die in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Strahlungsart war. Einen generellen Überblick über die Methode liefert [28].

2.2 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, lässt sich mittels UPS sehr gut die Austrittsarbeit bestimmen. Diese gilt aber gemittelt über die emittierende Oberfläche des Kristalls. Jedoch muss die Oberfläche nicht an jeder Stelle den gleichen Wert der Austrittsarbeit aufweisen. So ist es leicht verständlich, dass an Defekten, Stufenkanten oder rekonstruierten Stellen eine andere Austrittsarbeit herrscht. Eine Möglichkeit diese verschiedenen Stellen unterschiedlicher Austrittsarbeit zu erkennen und zu untersuchen, bietet die Adsorption von Xenon als Sondenmolekül. Xenon (Durchmesser etwa 5 Å) bindet aufgrund seiner geringen Adsorptionsenergien (je nach Substrat etwa 20 - 35 kJ/mol) nur sehr schwach an Oberflächen. Dadurch sind Bindungsenergien der Xe 5p-Elektronen bezogen auf das Vakuumniveau E_B^V annähernd substratunabhängig [29]. Bei adsorbiertem Xenon hat der Xe 5p_{1/2}-Zustand eine Ionisierungsenergie von:

$$E_B^V(5p_{1/2})_{ads} = 12,3 \pm 0,1 eV = E_B^V(5p_{1/2})_{gas} - 1,1 eV \quad \text{Gl. 9}$$

Verschiedene Untersuchungen an diversen Oberflächen haben gezeigt, dass die Änderung der Bindungsenergie ΔE_B^F des Xe 5p_{1/2}-Zustands bezogen auf das Fermi-Niveau der negativen Austrittsarbeitdifferenz $\Delta\Phi$ zweier betrachteter Substrate 1 und 2 entspricht [30]:

$$\Delta E_B^F(5p_{1/2})_{1,2} \approx -\Delta\Phi_{1,2} \quad \text{Gl. 10}$$

Damit ergibt sich für $E_B^V(5p_{1/2})$ adsorbierter Xenonatome:

$$E_B^V(5p_{1/2}) = E_B^F(5p_{1/2}) + \Phi \approx 12,3 \pm 0,1 eV \quad \text{Gl. 11}$$

Es konnte gezeigt werden, dass damit eine einfache Unterscheidung von lokalen Unterschieden in der Austrittsarbeit an ein und derselben Oberfläche auch möglich ist.

Besonders von Vorteil ist hierbei, dass durch die Adsorption von Xenon an der Oberfläche der Vorgang völlig oberflächensensitiv ist, und ein Einfluss des Volumens ausgeschlossen werden kann [30].

In den Xe-UP-Spektren können allerdings zwischen 4 und 10 eV mehrere Peaks auftreten. Dies sind zum einen der Xe $5p_{1/2}$ -Peak und der Xe $5p_{3/2}$ -Peak mit einem Abstand von 1,2 eV, als Folge der Spin-Bahn-Kopplung. Auf Substraten kann die in der Gasphase vorhandene energetische Entartung der $5p_{3/2}$ -Zustände zusätzlich aufgehoben werden, welches zu einer weiteren Aufspaltung des Xe $5p_{3/2}$ -Peaks führt. Im Folgenden wird wegen seiner Schärfe in erster Linie der Xe $5p_{1/2}$ -Peak betrachtet, weil dadurch eine bessere Unterscheidung von adsorbierten Xe-Atomen als Sonden auf die lokale Antrittsarbeit an verschiedenen Adsorptionsplätzen möglich ist [31].

Im Experiment selbst wird Xenon auf die fertig präparierte Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 60 K adsorbiert. Danach wird ein reguläres UP-Spektrum mit He(I)-Strahlung aufgenommen.

2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Ein gängiges Verfahren zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie. Die Methode basiert auf dem von Pierre Auger entdeckten Auger-Effekt [32]. Es handelt sich dabei um einen alternativen Prozess zur Röntgenemission, wie er im Rahmen der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (engl. X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRFS) detektiert wird.

Wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl ausreichender Energie beschossen, können dabei Elektronen aus den inneren Schalen herausgelöst werden. Ein dadurch freigewordener Elektronen-Zustand kann durch das Nachrücken eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau besetzt werden. Die dabei freiwerdende Energie muss nicht in Form eines Photons abgegeben werden (Röntgenemission), sondern kann auch strahlungslos an ein anderes Elektron weitergegeben werden, welches das Atom verlässt. Die Energie dieses Elektrons ist dabei charakteristisch für das Element. Durch diesen Prozess ist die Energie des emittierten Elektrons nicht von der Energie des anregenden Elektrons abhängig (siehe Abb. 6). Dennoch hat die Anregungsenergie

einen Einfluss auf die Qualität der Spektren, da sie den Anregungsquerschnitt und damit die Ausbeute der Auger-Elektronen beeinflusst.

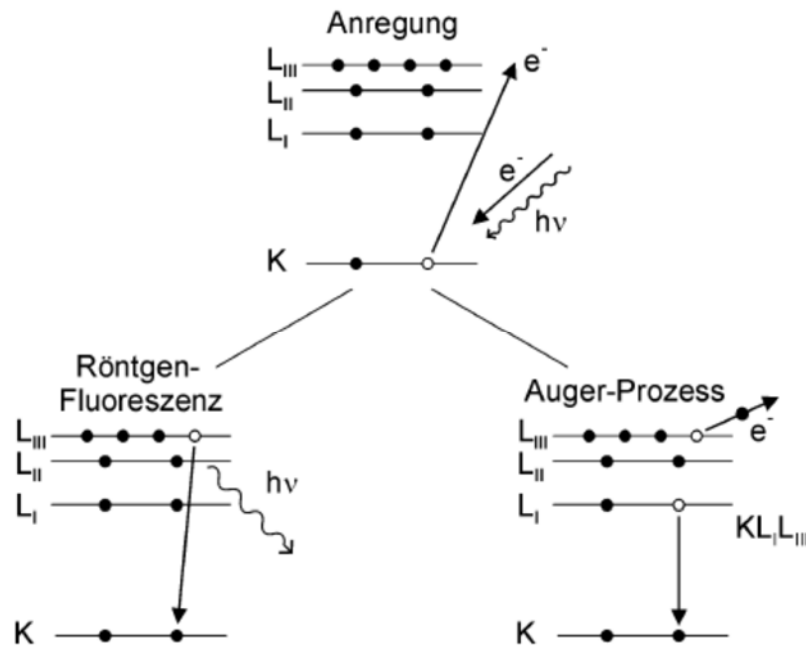


Abb. 6 Auger-Prozess vs. Röntgen-Fluoreszenz [25].

Die Auger-Übergänge werden durch Buchstabentripel bezeichnet, welche sich auf die beteiligten Energieniveaus beziehen. Die Bezeichnung KL_1L_{III} beschreibt somit das Herauslösen eines Elektrons aus der K-Schale, welches durch ein Elektron der L_1 -Schale substituiert wird. Der Prozess ist gekoppelt mit der Emission eines Elektrons aus der L_{III} -Schale. Die Unterscheidung von Unterschalen erfolgt durch Indizes. Da am Gesamtprozess drei Übergänge beteiligt sind, besitzen Auger-Spektren eine große Energiebreite.

Nach Abb. 6 lässt sich für die kinetische Energie des Auger-Elektrons folgende Energiebilanz aufstellen:

$$E_{kin} = (E_K - E_{L(I)}) - E_{L(III)} + E_R - \phi \quad \text{Gl. 12}$$

Hierbei stellen ϕ die Austrittsarbeit und E_R einen als Relaxationsenergie bezeichneten Korrekturterm dar. Beides muss bei AES-Messungen am Festkörper berücksichtigt werden.

Die Auger-Energien liegen typischerweise im Bereich von bis zu 1 keV, was mit einer geringen Ausdringtiefe von nur wenigen Atomlagen verbunden ist (vergl. Abb. 3). Weiterhin ist die Energie des emittierten Elektrons elementspezifisch. Diese beiden

Punkte unterstreichen, dass die AES eine sehr geeignete Methode zur Oberflächenanalyse darstellt.

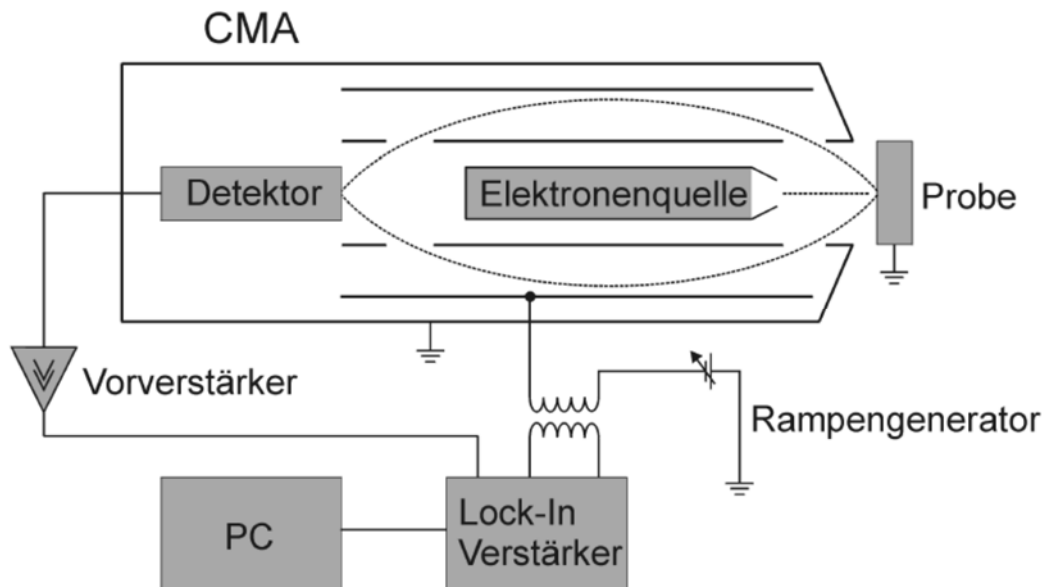


Abb. 7 Schematischer Aufbau eines Auger-Elektronen-Spektrometers mit Zylinderspiegelanalysator [33].

Im Experiment wird im UHV eine geerdete Probe mit einem Elektronenstrahl von typischerweise 3 kV beschossen. Dieser Strahl wird in einer Elektronenkanone erzeugt (siehe Abb. 7).

Die von der Probe emittierten Elektronen gelangen in einen zylindrischen Spiegelanalysator (engl. cylindrical mirror analyzer, CMA). Dieser besteht aus zwei konzentrisch um die Elektronen-Kanone angeordneten zylinderförmigen Elektroden. Die innere liegt typischerweise auf Masse. Durch die Wahl des am äußeren Zylinder anliegenden Potentials lässt sich einstellen, dass nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie zum Detektor gelangen. Elektronen anderer Energie prallen gegen die Zylinderwände. Beim Detektor handelt es sich wieder um einen Sekundärelektronenvervielfacher (ein sog. Channeltron). Durch Sekundärelektronenemission lässt sich dabei am Ende des Vervielfachers ein messbarer Strom abgreifen.

Bedingt durch die geringe Signalintensität auf einem stark variierenden Untergrund werden Auger-Spektren zumeist in der differenzierten Form dargestellt. Dazu wird auf die Spannungsrampe am CMA zusätzlich eine Sinusspannung aufmoduliert und das Ausgangssignal mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers registriert.

Detaillierte und weiterführende Informationen zur AES finden sich unter [34, 35].

2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Eine gängige Methode, die Struktur einer Oberfläche oder der von dünnen Filmen zu untersuchen, ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction, LEED). Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode zur Strukturuntersuchung am System Phthalocyanin auf Au(110) verwendet. Eine weiterführende Beschreibung der Methode ist in [36] zu finden.

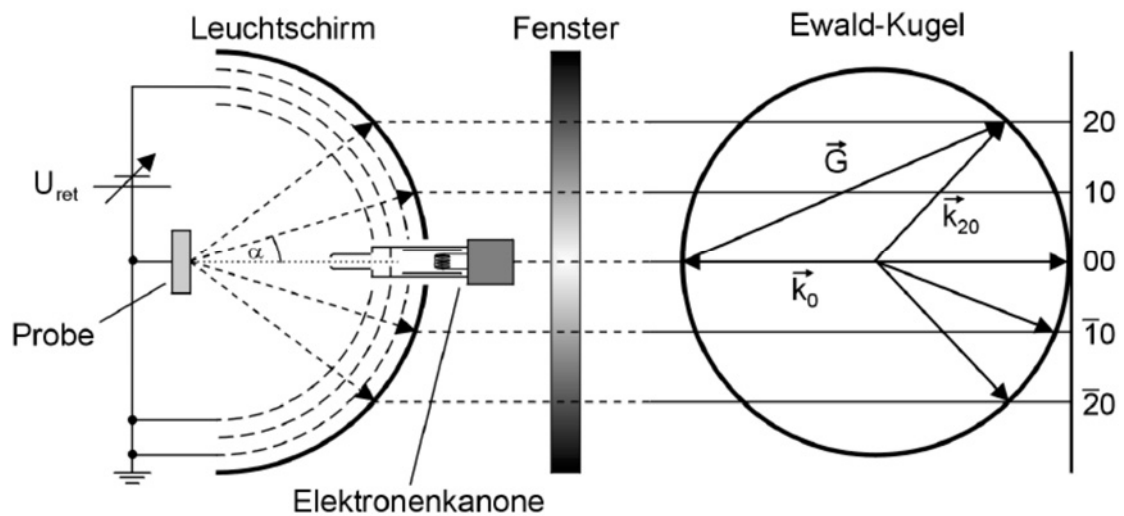


Abb. 8 Schematischer Aufbau einer LEED-Optik und Ewald-Kugel [25].

Im UHV werden in einer Elektronenkanone durch eine Glühkathode Elektronen emittiert und durch eine Anodenblende zur Oberfläche hin beschleunigt. Die Elektronen werden an der Oberfläche elastisch gestreut. Durch die Interferenz der Elektronen-Wellen entstehen auf dem Leuchtschirm bestimmte Muster, die Rückschlüsse über die Struktur der Oberfläche zulassen. Durch die Anordnung verschiedener Gitter werden einerseits inelastisch gestreute Elektronen zurückgehalten, andererseits die elastischen Elektronen nochmals zum Leuchtschirm hin beschleunigt. Die Elektronenkanone ist in der Mitte des Schirms angebracht und unterdrückt damit den intensiven Reflex 0. Ordnung. Die Rückseite des Leuchtschirms kann durch ein Fenster von außerhalb der Vakuumkammer beobachtet und die Beugungsbilder mittels einer Kamera abfotografiert werden.

Im verwendeten Fall werden Elektronen geringer kinetischer Energie verwendet ($E_{\text{kin}} = 20 - 500 \text{ eV}$). Aus der Energie E und der Ruhemasse des Elektrons m_e lässt sich nach de Broglie die Wellenlänge berechnen. Hierfür gilt:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (\text{Gl. 13})$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Hierbei ergeben sich Wellenlängen zwischen 0,05 und 0,3 nm, welche vergleichbar mit interatomaren Abständen sind. Die Elektronen dieser Energie besitzen im Gegensatz zu Röntgenstrahlen nur eine geringe Eindringtiefe in eine feste Probe, welches eine ausreichende Oberflächen-Empfindlichkeit sicherstellt.

Das eigentliche LEED-Bild entsteht durch Beugung einer ebenen Welle an einer zweidimensionalen Struktur. Dieser Vorgang kann mit Hilfe der Ewaldkugel beschrieben werden (Abb. 8). Konstruktive Interferenz tritt nur auf, wenn zwischen dem Vektor der einfallenden Welle \vec{k}_0 und dem Vektor der ausfallenden Welle \vec{k}_1 folgende Beziehung gilt:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{G} \quad \text{Gl. 14}$$

\vec{G} ist ein Vektor des Reziproken Gitters. Konstruiert man eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_0|$, ergeben sich die Beugungsreflexe als Schnittpunkte der Kugel mit den Gitterstäben des reziproken Gitters. Analog zur Röntgenbeugung gilt für die Elektronenbeugung die Bragg'sche Reflexionsbedingung:

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Gl. 15}$$

Diese beschreibt die Abhängigkeit des Winkels α zwischen dem in Richtung der Oberflächennormalen einfallenden Primär-Elektronenstrahl und den gebeugten Elektronen vom Abstand d zwischen den Gitterebenen des Kristalls. Hierbei ist n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge des Primärstrahls.

Ein LEED-Bild zeigt also die Geometrie der Oberfläche im reziproken Raum. Die Anordnung der Atome der Oberfläche stellt eine zweidimensionale Struktur dar (Abb. 9).

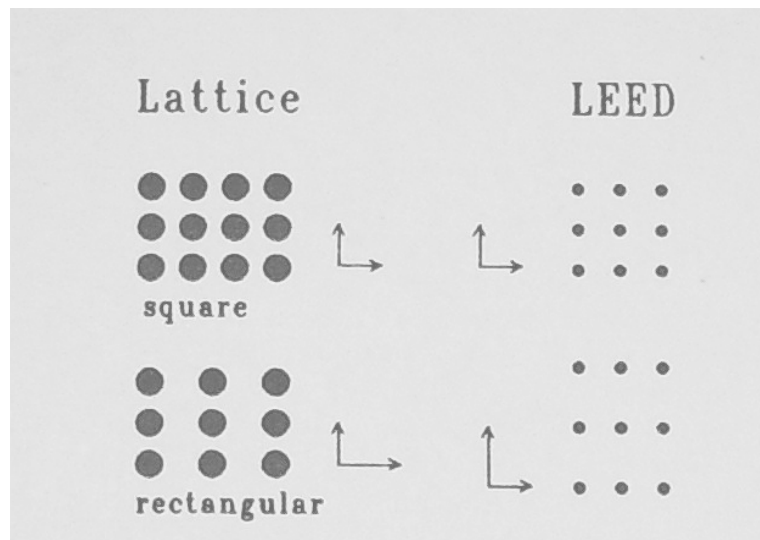


Abb. 9 Realraum- und dazugehörige LEED-Strukturen [5].

Zur Beschreibung von kommensurablen (lat. mit gleichem Maß) Überstrukturen wird im Allgemeinen die Notation nach Wood verwendet [37]. Hierbei werden die Längen der Basisvektoren des Gitters der Überstruktur im Verhältnis zum Substratgitter beschrieben. Sind die beiden Elementarzellen gegeneinander verdreht, so wird zusätzlich der Winkel zwischen ihnen angegeben. Des Weiteren wird zwischen primitiven („p“) und zentrierten („c“) Translationsgittern unterschieden.

So bedeutet z. B. $c(2 \times 4)$, dass es sich um eine zentrierte Elementarzelle mit zweifacher Gitterlänge in $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung und vierfacher Gitterlänge in $[0 \ 0 \ 1]$ -Richtung bezogen auf die atomaren Abstände des Substrates handelt.

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung der Überstruktur ist die allgemein gültige Matrix-Notation von Park und Madden [38]. Für die Beziehung zwischen Überstruktur ($a_{\bar{i}}, b_{\bar{i}}$) und Substrat (a_s, b_s) lässt sich danach folgender allgemeiner Ausdruck angeben:

$$\begin{aligned} a_{\bar{i}} &= m_{11} a_s + m_{12} b_s \\ b_{\bar{i}} &= m_{21} a_s + m_{22} b_s . \end{aligned} \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Werte m_{ij} werden einer Matrix M zugeordnet:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 17})$$

Verwendung findet diese Notation besonders bei gedrehten Strukturen, oder wenn die Symmetrie der Überstruktur sich von der des Substrats unterscheidet.

2.5 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)

Ein Massenspektrometer mit Quadrupolmassenfilter (Abb. 10) dient zur Bestimmung der Zusammensetzung des Kammerrestgases, zur Dichtigkeitsprüfung mittels Helium und zur Detektion der Reinheit der verwendeten Substanzen.

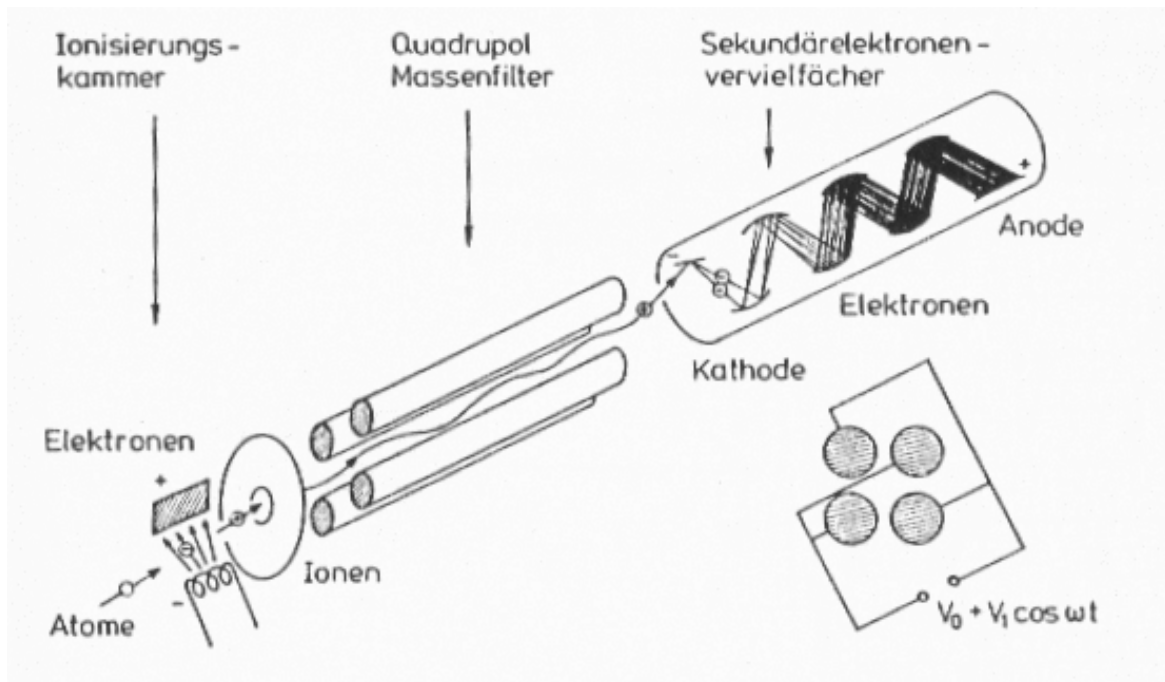


Abb. 10 Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers [5].

Durch eine Glühkathode werden Elektronen zu einer Anode hin beschleunigt. Dieser Elektronenstrom bewirkt eine Ionisation der in den Elektronenstrahl eindringenden Gasmoleküle (M): $e^- + M \rightarrow 2e^- + M^+$.

Dieser Prozess wird auch als Elektronenstoßionisation bezeichnet. Die positiven Ionen werden zu einer Lochkathode hin beschleunigt und gelangen in den Massenfilter. Die am Ende des Massenfilters ankommenden Ionen werden wieder über einen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert [39].

Der Massenfilter besteht aus vier ringförmig, parallel zueinander angeordneten, runden Stabelektroden, wovon zwei jeweils gegenüberliegende Stäbe elektrisch verbunden sind. Zwischen den Stäben liegt eine Spannung V mit einem Gleichspannungsanteil V_0 und einem Wechselspannungsanteil $V_1 \cos \omega t$ an. Es gilt:

$$V = V_0 + V_1 \cos \omega t \quad (\text{Gl. 18})$$

Ein Ionenstrahl wird durch die Wechselspannung (typischerweise im MHz-Bereich) zum Schwingen angeregt. Die Ionen bewegen sich dadurch auf Spiralbahnen durch den Massenfilter. Die Amplitude der Spiralbahnen ist masseabhängig. Nur Ionen einer bestimmten Masse m können den Filter passieren. Hierfür gilt:

$$\frac{m}{e} = \text{const} \frac{V_1}{\omega^2}. \quad (\text{Gl. 19})$$

Bei konstanter Frequenz ist ein Massendurchlauf durch Variation der Wechselspannungsamplitude V_1 möglich. Da die Breite des durchgelassenen Massebereichs vom Verhältnis V_0/V_1 abhängt, wird dieses dabei konstant gehalten. Der detektierte Ionen-Strom, d.h. die Intensität, wird als Spannung ausgegeben. So wird im Massenspektrum die Intensität in Volt gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Die Vorteile des Quadrupolmassenspektrometers liegen in der kleinen Bauform und in der Vermeidung von Magneten. Bei hoher mechanischer und elektrischer Präzision sowie Stabilität ist eine hohe Auflösung und Trennschärfe zu erreichen [5]. Weiterführende Beschreibungen finden sich unter [27, 40].

2.6 Rastertunnelmikroskopie

Eine der revolutionären Entwicklungen zur direkten Abbildung einer Oberfläche ist das Rastertunnelmikroskop. War es zuvor nur möglich, die Oberfläche von Spitzen eines Feldionenmikroskops direkt abzubilden [41], so ist es seit der Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy, STM) im Jahre 1982 durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer (Nobelpreis 1986) möglich, relativ große elektrisch leitende Oberflächen (ca. 200 nm x 200 nm) durch Abtasten mittels atomar scharfer Sondenspitzen mit atomarer Auflösung darzustellen [42]. Das physikalische Prinzip, auf dem das Rastertunnelmikroskop aufbaut, ist, wie der Name schon sagt, der quantenmechanische Tunneleffekt. Hierzu wird eine im Idealfall monoatomar scharf zulaufende, elektrisch leitende Spitze bis auf wenige hundert Pikometer an eine elektrisch leitende Probe herangeführt. Liegt zwischen Spitze und Probe eine Spannung an (Biasspannung), so beginnt, obwohl sich Spitze und Probe nicht berühren, ein Strom zu fließen, der Tunnelstrom.

Bedingt durch den geringen Abstand zwischen Spitze und Probe muss dabei nicht zwingend im Vakuum gearbeitet werden. Vielmehr ist es ohne Probleme möglich, auch unter atmosphärischen Bedingungen und sogar im flüssigen Medium zu messen [3].

Bei der Rastertunnelmikroskopie ist die Entwicklung aber nicht stehengeblieben. So sind davon ausgehend weiterführende Methoden entstanden, wie z.B. das Rasterkraftmikroskop (engl. Atom Force Microscope, AFM), welches ermöglicht, auch elektrisch nicht leitende Oberflächen zu untersuchen [5, 43].

2.6.1 Der Tunneleffekt

Der klassischen Physik folgend kann sich ein Teilchen nur dort aufhalten, wo die potentielle Energie nicht größer als die Gesamtenergie des Teilchens ist. Stößt ein solches Teilchen auf eine Energiebarriere, so wird es von dieser reflektiert.

Der Quantenmechanik folgend kann aber ein Teilchen der Energie E eine Barriere $\phi > E$ durchdringen („durchtunneln“), obwohl der Aufenthalt in der Barriere klassisch verboten ist. Dabei nimmt die Amplitude der Wellenfunktion Ψ durch die Barriere exponentiell ab:

$$\psi(z) = \psi(0) \cdot e^{\frac{-\sqrt{2m(\phi-E)}z}{\hbar}} \quad (\text{Gl. 20})$$

wobei m = Masse des Teilchen und $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (h = Planck'sches Wirkungsquantum) ist.

Dabei ändert sich die Amplitude, aber nicht die Frequenz der Wellenfunktion des Teilchens und somit nur dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nicht aber dessen Energie (siehe Abb. 11).

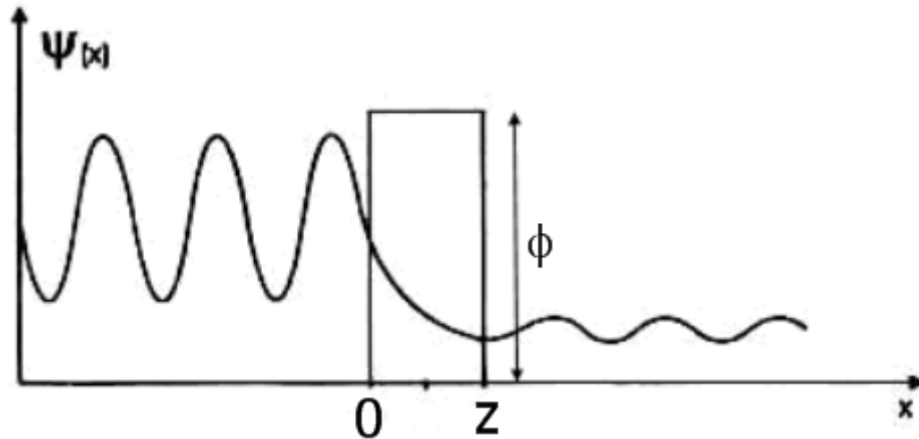


Abb. 11 Exponentielle Abnahme der Wellenfunktion durch eine Tunnelbarriere.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird durch den Transmissionskoeffizienten T beschrieben. Dieser ist das Verhältnis des eindringenden Wahrscheinlichkeitsstroms zum austretenden Wahrscheinlichkeitsstrom:

$$T = \frac{|\Psi_v^2|}{|\Psi_n^2|} = \frac{\text{eindringender Wahrscheinlichkeitsstrom}}{\text{austretender Wahrscheinlichkeitsstrom}} \quad (\text{Gl. 21})$$

Dabei hängt T sowohl von der Energie des Teilchens als auch von der Höhe (ϕ) und Breite (Z) der Barriere ab.

2.6.2 Der physikalische Hintergrund der Rastertunnelmikroskopie

Werden nun zwei elektrisch leitende Körper bis auf wenige hundert Pikometer zusammengebracht ohne sich zu berühren, so stellt das Vakuum zwischen diesen die oben bezeichnete Tunnelbarriere dar. Um einen Elektronenfluss, einen Strom, zu erzwingen, muss eine Vorspannung, die Biasspannung, angelegt werden. Diese bewirkt eine Verschiebung der Fermi-Niveaus der beiden Elektroden relativ zueinander um die angelegte Spannung.

Die zu untersuchende Probe ist dabei die eine Elektrode, und die im Idealfall atomar scharfe Metallspitze bildet die andere Elektrode.

Die Barrierenhöhe wird im Wesentlichen durch die Austrittsarbeiten Φ_{Probe} , Φ_{Spitze} und die Biasspannung U_B beeinflusst. Die Breite z entspricht dem Abstand zwischen Spitze und Probe (siehe Abb. 12).

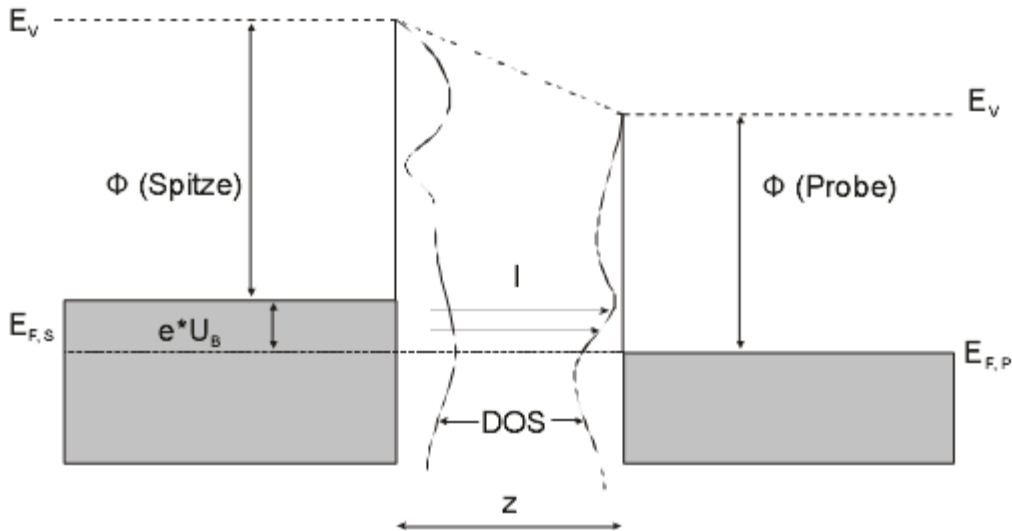


Abb. 12 Tunnelprozess zwischen Spitze und Probe. Angedeutet sind die Zustandsdichten (Density of States (DOS)-Kurven) von Spitze und Probe [44].

Ein gutes dreidimensionales Modell zur Beschreibung der Abhängigkeiten des Tunnelstroms liefert das Modell von Tersoff und Hamann [45, 46]. Dieses Modell approximiert die Wellenfunktion der Spitze über eine sphärische s-Wellenfunktion und nimmt ein kugel-symmetrisches Potential für die als Halbkugel geformte Messspitze an.

Für den Tunnelstrom ergibt sich damit:

$$I_T \propto \int_{E_F}^{E_F + eU_B} \rho_p \rho_s T dE \quad (\text{Gl. 22})$$

ρ_p steht hierbei für die lokale Ladungsdichte der Probe und ρ_s für die der Spitze. Für den Transmissionskoeffizienten T gilt dabei folgende Beziehung:

$$T \approx e^{-z \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (\Phi_p + \Phi_s + eU_B - 2E)}} \quad (\text{Gl. 23})$$

Hierbei stellt m die Masse des Elektrons, U_B die Biasspannung, und z den Abstand Spitze-Probe dar.

Integriert man Gleichung (Gl. 22) über alle Zustände von Probe und Spitze, die bei angelegter Biasspannung U_B den Tunnelstrom ermöglichen, ergibt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Biasspannung sowie von der

Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Hingegen hängt der Tunnelstrom exponentiell von z ab [44], was zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen genutzt wird.

Sowohl Änderungen in den lokalen Austrittsarbeiten als auch in der lokalen Zustandsdichte beeinflussen den Tunnelstrom und damit die gemessene Höhen- bzw. Topographieinformation der STM-Aufnahmen zusätzlich. Dies gilt sowohl für die Spitze als auch für die Probe und ist ggf. bei der Interpretation zu berücksichtigen. Eine STM-Aufnahme entspricht dadurch nicht unbedingt der tatsächlichen Oberflächentopographie.

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Distanz Spitze-Probe bedeutet eine erhebliche Empfindlichkeit des Verfahrens auf geringste Änderungen in der Oberflächentopographie. Was für das Messverfahren ein großer Vorteil ist, kann sich in der Praxis auch als durchaus problematisch erweisen. Leider ist es möglich, dass auch eine von außen verursachte Änderung zu starken Effekten führen kann. So ist es unbedingt nötig, das STM von äußeren Schwingungen zu entkoppeln. Dieses kann zum Beispiel durch supraleitende Magnete erfolgen, durch Dämpfung über Elastomere oder durch Aufhängung an Federn. In den hier verwendeten STMs erfolgte die Entkoppelung über Federn mit einer zusätzlichen magnetischen Dämpfung. Auch eine elektrische Abschirmung ist von Vorteil. Besonderes Augenmerk ist hier auf Kabel und Verbindungen zu legen, die Schwingungen und Störfelder von außen einbringen können.

Weiterhin ist für die praktische Anwendung der Rastertunnelmikroskopie die Beschaffenheit der Spitze von größter Bedeutung. Diese sollte im Idealfall an ihrem probenseitigen Ende nur ein einzelnes Atom aufweisen, um maximale Auflösung zu erzielen. Befinden sich mehrere Atome nebeneinander an der Spitze, erfolgt das Tunneln der Elektronen über all diese Atome. Somit sind Strukturen, die kleiner als die Fläche eines solchen Atom-Clusters sind, nicht auflösbar. Dies wird anschaulich über das laterale Auflösungsvermögen L wiedergegeben:

$$L \propto \sqrt{r + z} . \quad (\text{Gl. 24})$$

Hierbei ist r der Radius der Spitze und z der Abstand zwischen Spitze und Probe [45]. Je kleiner der Radius der Spitze und je kürzer der Abstand zwischen Spitze und Probe, desto besser ist die zu erreichende Auflösung und damit die getrennte Abbildung von Strukturen. Bei guten Spitzen liegt der Radius im Bereich von 100 pm [5].

2.6.3 Das technische Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Wie bereits der Name andeutet, wird die Probenoberfläche abgerastert. Da es sich hier um zu untersuchende Bereiche von einigen Nanometern Durchmesser handelt, lassen sich Positionsänderungen der Spitze nicht durch einfache Mechanik realisieren. Die eigentliche Bewegung in direkter Nähe der Probe erfolgt in allen drei Raumrichtungen durch piezoelektrische Stелеlemente (Piezokristalle), welche sich bei Anlegung einer Spannung verformen und damit Längenänderungen um kleinste Beträge möglich machen [47, 48].

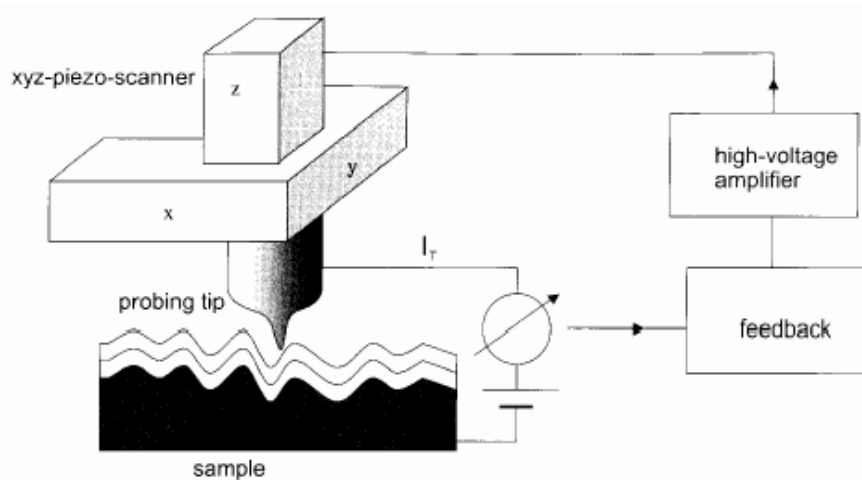


Abb. 13 Prinzipieller Aufbau des STM [49].

Die Abb. 13 zeigt den schematischen Aufbau eines STM. Ein xyz-piezoelektrischer Scanner bewegt die Spitze über der Probe. Hierbei wird bei konstanter Spannung der Tunnelstrom zwischen Spitze (probing tip) und Probe (sample) gemessen.

Gleichzeitig wird das Tunnelstromsignal über eine Rückführung (feedback) abgegriffen und mittels Hochspannung zur Ansteuerung des z-Piezos verwendet. Dadurch kann der geringe Abstand zwischen Spitze und Probe aufrechterhalten werden. Gleichzeitig kann dadurch auch ein direkter Kontakt zwischen Spitze und Probe, ein „tip crash“, vermieden werden.

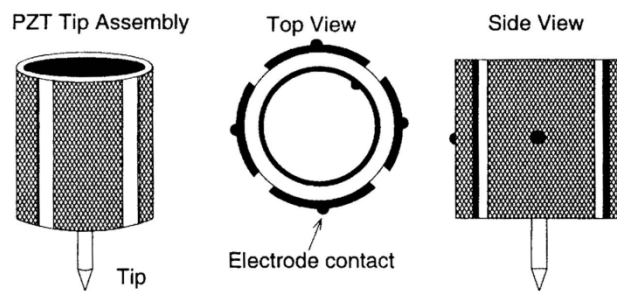


Abb. 14 Schematischer Aufbau eines Röhrenpiezos mit vier außenliegenden und einer inneren Elektrode [50].

Als Piezoelemente eignen sich beispielsweise Quarz oder Turmalin. In der praktischen Anwendung können alle nötigen Piezoelemente durch ein einziges in Röhrenform ersetzt werden (Abb. 14). An der Oberfläche des Piezos befinden sich verschiedene Elektroden für das Anlegen der Steuerspannungen.

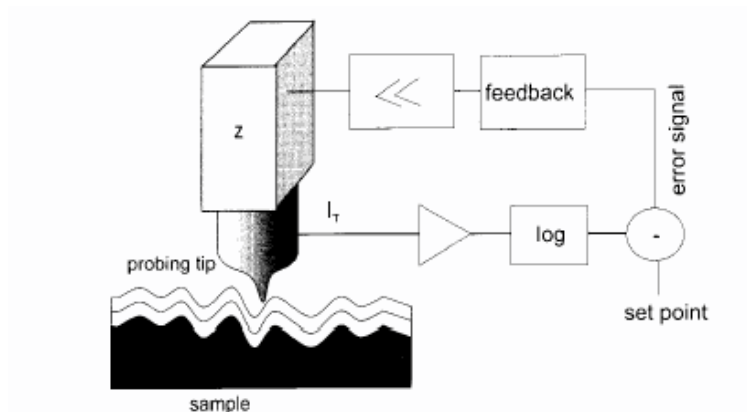


Abb. 15 Steuerschleife des STM [49].

In Abb. 15 erkennt man den experimentellen Aufbau zur Steuerung eines Rastertunnelmikroskops. Die erste Stufe der Elektronik ist der Vorverstärker (preamplifier). Da der Tunnelstrom exponentiell von der Distanz Spitze-Probe abhängt, ist es nötig, dieses Signal mit einem logarithmischen Verstärker zu linearisieren. Die Rückführungsschleife zum Piezo wird auf einen bestimmten Wert gesetzt, den Sollwert (set point), welcher sofort mit dem momentanen Wert des Tunnelstroms (Istwert) verglichen wird. Aus der Differenz errechnet sich das „error signal“. Der „set point“ ist also ein Wert für den einzustellenden Tunnelstrom.

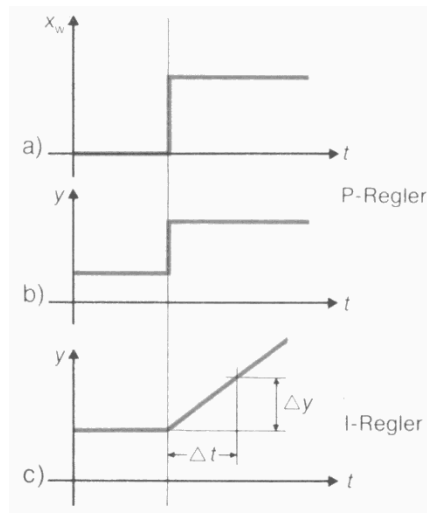


Abb. 16 Übergangsfunktionen stetiger Regler, a) Änderung der Regelgröße, b) Reaktion des reinen P-Reglers, c) Reaktion des reinen I-Reglers [51].

Das Differenzsignal (error signal) wird an einen proportionalen Regler (P-Anteil) und an einen integralen Regler (I-Anteil) gegeben. Bei einem reinen P-Anteil würde das System zum Übersteuern und Schwingen neigen, da dieser das Signal direkt verstärkt (gain). Der I-Anteil vermeidet dieses, indem er für ein langsames und stetiges Angleichen von Soll- und Istwert sorgt (Abb. 16). Die Geschwindigkeit für dieses Angleichen wird über die „time constant“ eingestellt. Letztendlich werden beide Anteile addiert und über einen Hochspannungsverstärker zur Steuerung des Piezos verwendet [49].

Das Bild kann auf unterschiedliche Art aufgenommen werden. Die x- bzw. y- Position wird immer über die jeweiligen Piezos erreicht und aus der Steuerspannung die Bildposition errechnet. Lediglich zur Gewinnung der z- bzw. Höheninformation gibt es verschiedene Methoden.

Hierbei werden grob zwei Verfahren unterschieden (siehe Abb. 17):

a) Constant Current Mode

Hierbei wird versucht, den Tunnelstrom konstant zu halten. Um dies zu erreichen, muss die Spitze in ihrer Höhe variiert werden. Auf jede Änderung des Tunnelstroms wird der Piezo entsprechend nachgefahren. Damit bleibt der Abstand Spitze-Probe konstant. Diese Methode ist durch das ständige Nachregeln relativ langsam. Damit wird aber im Allgemeinen vermieden, dass es zu einem direkten Kontakt zwischen Spitze und Probe kommt. Die Höhen- bzw. Topographieinformationen werden hier also

aus den zur Abstandsjustierung erforderlichen Spannungsänderungen des z-Piezos gewonnen [5].

b) Constant Height Mode

Bei diesem Verfahren wird die Spitze an ihrer Höhen-Position im Raum festgehalten. Zu diesem Zweck wird die Regelschleife weitestgehend ausgeschaltet. Lediglich ein geringer Anteil dient zur Vermeidung eines direkten Kontaktes zwischen Probe und Spitze. Aus der beim Rastern in x,y-Richtung auftretenden Änderung des Tunnelstroms errechnet sich die Höheninformation. Dieser Modus wird vor allem genutzt, um glatte Oberflächen abzutasten, und zeichnet sich durch eine hohe Scangeschwindigkeit aus. Besonders schnelle, dynamische Prozesse lassen sich hierdurch zügig beobachten. Limitierend wirkt hier allenfalls thermische Drift [5].

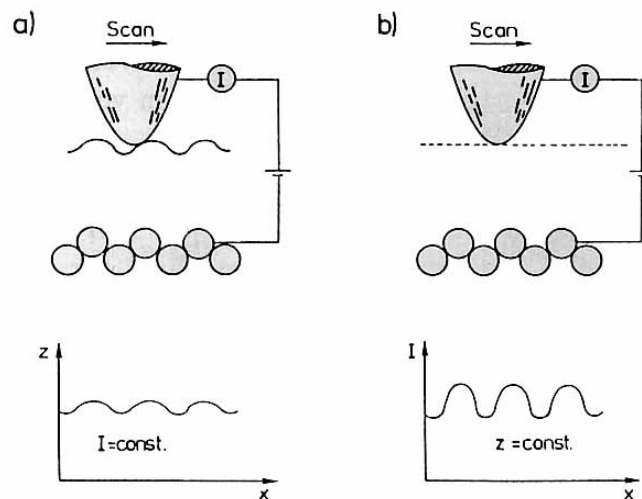


Abb. 17 Betriebsarten des STM, a) constant current mode, b) constant height mode [5].

2.6.4 Der piezoelektrische Effekt

Erst die Verwendung von piezoelektrischen Stallelementen machte das Rastertunnelmikroskop technisch realisierbar. Durch diese ist es möglich, Bewegungen um kleinste Beträge auf atomarer Ebene durchzuführen. Der Effekt, auf dem dieses aufbaut, ist der inverse Piezoelektrische Effekt.

Der Piezoelektrische Effekt wurde 1880 von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckt. Der Begriff Piezo kommt vom griechischen „piezein“, welches pressen und drücken bedeutet.

In einem Kristall (Abb. 18) mit Bindungen, die einen ionischen Anteil aufweisen, betrachtet man ein einzelnes Atom. Das Atom hat eine positive Partialladung und ist tetraedisch von Atomen mit negativer Partialladung umgeben. Es ist zu erkennen, dass der Schwerpunkt der negativen Ladungen mit dem Zentrum des Tetraeders übereinstimmt. Die Ladungen heben sich auf. Wird nun der Kristall von außen deformiert, dann verzerrt sich der Tetraeder ebenfalls. Dadurch, dass die Lage der Ladungsschwerpunkte nicht mehr übereinstimmt, entsteht ein elektrischer Dipol. Enthält aber die Struktur Symmetriezentren, so gibt es zu jedem solchen Tetraeder einen Tetraeder, der entgegengesetzt polarisiert ist. Somit ist die gesamte Polarisation des Kristalls null. Hat der Kristall hingegen nur gleich orientierte Tetraeder, so wird der Gesamtkristall zu einem Dipol. Daraus folgt, dass seine zwei gegensätzlichen Seiten entgegengesetzte elektrische Ladungen besitzen. Kristalle zeigen piezoelektrische Eigenschaften, wenn sie nicht zentrosymmetrisch sind. Als Beispiele gelten Sphalerit, Turmalin, Ammoniumchlorid und Quarz [52].

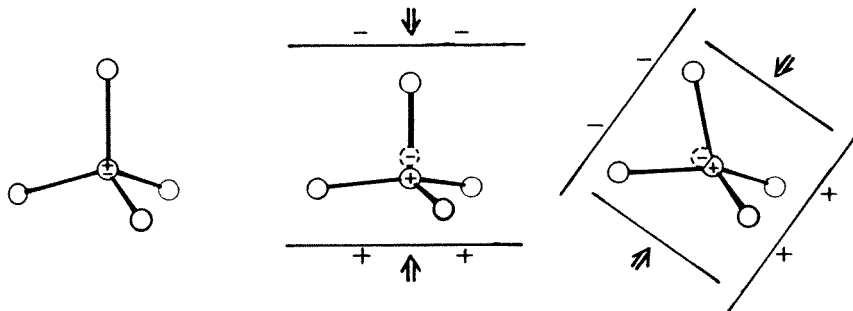


Abb. 18 Koordinationstetraeder zur Erklärung des piezoelektrischen Effektes [52].

Legt man umgekehrt eine Spannung an, so verformt sich der Kristall entsprechend (inverser piezoelektrischer Effekt). Die Verformung Δx ist direkt proportional zur angelegten Spannung U . Dieser Vorgang wird als Elektrostriktion bezeichnet:

$$\Delta x = \frac{U}{\delta} \quad (\text{Gl. 25})$$

Der piezoelektrische Koeffizient δ ist der Proportionalitätsfaktor. Für Quarz oder Turmalin liegt dieser Proportionalitätsfaktor zwischen 10^{-9} und 10^{-11} m / V.

2.6.5 Die Spitzenpräparation

Ein rastertunnelmikroskopisches Experiment erfordert eine im Idealfall atomare Spitze. Für die Präparation sämtlicher Spitzen im Rahmen dieser Arbeit wurde das folgende Verfahren verwendet. Eine weiterführende ausführliche Beschreibung findet sich unter [44].

Ein 7,5 mm langes Ende (a) eines 0,5 mm dicken Wolframdrahtes wird mit einem Kaptonschlauch (Innendurchmesser 0,5 mm, Außendurchmesser 0,55 mm) überzogen (Abb. 19). Der Kaptonschlauch sollte etwas überstehen (b) und somit nach etwa 10 mm (c) abgeschnitten werden.

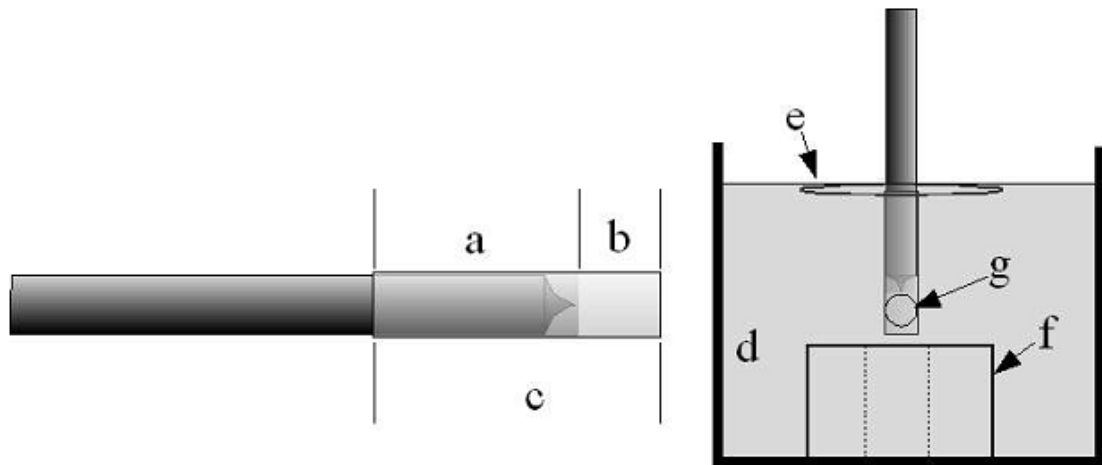


Abb. 19 Präparation einer STM-Spitze [44].

Der Wolframdraht wird mit dem Kaptonschlauch in eine 3-molare Kaliumhydroxidlösung (d) getaucht und ragt dabei durch eine ringförmige Gegenelektrode (e) aus 0,25 mm dickem Platindraht. Dabei entsteht am überstehenden Ende des Kaptonschlauches eine Luftblase (g). Der Kaptonschlauch und die Luftblase isolieren den Wolframdraht gegenüber der Lösung. Lediglich das kurze Stück Wolframdraht, welches darüber hinaus in die Lösung reicht, wird geätzt. Dazu wird zwischen Wolframdraht und Gegenelektrode (e) eine 100 Hz Rechteckwechselspannung mit einer Peak-to-Peak-Höhe von 4 V angelegt. Am Ende des Ätzvorgangs, wenn der Draht ausreichend dünn geworden ist, reißt der Draht durch sein Eigengewicht ab und sinkt in einen darunter befindlichen Teflonblock (f). In dessen Mitte befindet sich eine Bohrung, die die Spitze aufnimmt und damit

Beschädigungen durch Umfallen verhindert. Die Spitze wird danach aus der Lösung entfernt und mit demineralisiertem Wasser gereinigt. Danach kann die Kaptonisolierung mechanisch entfernt werden. Die nach oben zeigende Spitze zeigt danach typischerweise die in Abb. 20 gezeigte Form.



Abb. 20 Schematische Form der Spitze [44].

2.7 Die Vakuum-Kammern

Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Messungen wurden an insgesamt drei UHV-Kammern durchgeführt:

1. An der Kammer mit Variable-Temperatur-STM (VT-STM): STM-Messungen zu H₂-Phthalocyanin auf Au(110) und Pd(110).
2. An der Kammer mit Tieftemperatur-STM (TT-STM): Messungen zu H₂-Phthalocyanin auf Pd(110) und Au / Pd(110).
3. An der UPS-Kammer: Messungen zu H₂-Phthalocyanin auf Au(110).

Die ersten beiden sollen hier kurz beschrieben werden. Die UPS-Kammer wird unter Kap. 2.7.2 näher erläutert.

2.7.1 STM-Kammern

Die VT-STM-Kammer besteht aus einem liegend eingebauten Edelstahlzylinder als Hauptkammer (Abb. 21) mit darum angebrachten Conflat-Flanschen (CF-Flansche). Im unteren Teil befinden sich die Vakuumpumpen, einerseits bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, andererseits aus einer Titansublimationspumpe und Ionengetterpumpe. Die Turbomolekularpumpe / Drehschieberpumpe kann mittels eines Plattenventils von der Kammer separiert und danach abgeschaltet werden, um störende Schwingungen während der Durchführung von STM-Messungen zu eliminieren. Weiterhin befindet sich vor der

Ionengetterpumpe ein Plattenventil, um diese bei erforderlicher Belüftung der Hauptkammer im Vakuum belassen zu können. Dies steigert durch die damit unterbleibende Kontamination durch Umgebungsluft die Lebensdauer und somit langfristige Pumpleistung. An der Hauptkammer befindet sich der Manipulator zum Probentransfer, der jeweilige Phthalocyaninverdampfer (siehe Kap. 2.7.3), ein Quadrupolmassenspektrometer, ein Auger-Elektronen-Spektrometer, eine Sputterkanone und, von oben hereinragend, das STM mit vorderseitig angebrachtem mechanischen Arm („Wobblestick“) mit Spitzenkarusell (Abb. 25). Ergänzt wird der Aufbau durch zwei Kaltkathodenionisationsmanometer zur Druckmessung. Das eine ist an der Hauptkammer und das andere hochvakuumseitig an der Turbomolekularpumpe angebracht, um das Wiederanlaufen der Pumpe nach erfolgter Abschaltung zu überwachen. Eine Möglichkeit Gase, wie z.B. Argon zum Sputtern, hineinzuleiten, besteht ebenfalls. Der ganze Aufbau kann durch Umwickeln mit Heizbändern bei 120 °C ausgeheizt werden, was einen Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar bewirkt. Eine höhere Ausheiztemperatur wäre nicht zulässig, da diese zur Schädigung der im STM verbauten Piezoelemente führen würde.

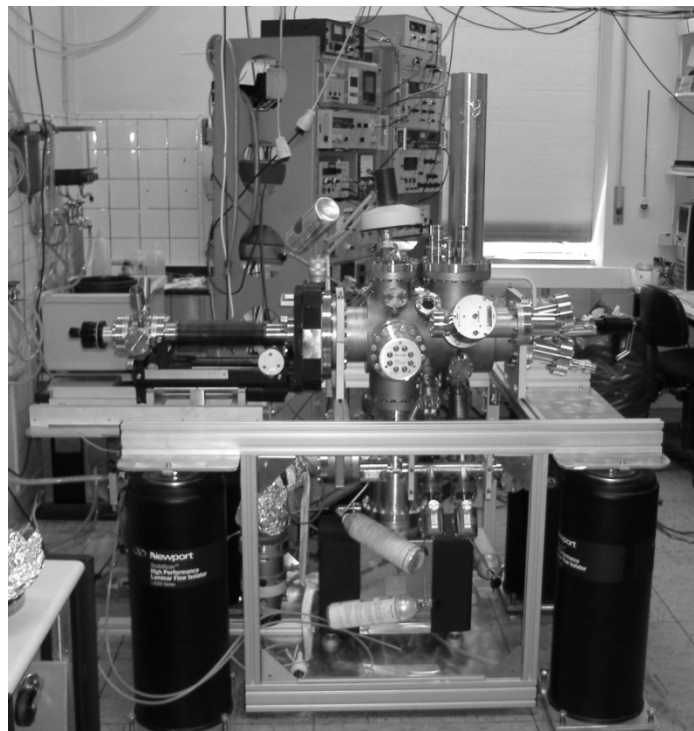


Abb. 21 Die VT-STM-Kammer.

Das STM besteht aus mehreren Komponenten. Das größte Bauteil ist der Badkryostat, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Somit können STM-Messungen entweder bei Raumtemperatur oder bei 90 K durchgeführt werden. Der Scanner selbst ist analog zum Design von Stipe et al. aufgebaut [53]. Das Design entspricht dem klassischen 4-Piezo-Aufbau (Beetle-Type) nach Besocke [54]. Hierbei lagert die Probe auf drei äußeren Träger-Piezos. In der Mitte befindet sich der eigentliche Scan-Piezo (siehe Abb. 22). Die Probe selbst befindet sich in einem Laufring mit drei Rampen, der auf den äußeren drei Piezos aufliegt (siehe Abb. 23 b).

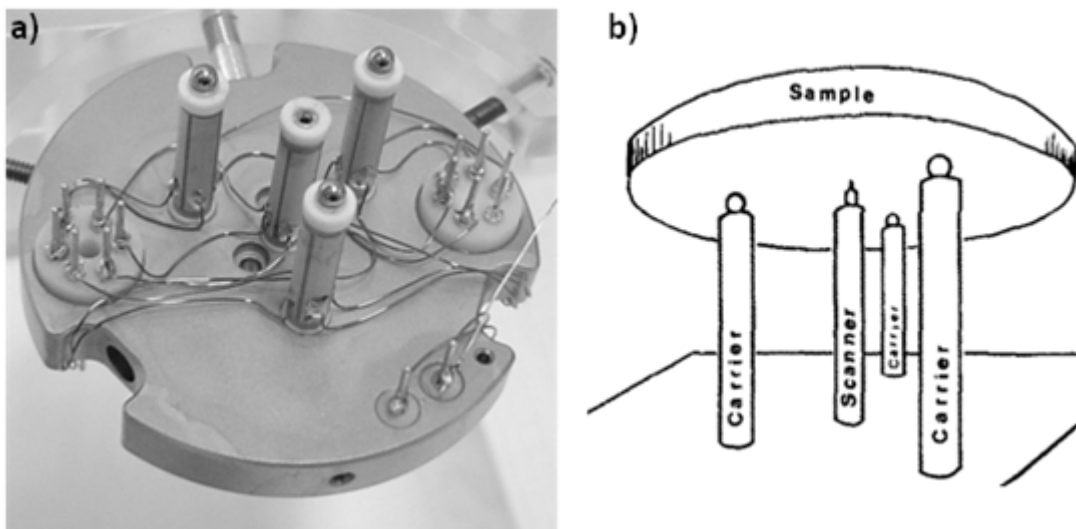


Abb. 22 Aufbau des Scanners: a) Grundplatte aus Molybdän mit darauf befindlichen Röhrenpiezos, b) stark vereinfachter schematischer Aufbau eines Beetle-STM nach Besocke mit drei die Probe tragenden Carrier-Piezos und einem in der Mitte befindlichen Scanner-Piezo [54].

Der gesamte Scanner befindet sich an Federn aufgehängt in einem Kryoschild (Abb. 23). Unterhalb des Scanners befindet sich ein Kupferkreuz mit eingelassenen Permanentmagneten (M), die gegen seitlich angebrachte Wände aus Kupfer Schwingungen nach dem Prinzip der Wirbelstrombremse dämpfen.

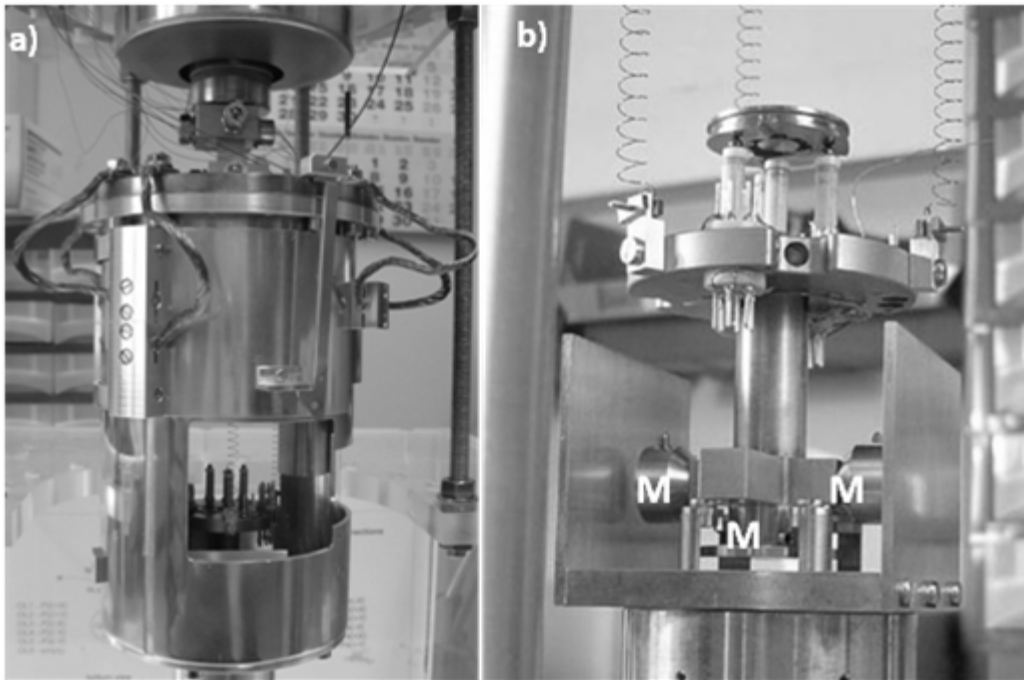


Abb. 23 Aufbau des Rastertunnelmikroskops im VT-STM: a) Verschießbarer Kryoschild mit darin befindlichen Scanner, b) die Grundplatte aus Abb. 22 ist an Federn aufgehängt, im unteren Teil befinden sich drei Magnete (M) der Wirbelstromdämpfung, über dem Scanner befindet sich ein Laufring mit Probe.

Das TT-STM ist ähnlich dem VT-STM aufgebaut. Es besteht aber aus zwei Kammern, die mit einem Plattenventil voneinander getrennt werden können (siehe Abb. 24). In der linken Kammer befinden sich die spektroskopischen Methoden und die Präparationsmöglichkeiten. In der Rechten befindet sich das Rastertunnelmikroskop. Durch einen aufwändigeren Badkryostaten mit zwei Kammern, eine äußere für flüssigen Stickstoff und eine innere für flüssiges Helium, kann hier der Scanner gekühlt werden. An der linken Kammer befindet sich eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe. Auch besteht die Möglichkeit, die Turbomolekularpumpe durch ein Plattenventil von der Kammer zu trennen, um die Pumpen abschalten zu können. Weiterhin befindet sich unter jeder Kammer eine Ionengetterpumpe.

In beiden STM-Kammern wurde ein identisch aufgebauter Manipulator mit Probenhalter verwendet. In diesem kann der Laufring mit Probe aufgenommen werden. Durch eine hinter der Probe angebrachte Glühwendel kann die Probe durch Elektronenstoß geheizt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit mittels einer Stickstoffkühlung die Probe zu kühlen, und durch ein an die Probe von der Rückseite

heranfahrbares Thermoelement (Typ K) kann die Temperatur gemessen werden. Eine sehr ausführliche Beschreibung der Kammer und des Aufbaus der TT-STM-Scanner, Probenhalter und Manipulatoren findet sich in [44].

Am VT-STM und am TT-STM wird jeweils eine Steuerungselektronik Typ SPM 100 mit dazugehöriger Software XPM Pro verwendet. Beide wurden von der Firma RHK erworben [55]. Die weitere Bildbearbeitung erfolgte mit der Software WSxM [56].

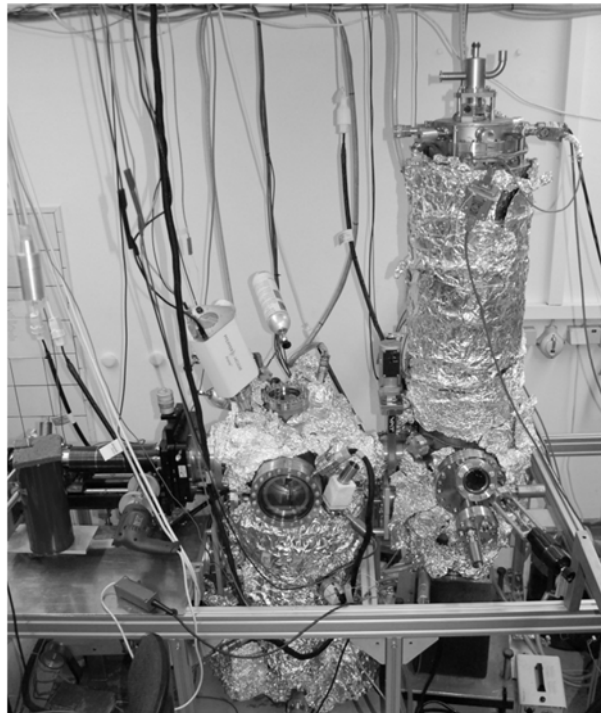


Abb. 24 Die TT-STM-Kammer mit Manipulator (links), Präparationskammer (Mitte) und STM mit Badkryostat (rechts).

In beiden STM-Kammern besteht die Möglichkeit, mehrere Spitzen im Vakuum in einem Karussell (Pfeil in Abb. 25) vorzuhalten. Mithilfe eines von Hand bedienten mechanischen Arms („Wobblestick“) kann dann ein Spitzenwechsel vorgenommen werden (gepunkteter Pfeil in Abb. 25). Dies erfordert eine sehr ruhige Hand, Geschick und Erfahrung des Experimentators.

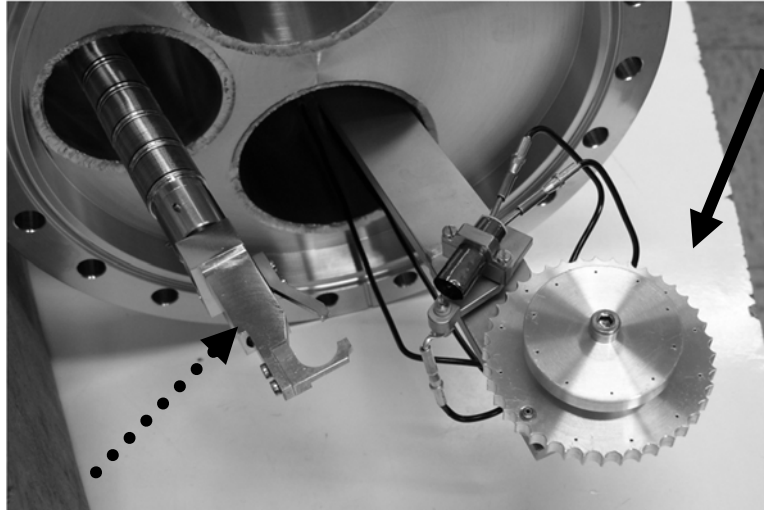


Abb. 25 Wobblestick (gepunkteter Pfeil) und Spitzenkarussell (durchgehender Pfeil).

Auch wenn die Spitzen bei der Herstellung unter Verwendung eines Lichtmikroskops auf ihre Beschaffenheit hin kontrolliert und selektiert werden, so sind sie im Allgemeinen nicht für den sofortigen Messbetrieb geeignet. Gerade die verwendeten elektrochemisch geätzten Wolframspitzen (siehe Kap. 2.6.5) sind oxidationsempfindlich und durch Adsorbate verunreinigt. Nach wiederholtem Scannen und Pulsen der Spitze (d.h. plötzliche Änderung der Biasspannung um mehrere Volt) können sich die Abbildungseigenschaften verbessern.

Ein weiteres Verfahren ist, die Spitze durch Elektronenstoß zu heizen [57, 58]. Hierzu befindet sich neben dem Spitzenkarussell eine Halterung mit seitlich angebrachter Glühwendel. In die Halterung kann mit dem Wobblestick eine Spitze eingesetzt werden. Die Spitze wird auf etwa +400 V gesetzt und durch Elektronenbeschuss von der Glühwendel geheizt. Leider brachte dieses Verfahren mit dem verwendeten Aufbau keine reproduzierbaren Ergebnisse, da sich die Heizleistung und damit die Temperatur je nach Spitze bzw. Spitzenlänge nicht reproduzierbar kontrollieren ließen.

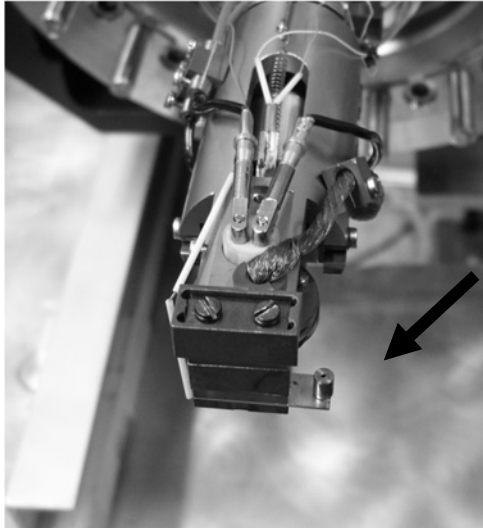


Abb. 26 Vorderes Ende des Manipulators mit daran angebrachter Sputterhülse.

Eine andere Methode ist es, die Spitze zu sputtern [59, 60]. Hierzu wurde in der VT-STM-Kammer am Manipulator seitlich eine Edelstahlhülse angebracht (Pfeil in Abb. 26), in die mittels des Wobblesticks die zu sputternde Spitze eingebracht werden kann. Mit dem Manipulator wird dann die Spitze unter die Sputter-Kanone gefahren und mit den Parametern, die auch zum Probensputtern Verwendung finden, gesputtert. Da die Spitzenaufnahme am Manipulator mit der Hochspannungszuführung zur Probe in Kontakt steht, kann über diese zweckentfremdet gegen Masse der Sputterstrom gemessen und überwacht werden. Ein Sputtern der Spitze für etwa 15 Minuten bringt eine deutliche Verbesserung des Abbildungsverhaltens.

Zusätzlich bietet sich die Reinigung der Spitze durch Feldemission an [60], was im Scanner selbst erfolgen kann. Hierzu muss der Scanner in Messbereitschaft sein. In Abb. 27.1 ist eine Seitenansicht des Scanners zu sehen. Die Probe (P) mit Laufring liegt auf den Carrier-Piezos (C) (der dritte Carrier-Piezo ist der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt). Die Auslenkung der Carrier-Piezos (C) wird nicht verändert, lediglich der Scan-Piezo (S) führt eine Bewegung in alle drei Raumrichtungen aus. Zu Beginn wird die Regelschleife softwareseitig stillgelegt (disable feedback loop). Der Scan-Piezo ändert nun seine Auslenkung nicht mehr. Durch Änderung der an den inneren Elektroden der Carrier-Piezos (C) angelegten Offset-Spannung können diese in z-Richtung ausgelenkt werden. Damit kann die Probe deutlich über das Niveau der Spitze angehoben werden (Abb. 27.2). Anstelle der STM-Elektronik wird nun zwischen Spitze und Probe der Feldemissionsadapter mit Ampèremeter geschaltet (Abb. 27.3). Dieser

wird vom vorgeschalteten Mittelspannungsnetzteil mit 200 Volt Gleichspannung versorgt (Abb. 28).

Der Feldemissionsadapter dient als Adapter zwischen Netzteil mit 4 mm Federsteckern (Bananenstecker) und der BNC-Verkabelung des STMs. Weiterhin sind in die Plusleitung in Reihe ein Schutzwiderstand von 1 M Ω und ein 100 μ A Ampèremeter eingeschleift.

Durch erneute Änderung der Offset-Spannung der Carrier-Piezos kann die Probe abgesenkt werden bis Feldemission einsetzt (Abb. 27.4). Zur Reinigung haben sich 20 μ A für 30 Sekunden als sinnvoll herausgestellt.

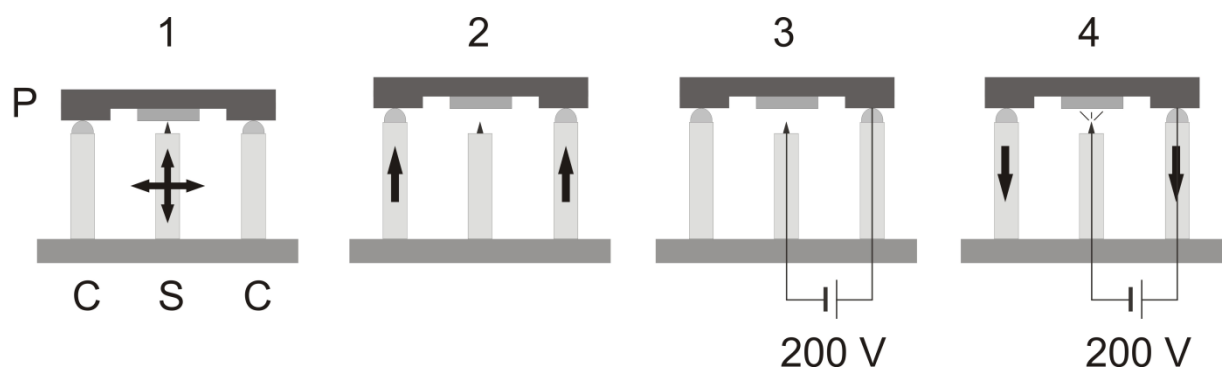


Abb. 27 Ablauf der Spitzreinigung durch Feldemission.



Abb. 28 Feldemissionsadapter und Netzteil.

2.7.2 UPS-Kammer

An der UPS-Kammer wurden UPS- und LEED-Messungen am System H₂-Phthalocyanin auf Au(110) durchgeführt. Zum Verdampfen der Moleküle wurde derselbe Verdampfer angebracht, der auch am VT-STM verwendet wurde (siehe Kap. 2.7.3). Neben einem Auger- und Massenspektrometer sowie einer Sputterkanone befinden sich an der Kammer die hauptsächlich genutzten Messeinrichtungen, bei denen es sich um einen hemisphärischen UPS-Analysator mit dazugehöriger He-Gasentladungslampe und eine Backview-LEED-Optik handelt. Zur Vakuum-Erzeugung dient eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe. Weiterhin enthält die Kammer ein Heißkathodenionisationsmanometer nach Bayert-Alpert [4] zur Druckmessung sowie Möglichkeiten zur Gaseinleitung. Nach mehrtägigem Ausheizen bei 150 °C lässt sich in der Kammer ein Enddruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen.

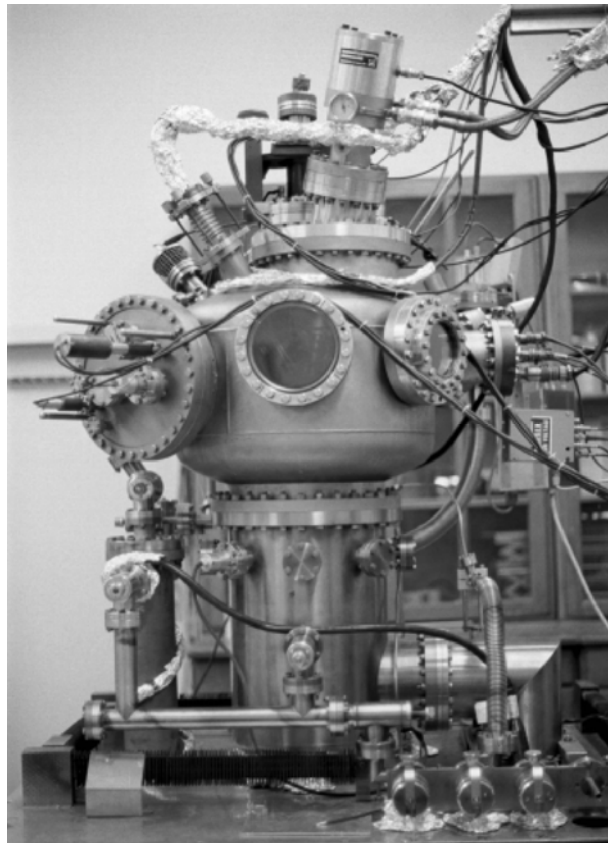


Abb. 29 Die UPS-Kammer.

Die für UPS-Messungen notwendige Photonen-Strahlung wird mittels einer differentiell gepumpten He-Gasentladungslampe erzeugt. Für das differentielle Pumpsystem dienen eine zusätzliche Drehschieberpumpe zur Erzeugung des

Großvakuum und eine Turbomolekularpumpe mit Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Hochvakuum. Das Helium wird über einen Druckminderer einer Druckgasflasche entnommen, durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle gereinigt und über ein Feindosierventil dem differentiellen Pumpsystem zugeführt, um letztendlich stark verdünnt in die Entladungskammer zu gelangen.

Da die Gasentladungslampe in direktem Kontakt zum UHV-System steht, ist eine hohe Reinheit des Heliums nötig, was durch die Kühlfalle erreicht wird. Weiterhin kann so durch Beobachten des Kammerdrucks der Betriebsdruck der Gasentladungslampe überwacht werden.

Die Probe ist mit 0,25 mm dickem Wolframdraht direkt am Manipulator befestigt, der eine Variation der vertikalen und horizontalen Position, der Rotation und der Verkippung gewährleistet. Durch direktes ohmsches Heizen kann die Probe erwärmt werden. Die Überwachung der Proben temperatur geschieht über ein Thermoelement vom Typ K, das direkt an die Rückseite der Probe angeschweißt ist. Gekühlt wird die Probe über einen sog. Helium-Kaltkopf mit geschlossenem Helium-Kreislauf. Um die Bewegungsfreiheit der Probe nicht einzuschränken, steht die Probe über eine Kupferlitze in Kontakt mit dem Kaltkopf. Damit ist eine minimale Temperatur von 50 K zu erreichen. Der Kaltkopf arbeitet nach einem zweistufigen Gifford-McMahon-Prozess [61]. Mit dem Kaltkopf ist es möglich, die erforderlichen niedrigen Temperaturen für die Adsorption von Xenon zu erreichen, was PAX-Experimente ermöglicht (siehe Kap. 2.2).

2.7.3 Die Phthalocyaninverdampfer an der VT-STM-, TT-STM- und UPS-Kammer

Den zum Verdampfen von Phthalocyanin-Molekülen am VT-STM (siehe Kap. 2.7.1) und an der UPS-Kammer (siehe Kap. 2.7.2) verwendeten Verdampfer zeigt Abb. 30. Er wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn von der Abteilung Sokolowski entwickelt. Die Moleküle befinden sich in einer einseitig geschlossenen Quarzglas kapillare, welche sich in einer geschlitzten Kupferhülse befindet. Mechanisch wird die Kapillare durch einen über die Kupferhülse geschobenen Kupfer ring fixiert. Die Kupferhülse mündet in einem Kupferblock, der im hinteren Teil die Heizwicklung trägt. Zur elektrischen Isolation befindet sich die Heizwicklung in einer Keramikhülse.

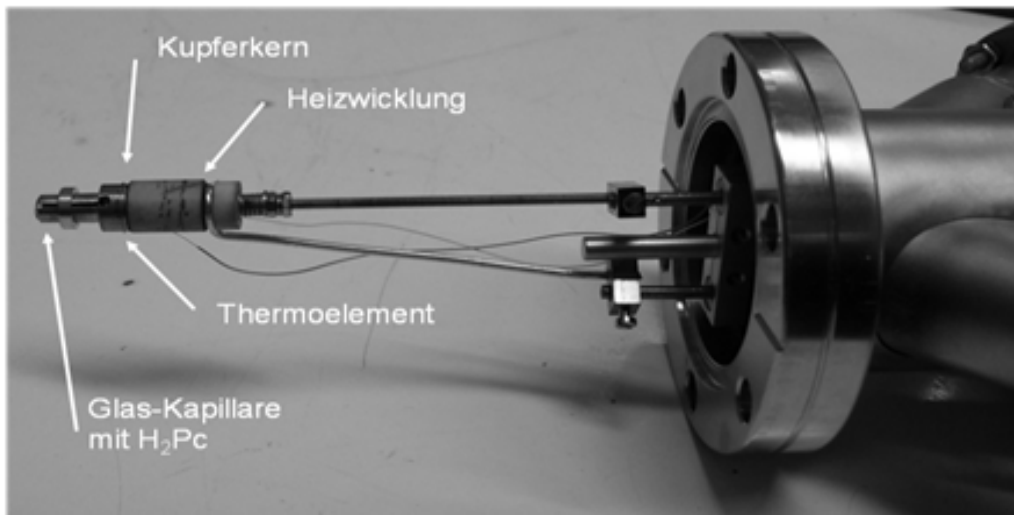


Abb. 30 Der an der VT-STM-Kammer und an der UPS-Kammer verwendete Phthalocyaninverdampfer.

Ein seitlich an den Kupferblock angebrachtes Thermoelement (Typ K) ermöglicht die Überwachung der Verdampfertemperatur. Der verwendete Aufbau garantiert eine gleichmäßige Temperaturverteilung des Verdampfungsgutes. So können im Gegensatz zu Verdampfertypen, bei denen der Verdampfertiegel direkt von der Heizwicklung umschlossen ist, Stellen erhöhter Temperatur direkt an der Heizwicklung und damit eine mögliche thermische Zerstörung des Verdampfungsgutes vermieden werden. Nachteilig bei dem verwendeten Aufbau sind die Trägheit durch die höhere zu erwärmende Masse und längere Aufheizzeit. Da der Verdampfer keine verschließbare Verdampferöffnung besitzt, wird diese Aufgabe durch die Rotation der Probe übernommen, d.h. die Probe wird nur zur Zeit des Aufdampfprozesses vor den Verdampfer gedreht. Während der Aufwärmphase und darüber hinaus wird lediglich die Rückseite des Manipulators bedampft. So kann erreicht werden, dass nur für den definierten und dokumentierten Zeitabschnitt die Probe bedampft wird.

Ein etwas anders aufgebauter Phthalocyaninverdampfer wurde an der TT-STM-Kammer (siehe Kap. 2.7.1) verwendet. Es handelt sich dabei um einen direkt geheizten Verdampfer (Abb. 31). Hier ist ein Tiegel aus Aluminiumoxid-Keramik, in welchem sich das Verdampfungsgut befindet, außenseitig direkt von einer Wolframwendel umgeben. Durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumoxids ist dennoch eine gleichmäßige Temperaturverteilung gegeben. An der Außenseite des Tiegels ist ein Thermoelement (Typ K) zur Überwachung der Temperatur angebracht. Zusätzlich ist

das Gehäuse des Verdampfers mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Mantel versehen, der ein Aufheizen und damit verbundenes Ausgasen der Umgebung verhindert. Mit einer über dem Verdampfer angebrachten Klappe („Shutter“) lässt sich durch Freigeben und Verschließen der Verdampferöffnung die Aufdampfzeit kontrollieren. Eine weiterführende Dokumentation des Verdampfers findet sich in [44].

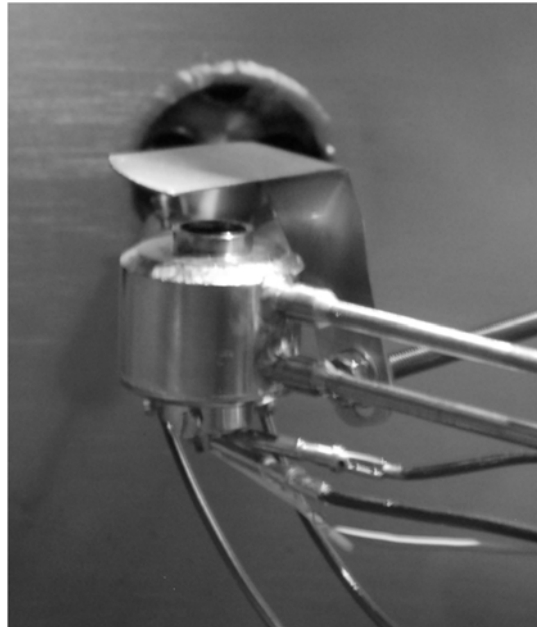


Abb. 31 Der an der TT-STM-Kammer verwendete Phthalocyaninverdampfer.

2.7.4 Der Goldverdampfer an der TT-STM-Kammer

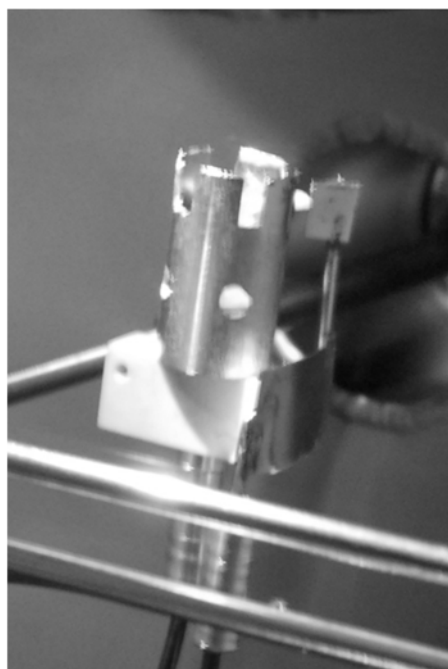


Abb. 32 Der an der TT-STM-Kammer verwendete Goldverdampfer.

Den in der TT-STM-Kammer verwendeten Goldverdampfer zeigt Abb. 32. Er ist deutlich einfacher aufgebaut als der zuvor beschriebene Phthalocyaninverdampfer. In einer einseitig geschlossenen Quarzglas Kapillare befindet sich das Verdampfungsgut (Au). Diese Kapillare wird direkt durch eine Wolframwendel geheizt. Dieser Aufbau befindet sich in einer Metallhülse. Der Verdampfer verfügt über keinen Shutter. Die Kontrolle der Bedampfungszeit erfolgt analog zum Phthalocyaninverdampfer am VT-STM durch Rotation der Probe zum Verdampfer (siehe Kap. 2.7.3).

3. Verwendete Materialien und Oberflächen

3.1 Das Element Gold

Gold (Au) ist ein Element der 1. Nebengruppe des Periodensystems. Mit Kupfer und Silber gehört es zur Gruppe der Münzmetalle. Es wird nicht zu Unrecht als „König“ der Metalle bezeichnet. Die Eigenschaften des Goldes sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Der Name Gold rührt vom indogermanischen Ghel = gelblich her, die Elementbezeichnung Au vom Lateinischen aurum = Gold.

Gold kommt in der Natur zumeist gediegen vor. Es ist von lebhaftem Glanz und leicht verformbar. So wundert es nicht, dass die Verwendung von Gold schon aus vorgeschichtlicher Zeit bekannt ist. Größere Objekte aus diesem Material wurden in den Königsgräbern von Ur in Mesopotamien entdeckt und auf 2500 v. Chr. datiert.

Das Vorkommen dieses Elementes ist sehr gering. So liegt der Anteil in der Erdkruste bei nur 4 mg / t (4 ppb) und der Anteil im Meerwasser bei 0,01 mg / m³. Gold ist oft mit Silber legiert. Außerdem sind in der Natur einige Gold-Mineraler wie Sylvanit (AuAgTe₄) und Clavertit ((Au,Ag)Te₂) zu finden. Das in Quarz eingesprengte gediegene Berggold kommt bei Verwitterung frei und reichert sich in sekundären Lagerstätten an und wird dann Seifengold genannt.

Ordnungszahl Z	79	Dichte	19,32 g / cm ³
Elektronenkonfiguration	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Schmelzpunkt	1063 °C
Elektronegativität	1,4	Siedepunkt	2660 °C
Stabilste Oxidationsz.	+3	Gitterkonstante	408 pm
Kristallstruktur	fcc	Atomradius	144,2 pm

Tab. 1 Eigenschaften des Goldes [62].

Dieses Seifengold, welches sich in Flusssanden befindet, kann mit gängigen Verfahren der Goldwäsche gewonnen werden. Diese Verfahren beruhen auf der Schwerkraftauftrennung der wässrigen Suspension in Gold und leichteren Sand. Bessere Ergebnisse erzielt man mit der Amalgamverfahren, bei dem das Gold aus

gemahlenem Gestein mit Quecksilber gelöst und nachher abschieden wird. Häufig wird das Edelmetall mittels Cyanidlaugerei dargestellt, bei der das Gold mit einer alkalischen Kalium- oder Natriumcyanid-Lösung ausgelaugt und mit Hilfe von Zinn-Spänen ausgefällt wird. Außerdem fällt Gold auch als Nebenprodukt bei der Kupfer-, Silber-, Blei- und Platinmetallgewinnung an. Mehr als 80% des Goldes wird zu Barren und Wertgegenständen wie Münzen, Medaillen und Schmuck verarbeitet [39, 62, 63].

Während die Eigenschaften des Goldes in unserem Verständnis besonders von seinen Volumeneigenschaften geprägt sind [64], so variieren doch seine Eigenschaften deutlich auf atomarer Ebene. So war es schon in der Gotik bekannt, mit kolloidalem Gold Kirchenfenster in leuchtendem Rot erscheinen zu lassen [65]. Heutzutage sind besonders die katalytischen Eigenschaften von Gold-Clustern von großem Interesse. Gerade die CO-Oxidation ist Gegenstand der Forschung [66, 67]. Hier zeigt sich, dass besonders die Goldatome am reaktivsten sind, die die geringste Anzahl an Nachbaratomen in Gold-Cluster haben [68].

3.1.1 Die Au(110)-Oberfläche und deren Eigenschaften

Gold kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung (Gitterkonstante $a = 408 \text{ pm}$). Die Elementarzelle der kubisch dichtesten Kugelpackung ist die allseitig flächenzentrierte Elementarzelle. Bei dieser sitzen auf allen Ecken und auf den Flächenmitten Atome [62]. Die Elementarzelle mit eingezeichneter (110)-Fläche zeigt Abb. 33.

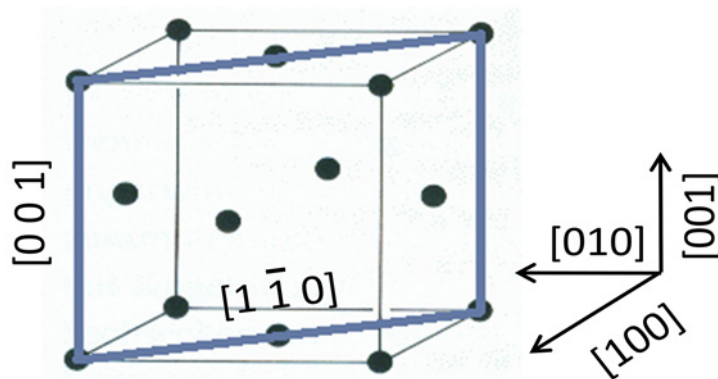


Abb. 33 Flächenzentrierte kubische Elementarzelle [62] mit Schnitt in (110)-Richtung und den Richtungen auf der (110)-Oberfläche.

Die formalen Abstände zwischen den Atomen betragen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung 288 pm und in $[001]$ -Richtung 408 pm. Die Höhe von monoatomaren Stufen beträgt 144 pm. Allerdings zeigt die Au(110)-Oberfläche die Tendenz zur Rekonstruktion. Es entsteht ohne Einfluss eines Adsorbats, im Gegensatz zur Pd(110)-Oberfläche (siehe Kap. 3.2.2), eine Au(110)-(1x2)-Rekonstruktion [19, 69]. Das bedeutet, dass die Abstände in $[001]$ -Richtung sich verdoppeln. Dies ist in Abb. 34 gezeigt. Die entsprechende STM-Abbildung zeigt Abb. 35.

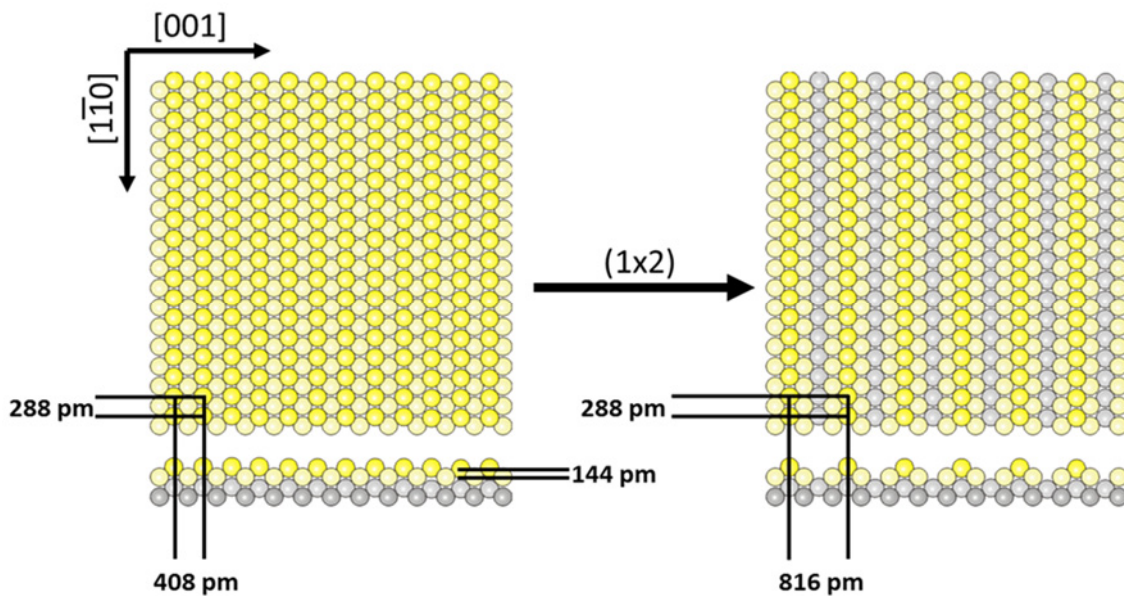


Abb. 34 Anordnung der Atome auf der Au(110)-Oberfläche vor (links) und nach der Rekonstruktion (rechts).

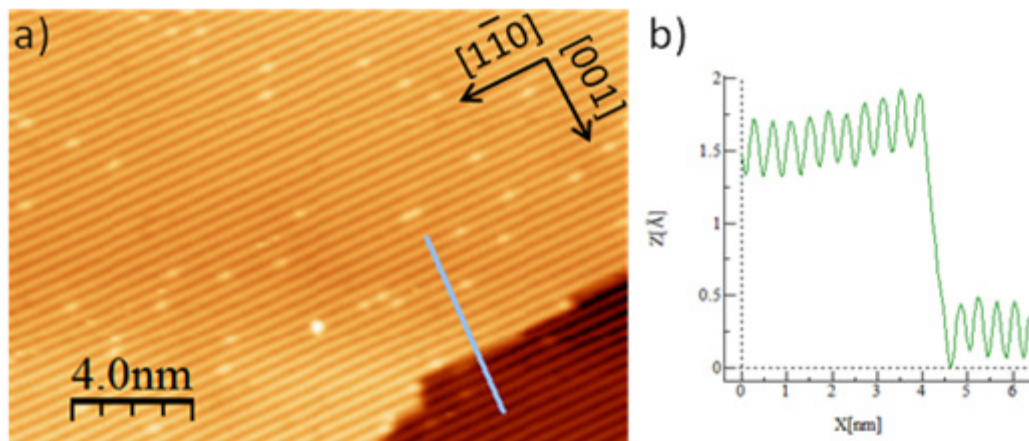


Abb. 35 a) STM-Abbildungen der 1x2-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche, die typischen Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind deutlich zu erkennen ($U_{\text{Bias}} = -1,45 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 72,7 \text{ pA}$); b) das Höhenprofil zu a) zeigt die charakteristische Stufenhöhe von 144 pm und den Abstand von 816 pm zwischen den Reihen.

Diese Rekonstruktion bedeutet einen deutlichen Energiegewinn für die Oberfläche. So beträgt die Oberflächenenergie für die unrekonstruierte Au(110)-Oberfläche $150,4 \text{ meV} / \text{Å}^2$, für die (1x2)-rekonstruierte aber nur $107,4 \text{ meV} / \text{Å}^2$ [70, 71]. Eine Erklärung ist die Entstehung von (111)-Mikrofacetten [72].

3.2 Das Element Palladium

Palladium (Pd) ist ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe. Es gehört neben den Elementen Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin zu der Gruppe der Platinmetalle.

Das Palladium wurde erst im Jahre 1803 durch den englischen Arzt und Chemiker William Hyde Wollaston entdeckt und nach dem 1802 entdeckten Planetoiden Pallas benannt [39]. Der Begriff Pallas entstammt dem Griechischen und bedeutet Mädchen. Es ist der Beiname der griechischen Göttin Pallas Athene, der Schutzgöttin Athens, der Göttin der Weisheit, des Kriegs und des Friedens [73]. Die Eigenschaften des Palladiums sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Ordnungszahl Z	46	Dichte	$12,02 \text{ g} / \text{cm}^3$
Elektronenkonfiguration	[Kr]4d ¹⁰	Schmelzpunkt	1552 °C
Elektronegativität	1,3	Siedepunkt	2930 °C
Wichtigste Oxidationsz.	+2	Gitterkonstante	389 pm
Kristallstruktur	fcc	Atomradius	137,6 pm

Tab. 2 Eigenschaften des Palladiums [62].

Die Platinmetalle kommen fast immer miteinander vergesellschaftet vor. In primären Lagerstätten liegen sie zumeist als Sulfide zusammen mit sulfidischen Nickel-Kupfer-Erzen vor, in sekundären Lagerstätten hingegen gediegen, aber als Legierungen mit anderen Metallen in wechselnder Zusammensetzung. Zwei der wichtigsten Vorkommen für Palladium sind die Nickelmagnetkies-Lager von Sudbury in Kanada und Norilsk in Sibirien. Hier kommt Palladium in Gesellschaft von Platin als Sperrylith

(Pt,PdAs₂) und Stibiopalladinit (Pd₃Sb) vor. Gediegen lässt sich Palladium in Platin-Erzen finden, z. B. im Merensky-Reef in Südafrika.

Der Anteil des Palladiums an der obersten, 16 km dicken Erdkruste liegt bei $1 \cdot 10^{-6}$ Prozent (0,01 ppm). Damit steht Palladium in der Häufigkeitsliste der Elemente an Platz 71 zwischen Argon und Platin [39, 62, 63].

Palladium wird als Nebenprodukt der Platingewinnung erhalten. So ist die Darstellung des Palladiums auch zugleich die Darstellung des Platins.

Bei der Aufarbeitung der Kupfer-Nickel-Erze fallen die Platinmetalle bei der elektrolytischen Reinigung im Anodenschlamm an. Beim Mond-Prozess, der Reinigung des Nickels mittels Kohlenmonoxid, reichern sich die Platinmetalle im Rückstand an. Durch Königswasser lassen sich die Platinmetalle in Lösung bringen. Vorhandenes Ruthenium, Rhodium, Iridium, Osmium und Silber verbleiben im Rückstand. Zunächst wird eventuell vorhandenes Gold durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie FeCl₂ gefällt. Im Anschluss lässt sich Platin durch Zugabe von Ammoniumchlorid als (NH₄)₂[PtCl₆] und schließlich Palladium durch Ammoniak und anschließende Salzsäure-Zugabe als [Pd(NH₃)₂Cl₂] ausfällen. Zersetzt man [Pd(NH₃)₂Cl₂] thermisch, so erhält man schwammartiges Palladium. Reduktion mit Hydrazin führt zu pulverförmigem Palladium [62, 74].

3.2.1 Die Pd(110)-Oberfläche und deren Eigenschaften

Palladium kristallisiert wie auch Gold in der kubisch dichtesten Kugelpackung (Gitterkonstante $a = 389$ pm) [62]. Die Elementarzelle mit eingezeichneter (110)-Fläche zeigt Abb. 33 auf Seite 47.

Die Palladium (110)-Fläche zeigt eine lineare Anordnung von Pd-Atomen (siehe Abb. 36). Die Abstände zwischen den Atomen betragen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung 276 pm und in $[0 0 1]$ -Richtung 389 pm. Die Höhe von monoatomaren Stufen beträgt 138 pm [75].

Die Bestimmung der kristallographischen Richtung ist mit dem STM anhand atomarer Auflösung ohne weiteres möglich. Bei Stufen zeigt sich, dass jene, die in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung verlaufen, weniger raue Stufenkanten aufweisen als solche in $[0 0 1]$ -Richtung [20].

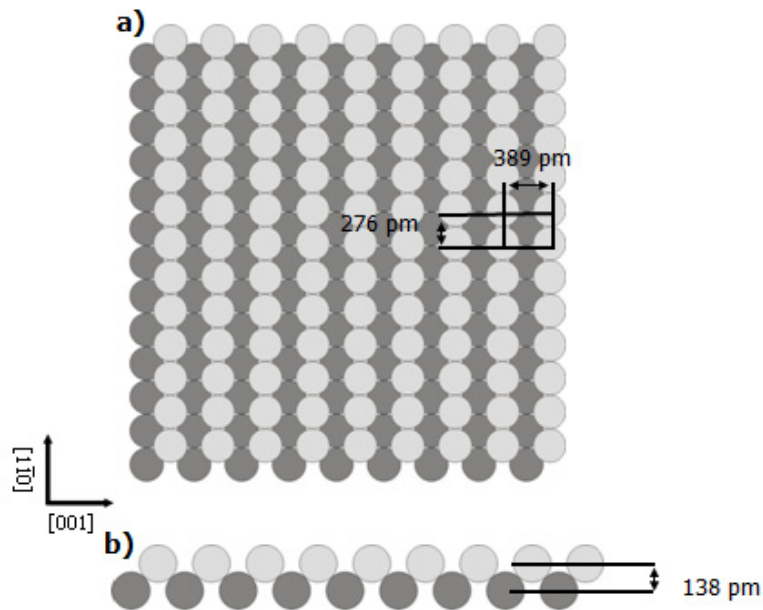


Abb. 36 a) Anordnung der Atome auf der Pd(110)-Oberfläche, b) Schnitt durch die Pd(110)-Oberfläche.

3.2.2 Wasserstoffinduzierte Rekonstruktion der Pd(110)-Oberfläche

Frühe LEED-Studien zeigen, dass die Wasserstoff-Exposition von Pd(110) zu einer (1x2)-Rekonstruktion führt [76]. Theoretische Berechnungen ergeben, dass die rekonstruierte Palladium(110)-Oberfläche gegenüber der unrekonstruierten einen, wenn auch geringen, Energiegewinn liefert [77, 78]. Dies deutet auf die Metastabilität der sauberen Pd(110)-Oberfläche hin. Später konnte durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen gezeigt werden, dass hingegen schon geringe Mengen an Wasserstoff zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führen [79]. Dies erklärt die vermeintlich beobachtete Metastabilität der Oberfläche, da in jeder UHV-Kammer Wasserstoff im Restgas enthalten ist.

Verschiedene Strukturen der H / Pd(110)-Oberfläche sind bekannt. Unterhalb 200 K und bei einer Bedeckung von einer Monolage (ML) existiert eine (2x1)-Struktur. Die Erhöhung der Wasserstoffdosis führt zu einer (1x2)-Struktur. Die LEED-Reflexe sind bei einer Wasserstoff-Bedeckung von 1,5 ML besonders intensiv. Oberhalb 200 K beginnen die Wasserstoffatome in den Festkörper zu diffundieren. Hierbei erscheint erneut die (2x1)-Struktur. Die (1x2)-Struktur zeigt sich dann wieder ab 250 K. Zusätzlich tritt bei 300 K und einer Wasserstoffbedeckung zwischen 0,3 und 0,5 ML eine (1x3)-Struktur auf.

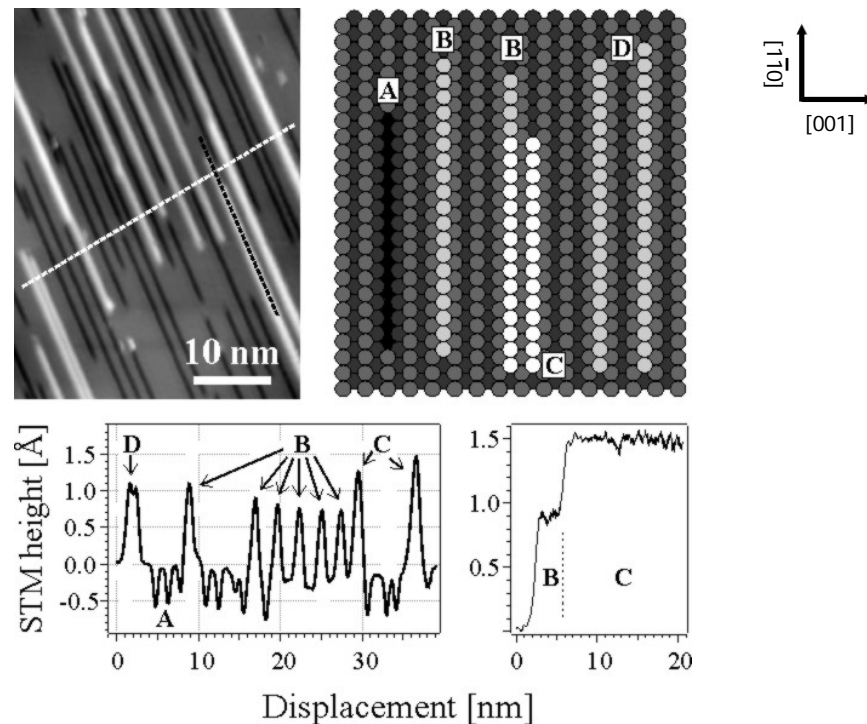


Abb. 37 Strukturmodelle der H₂-induzierten Rekonstruktion [20].

Wird Wasserstoff bei Raumtemperatur eingeleitet, führt dies sofort und zügig zu einer (1x2)-Rekonstruktion der Oberfläche, die aber nicht nur aus gepaarten Reihen besteht. STM-Untersuchungen zeigen die vorherrschenden Strukturen (siehe Abb. 37). Es treten dabei fehlende Reihen (A), einatomige zusätzliche Reihen (B), zusätzliche Doppelreihen (C) und zusätzliche Doppelreihen mit zweifachem Abstand zueinander (D) auf. Obwohl die Höhe sämtlicher Strukturen der einer monoatomaren Palladiumstufe (140 pm) entsprechen sollte, werden diese Strukturen dennoch mit unterschiedlichen Höhen abgebildet (siehe Höhenprofil in Abb. 37). Die fehlenden Reihen (A) werden mit etwa 50 pm Tiefe abgebildet. Die einatomigen, zusätzlichen Reihen (B) und die zusätzlichen Doppelreihen mit zweifachem Abstand zueinander (D) weisen eine Höhe von 100 pm auf. Gleiches gilt auch für die Enden der zusätzlichen Doppelreihen (C), welche ebenfalls mit (B) bezeichnet sind. Lediglich die zusätzlichen Doppelreihen (C) werden mit 140 pm Höhe abgebildet. Verantwortlich für diese Beobachtung sind elektronische Effekte. Die geringe Tiefe der fehlenden Reihen lässt sich dadurch erklären, dass der Radius der Spitze zu groß ist, um während des Scannens genügend in diese Vertiefungen einzudringen [20].

3.3 Gold auf Pd(110)

Eine weitere interessante Möglichkeit, die Pd(110)-Oberfläche zu modifizieren, ist es, Metalle aufzudampfen. Besonders Gold auf Pd(110) wurde schon vielfach untersucht [80-84].

Untersuchungen von Moors et al. [85] und Kralj et al. [86] zeigen einen Volmer-Weber bzw. Cluster-Wachstumsmodus. Unterhalb einer Gold-Bedeckung von 1 ML entstehen pseudomorphe, einatomar dicke Au-Inseln, die die Struktur der darunterliegenden unrekonstruierten Pd(110)-Oberfläche annehmen. Diese Inseln sind besonders ausgedehnt in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung des Substrates. Ab einer Bedeckung von 2 ML entsteht eine für Au(110) typische (1×2) -Rekonstruktion, welche allerdings immer noch pseudomorph ist. Hochheizen führt zu einer deutlichen Ordnung der oberen Lagen. Ab 450 K allerdings setzt Legierungsbildung an der Grenze Au-Pd ein, jedoch sind die Inseln noch deutlich vorhanden. Weiteres Hochheizen führt zur Bildung einer Au-Pd-Oberflächenlegierung, die bis etwa 850 K stabil ist [85]. Ein Phasendiagramm für das System Au-Pd(110) zeigt Abb. 38.

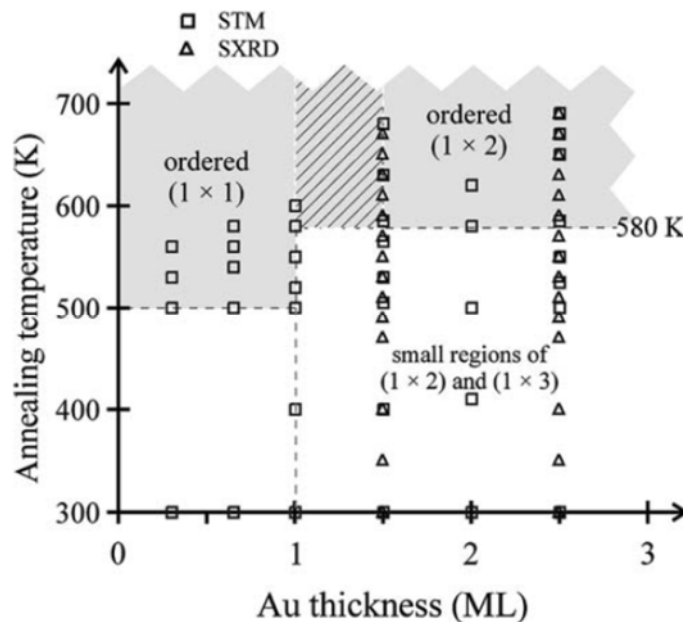


Abb. 38 Phasendiagramm für das Oberflächen-System Au-Pd(110) [86].

Abb. 39 zeigt die Beschaffenheit der Oberfläche nach Aufdampfen unterschiedlicher Mengen an Gold. Deutlich zu erkennen ist das Volmer-Weber Wachstum. Bei einer Bedeckung von 0,3 ML sind lange Inseln in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung zu erkennen (Abb. 39 a),

welche aber deutlich raue Kanten zeigen. Noch bevor die erste Monolage erreicht ist (0,6 ML), beginnt auf den Inseln eine weitere Lage zu wachsen (Abb. 39 b).

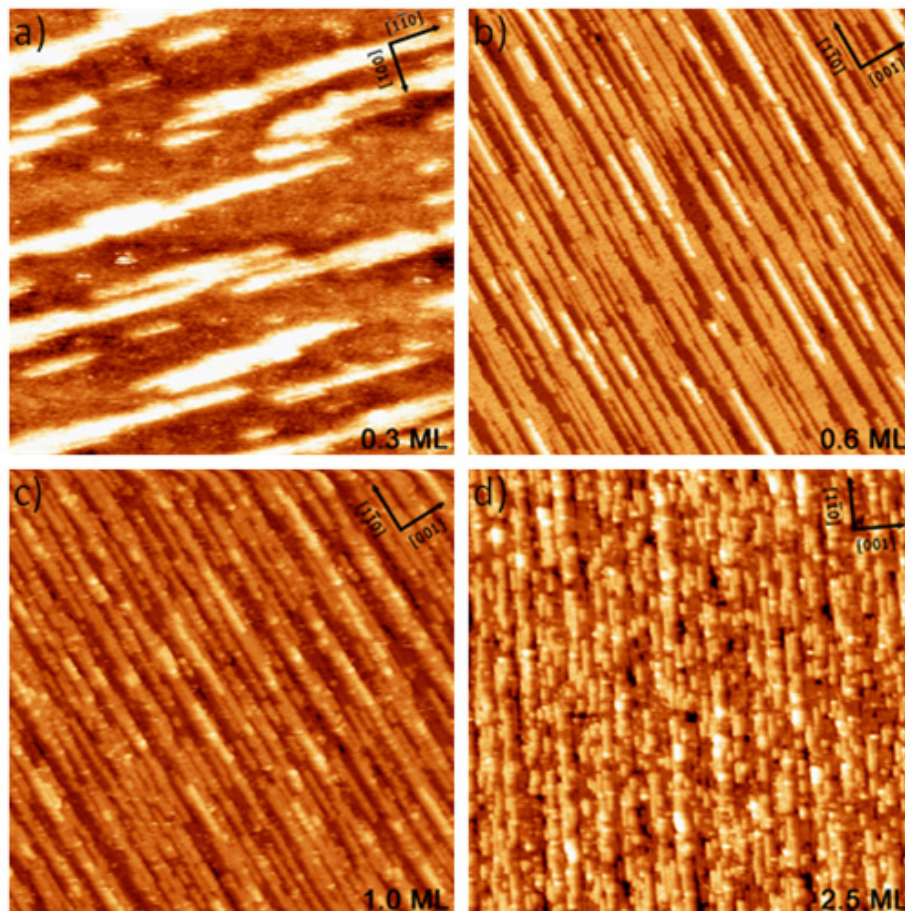


Abb. 39 STM-Bilder der bei 300 K Probertemperatur mit Au bedampften Pd(110)-Oberfläche. Au Bedeckung: a) 0,3 ML (120,6 nm x 1206 nm), $U_{\text{Bias}} = 0,29 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 487 \text{ pA}$; b) 0,6 ML (100,2 nm x 100,2 nm), $U_{\text{Bias}} = 0,25 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 520 \text{ pA}$; c) 1,0 ML (102,0 nm x 102,0 nm), $U_{\text{Bias}} = 2,89 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 718 \text{ pA}$; d) 2,5 ML (124,8 nm x 124,8 nm); $U_{\text{Bias}} = 2,00 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 712 \text{ pA}$; entnommen aus [85].

Bei höheren Bedeckungen (bis 2,5 ML) werden die Inseln kompakter. Aber der Gold-Film ist nicht geschlossen. Hier liegt eine Mischung von verschiedenen Bereichen mit (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen vor, die sich nur schwer mit dem STM auflösen lassen.

Ein Aufheizen der Probe auf 600 K für 5 Minuten, also in den Bereich der beginnenden Legierungsbildung (siehe [85]), zeigt einen deutlich flacheren Gold-Film (Abb. 40 a). Zwar ist die vorherrschende Anisotropie der Inseln noch klar zu erkennen, aber die Größe der Inseln nimmt deutlich zu. Mit dem STM lassen sich gut typische (1x2)-

rekonstruierte Bereiche auflösen, wie sie auch von der einkristallinen Au(110)-Oberfläche bekannt sind (Abb. 40 b).

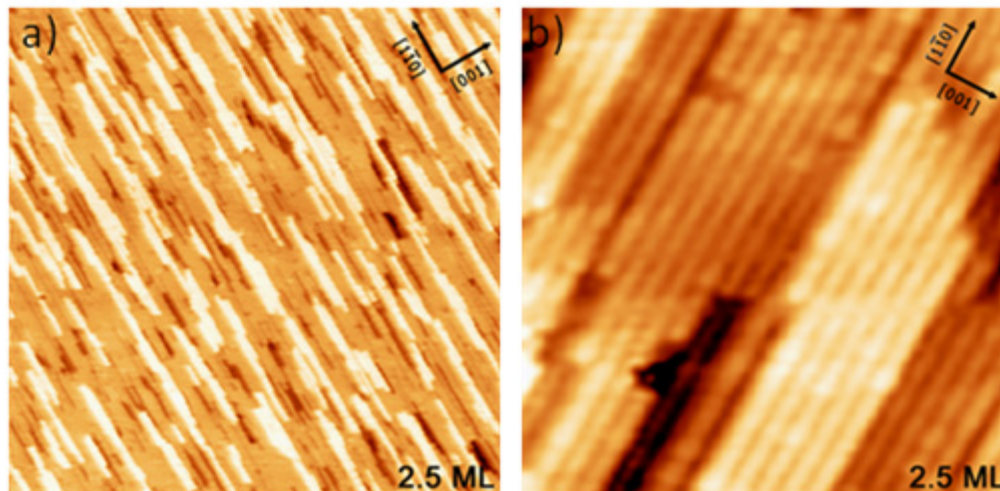


Abb. 40 STM-Bilder der bei 300 K Probertemperatur mit 2,5 ML Au bedampften Pd(110)-Oberfläche nach dem Aufheizen auf 600 K für 5 Minuten; a) 148,9 nm x 148,9 nm, $U_{\text{Bias}} = 1.99 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 962 \text{ pA}$; b) 18,4 nm x 18,4 nm, $U_{\text{Bias}} = 1,99 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 953 \text{ pA}$; entnommen aus [85].

3.4 Die Pt₃Ti-Oberfläche und ihr Verhalten bei Oxidation

Im Bereich technischer Anwendungen, insbesondere im Bereich der Mikroelektronik, sind oxidische Substrate von großem Interesse. Gerade das Wachstum organischer Filme kann hierbei zu interessanten technischen Anwendungen und Materialien führen. Allerdings sind solche Oxide im Allgemeinen Nichtleiter, wodurch sie insbesondere für Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie nicht geeignet sind.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, ultradünne Oxidfilme auf metallischen Substraten aufwachsen zu lassen. Ein gutes Beispiel ist das des Systems Al₂O₃ / Ni₃Al(111), welches in unserer Gruppe ausführlich studiert wurde [44, 87, 88].

Durch gezielte Wahl der Präparationsbedingungen ist es hierbei möglich, einen zweilagigen Aluminiumoxidfilm auf Ni₃Al(111) aufwachsen zu lassen [44]. Dieser eignet sich sowohl als Substrat zum Wachstum verschiedener Metallcluster wie z.B. Palladium [89] oder auch zur Deposition von organischen Molekülen wie z.B. Kupferphthalocyanin [16].

Ein weiteres, in diesem Zusammenhang interessantes Substrat ist TiO₂ / Pt₃Ti(111), welches schon eingehend untersucht worden ist [90].

Pt₃Ti ist eine geordnete intermetallische Legierung mit einem Schmelzpunkt von 2213 K und kristallisiert im Cu₃Au-Typ [65]. Abb. 41 zeigt die Elementarzelle und die (111)-Schnittfläche von Pt₃Ti. Die Gitterkonstante des Kristalls beträgt 390,6 pm.

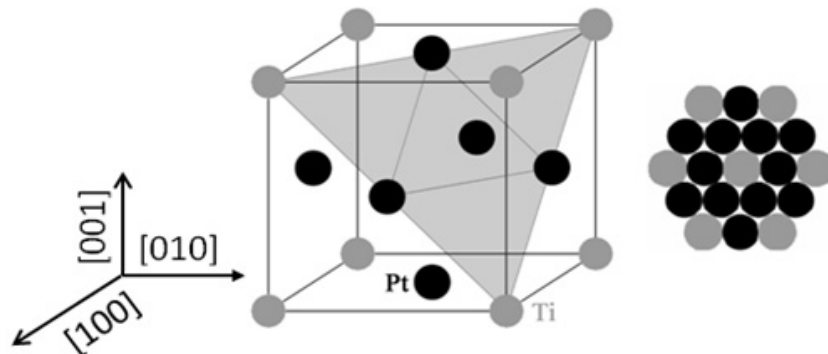


Abb. 41 Elementarzelle und (111)-Schnittfläche von Pt₃Ti [90].

Daraus resultiert ein interatomarer Abstand von 276 pm auf der (111)-Oberfläche. Je nach Präparationsbedingungen entstehen auf der Pt₃Ti verschiedene Oxidphasen (Abb. 42). Die dabei wichtigsten Parameter sind die Sauerstoff-Dosis und die Oxidationstemperatur.

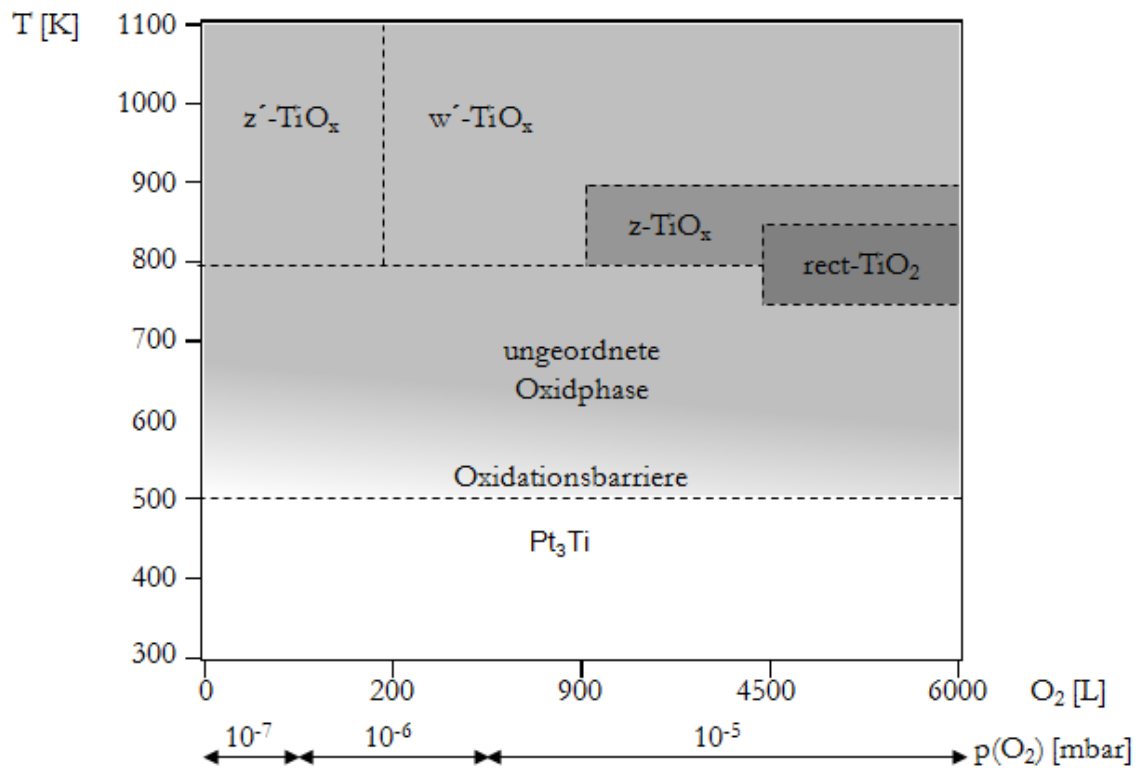


Abb. 42 Phasendiagramm der verschiedenen Oxidphasen auf Pt₃Ti(111) in Abhängigkeit der Temperatur und der Sauerstoffdosis [90].

Erst oberhalb von 800 K lassen sich geordnete Oxidstrukturen beobachten. Dies liegt in der unzureichenden Mobilität und Segregation der Titanatome unterhalb dieser Temperatur begründet. Es lassen sich insgesamt vier verschiedene Oxidphasen finden. Die Bezeichnung der Phasen folgt den auf Pt(111) gefundenen analogen Titanoxidstrukturen [91], welche durch reaktive Deposition von metallischem Titan auf Pt(111) in Sauerstoffatmosphäre erhalten wurden.

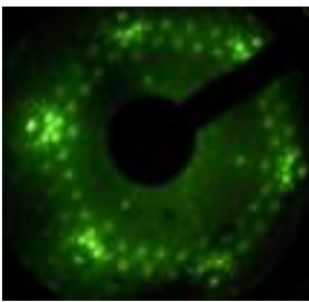
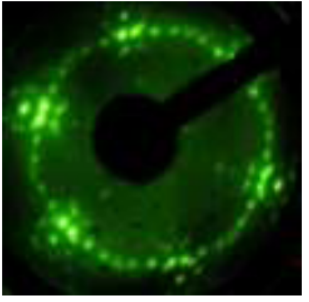
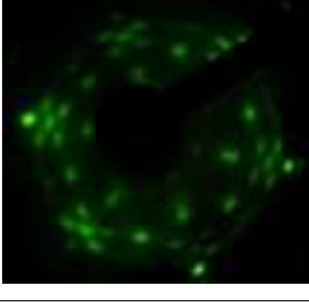

	z'-TiO _x -phase (6×3√3)-Rect commensurate 16.6 × 14.4 Å rect.	T = 1000 K 10 – 200 L O ₂ p=4*10 ⁻⁸ mbar
	w'-TiO _x -phase (7×7)R21.8° commensurate 19.4 × 19.4 Å hex.	T = 1000 K 220 – 4500 L O ₂ p=4*10 ⁻⁷ mbar
	z-TiO _x -phase $\begin{bmatrix} 2.5 & 0 \\ 1.8 & 3.6 \end{bmatrix}$ incommensurate 6.8 × 8.6 Å rect.	T = 800 K 900 L O ₂ p=3*10 ⁻⁵ mbar
	rect-TiO ₂ -phase $\begin{bmatrix} 1.16 & 0.28 \\ 0.58 & 1.56 \end{bmatrix}$ incommensurate 3.8 × 3.0 Å rect.	T=800 K 4500 L O ₂ p=3*10 ⁻⁵ mbar

Abb. 43 Präparationsbedingungen, Strukturcharakteristika und dazugehörige LEED-Bilder der vier verschiedenen TiO_x-Phasen, welche auf Pt₃Ti(111) entstehen [92].

Im LEED-Bild (Abb. 43) erkennt man bei einer Oxidationstemperatur von 1000 K und einer Sauerstoffdosis ($p(\text{O}_2) = 10^{-8}$ mbar) unter 220 Langmuir (L) eine rechteckige

kommensurable $(6 \times 3 \sqrt{3})$ -Struktur, die z' - TiO_x -Phase. Bei gleichbleibender Oxidationstemperatur und Erhöhung der Sauerstoffdosis ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) über 220 L entsteht eine kommensurable hexagonale $(7 \times 7)R21.8^\circ$ -Struktur, die w' - TiO_x -Phase. Durch Erniedrigung der Oxidationstemperatur und eine Sauerstoffdosis ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) über 900 L findet man die z - TiO_x -Phase, welche wieder rechteckig aber inkommensurable ist. Die vierte Phase, die w' - TiO_x -Phase, wiederum entsteht bei 800 K und einer Dosis über 4500 L O_2 ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$). Sie hat eine rechteckige Elementarzelle, ist aber inkommensurable und um $8,3^\circ$ zum Substrat verdreht. Die Präparationsbedingungen, Strukturcharakteristika und LEED-Bilder der TiO_x -Phasen sind in Abb. 43 zusammengefasst [92].

Die z' - TiO_x und die w' - TiO_x sind die jeweils thermodynamisch stabileren Phasen. Die z - TiO_x und die rect-TiO_2 wandeln sich beim Erwärmen irreversibel in die w' - TiO_x -Phase um [90].

Abb. 44 zeigt STM-Bilder der verschiedenen Strukturen der vier Phasen.

Für weiterführende STM-Untersuchungen im Vergleich zu den weiter oben vorgestellten anisotropen Metalloberflächen bietet sich speziell die ebenfalls anisotrope z' - TiO_x -Phase an.

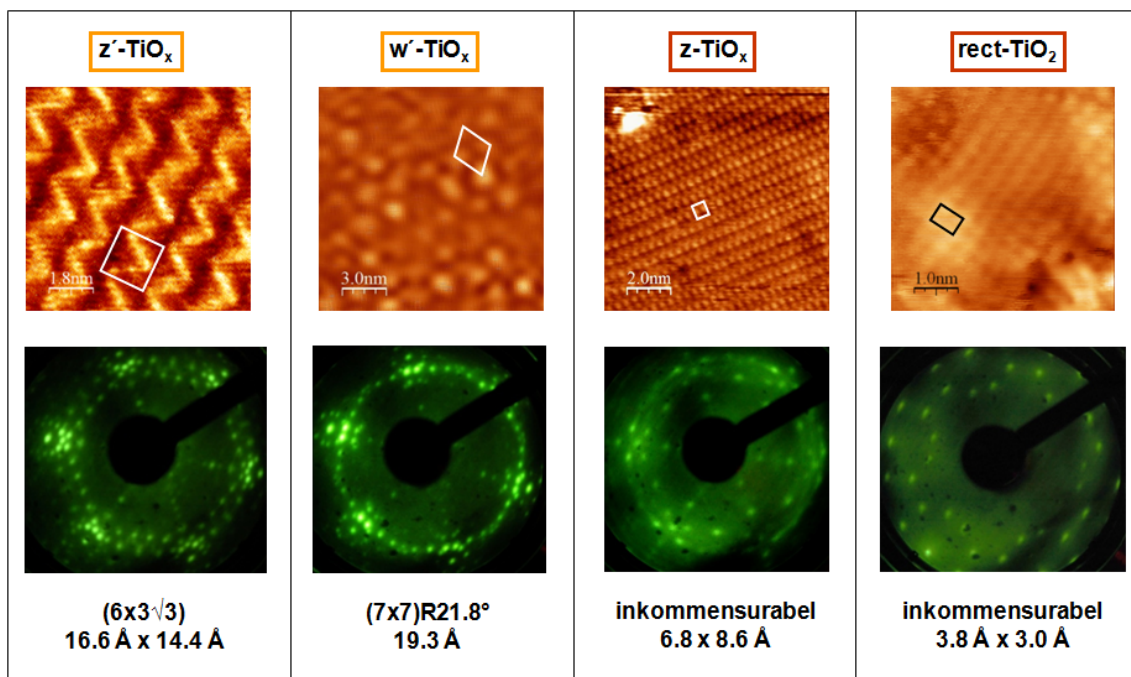


Abb. 44 Oxidphasen auf Pt_3Ti (111) und deren Struktur [92],
obere Reihe STM-Bilder, untere Reihe LEED-Aufnahmen.

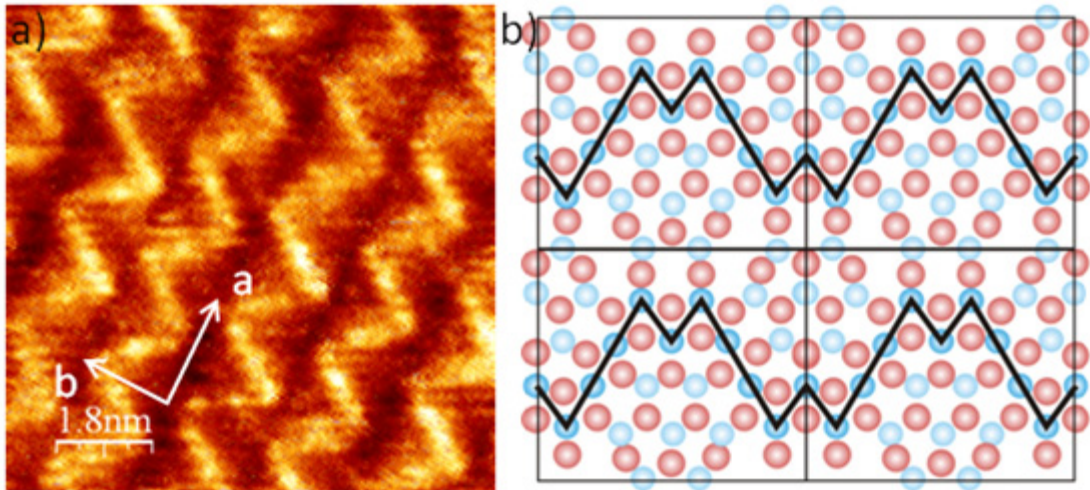


Abb. 45 z' - TiO_x -Phase auf $\text{Pt}_3\text{Ti}(110)$; a) STM-Abbildung ($U_{\text{Bias}} = 0,85 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 44,8 \text{ pA}$) der Zick-Zack-Struktur [92] mit Strukturmodell b) entnommen aus [93];

rot = Sauerstoff, hellblau = dreifach koordiniertes Titan, dunkelblau = vierfach koordiniertes Titan.

Die z' - TiO_x -Phase zeigt im STM (Abb. 45 a) typische Zick-Zack-Streifen (daher die Bezeichnung „z“). Das dazugehörige Strukturmodell ist in Abb. 45 b) dargestellt. Die Struktur besteht neben Sauerstoffatomen aus dreifach und vierfach koordinierten Titanatomen, die im STM unterschiedlich abgebildet werden und damit die Zick-Zack-Struktur zeigen. Die Sauerstoff-Titan-Schicht besteht aus einer hexagonal verzerrten Packung. Dadurch kommt es zur Gitterfehlانpassung mit dem Substratgitter, was zur Entstehung der Gräben zwischen den Zick-Zack-Reihen führt [93]. Die eingezeichneten Vektoren der Elementarzelle haben eine Länge von $a = 1,66 \text{ nm}$ und $b = 1,44 \text{ nm}$.

Wie die z' - TiO_x -Phase, bildet auch die w' - TiO_x -Phase einen geschlossenen Film auf der kompletten Oberfläche. Deshalb bieten sich vergleichende Messungen auch auf der w' - TiO_x -Phase an, die aus diesem Grund nicht unerwähnt bleiben soll. Das Besondere an dieser Phase ist ihre große Elementarzelle, die in einer Moiré-Struktur begründet liegt. Die Moiré-Struktur resultiert aus einer langreichweitigen Koinzidenz des Sauerstofffilms mit einer Gitterkonstante von 318 pm und einer Rotation um $3,5^\circ$ zum Substratgitter [94]. In STM-Abbildungen ist nur diese Moiré-Struktur zu erkennen (Abb. 46 a). Die Gittervektoren der Elementarzelle der Moiré-Struktur belaufen sich auf $a = b = 1,93 \text{ nm}$.

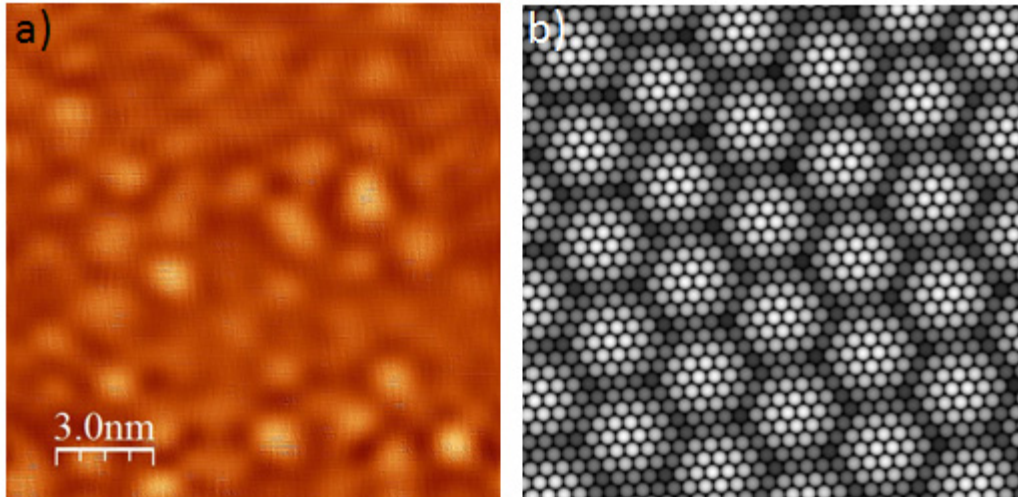


Abb. 46 w' -TiO_x-Phase auf Pt₃Ti(110); a) STM-Abbildung des Oxidfilmes ($U_{\text{Bias}} = -1,06 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 72,4 \text{ pA}$) [92] mit Modell der zugrundeliegenden Moiré-Struktur b) entnommen aus [94].

Zusätzlich zeigt das Modell der Moiré-Struktur in Abb. 46 b), dass jeder im STM abgebildete Punkt in Wirklichkeit aus mehreren Atomen besteht.

3.5 Metall-freies Phthalocyanin und Mangan-Phthalocyanin

Phthalocyanine sind makrocyclische, organische Verbindungen mit einem heterocyclischen Grundgerüst. Der Name Phthalocyanin leitet sich hierbei vom Namen der Phthalsäure und dem griechischen Wort cyanos = blau ab. Charakteristisch ist ihre planare Struktur mit vier über Stickstoff verbundenen Isoindolgruppen, die auch dem Grundgerüst der Porphyrine ähnelt. Im Ergebnis ist das Molekül mit seiner alternierenden Stickstoff-Kohlenstoffverbindung durch ein konjugiertes π -System stabilisiert.

Phthalocyanine sind gute Chelatliganden für viele Metallatome wie z.B. Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Pb oder auch für Moleküle wie H₂, K₂, Na₂. Diese gebildeten Komplexe können im Vakuum bei Temperaturen von 500 °C sublimiert werden und sind sogar teilweise stabil gegenüber konzentrierter Schwefelsäure.

Aus thermogravimetrischen Messungen ist bekannt, dass beim H₂-Phthalocyanin bei 510 °C und beim Mn-Phthalocyanin bei 310 °C Zersetzung einsetzt [95].

Das erste Mal fiel H₂-Phthalocyanin 1907 zufällig als Nebenprodukt bei Untersuchungen der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid an [96].

Auch die Entdeckung der Metall-Phthalocyanine als Farbstoff erfolgte eher zufällig. Im schottischen Werk der Scottish Dyes Ltd. in Grangemouth entstand zufällig bei der Synthese von Phthalimid aus Phthalsäureanhydrid und Ammoniak eine dunkelblaue Substanz. In weiteren Versuchen zeigte sich, dass nicht nur Eisen, sondern auch durch die Umsetzung von Phthalonitril mit anderen Metallen wie Kupfer oder Nickel, blaue Farbstoffe entstanden. 1935 bewies Robertson mittels Röntgenstrukturanalyse die 1933 von Lindsteads postulierte porphyrinartige Struktur des Phthalocyanins. Damit ist bewiesen, dass Phthalocyanine den biologischen Metallkomplexen wie Häm oder Chlorophyll ähneln [97].

Phthalocyanine haben auf Grund ihrer vielversprechenden Anwendung in optischen und elektronischen Geräten ein weitreichendes Interesse geweckt [10].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das H₂-Phthalocyanin-Molekül (Abb. 47) und das Mangan-Phthalocyanin-Molekül zur Adsorption verwendet. Während bei dem einen an zwei inneren Stickstoff-Atomen je ein Wasserstoff-Atom gebunden ist, bildet das andere Molekül mit einem Mn²⁺-Ion einen Komplex.

H₂-Phthalocyanin (29*H*, 31*H*-Tetrabenzobenzoporphyrin) selbst ist eine grünlichblaue Verbindung, die unter Wärmezufuhr aus Phthalsäuredinitril in Chinolin in Gegenwart von Ammoniak entsteht [39].

Über die Größe des Moleküls gibt es in der Literatur verschiedene Angaben, je nachdem ob der Durchmesser oder die Seitenlänge betrachtet wird. Dabei lässt sich zusammenfassend der Durchmesser des Moleküls mit ca. 1,5 nm [98] und die Seitenlänge mit ca. 1,2 nm angeben [99-101].

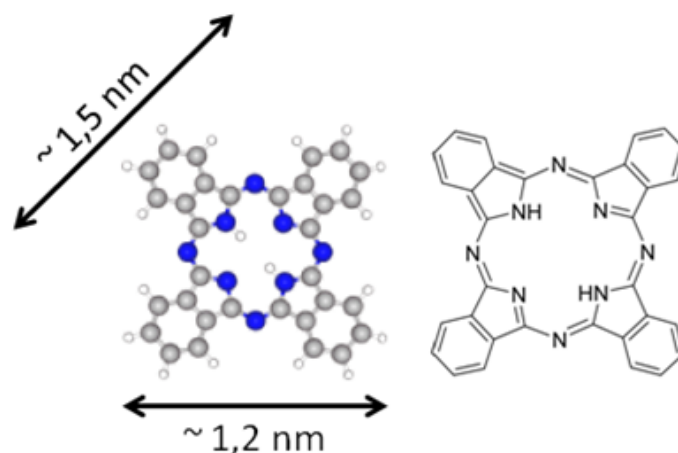


Abb. 47 Kugelmodell des H₂-Phthalocyanin-Moleküls mit der Seitenlänge von 1,2 nm und dem Durchmesser von 1,5 nm (links) und Strukturformel (rechts).

Neben den beschriebenen Metallen können in das Molekül mehr als 70 verschiedene Ionen eingelagert werden. Bei kleineren Ionen und beim H_2 -Phthalocyanin ist der Komplex planar, bei größeren, wie z.B. beim Pb-Phthalocyanin, pyramidal aufgebaut [102].

Von den Phthalocyaninen sind verschiedene Kristallstrukturen bekannt. Bedingt durch die schwachen π - π -Wechselwirkungen in den Phthalocyanin-Kristallen existieren viele polymorphe Formen. Die planaren Phthalocyanine verhalten sich isomorph und liegen in ähnlichen polymorphen Formen vor, so z.B. die sog. α -, β - und X-Phthalocyanine. Exemplarisch ist in Abb. 48 die α - und β -Form gezeigt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [102-104].

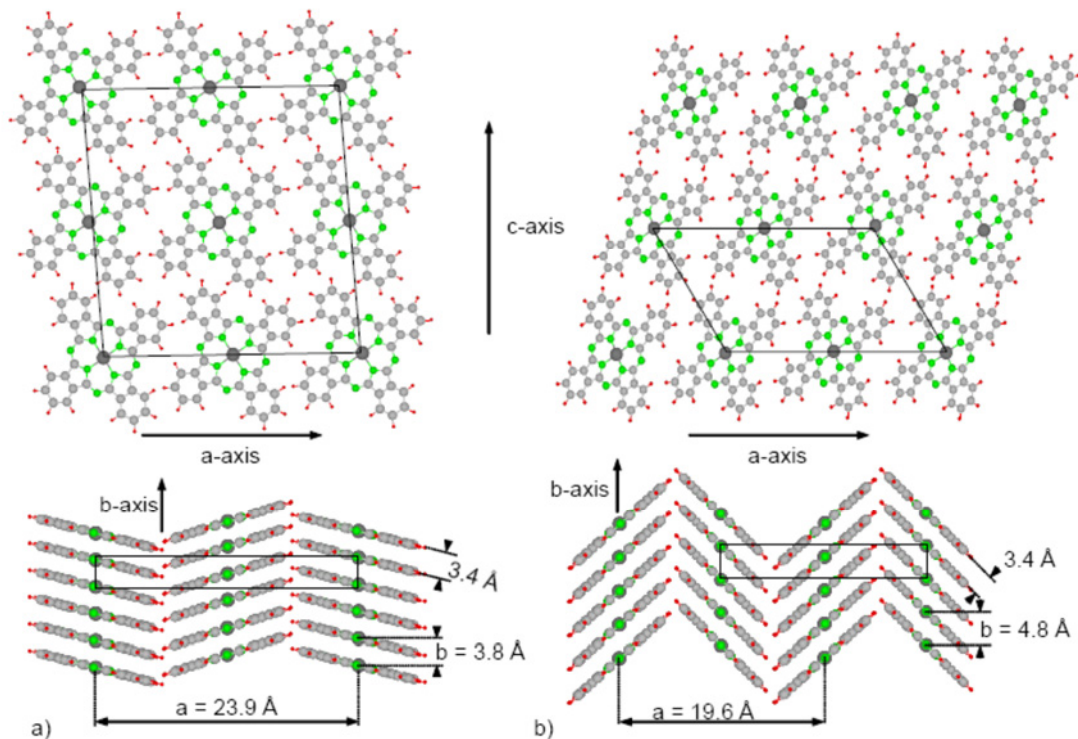


Abb. 48 Kristallstruktur von H_2 -Phthalocyanin a) α -Form, b) β -Form [102] (Veränderung der Molekülform durch Projektion auf die a-c-Ebene).

Die Kristalle lassen sich sublimieren. Das Massenspektrum von Phthalocyanin (Abb. 49) zeigt drei charakteristische Peaks. Der intensivste Peak bei $m/z = 512$ entspricht dem einfach ionisierten Phthalocyanin-Molekül $[H_2Pc]^+$. Zwei weitere Peaks zeigen sich bei $m/z = 129$ und $m/z = 101$. Diese Fragmente können 1-Imino-Isoindol und Cyanobenzol zugeordnet werden (Abb. 50) [105].

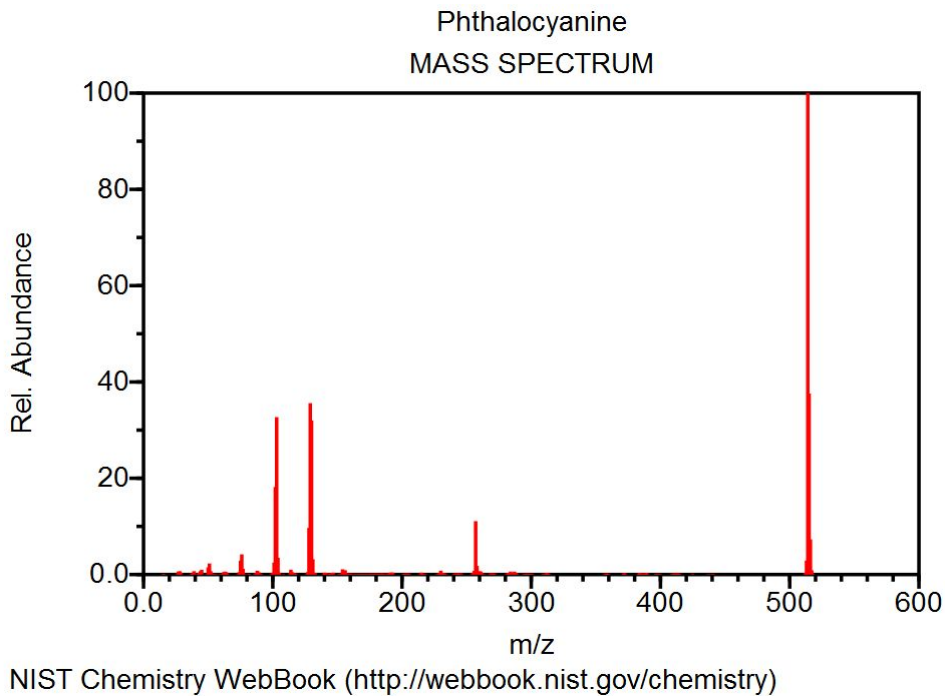


Abb. 49 Massenspektrum des Phthalocyanins [106].

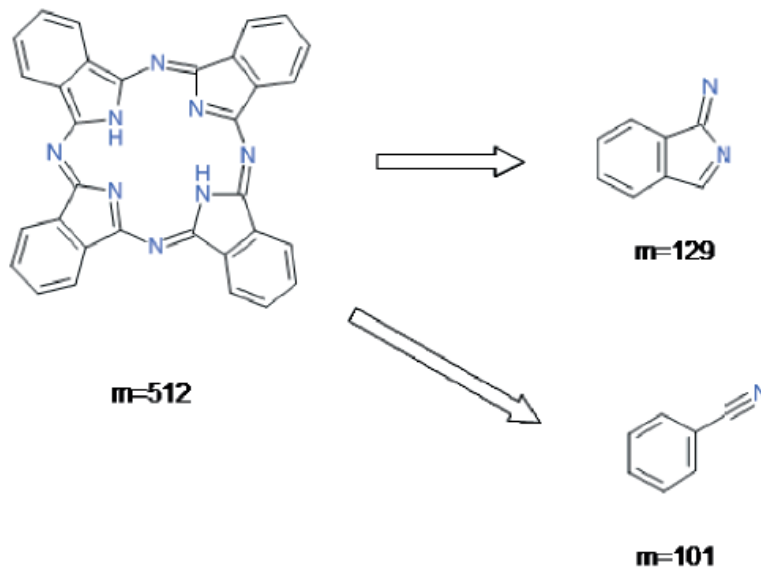


Abb. 50 Zuordnung der Massen 129 (1-Imino-Isoindol) und 101 (Cyanobenzol) [105].

Um die korrekte Befüllung des Verdampfers und die Reinheit des verwendeten Verdampfungsgutes zu überprüfen, wurden während des Verdampfens Massenspektren im Bereich von $m/z = 70$ bis $m/z = 180$ aufgezeichnet. Dieser Bereich wurde gewählt, da unter $m/z = 70$ deutliche Peaks des Restgases überwiegen und der interessante Bereich oberhalb $m/z = 200$ vom verwendeten Massenspektrometer nicht detektiert werden kann.

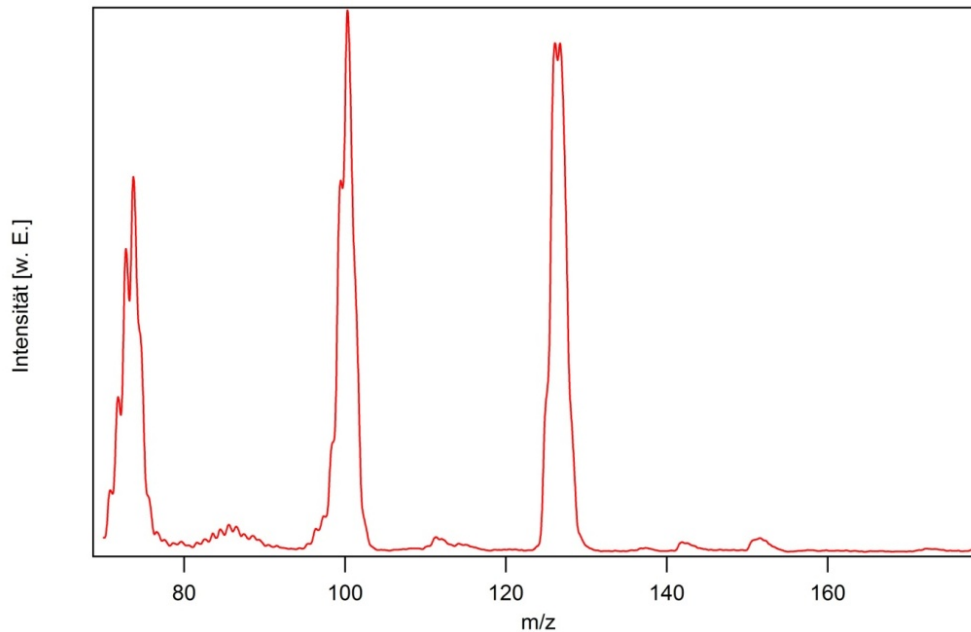


Abb. 51 Gemessenes Massenspektrum des Phthalocyanins.

In Abb. 51 sind deutlich die beiden typischen Peaks bei $m/z = 101$ (Cyanobenzol) und $m/z = 129$ (1-Imino-Isoindol) zu erkennen. Zusätzlich tritt ein intensiver Peak bei $m/z = 76$ auf, welcher, wenn auch mit geringerer Intensität, ebenso in Abb. 49 zu erkennen ist. Anhand der Masse kann dieses Fragment möglicherweise als einfach positiv geladenes Phenylradikal interpretiert werden. Das verstärkte Auftreten dieser Spezies mag in einer stärkeren Ionisation und damit in stärkerer Fragmentierung als im obigen Referenzspektrum (Abb. 49) begründet liegen. Die Phthalocyanin-Moleküle wurden mit einer Reinheit von 98% von der Firma Sigma-Aldrich erworben [107].

3.6 Reinigung und Charakterisierung der Oberflächen

Die verwendeten Metall-Kristalle wurden bei der Firma MaTeck gekauft [108]. Sie haben eine Reinheit von 99,999% und wurden mit einer Genauigkeit von $< 0,4^\circ$ zur (110)- bzw. (111)-Ebene geschnitten. Die Präparation der Oberflächen erfolgte im Vakuum. Geeignete Methoden dazu sind im Allgemeinen der Beschuss mit Argonionen (Sputtern), welcher die obersten Atome der Oberfläche abträgt, und anschließendes Erhitzen (Tempern). Dies entfernt implantierte Argon-Atome und lässt die entstandenen Gitterfehler ausheilen.

Präparation des Au(110)-Kristalls

Da Gold von seiner Natur sehr edel ist [64], gestaltet sich die Präparation des Gold-Kristalls nicht allzu schwierig. Wie auch in der Literatur beschrieben (siehe z.B. [18]), reichen einige Zyklen von Sputter- und Temper-Schritten aus. Auf einen 15 Minuten langen Sputter-Schritt folgt ein 15 Minuten langer Temper-Schritt bei 800 K. Methoden wie UPS und LEED bestätigen die Reinheit.

Präparation des Pt₃Ti-Kristalls

Zur Präparation des Pt₃Ti-Kristalls wurde der Kristall 10 Minuten bei 900 K gesputtert. Anschließend erfolgte ein Tempern für 10 Minuten bei 1100 K. Das Sputtern führt in erster Linie zu einer Anreicherung von Platin an der Oberfläche, da bevorzugt das leichtere Titan abgetragen wird. Durch das Tempern erfolgt aber Segregation von Titan aus dem Volumen, so dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Oberfläche wieder hergestellt wird.

Präparation des Pd(110)-Kristalls

Ein Palladium-Kristall kann geringe Mengen an Kohlenstoff enthalten. Leider eignet sich die Auger-Elektronenspektroskopie nicht zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes, da der Kohlenstoff-Peak bei 272 eV nicht auflösbar mit dem Palladium-Peak bei 279 eV überlappt [109].

Der Kohlenstoff beeinflusst aber nachhaltig die Eigenschaften der Oberfläche. Da es sich um eine Verunreinigung des gesamten Kristalls handelt, lässt er sich nicht durch einfaches Sputtern und Tempern entfernen. Deshalb hat es sich als sinnvoll erwiesen, den Kristall in Sauerstoffatmosphäre zu erhitzen [110-112]. Dies entfernt den Kohlenstoff von der Oberfläche in Form von CO und CO₂, abhängig von der Temperatur. Dadurch, dass der Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt wird, bedingt dies eine Verschiebung des Gleichgewichts mit dem Kohlenstoff im Inneren des Kristalls. Dieser wandert beim anschließenden Tempern erneut an die Oberfläche. Durch häufiges Wiederholen der obigen Präparation kann der Kohlenstoffgehalt

nachhaltig vermindert werden. Die Bildung von CO bzw. CO₂ kann mittels Massenspektrometrie detektiert werden und ist damit ein Zeichen dafür, wann die Kohlenstoffkontamination beseitigt ist.

Für die Präparation der Pd(110)-Oberfläche hat sich daher folgende Schrittfolge als sinnvoll herausgestellt:

1. Beschuss der Oberfläche mit Argonionen bei 300 K (Sputtern) (2 keV, $I_{\text{fil}} = 20 \text{ mA}$, $p(\text{Ar}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) für 15 Minuten
2. Erhitzen der Probe auf 650 K bei gleichzeitiger Oxidation ($p(\text{O}_2) = 10^{-7} \text{ mbar}$) für 15 Minuten
3. Ausheilen der Oberfläche durch Erhitzen der Probe auf 1100 K für 10 Minuten. Erhitzen der Probe geschah durch Elektronenstoßheizung aus einer Glühwendel.

Palladium neigt dazu, mit fast allen Metallen Legierungen zu bilden. Deshalb ist es nicht auszuschließen, dass sich das Thermoelement bei diesen hohen Temperaturen mit der Rückseite der Probe verbindet. Dies macht ein späteres Ablegen der Probe auf dem STM unmöglich. Aus diesem Grund wurde das Thermoelement zu Beginn des Präparationszyklus ca. 1 mm von der Probe wegbewegt. Deshalb sind die Temperaturangaben in Schritt 2 und 3 einer Kalibrationskurve (Emissionsstrom versus Temperatur) entnommen. Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers bestimmt. Bedingt dadurch und durch geringe Änderungen im Abstand Glühwendel-Probe nach dem Proben transfer können sich allerdings geringfügige Abweichungen in der Temperatur ergeben.

4. Metall-freies Phthalocyanin auf der Au(110)-Oberfläche

4.1 Charakterisierung des Systems mittels UPS

4.1.1 Aufdampferserie und Verdampferkalibrierung

Zur anfänglichen Charakterisierung des Systems bietet sich die globale Methode der UP-Spektroskopie an. Hierbei können wichtige Aussagen zur Aufdampfrate und zum ersten Verständnis der Interaktion der Moleküle mit der Oberfläche gewonnen werden.

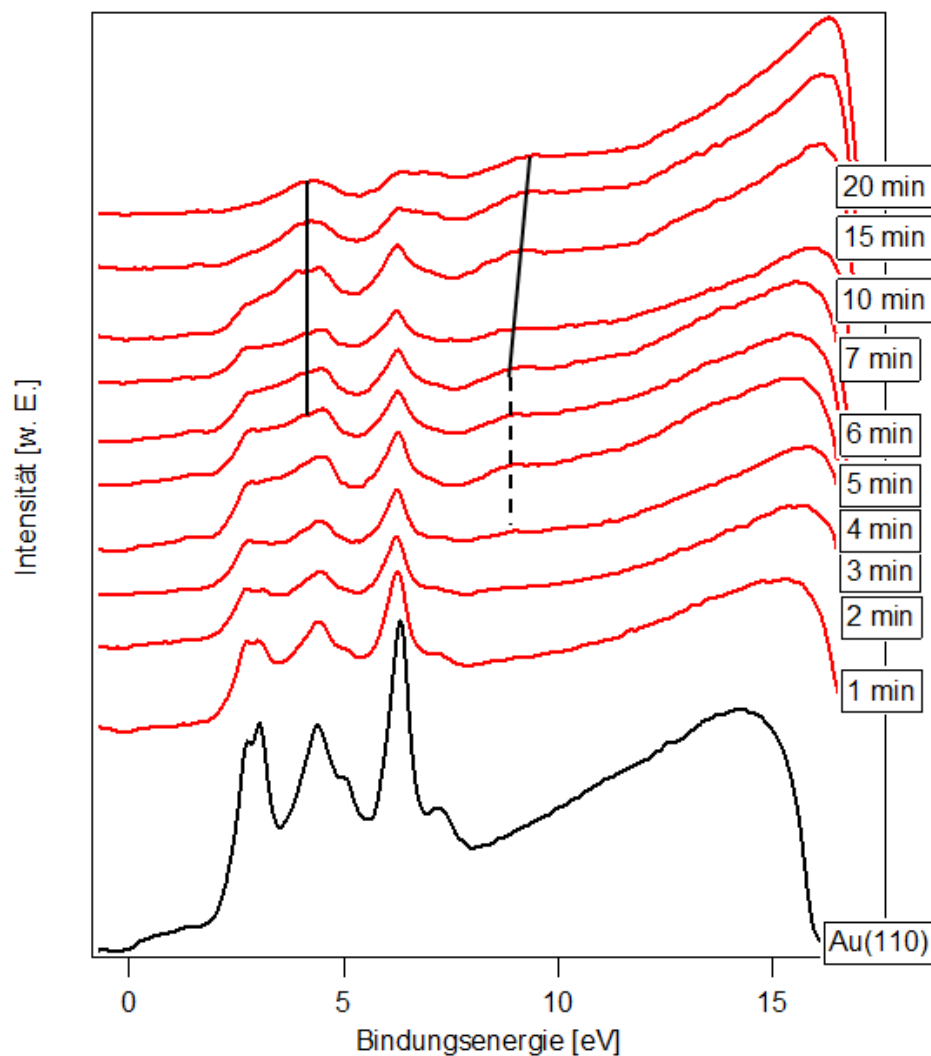


Abb. 52 Serie von He(I)-UPS-Spektren der Au(110)-Oberfläche, auf die bei 300 K Proben­temperatur für bis zur angegebenen akkumulierten Gesamtzeit H₂Pc aufgedampft wurde. Die Spektren wurden dann bei einer Proben­temperatur von $T < 100$ K aufgenommen.

Abb. 52 zeigt He(I)-Spektrum einer Aufdampfserie. Es wurde auf die reine Au(110)-Oberfläche (unterstes schwarzes Spektrum) bei 300 K Probertemperatur H₂Pc aufgedampft. Die Zeitangaben entsprechen der akkumulierten Aufdampfzeit. Zunächst sind die typischen 3 Peaks des Gold-5d-Bandes bei 2,6 eV, 4,2 eV und 6,3 eV zu sehen, welche schon nach einigen Minuten deutlich und mit weiterer Bedeckung zunehmend stärker gedämpft werden. Ab 4 Minuten erscheinen zusätzliche Peaks bei 4,3 eV und 8,7 eV. Der Peak bei 4 eV kann einem Grenzflächen-Zustand zugeordnet werden [113]. Der Peak bei 8,7 eV verschiebt deutlich mit zunehmender Bedeckung zu höherer Energie und scheint auch breiter zu werden, was deutlich auf einen Molekül-Peak weist. Die deutliche Verschiebung lässt u.a. sich dadurch erklären, dass mit steigender Bedeckung die Austrittsarbeit sinkt, was, in Bezug auf das ursprüngliche Fermi-Niveau des Au-Substrats, den Peak bei höherer Energie erscheinen lässt (vergl. Kap. 2.2).

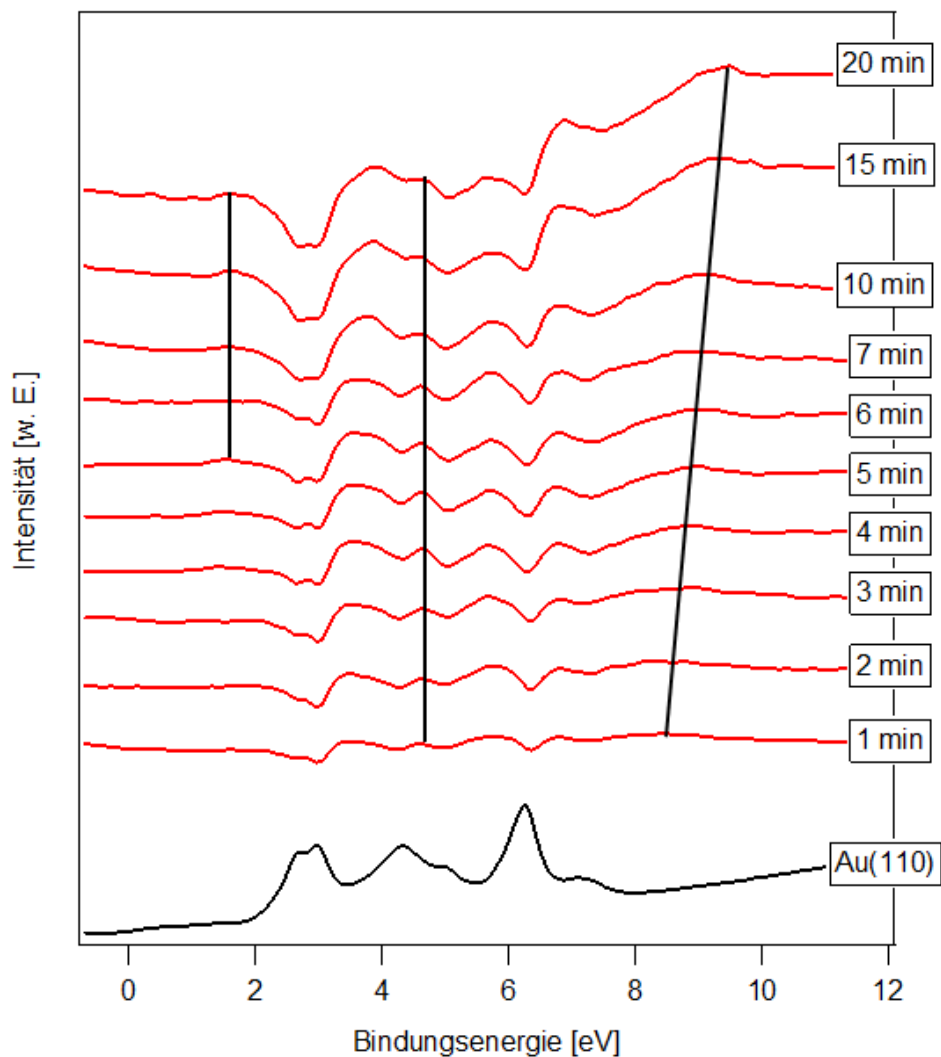


Abb. 53 Differenz-Spektren zu Abb. 52 (H₂Pc bei 300 K auf Au(110) aufgedampft), von den Spektren nach 1 bis 20 Minuten wurde jeweils das gewichtete Spektrum der reinen Oberfläche abgezogen.

Zur besseren Übersicht zeigt Abb. 53 die Differenz-Spektren der Abb. 52. Hier wurde von den Spektren, die nach entsprechender akkumulierter Aufdampfzeit aufgenommen wurden, jeweils das gewichtete Spektrum der reinen Au(110)-Oberfläche subtrahiert. Die Intensitäten der einzelnen Spektren wurden an die Intensität des Gold-Peaks bei 6,3 eV angepasst, da dieser Peak sich als einziger auch bei höheren Bedeckungen noch klar erkennen lässt. Hierzu wurde die Intensität des Peaks bei 6,3 eV gegen die Intensität am Fermi-niveau vermessen und so die Gesamthöhe für das einzelne Spektrum bestimmt.

Durch die Dämpfung der Gold-5d-Peaks fehlt es in den Aufdampf-Spektren deutlich bei den entsprechenden Bindungsenergiewerten an Intensität, was besonders am Peak bei 2,6 eV zu erkennen ist. Gleichzeitig lässt sich die mit zunehmender Bedeckung steigende Intensität der Molekül-Peaks beobachten. Bei 4,3 und 8 eV ist schon nach 2 Minuten eine deutliche Intensität zu erkennen. Der Peak bei 8 eV verschiebt sich über die gesamte Aufdampfzeit bis 9,1 eV. Erst bei einer Aufdampfzeit über 6 Minuten ist im Bereich von 1,5 eV ein leichter Peak zu erkennen. Die Position entspricht der des HOMOs aus vergleichbaren Messungen mit CuPc auf Au(110) [114].

Weitere Aussagen lassen sich durch Berechnung der Austrittsarbeit aus den Spektren der Abb. 52 treffen (vergl. Kap. 2.1).

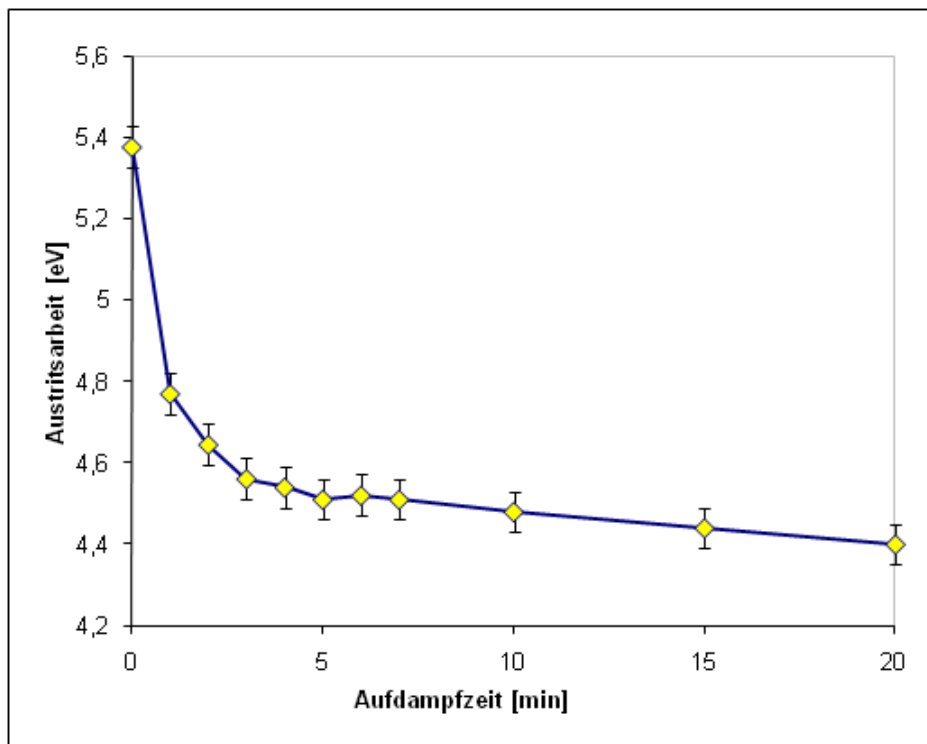


Abb. 54 Änderung der Austrittsarbeit bei steigender H₂Pc-Aufdampfzeit.

Abb. 54 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit mit steigender H₂Pc-Aufdampfzeit. Zu Beginn liegt die Austrittsarbeit bei 5,37 eV, welches der Austrittsarbeit der reinen Au(110)-Oberfläche entspricht. Mit steigender H₂Pc-Bedeckung sinkt, als Folge der Absenkung des Oberflächendipols durch die adsorbierten Moleküle [115, 116], die Austrittsarbeit exponentiell, um nach 4 Minuten deutlich abzuflachen. In Verbindungen mit dem deutlichen Auftreten des Molekül-Peaks bei 8,7 eV nach 4 Minuten deutet dies auf das Erreichen der ersten Monolage hin.

Der exponentielle Abfall der Austrittsarbeit deutet weiterhin darauf hin, dass der inkrementelle Beitrag der Moleküle zur Erniedrigung der Austrittsarbeit nicht konstant ist. Entweder schwächen sich zwei benachbarte Dipole auf der Oberfläche durch intermolekulare Wechselwirkungen, oder es herrscht kein strenges Lagenwachstum, d.h. bevor die erste Monolage geschlossen ist, befinden sich schon Moleküle in einer weiteren Lage. Generell lässt sich daraus schließen, dass eine gewisse Molekül-Molekül Interaktion konkurrierend zur Bindung mit der Oberfläche bei einer Proben temperatur von 300 K auftritt.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit und Desorption

Zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens der Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei 60 K Proben temperatur für 10 Minuten H₂Pc aufgedampft, welches nach dem vorhergegangenen Kapitel einer Bedeckung von ca. 2,5 ML entspricht (vergl. Abb. 54). Nach dem Heizen auf die angegebene Temperatur wurden die Spektren jeweils bei einer Proben temperatur von unter 100 K aufgezeichnet; die Spektren zeigt Abb. 55.

Die Gold-5d-Peaks sind deutlich gedämpft. Man erkennt erneut (vergl. Abb. 53) das HOMO des Moleküls bei 1,5 eV und den bereits weiter oben erwähnten Molekül-Peak bei 9 eV. Das HOMO verschwindet ab 550 K. Da die Moleküle bei niedriger Temperatur aufgedampft wurden, sind diese statistisch auf der Oberfläche verteilt, und man kann die Moleküle als gefrorenes Gas auffassen. Es muss also eine deutliche Änderung der Ordnung bzw. Interaktion mit der Oberfläche bis 550 K stattgefunden haben, wodurch das HOMO nicht mehr auftritt. Stattdessen tritt deutlich der Grenzflächen-Zustand bei 3 eV auf, der bis 850 K deutlich zu sehen bleibt.

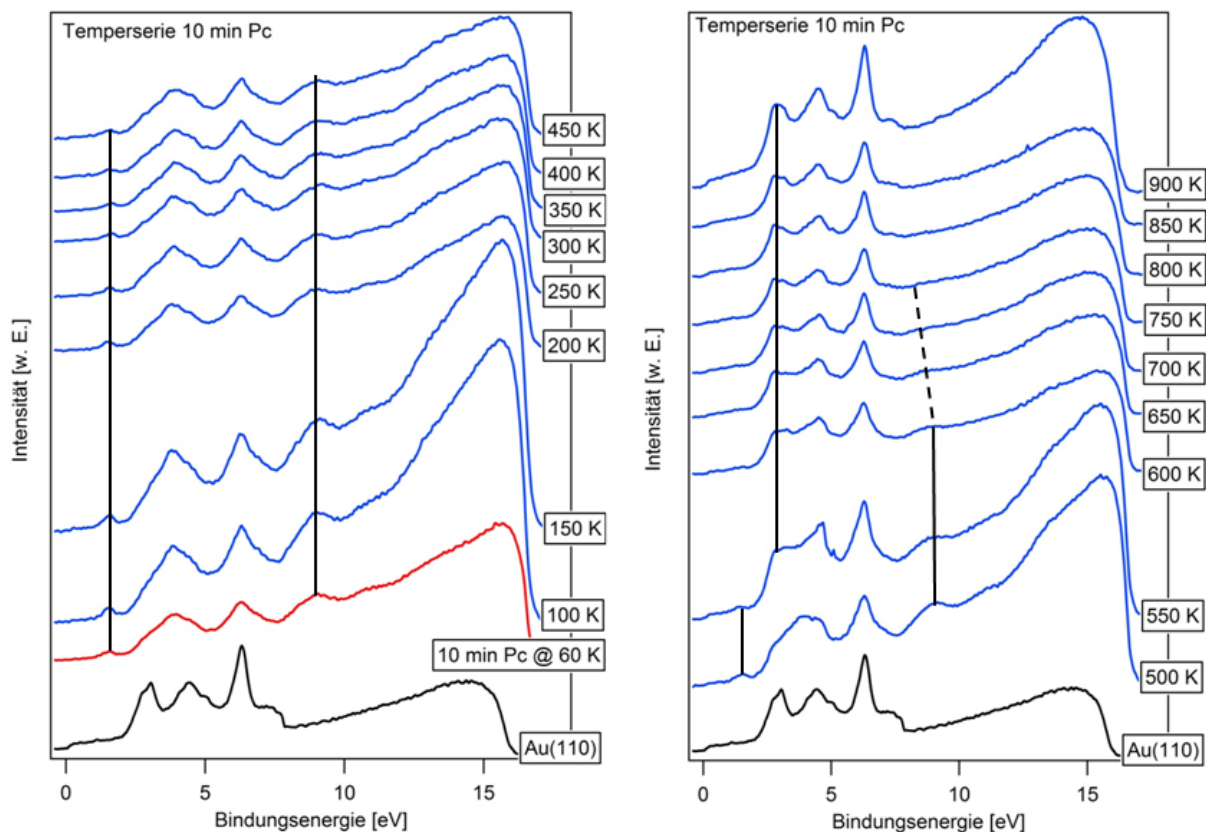


Abb. 55 Serie von He(I)-UPS-Spektren der bei 60 K für 10 Minuten mit H₂Pc bedampften Au(111)-Oberfläche nach Heizen auf die jeweils angegebene Temperatur, alle Spektren wurden nach dem Abkühlen auf 100 K Probertemperatur aufgenommen.

Da sich aber bei den unter Kap. 4.1.1 beschriebenen Messungen kein deutliches HOMO bei Bedeckungen unter der Monolage abzeichnet, muss davon ausgegangen werden, dass auch schon bei 300 K eine Interaktion mit der Oberfläche eintritt. Der Molekül-Peak bei 9 eV verschwindet oberhalb 650 K. Das spricht für eine beginnende Desorption der Moleküle. Man erkennt noch eine leichte Verschiebung bis etwa 750 K zu niedrigen Energien, was mit einer Wiederrückkehr der Austrittsarbeit einhergeht. Weitere Informationen liefert die genaue Betrachtung der Austrittsänderung (Abb. 56). Im Bereich von 150 bis 250 K (Bereich A in Abb. 56) ist ein Absinken der Austrittsarbeit zu beobachten, welches auf eine Strukturänderung an der Oberfläche hindeutet. Eine Ordnung der Moleküle und damit bessere Interaktion mit dem Substrat ist zu erwarten. Eine weitere Änderung der Austrittsarbeit tritt bei 400 bis 500 K auf (Bereich B in Abb. 56), ab dieser Temperatur steigt die Austrittsarbeit wieder an. Da sich die Bedeckung hierbei nicht ändert, ist von einer dichteren Packung der Moleküle auf der Oberfläche auszugehen.

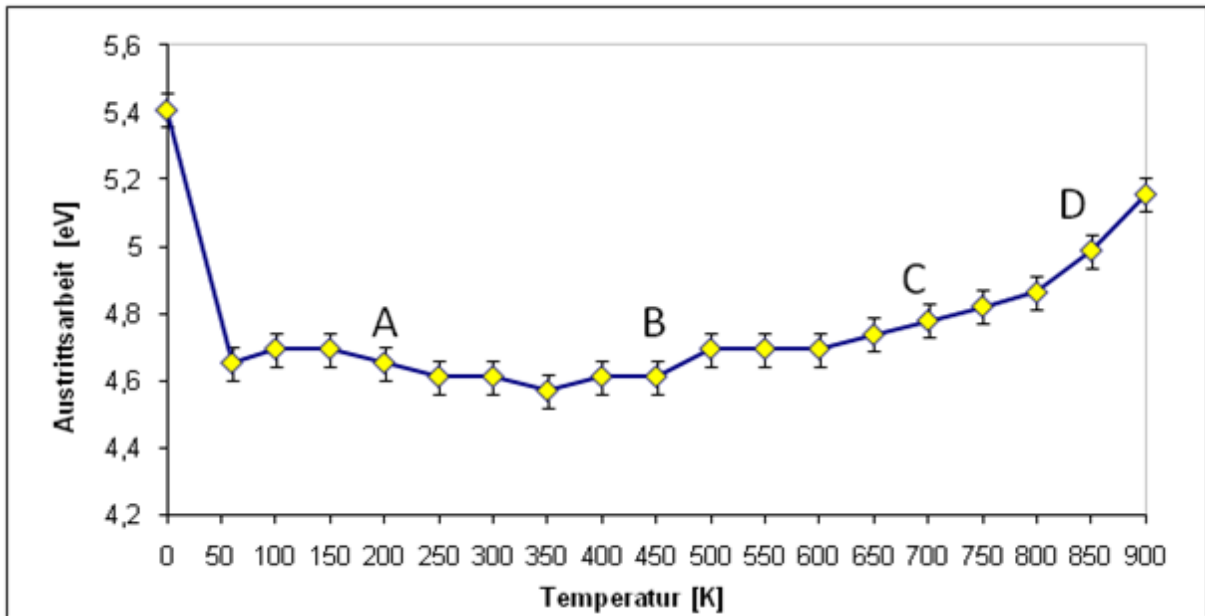


Abb. 56 Austrittsarbeit der Temperserie aus Abb. 55 die x-Achse zeigt die durch sukzessive Steigerung erreichte Temperatur in K, wobei die Temperatur von 0 der reinen Au(110)-Oberfläche entspricht.

Oberhalb von 600 K (Bereich C in Abb. 56), wo die Desorption aus der Multilage einsetzt, steigt die Austrittsarbeit stetig an, um bei 800 K nochmals steiler anzusteigen (Bereich D in Abb. 56). Da die Probe bei jedem Schritt mehrere Minuten getempert wurde, kann angenommen werden, dass die Multilage vollständig desorbiert ist. Da auch nach dem Tempern auf 900 K nicht die Austrittsarbeit der reinen Oberfläche erreicht wird, muss von einer zurückgebliebenen Kontamination ausgegangen werden. Wahrscheinlich sind die Moleküle während des Temperns teilweise zerstört worden. Dies deutet auf eine feste Bindung zum Substrat zumindest von Molekülen der ersten Monolage (ggf. an Defekten) hin. Der weitere Anstieg bis 900 K lässt sich durch die Diffusion von Kohlenstoff in den Festkörper erklären.

4.2 Charakterisierung der freien und mit Phthalocyanin bedeckten Au(110)-Oberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie von adsorbiertem Xenon (PAX)

Zusätzlich zu den UPS-Messungen wurde die Oberfläche mit Xenon als Sondenmolekül untersucht (vergl. Kap. 2.2). Hierbei wird die Au(110)-Oberfläche mit Xenon „titriert“

und jeweils ein UP-Spektren aufgezeichnet. Es lassen sich damit Bereiche unterschiedlicher Austrittsarbeit auf der Oberfläche feststellen.

Abb. 57 zeigt eine Serie von He(I)-UP-Spektren bei verschiedenen Xenon-Bedeckungen auf der reinen Au(110)-Oberfläche. Das unterste, schwarze Spektrum stellt die reine Oberfläche dar und wurde (gewichtet) von allen folgenden zur besseren Übersichtlichkeit subtrahiert. Betrachtet wird im Folgenden nur der Xe $5p_{1/2}$ -Peak.

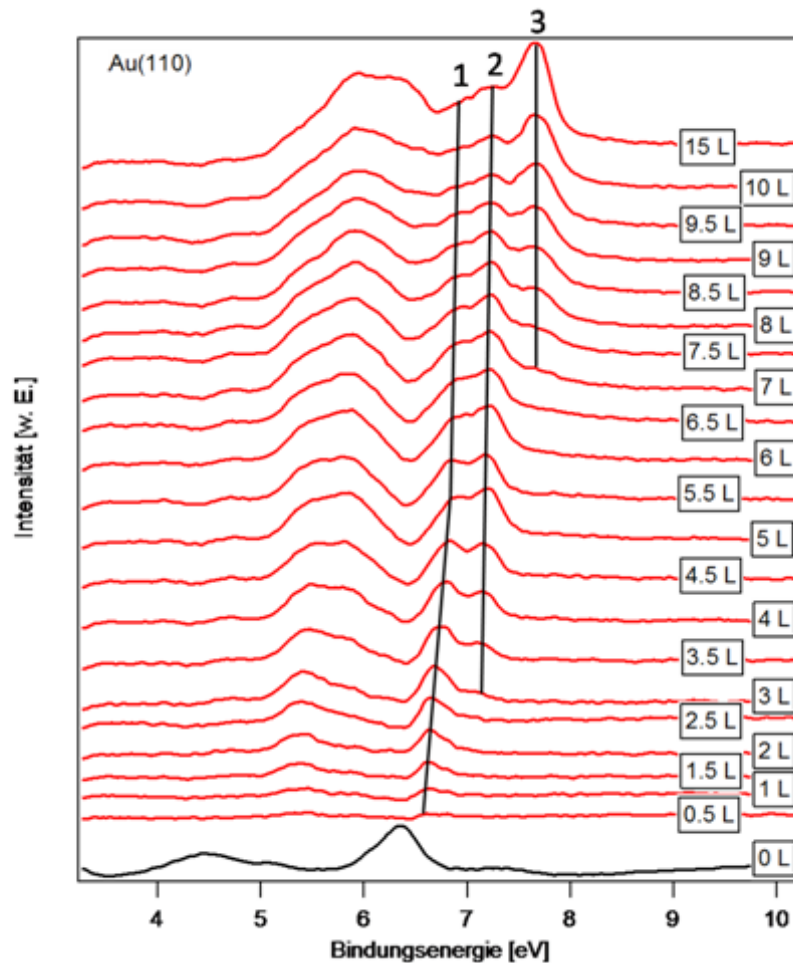


Abb. 57 Differenz He(I)-UP-Spektren der reinen und Xenon bedeckten Au(110)-Oberfläche, Spektrum bei 0 L zeigt die reine Au(110)-Oberfläche, dieses wurde (gewichtet) von sämtlichen folgenden Spektren abgezogen, alle aufgezeichnet bei einer Probentemperatur von $T < 60$ K.

Der erste erkennbare Xe- $(5p_{3/2})$ Peak ist bei 6,6 eV zu sehen (Peak 1 in Abb. 57). Dieser wandert mit steigender Bedeckung bis etwa 6,5 L zu 6,8 eV. Ab etwa 7,5 L ist er nur noch als Schulter zu erkennen, scheint sich aber noch minimal zu höheren Energien zu verschieben. Ein weiterer Peak wächst ab 3 L bei 7,1 eV (Peak 2 in Abb. 57) und wandert mit steigender Bedeckung leicht zu höheren Energien. Diese beiden Peaks lassen sich durch das Vorhandensein verschiedener Bindungspositionen auf der

Oberfläche erklären, möglicherweise 4-fache-Mulden- und Brückenplätze. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien entsteht durch laterale Wechselwirkungen zwischen den Xenonatomen (2-dimensionale Bandstruktur). Für den Peak 2 lässt sich eine Stufenkante als Ursache ausschließen, da er erst bei höheren Dosen populiert wird. Stufenplätze mit höherer Koordination werden dagegen bevorzugt und damit schon bei kleinen Dosen populiert. Oberhalb von 7 L Bedeckung erscheint bei 7,6 eV der Peak der 2. Monolage der ab 10 L deutlich breiter wird (Peak 3 in Abb. 57). Dies liegt im Entstehen eines daneben (bei etwas höherer Energie) befindlichen Peaks der 3. Monolage begründet, der aber nicht separat aufgelöst wird.

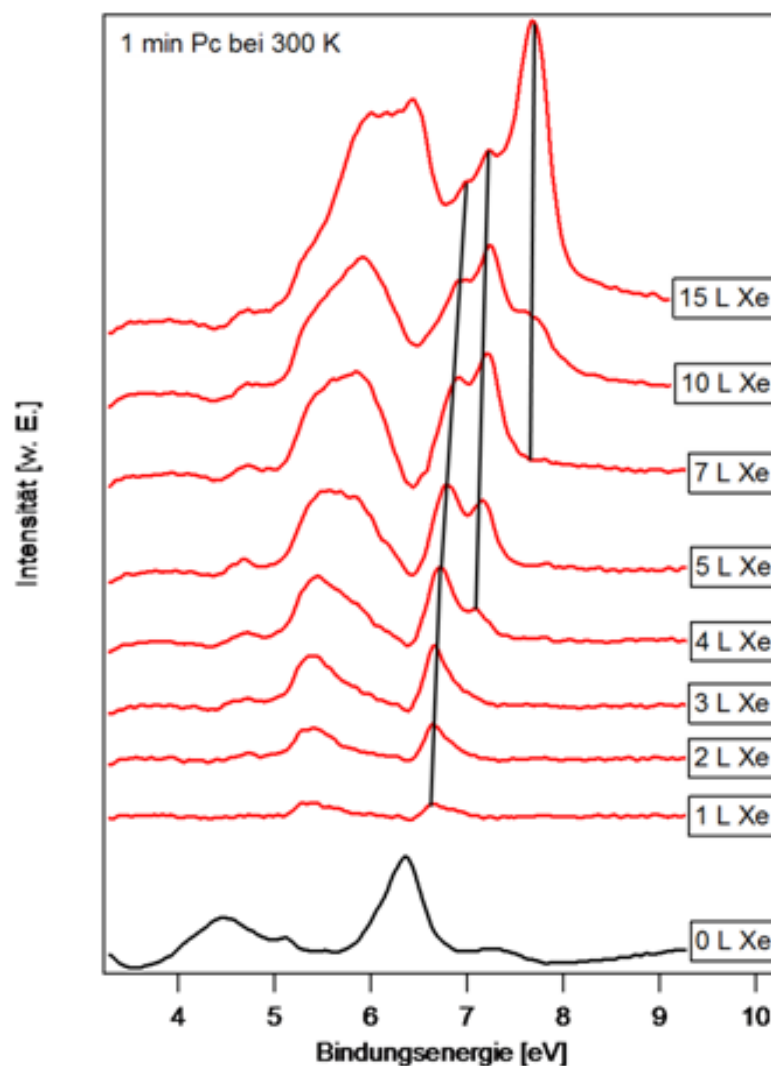


Abb. 58 Differenz He(I)-UP-Spektren der für 1 Minute mit Phthalocyanin bei 300 K Proben temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche und der darauffolgend mit Xenon bedeckten Oberfläche, Spektrum bei 0 L zeigt die Oberfläche ohne adsorbiertes Xenon, dieses wurde (gewichtet) von sämtlichen folgenden Spektren abgezogen, alle aufgezeichnet bei einer Proben temperatur von $T < 60$ K.

Nach einer Aufdampfzeit von 1 Minute an Phthalocyanin-Molekülen (Abb. 58), ist wie auch auf der reinen Au(110)-Oberfläche schon bei 1 L Xenon ein deutlicher Peak bei 6,6 eV zu sehen. Ab etwa 4 L bewegt sich dieser erkennbar bis 7 eV. Ebenfalls ab 4 L erscheint wieder ein Peak bei 7,1 eV, der sich bei höherer Xenon-Bedeckung minimal in Richtung höhere Bindungsenergie verschiebt. Oberhalb 7 L ist der Peak der 2. Xe-Monolage (7,6 eV) zu erkennen. Dieses Erscheinungsbild ist dem Verhalten der reinen Au(110)-Oberfläche sehr ähnlich, sodass nach wie vor große freie Bereiche an freien Metallflächen angenommen werden müssen.

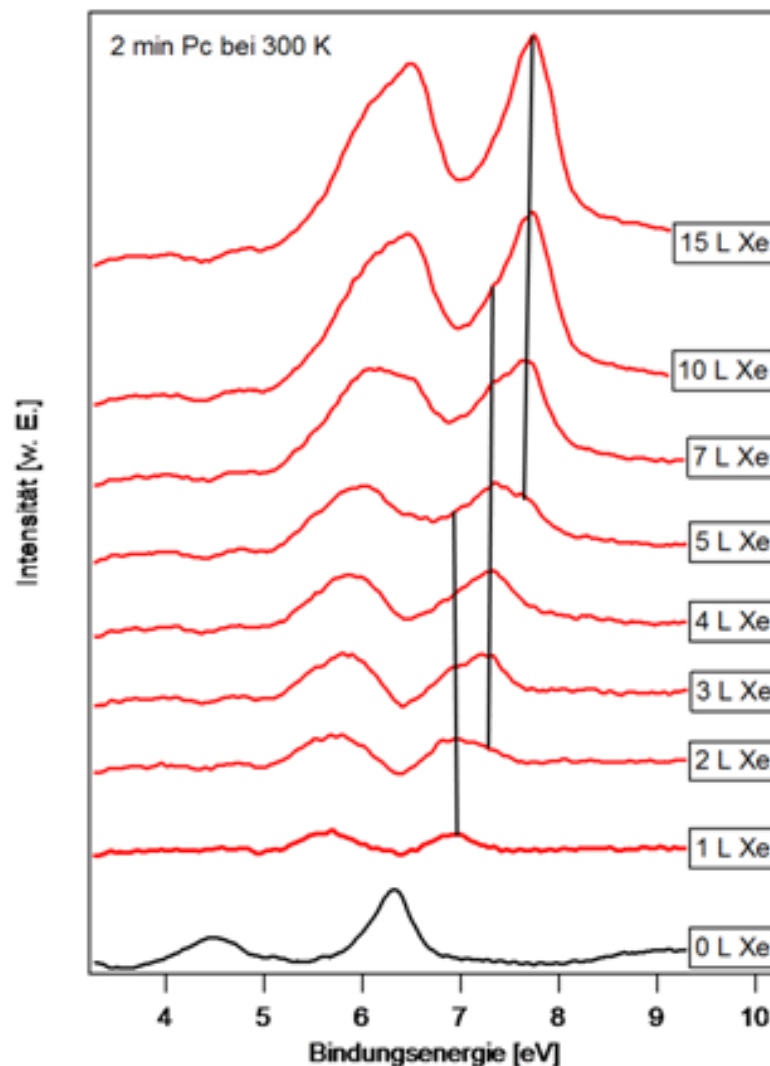


Abb. 59 Differenz He(I)-UP-Spektren der für 2 Minuten mit Phthalocyanin bei 300 K Probenoberfläche bedampften Au(110)-Oberfläche und der darauffolgend mit Xenon bedeckten Oberfläche, Spektrum bei 0 L zeigt die Oberfläche ohne adsorbiertes Xenon, dieses wurde (gewichtet) von sämtlichen folgenden Spektren abgezogen, alle aufgezeichnet bei einer Probenoberfläche von $T < 60$ K.

Nach 2 Minuten Bedampfung mit Phthalocyanin-Molekülen (Abb. 59) erscheint der erste Xe-Peak auch wieder bei 1 L, ist aber deutlich zu höheren Energien verschoben. Ebenso ist der zweite Xe-Peak auf 7,6 eV verschoben. Der Peak der 2. Xe-Monolage liegt, wie in den vorherigen Spektren, bei 7,6 eV, ist aber im Vergleich schon erheblich früher zu sehen (5 L). Hier lässt sich feststellen, dass die Oberfläche schon eindeutig Eigenschaften des Goldes eingebüßt hat, und die beiden ersten Peaks mit etwa 0,2 eV in Richtung des Multilagenverhaltens verschoben sind.

Die PAX-Spektren nach weiterer Erhöhung der Molekül-Bedeckung zeigt Abb. 60. Nach 3 Minuten Aufdampfzeit (Abb. 60 a) ist nur im Bereich von 2 – 4 L ein Xe-Peak bei 7,3 eV zu sehen. Ein Peak niedrigerer Energie ist nicht mehr erkennbar. Es ist somit davon auszugehen, dass die Moleküle schon alle bevorzugten Xe-Adsorptionsplätze besetzen. Das weitere Verhalten wird schon ab 4 L mehr als deutlich von dem Peak der geschlossenen Monolage bestimmt. Wahrscheinlich wäre dieser auch schon bei 3 L zu sehen. Der Peak der 2. Xe-Monolage liegt, wie vorher auch, bei 7,6 eV. Ab 4 Minuten Aufdampfzeit (Abb. 60 b) ist nur noch eine Xe-Multilagen-Spezies bei 7,8 eV zu erkennen. Die Oberfläche ist komplett mit Molekülen bedeckt. Nach 10 Minuten Aufdampfzeit (Abb. 60 c) ist, wie zu erwarten, ebenfalls nur die geschlossene Oberfläche erkennbar. Der Multilagen-Peak liegt bei 7,9 eV. Die Verschiebung ist durch die weitreichende Entkopplung der Xenonatome vom Substrat durch die dazwischenliegende dicke Phthalocyanin-Multilagen-Schicht zu erklären.

Auf Grund der wohl sehr komplexen Adsorptionsvorgänge des Phthalocyanins auf der Au(110)-Oberfläche liefern die PAX-Messungen darüber keine detaillierteren Aussagen. Allerdings decken sich die Messungen mit den UPS-Ergebnissen bezogen auf die Bedeckung, sodass auf jeden Fall nach 4 Minuten von einer geschlossenen Monolage auszugehen ist. Auf Basis des von der Xenon-Bedeckung abhängigen Auftretens des Peaks der 2. Monolage lässt sich zurückschließen, dass nach 1 Minute Bedampfung mit Phthalocyanin etwa 25%, nach 2 Minuten 50% und nach 3 Minuten 75% der Adsorptionsplätze bereits mit Molekülen bedeckt sind, welches ebenfalls in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Messungen steht.

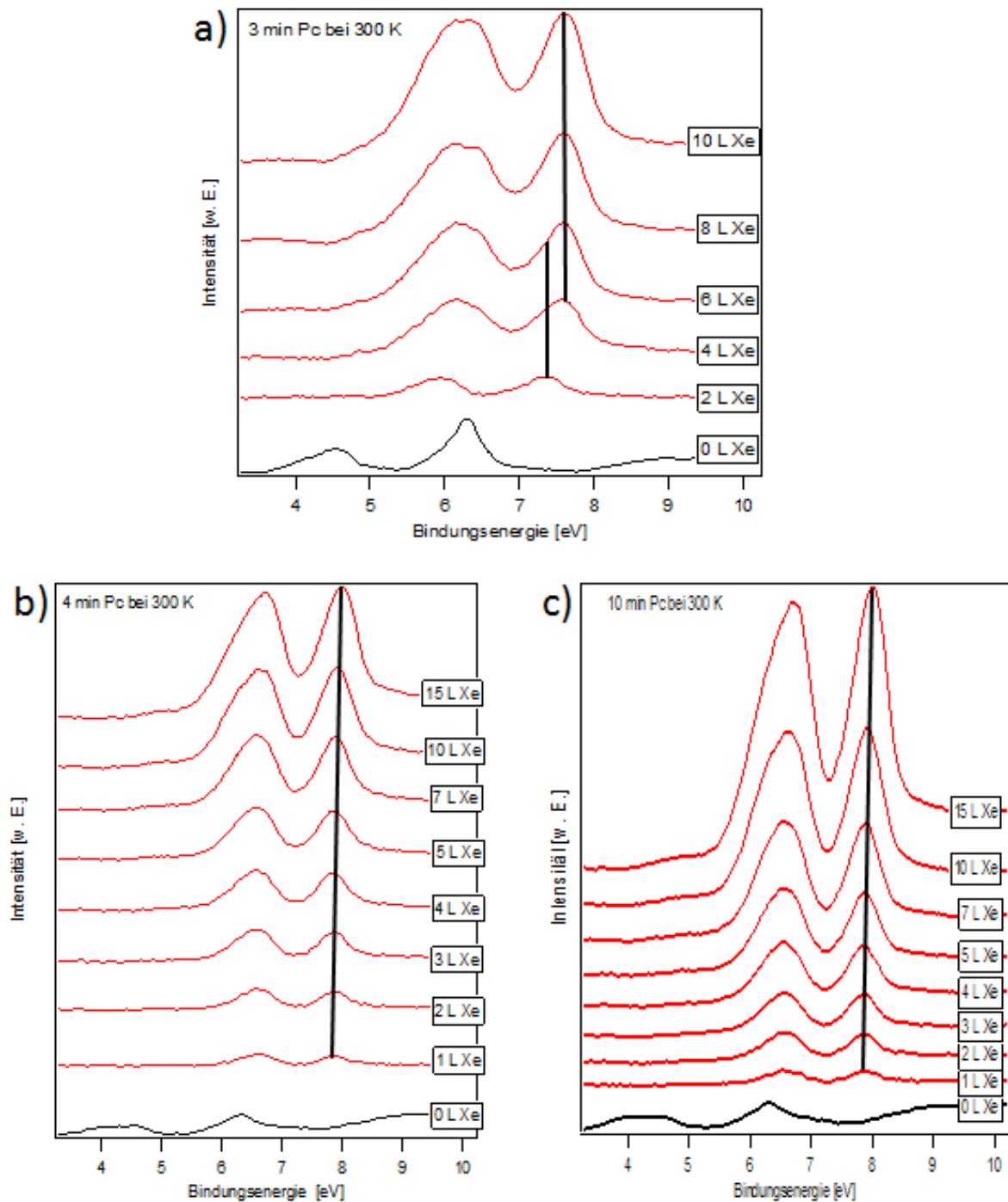


Abb. 60 Differenz He(I)-UP-Spektren der für a) 3 Minuten, b) 4 Minuten und c) 10 Minuten mit Phthalocyanin bei 300 K Probestemperatur bedampften Au(111)-Oberfläche und der darauffolgend mit Xenon bedeckten Oberfläche, Spektrum bei 0 L zeigt die Oberfläche ohne adsorbiertes Xenon, dieses wurde (gewichtet) von sämtlichen folgenden Spektren abgezogen, alle aufgezeichnet bei einer Probestemperatur von $T < 60$ K.

4.3 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au(110) mittels LEED

4.3.1 Verhalten bei Phthalocyanin Deposition

Um strukturelle Informationen über die Molekülschichten auf der Oberfläche zu erhalten, bietet sich die Elektronenbeugung an (vergl. Kap. 2.4). Besonders die schrittweise Bildung einer Molekülschicht und die damit verbundene Beeinflussung des Substrates sollen untersucht werden. Zum Verständnis der erhaltenen Beugungsbilder werden im Folgenden simulierte LEED-Bilder verwendet. Hier wird mittels Software, ausgehend von der erwarteten Struktur auf der Oberfläche, ein Beugungsmuster errechnet und mit den gemessenen Bildern verglichen. Die Simulationen wurden entweder freundlicherweise von S. Le Moal [117] mit eigener Software durchgeführt und zur Verfügung gestellt oder selbst mit der Software LEEDSIM [118] durchgeführt.

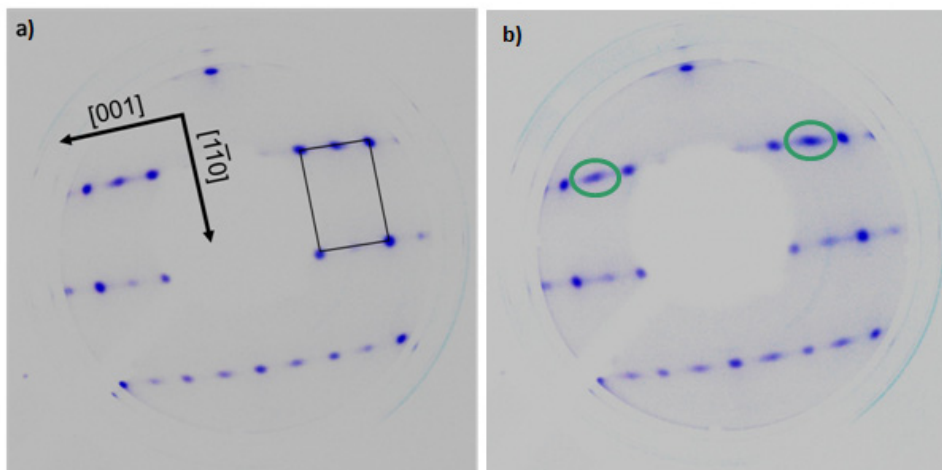


Abb. 61 a) LEED Bild der reinen Au(110)-Oberfläche, b) LEED Bild der mit 0,25 ML H₂Pc bei 300 K Proben temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche, beide aufgenommen bei einer Proben temperatur von $T < 100$ K und 121 eV Elektronenstrahlenergie.

Abb. 61 a) zeigt ein LEED-Bild der reinen Au(110)-Oberfläche. Deutlich sind scharfe Reflexe des Substrats zu erkennen. Die (1x1)-Elementarzelle des Goldes ist als schwarzes Rechteck eingezeichnet, die halbzahligen Reflexe in [0 0 1]-Richtung zeigen die (1x2)-Rekonstruktion. Abb. 61 b) zeigt dieselbe Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,25 ML H₂Pc. Die Reflexe der (1x2)-Rekonstruktion sind verbreitert (Ovale in Abb. 61 b), eine (1xn)-Rekonstruktion entsteht.

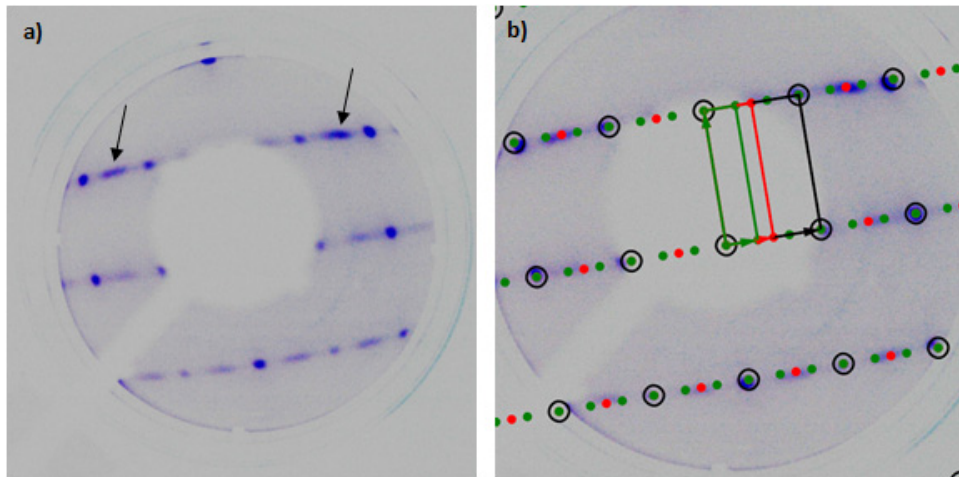


Abb. 62 a) LEED Bilder der Au(110)-Oberfläche, bedampft mit 0,5 ML H_2Pc bei 300 K Probentemperatur, aufgenommen bei $T < 100$ K Probentemperatur und 121 eV Elektronenstrahlenergie, b) überlagerte Simulation der zu erwartenden LEED-Reflexe einer (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktion.

Nach Bedampfen mit 0,5 ML der Moleküle erkennt man in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung eine starke Verbreiterung der Reflexe der (1x2)-Rekonstruktion (Pfeile in Abb. 62 a). In Abb. 62 b) ist das LEED-Bild mit einem simulierten Bild, bestehend aus der (1x1)-Elementarzelle (schwarz), der (1x2)-Rekonstruktion (rot) und einer (1x3)-Rekonstruktion (grün), überlagert. Die verlängerten Reflexe können also als eine Mischung aus (1x2)- und (1x3)-rekonstruierten Bereichen interpretiert werden. Das würde bedeuten, dass durch die adsorbierten Moleküle eine Änderung der Rekonstruktion der Oberfläche stattfindet. Weiterhin deutet die Unschärfe der beobachteten Reflexe auf eine weiträumige statistische Verteilung von Rekonstruktionsstrukturen hin. Somit findet also keine sofortige vollständige Umordnung der Oberfläche statt.

Mit steigender Bedeckung werden die möglichen Reflexe der (1x3)-Rekonstruktion schärfer (Abb. 63 a). Abb. 63 b) zeigt das simulierte Bild einer (1x3)-Rekonstruktion (grün). Die Positionen der Reflexe stimmen weitestgehend überein. Eine leichte Verzerrung des gemessenen Beugungsbildes und die damit nicht vollständige Übereinstimmung mögen in einer nicht optimalen Probenposition begründet liegen. Durch die schärferen Reflexe lässt sich feststellen, dass der Anteil an (1x3)-rekonstruierten Flächen auf der Oberfläche mit zunehmender Molekülbedeckung steigt.

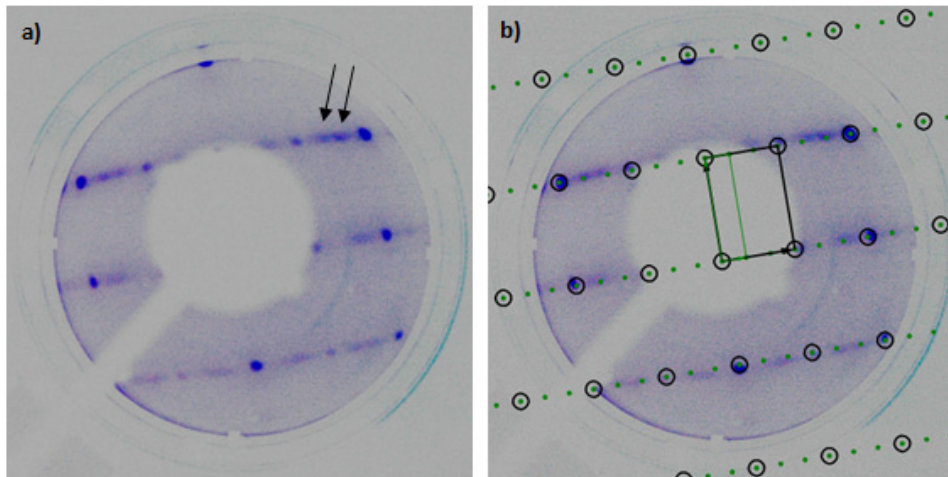


Abb. 63 a) LEED Bilder der Au(110)-Oberfläche, bedampft mit 0,75 ML H₂Pc bei 300 K Proben­temperatur, aufgenommen bei T < 100 K Proben­temperatur und 121 eV Elektronenstrahlenergie, b) überlagerte Simulation der zu erwartenden LEED-Reflexe einer (1x3)-Rekonstruktion.

Die (1x3)-Rekonstruktion der reinen Oberfläche ist nur um 2,4 meV / Å² ungünstiger als die (1x2)-Rekonstruktion [71]. Durch eine bessere Interaktion der Moleküle mit der Oberfläche kann diese Energie aufgebracht werden, welches das Entstehen der (1x3)-Rekonstruktion erklärt.

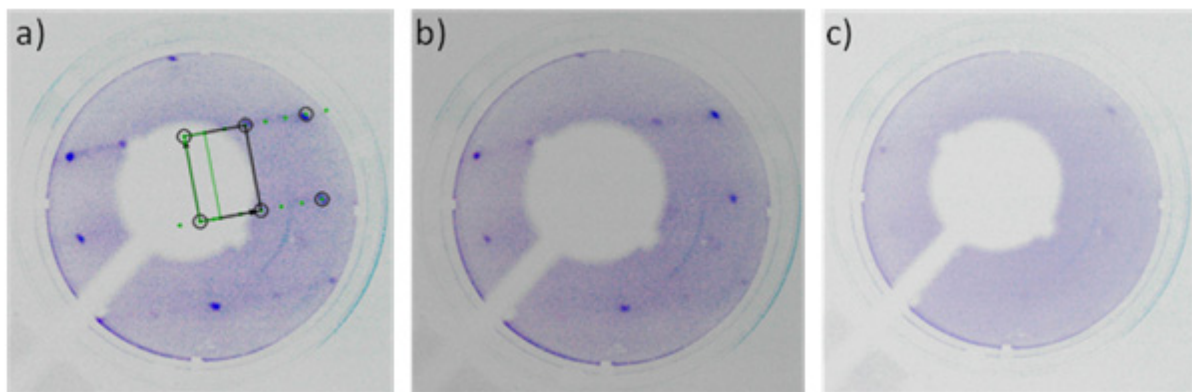


Abb. 64 LEED Bilder der Au(110)-Oberfläche, bedampft mit a) 1,25 ML, b) 1,75 ML und c) 2,5 ML H₂Pc bei 300 K Proben­temperatur, alle aufgenommen bei T < 100 K Proben­temperatur und 121 eV Elektronenstrahlenergie. Bei 1,25 ML wurde das Bild zusätzlich mit der Simulation der zu erwartenden LEED-Reflexe einer (1x3)-Rekonstruktion überlagert.

Oberhalb der Monolage wird das LEED-Bild deutlich diffuser, da das Substrat durch die Molekülschicht stärker abgeschirmt wird. Selbst die Reflexe der (1x1)-Elementarzelle sind bei zunehmender Bedeckung nur noch schwer wahrnehmbar. Die Reflexe der

(1x3)-Rekonstruktion sind bei 1,25 ML noch schwach zu erkennen (Abb. 64 a). Es deutet nichts mehr auf das Vorhandensein einer (1x2)-Rekonstruktion hin, daher ist davon auszugehen, dass ab der Monolage die Oberfläche nur noch (1x3)-rekonstruiert vorliegt.

4.3.2 Strukturen nahe der Monolage von Phthalocyanin auf der Au(110)-Oberfläche

Im vorherigen Kapitel wurde mit hoher Elektronenstrahlenenergie gemessen. Dabei findet bevorzugt eine Beugung der Elektronen am Substrat statt. In diesem Kapitel wird nun die Strahlenenergie gesenkt, um die Strukturen der Moleküle besser zu betrachten.

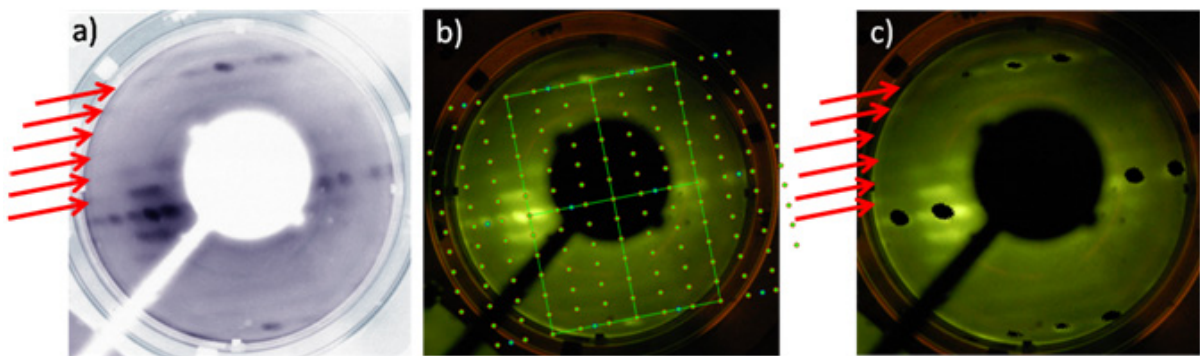


Abb. 65 LEED-Bilder a) 1 ML H_2Pc auf Au(110) aufgedampft bei 300 K, b) mit 6x3-Pattern überlagert, c) mit Au(110)-Spots überlagert, alle aufgenommen bei einer Proben temperatur von $T < 100$ K und einer Elektronenstrahlenenergie von 55eV. Die roten Pfeile zeigen die 6-fache Periodizität in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung.

Bei einer Bedeckung von 1 ML und einer Substrattemperatur von 300 K bilden sich, wie in der Abb. 65 gut zu erkennen, insgesamt fünf weitere Linien innerhalb der (1x1)-Elementarzelle ab, was auf eine (6x3)-Struktur der Moleküle deutet. Einerseits sind die Moleküle eher schlechte Streuer, andererseits ist eine mögliche nicht vollständig geschlossene Monolage oder zusätzliche seltenere Bereiche einer anderen Symmetrie der Grund für die diffusen Reflexe. Zum besseren Verständnis ist das LEED-Bild in Abb. 65 b) mit einer simulierten (6x3)-Struktur überlagert. In Abb. 65 c) sind zusätzlich die Reflexe der (1x1)-Zelle (schwarze Punkte) hervorgehoben.

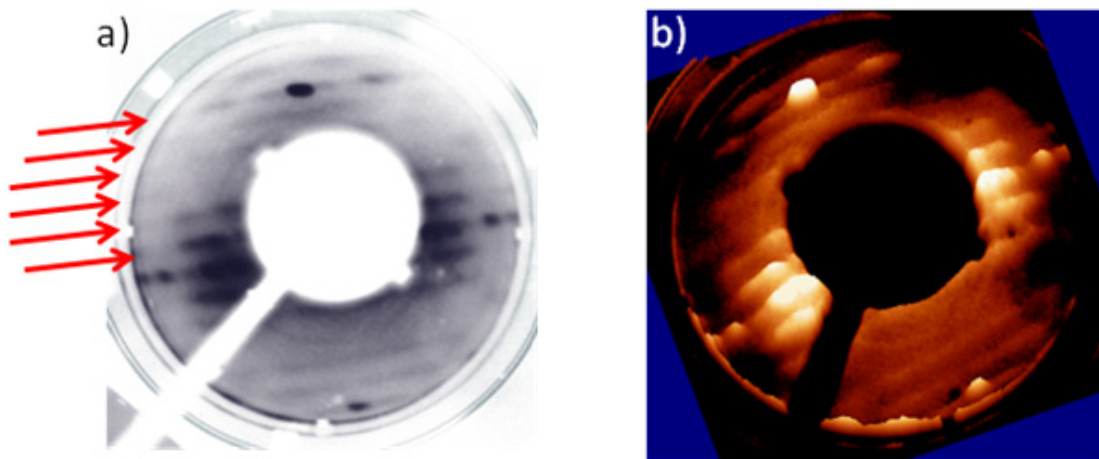


Abb. 66 a) LEED-Bild der mit 0,75 ML H_2Pc bei 300 K bedampften $Au(100)$ -Oberfläche; b) 3D-Darstellung des LEED-Bildes, aufgezeichnet bei einer Proben­temperatur von $T < 100$ K und einer Elektronenstrahlenergie von 55eV. Die roten Pfeile zeigen die 6-fache Periodizität in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung.

Eine Erniedrigung der Bedeckung liefert bei 300 K Substrattemperatur erneut das (6x3)-Muster (Abb. 66 a). In der 3D Ansicht ist die 6-fache-Periodizität deutlicher zu erkennen (Abb. 66 b).

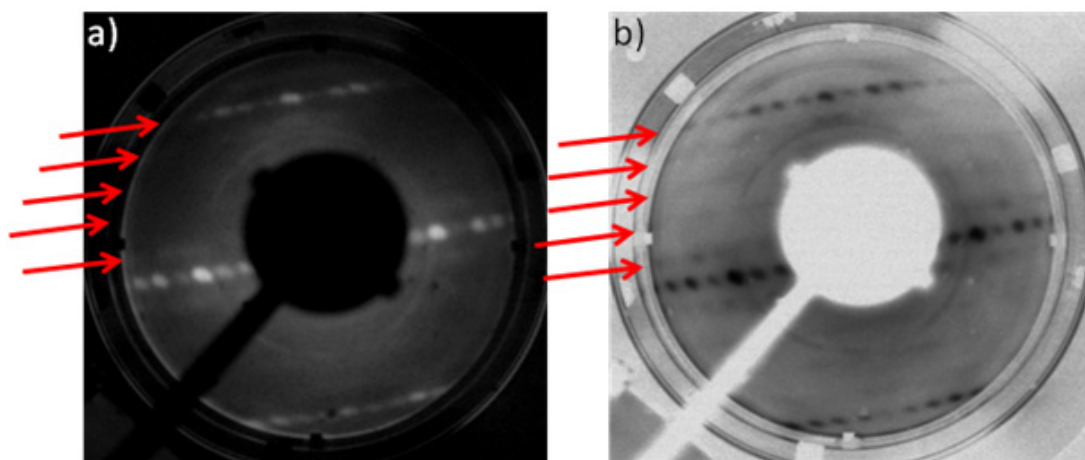


Abb. 67 a) LEED-Bilder der Strukturen der Moleküle bei 0,75 ML, b) 1ML aufgedampft bei 400K Proben­temperatur, aufgenommen bei einer Proben­temperatur von $T < 100$ K und einer Elektronenstrahlenergie von 55 eV. Die roten Pfeile zeigen die 5-fache Periodizität in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur zur Zeit des Aufdampfens um 100 K auf 400 K fördert eine gänzlich andere Struktur zu Tage (Abb. 67). Hier liegen nur noch vier Linien innerhalb der (1x1)-Zelle parallel zur $[1 0 0]$ -Richtung, was einer (5x3)-Struktur

entspricht. Dieses ist konsistent mit der UPS-Austrittsarbeit-Messung, die auf einen Phasenübergang ab 400 K hindeutet (vergl. Abb. 56 auf Seite 72).

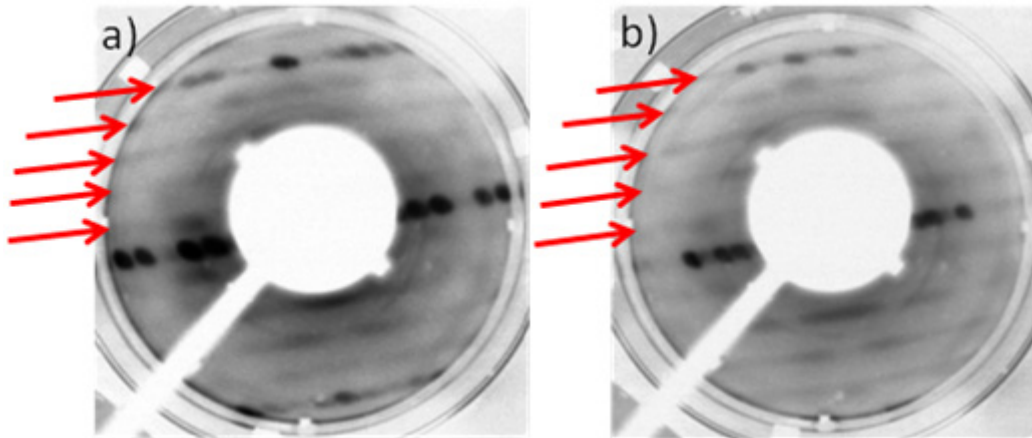


Abb. 68 LEED-Bilder für a) 1ML und b) 1,25 ML Phthalocyanin, aufgedampft bei 500 K Proben­temperatur, aufgenommen bei $T < 100$ K Proben­temperatur und Elektronenstrahlenergie von a) 55eV und b) 41 eV. Die roten Pfeile zeigen die 5-fache Periodizität in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur liefert erneut die (5x3)-Struktur. Eine Steigerung der Bedeckung von 1 ML auf 1,25 ML lässt das LEED-Bild schärfer erscheinen, welches für eine besser geschlossene und geordnete Oberfläche spricht.

Die weitere Erhöhung der Temperatur steigert nicht automatisch die Ordnung der Phase. Erst eine gleichzeitige Steigerung der Bedeckung führt zu einer ausgeprägten (5x3)-Struktur. Somit kann man schlussfolgern, dass auf der Oberfläche je nach Bedeckung und Temperatur zwei verschiedene Strukturen vorliegen. Bei 300 K und 1 ML eine (6x3)-Phase (Abb. 66) und bei 600 K und 1,25 ML eine (5x3)-Phase (Abb. 69). Wegen der höheren Bedeckung letzterer muss diese auch die Phase mit der dichteren Packung sein. Da die (5x3)-Phase deutlich schärfere Reflexe aufweist, ist es auch möglich, dass diese die geschlossene Molekülschicht ohne freie Au-Bereiche repräsentiert. Die höhere Temperatur lässt auf einen notwendigen Energieaufwand schließen, um von der (6x3)- in die (5x3)-Phase zu gelangen. Die (5x3)-Phase ist somit die thermodynamisch stabilere Phase. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 69 d) zusätzlich das erwartete LEED-Bild und die Reflexe der (1x1)-Zelle überlagert.

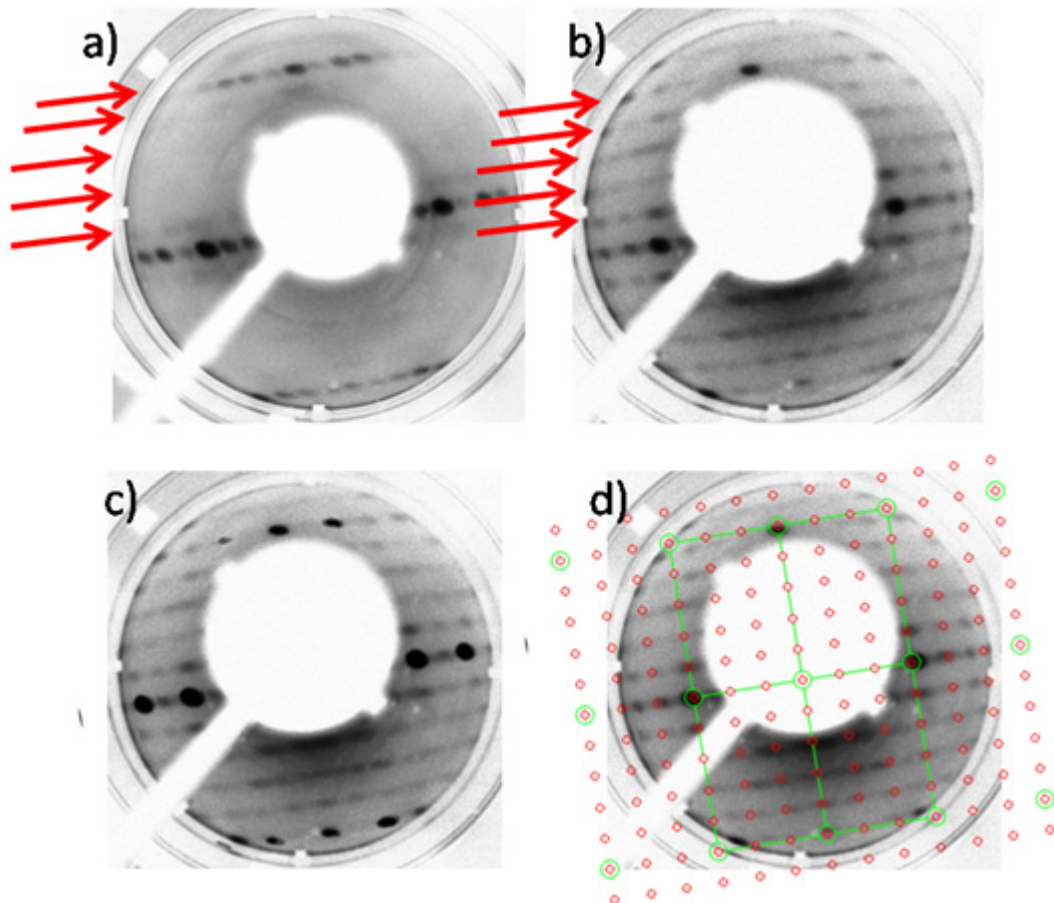


Abb. 69 LEED-Bilder für a) 1ML und b) 1,25 ML aufgedampft bei 600 K Proben­temperatur, $T < 100$ K, 55 eV, c) Bild b) überlagert mit den Spots der Au(110)-Oberfläche, d) Bild b) überlagert mit erwarteter (5x3)-Struktur. Die roten Pfeile zeigen die 5-fache Periodizität in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Alle aufgenommen bei $T < 100$ K Proben­temperatur und Elektronenstrahlenergie von 55 eV

Dieses Verhalten erklärt auch, warum in der Literatur die (6x3)-Phase unbekannt ist. Von den gängigen Phthalocyanin-Molekülen sind nur (5x3)-Phasen bekannt (Abb. 70) [119]. Nicht klar ist, ob dies auch im Einfluss des Metallatoms begründet liegt. Im dazu vorgeschlagenen Strukturmodell (Abb. 70) liegen die Moleküle mit allen Isoindolgruppen auf den Goldreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Das entspricht, im späteren Verlauf dieser Arbeit, einer Rotation von 45° bezogen auf das Au(110)-Substrat (vergl. Abb. 75). Sie nehmen dabei als kürzesten Abstand den fünffachen Goldabstand in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung ein.

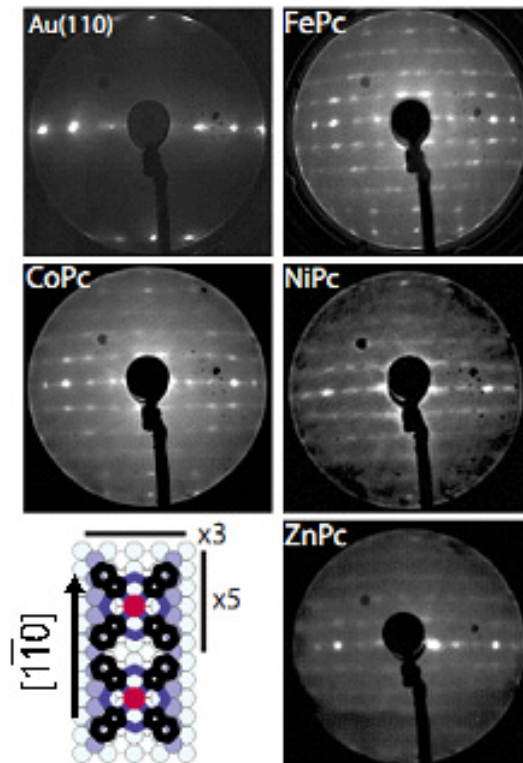


Abb. 70 LEED-Bilder der (5x3)-Strukturen verschiedener Phthalocyanin-Molekülschichten auf Au(110) und dazugehöriges Strukturmodell [119].

4.3.3 LEED-Messungen zur Xenon-Adsorption auf der freien und mit Phthalocyanin bedeckten Au(110)-Oberfläche

Eine weitere Möglichkeit, zusätzliche Informationen über das Adsorptionsverhalten an der Au(110)-Oberfläche zu erhalten, ist die Beobachtung der Struktur des adsorbierten Xenons. Aus den vorangegangenen Messungen ist bekannt, dass die 1. Xenon-Lage ab etwa 7 L geschlossen ist. Deshalb wurde für weitere Messungen eine Dosis von 8 L Xenon gewählt.

Abb. 71 a) zeigt das Beugungsmuster der reinen Au(110)-Oberfläche (vergl. Kap. 4.3.1). Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Elementarzelle eingezeichnet. Auf den Ecken des Rechtecks liegen die Reflexe der (1x1)-Elementarzelle der Au(110)-Oberfläche, dazwischen die Reflexe der (1x2)-Rekonstruktion. Abb. 71 b) zeigt das LEED-Bild derselben Oberfläche nach einer Dosis von 8 L Xenon. Das LEED-Bild enthält zusätzliche Reflexe, verursacht durch die geordnet adsorbierten Xenonatome (schwarzer Pfeil in Abb. 71 b).

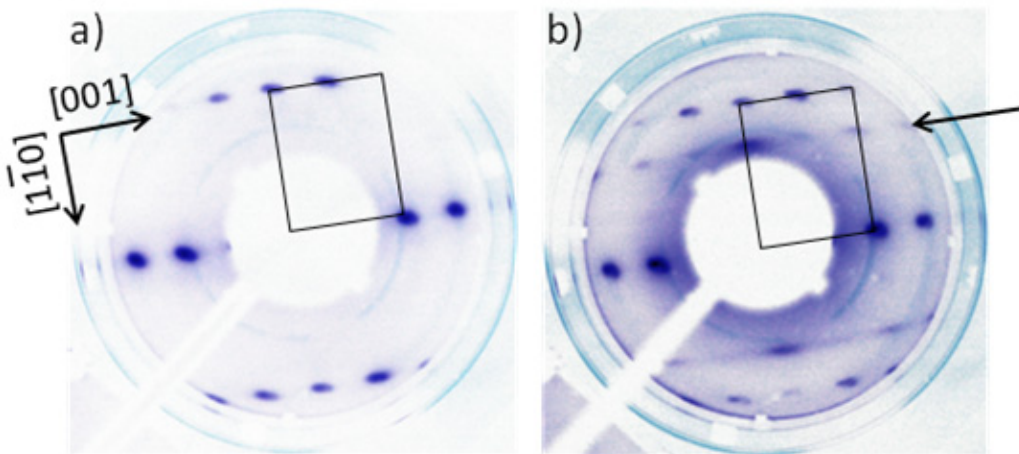


Abb. 71 a) LEED-Bild der reinen Au(110)-Oberfläche mit eingezeichneter (1x1)-Elementarzelle, b) LEED-Bild der Au(110)-Oberfläche nach einer Dosis von 8L Xenon mit zusätzlichen Reflexen durch Xenon (schwarzer Pfeil), beide aufgenommen mit einer Elektronenstrahlenergie von 55 eV und einer Probentemperatur von $T < 60$ K.

Zum Verständnis der Xenon-Struktur lässt sich die Au(110)-Oberfläche mit der ebenfalls anisotropen Pd(110)-Oberfläche vergleichen. Die Struktur und das LEED-Bild des Xenons auf der Pd(110)-Oberfläche zeigt Abb. 72. Hier adsorbiert das Xenon in den Gräben zwischen den Palladiumreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung $[120]$. Die Xenonatome haben dabei einen Abstand zueinander von 449 pm. Bedingt durch den Abstand zwischen den Palladiumreihen von 389 pm liegen die benachbarten Xenonatome um einen halben relativen Abstand zueinander versetzt vor, und es resultiert eine hexagonale Anordnung. Im schematisch dargestellten LEED-Bild ist jeweils ein scharfer Reflex innerhalb der (1x1)-Elementarzelle zu erkennen (schwarze Rechtecke in Abb. 72 a). Die Kreise stellen schwache Reflexe dar, die durch Mehrfachbeugung entstehen.

Unter der Annahme, dass die Xenonatome in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung einen ähnlichen Xenon-Xenon-Abstand wie auf der Pd(110)-Oberfläche einnehmen und die Xenonatome in jeder (1x2)-rekonstruierten Reihe der Au(110)-Oberfläche adsorbieren, erhält man das in Abb. 73 a) gezeigte Modell.

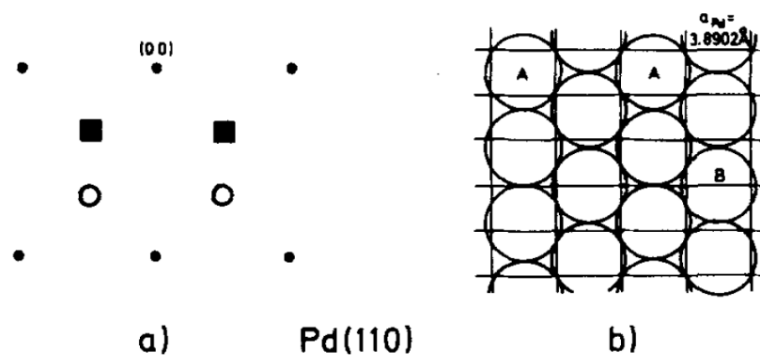


Abb. 72 a) Schematisches LEED-Bild der mit 1 ML Xenon bedeckten Pd(110)-Oberfläche, b) Struktur der Xenon-Monolage auf der Pd(110)-Oberfläche [120].

Bedingt durch andere Gitterparameter ist der Xenon-Xenon Abstand etwas kleiner und beträgt 432 pm, was 1,5 mal dem Substratabstand in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung entspricht. Der daraus resultierende Radius des einzelnen Xenon-Atoms beläuft sich somit auf 216 pm. Dieser Radius entspricht dem in der Literatur zu findenden van-der-Waals Radius von ebenfalls 216 pm [121, 122]. Die verglichen mit anderen Oberflächen recht kurzen Xenon-Xenon Abstände in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung sprechen für eine starke Xenon-Xenon-Bindung. Repulsive Effekte, die zu einer Verlängerung des Xenon-Xenon Abstandes führen, treten somit nicht in Erscheinung. Die von diesem Modell generierte LEED-Simulation ist in Abb. 73 b) gezeigt, wobei die Reflexe des Xenons rot gekennzeichnet sind. Effekte durch Mehrfachbeugung wurden in der idealisierten Simulation nicht berücksichtigt. Das daruntergelegte gemessene LEED-Bild (vergl. Abb. 71 b) zeigt die Übereinstimmung. Das Xenon adsorbiert also wie in Abb. 73 a) zu sehen in 4-fach-Mulden- und Brückenplätzen. Es ist davon auszugehen, dass zuerst die 4-fach-Muldenplätze populierte werden und später die Brückenplätze. Die (1×2) -rekonstruierten Reihen stellen somit ein gutes Templat zur Xenon-Adsorption dar.

Ein analoges Verhalten zeigte sich auch in den PAX-Messungen (vergl. Abb. 57), wo zwei Zustände unterhalb der ersten Monolage vorliegen, der zweite bei höherer Energie, der aber erst mit steigenden Bedeckungen besetzt wird.

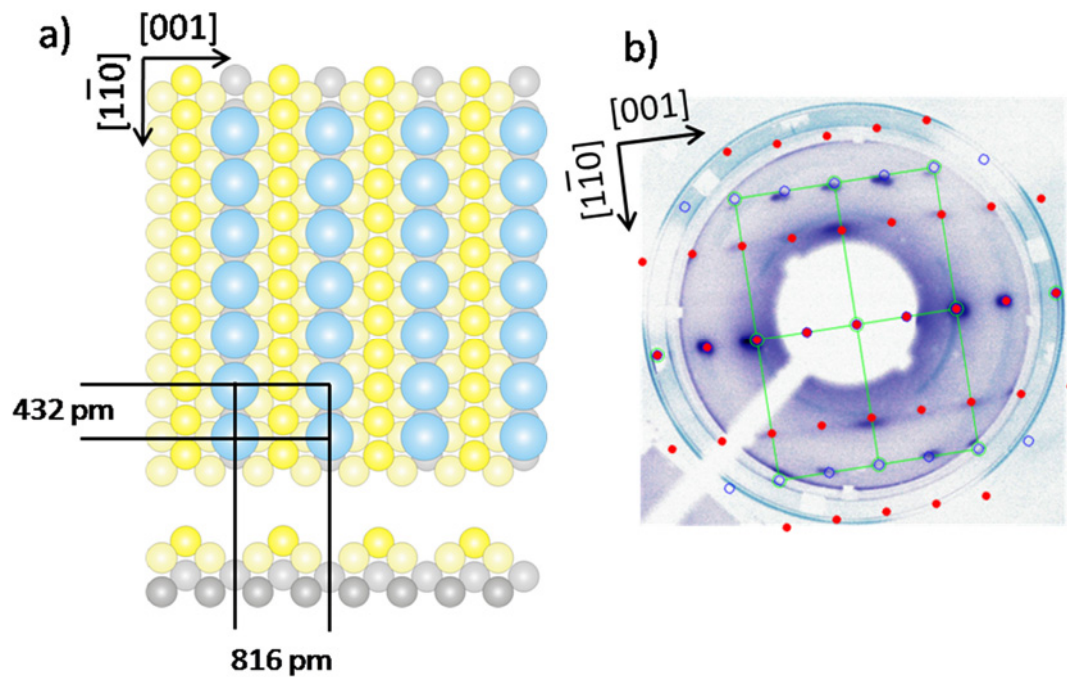


Abb. 73 a) Maßstäbliches Strukturmodell der Xenon-Monolage auf der Au(110)-Oberfläche, Xenonatome in blau, b) LEED-Bild der Au(110)-Oberfläche nach einer Dosis von 8L Xenon, aufgenommen mit einer Elektronenstrahlenergie von 55 eV und einer Proben temperatur von $T < 60$ K, überlagert mit dem simulierten Beugungsmuster mit den durch Xenon erzeugten Reflexen in rot.

Wird das vorhergegangene LEED-Experiment mit verschiedenen Bedeckungen von Phthalocyanin auf der Au(110)-Oberfläche wiederholt, erhält man die Beugungsmuster der Abb. 74. Das sind Beugungsmuster, die nach einer Aufdampfzeit von 1 bis 4 Minuten Phthalocyanin bei 300 K Proben temperatur entstehen. Diese Aufdampfzeiten entsprechen Bedeckungen von 0,25 ML, 0,5 ML, 0,75 ML und 1 ML H_2Pc . In Abb. 74 a) sind die Reflexe des Xenons (schwarzer Pfeil) gut zu erkennen, da bei einer geringen Phthalocyanin-Bedeckung noch genügend große Bereiche der Au(110)-Oberfläche frei bleiben, auf denen das Xenon geordnet adsorbieren kann.

Wird die Bedeckung auf 0,5 ML erhöht (Abb. 74 b) werden die Reflexe schwächer, sind aber noch zu erkennen (schwarzer Pfeil). Bei 0,75 ML und 1 ML sind keine Reflexe des Xenons mehr zu beobachten. Lediglich Reflexe des Substrates sind zu erkennen. Schon nach 0,75 ML ist die Au(110)-Oberfläche soweit mit Phthalocyanin Molekülen bedeckt, dass das Xenon keine (langreichweitigen) Strukturen mehr bilden kann, die zu einem erkennbaren Beugungsmuster führen.

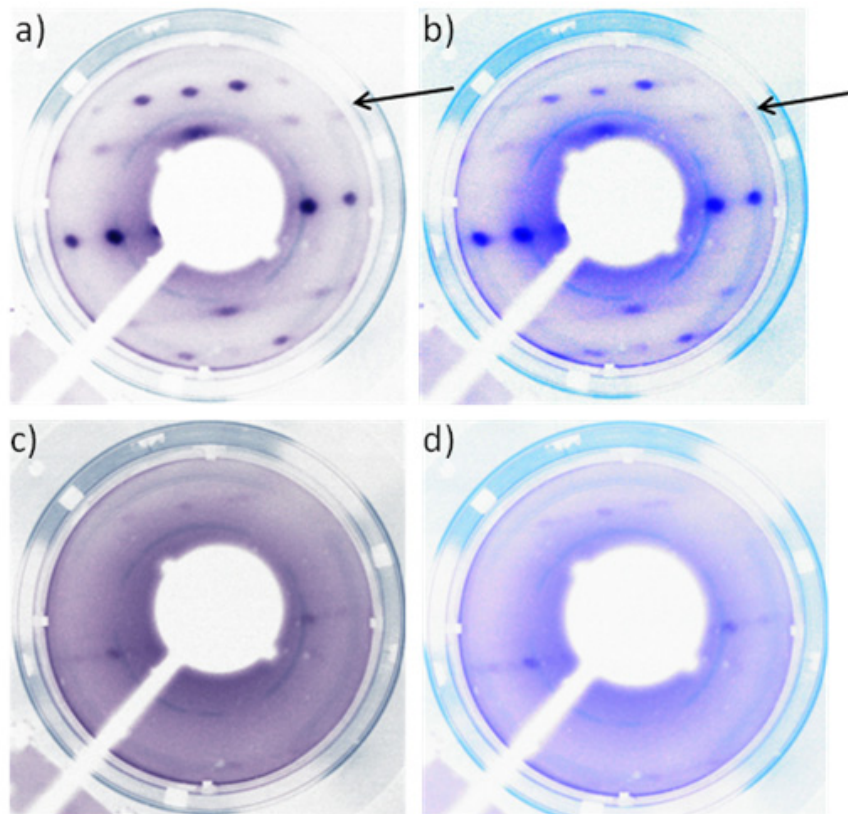


Abb. 74 LEED-Bilder der mit Phthalocyanin bedeckten Au(110)-Oberfläche nach einer Dosis von 8 L Xenon, a) 0,25 ML Phthalocyanin, b) 0,5 ML Phthalocyanin, c) 0,75 ML Phthalocyanin und d) 1 ML Phthalocyanin, alle aufgenommen mit einer Elektronenstrahlenergie von 55 eV und einer Probentemperatur von $T < 60$ K.

Spätestens nach 4 Minuten Aufdampfzeit ist die Oberfläche also vollständig mit Phthalocyanin Molekülen bedampft, die Monolage ist geschlossen. Die LEED-Strukturen der molekularen Monolage, wie weiter oben gezeigt (siehe Kap. 4.3), sind wegen des diffusen Hintergrundes nicht erkennbar. Der diffuse Hintergrund lässt sich dadurch erklären, dass das Xenon nur weitestgehend ungeordnet und schwach auf den Molekülen koadsorbiert. Eine deutlich schwächere Bindung als zum Metall ist auch in den vorherigen PAX-Messungen zu erkennen.

4.4 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au(110) mittels STM

In den vorherigen Kapiteln wurde das Adsorptionsverhalten der Phthalocyanin-Moleküle auf der Au(110)-Oberfläche mit spektroskopischen Methoden untersucht, die über große Oberflächenbereiche mitteln. Hier zeigte sich ein komplexes Verhalten einhergehend mit verschiedenen Strukturen und einer Rekonstruktionsänderung des Substrates. Um die Prozesse und Zwischenschritte zu untersuchen, bieten sich die lokalen Abbildungseigenschaften der Rastertunnelmikroskopie an. Von besonderem Interesse ist das Verhalten bei geringen Bedeckungen ($< 1 \text{ ML}$), da die vorherigen Methoden hier nicht sensitiv genug sind. Dies bietet die Möglichkeit, die einzelnen Prozesse, die an der Oberfläche ablaufen, näher zu verstehen.

Durch die bildgebenden Eigenschaften der Rastertunnelmikroskopie lassen sich gerade lokale geometrische Anordnungen erkennen. Auch wenn keine atomare Auflösung erreicht wird, lässt sich durch die Eigenschaften der Oberfläche immer leicht die Richtung der dichtest gepackten Reihen erkennen. Deshalb beziehen sich sämtliche im Folgenden erwähnten Rotationen der Moleküle auf die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Dabei können Winkel sowohl im als auch entgegen dem Uhrzeigersinn auftreten. Aus Gründen der Symmetrie wird zwischen diesen aber nicht unterschieden. Weiterhin können bedingt durch die 4-zählige Symmetrie der Phthalocyanin-Moleküle nur Winkel zwischen 0° und 45° auftreten. Ein Molekül dessen eine Seite in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung orientiert ist hat dabei einen Winkel von 0° (Abb. 75 a) und ein Molekül, von dem zwei gegenüberliegende Isoindolgruppen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung zeigen, hat damit einen Winkel von 45° (Abb. 75 b).

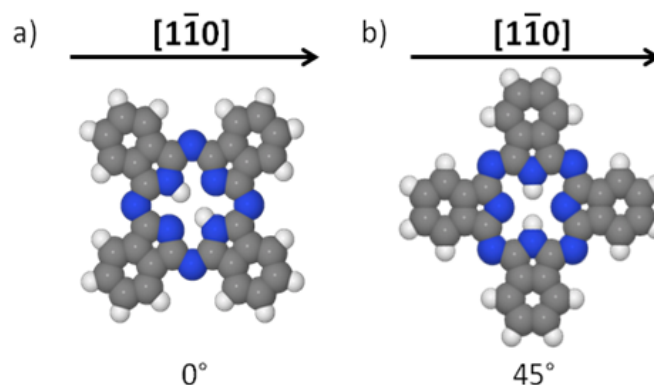


Abb. 75 Mögliche Orientierungen der Moleküle in Bezug auf die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung des Substrats.

4.4.1 Adsorption bei 150 K Probertemperatur

Die Au(110)-Oberfläche wird, wie weiter oben beschrieben (vergl. Kap. 3.6), gereinigt. Im Anschluss wird der Kristall auf 150 K gekühlt und H₂Pc Moleküle für 30 Sekunden bei 700 K Verdampfertemperatur aufgedampft. Dieses führt gemäß UPS und PAX zu einer formalen Bedeckung von $\frac{1}{8}$ ML. Man kann allerdings schon bei diesen geringen Proben-Temperaturen davon ausgehen, dass die Moleküle hinreichend mobil sind, um zu interagieren und sich auf der Oberfläche zu bevorzugten Bindungspositionen zu bewegen. Ähnliche Messungen verschiedener Phthalocyanin Moleküle auf Ag(100) zeigen eine solche ausreichende Mobilität für das Metall-freie Phthalocyanin ab einer Probertemperatur von etwa 50 K [123]. Während der Messungen wurde das Rastertunnelmikroskop mit flüssigem Stickstoff auf 90 K gekühlt, um stabilere Bedingungen zu erhalten und um die Bewegung der Moleküle sowie thermische Drift des Mikroskops zu minimieren. Scanner und Probe befinden sich dabei also immer auf derselben Temperatur.

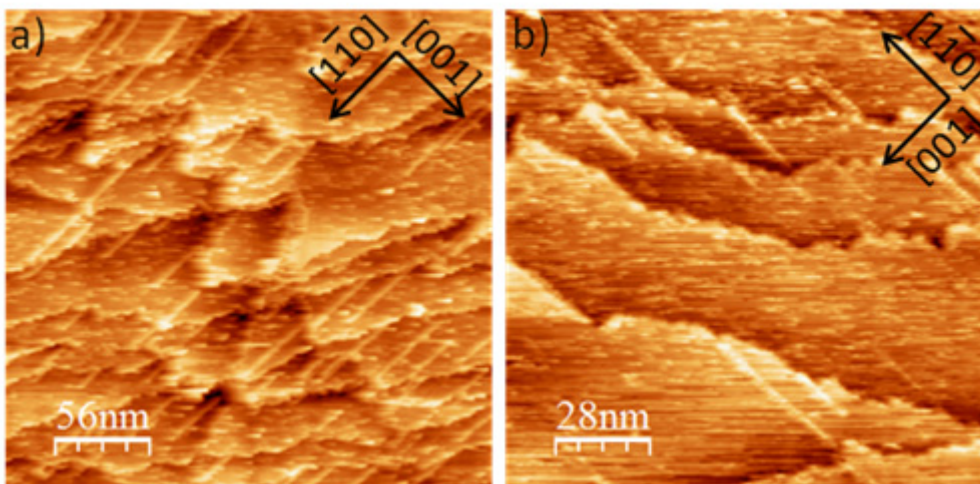


Abb. 76 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{8}$ ML Phthalocyanin bei 150 K Probertemperatur mit hellen Streifen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung und dekorierten Stufenkanten, a) $U_{\text{Bia}} = -1,41 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 23,9 \text{ pA}$, b) $U_{\text{Bias}} = -1,41 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 36,1 \text{ pA}$, Scanner- und Probertemperatur: 90 K.

In Abb. 76 erkennt man deutlich hellere Streifen, die alle von Stufenkanten aus in die gleiche Richtung zeigen. Die parallel dazu verlaufenden scharfen bzw. senkrecht dazu verlaufenden diffusen Stufenkanten zeigen, dass die Streifen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung wachsen. Ebenso sind die Stufenkanten mit Molekülen dekoriert.

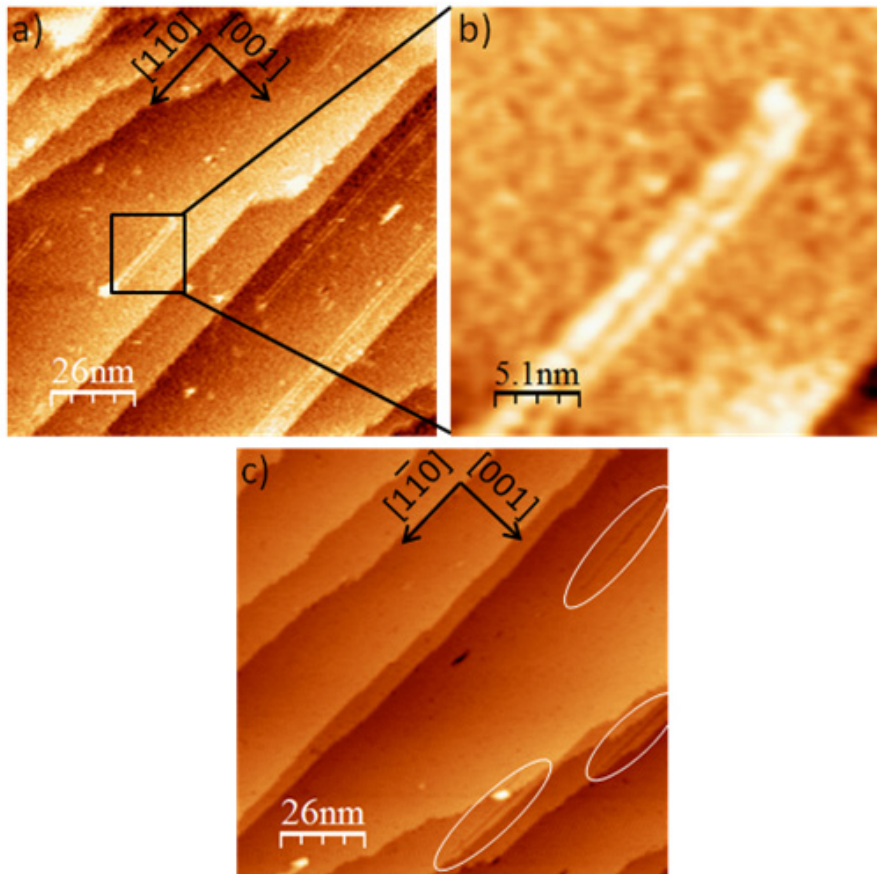


Abb. 77 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{8}$ ML Phthalocyanin bei 150 K Probertemperatur, a) helle Doppelreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung ($U_{\text{Bias}} = -2,31 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 38,0 \text{ pA}$), b) Vergrößerung einer einzelnen Doppelreihe, c) weiße Ellipsen zeigen Defekte unterhalb der Doppelreihen ($U_{\text{Bias}} = -407 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 96,3 \text{ pA}$), Scanner- und Probertemperatur: 90 K.

Auf Terrassen verlaufen die Streifen parallel zu den Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung und bilden langgestreckte Doppelreihen (Abb. 77 a). Die Vergrößerung (Abb. 77 b) zeigt, dass es sich dabei tatsächlich um Doppelreihen handelt. Allerdings erkennt man diese Strukturen nur bei negativen Bias-Spannungen (die Bias-Spannung bezieht sich dabei immer auf das an die Probe angelegte Potenzial). Bei höheren Spannungen erscheinen die Terrassen flach (Abb. 77 c). Zu erkennen sind auch einzelne und unter anderem langgestreckte Defekte in Form von fehlenden Reihen, die mit den Molekülreihen korreliert scheinen. Diese Defekte sind in der STM-Abbildung als dunkle Streifen zu sehen (weiße Ellipsen in Abb. 77 c). Schaut man sich diese dunkeln Streifen bei verschiedenen Bias-Spannungen näher an, führt das zur Abb. 78.

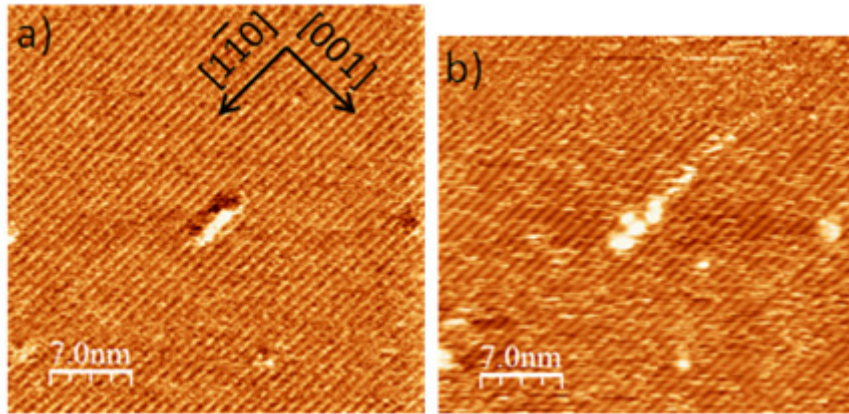


Abb. 78 STM-Bilder eines Defektes auf einer Terrasse, a) bei leicht negativem Bias ($U_{\text{Bias}} = -0,74 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 178 \text{ pA}$), b) bei deutlich negativem Bias ($U_{\text{Bias}} = -2,91 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 175 \text{ pA}$).

In Abb. 78 a) erkennt man bei leicht negativem Bias einen Defekt bzw. eine fehlende und daneben eine zusätzliche Reihe. Bei geänderter Bias-Spannung (Abb. 78 b) ist deutlich eine doppelte Erhebung zu sehen.

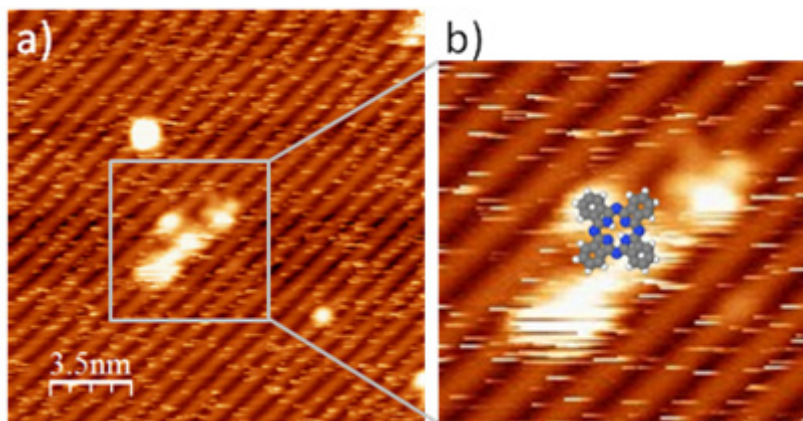


Abb. 79 STM-Bilder a) $U_{\text{Bias}} = -2,68 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 37,0 \text{ pA}$, b) Vergrößerung von a) mit möglicher Molekül-Position.

Eine verringerte Scangröße zeigt Abb. 79 a). In der Vergrößerung (Abb. 79 b) ist zusätzlich das Kalottenmodell eines einzelnen Phthalocyanin-Moleküls darüber gelegt. Damit wäre eine Erklärungsmöglichkeit für die Anordnung gefunden. Zwei Isoindolgruppen zeigen in die Vertiefung und zwei, die über den Gold-Atom-Reihen liegen, werden deutlich heller abgebildet. Das Molekül zeigt damit eine Verdrehung von 45° bezogen auf die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (siehe Abb. 75 auf Seite 90). Die daneben ebenfalls hell erscheinenden Stellen sind auch schon in Abb. 78 a) als solche zu erkennen. Dabei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um zusätzliche

Goldatome. Geht man von der Terrassenfläche wieder weg und betrachtet die dekorierten Stufenkanten, führt dies zur Abb. 80.

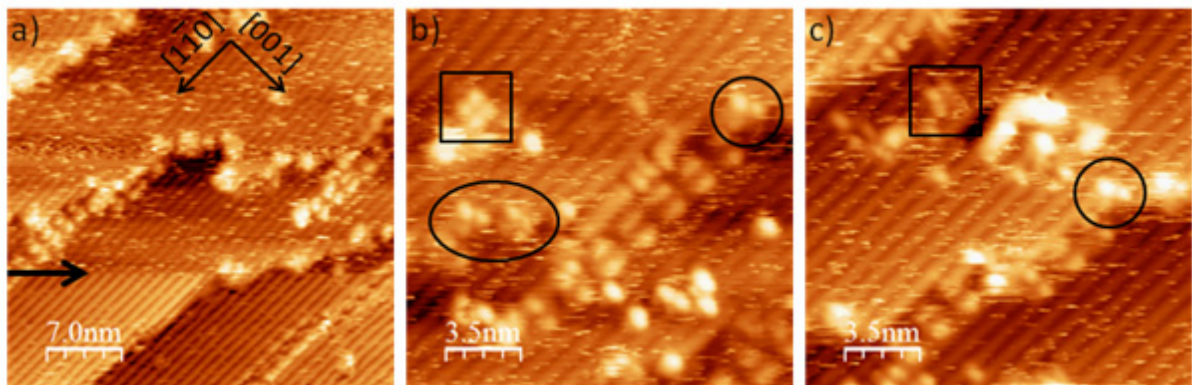


Abb. 80 STM-Bilder der dekorierten Stufenkanten, a) Übersichtsdarstellung mit Änderung der Bias-Spannung (Pfeil) ($U_{\text{Bias}} = -2,65\text{V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 31,4\text{ pA}$), b) Detailaufnahme mit einzelnen Molekülen ($U_{\text{Bias}} = -2,65\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 40,2\text{ pA}$), c) Detailaufnahme mit einzelnen Molekülen ($U_{\text{Bias}} = -2,65\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 37,9\text{ pA}$), Scanner- und Probertemperatur: 90 K.

Die Abb. 80 a) zeigt deutlich die stark dekorierten Stufenkanten und weiterhin einige an den Stufenkanten beginnende Doppelreihen. Der schwarze Pfeil in Abb. 80 a) zeigt die deutlich geänderten Abbildungseigenschaften bei spontaner Änderung der Bias-Spannung. Nähere Details liefert Abb. 80 b). Neben einer Doppelreihe an der Stufenkante erkennt man ein einzelnes Molekül auf der Terrasse (schwarzes Rechteck). Dieses zeigt eine Rotation von 0° bezogen auf die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Das Substrat darunter zeigt die für die Au(110)-Oberfläche typische (1×2) -Rekonstruktion. Zusätzlich sind an den Stufenkanten (schwarzer Kreis, schwarze Ellipse) einzelne Moleküle zu erkennen. Es werden aber nur einzelne Isoindolgruppen deutlich abgebildet. Teile erscheinen dunkler, was an einer möglichen Verkippung der Moleküle an den Stufenkanten liegt. Ähnliches ist in Abb. 80 c) zu sehen. Zusätzlich zeigt das schwarze Rechteck ein Molekül, welches etwa 15° verdreht zu den Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung abgebildet wird. Der Bereich darunter ist ebenfalls (1×2) -rekonstruiert. Weiterhin sind an den Stufenkanten Doppelreihen zu erkennen, die in der folgenden Abbildung näher betrachtet werden.

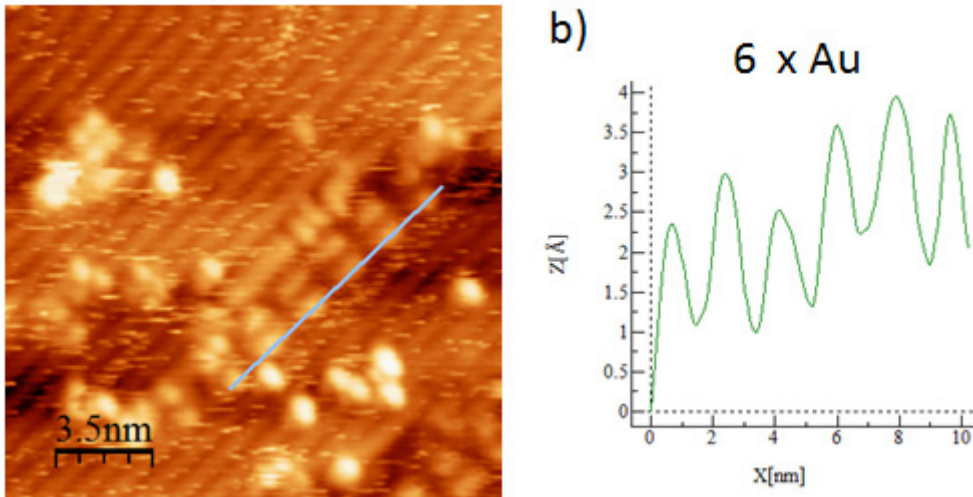


Abb. 81 STM-Bilder mit vergrößerter Ansicht und Fokus auf den Doppelreihen entlang von Stufenkanten, a) Doppelreihe mit 6-fachem Goldabstand zwischen den Molekülen ($U_{\text{Bias}} = -2,65 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 40,2 \text{ pA}$), b) Höhenprofil entlang blauer Linie in a), Scanner- und Proben temperatur: 90 K.

Die Abb. 81 zeigt nochmals vergrößert, die in Abb. 80 wiedergegebenen Ansichten. Vermisst man die Abstände zwischen den Erhebungen bzw. den Molekülen entlang der Doppelreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung, ergibt sich im Mittel ein Abstand von 6 Gold-Atom-Abständen (Abb. 81 b)

Diese Beobachtungen lassen sich bei längeren Doppelreihen, wie sie auf größeren Terrassen entstanden sind, fortsetzen.

Deutlich größerer Terrassen zeigen ein identisches Verhalten (Abb. 82). Von Stufenkanten ausgehend, weisen die Reihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um die obere oder untere Terrasse handelt. Es kann sich also nicht um einen rein statistischen Prozess handeln, da eindeutig eine Interaktion der Moleküle das Wachstum in Reihen beeinflusst. Abb. 82 b) liefert in diesem Zusammenhang ein weiteres Indiz. Das Reihenwachstum geht auch bei einem geringen Versatz zwischen den Doppelreihen weiter (schwarzer Pfeil).

Analog zu den vorherigen Abbildungen liefert die Vermessung der Abstände innerhalb der Reihen weiterführende Informationen.

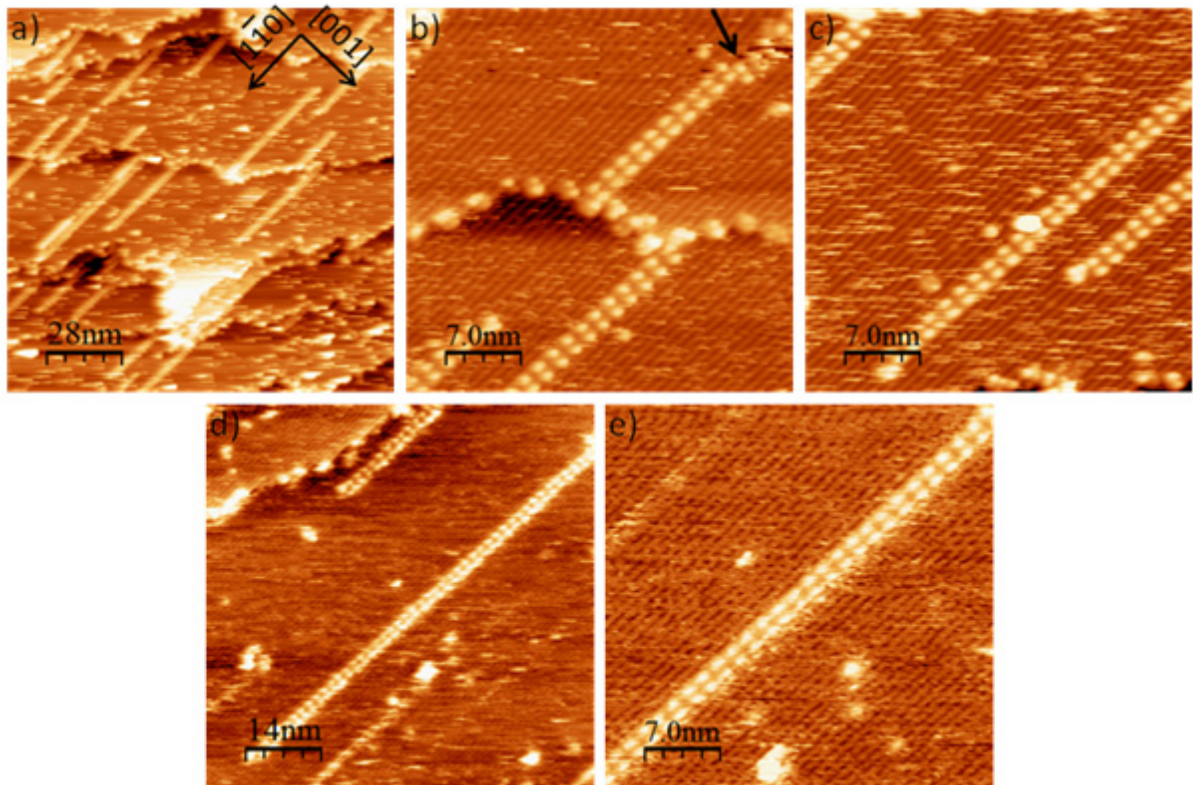


Abb. 82 STM-Bild mit Doppelreihen, a) Mehrere Terrassen mit Doppelreihen im Überblick ($U_{\text{Bias}} = -2,65\text{V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 20,1\text{ pA}$), b) Vergrößerte Darstellung von Doppelreihen oberhalb und unterhalb einer Terrasse mit Versatz in einer Reihe (Pfeil) ($U_{\text{Bias}} = -2,65\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 24,7\text{ pA}$, c-e) Typische Doppelreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (c) $U_{\text{Bias}} = -2,65\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 34,0\text{ pA}$; d) $U_{\text{Bias}} = -0,73\text{V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 37,1\text{ pA}$; e) $U_{\text{Bias}} = -0,73\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 60,0\text{ pA}$).

Die Abstände, die dabei entlang der Reihen zwischen den Molekülen vorliegen, erkennt man in Abb. 83. Neben den deutlich dekorierten Stufenkanten liegen in Abb. 83 a) auf der oberen und auf der unteren Terrasse Doppelreihen vor, die von derselben Stufenkante ausgehen. Die Vermessung der Abstände entlang der Doppelreihen in Abb. 83 b) und c) liefert $15,8\text{ nm}$ und $15,7\text{ nm}$ bei 9 Abständen. Das entspricht 6 Au-Abständen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Wie bei den kürzeren Reihen der Abb. 81 liegen bei längeren Reihen genauso die Abstände vor, die auch die LEED-Messungen ergeben haben. Möglicherweise rücken die Moleküle durch die thermische Bewegung des Einzelnen ab einer bestimmten Anzahl in einer Reihe genau auf diesen Abstand zusammen, oder elektronische Effekte, vielleicht auch Interaktion der π -Systeme, spielen eine Rolle. Vor allem sind diese Reihen über weite Strecken geschlossen und ohne Lücken, eine Aufweitung dieser Abstände durch Diffusion ist also nicht möglich.

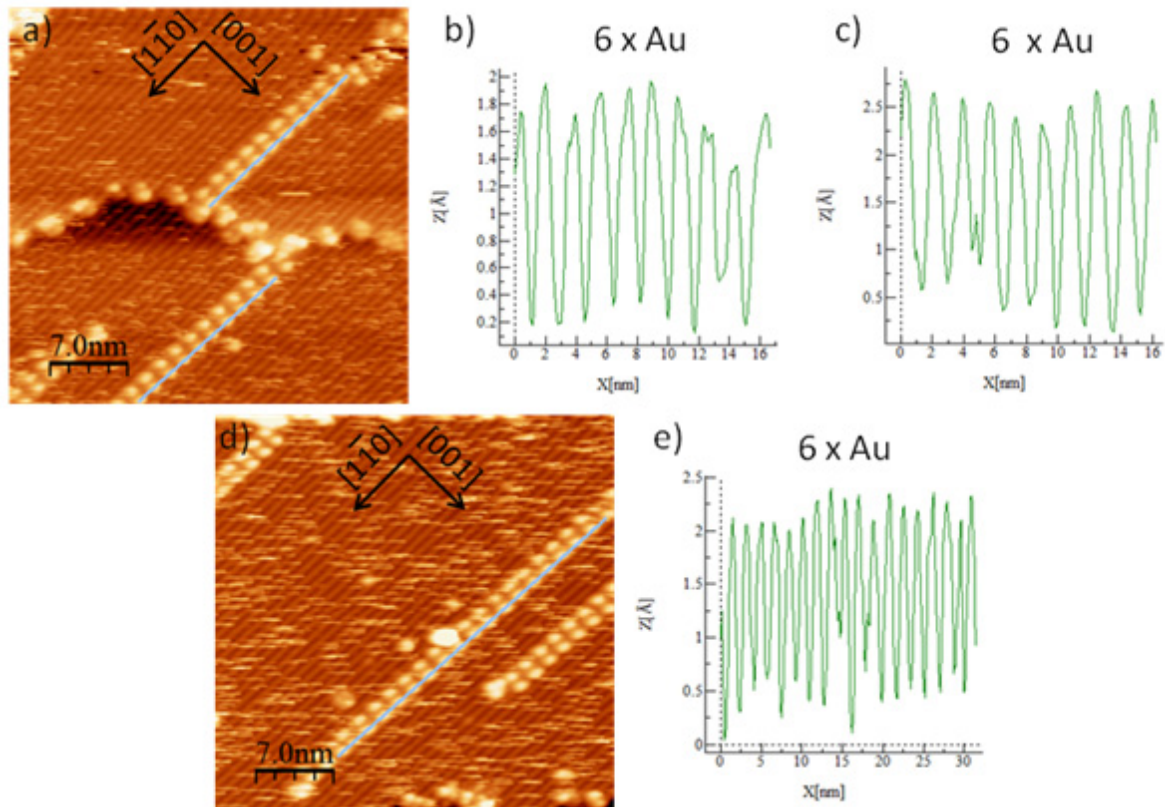


Abb. 83 STM-Bilder mit Doppelreihen, a) Reihen oberhalb und unterhalb einer Terrasse mit jeweils 6-fachem Goldabstand zwischen den Molekülen ($U_{\text{Bias}} = -2,65 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 24,7 \text{ pA}$), b) Höhenprofil zu a) auf der oberen Terrasse, c) Höhenprofil zu a) auf der unteren Terrasse, d) lange Reihe mit 17 Abständen und 6-fachem Goldabstand zwischen den Molekülen ($U_{\text{Bias}} = -0,73 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 60,0 \text{ pA}$), e) Höhenprofil zu d).

Die Abb. 83 d) und e) bestätigen dieses. Auch bei sehr langen Reihen (29,4 nm bei 17 Abständen) rücken die Moleküle genau auf 6 Au-Abstände zusammen. Es liegt also nahe, dass dies das Strukturmotiv ist, welches bei einer geschlossenen Monolage zur im LEED beobachteten 6x3-Struktur führt.

Obwohl sich die Doppelreihen bei den vorangegangenen STM-Abbildungen gut vermessen lassen, erkennt man bei den gewählten Scanparametern nur undefinierte Strukturen an den Stufenkanten selbst. Aber durch Änderung der Scanparameter lassen sich diese als an den Stufenkanten adsorbierte Moleküle auflösen. Die Abb. 84 zeigt dieses in verschiedenen Vergrößerungsstufen.

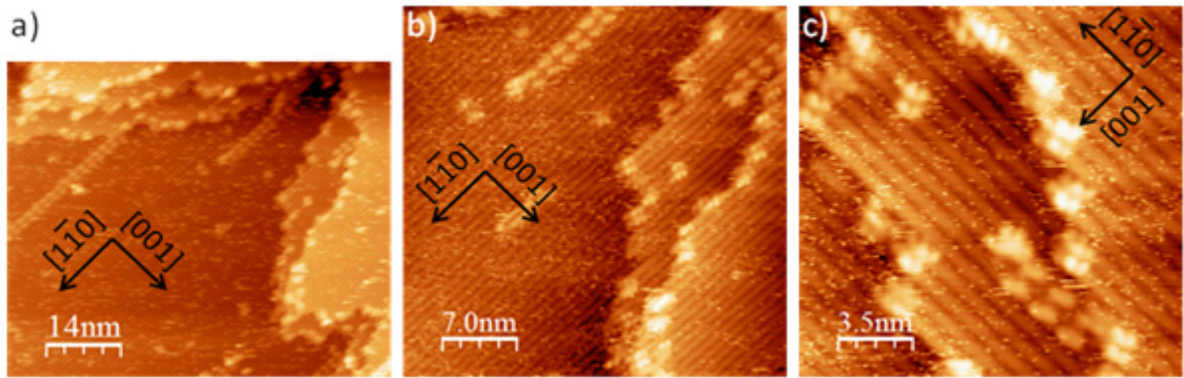


Abb. 84 STM-Bilder mit durch Moleküle dekorierte Stufenkanten, a) Übersichtsdarstellung ($U_{\text{Bias}} = -0,73 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 60,0 \text{ pA}$), b) Vergrößerte Abbildung ($U_{\text{Bias}} = -0,73 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 63,6 \text{ pA}$), c) Detailaufnahme mit der Anordnung der Moleküle an den Stufenkanten ($U_{\text{Bias}} = -0,73 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 43,5 \text{ pA}$).

Interessanterweise zeigen die Moleküle hier eine andere Struktur als jene, die die Doppelreihen bilden. Eine weitere Vergrößerung zur Abb. 84 c) zeigt die zusätzlich zu erkennenden Details (Abb. 85 a).

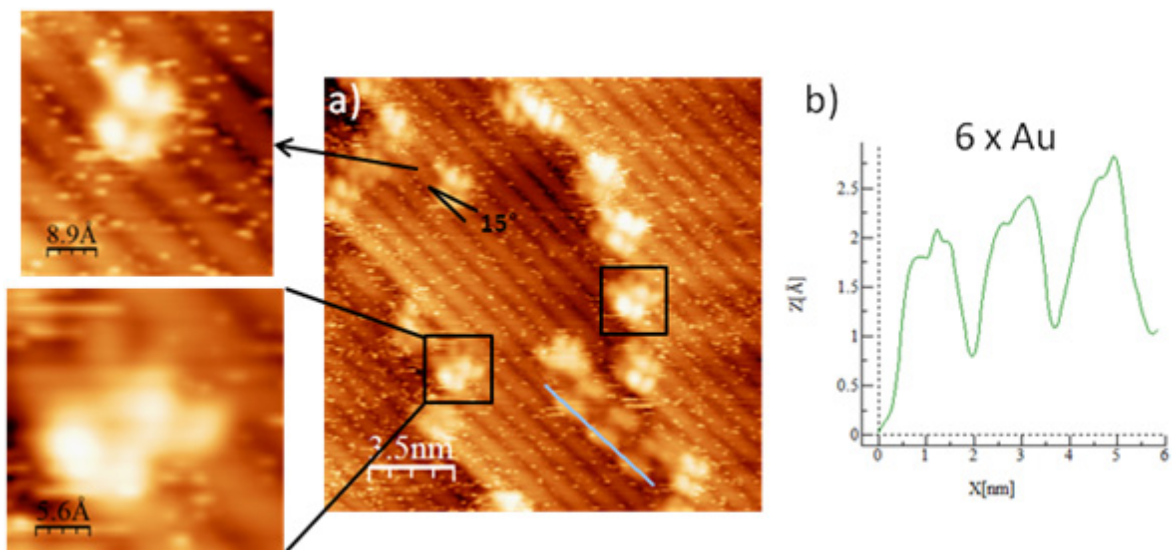


Abb. 85 a) STM-Detailaufnahme zur Abb. 84 c) mit einzelnen Phthalocyanin Molekülen, welche an Stufenkanten verzerrt abgebildet werden oder auf Terrassen um 15° verdreht sind ($U_{\text{Bias}} = -0,73 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 43,5 \text{ pA}$), b) Das Höhenprofil zu a) zeigt 6-fachen Goldabstand zwischen den Molekülen.

Zu erkennen sind an den Stufenkanten nur teilweise abgebildete Moleküle, was auf deren mögliche Verkippung hindeutet. Die Moleküle, die mit der zu erwarteten 4-fach Symmetrie zu erkennen sind, sind dabei um etwa 15° gegen die Goldreihen verdreht. Die Au(110)-Oberfläche zeigt die typische (1x2)-Rekonstruktion. Weiterhin sind

Moleküle abgebildet, die stark verzerrt wirken (schwarze Rechtecke). Die im unteren Bildteil zu sehende Reihe zeigt ein ähnlich verzerrtes Verhalten. Die Abstände liegen aber wieder im Bereich von 6 Au-Abständen. Untersuchungen zu Fe-, Co- und Cu-Phthalocyanin Molekülen auf einer Cu(111)-Oberfläche zeigen, dass je nach Bindungsposition und Scanparametern die Moleküle mit verschiedenen Symmetrien abgebildet werden [124]. Hier zeigt sich, besonders bei negativen Bias-Spannungen, dass längliche Formen entstehen, wenn zwei Isoindolgruppen signifikant heller abgebildet werden. Die verzerrte Abbildung der Molekülreihen und der einzelnen Moleküle könnte aber auch durch einen darunter befindlichen Defekt in der Oberfläche begründet liegen oder darin, dass hier das STM nur die Elektronendichte detektiert, die sich exakt über den Goldreihen befindet, und diese Stellen damit im STM-Bild deutlich heller erscheinen. Eine leichte Verdrehung zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung mag zusätzlich eine Auswirkung haben.

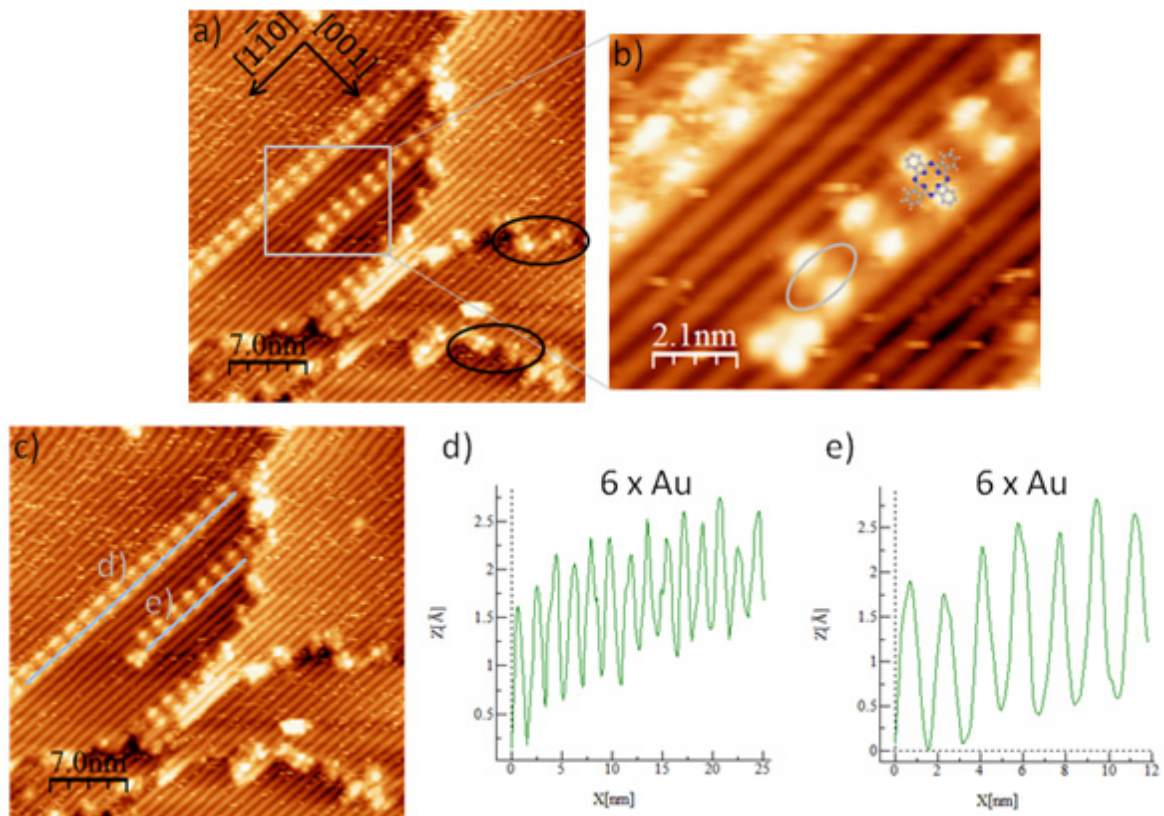


Abb. 86 a) STM-Abbildung zweier Doppelreihen bei $U_{\text{Bias}} = -2,50 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 45,3 \text{ pA}$, b) Vergrößerung von a) mit überlagertem Molekülmodell, c) Vermessung der Molekülabstände von a) mit Höhenprofil d) und e), der Abstand zwischen den Molekülen beträgt jeweils 6-fachen Goldabstand.

Bei einer Bias-Spannung von -2,50 Volt sind die Reihen wieder als Doppelreihen zu erkennen (Abb. 86 a). Die an den Stufenkanten erkennbaren Moleküle werden wieder nur teilweise abgebildet. Isoindolgruppen, die nicht direkt über einer Goldreihe liegen, werden dunkler oder fast gar nicht abgebildet (schwarze Ellipsen). Eine Ausschnittvergrößerung der Abb. 86 a) zeigt in b) die beiden benachbarten Doppelreihen. Die Obere wird erheblich diffuser abgebildet als die Untere. In der Unteren erkennt man zwischen jeweils zwei helleren Punkten einen Untergrund, der heller als der restliche Untergrund, aber dunkler als die beiden helleren Punkte erscheint (grauer Ellipse). Dies lässt auf die angedeutete Molekül-Position schließen. Es werden also nur die Isoindolgruppen abgebildet, die genau auf den Goldreihen liegen (Rotation um 45°). Entsprechend verhält sich auch das schräg am unteren Ende der Reihe sitzende einzelne Molekül. Dies ist so versetzt, dass alle vier Isoindolgruppen auf einer Goldreihe liegen und entsprechend hell abgebildet werden.

Obwohl die obere und die untere Reihe unterschiedliche Abbildungseigenschaften haben, betragen die Abstände zwischen den Molekülen in beiden Fällen das Sechsfache des Goldabstands in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (Abb. 86 d) und e)). Die Erklärung für unterschiedliche Abbildungseigenschaften liefert die Abb. 87. Bei geringerer Bias-Spannung ist hier das Gold-Substrat zu erkennen.

Bei stark negativer Spannung wird ebenfalls nur das Substrat abgebildet (Abb. 87 b). Die Vergrößerung (Abb. 87 c) liefert weitere Informationen. Die obere Reihe der Abb. 86 b) liegt über einer (1×3) -Rekonstruktion. Dazu hat sich eine Goldreihe um eine Gitterposition in $[0 0 1]$ -Richtung verschoben und bildet quasi einen unrekonstruierten Bereich mit einfachem Abstand (408 pm) der Goldreihen zueinander in $[0 0 1]$ -Richtung (schwarzer Pfeil in Abb. 87 c). Das Höhenprofil (Abb. 87 d) zeigt, dass der Intensitätsanstieg im mittleren Bereich nochmals in zwei weitere Peaks unterteilt ist (schwarze Pfeile in Abb. 87 d). Da die Probe gekühlt war, war eine Diffusion dieser Au-Atome zu einer Stufenkante und damit eine erneute Entstehung einer typischen und energetisch günstigeren (1×2) -Rekonstruktion nicht möglich. Dies ist aber bei höheren Temperaturen zu erwarten.

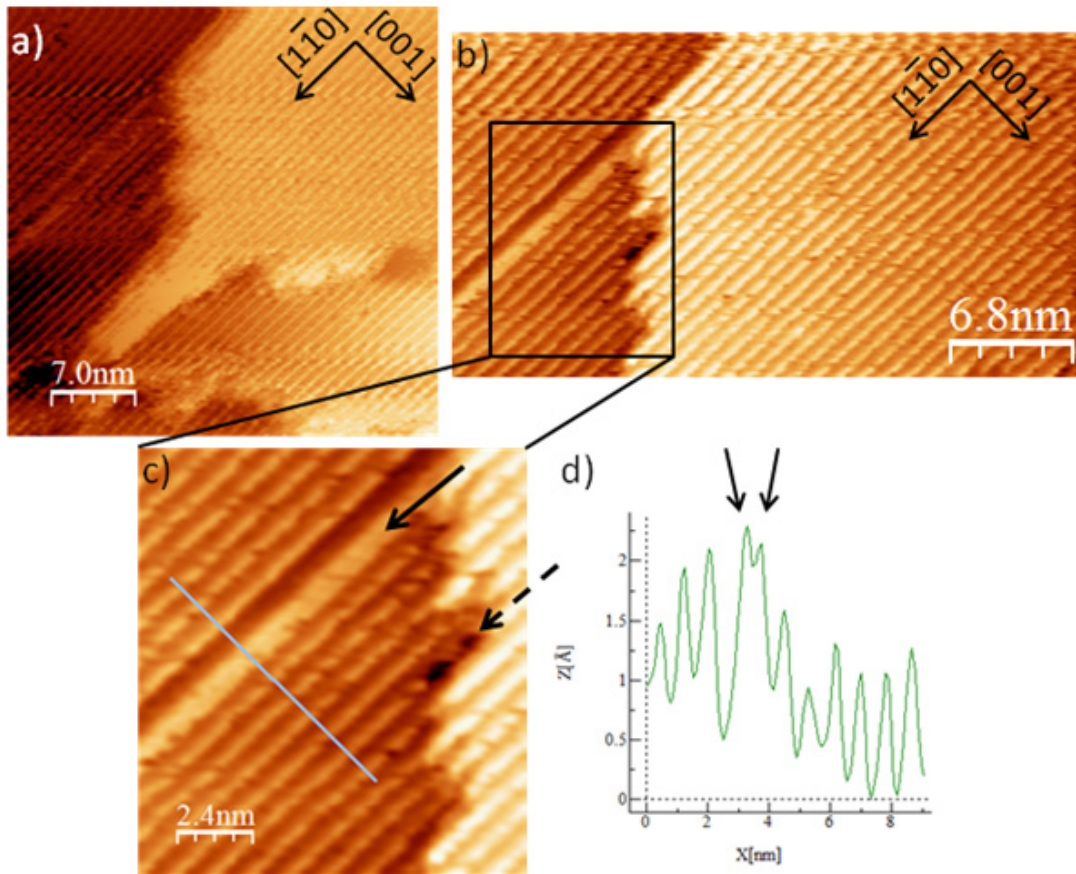


Abb. 87 a) STM-Abbildung des Au(110)-Substrates bei $U_{\text{Bias}} = -498 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 50,0 \text{ pA}$, b) Abbildung des Substrates bei stark negativem Bias ($U_{\text{Bias}} = -5,25 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 47,7 \text{ pA}$), c) Vergrößerung des Substrates mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Goldreihen, d) Höhenprofil zu c) mit unterschiedlichen Abständen der Reihen in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung.

Ob der Bereich, auf dem die Moleküle sitzen, eine Tiefe von einem oder zwei Atomen hat, lässt sich nicht genau ergründen. Eine Tiefe von zwei Atomen ist aber wahrscheinlich, da der Bereich deutlich tiefer abgebildet wird, und das Vorhandensein durch (111)-Mikrofacetten begünstigt wird. Die abgebildete Tiefe ist aber immer ein zweifelhaftes Kriterium, da sie von der Spitzenform und der chemischen Umgebung abhängt. Die untere Reihe in Abb. 86 b) befindet sich auf einem (1x2)-rekonstruierten Bereich der Oberfläche. Zusätzlich erkennt man aber in Abb. 87 c), dass auch die zweite Reihe ihren Ursprung an einem Defekt bzw. an einer Stelle geänderter Rekonstruktion nimmt (gestrichelter Pfeil in Abb. 87 c). Entweder diese Defekte fördern das Wachstum der Reihen an diesen Stellen, oder durch die Moleküle werden solche Defekte erst erzeugt bzw. zumindest stabilisiert. Die Moleküle der oberen Reihe in Abb. 86 b) haben also durch die geänderte Rekonstruktion deutlich mehr Platz, sich

zu bewegen, was die diffuseren Abbildungseigenschaften erklärt. Die bessere Möglichkeit zur Diffusion kann auch erklären, dass die obere Reihe deutlich länger ist als die untere Reihe.

Aus all diesen Überlegungen lässt sich eine wahrscheinliche Beschaffenheit der Oberfläche an dieser Stelle entwerfen, welche die Abb. 88 zeigt. Die Moleküle liegen hier mit zwei Isoindolgruppen auf den Goldreihen und die zwei anderen liegen über dem Graben einer (1x3)-Rekonstruktion entsprechend einer 45°-Orientierung (siehe Abb. 75). Der damit kleinste mögliche Abstand ist der 6-fache Goldabstand in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung.

Diese Reihen aus Molekülen werden im STM als typische Doppelreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung abgebildet. Im Folgenden wird daher immer der Begriff Doppelreihe verwendet.

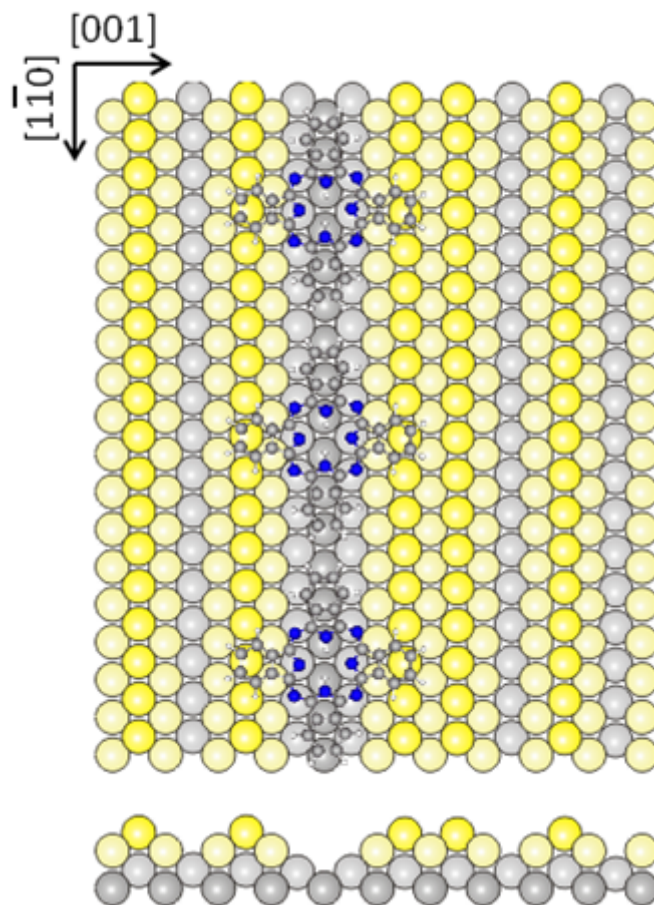


Abb. 88 Strukturmodell der partiell H₂Pc-bedeckten (1x3)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche.

4.4.2 Adsorption bei 300 K Probertemperatur

Wie im vorherigen Kapitel gesehen, bilden sich durch die Adsorption der Moleküle Reihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Hierbei ändert sich auch die Rekonstruktion des Gold-Substrates wie es aus den LEED-Daten in Kap 4.3 deutlich wurde. Da hierbei Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle spielen, und um an die vorher gezeigten LEED Messungen anzuknüpfen, ist es sinnvoll, die weiterführenden Präparationen bei einer Probertemperatur von 300 K während der Adsorption durchzuführen.

4.4.2.1 $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin

Die Au(110)-Oberfläche wurde wie zuvor präpariert. Der Kristall wurde danach auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Minute Phthalocyanin aufgedampft ($\frac{1}{4}$ ML). Die STM-Messungen erfolgten bei 90 K Scanner- und Probertemperatur um Drift und Diffusionsprozesse während der Messung zu minimieren.

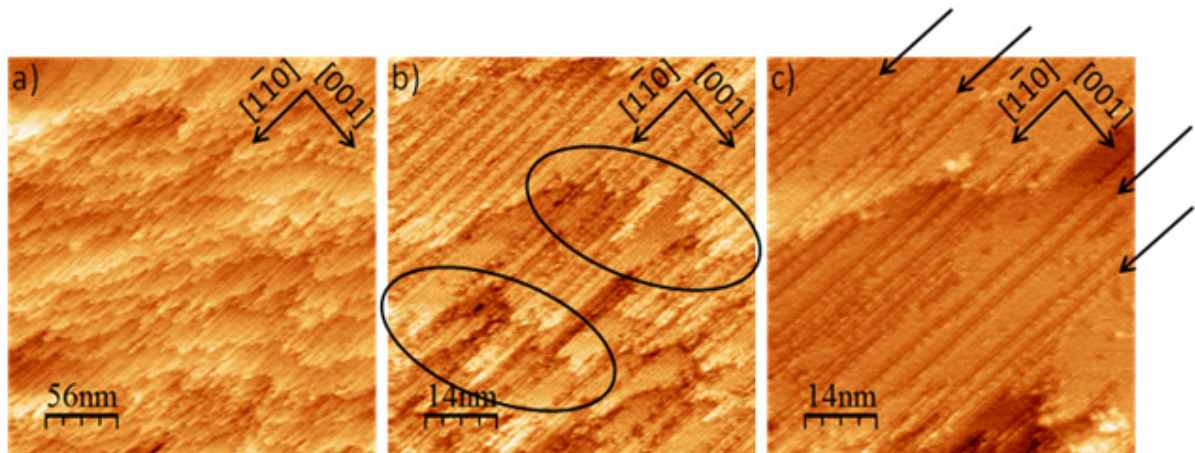


Abb. 89 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Probertemperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probertemperatur und positiver Bias-Spannung (a) $U_{\text{Bias}} = 0,56 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 21,3 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = 0,56 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 26,2 \text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = 59,5 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 12,9 \text{ pA}$).

Die mit positiver Bias-Spannung aufgenommenen STM Bilder zeigen eine deutlich zerfurchte Oberfläche (Abb. 89 a). Besonders die Stufenkanten in $[0 0 1]$ -Richtung zeigen eine sehr ungleichmäßige Beschaffenheit. In Abb. 89 b) sind diese Bereiche durch Ovale hervorgehoben. Das Verhalten erinnert sehr stark an die Pd(110)-Oberfläche unter Einfluss von Wasserstoff (vergl. Kap. 3.2.2). Hier wandern die bei der

Änderung der Oberflächenstruktur (Rekonstruktion) freierwerdenden Atome an die Stufenkanten und bilden dort zusätzlich Reihen. Von den Stufenkanten zeigen wiederum Reihen über die gesamten Terrassen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. So lässt sich die ungleichmäßige Beschaffenheit der Stufenkanten erklären. Weitere Informationen liefert die Vergrößerung von Ausschnitten aus Abb. 89 c) in Abb. 90.

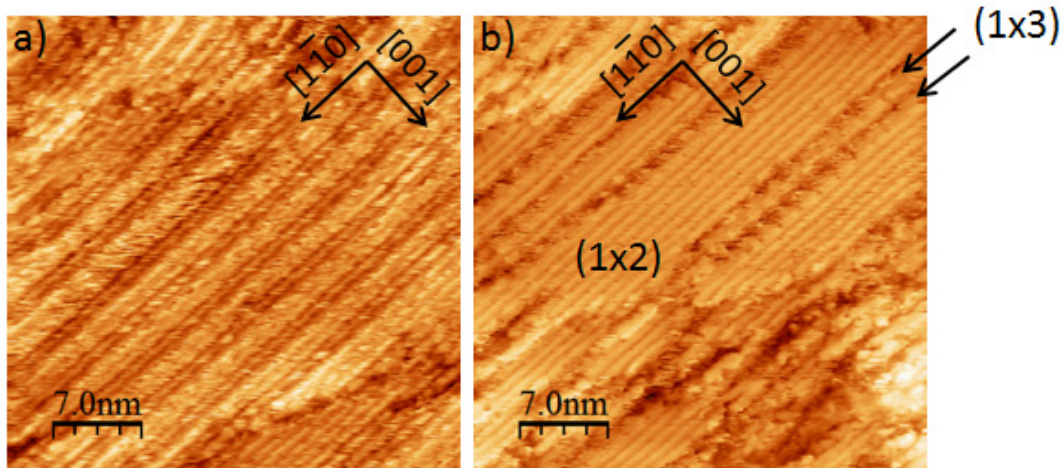


Abb. 90 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Probertemperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probertemperatur und positiver Bias-Spannung mit zu erkennenden Reihen auf der Oberfläche in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (a) $U_{\text{Bias}} = 0,56 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 18,7 \text{ pA}$;
b) $U_{\text{Bias}} = 1,86 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 42,4 \text{ pA}$).

Diese langen Strukturen haben größeren Abstand in $[0 0 1]$ -Richtung zueinander (Abb. 90 b) als die sonst auf der Terrasse zu erkennende (1×2) -Rekonstruktion. Die Rekonstruktion hat sich von einer (1×2) zu einer (1×3) geändert, wie es schon in den vorherigen Abschnitten deutlich wurde. Bedingt durch die Adsorptionstemperatur von 300 K und die dadurch verbundene höhere Mobilität an der Oberfläche ist der Materialtransport aber deutlich ausgeprägter. Zusätzlich fällt auf, dass die geänderten Reihen nicht statistisch verteilt sind, sondern eine Ordnung in $[0 0 1]$ -Richtung zu erkennen ist (Abb. 90 a). Zwei Reihen liegen selten direkt nebeneinander. Zumeist ist eine Goldreihe der (1×2) -Rekonstruktion dazwischen wie die Pfeile in Abb. 90 b) hervorheben und in Abb. 91 c) vermessen wird. Erhöhung der Bias-Spannung verbessert die Abbildungseigenschaften (Abb. 91). Ein Höhenprofil der Oberfläche ermöglicht es die Abstände zu erkennen (Abb. 91 c). Der größere Abstand entspricht eindeutig einer (1×3) -Rekonstruktion. Daraus lässt sich schließen, dass entweder durch die Moleküle oder durch die Änderung der Rekonstruktion eine Beeinflussung auch in

[0 0 1]-Richtung stattfindet. Die diffuseren Abbildungseigenschaften der (1x3)-Reihen in Abb. 91 b) lassen sich über die adsorbierten Moleküle erklären.

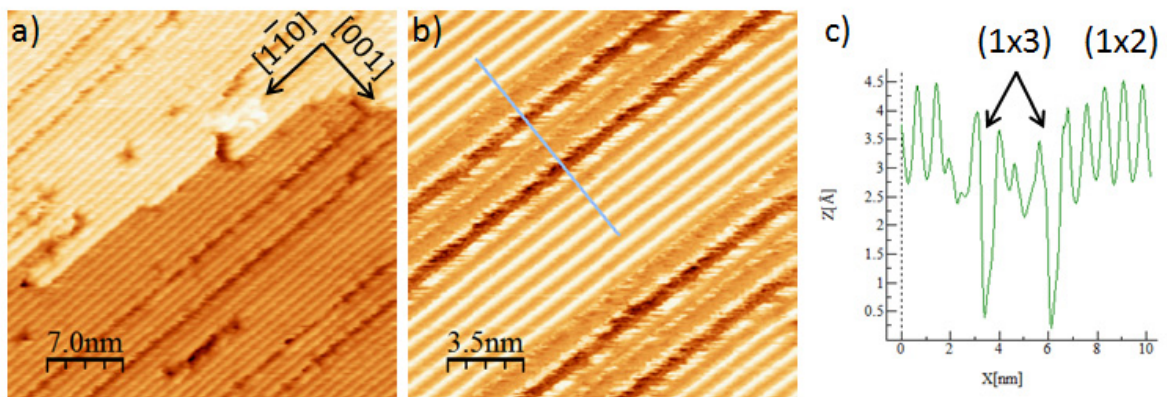


Abb. 91 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Probertemperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probertemperatur und positiver Bias-Spannung mit zu erkennenden Reihen auf der Oberfläche in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (a) $U_{\text{Bias}} = 2,11\text{V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 13,9 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = 2,11 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 63,1 \text{ pA}$) c) Höhenprofil zu b) entlang der blauen Linie.

Durch Änderung der Bias-Spannung zu negativen Werten sind wieder die typischen Doppelreihen der Moleküle zu erkennen (Abb. 92). Die Anzahl einzelner Moleküle ist erheblich niedriger im Vergleich zu den Messungen bei einer Probertemperatur von 150 K während des Bedampfens (vergl. Kap. 4.4.1). Die Stufenkanten sind nicht durch einzelne Moleküle dekoriert.

Die Doppelreihen verlaufen, wie auch schon vorher beschrieben, in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung auch über Stufen hinweg (Abb. 92). Die Reihen der (1x3)-Rekonstruktion sind nicht vollständig mit Molekülen bedeckt. Es sind freie Bereiche zu erkennen. Dadurch bedingt sind einzelne in den Vertiefungen diffundierende Goldatome zu beobachten (schwarzer Kreis in Abb. 92 b). Die bei der Änderung der Rekonstruktion entfernten Goldatome lagern sich nicht nur an den Stufenkanten an, sondern bilden auch „added-rows“ auf den Terrassen (schwarze Pfeile in Abb. 92 c) und d).

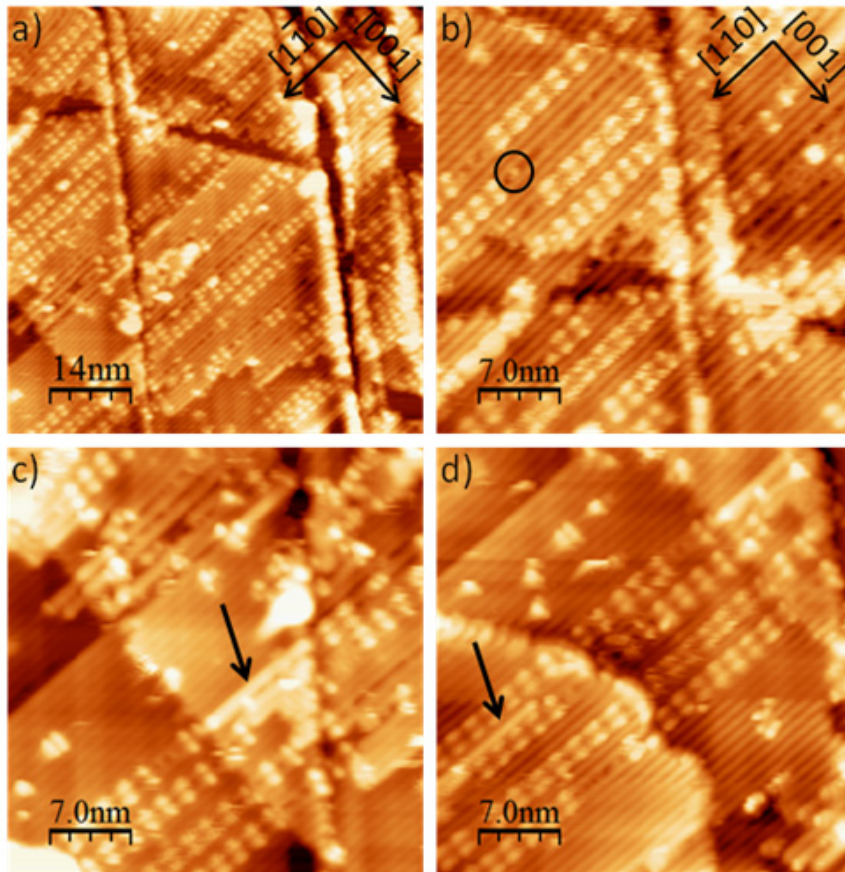


Abb. 92 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Proben­temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Proben­temperatur und negativer Bias-Spannung (a)- d) $U_{\text{Bias}} = -91,3$ mV, $I_{\text{Tunnel}} = 73,2$ pA).

Weitere Informationen liefert die Abb. 93. Die Moleküle bilden die typischen Doppelreihen, mal schärfer, mal diffuser abgebildet (Abb. 93 a). Bei einigen Molekülen liegt die Achse durch zwei gegenüberliegende Isoindolgruppen nicht parallel zur $[001]$ -Richtung. Sie sind um 15° zu dieser Achse verdreht. Damit würde die Molekülorientierung 30° zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung ergeben (Abb. 93 b). Repulsive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind naheliegend, wodurch sich die Isoindolgruppen benachbarter Moleküle voneinander entfernen. Bei der Adsorption bei Raumtemperatur sind die Moleküle hierfür ausreichend mobil. Ein weiteres Argument für auftretende repulsive Kräfte ist der vergrößerte Abstand zwischen den Molekülen, der mitunter dem 7-fachen Goldabstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung entspricht, was in Abb. 93 c) zu erkennen ist.

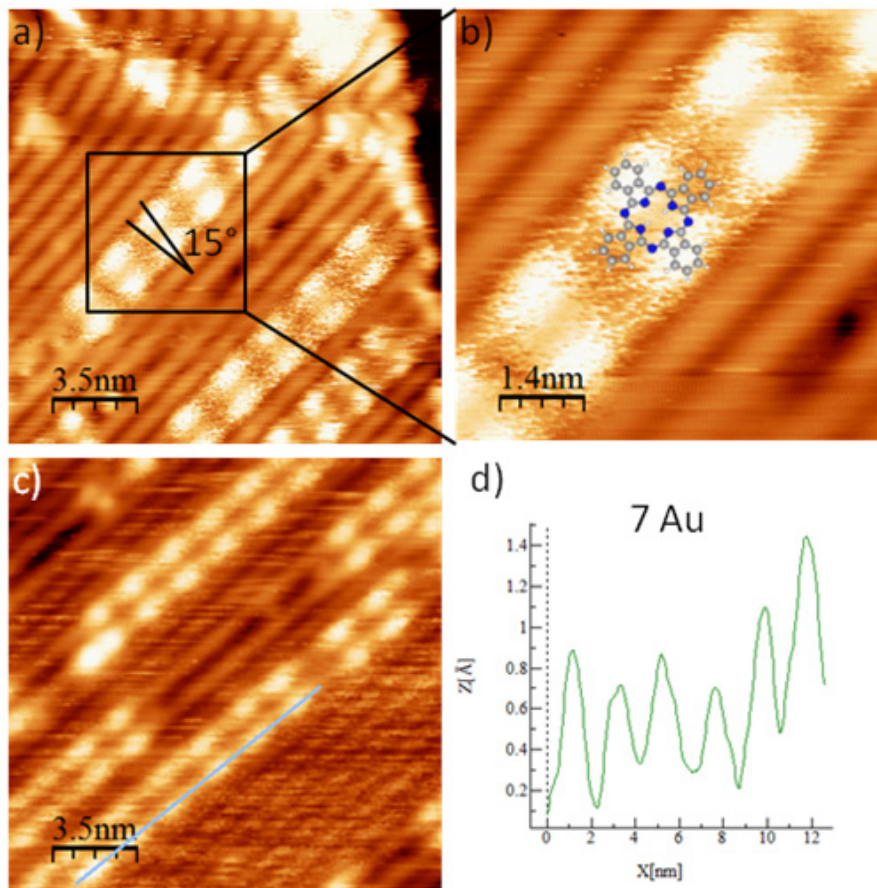


Abb. 93 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Proben­temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Proben­temperatur und negativer Bias-Spannung ($U_{\text{Bias}} = -91,3$ mV, $I_{\text{Tunnel}} = 73,2$ pA), a) 15° Verdrehung zwischen den Erhebungen der Doppelreihen, b) Vergrößerung von a) mit überlagertem Molekülmodell, c) 7-facher Goldabstand zwischen den Erhebungen im Höhenprofil d) entlang der blauen Linie in c).

Vereinzelt sind sogar auch 8-fache Abstände zu erkennen (Abb. 94 a). Dieser Effekt scheint aber nur dort aufzutreten, wo die Moleküle genug Platz haben auseinander zu diffundieren, wie es hier zu sehen ist. Zusätzlich ist in dieser Abbildung ein weiteres Phänomen zu finden.

An Defekten zeigen sich einzelne Moleküle (schwarze Ellipse in Abb. 94 a). In der Abb. 94 b) zeigen die punktierten Linien den Verlauf der unter der von oben rechts kommende Molekülreihe befindlichen Gold-Rekonstruktion. Die von unten links kommende Molekülreihe verläuft dazu versetzt. Deutlich sind in der Vergrößerung (Abb. 94 c) zwei Moleküle zu erkennen. Zur Verdeutlichung sind in der Abb. 94 d) zusätzlich Molekülmodelle darüber gelegt.

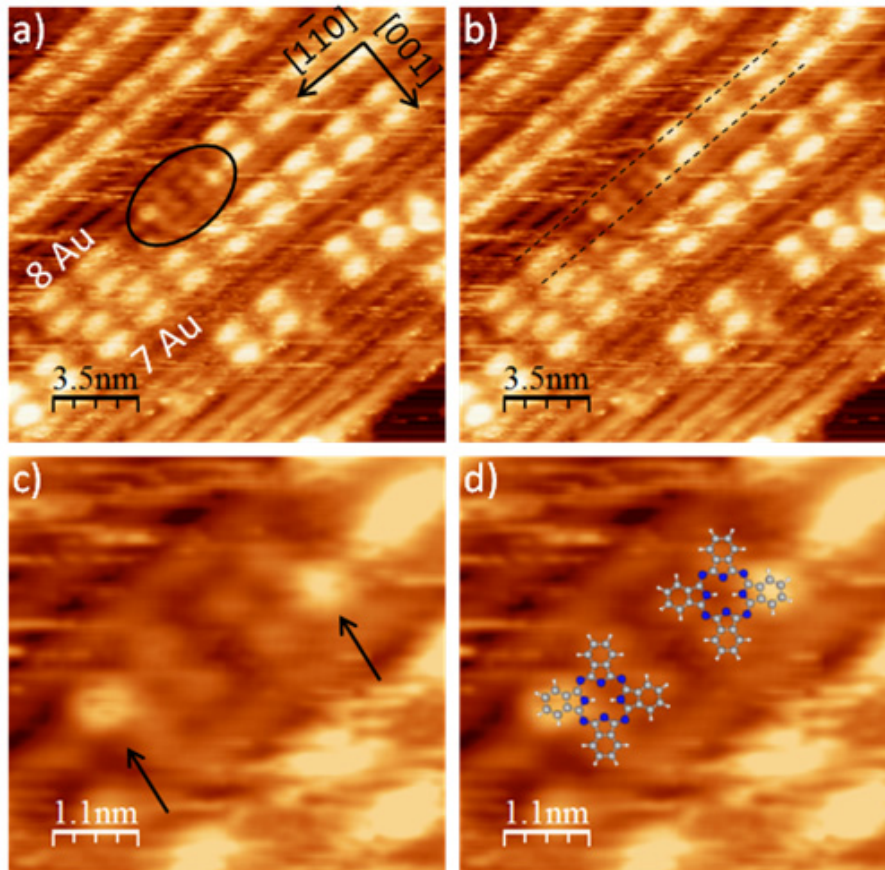


Abb. 94 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Proben­temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Proben­temperatur und negativer Bias-Spannung ($U_{\text{Bias}} = -91,3$ mV, $I_{\text{Tunnel}} = 73,2$ pA), a) verschiedene Abstände und einzelne Moleküle an Defekten (schwarze Ellipse), b) Verlauf der Goldreihen auf der Oberfläche c) Vergrößerung von a), d) überlagerte Molekülmodelle in c).

Die Isoindolgruppen, die mit dem Ende einer Goldreihe interagieren, werden wieder mit erhöhter Elektronendichte und damit Helligkeit abgebildet (Pfeile in Abb. 94 c). Die treibende Kraft für die Bindung des Moleküls an diesen Defekt ist also die gute Interaktion von nur einer Isoindolgruppe des Moleküls. Das Vorhandensein von zwei Molekülen ist dabei eher zufällig und der Größe des Defektes geschuldet. Die Moleküle zeigen dabei eine Rotation um 0° , was einerseits an der an einem solchem Defekt lokalen (1x2)-Rekonstruktion (vergl. Abb. 100 auf Seite 113) und andererseits an der Interaktion von zwei Isoindolgruppen mit den Reihen der (1x3)-Rekonstruktion am Rande des Defektes liegt, erkennbar an der deutlich erhöhten Elektronendichte bzw. Helligkeit, mit der die äußeren Isoindolgruppen abgebildet werden.

Außer in den Doppelreihen sind auch an Stufenkanten in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung Moleküle zu erkennen, die um $\text{ca. } 15^\circ \pm 3^\circ$ im und entgegen dem Uhrzeigersinn gegen die $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung verdreht sind (Pfeile in Abb. 95 c). Hierbei treten je nach Bindungsposition eine oder mehrere Isoindolgruppen der Moleküle heller hervor. Dies ist wahrscheinlich ein Stufenkanteneffekt, bzw. es liegt eindeutig eine (1×2) -Rekonstruktion unter den Molekülen.

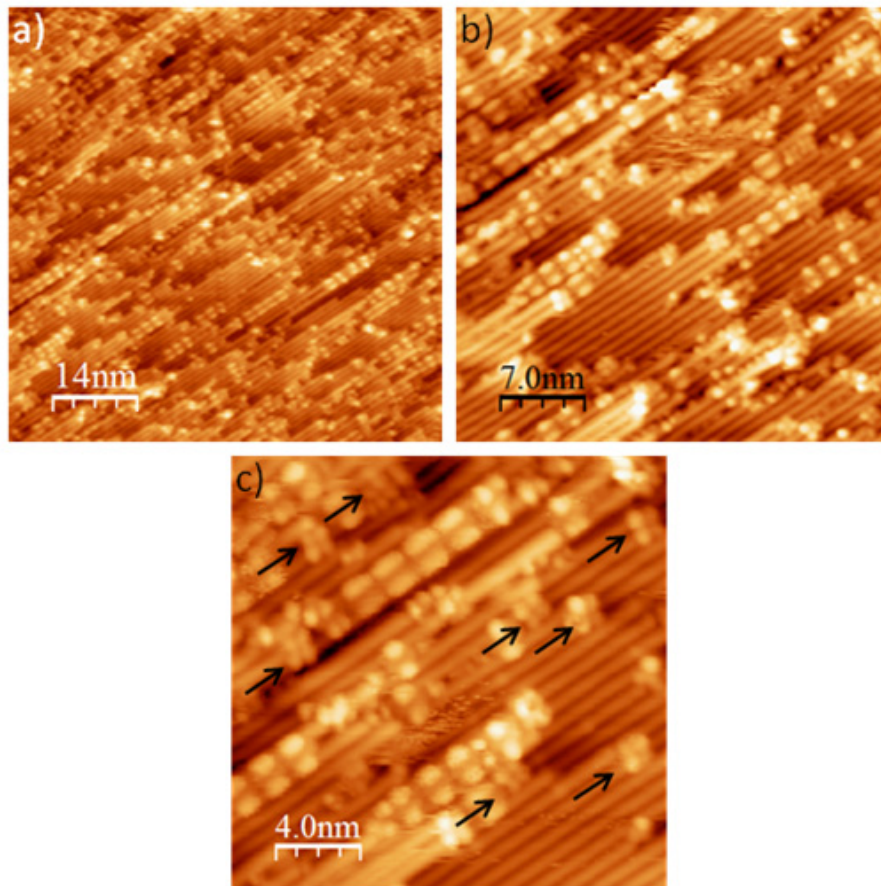


Abb. 95 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Proben­temperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K Scanner- und Proben­temperatur und negativer Bias-Spannung (a) $U_{\text{Bias}} = -1,96\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 108\text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = -1,96\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 105\text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = -1,96\text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 100\text{ pA}$).

Sämtliche vorhergehenden Messungen fanden bei 90 K Scanner- und Proben­temperatur statt. Zusätzlich wurde die Probe auch bei 300 K mit darauf befindlichen Molekülen vermessen. Interessanterweise lassen sich auch hier Molekülreihen erkennen (Abb. 96). Die Moleküle formen auch bei Raumtemperatur Reihen, was für eine deutliche Interaktion spricht. Das Substrat zeigt nun sogar sehr weitreichende Reihen der (1×3) -Rekonstruktion, was in der bei Raumtemperatur gesteigerten Mobilität der Goldatome und Moleküle begründet liegt. Die Pfeile in

Abb. 96 zeigen „added rows“, die durch Diffusion von Goldatomen senkrecht zu den Stufen in [0 0 1]-Richtung entstanden sind.

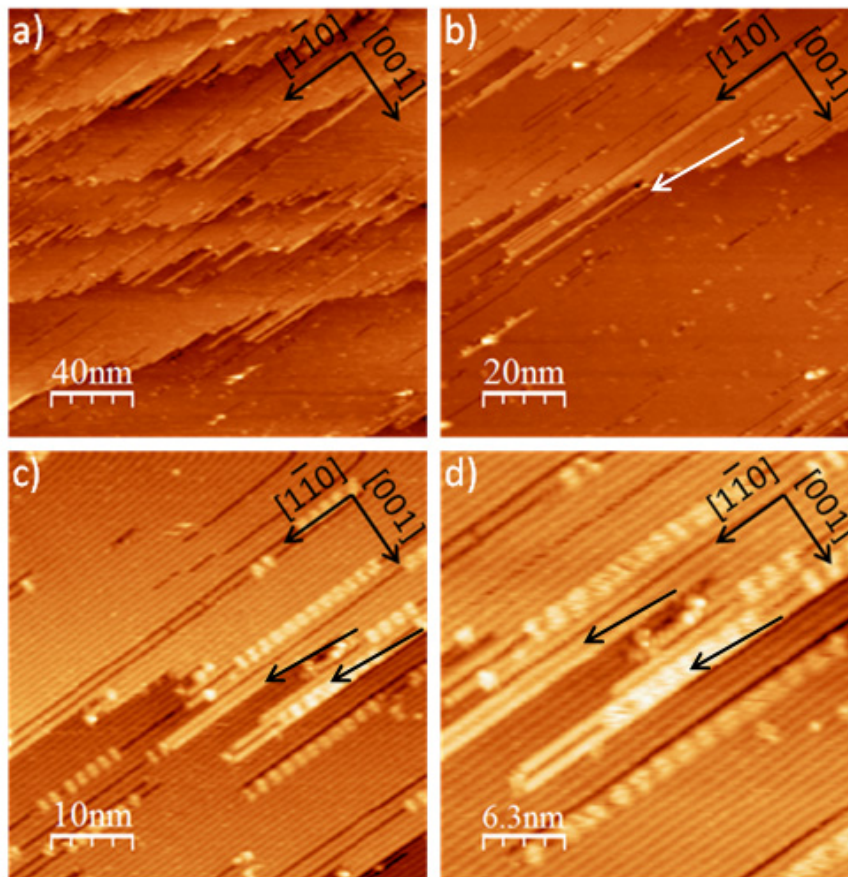


Abb. 96 STM-Bilder der mit $\frac{1}{4}$ ML Phthalocyanin bei 300 K Probertemperatur bedampften Au(110)-Oberfläche aufgenommen bei 300 K Scanner- und Probertemperatur (a) $U_{\text{Bias}} = 0,52 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 38,0 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = 0,52 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 44,4 \text{ pA}$; d) $U_{\text{Bias}} = 0,52 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 43,5 \text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = 0,52 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 37,9 \text{ pA}$). Die Pfeile zeigen „added rows“.

Die Diffusion der Moleküle über die Oberfläche ist deutlich zu sehen. Dabei werden die Moleküle nur unscharf abgebildet. Um nähere Aussagen bei stabilen Messbedingungen zu treffen wird weiterhin bei niedrigen Temperaturen gearbeitet um Drift und Diffusion zu minimieren.

4.4.2.2 $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin

Eine Verdoppelung der Bedeckung liefert ein ähnliches Bild wie im vorherigen Abschnitt. Die Stufenkanten sind deutlich ausgefranst, was für einen erheblichen Materialtransport auf der Oberfläche spricht. Die durch die Änderung der

Rekonstruktion freigesetzten und diffundierenden Goldatome haben sich an Stufenkanten angelagert. Die Abb. 97 zeigt hier die Beschaffenheit der Oberfläche in zwei Vergrößerungsstufen. Durch die Wahl einer positiven Biasspannung wird durch die Moleküle hindurch das Substrat abgebildet. Die Oberfläche wird durch Reihen der (1x3)-Rekonstruktion gebildet.

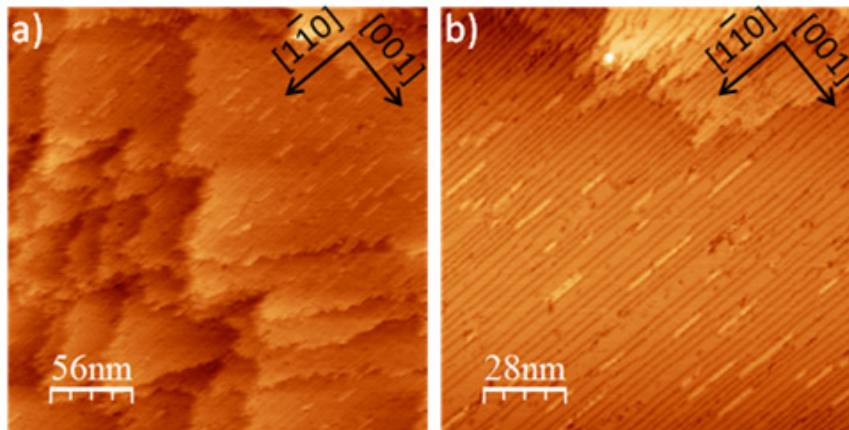


Abb. 97 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probentemperatur von 300 K (a) $U_{\text{Bias}} = 1,45$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 19,4$ pA; b) $U_{\text{Bias}} = 1,45$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 20,4$ pA), aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probentemperatur.

Mit negativer Bias-Spannung treten wieder die Molekülreihen hervor (Abb. 98). An Stellen, wo solche Reihen direkt nebeneinander liegen, sind die Moleküle um einiges versetzt (vergl. Abb. 101).

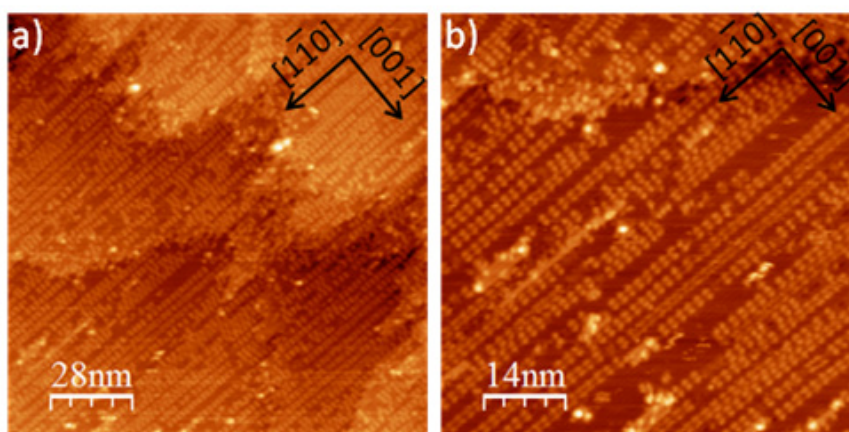


Abb. 98 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probentemperatur von 300 K, (a) $U_{\text{Bias}} = -2,29$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 70,2$ pA, b) $U_{\text{Bias}} = -2,28$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 38,8$ pA), aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probentemperatur.

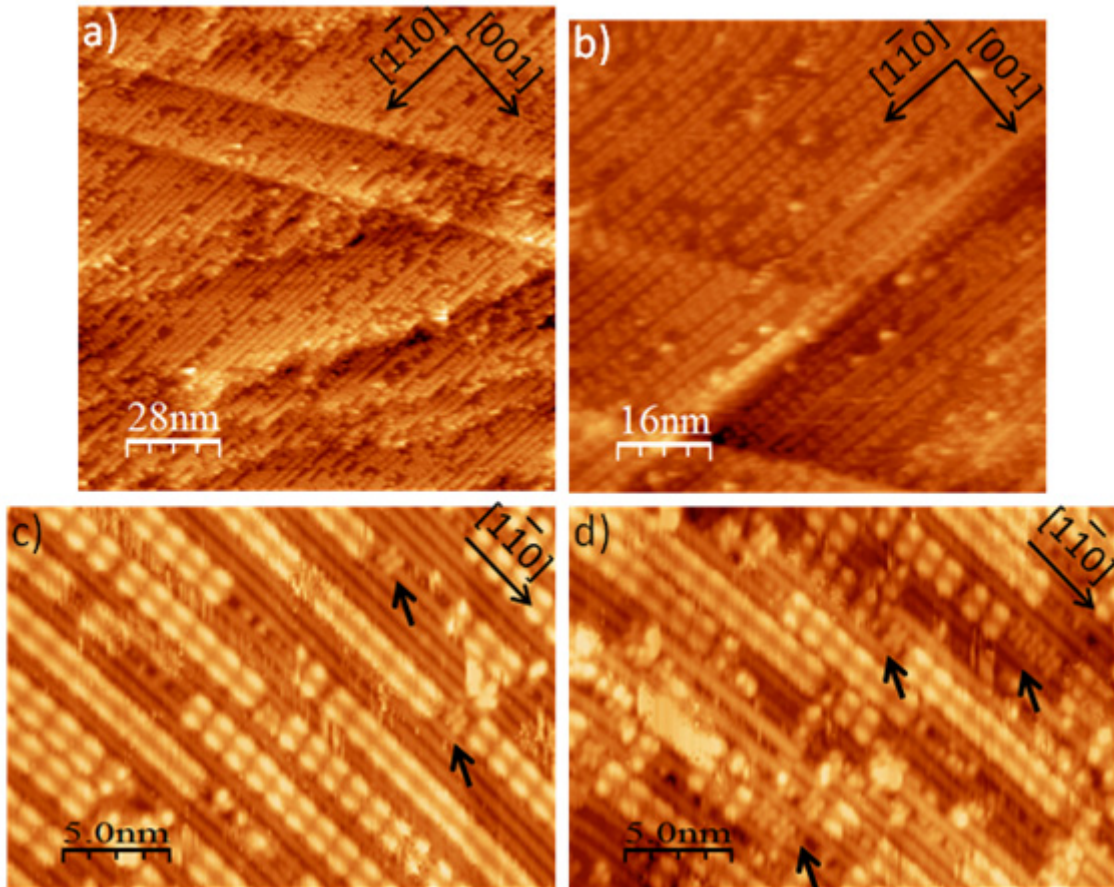


Abb. 99 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probentemperatur von 300 K (a) $U_{\text{Bias}} = -2,91 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 19,6 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = -2,71 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 31,5 \text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = -2,57 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 29,5 \text{ pA}$; d) $U_{\text{Bias}} = -2,57 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 39,3 \text{ pA}$), aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probentemperatur.

Innerhalb der Molekülreihen finden sich erneut einzelne Moleküle, die an Defekten adsorbiert sind (schwarze Pfeile in Abb. 99 c) und d), schwarzer Kreis in Abb. 100 a).

In der Abb. 100 sind die Moleküle etwa $15^\circ \pm 3^\circ$ gegenüber den Goldreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung verdreht. Wie weiter oben schon beschrieben, wird gelegentlich eine Isoindolgruppe deutlich heller abgebildet, was an einer darunter befindlichen Goldreihe liegt. Das entsprechende Strukturmodell zeigt Abb. 100 c). Die Anordnung der Moleküle entspricht demselben Strukturmotiv, wie es auch für Monolagenstrukturen auf Graphit beobachtet wurde [14]. Die Moleküle sind ineinander verzahnt. Ein Wasserstoffatom einer äußeren Isoindolgruppe zeigt dabei immer auf ein verbrückendes Stickstoffatom vom inneren Ring des Nachbarmoleküls, was laut Literatur auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung oder van-der-Waals Wechselwirkung hindeuten könnte [14]. Für diese Bindung $\text{C-H}\cdots\text{N}$ lässt sich aus dem

STM-Bild nur schwer eine Entfernung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ermitteln, da die Moleküle nur sehr diffus abgebildet werden. Eine andere mögliche Erklärung sind schlicht repulsive Effekte bzw. eine bessere Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Platzes.

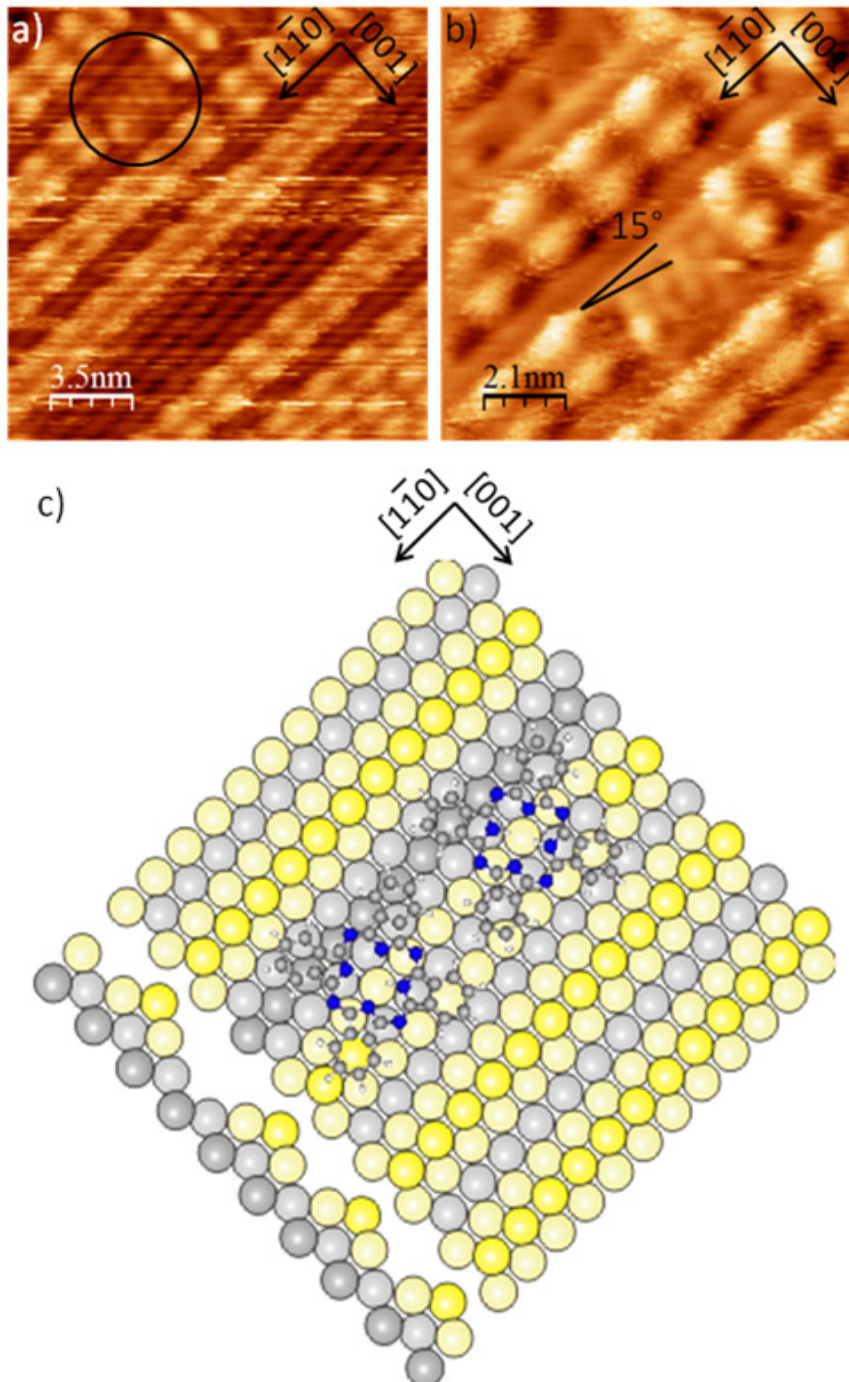


Abb. 100 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probertemperatur von 300 K (a) $U_{\text{Bias}} = -1,49$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 111$ pA, b) $U_{\text{Bias}} = -1,48$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 81,3$ pA), der schwarze Kreis zeigt zwei Moleküle an einem Defekt, die Moleküle sind um 15° rotiert, c) schematisches Modell zur beobachteten Molekülanordnung.

Diese Defekte stellen eine Art lokale (1x2)-Rekonstruktion dar. Daher tritt hier die 15° Struktur auf. Dieser Effekt wird verstärkt durch zusätzliche Interaktion einer Isoindolgruppe mit einer Reihe der (1x3)-Rekonstruktion am Rande des Defektes. Erkennbar durch die deutlich im STM abgebildete erhöhte Elektronendichte (vergl. auch Abb. 94).

Die Doppelreihen sind nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Lokal finden sich immer wieder Bereiche, die mehrere direkt benachbarte Reihen zeigen, und damit lokal der geschlossenen Monolage entsprechen sollten (Abb. 101). Die Reihen sind dabei in Längsrichtung gegeneinander versetzt. Dabei liegen die Moleküle nicht genau in der Mitte zwischen denen der benachbarten Reihe, sondern der Versatz beträgt etwa 2 bis 4 Au-Abständen (Abb. 101 a).

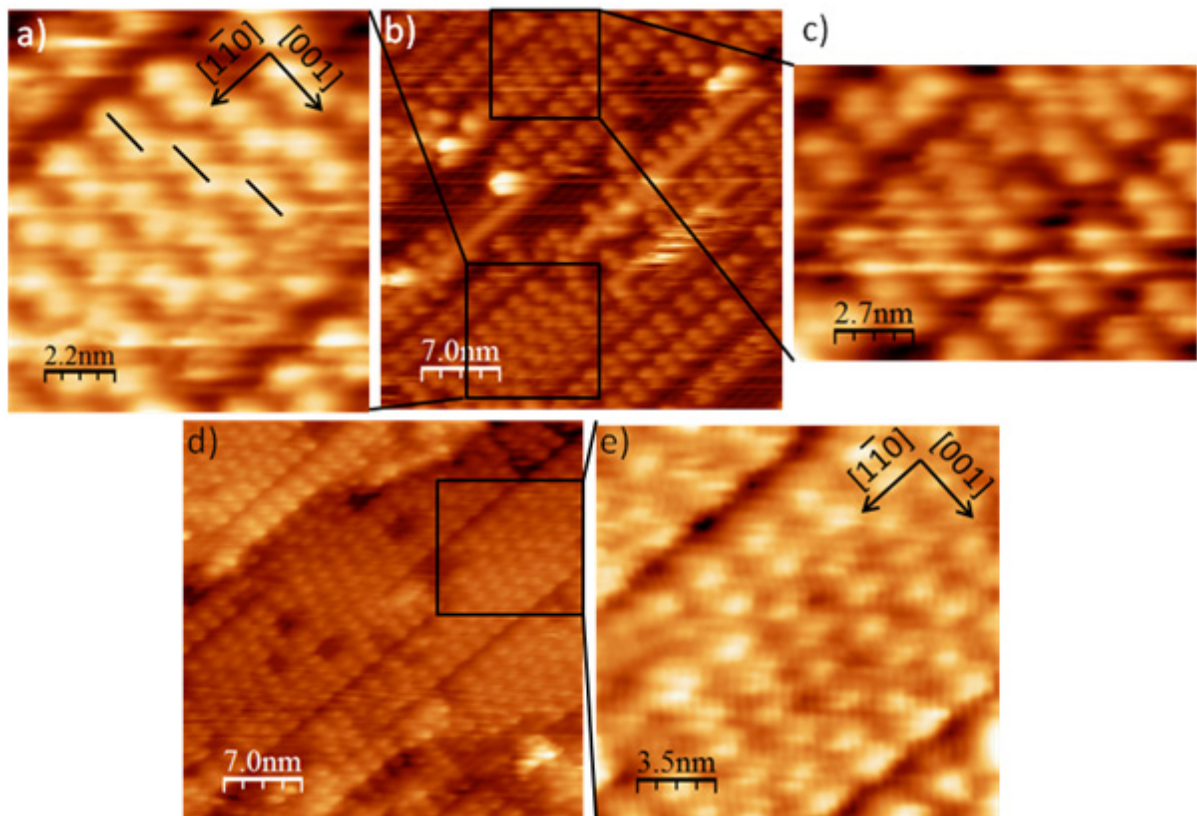


Abb. 101 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probertemperatur von 300 K (b) $U_{\text{Bias}} = -2,39$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 39,2$ pA, a) und c) Ausschnittvergrößerung aus b), d) $U_{\text{Bias}} = -1,07$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 34,7$ pA, c) Ausschnittvergrößerung aus d).

4.4.2.3 $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei 300 K: Einfluss von Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung

An bestimmten Stellen der Oberfläche liegen vermehrt Stufen vor, deren Kanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung zeigen. Zunächst zeigen die Moleküle ein Verhalten, wie es auch schon oben beschrieben wurde. Die Doppelreihen verlaufen alle in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (Abb. 102 b).

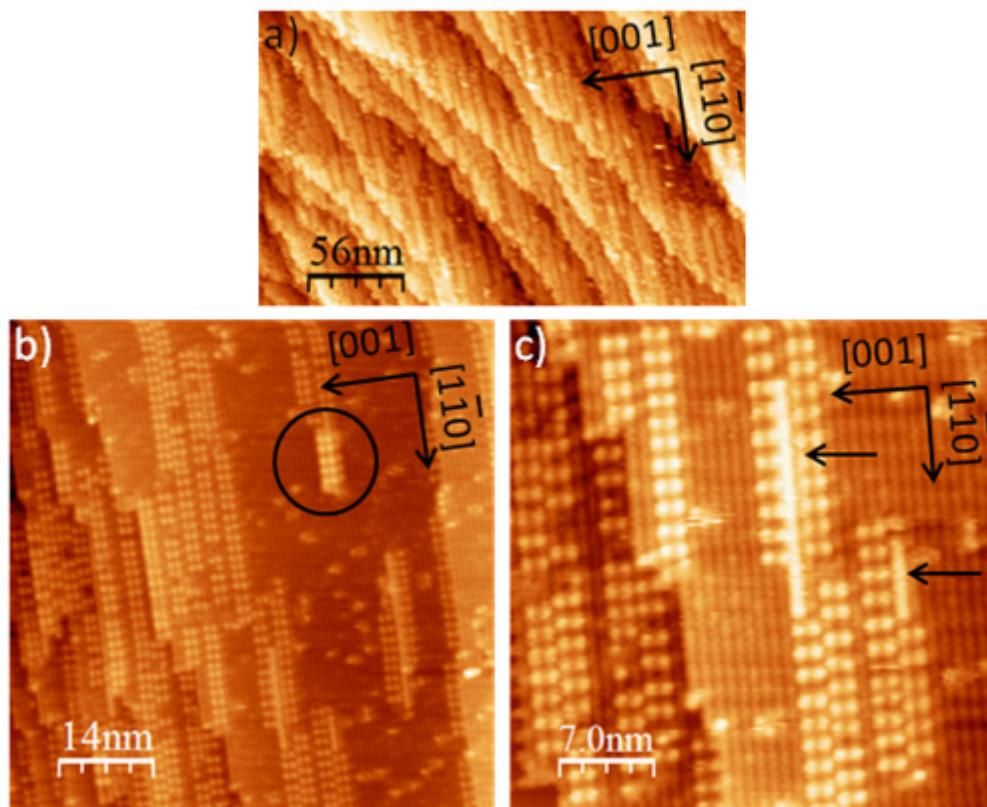


Abb. 102 STM-Bilder der Au(110)-Oberfläche bedampft mit $\frac{1}{2}$ ML Phthalocyanin bei einer Probertemperatur von 300 K, mit Molekülen dekorierte Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (a) $U_{\text{Bias}} = -1,62 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 32,2 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = -1,90 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 22,7 \text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = -1,79 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 5,69 \text{ pA}$), aufgenommen bei 90 K Scanner- und Probertemperatur

Zusätzlich liegen „added-rows“ auf den Terrassen vor (Pfeile in Abb. 102 c), die wieder anzeigen, dass eine Änderung der Rekonstruktion stattgefunden hat. Eine Stelle weckt besondere Aufmerksamkeit (schwarzer Kreis Abb. 102 b). Eine Teilreihe wird deutlich heller abgebildet, möglicherweise eine zweite Molekülschicht. Dieses Phänomen scheint aber nur sehr selten vorzukommen. Die Abb. 103 zeigt weitere Details. In Abb. 103 b) erkennt man, dass der hellere Bereich aus zwei übereinanderliegenden

Molekülreihen bestehen kann, da die darunter liegende Reihe seitlich versetzt ist. Höhenprofile der beiden Bereiche bestätigen die Annahme einer zweiten Molekülschicht. Die helleren Moleküle (Abb. 103 d) werden doppelt so hoch abgebildet wie im Bereich der einfachen Schicht (Abb. 103 c). Zusätzlich zeigt die Schulter im Höhenprofil (Pfeil in Abb. 103 d) den Versatz der darunter liegenden Moleküle an.

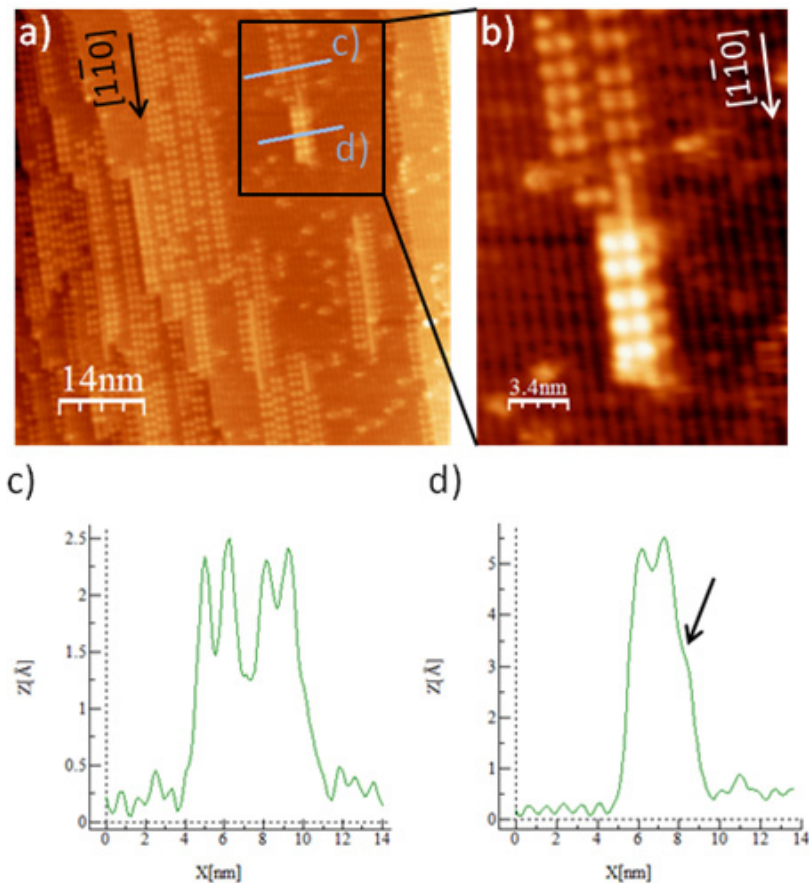


Abb. 103 a) STM-Bild der Au(110)-Oberfläche mit durch Molekülreihen dekorierten Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung ($U_{\text{Bias}} = -1,90 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 22,7 \text{ pA}$), b) Ausschnittvergrößerung von a), c)-d) Höhenprofil zu a) entlang der blauen Linien mit einfacher und doppelter Höhe der Moleküle.

Des Weiteren zeigen sich Bereiche, in denen nur noch sehr schmale Terrassen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung vorliegen (Abb. 104 a) und b)), sodass die Molekülreihen teilweise direkt an den Stufenkanten anliegen. Vermisst man die Abstände zwischen den Molekülen, so betragen diese im Rahmen der Messgenauigkeit den 6-fachen Goldabstand (Abb. 105). Nähere Informationen über die Anordnung der Moleküle liefern die Vergrößerungen zu Abb. 104 d). Die Abbildungseigenschaften sind essentiell von der Beschaffenheit der Spitze abhängig, was am „tip-change“ in Abb. 104 e)

(schwarzer Pfeil) zu erkennen ist. Werden die Moleküle im oberen Teil eher als diffus abgebildet, erkennt man im unteren Teil des Bildes eine andere Struktur mit Elektronendichte zwischen den Reihen. Die Moleküle liegen also mit zwei Isoindolgruppen auf den Goldreihen und mit zwei dazwischen. Weiterhin sind wieder einzelne Moleküle erkennbar, die seitlich an den Stufenkanten adsorbieren (schwarzer Kreis in Abb. 104 e).

Unter den Reihen auf den Terrassen scheint wieder eine (1x3)-Rekonstruktion vorzuliegen (schwarzer Pfeil in Abb. 104 c).

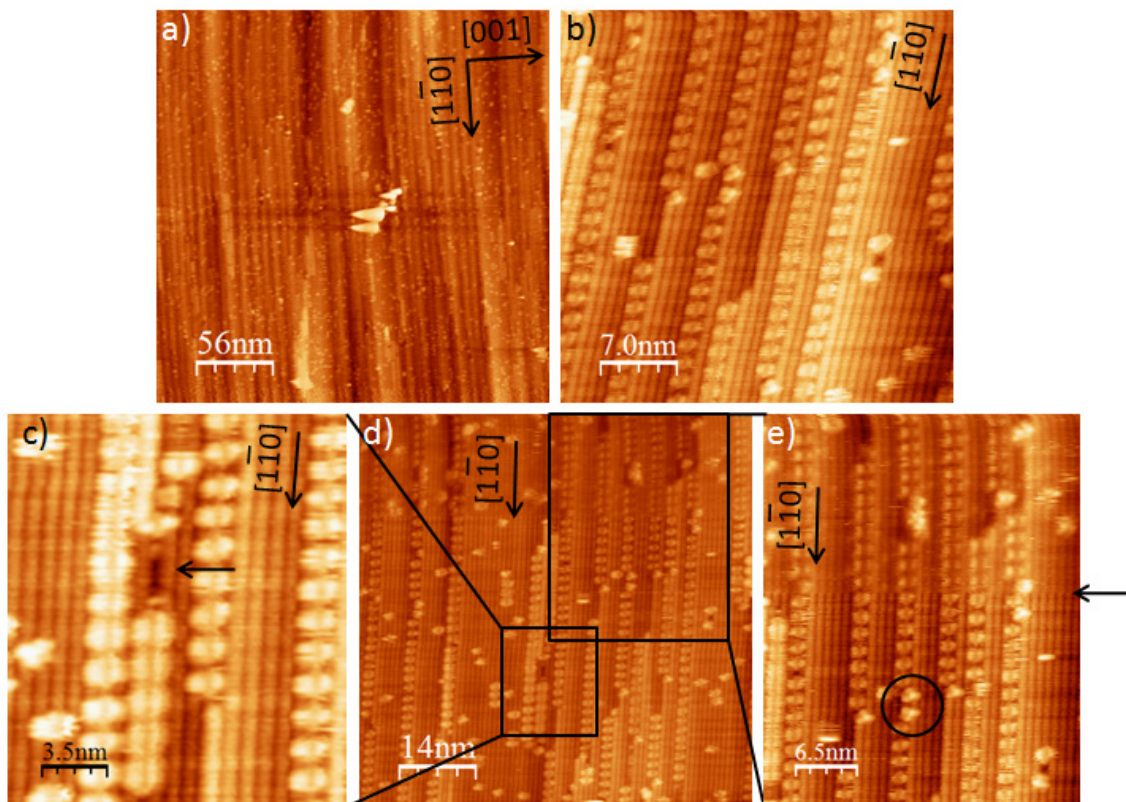


Abb. 104 STM-Bild der Au(110)-Oberfläche mit durch Molekülreihen dekorierten Stufenkanten in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung in verschiedenen Vergrößerungsstufen (a) $U_{\text{Bias}} = -1,65 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 27,5 \text{ pA}$,
b) $U_{\text{Bias}} = -1,73 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 11,8 \text{ pA}$, d) $U_{\text{Bias}} = -2,07 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 29,0 \text{ pA}$,
c) und e) Ausschnittvergrößerung von d).

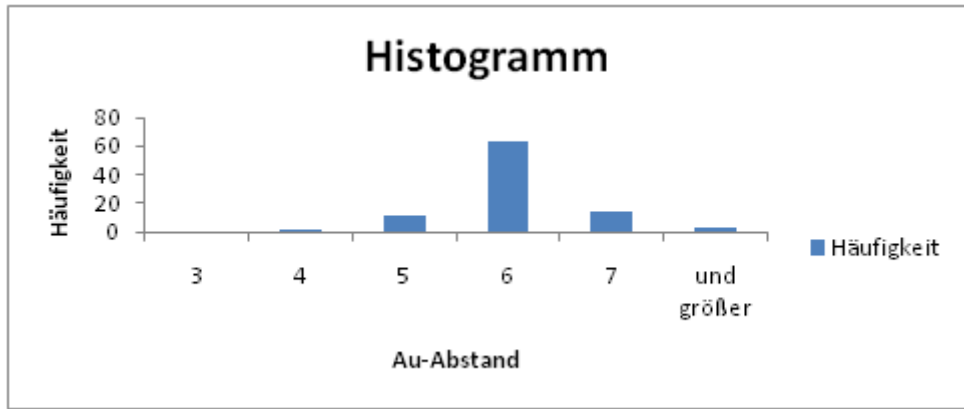


Abb. 105 Verteilung der gemessenen Abstände zwischen den Molekülen entlang der Molekülreihen.

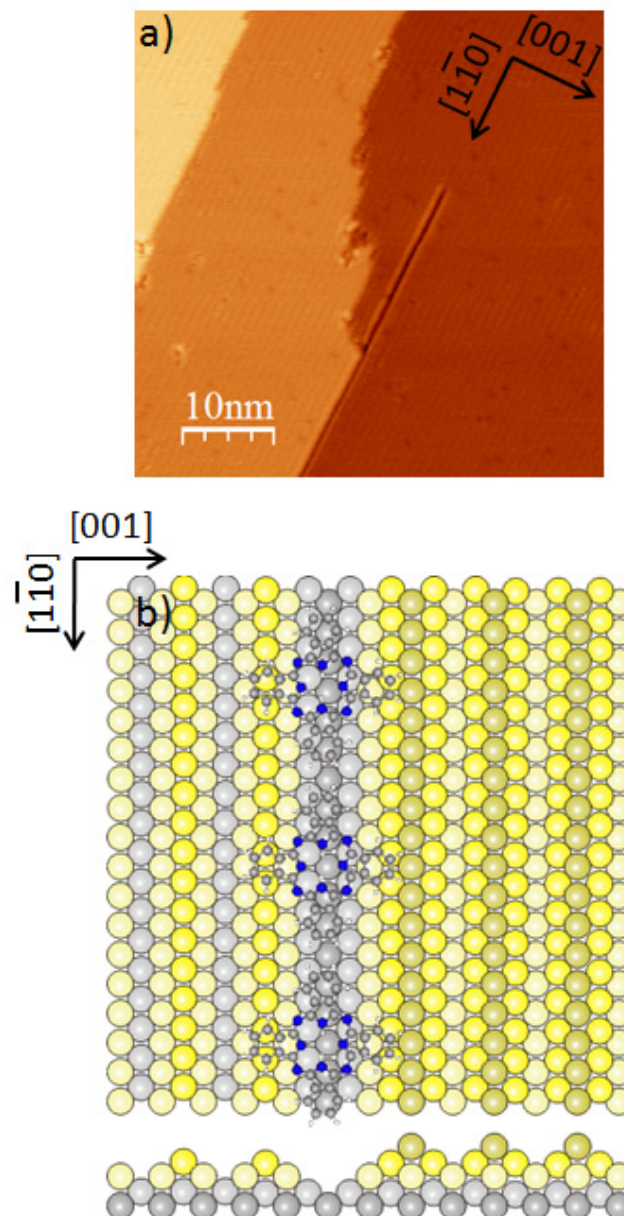


Abb. 106 STM-Bild der Au(110)-Oberfläche, durch geänderte Tunnelparameter wird die Oberfläche anders abgebildet, damit wird die geänderte Rekonstruktion sichtbar

(a) $U_{\text{Bias}} = -0,99 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 75,2 \text{ pA}$, b) Strukturmodell zur Anordnung der Moleküle an Stufenkanten.

Ob unter den Reihen, die direkt an den Stufenkanten verlaufen, eine geänderte Rekonstruktion vorliegt, lässt sich aus den vorhergehenden Abbildungen nicht zweifelsfrei entnehmen. Durch Änderung der Bias-Spannung ist in Abb. 106 a) das Au(110)-Substrat zu erkennen. Am unteren Ende der mittleren Terrasse ist direkt neben der Stufenkante ein dunkler Graben zu sehen, der sich auf der benachbarten Terrasse fortsetzt. Also ist hier ein erweiterter Abstand erkennbar, der wiederum die Änderung von der (1x2)-Rekonstruktion in die (1x3)-Rekonstruktion anzeigt. Möglicherweise wären auch Abbildungsfehler denkbar, wie sie durch die geänderte chemische Umgebung des Adsorbats im Vergleich zur glatten Metalloberfläche auftreten können. Davon ist hier aber nicht auszugehen, da die restlichen Stufenkanten ohne die Gräben abgebildet werden.

Unter den direkt an Stufenkanten verlaufenden Doppelreihen liegt also auch eine (1x3)-Rekonstruktion vor. Fasst man die Beobachtungen der letzten Seiten zusammen, führt das zu dem in Abb. 106 b) gezeigten Strukturmodell: Entlang der Reihen weisen die Moleküle den 6-fachen Goldabstand auf. Zwei Isoindolgruppen liegen auf den Goldreihen, zwei liegen über den Gräben der (1x3)-Rekonstruktion.

4.4.2.4 Zusammenfassung der Orientierungen von Phthalocyanin auf Au(110)

Abschließend kann man sagen, dass vier verschiedene Molekülorientierungen auf der Oberfläche vorliegen. Die verschiedenen Rotationen zeigt Abb. 107. Bei der Rotation um 0° ist eine Seite des Moleküls parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung, bei der Rotation um 45° ist die Verbindungslinie von zwei gegenüberliegenden Isoindolgruppen senkrecht zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung ausgerichtet. Darüber hinaus gibt es noch zwei zu diesen Strukturen um 15° verdrehte Orientierungen. Daraus resultieren Winkel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung von 15° und 30° . Weiterhin lässt sich sagen, dass Isoindolgruppen, die direkt über einer Goldreihe liegen, im Rastertunnelmikroskop mit verstärkter Helligkeit auftreten unabhängig von der Rotation.

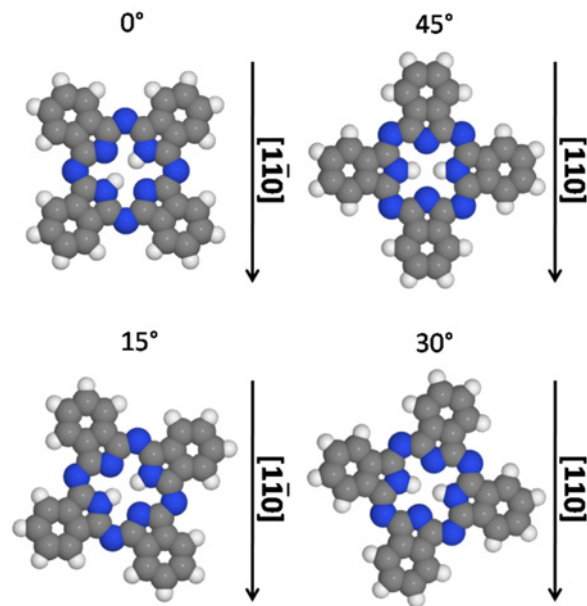


Abb. 107 Schematische Darstellung der verschiedenen Molekülorientierungen auf Au(110).

4.5 Beschreibung der Adsorptionsstruktur mit Modell und DFT-Rechnungen

In Kooperation mit E. Rauls und W.G. Schmidt von der Universität Paderborn wurden zum Verständnis der Strukturen theoretische Berechnungen durchgeführt [125]. Die Adsorbatstrukturen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des „Vienna Ab Initio Simulation Package“ (VASP) berechnet [126].

Aus den in den vorausgegangenen Abschnitten beschriebenen LEED und STM-Messungen ist bekannt, dass die Moleküle also minimal etwa den 5- oder 6-fachen Goldabstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung einnehmen. Gelegentlich werden im STM auch 7-fache Abstände beobachtet (vergl. Abb. 93). Eine für das Verständnis der Bindung der Moleküle zur Oberfläche wichtige Frage ist, ob die zwei einzelnen Wasserstoff-Atome im Inneren des Moleküls verbleiben. Denkbar wäre hier eine Dissoziation und Diffusion des Wasserstoffs über oder in die Oberfläche oder sogar eine Desorption als H_2 . Diese Frage konnte bisher experimentell nicht geklärt werden.

Rechnungen auf der (1x2)- bzw. (1x3)-rekonstruierten Oberfläche für verschiedene Orientierungen der Moleküle ergaben, dass die Deprotonierung zu abstoßenden Energien im Bereich von 1,0 - 1,1 eV führt. Die Wasserstoff-Atome verbleiben also im Molekül [125].

Das Experiment zeigt, dass bei niedrigen Bedeckungen durchaus Molekülabstände im Bereich von 7 Au-Abständen oder mehr vorliegen können. Davon ausgehend wurden Simulationen mit dem 7-fachen Abstand durchgeführt, was zur als d7 bezeichneten Struktur führt. Die Moleküle adsorbieren hier mit zwei Isoindolgruppen über den Goldgräben in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Die anderen beiden liegen oberhalb der Goldreihen (Abb. 108 a). Aus den Experimenten ist ersichtlich, dass diese Struktur nur eine Minoritätsspezies ist und nur vereinzelt durch Aufweitung aus der d6 Struktur, also der (6x3)-Struktur, entsteht. Damit ist es sehr schwer im Rahmen dieser Arbeit Aussagen zu dieser Struktur zu treffen.

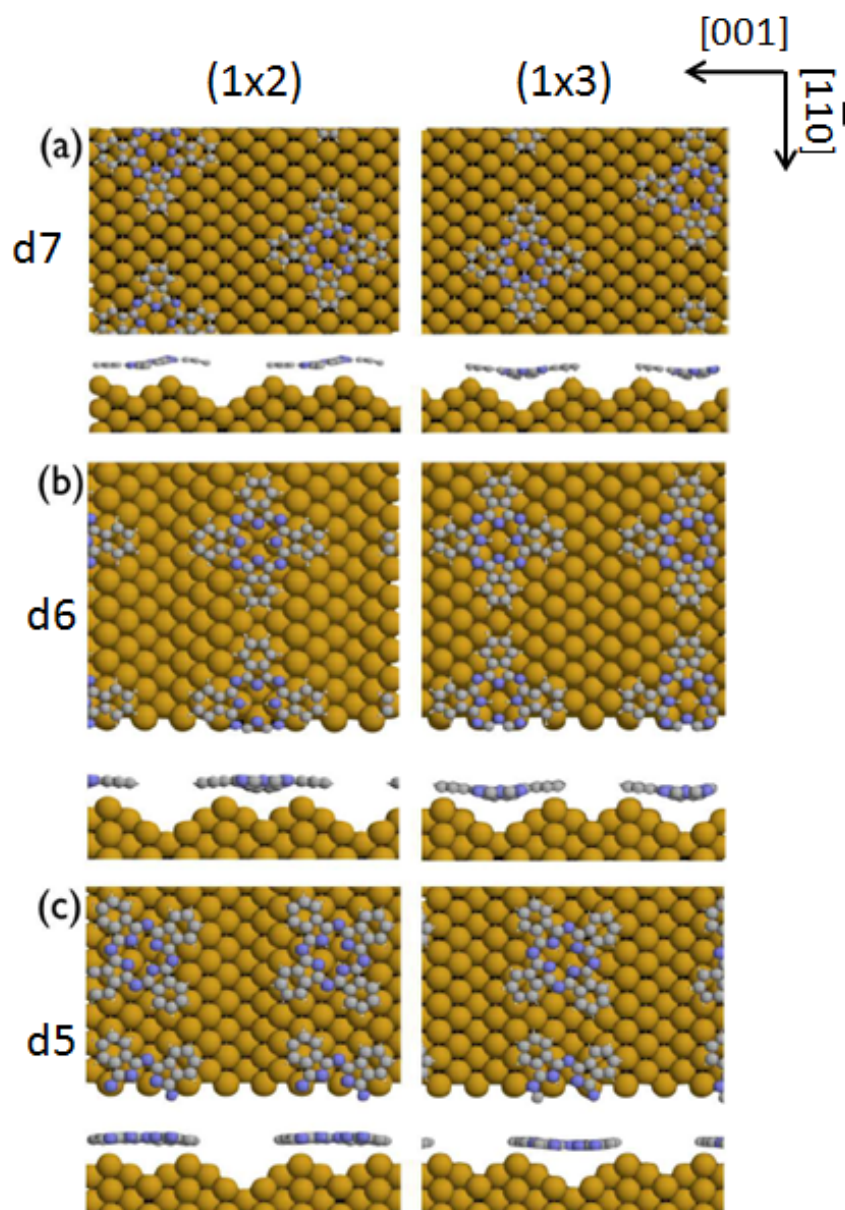


Abb. 108 Drauf-und Seitenansichten der verschiedenen Molekül-Geometrien, (1x2)-Rekonstruktion links, (1x3)-Rekonstruktion rechts, a) d7-Struktur, b) d6-Struktur, c) d5-Struktur [125].

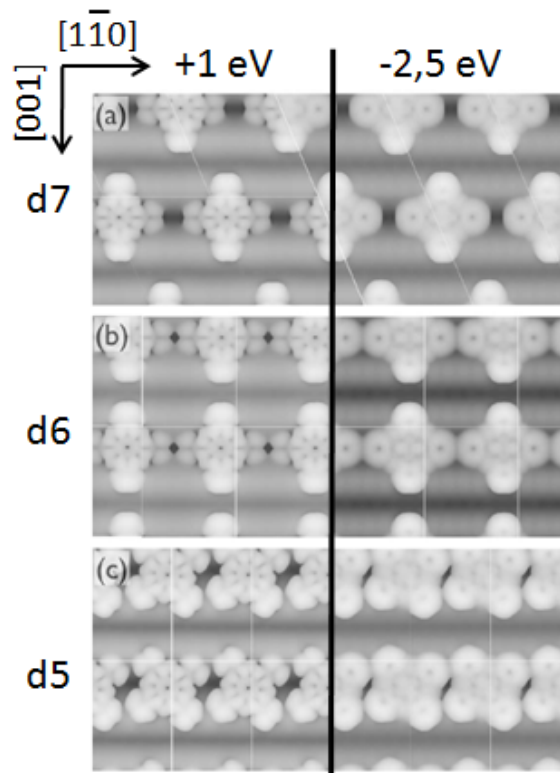


Abb. 109 Simulierte STM Bilder für Bias +1 eV links und -2,5 eV rechts jeweils auf einer (1x3)-Rekonstruktion, a) d7-Struktur, b) d6-Struktur, c) d5-Struktur [125].

Structure	E_{bind} (1×2)	E_{bind} (1×3)
d7	-3.2	-2.7
d6	-1.7	-2.0
d5	-3.7	-3.7

Structure	E_{bind} (trough)	E_{bind} (ridge)
d6 (1×3)	+0.8	+1.2
d7 (1×3)	-3.0	-2.6
d8 (1×3)	-3.2	-2.6
d7 (1×2)	-1.6 – -3.0	–

Tab. 3 Berechnete Bindungsenergien für verschiedene Molekülkonfigurationen in eV [125].

Die LEED-Messungen zeigen aber für den Bereich der molekularen Monolage eine (6x3)-Struktur, welches zur d6 Struktur führt. Hier liegt die Bindungsenergie auf der (1x3)-Rekonstruktion bei -2.0 eV, dagegen auf der (1x2)-Rekonstruktion mit -1,7 eV deutlich niedriger (Tab. 3).

Eine Erklärung dafür ist, dass sich die Moleküle auf der (1x3)-Struktur „mehr aus dem Weg“ gehen können und damit die Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen benachbarter Moleküle verringert ist [127].

Ausgehend von den weiteren LEED-Daten (vergl. Kap. 4.3.2) liegt bei der dichtesten Bedeckung eine molekulare (5x3)-Struktur vor, hier als d5 bezeichnet. Wie die Rechnungen zeigen, sind so niedrige Abstände nur dann möglich, wenn die Moleküle sich zueinander leicht um 10° gegenüber der [0 0 1]-Richtung verdrehen (Abb. 108 c). Die Moleküle liegen dabei, egal ob (1x2) oder (1x3), mittig über den Gräben (Seitenansicht in Abb. 108 c), was eine bessere Überlappung aller Isoindolgruppen mit den Goldreihen sicherstellt. Die Bindungsenergie für beide Rekonstruktionen des Substrates beträgt dabei -3,7 eV und ist damit die stabilste Struktur. Im Gegensatz zu den in der Literatur postulierten (5x3)-Strukturen [119] wird aus den Rechnungen klar, dass die Moleküle auf jeden Fall rotiert vorliegen. Dieses ist im Einklang mit den Messergebnissen nach denen eine leichte Rotation der Moleküle um etwa $15^\circ \pm 3^\circ$ gegenüber den Goldreihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung zu beobachten ist (vergl. Kap. 4.4).

Aus den Messungen in Verbindung mit den Rechnungen lässt sich folgender Adsorptionsmechanismus postulieren:

Bei geringen Bedeckungen liegen auf der Au(110)-Oberfläche die Moleküle ähnlich der d7 Struktur auf der (1x2)-Rekonstruktion vor. Durch die geringe Bedeckung ist diese Struktur im LEED nicht erkennbar. Mit steigender Bedeckung und näherem Zusammenrücken der Moleküle gewinnt die d6 Struktur überhand. Ausgehend von Defekten bilden sich dann wahrscheinlich Reihen der (1x3)-Rekonstruktion, wobei diese energetisch begünstigt ist. Steigt die Bedeckung weiter, müssen die Moleküle näher zusammenrücken. Das führt dann zum Entstehen der d5 Struktur. Das Substrat ändert sich dabei nicht mehr, und so entsteht die (5x3)-Struktur auf der Oberfläche, obwohl diese energetisch mit der (5x2)-Struktur gleichwertig ist (Tab. 3).

5. Metall-freies Phthalocyanin auf der Pd(110)-Oberfläche

Eine vielversprechende Vergleichsmöglichkeit zu den Messungen auf Au(110) bietet die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Phthalocyanin-Moleküle auf Pd(110), da diese Oberfläche im Vakuum zunächst unrekonstruiert vorliegt, sich aber durch gezielte Wasserstoffadsorption Rekonstruktionen zeigen. Um den Vergleich zwischen Au(110) und Pd(110) noch weiterzuführen, lassen sich durch Aufdampfen von Gold auf die Pd(110)-Oberfläche zusätzliche Oberflächen präparieren (vergl. Kap. 3.3).

Die im Folgenden gezeigten Messungen wurden am TT-STM durchgeführt. Da sich bereits ein Phthalocyanin Verdampfer mit weitestgehend bekannten Eigenschaften in der Kammer befand, der aber nicht mit anderen Methoden kalibriert worden war, wird hier die formale Bedeckung anhand der STM-Aufnahmen selbst mittels der Software WSxM [56] ermittelt. Zuerst wird die jeweilige Abbildung mit der Funktion „flatten“ einnivelliert, um eine Verkippung der Oberfläche zur Scan Ebene auszugleichen. Danach werden mit der Funktion „flooding“ die nicht bedeckten Bereiche eingegrenzt. Der übrige Bereich kann danach über die Software ermittelt werden und liefert über mehrere Abbildungen gemittelt die formale Bedeckung. Die Bedeckung wird aber nur rein flächenmäßig bestimmt und berücksichtigt nicht eventuelle 3D-Agglomeration der Moleküle. Weiterhin setzt diese Methode ein möglichst flaches Substrat voraus.

Selbst wenn keine atomare Auflösung erreicht werden kann, lässt sich auf der Pd(110)-Oberfläche durch den Verlauf der zusätzlichen Reihen (added-rows) und der fehlenden Reihen (missing-rows), welche durch Rekonstruktion der Oberfläche unter Einfluss von z.B. Wasserstoff entstehen, sehr leicht die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung als Vorzugsrichtung erkennen (vergl. Kap. 3.2.2). Deshalb beziehen sich die Winkel der Moleküle wie bei der Au(110)-Oberfläche (siehe Kap. 4.4) ebenfalls auf diese Richtung. Die Orientierungen der Moleküle, die auf der Au(110)-Oberfläche gefunden wurden, lassen somit direkt mit der Pd(110)-Oberfläche vergleichen und so ist ggf. zu erkennen, ob es eher eine von der Geometrie des Moleküls verursachte Anordnung ist, oder ob durch die Anisotropie des zugrundeliegenden Substrats ein Templateffekt eintritt.

5.1 STM Untersuchungen bei 300 K

Phthalocyanin-Moleküle wurden für 30 Sekunden auf die teilweise durch den Einfluss von Wasserstoff rekonstruierte Oberfläche aufgedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 580 \text{ K}$). Hierbei hat der Kristall Raumtemperatur. Die STM-Messungen erfolgen ebenfalls bei Raumtemperatur. In Abb. 110 erkennt man die Beschaffenheit der Oberfläche. Durch den Einfluss des im Kammer-Restgas vorhandenen Wasserstoffs ist bereits ein Teil der Oberfläche rekonstruiert (vergl. Kap. 3.2.2). Die dadurch entstandenen zusätzlichen Palladiumreihen (added-rows) auf der Oberfläche ermöglichen die Bestimmung der kristallographischen Achsen, da diese Reihen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung verlaufen (Abb. 110). Eine Bedeckung lässt sich hier nicht angeben, da die Oberfläche sehr stark von „added-rows“ bedeckt ist. Somit liegen nicht ausreichend große flache Bereiche des Substrates vor.

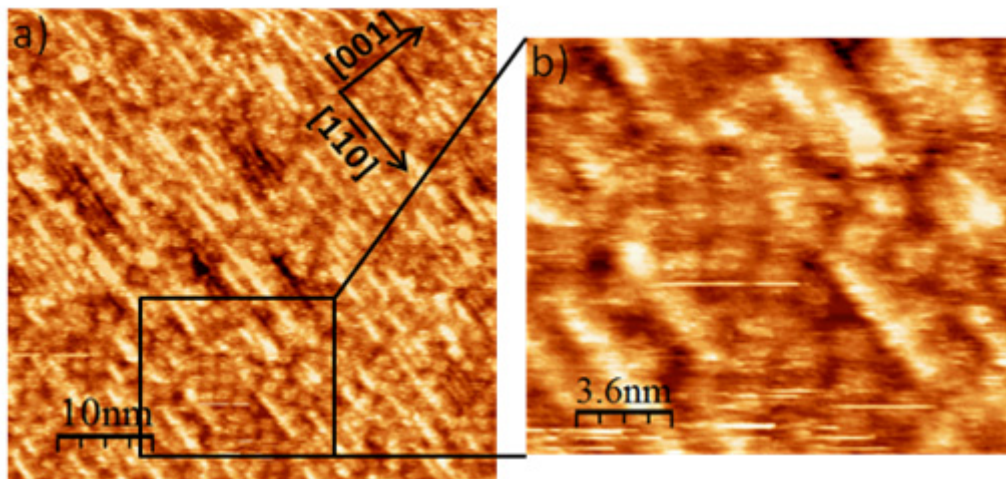


Abb. 110 a) STM Abbildungen der Pd(110)-Oberfläche bedampft mit Phthalocyanin für 30 Sekunden bei einer Proben temperatur von 300 K ($U_{\text{Bias}} = -2,25 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 107 \text{ pA}$), b) stärkere Vergrößerung der Oberfläche ($U_{\text{Bias}} = -2,25 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 137 \text{ pA}$), c) Ausschnittvergrößerung von b), beide Abbildungen aufgenommen bei 300 K Scanner- und Proben temperatur.

In der Vergrößerung (Abb. 110 c) ist erkennbar, dass die Oberfläche teilweise mit Phthalocyanin-Molekülen bedeckt ist. Es scheint, dass die Moleküle an Stellen zwischen den einzelnen added-rows zusammenhängend die Oberfläche bedecken. Es ist zu erkennen, dass die Moleküle zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung orientiert, also nicht statistisch verteilt, vorliegen. Ein Reihenwachstum, wie es auf Au(110) zu beobachten ist, ist trotz

der Anisotropie der Pd(110)-Oberfläche jedoch nicht zu erkennen. Nähere Informationen über das Adsorptionsverhalten liefert die Abb. 111.

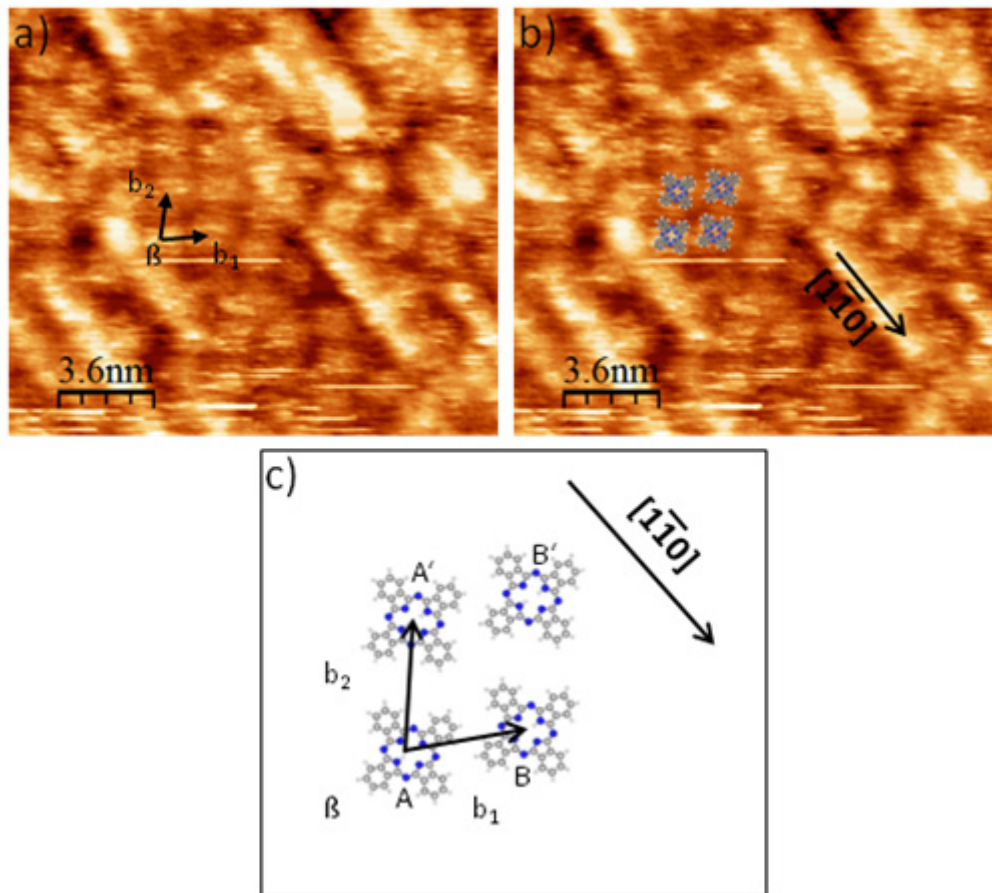


Abb. 111 a) Ausschnittvergrößerung aus Abb. 110 c) mit eingezeichneten Gitterparametern der Molekülanordnung, b) überlagert mit Molekülmodellen, c) vergrößertes schematisches Modell der Anordnung.

Die Abb. 111 a) zeigt erneut eine Ausschnittvergrößerung. Die Moleküle zeigen hier eine Struktur, wie sie ähnlich von anderen Oberflächen bekannt ist [13, 15, 17]. Selbst substituierte Phthalocyanine zeigen solch typische Anordnung [128]. Ein Wasserstoffatom von je einem Molekül A bzw. A' zeigt auf einen verbrückenden Stickstoff eines andern Moleküls B bzw. B' (Abb. 111 c). Eine van-der-Waals Wechselwirkung wird in der Literatur als mögliche Erklärung für diese Ausrichtung verwendet [14]. Auf der Au(111)-Oberfläche formen die Moleküle bei Raumtemperatur eine quasi rechteckige Elementarzelle mit $b_1 = 1,51 \pm 0,08$ nm, $b_2 = 1,44 \pm 0,03$ nm und $\beta \approx 90^\circ$ [17]. Im Gegensatz dazu liegt hier auf der Pd(110)-Fläche eine Zelle (Abb. 111 a) mit dem Parametern $b_1 = b_2 = 1,7 \pm 0,1$ nm und $\beta = 70^\circ \pm 5^\circ$ vor. Die Moleküle sind hier mit zwei Isoindol-Gruppen in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung

angeordnet. Abb. 111 b) zeigt die mögliche Anordnung, welche der weiter oben (vergl. Kap. 4.4.2.3) beschriebenen Rotation der Moleküle um $45^\circ \pm 5^\circ$ zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung auf Au(110) entspricht. Durch diese Lage erklärt sich auch, dass nur bei den Paaren A-B und A'-B' ein solcher Versatz eintritt, der auf obige Wechselwirkung hinweist.

Die weiteren Messungen erfolgen bei Kühlung von Scanner und Probe (80 K), um bessere Bildeigenschaften zu erreichen.

5.2 STM Untersuchungen bei 80 K, aufgedampft bei 185 K

Um die Adsorptionseigenschaften der Moleküle auf Pd(110) näher zu untersuchen, wird, analog den Messungen auf Au(110), die gekühlte Probe (185 K) 20 s lang mit Molekülen bedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 570 \text{ K}$). Die Messungen selbst werden bei einer Proben- und Messtemperatur von 80 K durchgeführt. Der Vorteil des Aufdampfens bei gekühlter Probe ist, dass dadurch Diffusion an der Oberfläche vermieden werden kann. Die wenigen durch Wasserstoffrekonstruktion entstandenen „added“ und „missing-rows“ erleichtern die Orientierung, da sie in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung verlaufen. Die Abb. 112 zeigt die Beschaffenheit der Oberfläche nach dem Bedampfen mit Molekülen.

Aus den Abbildungen ergibt sich eine formale Bedeckung von $0,36 \pm 0,04 \text{ ML}$. Eine Bildung von Molekül-Reihen ist nicht zu erkennen.

Teilweise sind die Moleküle sehr hell und damit hoch abgebildet, was für eine Stapelung spricht (schwarze Pfeile in Abb. 112 b - d). Ein seitlich darunter vorstehendes zweites Molekül deutet auf versetzte Stapelung hin (schwarze Kreise). Die vergrößerte Darstellung liefert Abb. 113 c).

Eine mögliche zusätzliche Erklärung für die sehr hell abgebildeten Moleküle ist eine Interaktion mit der Spitze, wofür auch die vielen Scanartefakte („lines“) sprechen. Diese Scanartefakte verlaufen waagrecht zwischen den offenen Pfeilen in Abb. 112. Ein Molekül erscheint durch Verschieben und damit im direkten Kontakt mit der Spitze erheblich heller. Das würde auch seitlich darunter hervorstehende Moleküle erklären, die durch das Scannen sichtbar werden. Moleküle in der zweiten Lage sind durch fehlende Bindungen zum Substrat deutlich lockerer gebunden und können somit eher mit der Spitze interagieren bzw. durch sie bewegt werden. Um eine klare Aussage darüber zu treffen, ob Stapelung vorliegt, wäre eine Messung der Höhe nötig. Da die

Helligkeitsskala hier aber in die Sättigung geht, ist eine Bestimmung der Höhe nur bedingt möglich.

Nur vereinzelt sind Moleküle (schwarzer Kreis in Abb. 112 d) zu erkennen, die miteinander interagieren wie es schon weiter oben beschrieben wurde (vergl. Abb. 99).

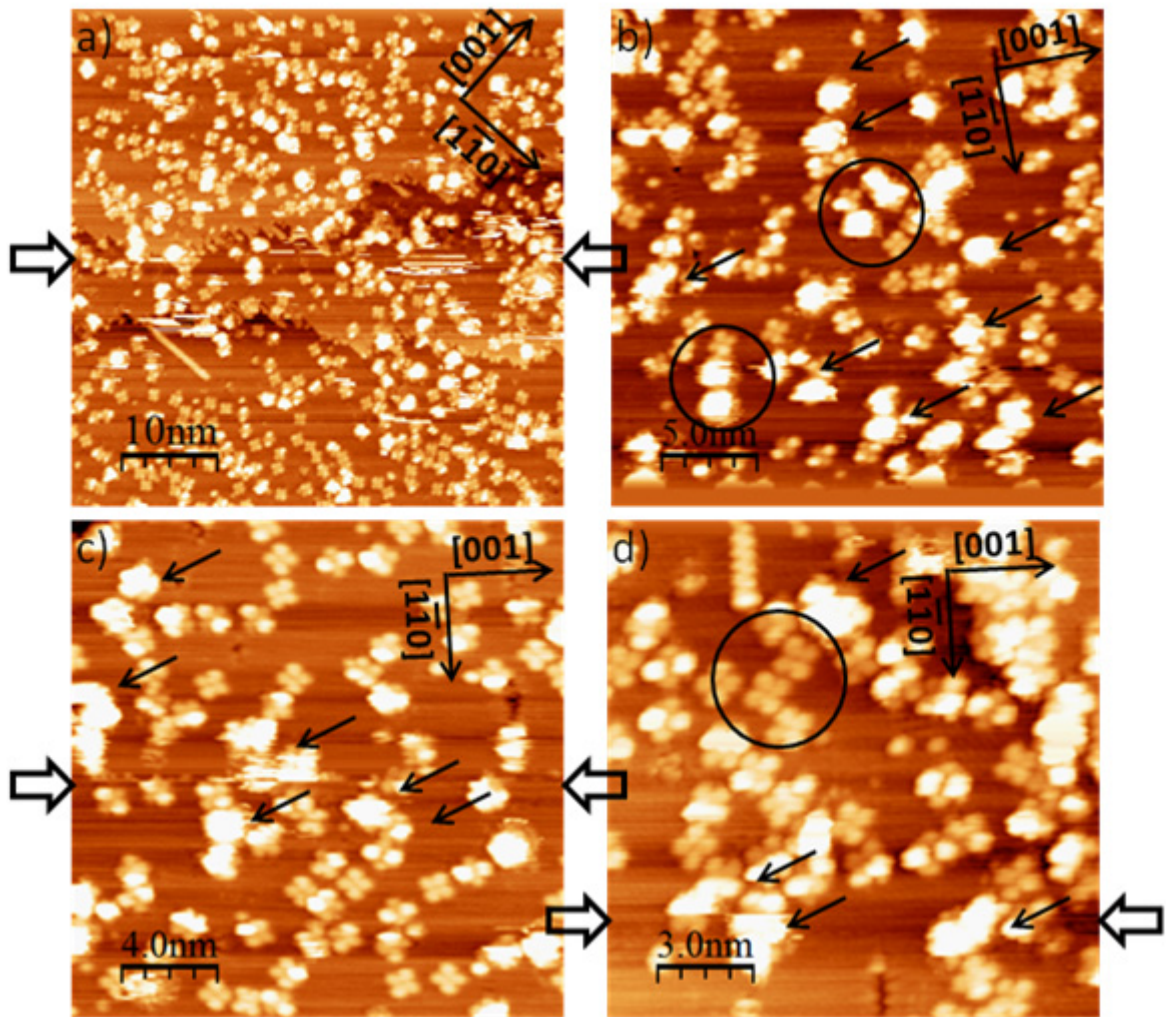


Abb. 112 a) - d) STM Abbildungen in verschiedenen Vergrößerungsstufen der Pd(110)-Oberfläche bedampft mit Phthalocyanin für 20 Sekunden bei einer Proben­temperatur von 185 K. Gestapelte Moleküle sind durch Pfeile, versetzte Moleküle durch Kreise und Scanartefakte durch offene Pfeile gekennzeichnet (a) $U_{\text{Bias}} = -245 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 435 \text{ pA}$; b) $U_{\text{Bias}} = -245 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 439 \text{ pA}$; c) $U_{\text{Bias}} = -245 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 411 \text{ pA}$; d) $U_{\text{Bias}} = -245 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 452 \text{ pA}$), alle Abbildungen aufgenommen bei 80 K Scanner- und Proben­temperatur.

Einige Ausschnittvergrößerungen der Abb. 112 c) liefern mehr Details (Abb. 113). Bei einigen Molekülen sind einzelne oder mehrere Isoindolgruppen ebenfalls deutlich heller abgebildet. Die Abb. 113 zeigt hierfür fünf verschiedene Spezies. Es gibt

Moleküle, bei denen keine Isoindolgruppe heller erscheint (weiße Kreise Abb. 113 a). Die gepunkteten Kreise zeigen Moleküle mit einer helleren Gruppe, und die gestrichelten Kreise zeigen Moleküle mit zwei gegenüberliegenden helleren Gruppen (siehe auch Abb. 113 d). Zusätzlich sind auch Moleküle zu erkennen, bei denen zwei Gruppen auf einer Seite des Moleküls heller abgebildet werden (Abb. 113 b). Für das Auftreten heller Gruppen an einem Molekül sind ähnlich Gründe anzunehmen, wie bereits auf der Au(110)-Oberfläche beobachtet, nämlich eine bessere Interaktion mit dem Substrat an einem Defekt oder mit den Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist (vergl. z.B. Abb. 100 auf Seite 113).

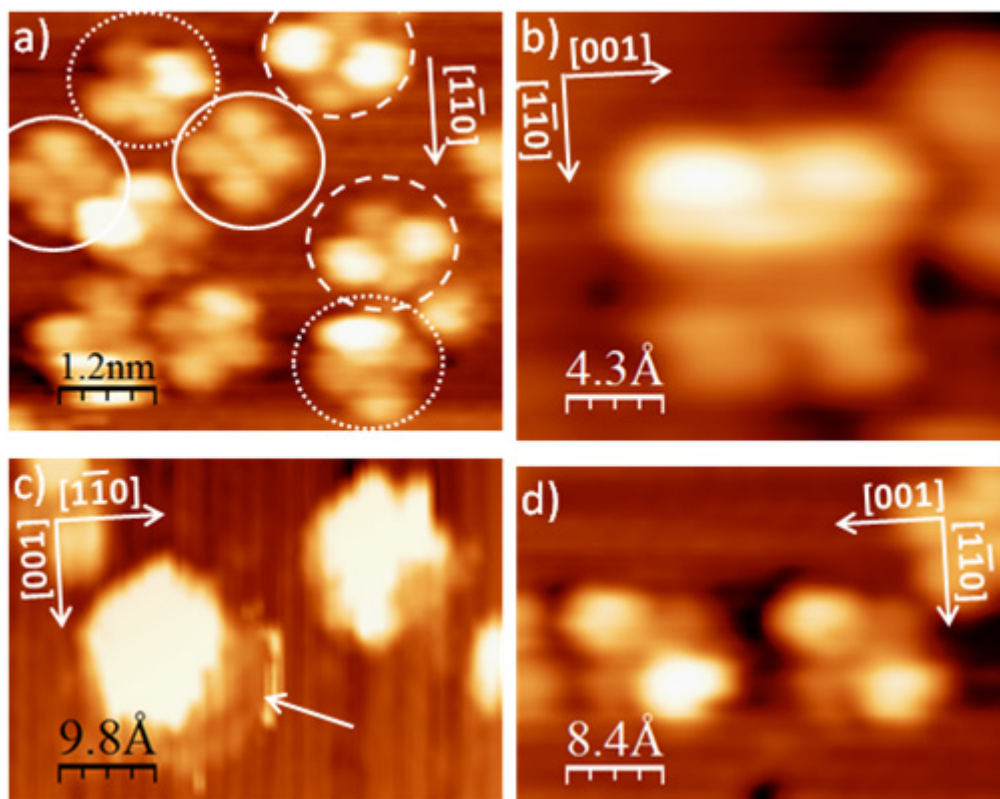


Abb. 113 Vergrößerungen aus Abb. 112 c): a), b), d) An Molekülen treten einzelne oder mehrere Isoindolgruppen deutlich hervor, c) Versatz an helleren Molekülen deutet auf Stapelung hin.

Einige weitere Spezies sind sehr hell und damit hoch abgebildete Moleküle (Abb. 113 c). Wie schon bei der Abb. 112 beschrieben, ist hier von einer Stapelung auszugehen. Ein in Abb. 113 c) zu erkennender Versatz (weißer Pfeil) legt ein seitlich darunter verschobenes Molekül nahe und unterstützt damit die Annahme einer Stapelung.

In den vorhergehenden Abbildungen sind die Abbildungseigenschaften ein Merkmal zur Unterscheidung verschiedener Molekülspezies. Zwar wirken die Moleküle auf den ersten Blick eher statistisch verteilt, aber bei näherer Analyse ergeben sich einige bevorzugte Orientierungen (Abb. 115). Die Orientierungen beziehen sich dabei wieder auf die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung. Zeigen zwei Isoindolgruppen in diese Richtung entspricht das einer Rotation des Moleküls um 45° , liegen zwei Seiten des Moleküls parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung so entspricht das einer Rotation von 0° (siehe Abb. 75, Kap. 4.4). Um die Winkel besser zu bestimmen, wird hier die Achse über zwei gegenüberliegende Isoindolgruppen bestimmt, da die beiden gegenüberliegenden Isoindolgruppen besser zu erkennen und somit auch leichter zu vermessen sind. Damit aber diese Winkel mit den vorher an Au(110) vermessenen Winkeln verglichen werden können, werden 45° vom vermessenen Winkel abgezogen. Die Abb. 114 zeigt das Verfahren. Hierbei beschreibt die rote Linie den im Folgenden gemessenen Winkel und die schwarze Linie den im Vergleich auf Au(110) bestimmten Winkel.

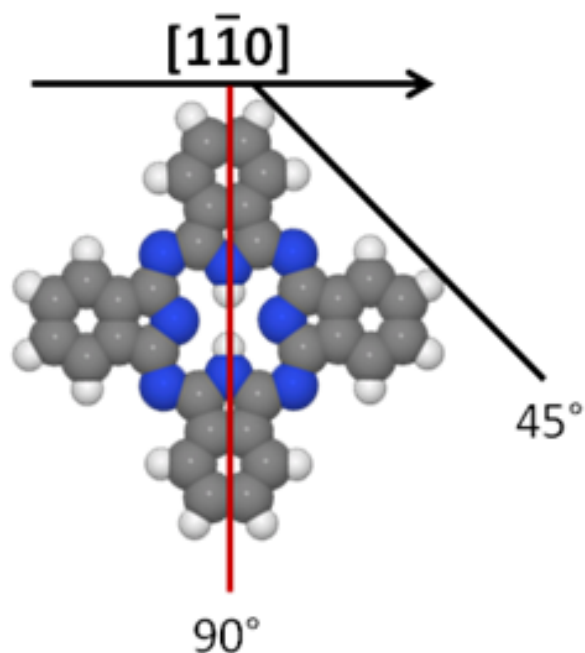


Abb. 114 Schematische Darstellung zur Bestimmung der Molekül-Orientierung, die Rotation um 45° bezogen auf die Vorzugsrichtung des Substrates wird hier über zwei Isoindolgruppen als 90° bestimmt.

Die gemessenen Orientierungen belaufen sich auf 30°, 15° und 45° (alle $\pm 5^\circ$) bezogen auf die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Eine eindeutiger Zusammenhang zwischen der Orientierung und dem Hervortreten einzelner oder mehrere Isoindolgruppen ist nicht direkt zu erkennen (Abb. 115 d) und e)). So treten bei benachbarten Molekülen mit gleicher Orientierung mitunter verschiedene Isoindolgruppen heller hervor. Dieses Phänomen könnte in Defekten in der Oberfläche begründet liegen. Eine stärkere Interaktion der Moleküle an diesen Stellen mit der Oberfläche ist sehr wahrscheinlich. Wenngleich ein strenger Zusammenhang zwischen Orientierung und dem Hervortreten einzelner Isoindolgruppen nicht ins Auge springt, so treten bei einer Rotation von 15° und 30° sehr häufig zwei gegenüberliegende Isoindolgruppen heller hervor (Abb. 115 b) und c). In Abb. 116 ist zu erkennen, dass durch eine Rotation möglicherweise die Interaktion von einzelnen Isoindolgruppen mit den Palladiumreihen stärker auftritt, was in einer deutlichen höheren Helligkeit im STM-Bild resultiert. Dies ist ein ähnliches Phänomen, wie es auch auf Gold beobachtet wurde.

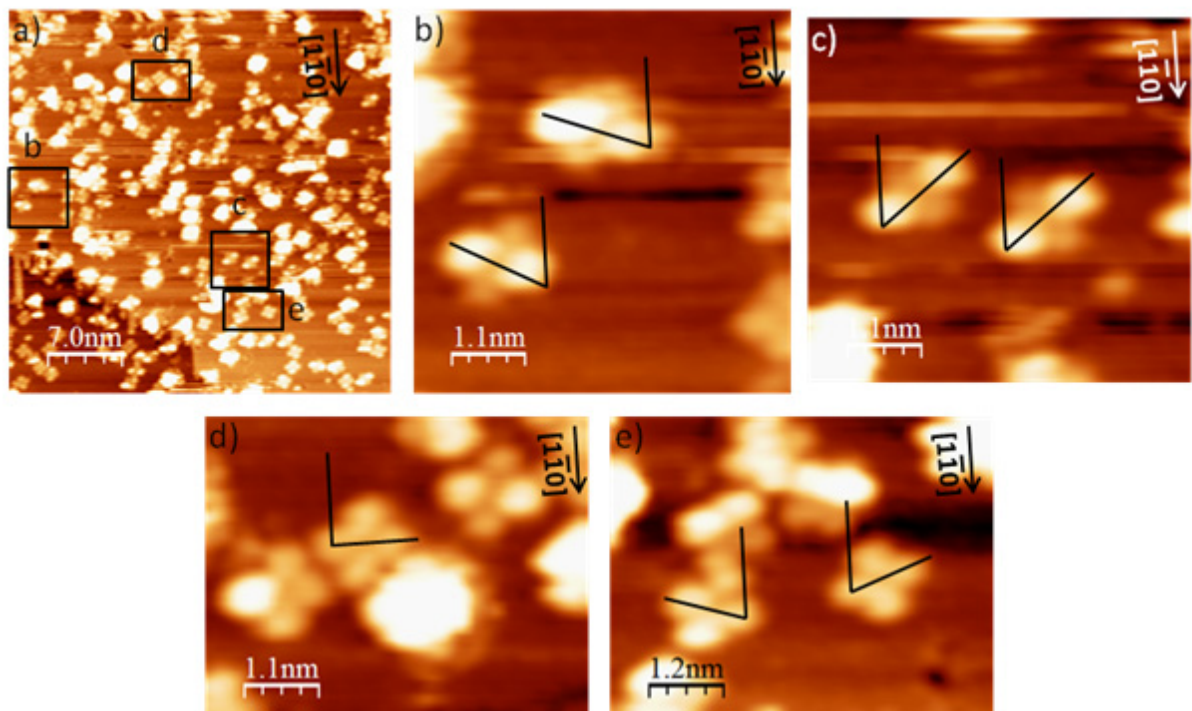


Abb. 115 STM-Bilder der Pd(110)-Oberfläche, 20 Sekunden bedampft mit Phthalocyanin bei einer Proben temperatur von 185K, a) $U_{\text{Bias}} = -246$ mV, $I_{\text{Tunnel}} = 0,60$ nA; mit Vergrößerungen b)-e), b) 30° Spezies (eingezeichneter Winkel 75°), c) 15° Spezies (eingezeichneter Winkel 60°), d) 45° Spezies (eingezeichneter Winkel 90°), e) verschiedene 30° Spezies (eingezeichneter Winkel 75°), aufgezeichnet bei 80 K Scanner- und Proben temperatur.

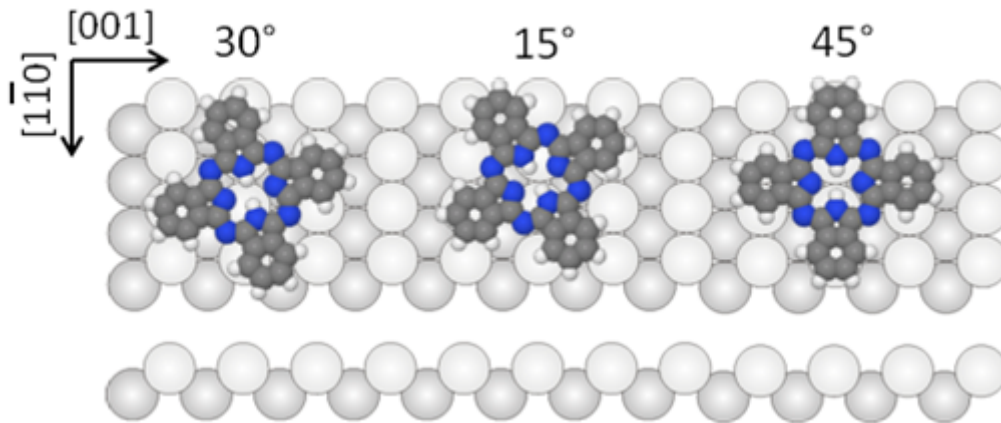


Abb. 116 Verschiedene Rotationen der Phthalocyanin-Moleküle auf der Pd(110)-Oberfläche.

5.3 STM Untersuchungen bei 80 K nach Erwärmen auf 400 K

Im vorherigen Kapitel (Kap. 5.2) zeigte sich, dass die Moleküle, bei niedrigen Substrattemperaturen aufgedampft, mit verschiedenen Orientierungen vorliegen. Um die thermodynamisch stabilste Orientierung zu erzeugen, wird die Probe nach dem Bedampfen für 3 Minuten auf 400 K getempert. Die Bedeckung mit Phthalocyanin Molekülen ist vergleichbar der nach Bedampfung bei 300 K, da ebenfalls 20 s lang aufgedampft wurde ($T_{\text{Verdampfer}} = 570 \text{ K}$). Hiermit eröffnen sich Vergleichsmöglichkeiten mit den Messungen bei 300 K (Kap. 5.1). Die Messung selbst erfolgt mit gekühltem Scanner und Probe (80 K).

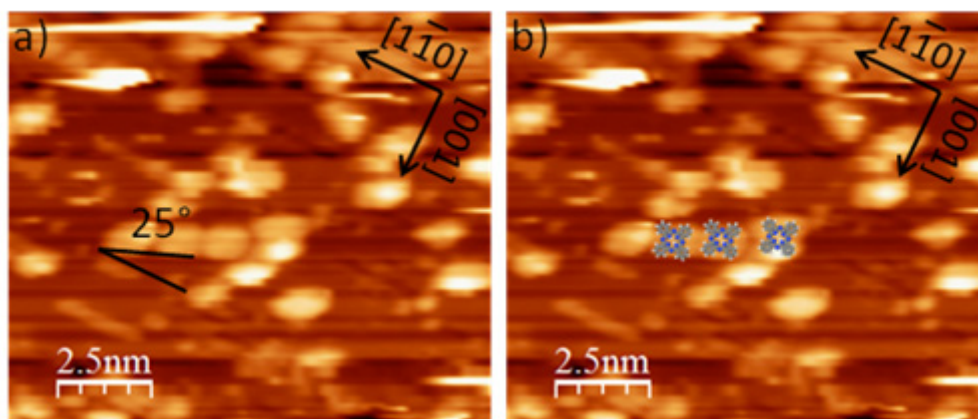


Abb. 117 STM-Bilder der Pd(110)-Oberfläche, 20 Sekunden bedampft mit Phthalocyanin bei einer Probentemperatur von 185K, im Anschluss getempert auf 400 K für 3 Minuten,
a) $U_{\text{Bias}} = -245 \text{ mV}$, $I_{\text{Tunnel}} = 435 \text{ pA}$; b) überlagerte Molekülmodelle, aufgezeichnet bei 80 K Scanner- und Probentemperatur.

Die Beschaffenheit der Oberfläche zeigt Abb. 117. Eine deutliche Agglomeration der Moleküle ist nicht zu sehen, was für eine bevorzugte Bindung an das Substrat spricht. In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Moleküle etwa $25^\circ \pm 5^\circ$ verdreht zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung vorliegen. Das entspricht wahrscheinlich der 30° Struktur, wie sie in der Abb. 116 zu sehen ist. Die nicht unerhebliche Abweichung lässt sich durch die deutlich schlechteren Abbildungseigenschaften (im Vergleich zur Abb. 115) erklären. Die Moleküle zeigen wieder die typisch versetzte Anordnung wie sie schon weiter oben zu sehen war und was auf eine Interaktion zwischen den Molekülen hindeutet (vergl. Abb. 100 auf Seite 113).

5.4 Phthalocyanin auf H / Pd(110)

Da die Pd(110)-Oberfläche unter dem Einfluss von Wasserstoff rekonstruiert (vergl. Kap. 3.2.2), lässt sich damit die Beschaffenheit der Oberfläche gezielt verändern, um Vergleichsmöglichkeiten zu den vorherigen Oberflächen zu schaffen.

Dazu wird über einen Zeitraum von 30 Minuten ein Wasserstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar in der Kammer eingestellt. Die Temperatur des Kristalls liegt dabei, wie beim nachfolgenden Aufdampfen der Moleküle, bei 130 K. Phthalocyanin wird bei 563 K Verdampfertemperatur für 15 Sekunden aufgedampft. Um ein Ordnen der Moleküle zu ermöglichen, wird vor den STM-Messungen die Probe für 15 Minuten bei 300 K getempert. Abb. 118 zeigt die Beschaffenheit der Oberfläche.

Die Moleküle zeigen überwiegend eine Rotation um $45^\circ \pm 5^\circ$ bezogen auf die $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (Abb. 118 c). Weniger häufig sind Moleküle zu sehen, die ca. $22^\circ \pm 5^\circ$ verdreht sind, und bei denen zwei Isoindolgruppen deutlich heller erscheinen (unterbrochene Pfeile). Das spricht dafür, dass durch diese Rotation eine Überlappung mit zwei benachbarten Reihen des Palladiums begünstigt ist (Abb. 118 c) und d)). Wenige Moleküle liegen mit einer Rotation um 0° vor (durchgehender Pfeil Abb. 118 d) und erscheinen, ebenso wie die um 45° rotierten, gleichmäßig, aber intensiv hell (Abb. 118 d).

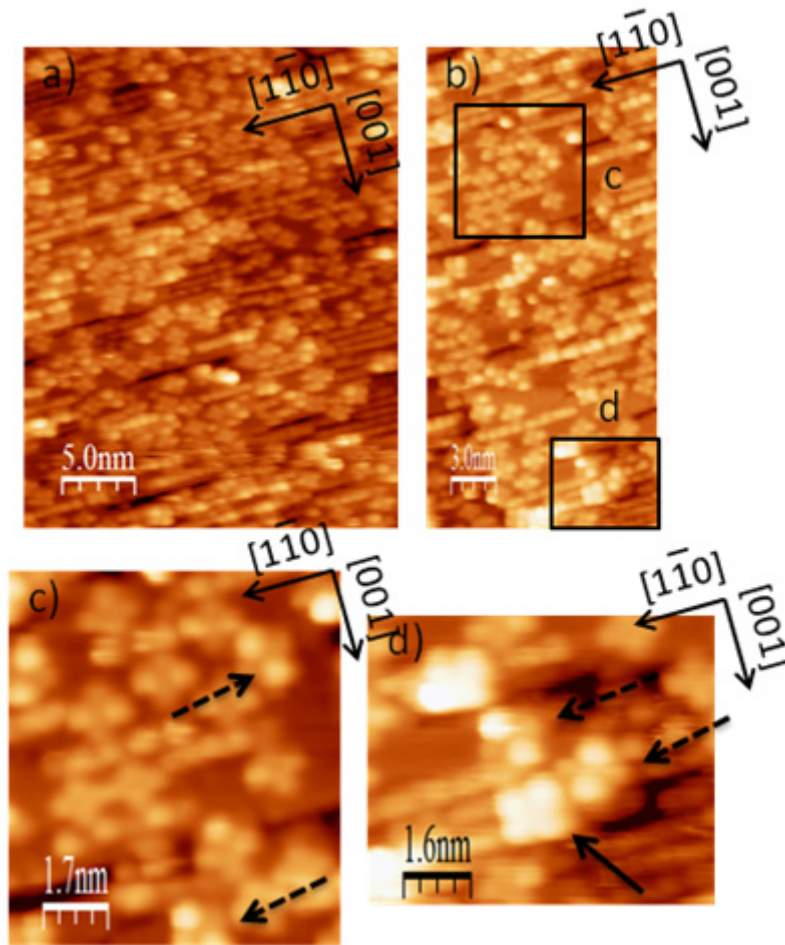


Abb. 118 STM Bilder der durch Wasserstoff rekonstruierten Pd(110)- Oberfläche welche für 15 Sekunden mit Phthalocyanin bei einer Probertemperatur von 300K bedampft ist (a-b) $U_{\text{Bias}} = -2,25 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 137 \text{ pA}$, c-d) Ausschnittvergrößerung mit verschiedenen Molekülrotationen, aufgenommen bei 80 K Scanner- und Probertemperatur.

Abschließend lässt sich feststellen, dass auf der Pd(110)- und H / Pd(110)-Oberfläche die 45° Anordnung vorkommt und bei Raumtemperatur bevorzugt auftritt. Bei niedrigen Temperaturen und auf der rekonstruierten Oberfläche treten auch anders rotierte Spezies auf. Bei zusätzlicher Aktivierungsenergie (400 K) scheinen die Moleküle eher leicht verdreht vorzuliegen. Generell ist das Verhalten dem auf der Au(110)-Oberfläche ähnlich.

6. Metall-freies Phthalocyanin auf der mit Gold bedeckten Pd(110)-Oberfläche

6.1 Kalibrierung des Goldverdampfers mittels AES

Wie frühere Messungen und Publikationen zur Gold-Epitaxie auf Pd(110) zeigen [85, 86], entstehen je nach Gold-Bedeckung verschiedene Strukturen auf der Pd(110)-Oberfläche (vergl. Kap. 3.3). Daher ist es wichtig, die Bedeckung der Oberfläche vorher zu kalibrieren, um gezielt diesen Parameter zu kontrollieren. Die Kalibrierung des Verdampfers erfolgt mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (vergl. Kap. 2.3). Dazu wird nach und nach Gold in Schritten von 2 Minuten auf die Pd(110)-Oberfläche aufgedampft und jeweils ein Augerspektrum aufgenommen. Abb. 119 zeigt die entsprechende Spektrenschar. Die Zeitangabe versteht sich als akkumulierte Aufdampfzeit.

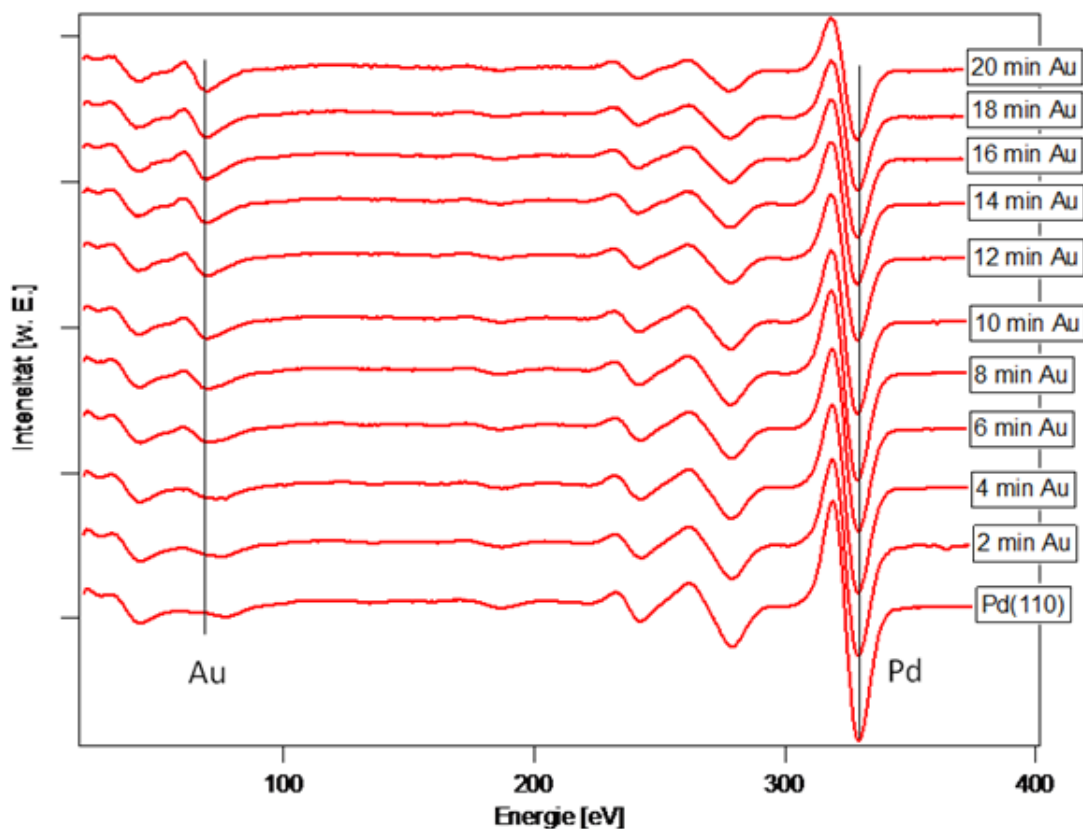


Abb. 119 Augerspektrenschar zur Kalibrierung des Gold-Verdampfers mit der akkumulierten Aufdampfzeit in Minuten.

Vermessen werden der Gold-Peak bei 69 eV und der Palladium Peak bei 330 eV [35]. Die Peak-Intensitäten werden jeweils auf die maximale Intensität normiert und gegeneinander aufgetragen. Anhand der damit erhaltenen Kurve lässt sich die Bildung der Monolage ermitteln [129]. Es ist deutlich an den Pd-Daten zu erkennen, dass die Steigung sich nach 10 Minuten Aufdampfzeit ändert. Somit kann angenommen werden, dass die erste Monolage nach 9-10 Minuten erreicht (Abb. 120).

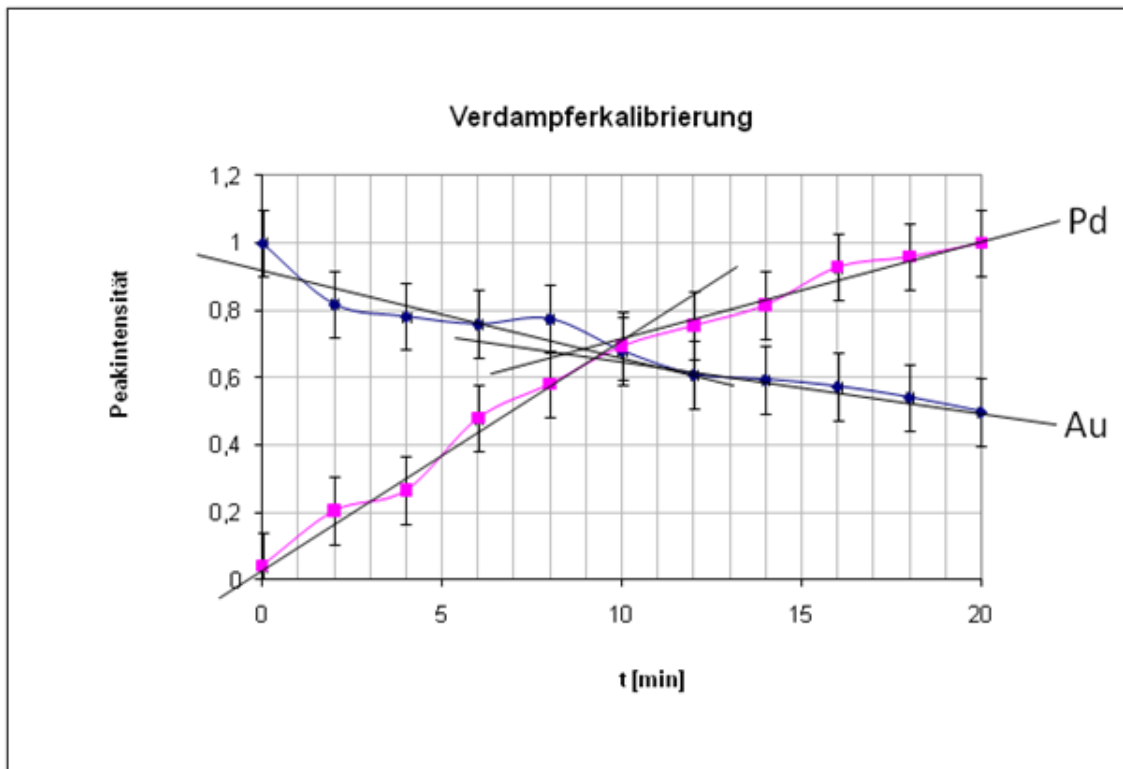


Abb. 120 Normierte Pd(330 eV)- und Au(69 eV)-AES Peakintensitäten in Abhängigkeit der Aufdampfzeit.

6.2 Charakterisierung des Systems Phthalocyanin / Au / Pd(110) mittels STM

6.2.1 Phthalocyanin auf 1 ML Gold

Gemäß der vorausgegangenen Verdampferkalibrierung wird für 9 Minuten Gold auf die Pd(110)-Oberfläche aufgedampft, entsprechend einer Monolage Gold, und der Kristall anschließend für 10 Minuten auf 500 K erhitzt. Das STM Bild in Abb. 121 zeigt die erhaltene Oberflächenbeschaffenheit.

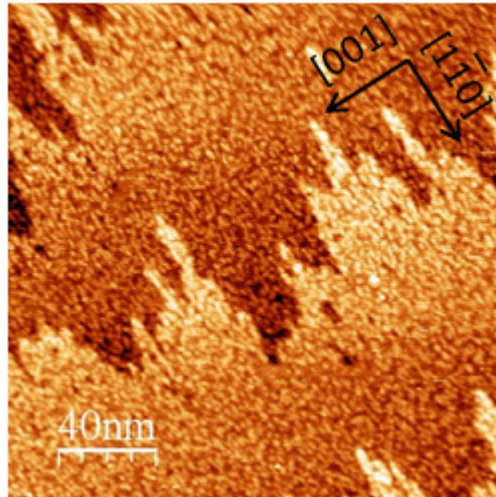


Abb. 121 STM-Bild für 1 ML Au auf Pd(110), $U_{\text{Bias}} = -2,11 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 27,3 \text{ pA}$.

Die rauen Stufenkanten und die „missing-„ und „added-rows“ zeigen hier den vorhandenen Gold-Film an. Durch die Anisotropie der Oberfläche findet das Wachstum des Gold-Films bevorzugt in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung statt (vergleiche Abb. 39 auf Seite 54). Dadurch entstehen die erkennbar „ausgefransten“ Strukturen auf der Oberfläche. Die Oberfläche vom Palladium bleibt unverändert. Die Veränderungen, die auf der Oberfläche zu erkennen sind, werden durch die aufgebrauchten Goldatome verursacht. Da sowohl Gold als auch Palladium kubisch zentrierte Gitter aufweisen, deren Gitterkonstanten nur um ca. 5% abweichen ($a_{\text{Au}} = 4,08 \text{ \AA}$, $a_{\text{Pd}} = 3,89 \text{ \AA}$), nimmt die Monolage Gold die Gitterkonstante des Palladiums an. Somit liegen rechnerisch die Goldatome $0,09 \text{ \AA}$ näher beieinander als in ihrem Normalzustand. Diese pseudomorphe Monolage ist eine gute Oberfläche, um das Adsorptionsverhalten von Phthalocyanin hierauf weiter zu untersuchen.

Auf diese Oberfläche ($T = 400 \text{ K}$) wird für 10 Sekunden Phthalocyanin aufgedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 560 \text{ K}$). Nach dem Transfer in das STM und Abkühlen auf 80 K zeigt sich die Oberfläche mit der in Abb. 122 zu sehenden Beschaffenheit. Eine Bestimmung der Bedeckung ist wegen der Rauheit der Oberfläche schwierig. Sie lässt sich aber anhand vorhergegangener Messungen auf $0,2 \pm 0,5 \text{ ML}$ abschätzen.

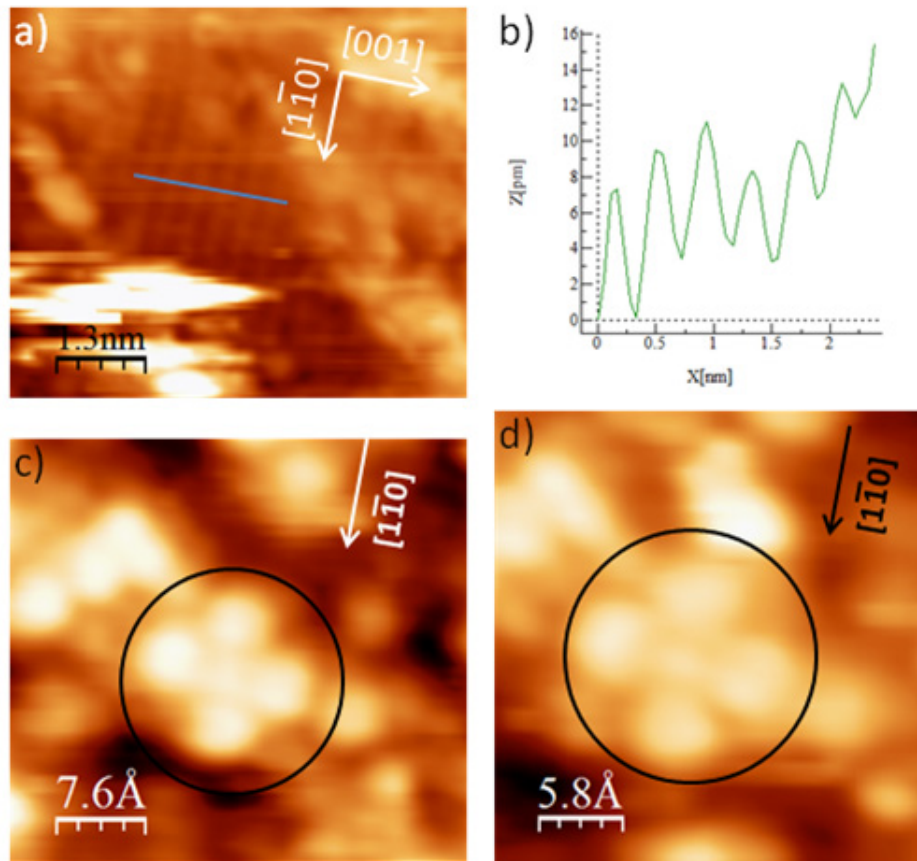


Abb. 122 STM-Bilder der mit 1 ML Au bedeckten Pd(110)-Oberfläche nach dem Bedampfen mit Phthalocyanin-Molekülen für 10 Sekunden bei 400 K Proben­temperatur (a), c) und d) $U_{\text{Bias}} = -1,09 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 18,3 \text{ pA}$, a) erkennbare Reihen des Substrates, b) Höhenprofil zu a), c)-d) erkennbare Moleküle mit 45° Orientierung zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung, aufgenommen bei 80 K Scanner und Proben­temperatur.

Die Abb. 122 a) zeigt, dass an einigen Stellen das freie Substrat zu sehen ist. Das Höhenprofil in Abb. 122 b) lässt Abstände zwischen den einzelnen Reihen von 390 pm erkennen, was für die Oberfläche zu erwarten ist. Vereinzelt werden Moleküle abgebildet (Abb. 122 b) und c)). Sie sind um $45^\circ \pm 5^\circ$ zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung rotiert. Eine solche Rotation wird auch auf Au(110) beobachtet, wo sie ein typisches Charakteristikum der dortigen Molekülreihen darstellt (vergl. Kap. 4.4). Alle 4 Isoindolgruppen werden gleich hell abgebildet, was darauf hindeutet, dass alle Isoindolgruppen über Goldreihen liegen. Zusätzlich ist in der Mitte Elektronendichte zu erkennen. Dieses kann durch eine direkt darunter befindliche Goldreihe erklärt werden im Gegensatz zur Au(110)-Oberfläche, auf der diese Rotation auf einer (1×3) -Rekonstruktion vorkommt, und damit darunter keine direkte Elektronendichte

vorkommt. Es ist typisch für eine mit einer mit 1 ML bedeckten Pd(110)-Oberfläche, keine (1x3)-Rekonstruktion zu zeigen. Den gleichen Effekt findet man auch auf der reinen Pd(110)-Oberfläche (vergl. Abb. 115 d).

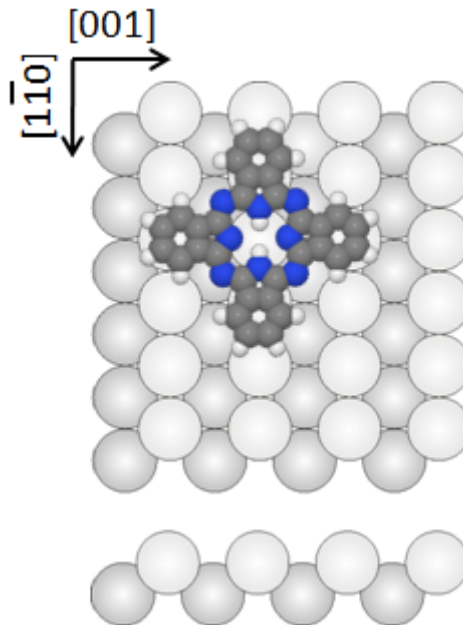


Abb. 123 Modell zur Rotation der Phthalocyanin-Moleküle auf der mit 1 ML Au bedeckten Pd(110)-Oberfläche.

6.2.2 Phthalocyanin auf 2 ML Gold

Im nächsten Schritt werden Phthalocyanin-Moleküle auf einen zwei Monolagen dicken Gold-Film auf Pd(110) aufgedampft. Dazu wird die Pd(110)-Probe für 20 Minuten mit Gold bedampft und anschließend für 10 Minuten auf 650 K erhitzt. Die anschließende Aufdampfzeit für die Moleküle beträgt wie im vorhergehenden Kapitel 10 Sekunden bei 400 K Proben­temperatur. Dadurch beträgt die Molekülbedeckung wieder $0,2 \pm 0,5$ ML.

Die Beschaffenheit der Oberfläche zeigt sich in Abb. 124.

Es sind (1x2)-rekonstruierte Bereiche zu erkennen, wie sie für die zweite und dritte Monolage Gold auf Pd(110) typisch sind [85] (vergl. Kap. 3.3). Der größte Teil der Moleküle adsorbiert mit einer Rotation von 0° zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung (durchgehende Pfeile).

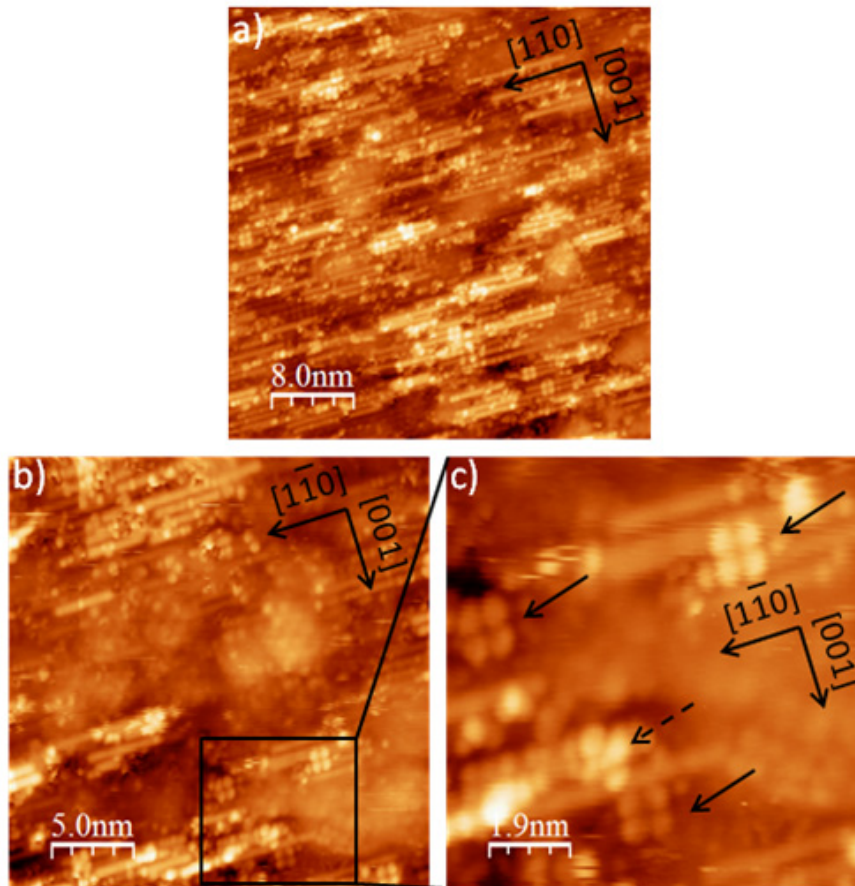


Abb. 124 STM-Bilder der mit 2 ML Au bedeckten Pd(110)-Oberfläche nach dem Bedampfen mit Phthalocyanin für 10 Sekunden bei 400 K Proben­temperatur (a) $U_{\text{Bias}} = -2,04 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 30,2 \text{ pA}$, b) $U_{\text{Bias}} = -1,09 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 18,3 \text{ pA}$, c) Ausschnittsvergrößerung von b) mit erkennbaren Molekülen, aufgenommen bei 80 K Scanner und Proben­temperatur.

Vereinzelt liegen Moleküle mit verzerrter Geometrie an Defekten vor (gestrichelter Pfeil). Die Rotation von 0° entspricht der, wie sie auch auf der (1x2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche zu finden ist (vergl. Kap. 4.4 und Abb. 80 b auf Seite 94). Analog zu der Au(110)-(1x2)-Rekonstruktion ist ebenfalls keine Elektronendichte im Zentrum zu erkennen, was daran liegt, dass die Moleküle über einer fehlenden Reihe liegen (Abb. 125).

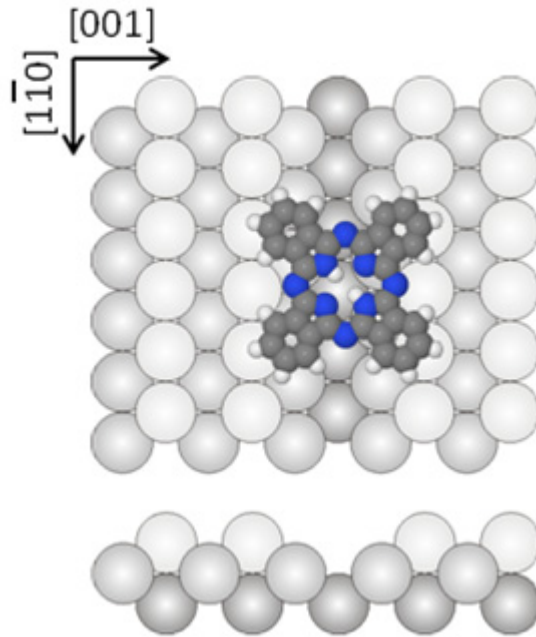


Abb. 125 Modell zur Rotation der Phthalocyanin-Moleküle auf der mit 2 ML Au bedeckten Pd(110)-Oberfläche.

Es zeigt sich, dass die Molekülrotationen, welche auf der Au(110)- und Pd(110)-Oberfläche vorkommen, auch auf den mit Gold bedampften Pd(110)-Oberflächen vorkommen, deren Eigenschaften sie haben. So ist die für die Au(110)-(1x2)-Oberfläche typische Rotation von 0° auch auf der mit 2 ML bedampften Pd(110)-Oberfläche zu finden. Die Rotation von 45° kommt sowohl auf der Pd(110)-Oberfläche als auch auf der mit 1 ML Gold bedeckten Pd(110)-Oberfläche vor.

7. Mangan-Phthalocyanin auf TiO_x / $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$

In den vorhergehenden Kapiteln wurde das Wachstum von metallfreiem Phthalocyanin (H_2Pc) auf anisotropen Metalloberflächen untersucht. Da aber in technischen Anwendungen häufig oxydische Substrate für das Wachstum organischer Schichten verwendet werden, soll auch hierfür ein Beispiel untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 3.4 vorgestellt, lassen sich auf Pt_3Ti verschiedene TiO_x -Oxidphasen präparieren. Von besonderem Interesse sind hierbei die thermodynamisch stabilsten Phasen z' - TiO_x und w' - TiO_x . Beide Phasen lassen sich verhältnismäßig leicht präparieren, da sie über weite Temperatur- und Sauerstoff-Dosis-Bereiche stabil sind. Gerade in Bezug auf ihre intrinsische Anisotropie stellt die z' - TiO_x eine interessante Vergleichsmöglichkeit zu den anisotropen metallischen Oberflächen der vorangegangenen Kapitel dar. Als Molekül wird das Mangan-Phthalocyanin verwendet.

7.1 Adsorption von Mangan-Phthalocyanin auf z' - TiO_x

Nach Präparation einer z' - TiO_x -Phase mit 10 L O_2 bei $4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und einer Proben temperatur von 1000 K werden für 30 Sekunden bei Raumtemperatur Mangan-Phthalocyanin-Moleküle (MnPc) aufgedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 580 \text{ K}$). Die erfolgreiche Präparation des Oxidfilmes wurde zuvor mittels LEED überprüft. Da der Verdampfer vorher nicht mittels anderer Methoden kalibriert worden war, erfolgt die Bestimmung der formalen Bedeckung wieder anhand der STM-Aufnahmen mittels der Software WSxM [56] (siehe Kap. 5). Über mehrere Aufnahmen gemittelt ergibt sich im vorliegenden Fall eine lokale Bedeckung der Probe mit Phthalocyanin-Molekülen von etwa $0,05 \pm 0,02 \text{ ML}$ ($1/20 \text{ ML}$). Die Bedeckung ist aber nur rein flächenmäßig bestimmt und berücksichtigt nicht eventuelle Agglomeration der Moleküle. Die Angabe dient eher zum Vergleich nach verschiedenen Aufdampfzeiten.

In LEED-Aufnahmen ist nur eine diffuse Struktur der Oberfläche zu sehen.

Die Messungen, die mit dem STM bei Raumtemperatur vorgenommen wurden, zeigen aber das Vorhandensein von geordneten Strukturen auf der Oberfläche (siehe Abb. 126). Man erkennt eindeutig die in einer Richtung verlaufenden Reihen der z' - TiO_x -

Phase (Pfeile in Abb. 126). Darauf sind deutlich Erhebungen zu erkennen, die den Molekülen entsprechen.

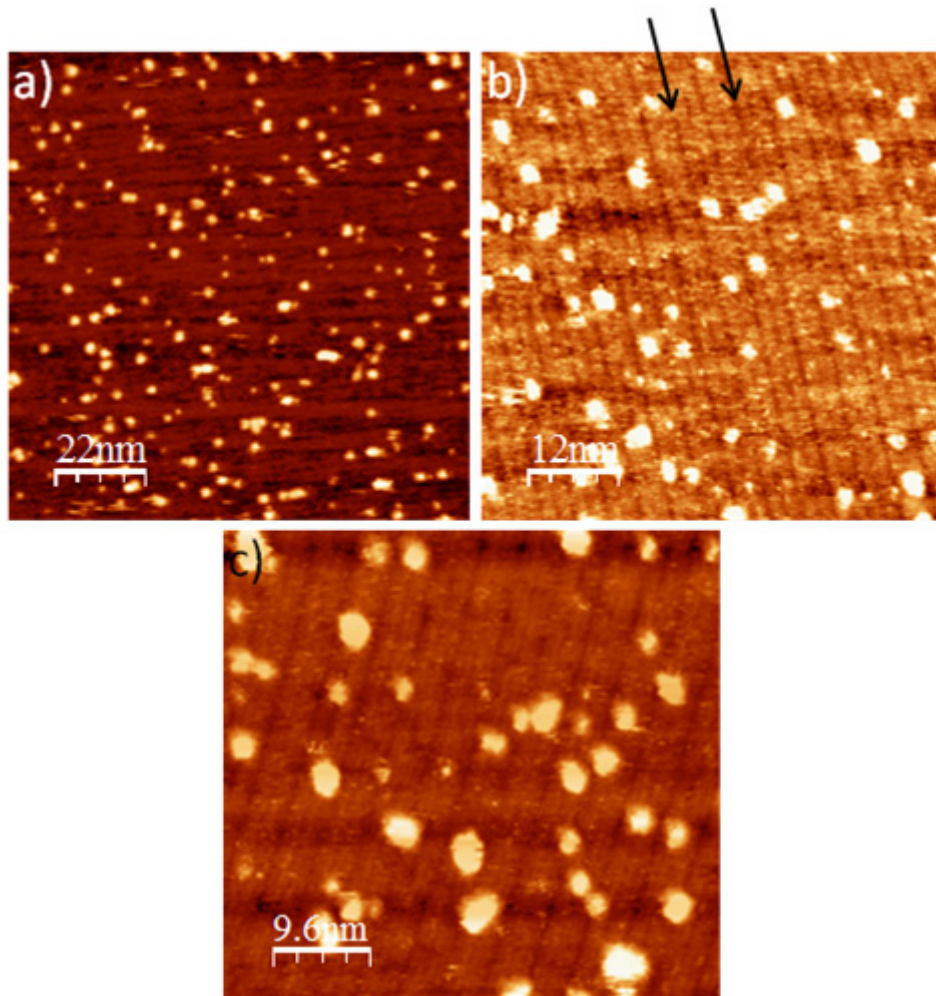


Abb. 126 STM-Bilder der z' -TiO_x-Phase auf Pt₃Ti(111) bedeckt mit $\frac{1}{20}$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur (a) $U_{\text{Bias}} = 0,97$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 48,0$ pA; b) $U_{\text{Bias}} = 0,83$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 47,9$ pA; c) $U_{\text{Bias}} = 0,97$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 47,2$ pA).

Es ist klar zu erkennen, dass sich die Moleküle in den Gräben anordnen (Abb. 126 a) und b). In Abb. 126 c) sieht man zusätzlich, dass die Moleküle seitlich versetzt, also aller Wahrscheinlichkeit zwischen den Zickzackreihen, auf die Reihen ragen (siehe Abb. 45 Kap. 3.4). Die Abb. 127 und Abb. 128 liefern weitere Informationen.

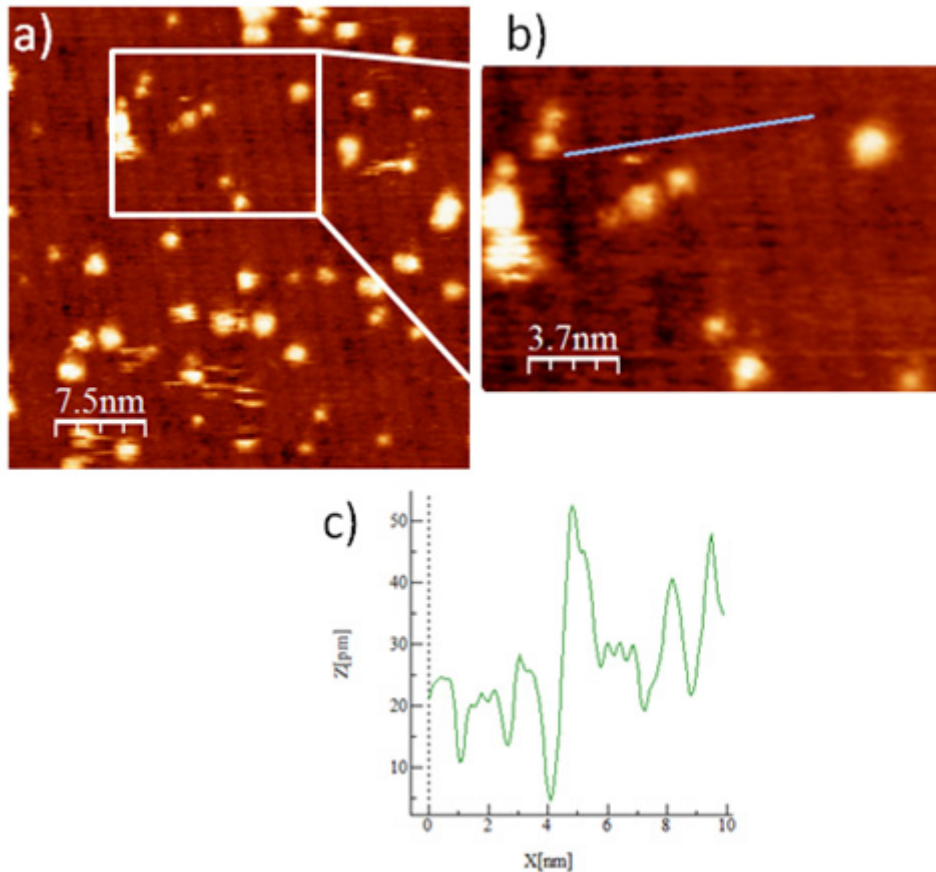


Abb. 127 STM-Bilder der z' -TiO_x-Phase auf Pt₃Ti(111) bedeckt mit $\frac{1}{20}$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur (a) $U_{\text{Bias}} = 0,97$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 48,0$ pA), b) Vergrößerung aus a), c) Höhenprofil zu b).

Die Vergrößerung (Abb. 127 b) zeigt die typischen Reihen der z' -TiO_x-Phase. Ihr mittlerer Abstand beträgt 1,4 - 1,5 nm (Höhenprofil Abb. 127 c).

Zusätzlich scheinen die Moleküle über die Reihen hinweg zu interagieren (durchgehender weißer Pfeil in Abb. 128 a). Solche Interaktionen lassen sich auch auf anderen Oberflächen beobachten, so ist eine solche Anordnung von Phthalocyanin auf InSb(100)-c(8x2) in [98] festgestellt worden. Die mit gepunkteten Pfeilen gekennzeichneten Moleküle sind möglicherweise seitlich verkippt und werden dadurch kleiner abgebildet. Die Verkipfung ergibt sich wahrscheinlich dadurch, dass das Molekül aufgrund seines aromatischen Systems seine Planarität beibehält. Der Durchmesser des mittleren Phthalocyanin-Moleküles liegt typischerweise bei 1,3 nm, der Abstand zwischen Molekülen ist 1,5 nm, und ihre Höhe wird mit 250 pm abgebildet (Abb. 128 b).

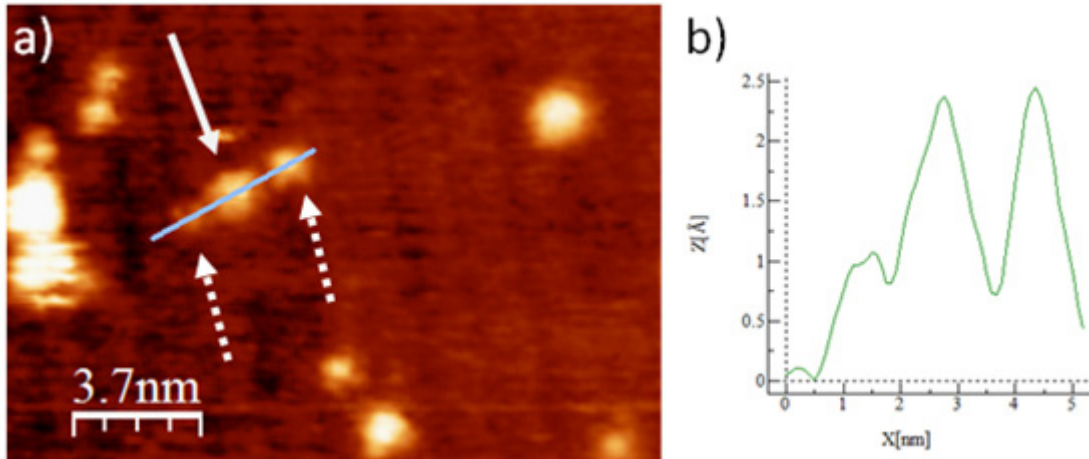


Abb. 128 STM-Bilder der z' -TiO_x-Phase auf Pt₃Ti(111) bedeckt mit $1/20$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur; a) Vergrößerung aus Abb. 127 a) mit verschiedenen Molekülpositionen; b) dazugehöriges Höhenprofil.

In den seltensten Fällen werden die Moleküle mit ihrer typischen 4-zähligen Symmetrie dargestellt. Lediglich an möglichen Defekten findet man Moleküle mit dieser Symmetrie (Abb. 129 a). Allerdings erscheint das Molekül in Abb. 129 a) dennoch etwas zu groß (Durchmesser ca. 1,6 nm, Abb. 129 c). Beide Beobachtungen, sowohl das Fehlen der 4-zähligen Symmetrie bei den meisten Molekülen, als auch die Übergröße des Moleküls in Abb. 129 a) deuten auf erhöhte Beweglichkeit der Moleküle auf diesem oxidischen Substrat und damit auf schwächere Wechselwirkung hin. Im Vergleich zum Metall-freien Phthalocyanin fehlt erwartungsgemäß die Vertiefung in der Mitte. In Abb. 129 b) ist zur besseren Übersichtlichkeit ein Molekülmodell überlagert. Das Mangan-Atom ist im Zentrum in Gelb dargestellt.

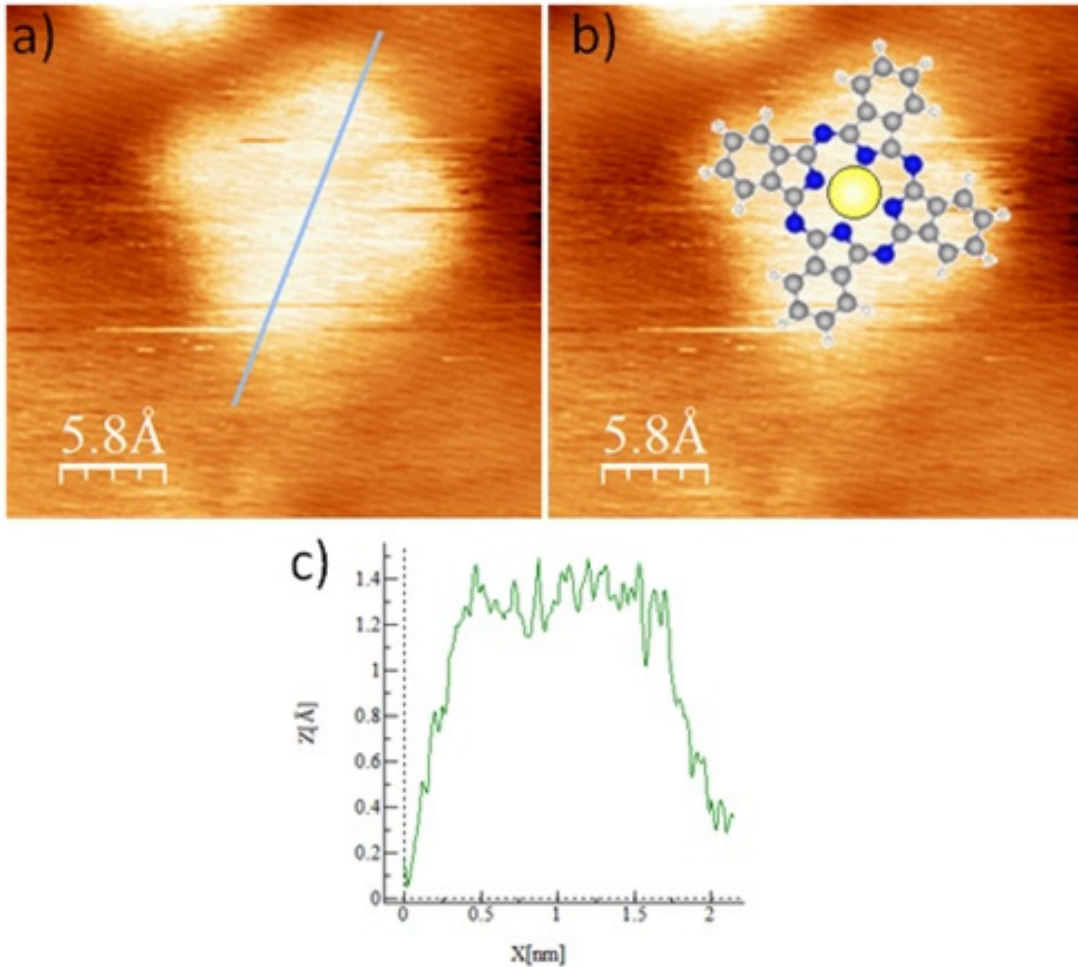


Abb. 129 STM – Bild der z' -TiO_x-Phase auf Pt₃Ti(111) bedeckt mit $1/20$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur; a) einzelnes MnPc-Molekül ($U_{\text{Bias}} = 1,5$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 62,4$ pA), b) STM-Abbildung überlagert mit einem Modell des Mangan-Phthalocyanins (Mn in Gelb), c) Höhenprofil des Moleküls.

Die obigen Abbildungen geben in erster Linie das Verhalten der Moleküle auf großflächig und weitestgehend geordneten Bereichen des oxidischen Substrates wieder. Die Moleküle zeigen jedoch ein deutlich verändertes Verhalten in der Nähe von Stufenkanten. Die Abb. 130 a) zeigt eine mehrfache Stufenkante mit Molekülen auf den Terrassen (Stufen markiert durch schwarze Pfeile).

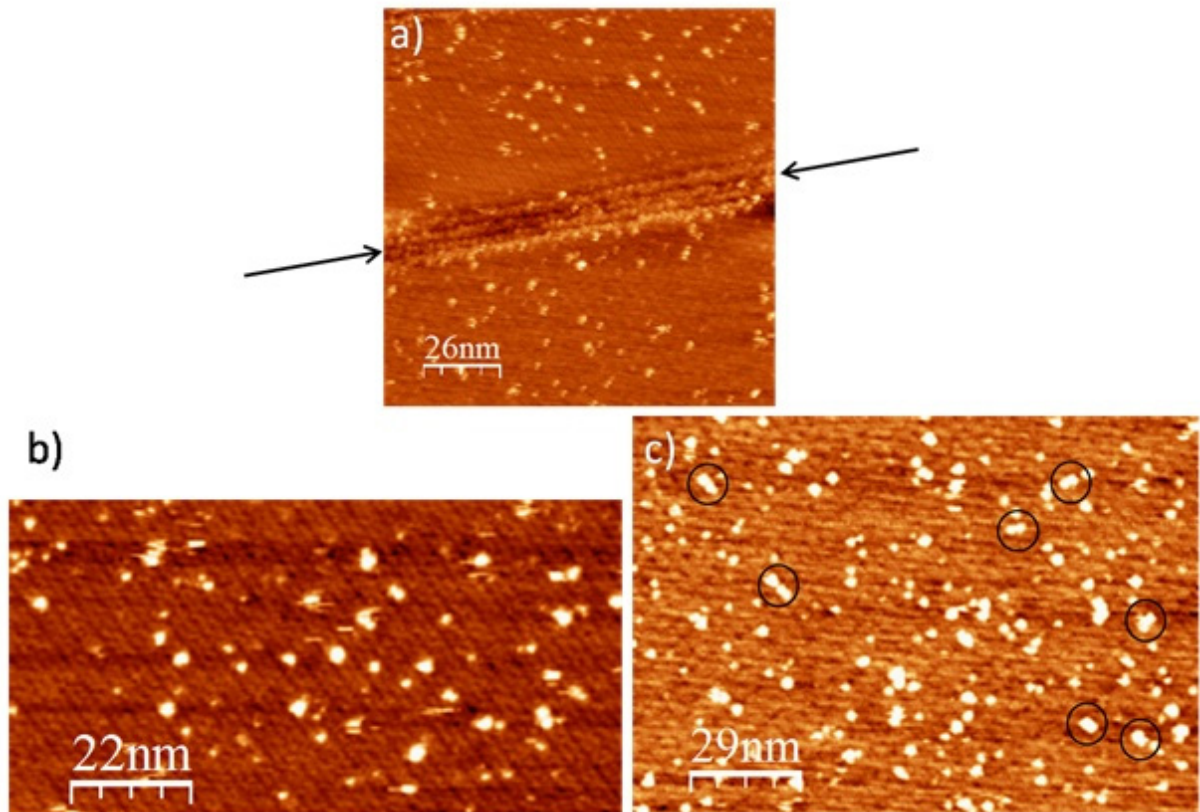


Abb. 130 STM – Bild der z' -TiO_x-Phase bedeckt mit $\frac{1}{20}$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur, a) stark mit Molekülen dekorierte Stufen ($U_{\text{Bias}} = 0,56$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 48,6$ pA), b) Moleküle auf einer Terrasse in der Nähe einer Stufe ($U_{\text{Bias}} = 0,52$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 48,6$ pA), c) Moleküle auf einer Terrasse in großer Entfernung einer Stufe ($U_{\text{Bias}} = 0,89$ V, $I_{\text{Tunnel}} = 50,6$ pA).

Man erkennt eine deutliche Dekoration der Stufenkante. Somit bevorzugen die Moleküle Defekte und Stufenkanten.

Die Abb. 130 b) und c) zeigen die Bedeckung nahe einer Stufenkante (b) und auf einer großen Terrasse (c). Nach Ermittlung der Bedeckung lässt sich folgende Feststellung machen: Die Bedeckung liegt in der Nähe von Stufenkanten nur etwa bei 4%. Weit ab von Stufenkanten auf großen Terrassen beträgt die Bedeckung aber etwa 5%. Die Moleküle neigen also deutlich dazu, an Stufen zu akkumulieren. Zusätzlich ist in Abb. 130 c) zu erkennen, dass die Moleküle auf den Terrassen weit ab von Stufenkanten Agglomerate bilden (schwarze Kreise). Dies mag in der leicht höheren Bedeckung begründet liegen und wird durch eine schwache Wechselwirkung zum Substrat begünstigt.

In einem erneuten Experiment wurden auf die z' - TiO_x -Phase für 3 Minuten, also sechsmal so lange, bei Raumtemperatur Mangan-Phthalocyanin-Moleküle aufgedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 580 \text{ K}$). Die Bedeckung ist nun mit $0,5 \pm 0,05 \text{ ML}$ ($\frac{1}{2} \text{ ML}$) also zehnmal so groß wie im vorherigen Experiment.

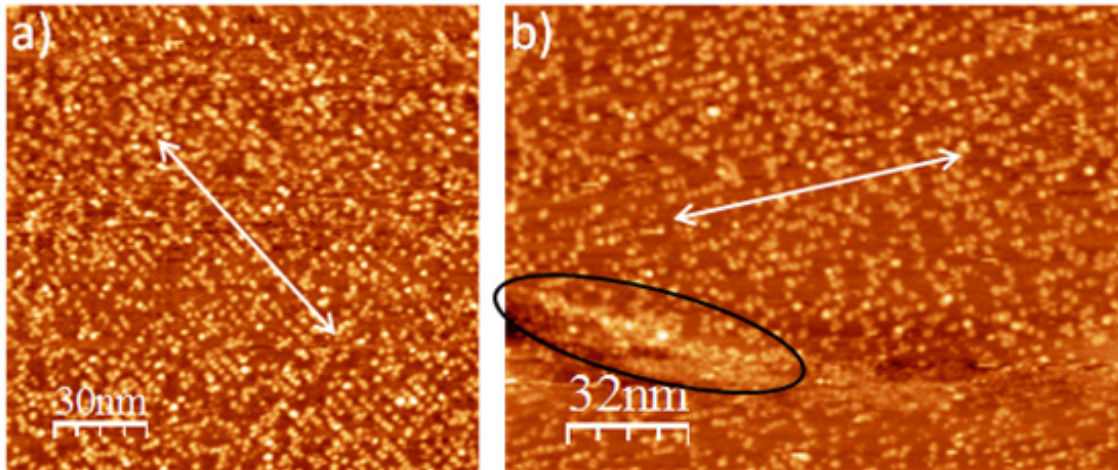


Abb. 131 STM – Bild der z' - TiO_x -Phase bedeckt mit $\frac{1}{2} \text{ ML}$ MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur mit a) eingezeichneten Vorzugsrichtungen (weißer Doppelpfeil) und b) dekoriertes Stufenkante (schwarze Ellipse), a) $U_{\text{Bias}} = 1,60 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 68,9 \text{ pA}$, b) $U_{\text{Bias}} = 1,60 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 58,6 \text{ pA}$.

In Abb. 131 ist deutlich eine Bildung von Molekülreihen und deren Vorzugsrichtung zu erkennen. Die weißen Doppelpfeile zeigen dabei die Vorzugsrichtung an. Die Stufenkanten sind wiederum sehr stark dekoriert (schwarze Ellipse in Abb. 131 b).

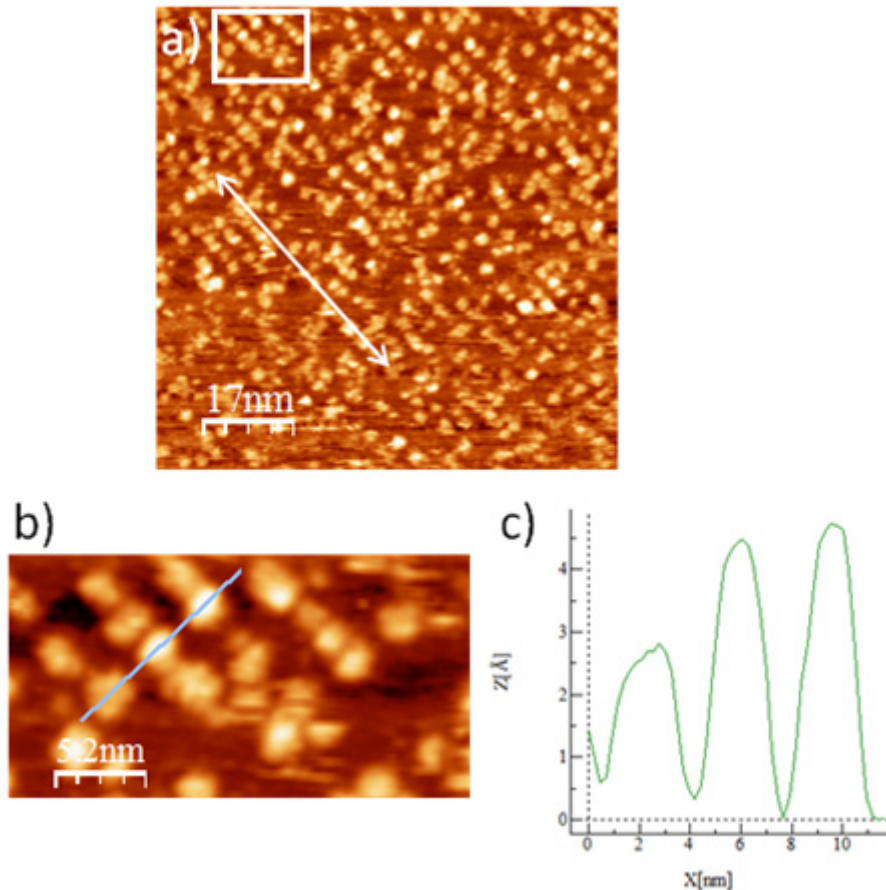


Abb. 132 STM – Bild der z' -TiO_x-Phase bedeckt mit $\frac{1}{2}$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur, a) Übersicht mit eingezeichneter Vorzugsrichtung ($U_{\text{Bias}} = 1,60 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 51,5 \text{ pA}$), b) Vergrößerung aus a) mit drei benachbarten Molekülreihen, c) Höhenprofil zu b).

Abb. 132 a) zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt der Oberfläche. Die Vorzugsrichtung der Molekülreihen ist deutlich erkennbar (weißer Doppelpfeil). In der weiteren Ausschnittvergrößerung (Abb. 132 b) sind mehrere zueinander parallele Reihen zu sehen. Dabei weisen die Molekülreihen einen typischen Abstand von 3,6 nm auf. Ihre Höhe ist entweder 250 pm, welches auch der weiter oben bei der Bedeckung von $\frac{1}{20}$ ML bestimmten entspricht, oder beträgt annähernd 500 pm, was wiederum für Stapelung spricht (Abb. 132 c). Entlang der Molekülreihen lassen sich keine bevorzugten Abstände finden. Eine Clusterbildung erschwert hier das Vermessen.

Aufgrund der Mobilität der Moleküle und der damit schlechteren Detailauflösung bei Raumtemperatur ist es schwerer, eine genaue Rotations- und Positionsbestimmung der Moleküle durchzuführen, wie es auf den Metall-Oberflächen in den vorangegangenen Abschnitten möglich war. Andererseits bieten sich gerade wegen der Langreichweitigkeit der Strukturen des Oxidfilms Methoden an, die einen etwas

globaleren Blick ermöglichen. So kann man mit der Fourier-Analyse einen Blick auf die Frequenzen, d.h. Periodizitäten, die in den Bildern auftreten, werfen.

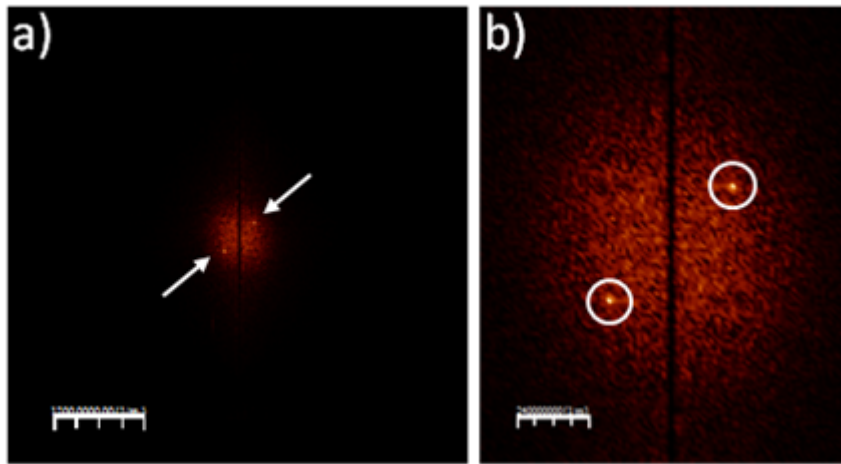


Abb. 133 a) Fourier Analyse zu Abb. 132 a), in der Vergrößerung b) sind die klar erkennbaren Spots durch weiße Markierungen hervorgehoben.

In der Fourier Transformation zu Abb. 132 a) treten vorzugsweise zwei Spots auf die im Realraum einem Abstand von 3.6 nm entsprechen (Abb. 133). Dieser Abstand entspricht dem der Reihen in Abb. 132. Kein Abstand auf der Oberfläche lässt sich zweifelsfrei dem Substrat zuordnen. Ein Abstand von etwa 1,4 nm bis 1,5 nm wäre der zu erwartende Abstand (vergl. Abschnitt 3.4). Genauso wenig sind periodische Abstände zwischen den Molekülen entlang der Reihen zu erkennen. Möglicherweise überwiegt hier, wie auf anderen oxidischen Substraten, die Clusterbildung, wie zum Beispiel beim System $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ni}_3\text{Al}(111) / \text{CuPc}$ [16].

Nachdem die Probe 15 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum verblieben war, zeigt die Oberfläche eine deutlich geänderte Beschaffenheit (Abb. 134).

Bei näherer Betrachtung ist immer noch eine gewisse Vorzugsrichtung zu erkennen (Pfeil in Abb. 134 b). Stärkere Vergrößerung lässt aber annähernd hexagonale Strukturen erkennen (Abb. 134 c) und d).

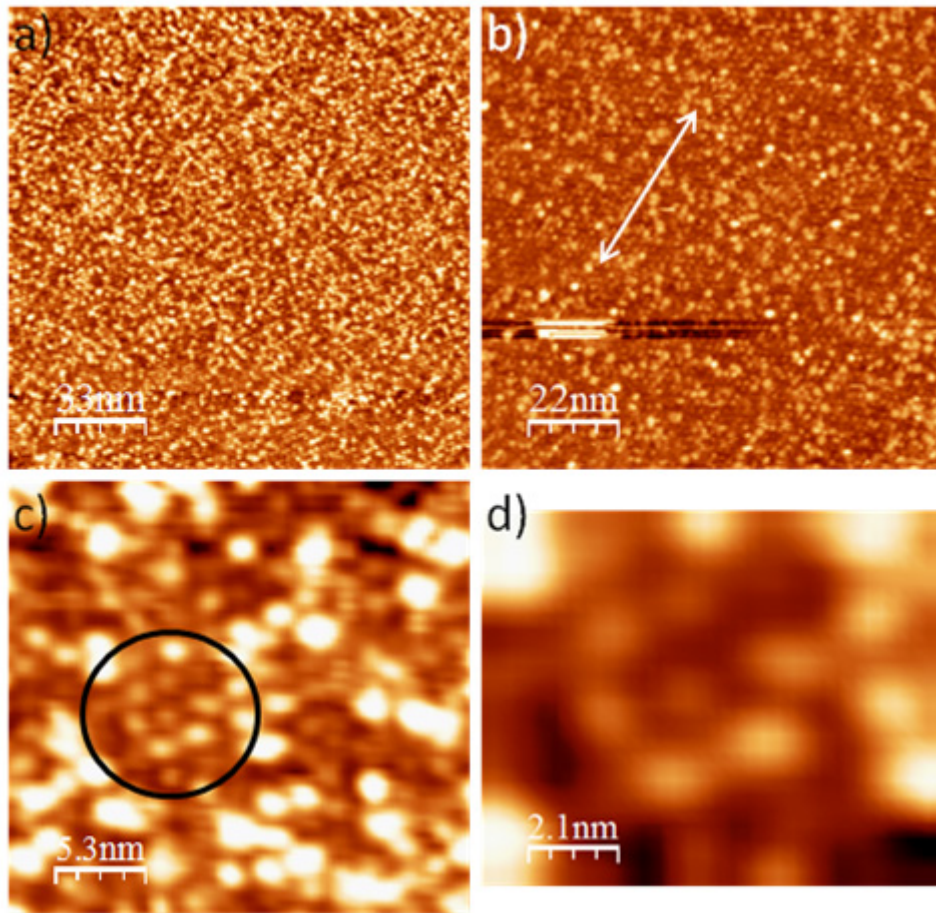


Abb. 134 STM – Bild der z' -TiO_x-Phase bedeckt mit $\frac{1}{2}$ ML MnPc, aufgenommen bei Raumtemperatur nach 15 h im Vakuum, a) Übersicht über große Terrassen ($U_{\text{Bias}} = 1,51 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 61,3 \text{ pA}$), b) vergrößerte Darstellung mit erkennbarer Vorzugsrichtung ($U_{\text{Bias}} = 1,51 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 50,5 \text{ pA}$), c) Vergrößerung mit erkennbarer hexagonaler Struktur ($U_{\text{Bias}} = 1,51 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 61,3 \text{ pA}$), d) digitale Vergrößerung von c) zur Verdeutlichung der hexagonalen Struktur.

Die Fourier Analyse von Abb. 134 b) liefert ein klares Hexagon mit den Abständen von 1,9 nm (Abb. 135). Das entspricht der w' -TiO_x-Struktur (vergl. Kap.3.4). Es zeigt sich also ein Adsorbat-induzierter Phasenübergang, wie auch schon durch Sedona et al. bei der Adsorption von Gold-Clustern auf der z' -TiO_x-Phase auf Pt(111) beobachtet wurde [130]. Dort entsteht nach dem Bedampfen der Probe mit Gold und Tempern eine hexagonale Anordnung, die der w -TiO_x-Phase entspricht.

Weiterhin sind in der Fourier-Transformation parallele Streifen zu erkennen (Abb. 135 a).

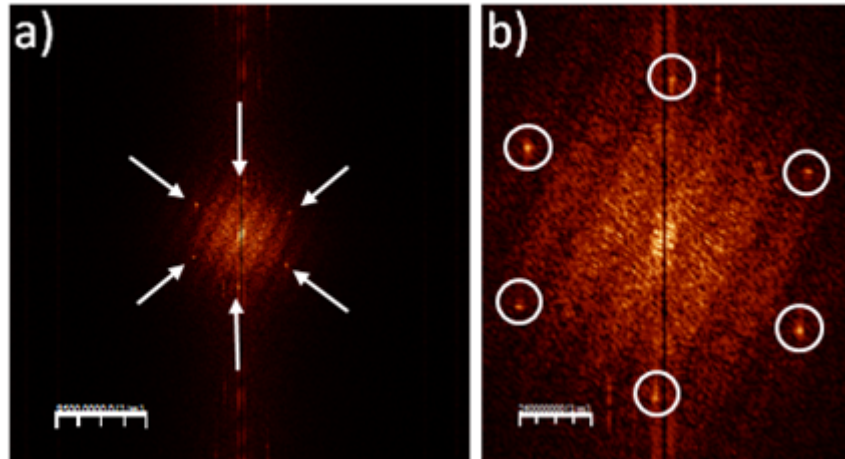


Abb. 135 a) Fourier Analyse zu Abb. 134 b), in der Vergrößerung b) sind die klar erkennbaren Spots der hexagonalen Struktur durch weiße Markierungen hervorgehoben.

Zwar lagen auch zwischen den analogen Messungen bei geringerer Bedeckung etwa 15 Stunden, allerdings konnte dort ein solcher Phasenübergang nicht beobachtet werden. Dieses spricht für einen erst ab höherer Bedeckung induzierten Übergang.

7.2 Adsorption von Mangan-Phthalocyanin auf w' -TiO_x

Vergleichend zu den Messungen des vorherigen Abschnitts wurde direkt eine w' -TiO_x-Phase präpariert (400L O₂ bei $3 \cdot 10^{-7}$ mbar und 1000 K) und für 30 Sekunden sowie 5 Minuten mit MnPc bei Raumtemperatur bedampft ($T_{\text{Verdampfer}} = 580$ K). Die Moleküle werden deutlich diffuser abgebildet als auf der z' -TiO_x-Phase. Deshalb ist eine Bestimmung der Bedeckung in ML nur schwer möglich.

Nach 30 Sekunden Bedampfung (Abb. 136 a) zeigen sich die Vorzugsrichtungen des Substrats mit einem Winkel von 60° zueinander. Somit ist ein gewisser Ordnungseffekt entlang der Achsen zu erkennen. Die Stufenkanten sind stark dekoriert (schwarze Ellipse in Abb. 136 b). Eine Fourier Analyse der Abb. 136 a) zeigt nur eine hexagonale Anordnung mit 1,85 nm Abstand, was typisch für die w' -TiO_x-Phase ist (Abb. 137).

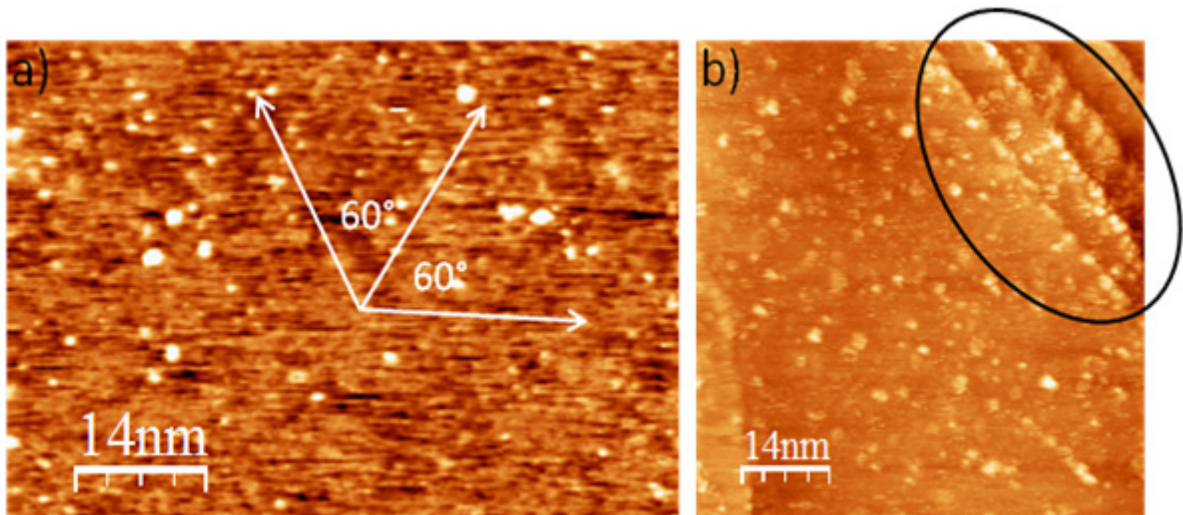


Abb. 136 STM-Bild der w' - TiO_x -Phase bedampft mit MnPc für 30 Sekunden, aufgenommen bei Raumtemperatur, a) Übersicht mit eingetragenen Vorzugsrichtungen ($U_{Bias} = 1,51\text{ V}$, $I_{Tunnel} = 65,5\text{ pA}$), b) Stark mit Molekülen dekorierte Stufenkanten ($U_{Bias} = 1,50\text{ V}$, $I_{Tunnel} = 54,0\text{ pA}$).

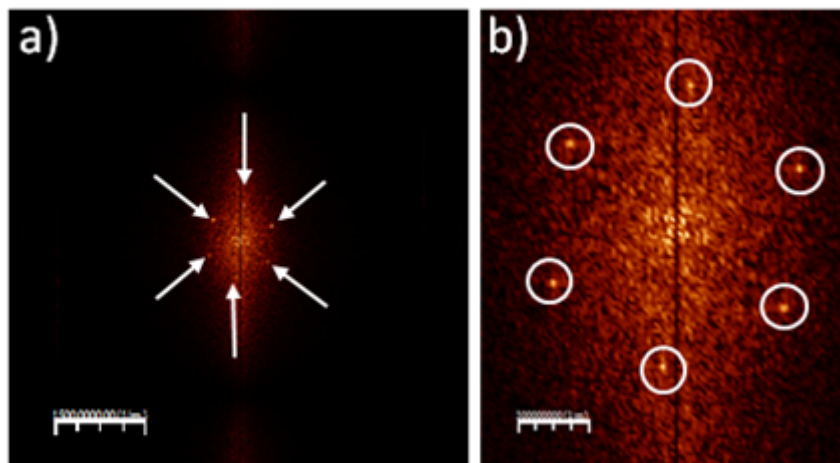


Abb. 137 a) Fourier Analyse zu Abb. 136 a) in der Vergrößerung b) sind die klar erkennbaren Spots der hexagonalen Struktur durch weiße Markierungen hervorgehoben.

Nach einer Aufdampfzeit von 5 Minuten sind die Vorzugsrichtungen nicht mehr eindeutig zu erkennen (Abb. 138 a). Die Fourier Transformation (Abb. 138 b) zeigt aber deutlich eine für die w' - TiO_x -Phase typische hexagonale Anordnung mit einem Abstand von 1,9 nm. Eine Erklärung für das Beobachtete ist, dass die Moleküle locker gebunden auf der Oberfläche liegen, wofür auch die diffusen Abbildungseigenschaften sprechen. Wahrscheinlich hat hier 2D-Clusterwachstum eingesetzt. Die Eigenschaften der Oberfläche selbst liefern ein weiteres Argument. Die w' - TiO_x -Phase besteht aus einem komplett geschlossenen Film mit Sauerstoff als oberster Schicht. Bei der z' - TiO_x -Phase liegt hingegen teilweise das $Pt_3Ti(111)$ -Substrat frei. Die Moleküle adsorbieren in den

Gräben mit Bindung zum metallischen Substrat (vergl. Kap. 7.1). Somit sind die Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Substrat auf der w' - TiO_x -Phase geringer, und eine Clusterbildung wird deutlich bevorzugt.

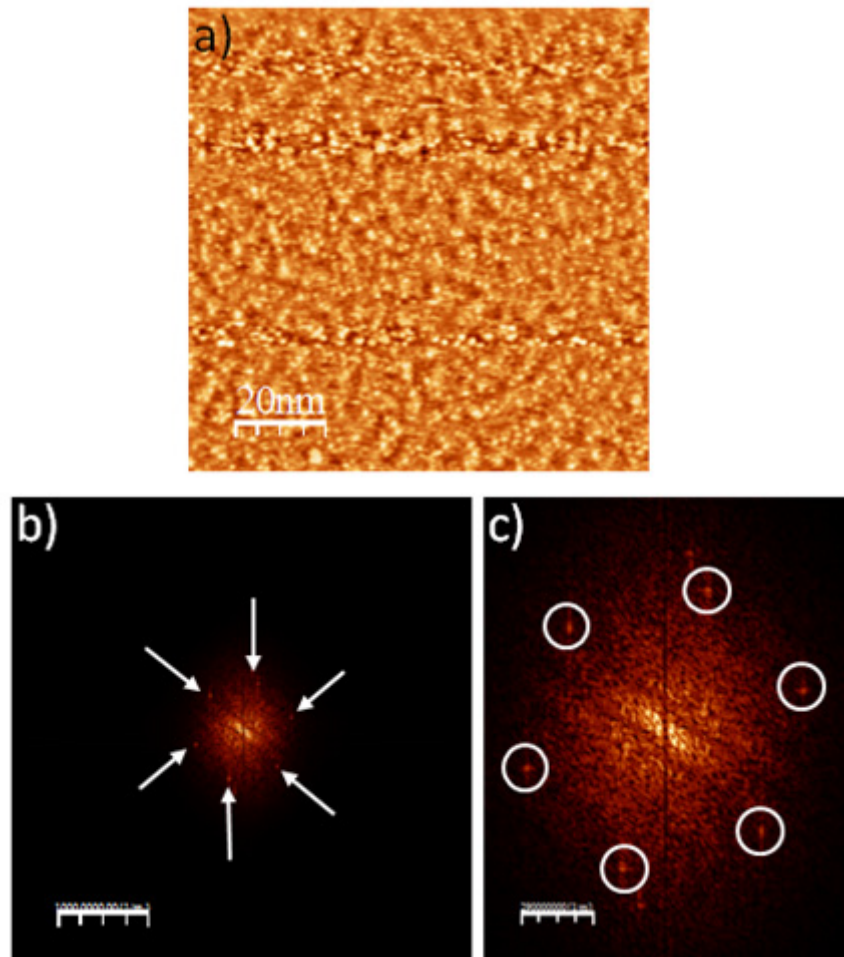


Abb. 138 STM – Bild der w' - TiO_x -Phase bedampft mit MnPc für 5 Minuten, aufgenommen bei Raumtemperatur, a) Übersicht ohne erkennbare Vorzugsrichtungen ($U_{\text{Bias}} = 0,67 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 68,6 \text{ pA}$), b) Fourier Analyse zu a), in der Vergrößerung c) sind die einzigen klar erkennbaren Spots durch weiße Markierungen hervorgehoben.

8. Zusammenfassung

Die Intention dieser Arbeit war es, Templateigenschaften anisotroper Oberflächen bezüglich der Adsorption von organischen Molekülen, hier von Phthalocyaninen, zu untersuchen. Die Anisotropie kann auf verschiedene Arten erreicht werden. Zum einen besteht die Möglichkeit Substrate zu verwenden, die von sich aus schon anisotrope Eigenschaften besitzen, wie es bei den (110)-Oberflächen von fcc-Metallen der Fall ist. Die andere Möglichkeit besteht darin, gezielt entsprechende Metall- oder Oxidfilme auf Oberflächen zu erzeugen. Darüber hinaus kann die Anisotropie durch Rekonstruktionsprozesse noch verstärkt werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Au(110)-Oberfläche als Substrat verwendet, da sie spontane (1x2)-Rekonstruktion zeigt. Auch die verwendete Pd(110)-Oberfläche zeigt unter Wasserstoff-Einfluss eine (1x2)-Rekonstruktion. Zusätzlich kann durch Aufdampfen von Goldfilmen auf Pd(110) im Bereich von wenigen Monolagen ein Übergang zwischen einer unrekonstruierten Pd(110)- und einer (1x2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche erzeugt werden. Schließlich bietet die Oxidation einer Pt₃Ti(111)-Legierungsoberfläche die Möglichkeit, einen Oxidfilm mit anisotroper Streifenstruktur zu erhalten.

Zu Beginn der Arbeit erfolgt zunächst eine Charakterisierung der verwendeten Oberflächen und Substrate, teils durch eigene Messungen, teils durch Angaben aus der Literatur. Auf den Oberflächen werden die Phthalocyanin-Moleküle mittels "physical vapour deposition (PVD)" abgeschieden. Die Bestimmung der Bedeckung und damit die Kalibrierung des Verdampfers erfolgte dabei über verschiedene Methoden.

Werden die Phthalocyanin-Moleküle auf die bei Raumtemperatur gehaltene Au(110)-Oberfläche aufgedampft, so zeigen UPS-Aufnahmen und damit verbundene Messungen der Austrittsarbeit, dass die erste Monolage nach vier Minuten Aufdampfzeit geschlossen ist. Diese Feststellung wird durch LEED- und PAX-Messungen bestätigt.

Bei der Bedampfung der Au(110)-Probe mit Phthalocyanin-Molekülen bei niedriger Temperatur (60 K) und sukzessiver Steigerung der Proben temperatur zeigt sich durch Änderungen in der Austrittsarbeit, dass mindestens zwei verschiedene Molekül-Phasen

auf der Oberfläche existieren. LEED-Messungen zeigen zunächst, dass sich durch die Molekül-Adsorption die Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche von einer (1x2)- in eine (1x3)-Rekonstruktion ändert. Bei geringeren Elektronenstrahlenergien lassen sich darüber hinaus Beugungsmuster von der Molekülschicht erkennen. Werden die Moleküle bei 300 K mit einer Bedeckung bis zu einer Monolage aufgedampft, liegen sie in einer (6x3)-Struktur vor. Eine Steigerung der Bedeckung auf 1,25 ML und der Proben temperatur auf über 400 K liefert das Beugungsmuster einer (5x3)-Struktur. Dieser Phasenübergang entspricht den Änderungen der Austrittsarbeit bei steigender Proben temperatur.

In den STM-Messungen wird das Verhalten der Moleküle deutlicher. Es zeigt sich, dass schon bei niedrigen Proben temperaturen (150 K) durch die Adsorption der Moleküle ein erheblicher Massetransport stattfindet; die Kanten von Gold-Stufen in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung sind deutlich rauer im Vergleich zur reinen Oberfläche. Lokal entsteht unter den adsorbierten Molekülen eine (1x3)-Rekonstruktion, die von Stufenkanten ausgeht. Der Rest der Oberfläche wird weiterhin als (1x2)-Rekonstruktion abgebildet. Generell sind Defekte und Stufenkanten häufige Adsorptionsplätze. Bevorzugt bei negativer Bias-Spannung sind Reihen aus paarweise Erhebungen zu erkennen, welche den Molekülen zugeordnet werden können. Hier zeigt sich, dass nur die Isoindolgruppen der Phthalocyanin-Moleküle zu erkennen sind, welche direkt auf einer Goldatom-Reihe aufliegen. Das bestätigen besonders Messungen, die adsorbierte Moleküle an Defekten zeigen. Der Abstand zwischen den Molekülen innerhalb der Reihen in $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung beträgt typischerweise das 6-fache des Goldatom-Abstand.

Die Messungen bei 300 K Proben temperatur während des Aufdampfens schließen sich hieran nahtlos an. Dabei zeigt sich, dass die Molekülreihen auch in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung interagieren. Bei geringerer Bedeckung ($\frac{1}{4}$ ML) rücken die Reihen aufeinander zu, wobei allerdings eine Reihe des Gold-Substrates dazwischen erhalten bleibt. Steigt die Bedeckung auf $\frac{1}{2}$ ML, sind auch direkt nebeneinander liegende Reihen zu beobachten. Dabei liegen die Moleküle benachbarter Reihen nicht genau nebeneinander, sondern es gibt einen Versatz von 2 bis 4 Goldatom-Abständen in $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung. Innerhalb der Reihen lassen sich verschiedene Orientierungen der Moleküle finden. Bei der

Rotation um 0° ist eine Seite des Moleküls parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung, bei der Rotation um 45° ist die Verbindungslinie von zwei gegenüberliegenden Isoindolgruppen senkrecht zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung ausgerichtet. Darüber hinaus gibt es noch zwei zu diesen Strukturen um 15° verdrehte Orientierungen. Daraus resultieren Winkel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung von 15° und 30° . Durch diese Rotation weichen die Moleküle, je nach Bedeckung, sterischer Behinderung aus und erscheinen ineinander verzahnt. Ein Wasserstoffatom einer äußeren Isoindolgruppe zeigt dabei immer auf ein verbrückendes Stickstoffatom vom inneren Ring des Nachbarmoleküls.

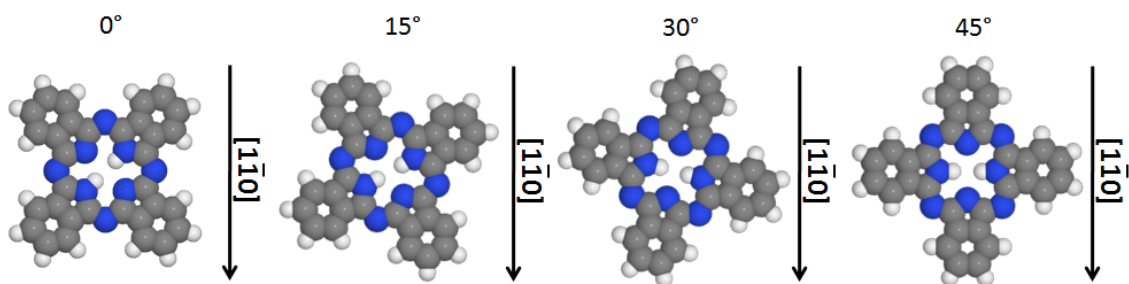
Durch theoretische Rechnungen und Betrachtungen lässt sich das beobachtete Verhalten besser verstehen. Es zeigt sich, dass bei 6-fachem Gold-Atom-Abstand in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung die Bindung auf einer Reihe der (1×3) -Rekonstruktion gegenüber Adsorption auf der (1×2) -Struktur energetisch im Vorteil ist. Das führt zur (6×3) -Struktur. Mit weiter sinkendem Abstand verdrehen sich die Moleküle leicht (berechnet 10°) und es entsteht eine (5×3) -Struktur, ohne dass das Substrat seine Rekonstruktion weiter ändert.

Durch das Verdrehen der Moleküle in der dichteren (5×3) -Struktur ergibt sich die Möglichkeit zur besseren Interaktion der einzelnen Moleküle miteinander. Bei der (6×3) -Struktur sind diese Effekte eher gering und als Ursache für vereinzelt beobachtete größere Abstände zwischen den Molekülen verantwortlich.

Die Pd(110)-Oberfläche liefert ein etwas anderes Bild. Eine ausgeprägte Reihenanordnung wie auf der Au(110)-Oberfläche ist nicht zu erkennen. Bei Raumtemperatur zeigen die einzelnen Moleküle eine Anordnung, die einer Rotation um 45° gegenüber der $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung des Substrates entspricht. Werden die Moleküle dagegen auf die gekühlte Probe aufgedampft (185 K Probentemperatur), wird also die Diffusion der Moleküle über die Oberfläche weitestgehend vermieden, sind trotzdem deutlich bevorzugte Adsorptionsgeometrien mit Rotationswinkeln von 30° , 15° und 45° (alle $\pm 5^\circ$) zu erkennen; eine Reihenbildung findet ebenfalls nicht statt. Ein zusätzlicher Tempersschritt auf 400 K lässt nur noch eine Spezies erkennen, die etwa der 30° -Spezies entspricht.

Gezieltes Einleiten von Wasserstoff schließlich lässt die Pd(110)-Oberfläche rekonstruieren. Die auf der H / Pd(110)-(1x2)-Oberfläche adsorbierten Moleküle zeigen zumeist 45°-Orientierung.

Eine weitere Modifikation der Pd(110)-Oberfläche wurde durch Bedampfen mit Gold erreicht. So wurde die Oberfläche gezielt mit 1 ML respektive 2 ML Gold bedampft. Dabei ist die Struktur der Oberfläche mit der niedrigeren Bedeckung dem Substrat ähnlicher (pseudomorph) und die mit der höheren Bedeckung dem des rekonstruierten Goldes. Auch auf diesen Oberflächen zeigen sich Vorzugsorientierungen der Phthalocyanin-Moleküle. So ist bei 1 ML die Rotation um 45° bevorzugt, wohingegen bei 2 ML die Rotation von 0° vorliegt. Letztere Rotation entspricht wieder der auch auf der Au(110)-(1x2)-Oberfläche beobachteten. Was aber als deutlichste Unterscheidung heraussticht ist, dass auf keiner dieser Oberflächen ein Reihenwachstum analog zur Au(110)-Oberfläche zu erkennen ist. Zusammenfassend sind die verschiedenen gefundenen Orientierungen der Moleküle in nachfolgender Abbildung und Tabelle gezeigt.



Au(110)(1x2)	0° / 15°
Au(110)(1x3)	45° / 30°
Pd(110)	45° / 30° / 15°
H / Pd(110)(1x2)	45°
1ML Au / Pd(110)(1x1)	45°
2ML Au / Pd(110)(1x2)	0°

Um weiterführende Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden zusätzlich Oxidfilme auf der Pt₃Ti(111)-Oberfläche präpariert. Besonders die als z'-TiO_x-Phase bekannte Struktur mit zick-zack-Streifen und rechteckiger Einheitszelle bietet sich als anisotropes Substrat an. Auf dieser Oberfläche wurde Mangan-Phthalocyanin adsorbiert, da durch

das metallische Zentrum von einer besseren Interaktion mit dem oxidischen Substrat auszugehen ist. Dabei zeigt sich bei einer Bedeckung von $1/20$ ML Mn-Phthalocyanin, dass sich die Moleküle in den Gräben der z' -Phase anordnen und bevorzugt zwischen den Zickzackreihen liegen. Besonders deutlich sind hierbei die verstärkte Population von Stufenkanten und eine entsprechende Verarmung der danebenliegenden Bereiche.

Erhöhung der Bedeckung auf $1/2$ ML zeigt Molekülreihen mit eindeutiger Vorzugsrichtung. Dabei weisen die Molekülreihen einen typischen Abstand von 3,6 nm auf. Ihre Höhe ist - wie bei $1/20$ ML - entweder 250 pm, oder annähernd 500 pm, was für Stapelung der Moleküle spricht. Entlang der Molekülreihen lassen sich keine bevorzugten Abstände finden. Eine Clusterbildung erschwert hier das Vermessen. Kein auf der Oberfläche gemessener Abstand lässt sich zweifelsfrei dem Substrat zuordnen. Somit ist hier nicht von einem Templateffekt auszugehen.

Interessanterweise bewirkt aber die hohe Bedeckung an Molekülen innerhalb von 15 Stunden einen Phasenübergang von der z' -Phase zur bekannten w' -TiO_x-Phase mit hexagonaler Symmetrie. Vergleichende Adsorptions-Messungen auf einer gezielt präparierten w' -TiO_x-Phase bestätigen das Bild. Es sind keine geordneten Molekülstrukturen zu erkennen; die Clusterbildung überwiegt.

Generell tritt auf Pd(110), wie auch auf Au(110) und dem z' -TiO_x-Oxidfilm der Effekt auf, dass die Moleküle ineinander verzahnt erscheinen. Ein Wasserstoffatom einer äußeren Isoindolgruppe zeigt dabei immer auf ein verbrückendes Stickstoffatom vom inneren Ring des Nachbarmoleküls.

Abschließend kann man sagen, dass von allen untersuchten Templaten die Au(110)-Oberfläche sich als die am besten geeignetste gezeigt hat. Als Vorteile haben sich hier die verstärkte Korrugation in [0 0 1]-Richtung, bedingt durch die spontane (1x2)-Rekonstruktion, und die mit einem geringen Energieaufwand mögliche, zusätzliche Molekül-induzierte Rekonstruktion in eine (1x3)-Struktur herausgestellt. Dadurch

können in Abhängigkeit der Bedeckung und der Adsorptionstemperatur definierte langreichweitige Molekülstrukturen auf der Au(110)-Oberfläche präpariert werden.

Durch die gezielte Modifikation des Ausgangssubstrats Pd(110) durch 1ML bzw. 2ML Gold, oder durch Wasserstoff-Adsorption konnten dessen Templat-Eigenschaften systematisch variiert werden. Dabei wurde gefunden, dass die Rotation der Moleküle um 0° , die auf der (1x2)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche vorkommt, auch typisch für die mit 2 ML Gold bedeckte Pd(110)-Oberfläche ist, und dass die auf der reinen Pd(110)-Oberfläche u.a. auftretende Rotation um 45° auf der durch Wasserstoff rekonstruierten und der mit 1 ML Gold bedeckten Pd(110)-Oberfläche als ausschließliche Orientierung stabilisiert wird.

9. Quellenverzeichnis

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/.
- [2] S. Jorda, *Physik Journal* **6** (2007) 6.
- [3] M. Wilms, P. Broekmann, M. Krufft, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 473.
- [4] K. Jousten, „Wutz Handbuch Vakuumtechnik“, 9. Auflage, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2006.
- [5] M. Henzler, W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“, 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [6] M.A. van Hove, *Surf. Sci.* **603** (2009) 1301.
- [7] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, M. Ruben, I. Silanes, A. Arnau, K. Kern, H. Brune, J.V. Barth, *Nano Lett.* **7** (2007) 3813.
- [8] J.V. Barth, *Surf. Sci.* **603** (2009) 1533.
- [9] A. Hirth, U. Michelsen, D. Wöhrle, *Chemie in unserer Zeit* **33** (1999) 84.
- [10] G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* (2007) 2000.
- [11] B. Stadtmüller, T. Sueyoshi, G. Kichin, I. Kröger, S. Soubatch, R. Temirov, F.S. Tautz, C. Kumpf, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 106103.
- [12] Y. Suzuki, M. Hietschold, D.R.T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006).
- [13] Z.H. Cheng, L. Gao, Z.T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, X.B. He, S.X. Du, H.-J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 2656.
- [14] K. Nilson, J. Ahlund, B. Brena, E. Göthelid, J. Schiessling, N. Martensson, C. Puglia, *J. of Chem. Phys.* **127** (2007) 114702.
- [15] Z.H. Cheng, L. Gao, Z.T. Deng, N. Jiang, Q. Liu, D.X. Shi, S.X. Du, H.M. Guo, H.-J. Guo, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 9240.
- [16] C. Becker, M. Moors, A. Krupski, S. Degen, M. Kralj, K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 4251.
- [17] K. Nilson, J. Ahlund, M.-N. Shariati, E. Göthelid, P. Palmgren, J. Schiessling, S. Berner, N. Martensson, C. Puglia, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12166.
- [18] S. Speller, S. Molitor, C. Röthig, J. Bömermann, W. Heiland, *Surf. Sci.* **312** (1994) L748.

- [19] W. Moritz, D. Wolf, *Surf. Sci.* **163** (1985) L655.
- [20] M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **600** (2006) 4113.
- [21] D. Briggs, M.P. Seah, „Practical Surface Analysis“, 2nd edition, Wiley, Chichester, 1990.
- [22] H. Hertz, *Ann. Physik* **31** (1887) 983.
- [23] A. Einstein, *Ann. Physik* **17** (1905) 132.
- [24] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, „Solid State Physics“, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [25] G. Hamm, Dissertation, Universität Bonn, 2002.
- [26] P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Heidelberg 1987.
- [27] „Vacuum Technology Know How“, Pfeiffer Vacuum GmbH, Aslar, 2009.
- [28] J.Osterwalder, Photoelectron Spectroscopy and Diffraction, in K.Wandelt (Ed.) Surface and Interface Science, Wiley-VCH, Heidelberg, 2012.
- [29] K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **111** (1997) 1.
- [30] K. Wandelt, Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII, Springer Series in Surface Science, Springer Verlag, Heidelberg, 1990.
- [31] A. Jablonski, K. Wandelt, *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 611.
- [32] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6** (1925) 205.
- [33] T. Kayser, Dissertation, Universität Bonn, 2004.
- [34] C. Linsmeier, *Vacuum* **45** (1994) 673.
- [35] „Handbook of Auger Electron Spectroscopy“, 3rd edition, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, 1995.
- [36] K. Heinz, Low-Energy Electron Diffraction, in K. Wandelt (Ed.) Surface and Interface Science, Wiley-VCH, Heidelberg, 2012.
- [37] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1306.
- [38] R.L. Park, H.H. Madden, *Surf. Sci.* **11** (1968) 188.
- [39] J. Falbe, M. Regitz, „Römpp Chemie Lexikon“, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [40] P.H. Dawson, „Quadropol Mass Spectrometry“, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [41] E.W. Müller, *Zeitschrift für Physik* **131** (1951) 136.
- [42] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.

- [43] A. Kühnle, M. Reichling, Scanning Probe Techniques, in K. Wandelt (Ed.) Surface and Interface Science, Wiley-VCH, Heidelberg, 2012.
- [44] S. Degen, Dissertation, Universität Bonn, 2005.
- [45] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1985) 805.
- [46] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Lett.* **50** (1983) 1998.
- [47] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **152** (1985) 17.
- [48] G. Binnig, H. Rohrer, *Physica* **127 B** (1984) 37.
- [49] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, „Scanning Probe Microscopy“, Springer Verlag, Berlin, 2004.
- [50] R. J. Miller, H. A. Mizes, A. Samsavar, „Instructional STM Workbook“, Burleigh Instruments Inc., 1994.
- [51] K.D. Solf, „Wie funktioniert das?“, 2. Auflage, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1978.
- [52] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, B.G. Teubner-Verlag, Stuttgart, 1992.
- [53] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 137.
- [54] K. Besocke, *Surf. Sci.* **181** (1987) 145.
- [55] RHK Technology, Troy, www.rhk-tech.com.
- [56] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 013705.
- [57] R. Scholz, M. Agne, O. Breitenstein, H. Jenniches, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3262.
- [58] Z.Q. Yu, C.M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, I. Lyubinetsky, *Ultramicroscopy* **108** (2008) 873.
- [59] C. Schiller, A.A. Koomans, T.L. Vanrooy, C. Schonenberger, H.B. Elswijk, *Surf. Sci.* **339** (1995) L925.
- [60] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, *Meas. Sci. Technol.* **10** (1999) 11.
- [61] W.E. Gifford, H.O. McMaon, *Adv. Crygon. Eng.* **5** (1960) 354.
- [62] E. Riedel, „Anorganische Chemie“, 3. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, 1994.
- [63] G. Jander, E. Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, 14. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1995.

- [64] B. Hammer, J.K. Norskov, *Nature* **376** (1995) 238.
- [65] A.F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, 1995.
- [66] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Topics in Catalysis* **21** (2002) 25.
- [67] A.d. Toni, Dissertation, Ruhr Universität Bochum, 2010.
- [68] A. Fielke, G. von Helden, G. Meijer, D.B. Petersen, B. Simard, D.M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8416.
- [69] D.G. Fedak, N.A.Gjostein, *Surf. Sci.* **8** (1967) 77.
- [70] F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo, M. Parrinello, E. Tosatti, *Surf. Sci.* **189/190** (1987) 636.
- [71] M. Garofalo, E. Tosatti, F. Ercolessi, *Surf. Sci.* **188** (1987) 321.
- [72] W. Moritz, D. Wolf, *Surf. Sci.* **88** (1979) L29.
- [73] B. Harenberg, „Harenberg Kompaktlexikon“, Harenberg Lexikon Verlag, Dortmund, 1996.
- [74] A.F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage“, W. de Gruyter, Berlin, 1995.
- [75] C.Q. Sun, *Vacuum* **49** (1998) 227.
- [76] H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surf. Sci.* **41** (1974) 435.
- [77] D. Tománek, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1329.
- [78] V. Ledentu, W. Dong, P.Sauet, G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **57** (1998).
- [79] E. Kampshoff, N. Waelchi, A. Menck, K. Kern, *Surf. Sci.* **360** (1996) 55.
- [80] P.J. Schmitz, W.-Y. Leung, H.C. Kang, P.A. Thiel, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8834.
- [81] P.J. Schmitz, W.-Y. Leung, H.C. Kang, P.A. Thiel, *Surf. Sci.* **248** (1991) 287.
- [82] M. Vos, I.V. Mitchel, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 9398.
- [83] J.A. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995).
- [84] P. Kaukasoina, M. Lindroos, O.L. Warren, A. Thiel, *Surf. Sci.* **318** (1994) 243.
- [85] M. Moors, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 448.
- [86] M. Kralj, A. Bailly, M.-C. Saint-Lager, S. Degen, A. Krupski, C. Becker, P. Dolle, M. De Santis, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **600** (2006) 2614.
- [87] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 1923.

- [88] S. Degen, A. Krupski, M. Kralj, A. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, K. Wandelt, *Surf. Sci. Lett.* **576** (2005) L57.
- [89] S. Degen, C. Becker, K. Wandelt, *Faraday Discuss* **125** (2004) 343.
- [90] M. Moors, Dissertation, Universität Bonn, 2010.
- [91] F. Sedona, G.A. Rizzi, S. Agnoli, F.X.L.I. Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 24411.
- [92] C. Breinlich, M. Buchholz, M. Moors, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt, to be submitted, 2013.
- [93] G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Granozzi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1876.
- [94] F. Sedona, S. Agnoli, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15359.
- [95] R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A.E. Sayed, *J. Mol. Struct.* **753** (2005) 119.
- [96] A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **40** (1907) 2709.
- [97] <http://de.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanin>, (Okt. 2011).
- [98] P. Palmgren, B.R. Priya, N.P.P. Niraj, M. Göthelid, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 10707.
- [99] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, C. Kumpf, *New J. Phys.* **12** (2010) 083038.
- [100] X.-H. Kong, Y.-L. Yang, S.-B. Lei, C. Wang, *Surf. Sci.* **602** (2008) 684.
- [101] M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers, R. Möller, *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001) 175.
- [102] M. Gorgoi, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2005.
- [103] M.K. Engel, Dissertation, Universität Tübingen, 1992.
- [104] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, „Phthalocyanines - Properties and Applications“, VCH, New York, 1996.
- [105] J. Wichmann, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2010.
- [106] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=phthalocyanine&Units=SI>.
- [107] Sigma-Aldrich, Steinheim, www.sigmaaldrich.com.
- [108] MaTeck, Jülich, www.mateck.de.
- [109] J.W. He, U. Memmert, K. Griffiths, P. Norton, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 5082.
- [110] H. Niehus, C. Achete, *Surf. Sci.* **369** (1996) 9.

- [111] R. A. Bennett, S. Poulston, I. Z. Jones, M. Bowker, *Surf. Sci.* **401** (1998) 72.
- [112] M. Milun, P. Pervan, M. Vajić, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **211** (1989) 887.
- [113] F. Evangelista, A. Ruocco, D. Pasca, C. Baldacchini, M.G. Betti, V. Corradini, C. Mariani, *Surf. Sci.* **566/568** (2004) 79.
- [114] F. Evangelista, A. Ruocco, R. Gotter, A. Cossaro, A. Morgante, F. Crispoldi, M.G. Betti, C. Mariani, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 174710.
- [115] T.S. Ellis, K.T. Park, S.L. Hulbert, M.D. Ulrich, J.E. Rowe, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 982.
- [116] H. Vazquez, Y.J. Dappe, J. Ortega, F. Flores, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 144703.
- [117] S. Le Moal, personal communication, 2009.
- [118] S. Mannsfeld, LEEDSIM, Version 1.3.6, 2009.
- [119] P. Gargiani, M. Angelucci, C. Mariani, M.G. Betti, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 085412.
- [120] K. Wandelt, J.E. Hulse, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 1340.
- [121] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [122] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 5806.
- [123] G. Antczak, personal communication, 2011.
- [124] S.H. Chang, S. Kuck, J. Brede, L. Lichtenstein, G. Hoffmann, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 233409.
- [125] E. Rauls, W.G. Schmidt, T. Pertram, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **606** (2012) 1120.
- [126] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [127] I. Fernandez-Torrente, S. Monturet, K.J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, J.I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 176103.
- [128] M. Lackinger, T. Müller, T.G. Gopakumar, F. Müller, M. Hietschold, G.W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2279.
- [129] A. Krupski, *Surf. Sci.* **604** (2010) 1179.
- [130] F. Sedona, S. Agnoli, M. Fanetti, I. Kholmanov, E. Cavaliere, L. Gavioli, G. Granozzi, *J. of Phys. Chem. C* **111** (2007) 8024.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
CMA	cylindrical mirror analyser (Zylinderspiegelanalysator)
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	density of states (Zustandsdichte)
fcc	face centered cubic (kubisch-flächenzentriertes Gitter)
H ₂ Pc	Metall-freies Phthalocyanin
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetzte Orbital eines Moleküls)
L	Langmuir ($1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar · s)
LEED	low energy electron diffraction (Beugung niedrig energetischer Elektronen)
ML	Monolage
MnPc	Mangan-Phthalocyanin
PAX	Photoemission von adsorbiertem Xenon
PTCDA	3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid
PVD	physical vapor deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
QMS	Quadrupol-Massenspektrometrie
STM	scanning tunneling microscope / microscopy (Rastertunnelmikroskop / mikroskopie)
TT-STM	Tief Temperatur Rastertunnelmikroskop / mikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie
VASP	Vienna ab initio simulation package
VT-STM	Variable Temperatur Rastertunnelmikroskop / mikroskopie
XRFS	X-ray fluorescence spectroscopy (Röntgenfluoreszenzspektroskopie)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Klaus Wandelt besonders danken. Ich danke für die nachhaltige väterliche Betreuung und Unterstützung, die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis meine Messungen durchzuführen und vor allem für die Möglichkeit auf internationalen Konferenzen meine Erkenntnisse einem weitreichenden wissenschaftlichen Publikum zu präsentieren

Besonderer Dank gebührt natürlich meiner Frau Carina, meiner Mutter Christa und meiner Großmutter Irmgard, die mich immer unterstützt und nie aufgegeben haben. Leider verstarb meine Großmutter 2010 und kann das Ende meiner Promotion nicht mehr erleben.

Dank gebührt auch Dr. Marco Moors, der mir immer wissenschaftlich und freundschaftlich mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat.

Herrn Peter Königshoven sei auch herzlich gedankt für seine tatkräftige Unterstützung bei allen mechanischen Problemen.

Selbstverständlich gebührt herzlicher Dank den Herren Prof. Dr. Baltruschat, Prof Dr. Höger und Prof. Dr. Mohr für ihre Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Auch danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die angenehme Zusammenarbeit und vor allem für die tatkräftige Unterstützung. Viele dieser Kollegen sind zu guten Freunden geworden.

Publikationen

“Pd(110) surface oxide structures investigated by STM and DFT”

M. Kralj, T. Pertram, N. Seriani, F. Mittendorfer, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **602** (2008) 3706

“Characterization of Bimetallic Au / Pd(110) Surfaces”

M. Moors, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 448

“Interplay between metal-free phthalocyanine molecules and Au(110) substrates”

E. Rauls, W.G. Schmidt, T. Pertram, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **606** (2012) 1120

Tagungsbeiträge

* = Präsentierender Autor

“STM investigations of the interaction of O₂ and H₂ with Pd(110)” (Vortrag)

T. Pertram*, M. Kralj, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt

24.03.2006, Wroclaw, Polen

Institute of Experimental Physics, Wroclaw – Bonn Workshop, 2006

“STM investigations of the interaction of O₂ and H₂ with Pd(110)” (Poster)

T. Pertram*, M. Kralj, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt

24.03.2006, Wroclaw, Polen

Institute of Experimental Physics, Wroclaw – Bonn Workshop, 2006

“Temperature dependent O / Pd(110) restructuring studied with STM” (Poster)

T. Pertram, M. Kralj, A. Krupski, C. Becker*, K. Wandelt

07.09.2006, Paris, Frankreich

ECOSS 2006

“STM investigations of the interaction of O₂ and H₂ with Pd(110)” (Poster)

T. Pertram*, M. Kralj, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt

27.03.2006, Dresden

DPG Tagung 2006

“The Pd(110)-(3x2)-O surface phase investigated by STM and DFT” (Vortrag)

M. Kralj*, T. Pertram, N. Seriani, A. Krupski, C. Becker, G. Kresse, K. Wandelt

29.03.2007, Regensburg

DPG Tagung 2007

“Growth and Alloying of Au on Pd(110) Surfaces” (Poster)

C. Becker*, M. Moors, T. Pertram, K. Wandelt

13. / 14.09.2007, Bonn

International Symposium: "Templates in Chemistry and Beyond", SFB 624, 2007

“UPS investigations of ultrathin Au films deposited on Pd(110)” (Vortrag)

M. Moors*, T. Kobiela, Marko Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt

28.02.2008, Berlin

DPG Tagung 2008

“Growth and characterization of ultrathin CeO_x films on Pt(111)” (Vortrag)

J. M. Essen*, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt

28.02.2008, Berlin

DPG Tagung 2008

“Anisotrope Oberflächen als Template für molekulare Filme“ (Poster)

T. Pertram*, M. Moors, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt

09. / 10.10.2008, Bad Honnef

Doktoranden-Workshop, SFB 624, 2008

“Anisotrope Oberflächen als Template für molekulare Filme“ (Poster)

T. Pertram*, M. Moors, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt

27. / 28.01.2009, Bonn

Begutachtung SFB 624, 2009

“STM study of the adsorption of Phthalocyanine molecules on anisotropic surfaces”
(Poster)

T. Pertram*, S. Le Moal, M. Moors, Q. Wu, C. Becker, K. Wandelt

25.03.2009, Dresden

DPG Tagung 2009

“Adsorption behaviour of Phthalocyanine molecules on a Au(110) surface” (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker, T. Bredow, K. Wandelt

03.09.2009, Parma, Italien

ECOSS 26, 2009

“Phthalocyanine nanowire formation on Au(110)“ (Vortrag)

C. Becker*, T. Pertram, S. Le Moal, M. Moors, K. Wandelt

22.09.2009, Granada, Spanien

ACSIN 10, 2009

“Adsorption behaviour of Phthalocyanine molecules on a Au(110) surface” (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker, T. Bredow, K. Wandelt

28.10.2009, Rom, Italien

Institute of Physics, University of Rome II, 1st Bonn - Rome workshop, 2009

“Adsorption behaviour of Phthalocyanine molecules on a Au(110) surface” (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker, T. Bredow, K.

Wandelt

24.03.2010, Regensburg

DPG Tagung 2010

“Templatgesteuerte Adsorption geordneter Phthalocyanin-Schichten auf einer fcc (110) Oberfläche“ (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal*, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker*, T. Bredow,

K. Wandelt

18.06.2010, Bad Honnef

SFB624 Doktorandenworkshop, 2010

“Phthalocyanine induced nanostructuring of the Au(110) surface” (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker, T. Bredow, K.

Wandelt

30.06.2010, Cassis, Frankreich

NanoSEA 2010

“Formation of metal-free phthalocyanine chains on Au(110)” (Vortrag)

T. Pertram*, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

24.08.2010, Peking, China

IVC 18, 2010

“Characterization of bimetallic Au - Pd(110) surfaces” (Poster)

T. Pertram*, M. Moors, T. Kobiela, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt

26.08.2010, Peking, China

IVC 18, 2010

“Phthalocyanine adsorption in ultrahigh vacuum: Influence of substrate anisotropy”

(Vortrag)

T. Pertram*, M. Kesting, J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

11.11.2010, Rom, Italien

Institute of Physics, University of Rome II, 2nd Bonn-Rome workshop, 2010

“Adsorption of metal-free phthalocyanine molecules on Pd(110) and Au / Pd(110)”

(Poster)

D. Dück*, T. Pertram, M. Moors, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt

15.03.2011, Dresden

DPG Tagung 2011

“The template effect of fcc(110) surfaces: Ordered adsorption of metal-free phthalocyanine molecules” (Poster)

T. Pertram, D. Dück, E. Rauls*, W.G. Schmidt, K. Wandelt

04.10.2011, St. Petersburg, Russland

ACSIN 11, 2011