

**SAMs organischer Halbleiter
auf Au-Substraten
Eine STM-Untersuchung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

vorgelegt von

Patrick Dennis Mehring

12. Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

Abstract - Kurzfassung	1
1 Einleitung	3
2 Organische Halbleiter - Grundlagen	7
3 Messmethoden - Aufbau und Funktionsweise	11
3.1 Die Rastertunnelmikroskopie	11
3.1.1 Funktionsweise	12
3.1.2 Theoretische Beschreibung des Tunnelstroms	15
3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung	21
3.2.1 Funktionsprinzip	21
3.2.2 Grundlage der Elektronenbeugung	23
3.2.3 Kalibrierung anhand der Substratstruktur	25
4 Experimenteller Aufbau	29
4.1 Die UHV Anlage	29
4.1.1 Kammeraufbau und Vakuumsystem	29
4.1.2 Probenhalter	33
4.1.3 Verdampfer	34
4.1.4 Rastertunnelmikroskop	36
4.2 Automatisierter Betrieb	37
4.3 STM Spitzen und Ätzelektronik	39
5 Substrate und deren Präparation	43
5.1 Der ideale Goldkristall	43
5.1.1 Au(100)	44
5.1.2 Au(111)	46
5.2 Präparation der Oberflächen	49

6	Naphthalocyanin-SAMs auf rekonstruierten Au-Oberflächen	53
6.1	Grundlagen	53
6.2	Naphthalocyanin auf Au(100)	56
6.3	Naphthalocyanin auf Au(111)	71
6.4	Naphthalocyanin auf Dimethyldisulfid/Au(111)	78
6.5	Diskussion der Ergebnisse	82
7	Kristallviolett-SAMs auf rekonstruierten Au-Oberflächen	85
7.1	Grundlagen	85
7.2	Kristallviolett auf Au(100)	87
7.3	Kristallviolett auf Au(111)	92
7.4	Diskussion der Ergebnisse	99
	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Litertaturverzeichnis	105
	Veröffentlichungen	115
	Danksagung	117
Anhang		119
A.1	Abkürzungsverzeichnis	119
A.2	Parameter der STM-Aufnahmen	120

Abstract - Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die strukturellen Eigenschaften von SAMs der Moleküle Naphthalocyanin und Kristallviolett auf unterschiedlich orientierten Au-Substraten untersucht. Im Allgemeinen ist die Kenntnis der Adsorption und der Organisation insbesondere von organischen Halbleitern in hochgeordnete Lagen von großem wissenschaftlichem Interesse. Speziell für potentielle Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Mikroelektronik ist die reproduzierbare Erzeugung wohldefinierter Strukturen auf den verschiedensten Substraten eine essentielle Voraussetzung.

Mittels STM- und LEED-Untersuchungen werden die SAMs der Moleküle auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ und $\text{Au}(111)$ in Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberflächen charakterisiert und die Ergebnisse miteinander verglichen. Dabei können sowohl gestreifte Phasen als auch dichtgepackte Strukturen des Naphthalocyanins auf beiden Au-Oberflächen erzeugt werden. Diese weisen eine Orientierung an dem Verlauf der Au-Rekonstruktionen auf. Erst bei Bedeckungen nahe einer Monolage wird die hohe Beweglichkeit der Moleküle auf den Substraten hinreichend erniedrigt um den molekularen Aufbau der SAMs zu erfassen. Dabei zeigt sich eine identische Anordnung des Naphthalocyanins in der dichtgepackten Phase unabhängig von der Substratorientierung. Anhand zwei zusätzlicher Untersuchungen der Struktur nach einem Heizschritt und auf einer mit Alkanthiol modifizierten $\text{Au}(111)$ -Oberfläche können Aussagen bezüglich der Stabilität der Phase und dem Einfluss des Substrats auf die Organisation der Moleküle getroffen werden.

Die hohe Beweglichkeit auf beiden Substraten zeigt sich ebenfalls bei der Untersuchung der Kristallviolett SAMs, wodurch lediglich eine dichtgepackte Phase nahe einer Monolagenbedeckung identifiziert werden kann. Diese weist eine hexagonale Lochstruktur auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ und $\text{Au}(111)$ auf, welche jeweils entlang der Oberflächenrekonstruktion orientiert ist. Der molekulare Aufbau der Strukturen ist im Vergleich zueinander identisch. Anhand der Untersuchung einer Multilagenbedeckung auf $\text{Au}(111)$ ist es möglich die Organisation der Moleküle im Bereich größer als eine Monolage zu erfassen.

Einheitlich kann gezeigt werden, dass die strukturellen Eigenschaften der SAMs beider Moleküle im Monolagenbereich von der Molekül-Molekül Wechselwirkung dominiert werden.

1 Einleitung

In der heutigen Gesellschaft wird der Mikroelektronik ein ausgesprochen hoher Stellenwert zugeordnet. Nahezu in allen Bereichen des alltäglichen Lebens sind mikroelektronische Bauelemente für jedermann präsent und nahezu unverzichtbar. Dies reicht über die Gebiete der Kommunikation in Form von Handys, Computern oder Tablets, über die Unterhaltungselektronik wie Fernseher oder Spielekonsolen, bis hin zu programmierbaren Haushaltsgeräten wie Kaffeemaschinen, Wäschetrocknern oder Waschmaschinen. Auch in der Automobilindustrie werden in hohem Maße mikroelektronische Bauelemente eingesetzt. Geradezu selbstverständlich unterliegen diese einer raschen Weiterentwicklung, in deren Zuge immer kleinere und effektivere Schaltungen zu geringeren Kosten konstruiert werden können [1]. Diese bemerkenswerte Entwicklung begann Mitte des 19. Jahrhunderts mit der ersten Konstruktion eines Spitzentransistors in den Bell Laboratories [2]. Dieser bestand aus einem n-dotierten Germaniumkristall mit drei Elektroden. Für ihre herausragenden Leistungen bei der Entwicklung des ersten Bipolartransistors und Entdeckung des Transistoreffektes wurden John Bardeen, Walter Brattain und William B. Shockley 1956 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [3]. Diese neue Technologie verdrängte als Folge die bis dahin eingesetzten Elektronenröhren nahezu vollständig.

Während für die ersten Transistoren vorwiegend der anorganische Halbleiter Germanium aufgrund seines niedrigeren Schmelzpunktes und der hohen verfügbaren Reinheit des Materials eingesetzt wurde, eröffneten verbesserte Fertigungstechniken die Möglichkeit Siliziumbasierte Bauelemente herzustellen. Diese zeichnen sich durch technisch vorteilhafte Eigenschaften, wie einen größeren Arbeitstemperaturbereich bei geringeren Restströmen aus und finden bis heute nahezu konkurrenzlos in der Mikroelektronik Anwendung [4]. Aufgrund stark verbesserter Fertigungsprozesse sind Strukturdimensionen bis in den unteren zweistelligen nm Bereich möglich. Diese rasche Entwicklung der Miniaturisierung stößt bereits heutzutage an ihre Grenzen und der Produktionsaufwand steigt signifikant an. Es werden strukturelle Dimensionen erreicht, in denen quantenmechanische Effekte nicht mehr vernachlässigbar sind und eine weitere Miniaturisierung der Bauteile auf erhebliche Schwierigkeiten, wie z.B. Leckströme, stößt [5].

Mit der Entdeckung organischer Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa wurden erstmals Alternativen zu den klassischen anorganischen Halbleitern gefunden [6]. Durch die Oxidation mit Chlor bzw. Brom konnte eine um bis zu 10^9 gesteigerte Leitfähigkeit von Polyacetylen nachgewiesen werden, welches der bisherigen Einordnung der Polymere als Isolator widersprach. Ihre Arbeit wurde schließlich im Jahre 2000 mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie gewürdigt [7].

Neben Polymeren zeigen auch Moleküle wie z.B. Fullerene oder organische Farbstoffe diesen Effekt [8,9]. Die halbleitenden Eigenschaften beruhen dabei auf einem speziellen Zustand des Kohlenstoffs, der sp^2 -Hybridisierung. Das Potential organischer Verbindungen in der Mikroelektronik wurde Ende der 80ziger Jahre erkannt und trotz geringer Materialeinheiten die Entwicklung einer organischen LED (OLED) vorangetrieben [10]. Etwa zur gleichen Zeit präsentierte eine Arbeitsgruppe um H. Koezuka den ersten organischen Feldeffekttransistor (OFET) basierend auf einem Polymer aus Thiophen Molekülen [11]. Heute existieren zahlreiche Anwendungsgebiete für organische Halbleiter [12,13]. Neben den bereits erwähnten OLEDs und Feldeffekttransistoren werden organische Verbindungen erfolgreich in Solarzellen [14,15], in der Sensorik [16], sowie in der Displaytechnologie [17] eingesetzt. Die organischen Lagen können dabei kostengünstig über Aufdampfprozesse oder Druckverfahren großflächig auf den verschiedensten Substraten, wie z.B. Kunststoff präpariert werden [18,19]. Obwohl in den letzten Jahren eine stetige Verbesserung im Bereich der Lebensdauer und auch der Effizienz von OLEDs, oder der Steigerung des Wirkungsgrades von Solarzellen erreicht wurde, liegen die Werte dennoch unterhalb der auf Silizium basierenden Gegenstücke [20–22].

In dieser Arbeit wird die Struktur von selbstanordnenden Monolagen (SAMs) von organischen Halbleitermaterialien untersucht. Ein breites Wissen auf dem Gebiet der Adsorption und der Organisation der Moleküle auf verschiedenen Substraten ist von großem wissenschaftlichem Interesse. Während für die Verwendung dieser Materialien in OLEDs ein amorpher Ordnungsgrad ausreicht bzw. sogar gewünscht ist, sind für zahlreiche Anwendungen, z.B. in OFETs oder Solarzellen, hochgeordnete Lagen notwendig [23]. Dies beruht auf der Leitfähigkeit der molekularen Lagen, welche stark mit dem Ordnungsgrad skaliert. Es werden SAMs der Moleküle Naphthalocyanin und Kristallviolett auf verschiedenen orientierten Au-Substraten erzeugt und hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops (STM) untersucht. Die aufgedampften molekularen Bedeckungen liegen dabei im Monolagenbereich und darunter, so dass eine Aussage über die grundlegende Organisation der ersten Lage getroffen werden kann. Begleitend wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eingesetzt, um die Ergebnisse der STM-Untersuchung zu verifizieren.

Die Arbeit ist insgesamt in sieben Kapitel gegliedert. Nach dieser Einleitung werden zunächst die physikalischen Grundlagen der organischen Halbleiter beschrieben. Dabei werden insbesondere die Eigenschaften der organischen Verbindungen, die sich aus der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoff Atome ergeben, näher thematisiert. Ebenso beinhaltet das Kapitel einen knappen Überblick der Vor- und Nachteile der organischen Mikroelektronik.

Das dritte Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden. Es wird sowohl die Funktionsweise des STMs als auch eine Theorie zur Beschreibung des Tunnelstroms vorgestellt. Die Funktionsweise und die Grundlagen der komplementär eingesetzten LEED-Methode schließen das Kapitel ab.

Im vierten Kapitel wird der verwendete Messaufbau detailliert vorgestellt. Es werden neben der UHV-Kammer und dem mehrstufigen Pumpensystem einzelne Komponenten, wie der Probenhalter und der Verdampfer, beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software entwickelt, die es erlaubt die gesamte Kammerelektronik über die serielle Schnittstelle fernzusteuern. Das Kapitel gibt einen Überblick über den Funktionsumfang und erklärt einzelne Routinen der Software. Zuletzt wird die Präparation von STM Spitzen und die dazu verwendete Ätzelektronik beschrieben.

Das fünfte Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Substrate und deren Präparation, also die Erzeugung kontaminationsfreier Oberflächen. Es wird sowohl der kristalline Aufbau eines idealen Goldkristalls als auch die Rekonstruktionen der obersten Atomlage für einen (100)- und (111)-orientierte Oberfläche vorgestellt.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung von Naphthalocyanin SAMs auf Au(111) und Au(100) werden in Kapitel sechs präsentiert und diskutiert. Dabei werden neben dem Aufbau und den Eigenschaften des Moleküls verschiedene Phasen der SAMs auf beiden Substraten in Abhängigkeit von der Bedeckung der Goldoberflächen beschrieben. Zusätzlich wird der Einfluss eines zusätzlichen Alkanthiol SAM auf den Organisationsprozess der Moleküle aufgezeigt. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der Ergebnisse mit Bezug zu dem strukturell ähnlichen Molekül Phthalocyanin.

Ein zweiter organischer Halbleiter, Kristallviolett, wird in gleicher Weise in Kapitel sieben untersucht. Wie zuvor wird zunächst eine allgemeine Einführung über den Aufbau und die Eigenschaften des Moleküls gegeben, bevor die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung auf Au(100) und Au(111) präsentiert werden. Eine Diskussion der gewonnenen Erkenntnisse wird am Ende des Kapitels durchgeführt.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick über zukünftige Untersuchungen.

2 Organische Halbleiter - Grundlagen

Ein verbreitetes Modell um die elektronischen Eigenschaften eines idealen Einkristalls zu beschreiben ist das quantenmechanische Bändermodell [24]. In diesem liegen die Atomrümpfe in einer streng periodischen Anordnung vor und es existieren mehrere Energiebereiche, die zahlreiche quantenmechanische Zustände beinhalten. Während die Elektronen eines isolierten Atoms lediglich diskrete Energieniveaus annehmen können, entstehen im Festkörper durch Superposition der überlappenden Atomorbitale kontinuierliche Energiebänder unterschiedlicher Breite. Elektronen auf niedrigen Energieniveaus besetzen dabei aufgrund ihrer stärkeren Bindung zum Kern schmalere Bänder, während die Valenzelektronen der äußeren Schale breitere Bänder erzeugen. Für die elektronischen Eigenschaften und die Klassifizierung des Materials in Nichtleiter, Leiter und Halbleiter ist die Lage bzw. die Besetzung der energetisch höchsten Bänder, des Valenz- und des Leitungsbandes, entscheidend. Sind diese vollständig besetzt, leer oder weisen eine zu hohe Energielücke auf, können Elektronen aufgrund fehlender unbesetzter Zustände mit höherer Energie nicht angeregt werden. Folglich stehen keine Ladungsträger im Kristall zur Verfügung und ein Ladungstransport ist nicht möglich.

Abbildung 2.1 zeigt im direkten Vergleich zueinander das Bändermodell eines Isolators, eines Leiters und eines Halbleiters [24]. Ein Nichtleiter weist ein vollständig mit Elektronen besetztes Valenzband auf, welches durch eine Energielücke von typischerweise $E_g > 4$ eV vom Leitungsband getrennt ist. Dies verhindert eine Anregung der Elektronen in das unbesetzte Leitungsband wodurch keine Ladungsträger im Festkörper zur Verfügung stehen. Wenn das Valenzband hingegen nicht vollständig besetzt ist, oder mit dem Leitungsband überlappt, können Elektronen auf höhere Niveaus angeregt werden und das Material ist ein Leiter. Bei steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit jedoch aufgrund der erhöhten Streuung der Elektronen im Festkörper ab. Ein Halbleiter weist eine typische Energielücke von $E_g = 0,4 - 3,6$ eV zwischen dem besetzten Valenz- und unbesetzten Leitungsband auf. Diese ist hinreichend schmal, so dass Elektronen unter thermischer Anregung in das Leitungsband gelangen können und als Ladungsträger fungieren. Jedes angeregte Elektron hinterlässt dabei ein Loch im Valenzband, welches als positiver Ladungsträger betrachtet

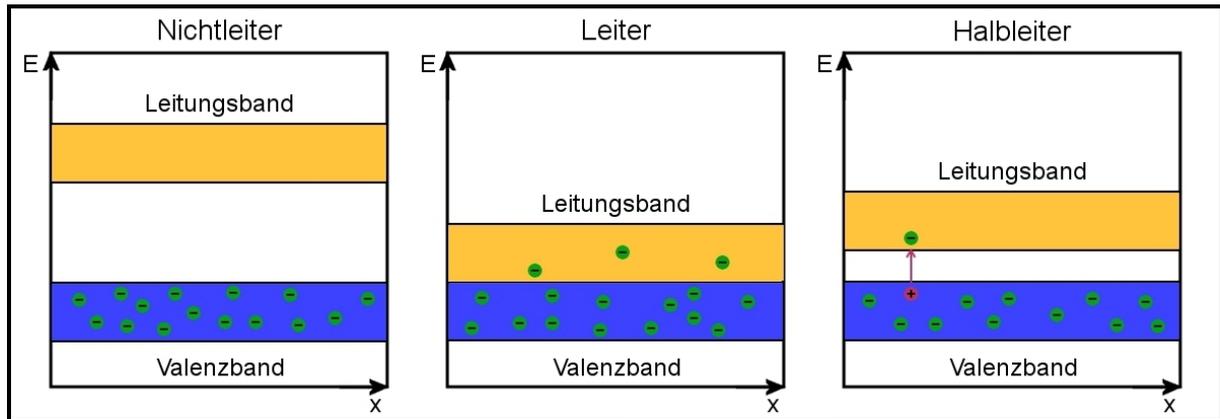


Abbildung 2.1: Relative Lage des Valenz- und Leitungsbandes für Nichtleiter, Leiter und Halbleiter zueinander im Bändermodell [24]. Für einen Ladungstransport im Kristall dürfen die Bänder nicht vollständig besetzt sein oder müssen eine hinreichend schmale Energielücke zueinander aufweisen um die Anregung von Elektronen in höhere Niveaus zu ermöglichen.

werden kann. Ohne weitere Anregung fallen die Elektronen wieder in das Valenzband zurück und rekombinieren dort. Bei einer definierten Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Prozessen ein. Wird diese erhöht können mehr Elektronen in das Leitungsband angeregt werden, wodurch die Leitfähigkeit eines Halbleiters zunimmt. Über die Dotierung, also die gezielte Verunreinigung mit bestimmten Elementen, kann dieser Wert zusätzlich gezielt gesteuert werden.

Der Versuch das Bändermodell auf organische Materialien zu übertragen ist aufgrund unterschiedlicher Bindungsverhältnisse der Moleküle nur eingeschränkt möglich. Während die Atome anorganischer Halbleiter kovalent gebunden sind, dominiert in Molekulkristallen die schwächere Van-der-Waals-Wechselwirkung. Als Folge weisen organische Halbleiter abweichende elektronische Eigenschaften verglichen mit den klassischen anorganischen Materialien auf. Abbildung 2.2 zeigt die Bindungsverhältnisse am Beispiel von zwei Kohlenstoffatomen und dem zugehörigen Energieniveauschema [25]. Die halbleitenden Eigenschaften beruhen auf der speziellen Eigenschaft des Kohlenstoffs Hybridorbitale auszubilden. Dabei liegen drei energetisch gleichwertige sp^2 -Orbitale in einer Ebene, während das nicht hybridisierte p_z -Orbital senkrecht dazu steht. Zwischen benachbarten Atomen können in dieser Konfiguration zwei unterschiedliche Bindungsarten auftreten. Neben σ -Bindungen, welche durch den Überlapp der sp^2 -Orbitale entstehen, bilden sich π -Bindungen zwischen den p_z -Orbitalen aus. Somit treten charakteristisch bei den organischen Halbleitern neben Einfachbindungen auch Doppel- oder Dreifachbindungen als Kombination aus σ - und π -artigen Bindungen auf. Dabei entsteht durch eine alternierende

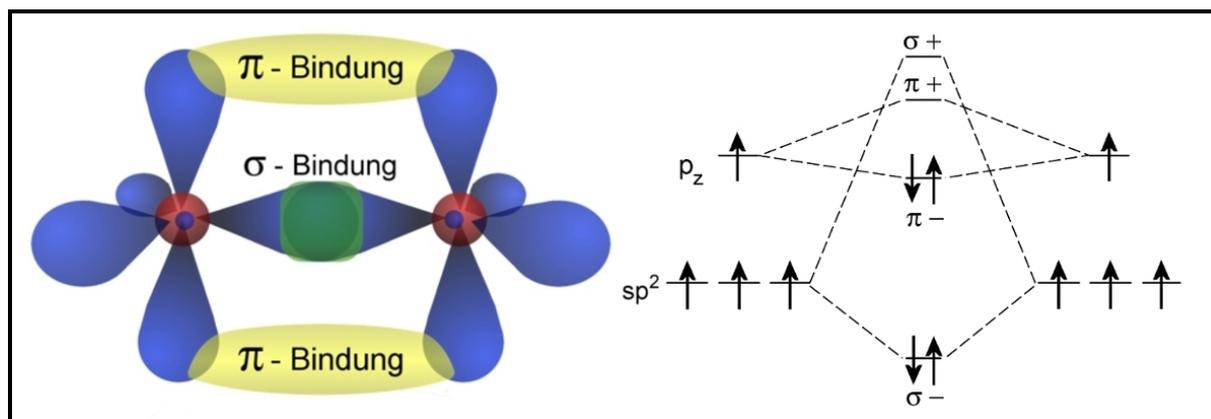


Abbildung 2.2: Bindungsverhältnisse zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der sp^2 -Hybridisierung und das zugehörige Energieniveauschema [25]. Die sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden durch Überlappung eine σ -Bindung aus. Senkrecht dazu ist das π -bindende p_z Orbital ausgerichtet. Der energetische Abstand zwischen bindenden σ_- und antibindenden σ_+ -Orbitalen entspricht dabei dem Wert eines Nichtleiter, während die bindenden π_- und antibindenden π_+ -Orbitale energetisch näher zusammen liegen und eine Anregung von Elektronen mit Licht im sichtbaren oder nahen UV-Bereich ermöglichen.

Anordnung von Einfach- und Mehrfachbindungen ein konjugiertes π -Elektronensystem im Molekül. Das Energieniveauschema zeigt eine wesentliche Eigenschaft der Bindungen. Der Abstand zwischen bindenden σ_- und antibindenden σ_+ -Orbitalen liegt im energetischen Bereich anorganischer Nichtleiter. Die π -Bindung hingegen ist im direkten Vergleich dazu deutlich schwächer, wodurch eine geringere Energiedifferenz zwischen bindenden π_- und antibindenden π_+ -Orbitalen besteht. Diese ist im Bereich 1,2 - 3 eV und ermöglicht die Anregung elektronischer Zustände mit Licht im optischen oder nahen UV-Bereich. Bilden die Kohlenstoffatome größere Moleküle, z.B. einen Benzolring, delokalisieren die π -Bindungen und es entsteht ein Elektronensystem, welches sich auf das gesamte Molekül ausdehnt. Dies führt zu einer Verbreiterung der π -Orbitale, wodurch sich der Abstand der Niveaus zueinander weiter verringert. In Analogie zum Bändermodell anorganischer Halbleiter kann das unterste unbesetzte π_+ -Molekülorbital (LUMO) als Leitungsband und das höchste besetzte π_- -Molekülorbital (HOMO) als Valenzband angesehen werden. Ein großer Vorteil der organischen Materialien ist es, die Eigenschaften eines Moleküls über seine Struktur zu beeinflussen. So kann über zusätzliche Seitengruppen z.B. die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung oder auch die Breite der Energielücke modifiziert werden. Ebenfalls können Heteroatome oder auch Metallionen als gezielte Dotierung des Materials genutzt werden. Aufgrund der nahezu unerschöpflichen Zahl an synthetisierbaren

Verbindungen können, je nach Anforderungsprofil, maßgeschneiderte Materialien erzeugt werden. Jedoch weisen organische Halbleiter auch unerwünschte Eigenschaften auf, so dass diese eher eine Alternative und weniger einen Ersatz zu etablierten Materialien in der Mikroelektronik darstellen. Aufgrund der schwachen Bindungsverhältnisse, resultierend aus der Van-der-Waals-Wechselwirkung, sind die Anregungszustände stark auf den Molekülen lokalisiert [26]. Die Bindungsenergie der Elektron-Loch Paare, sogenannter Frenkel-Exzitonen, liegt bei ungefähr $E_B = 0,5$ eV und ist deutlich größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur von ungefähr $E_t = 0,025$ eV [25]. Somit entstehen keine freien Ladungsträger im Kristall und die Diffusionslängen betragen nur wenige nm. Es ist ein elektrisches Feld notwendig um die Ladungen über den Coulomb Radius von ca. 200 \AA hinaus zu trennen. Während diese Eigenschaft nahezu für alle Anwendungen unerwünscht ist, wird sie speziell bei OLEDs ausgenutzt. So ist es unwahrscheinlich, dass die lokalisierten Elektron-Loch Paare strahlungsfrei an Störstellen oder Verunreinigungen im Kristall ausgelöscht werden und es kann bewusst auf eine hohe Reinheit der Materialien verzichtet werden.

Neben den neutralen Frenkel-Exzitonen existieren geladene Zustände, die in Analogie zu den anorganischen Halbleitern durch Elektronen und Löcher beschrieben werden können und einen Ladungstransport ermöglichen. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung sind jedoch die Ladungsträgerbeweglichkeiten gering und die Leitfähigkeit skaliert stark mit dem Ordnungsgrad der Strukturen. Ein bandartiger Transport ist im Allgemeinen nur schwach bei organischen Halbleitern ausgeprägt und findet lediglich bei geringen Temperaturen statt. Die Polarisierung der Umgebung durch Molekülladungen und die Anregung von Gitterschwingungen bereits bei niedrigen Energien vermindern die Beweglichkeit der Ladungsträger [27]. Mit steigender Temperatur dominiert ein Hopping-Transport, bei dem Ladungsträger sich durch inkohärentes hüpfen zwischen den Molekülen bewegen. Dieser Mechanismus unterscheidet sich vom Bandtransport durch eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit. Bei der Untersuchung von Ladungsträgerbeweglichkeiten von Dioden- und FET-Strukturen aus identischem Material zeigte sich zusätzlich ein Einfluss der Ladungsträgerdichte auf den Ladungstransport [28]. Insgesamt bestimmen somit die elektrische Feldstärke, die Temperatur und die Ladungsträgerdichte die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter.

3 Messmethoden - Aufbau und Funktionsweise

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die Funktionsweise, sowie die theoretischen Grundlagen detailliert eingegangen. Für die Charakterisierung der SAMs verschiedener Moleküle aus der Klasse der organischen Halbleiter wurde vorrangig die Rastertunnelmikroskopie verwendet. Diese ermöglicht es aufgrund der hohen erreichbaren vertikalen und lateralen Auflösung molekulare Schichten hinsichtlich ihres Aufbaus auf atomaren Längenskalen zu untersuchen. Begleitend wurden LEED-Messungen eingesetzt. Neben der Kontrolle der Substrat Präparation vor dem Aufdampfprozess der Moleküle kann die Messmethode auch zur Bestimmung der SAM-Struktur genutzt werden.

3.1 Die Rastertunnelmikroskopie

Das STM wurde 1981 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslabor im Schweizer Rorschlikon entwickelt [29, 30]. Unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes ermöglichte diese Messmethode erstmalig die Oberflächen leitender Substrate, sowie darauf befindliche Adsorbate direkt im Realraum abzubilden und zu untersuchen. Die dabei erreichbare Auflösung liegt im Bereich der atomaren Längenskalen. Neben Informationen über die geometrische Anordnung der Oberflächenatome oder Defektstellen der Struktur können so auch Nanostrukturen direkt erfasst werden [31]. Dabei ist nicht nur die Abbildung, sondern auch die gezielte Manipulation einzelner Atome ebenfalls über die Wechselwirkung mit der Messsonde möglich [32, 33]. Die wissenschaftliche Bedeutung Ihrer Arbeit wurde schließlich 1986 mit der Verleihung des Nobelpreises für Physik gewürdigt [34].

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops begründete einen neuen Zweig der Mikroskopie, welcher entscheidend zu der Entwicklung der Nanowissenschaften in den 90ziger Jahren beigetragen hat. Dabei wird das Abbild der Oberfläche nicht über Linsen, sondern

über die Wechselwirkung einer Sonde mit der Probe, erzeugt. Bis heute wurden zahlreiche Varianten der Rastersondenmikroskope entwickelt. So nutzt das Rasterkraftmikroskop (AFM) die Auslenkung eines Cantilevers aufgrund der mechanischen Wechselwirkung mit der Oberfläche oder das Magnetkraftmikroskop (MFM) die magnetische Kräfte zwischen der Sonde und der Probe als bildgebendes Signal [35, 36].

Bis heute gehört die Rastertunnelmikroskopie zu den Standardanalysemethoden im Bereich der Strukturaufklärung der Oberflächenphysik. Im Folgenden werden der prinzipielle Aufbau, die zugrundeliegende Theorie des Tunneleffektes und des daraus resultierenden Tunnelstroms, sowie die hohe Auflösung des Rastertunnelmikroskops erläutert. Des Weiteren wird der Einfluss der verwendeten Sonde, sowie die experimentellen Anforderungen an diese beschrieben.

3.1.1 Funktionsweise

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt und nutzt den Tunnelstrom zwischen zwei in geringen Abstand zueinander positionierten Elektroden, der Sonde und der Probe, als bildgebende Größe [37]. Dabei können Elektronen die schmale Potentialbarriere überwinden, obwohl ihre Energie nach klassischer Beschreibung dazu nicht ausreicht. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist korreliert mit der Breite dieser Barriere. Mit dem STM können dementsprechend nur leitfähige Proben untersucht werden.

Der prinzipielle Aufbau und ein typischer Tunnelkontakt sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Sonde wird eine monoatomar scharfe Metallspitze verwendet. Diese ist im Allgemeinen aus Wolfram oder einer Platin/Iridium Legierung, wobei auch Elemente wie Gold oder Silber Verwendung finden. Eine geeignete Präparation um die hohen Anforderungen an die Güte der Spitze zu erfüllen ist in Kapitel 4.3 beschrieben. Elektrochemische Ätzverfahren haben sich in diesem Bereich aufgrund der guten Reproduzierbarkeit unter gleichbleibenden Bedingungen, sowie ihrer einfachen Anwendung etabliert.

Die Spitze wird nahe der zu untersuchenden Oberfläche positioniert, ohne diese zu berühren. Der Abstand liegt dabei im Å bis nm Bereich, wodurch die Elektronen über einen Tunnelprozess den hinreichend schmalen Abstand zur Probe überwinden können. Durch Anlegen einer Spannung U_T kann ein dauerhafter Tunnelstrom I_T erzeugt werden, welcher eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand der beiden Elektroden zueinander aufweist und als bildgebendes Signal bei der Rastertunnelmikroskopie dient [38]:

$$I_T \propto U_T \exp(-2d\kappa) \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt d den Abstand der Spitze zur Probe, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, κ den Wellenvektor innerhalb der Potentialbarriere, ϕ die effektive Austrittsarbeit und m die Masse der Elektronen. Typische Werte für die Differenz der Elektronenenergie und der Austrittsarbeit liegen im Bereich weniger eV. Der Tunnelstrom I_T ändert sich demnach um eine Größenordnung bei einer Variation des Abstandes d um 1 \AA . Dies begründet die hohe vertikal erreichbare Auflösung der Messmethode im pm Bereich.

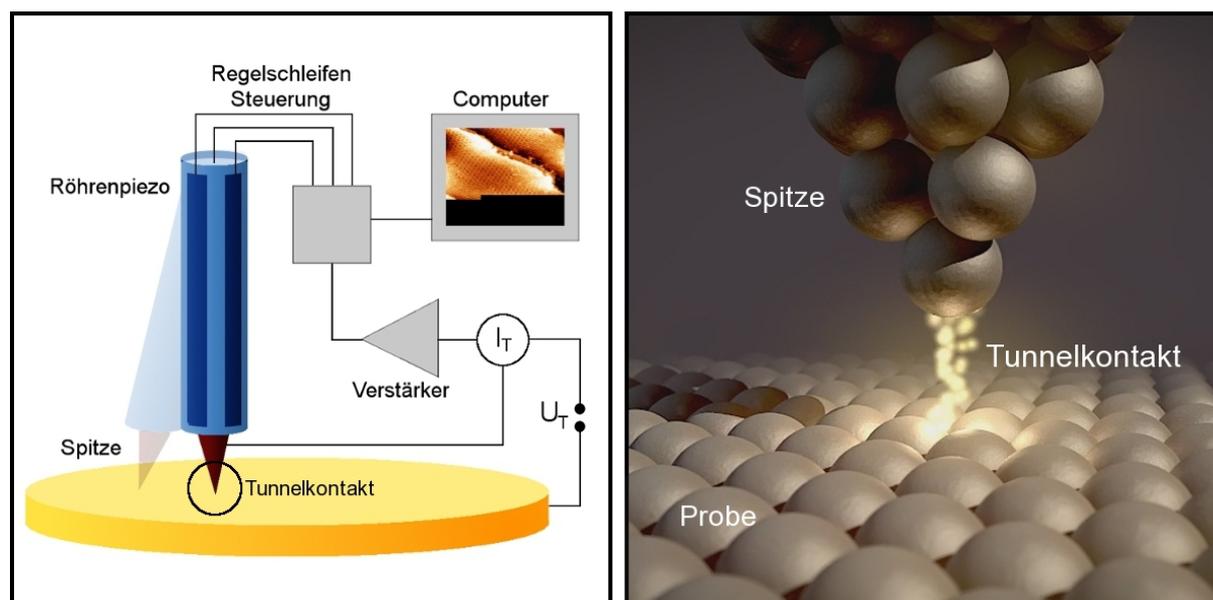


Abbildung 3.1: Aufbau eines Rastertunnelmikroskops, sowie ein typischer Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe [39]. Eine leitende Spitze wird nahe der Oberfläche positioniert, so dass Elektronen die Potentialbarriere durchtunneln können. Durch zeilenweises abrastern der Probe, wobei die Spitzenbewegung mittels Piezokeramiken realisiert wird, erzeugt ein Messrechner auf Grundlage des Tunnelstroms ein Abbild der Oberfläche.

Um eine topographische Karte der Oberfläche zu erhalten wird diese zeilenweise abgerastert. Dabei zeichnet ein Messrechner die Variation des Tunnelstroms als Funktion des Spitzenortes auf. Im STM-Aufbau wird die Annäherung der Spitze, wie auch die laterale Bewegung auf der Oberfläche mit piezoelektrischen Stallelementen realisiert. Diese Elemente nutzen den piezoelektrischen Effekt einiger Feststoffe wie Quarz, Turmaline oder Perowskite aus, nach dem sich unter dem Einfluss eines äußeren Drucks oder Zugs ein elektrisches Feld ausbildet [40, 41]. Dieser Prozess funktioniert auch umgekehrt, wodurch die Elemente in einem äußeren Feld eine Längenänderung vollziehen. Die so erreichbaren Verformungen liegen im Bereich 10^{-9} bis 10^{-11} m/V und erlauben es die Spitze kontrolliert auf den kleinen Längenskalen zu bewegen. Die laterale Auflösung wird von der Empfindlichkeit

der verwendeten Piezoelemente beeinflusst. Aufgrund der polykristallinen Struktur weisen diese einen isotropen piezoelektrischen Effekt auf, wodurch ihre Auslenkung durch die räumliche Anordnung von Elektroden gezielt gesteuert werden kann. Im STM-Aufbau sind zwei verschiedene Formen der Piezokeramiken gebräuchlich, ein Röhrenaufbau (siehe Abbildung 3.1) oder als ein Dreibein [42].

Eine Oberfläche kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi untersucht werden. Diese unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Regelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe während der Messung. Ein Vergleich der Modi miteinander ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Topographiemodus, oder auch Konstant-Strom-Modus, wird der Tunnelstrom kontinuierlich durch eine Regelschleife korrigiert und auf einem konstanten Wert gehalten. Die Spitze folgt direkt der Korrugation der Oberfläche, wodurch die vertikale Auslenkung des Röhrenpiezos als Funktion der lateralen Position der Spitze als bildgebende Größe fungiert. Dieser Modus eignet sich insbesondere für unbekannte oder auf atomarer Ebene raue Proben. Eine Kollision zwischen Spitze und Probe kann durch die Höhenkorrektur vermieden werden. Diese würde die Struktur der Spitze verändern bzw. diese gänzlich zerstören. Nachteilig wirkt sich die Trägheit des Regelkreises aus, so dass die maximale Scangeschwindigkeit begrenzt wird. Dadurch können insbesondere thermische Effekte, wie

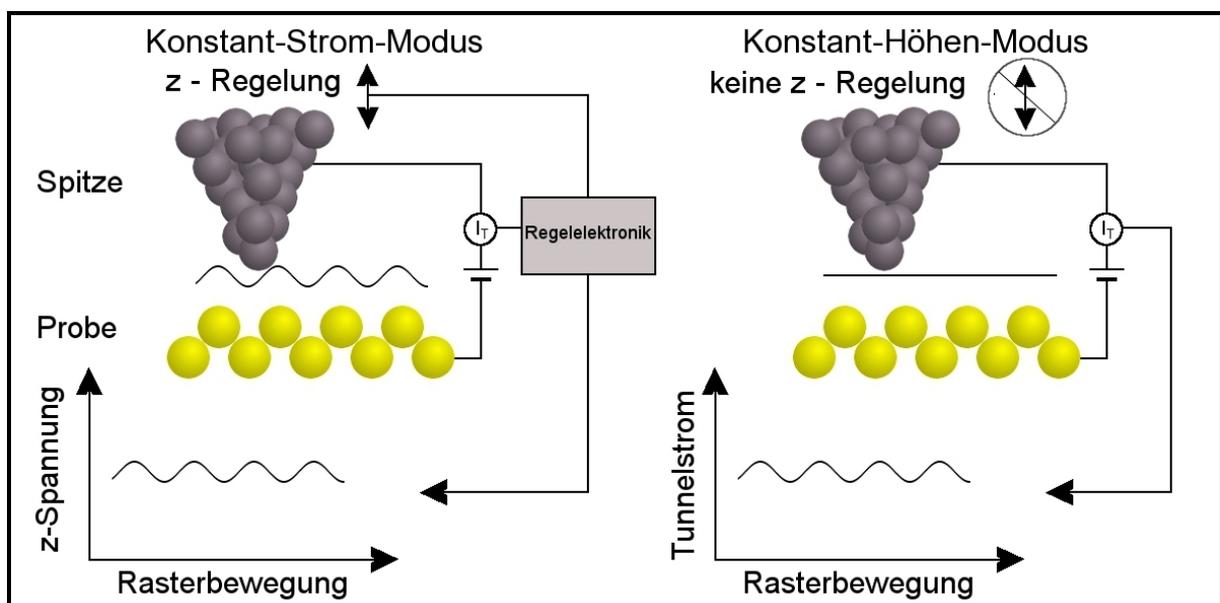


Abbildung 3.2: Die verschiedenen Messmodi des Rastertunnelmikroskops. Im Konstant-Strom-Modus steuert eine Regelschleife den Abstand der Spitze zur Oberfläche, sodass bei konstantem Tunnelstrom die Variation der Piezospannung als bildgebende Größe genutzt wird. Ohne Regelschleife, im Konstant-Höhen-Modus, wird direkt die Modulation des Tunnelstroms infolge der Oberflächenkorruption aufgezeichnet.

z.B. Drift, stärker in den STM-Aufnahmen ausgeprägt sein. Im Konstant-Höhen-Modus hingegen wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche nicht verändert. Die Modulation des Tunnelstroms, bedingt durch die Oberflächenkorrugation, wird als Funktion der lateralen Spitzenposition als bildgebende Größe verwendet. So lassen sich hohe Scangeschwindigkeiten realisieren, welche nur durch die Resonanzfrequenz des Scanners limitiert werden. Aufgrund der fehlenden Höhenkorrektur der Spitze ist dieser Modus jedoch nur bei wohldefinierten Oberflächen einsetzbar.

Unter realen Bedingungen lassen sich die beiden Messmodi nicht vollständig voneinander entkoppeln. Während im Konstant-Strom-Modus auch ein empfindlicher Regelkreis eine geringfügige Modulation des Tunnelstroms nicht vollständig verhindern kann, wird auch im Konstant-Höhen-Modus durch einen langsamen Regelkreis der Abstand der Spitze zur Oberfläche korrigiert. Durch eine geeignete Wahl der Parameter, insbesondere der Scangeschwindigkeit, ist es möglich während der Messung stufenlos zwischen beiden Messmodi zu wechseln.

3.1.2 Theoretische Beschreibung des Tunnelstroms

Für die theoretische Betrachtung des Tunnelstroms zwischen zwei Elektroden kann bereits ein stark vereinfachtes Modell eines Tunnelvorgangs von einem Teilchen durch ein Kastenpotential grundlegende Eigenschaften aufzeigen [38]. Laut der klassischen Physik kann ein Teilchen, dessen Summe aus potentieller und kinetischer Energie kleiner als die Höhe einer Potentialbarriere ist, diese nicht überwinden. Es wird vollständig reflektiert. In der quantenmechanischen Beschreibung jedoch besitzt dieses Teilchen auch Welleneigenschaften (Welle-Teilchen-Dualismus), wodurch es lediglich an unendlich hohen Potentialtöpfen dieses Verhalten zeigt. Stattdessen klingt die Wellenfunktion exponentiell innerhalb der Barriere ab, so dass unter der Voraussetzung einer hinreichend schmalen Breite eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem klassisch verbotenen Bereich besteht. Es kann die Barriere demnach über einen Tunnelprozess überwinden.

Seit der ersten Beschreibung von Tunnelprozessen 1928 durch Fowler bei der Feldemission und Gamow, Gurney und Condon bei der Erklärung des α -Zerfalls von Teilchen wurden zahlreiche theoretische Ansätze zur exakten Erfassung dieses Effektes vorgestellt [43–45]. Das einfachste Modell reduziert das Problem auf ein einzelnes Elektron der Masse m , welches senkrecht auf ein rechteckiges Kastenpotential der Höhe V_0 und Breite d trifft. Dieses ist in Abbildung 3.3 (a) dargestellt. Unterschieden werden drei Aufenthaltsbereiche des Elektrons. Diese sind im einzelnen das Gebiet vor dem Potential I, in der Barriere II

und hinter dem Potential III. Um die Wahrscheinlichkeit mit der das Elektron die Barriere durchtunnelt zu berechnen, ist es nötig die zeitunabhängige Schrödingergleichung für jeden einzelnen Bereich getrennt zu betrachten [37]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.2)$$

Als Ansatz für die Wellenfunktionen Ψ der Bereiche I und III mit $E < V_0$ wird eine Superposition aus einer einlaufenden und auslaufenden ebenen Welle mit Wellenvektor k gewählt:

$$\Psi_{I/III} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.3)$$

Im Bereich I gilt für die Koeffizienten $A = 1$ und $B = R$, wobei R den komplexen Reflexionskoeffizienten angibt. Dieser beschreibt den Anteil der einlaufenden Welle, der am Potential reflektiert wird. Im Bereich III kann nur ein transmittierter Teil der einlaufenden Welle existieren, wodurch sich der Ansatz mit $A = T$ und $B = 0$ vereinfacht. T beschreibt dabei den komplexen Transmissionskoeffizienten.

Im Bereich II wird ein allgemeiner Ansatz der Form:

$$\Psi_{II} = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (3.4)$$

gewählt. Die Koeffizienten R und T ergeben sich aus den Randbedingungen der Stetigkeit der Wellenfunktionen und deren Ableitungen am Kastenpotential. Für eine Elektronenenergie $E < V_0$ berechnet sich der Ausdruck für den Transmissionskoeffizienten T zu:

$$T(E) = e^{-ikd} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh(\kappa d) - i(k^2 - \kappa^2) \sinh(\kappa d)} \quad (3.5)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons P_T durch die Barriere ist definiert als das Betragsquadrat von $T(E)$:

$$P_T(E) = |T(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(\kappa d)} \quad (3.6)$$

Dieser exakte Ausdruck der Transmissionswahrscheinlichkeit kann unter Ausnutzung typischer STM-Eigenschaften weiter vereinfacht werden. Unter der Annahme eines Potentials der Höhe V_0 von wenigen eV und der Breite d in der Größenordnung \AA kann der dominierende \sinh -Term durch eine Exponentialfunktion angenähert werden. Die

Transmissionswahrscheinlichkeit vereinfacht sich in diesem Fall zu:

$$P_T(E) \approx e^{-2\kappa d} \quad (3.7)$$

Bereits diese einfache Beschreibung des Tunnelprozesses zeigt die exponentielle Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und damit letztendlich des Tunnelstroms von der Barrierenbreite. Um ein detailliertes Verständnis über den Tunnelstrom zu erhalten sind jedoch komplexere Modelle nötig.

Abbildung 3.3 (b) zeigt die Fermienergien eines realen Tunnelkontaktes des STMs. Das reine Einteilchenbild muss erweitert werden, da die Elektronen Bänder mit einer energieabhängigen Zustandsdichte bilden. Dabei ist das oberste Band für Metalle bis zur Fermienergie E_F gefüllt. Aufgrund der voll besetzten Energiezustände der Spitze und der Probe kann auch bei hinreichend schmalen Abstand der Elektroden gegeneinander kein Tunnelstrom I_T fließen. Erst durch Anlegen einer äußeren Spannung U_T und der damit erzeugten relativen Verschiebung der elektronischen Niveaus zueinander können Elektronen von besetzten in

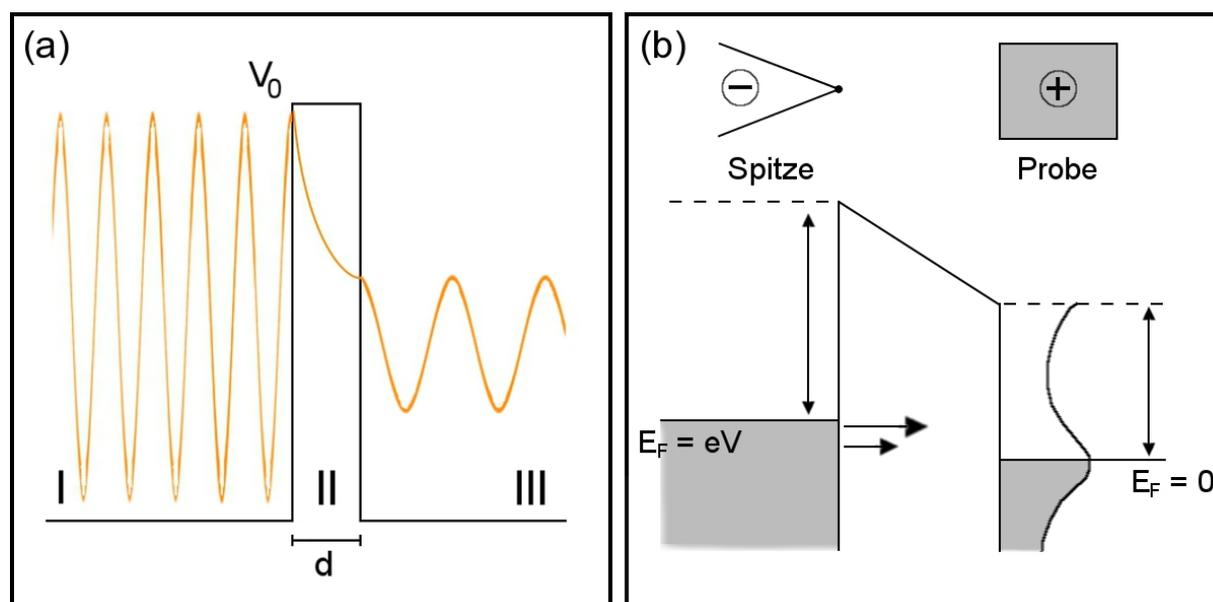


Abbildung 3.3: Der Tunnelprozess eines einzelnen Elektrons durch ein Kastenpotential (a), sowie die Fermienergien eines realen Tunnelkontaktes des STMs (b). In der quantenmechanischen Beschreibung kann ein Teilchen eine hinreichend schmale Potentialbarriere mit einer exponentiell abfallenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit durchdringen. Um einen kontinuierlichen Tunnelstrom I_T beim STM zu erzeugen, werden die elektronischen Niveaus der Spitze und Probe mit einer Spannung gegeneinander verschoben. Die Polung der Spannung bestimmt die Richtung des Tunnelprozesses.

unbesetzte Zustände durch die Barriere tunneln. Dabei bestimmt die Polung der Spannung die Richtung der Verschiebung und somit auch des Tunnelprozesses.

Eine allgemeine Betrachtung des Tunnelvorgangs beim STM stammt von Bardeen aus dem Jahre 1961 [46]. Er beschreibt dabei den Tunnelstrom mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung. Die Transferrate w der Elektronen von einem Anfangszustand Ψ_μ mit der Energie E_μ in den Endzustand Ψ_ν mit der Energie E_ν ist gegeben durch Fermis Goldene Regel [47]:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.8)$$

Dabei beschreibt M das Übergangsmatrixelement vom Anfangs- in den Endzustand. Die δ -Funktion garantiert die Energieerhaltung des Systems, wodurch lediglich elastische Tunnelprozesse erfasst werden. Der fließende Tunnelstrom I_T folgt aus der Summation aller Elektronenzustände zu:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.9)$$

Wie zuvor garantiert die δ -Funktion die Energieerhaltung, U beschreibt die angelegte Tunnelspannung, $f(E)$ die Fermi-Dirac Funktion und M das Übergangsmatrixelement der Zustände. Für kleine Spannungen und niedrige Temperaturen kann die Fermi-Dirac Funktion durch eine Stufenfunktion angenähert werden. Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen folgt schließlich:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (3.10)$$

Als problematisch erweist sich die Bestimmung des unbekanntes Matrixelementes M , so dass mehrere Näherungen verwendet werden müssen. Bardeen separierte das gesamte System unter der Annahme einer schwachen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe in zwei unabhängige Bereiche. Der Ansatz ist schematisch in Abbildung 3.4 (a) dargestellt und zeigt eine Fläche s , die Spitze und Probe voneinander trennt. Sowohl die Wellenfunktion der Spitze als auch der Probe verschwinden jeweils im anderen Gebiet. Mit diesem Ansatz ergibt sich für das Matrixelement M ein Integral über die Fläche s , welches auch als Bardeen-Integral bekannt ist [46]:

$$M = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) d\vec{s} \quad (3.11)$$

Dabei liegt die Integrationsfläche komplett innerhalb der Barriere. Um dieses zu lösen sind sowohl Ausdrücke für die Spitzenwellenfunktion Ψ_μ als auch für die Oberflächenwellenfunktion Ψ_ν erforderlich. Während letztere in einer Fourierreihe entwickelt werden kann, ist die elektronische Struktur der Spitze im Allgemeinen unbekannt.

Eine bis heute häufig genutzte Theorie bei der Interpretation von STM-Bildern stammt von Tersoff und Hamann aus dem Jahr 1983 [48]. In ihrem s-Wellenmodell wird Bardeens Ansatz erweitert. Durch den exponentiellen Abfall der Wellenfunktion der Elektronen innerhalb der Potentialbarriere kann der Einfluss der Spitze auf die Orbitale des vordersten Atoms beschränkt werden. Dies erlaubt es die unbekannte Struktur mit einer s-Wellenfunktion anzunähern. Abbildung 3.4 (b) stellt diesen Ansatz schematisch dar. Die Spitze wird demnach als kugelförmig mit einem Krümmungsradius R in einem Abstand d zur Oberfläche angenähert. Der Kugelmittelpunkt liegt bei \vec{r}_0 . Unter Annahme einer niedrigen Temperatur und kleiner Tunnelspannung U_T kann der fließende Tunnelstrom I_T

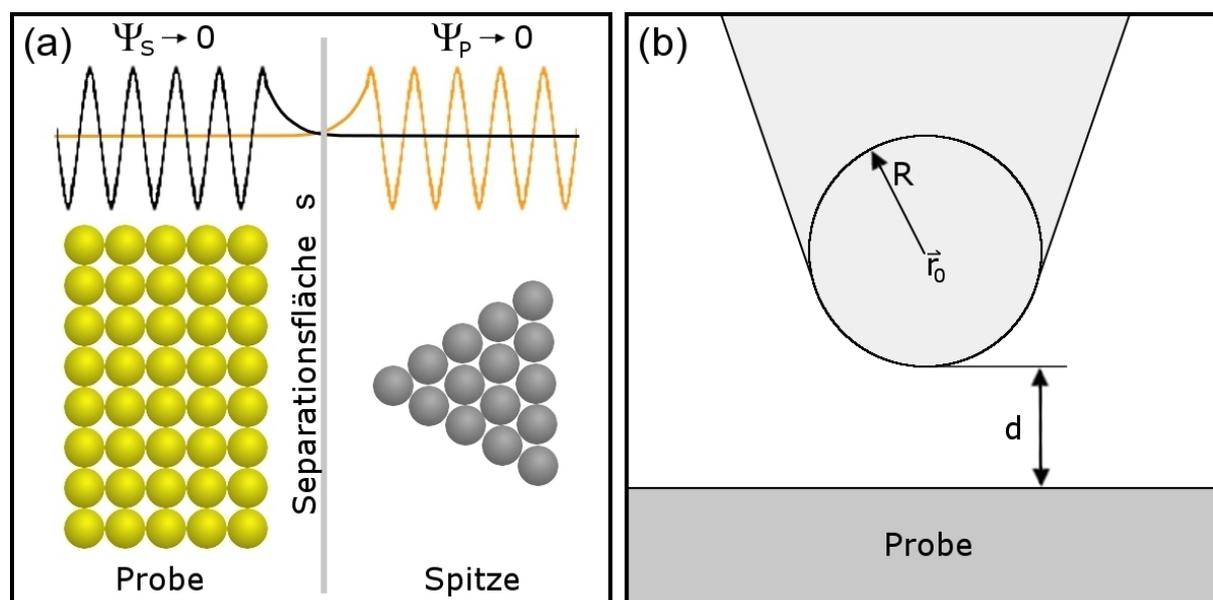


Abbildung 3.4: Theoretischer Ansatz zur Bestimmung des Tunnelstroms nach Bardeen (a) [46] und Tersoff und Hamann (b) [48]. Das System wird durch eine Separationsfläche in zwei unabhängige Bereiche entkoppelt, in denen jeweils die Wellenfunktion der Spitze oder der Probe verschwindet. Die unbekannte Spitzenstruktur wird im s-Wellenmodell durch das vorderste Atom mit einem Krümmungsradius R um das Zentrum bei \vec{r}_0 in einem Abstand d zur Probe angenähert.

beschrieben werden durch:

$$I_T \propto U D_S(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (3.12)$$

Neben der Spannung U und der reziproken Abklinglänge der Wellenfunktion im Vakuum κ ist der Tunnelstrom I_T zusätzlich abhängig von der Zustandsdichte D_S der Spitze an der Fermikante, sowie von dem effektiven Spitzenradius R . Die Summe in Formel 3.12 kann als lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche D_P identifiziert werden. Bei STM-Messungen werden demnach Abbilder von Flächen konstanter Zustandsdichte aufgenommen. Diese entsprechen für Metalle mit einfach elektronischer Struktur in erster Näherung der Topographie der Oberfläche. In der Nähe von Defekten kann es jedoch aufgrund von Abschirmeffekten zu Abweichungen kommen. Die maximal erreichbare laterale Auflösung 2σ konnten Tersoff und Hamann in ihrem Modell abschätzen zu:

$$2\sigma = 1,66 \sqrt{\frac{R+d}{\kappa}} \quad (3.13)$$

Demnach wird für scharfe, idealisiert monoatomare, Spitzen das Auflösungsvermögen durch den Tunnelabstand d bestimmt, für stumpfe Spitzen dominiert der Spitzenradius R . Die Theorie von Tersoff und Hamann zeigt in weiten Teilen gute Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten, wie z.B. der Abbildung einer (2x1) rekonstruierten Au(110)-Oberfläche [49]. Die theoretisch bestimmte laterale Auflösung wurde mit 5 \AA angegeben, so dass die Periodizität der Struktur von 8 \AA im Experiment erreichbar war. Ein entscheidender Mangel an der Theorie ist jedoch der Ausschluss von p- und d- Spitzenzuständen, wodurch die atomar erreichbare Auflösung mit dem STM nicht erklärt werden kann. Erst Ohnishi und Tsukada zeigten 1989 mit der Molekülorbitaltheorie, dass insbesondere die d_{z^2} -Zustände eines Spitzenatoms den dominanten Beitrag zum Tunnelstrom leisten [50]. Die Zustände weisen eine stark gerichtete, weite Ausdehnung auf und liegen energetisch nahe an der Fermikante. Nichtsdestotrotz ist die Theorie von Tersoff und Hamann, insbesondere auf Profile großer Überstrukturen oder Adsorbatschichten, gut anwendbar.

3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung

Die ersten Arbeiten zum Gebiet der Beugung langsamer Elektronen an Festkörpern (LEED) gehen zurück auf Davisson und Germer bis ins Jahr 1927 [51]. Sie untersuchten die Winkelabhängigkeit der Elektronenintensität, nachdem diese an einem Nickelkristall gestreut wurden. Durch Interferenzeffekte der Elektronenwellen konnten so unter charakteristischen Winkeln Maxima der Intensität gefunden werden. Damit bestätigten Sie die 1924 postulierte Theorie von de-Broglie, nach der Teilchen auch Welleneigenschaften besitzen [52]. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper ist die Methode der Elektronenbeugung sehr oberflächensensitiv und eignet sich sowohl für die Untersuchung der obersten Atomlage eines Festkörpers als auch für dünne adsorbierte Schichten. Bis heute gehört die Beugung niederenergetischer Elektronen zur Strukturanalyse von Festkörpern zu den Standardwerkzeugen der Oberflächenphysik.

3.2.1 Funktionsprinzip

Ein monoenergetischer Elektronenstrahl wird senkrecht auf eine kristalline, leitende Probe fokussiert und an ihr gebeugt. Die elastisch gestreuten Elektronen interferieren miteinander und werden durch einen konzentrisch angeordneten Leuchtschirm abgebildet. Durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen ist die Eindringtiefe ins Material gering, wodurch es ermöglicht wird Strukturinformationen über die obersten Atomlagen oder dünner deponierter Filme anhand des Beugungsbildes zu erlangen.

Der schematische Aufbau eines LEED-Systems ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Es besteht aus einer Elektronenquelle, einer fokussierenden Optik, mehreren Gittern, sowie einem Fluoreszenzschirm. Elektronen werden aus einem Filament emittiert und zur Anode hin beschleunigt. Sie durchlaufen eine fokussierende Elektronenoptik aus mehreren Linsen, so dass ein kollimierter und monochromatisierter Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von wenigen mm senkrecht auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe trifft. Die gewählte Elektronenenergie ist dabei stark mit der Größe der zu untersuchenden Struktur korreliert und beträgt im Allgemeinen zwischen 10 - 150 eV. Der korrespondierende Strom liegt im Bereich weniger μA .

Nach dem Streuprozess an der Probenoberfläche durchlaufen die gebeugten Elektronen mehrere Gitter, bevor sie einen Leuchtschirm erreichen. Die Anzahl der Gitter richtet sich dabei nach dem Typ des LEED-Systems. Während ein reiner LEED-Aufbau eine 3-Gitteroptik besitzt, benötigt die optionale Auger-Funktion des LEEDs ein zusätzliches Gitter. Dieses er-

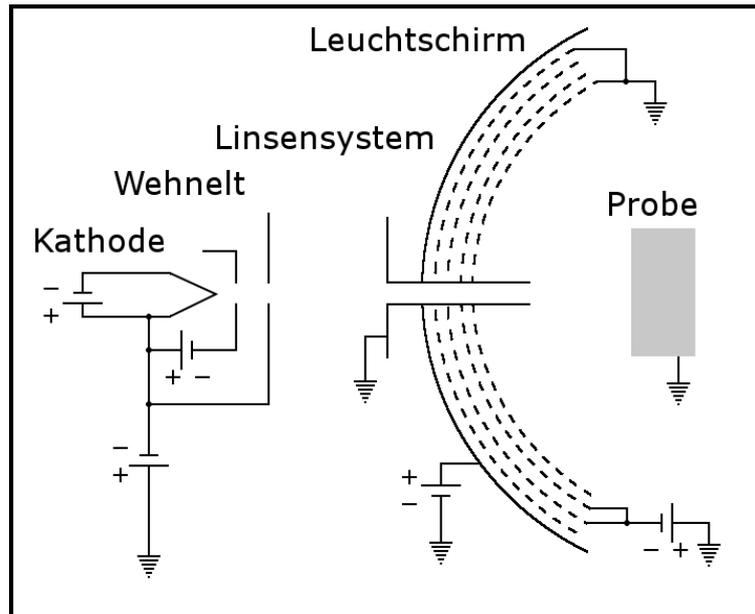


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der LEED-Apparatur. Elektronen werden aus einer Kathode emittiert und über ein Linsensystem unter senkrechten Einfall auf die Probe fokussiert. Nach der Beugung an der Oberfläche werden vier Gitter durchlaufen, die einen feldfreien Raum zwischen Schirm und Probe schaffen, inelastisch gestreute Elektronen filtern und diese auf den Schirm nachbeschleunigen. Mittels einer CCD-Kamera wird das Beugungsbild des Schirms erfasst.

möglichst es neben der Aufnahme des Beugungsbildes auch Auger-Elektronenspektroskopie an der Probe durchzuführen [53]. Diese eignet sich insbesondere zur Kontrolle der Substratpräparation, da Oberflächenkontaminationen elementspezifisch nachgewiesen werden können. Dazu wird bei konstanter Elektronenenergie eine Gegenspannung auf das Gitter gelegt und mit Hilfe der Modulationstechnik die Energieverteilung der Elektronen nach der Beugung bestimmt. Im LEED-Modus dienen die Gitter zur Filterung der gebeugten Elektronen. Dazu schafft das erste und vierte Gitter zwischen Schirm und Probe einen feldfreien Raum, indem beide auf Probenpotential liegen. Das zweite Gitter dient als Hochpass mit einer frei wählbaren Energie und filtert inelastisch gestreute Elektronen heraus. Aufgrund des Energieverlustes infolge des Stoßprozesses mit der Probe kann es nicht überwunden werden. Zwischen dem Fluoreszenzschirm und dem dritten Gitter liegt eine Hochspannung an, um die elastisch gestreuten Elektronen erneut zu beschleunigen. Der Energieverlust aufgrund des Hochpasses wird ausgeglichen. Dabei werden sowohl die Intensitätsmaxima als auch der diffuse Hintergrund in gleichem Maße verstärkt. Wegen der geringen Elektronenenergie führen selbst kleine Störfelder zu teils erheblichen

Bildverzerrungen. Eine CCD-Kamera nimmt das Beugungsbild vom Schirm auf. Dabei wird grundsätzlich eine Serie an Bildern aufgenommen und ein gemitteltes Bild erstellt. Diese Maßnahme verbessert entscheidend das Signal/Rausch Verhältnis. Da der Durchmesser des Elektronenstrahls verglichen mit den Abständen der Streuzentren groß ist, stellt das Beugungsbild stets eine Mittelung über einen Teilbereich der Oberfläche dar.

3.2.2 Grundlage der Elektronenbeugung

Durch die Beugung von Elektronen an einem Festkörper ist es möglich die Anordnung der Atome an der Oberfläche anhand eines strukturtypischen Beugungsmusters zu erfassen. Unter der Voraussetzung, dass die Materiewellenlänge im Bereich der zu untersuchenden atomaren Abmessungen von ungefähr 0,5 - 4 Å liegt, können unter bestimmten Winkeln Intensitätsmaxima beobachtet werden. Diese erlauben einen direkten Rückschluss auf die Anordnung der Streuzentren, also die Lage der Atome, in der untersuchten Probe.

Nach de-Broglie ist die Wellenlänge λ eines Teilchen gegeben durch den Quotienten aus dem Planck'schen Wirkungsquant h und dem Teilchenimpuls p . Unter Verwendung des klassischen Impulses $p = m v$, sowie der Elektronenenergie E und Elektronenmasse m folgt:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad \text{oder} \quad \lambda[nm] = \sqrt{\frac{1,5}{E[eV]}} \quad (3.14)$$

Eine hinreichend kleine Wellenlänge wird demnach für Elektronenenergien von 10 - 300 eV erreicht. Die Eindringtiefe liegt für diesen Energiebereich bei wenigen Å, wodurch die Beugung langsamer Elektronen eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit aufweist.

Der Beugungsprozess an der Oberfläche kann anhand verschiedener Ansätze beschrieben werden. In der kinematischen Näherung wird die starke Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe vernachlässigt und lediglich Einfachstreuung berücksichtigt [54]. Obwohl dieser einfache Ansatz eher für hochenergetische Elektronen, sowie Röntgenstrahlung geeignet ist kann die Lage der Reflexe im Beugungsbild und folglich die Struktur der Oberfläche beschrieben werden. Erst in der dynamischen Theorie sind Prozesse der Mehrfachstreuung der stark wechselwirkenden Elektronen enthalten [55]. Diese erlaubt es auch Strukturparameter, wie z.B. die Relaxation der obersten Atomlagen zu beschreiben. Der Ansatz wird im Folgenden jedoch nicht weiter vertieft.

Die Beugung ebener Materiewellen an einem idealen Gitter lässt sich mit Hilfe der Laue

Bedingung formulieren [56]:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_{out} = \Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (3.15)$$

Dabei beschreibt \vec{k}_0 und \vec{k}_{out} die Wellenvektoren der einfallenden und der gebeugten Welle. \vec{G} bezeichnet einen Vektor des reziproken Gitters. Nach Laue tritt demnach konstruktive Interferenz auf wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht. Dieser stellt eine Linearkombination der primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters a_j^* dar, welche definiert sind über:

$$a_i \cdot a_j^* = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (3.16)$$

Die Basisvektoren des reziproken Gitters lassen sich als Fouriertransformierte der Realgitterbasis a_i verstehen. Bei der Beugung langsamer Elektronen ist zu beachten, dass aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Probe ein periodisches zweidimensionales Gitter zugrunde gelegt werden muss [57]. Die Translationssymmetrie der Streuer senkrecht zur Oberfläche ist zu vernachlässigen, wodurch der Ebenenabstand im Kristall in der Theorie gegen unendlich geht. Folglich liegen die Gitterpunkte im reziproken Raum in dieser Richtung dicht und können durch Stangen beschrieben werden.

Abbildung 3.6 (a) zeigt ein solches reziprokes Gitter eines idealen Festkörpers unter Berücksichtigung der eingeschränkten Translationssymmetrie. Während in der Ebene eine streng periodische Verteilung der Gitterpunkte vorliegt, existieren senkrecht zu der Ebene Gitterstangen. Für die Beugungsbedingung bedeutet dies, dass die Parallelkomponente des Streuvektors einem reziproken Gittervektor \vec{G} entsprechen muss. Die Senkrechtkomponente ist durch die Energieerhaltung vorgegeben. Unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls liefert die LEED-Aufnahme somit ein direktes Abbild des reziproken Gitters der Oberflächenstruktur.

Eine anschauliche Darstellung der Beugungsbedingung ist mit Hilfe der Ewaldkonstruktion möglich [56]. Diese ist in Abbildung 3.6 (b) dargestellt. Um den Ursprung des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_0 wird eine Kugel mit dem Radius seines Betrages konstruiert. Die Schnittpunkte der Gitterstangen im reziproken Raum mit dieser Kugel geben die Richtungen an, in denen Beugungsreflexe beobachtet werden können. Alle Vektoren, die im Kugelmittelpunkt ihren Ursprung haben und auf einem dieser Schnittpunkte enden, erfüllen folglich automatisch die Beugungsbedingung. Die Benennung der Reflexe erfolgt ausgehend vom Ursprungsreflex von \vec{k}_0 . Unter Verwendung der Ewaldkonstruktion lässt sich der Einfluss

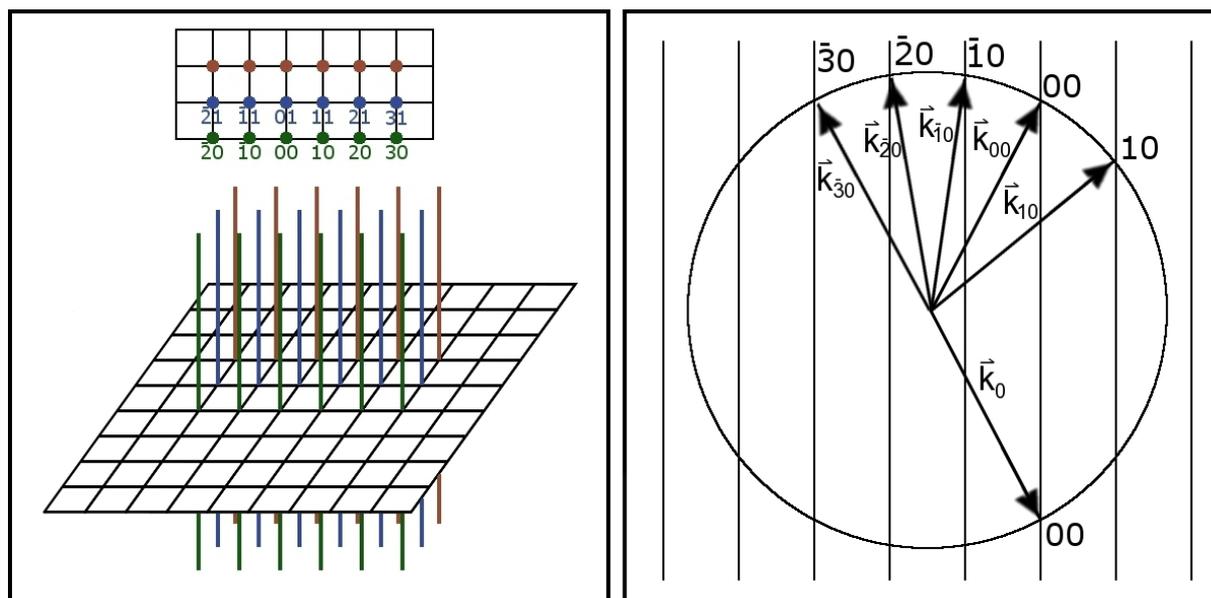


Abbildung 3.6: Das reziproke Gitters einer idealen zweidimensionalen Struktur (a) und die Ewaldkonstruktion (b). Durch die Beschränkung auf eine zweidimensionale Struktur, also Beugung an der obersten Atomlage, liegen die Gitterpunkte im reziproken Raum dicht und bilden Gitterstangen senkrecht zur Oberfläche aus. Die Ewaldkugel ist eine geometrische Konstruktion der Beugungsbedingung, wonach ein Reflex an den Schnittpunkten der Stangen mit einer Kugel des Radius $|\vec{k}_0|$ um den Ursprung des Vektors auftritt.

der Primärstrahlenergie der Elektronen auf die Lage und Anzahl der Beugungsreflexe im LEED-Bild veranschaulichen. Mit der Variation der Energie verändert sich der Radius der Ewaldkugel, welche durch den Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ definiert ist. Als Folge schneiden mehr oder weniger Gitterstangen die Kugel, wodurch dementsprechend die Zahl der Reflexe auf dem Leuchtschirm variiert. Zusätzlich wandern die Reflexe mit steigender Energie dichter an den (0,0) Reflex heran. Dieser ändert aufgrund des senkrechten Einfalls des Elektronenstrahls als einziger Reflex seine Position auf dem Schirm nicht und kann demnach auch bei sehr kleinen Energien beobachtet werden.

3.2.3 Kalibrierung anhand der Substratstruktur

Da sich LEED-Messungen neben der Kontrolle der Substratpräparation auch zur Untersuchung dünner adsorbierter Lagen eignen [58–60], wird im Folgenden eine Methode beschrieben um eine unbekannt Gitterkonstante des Adsorbats anhand des zugrundeliegenden Substrats zu bestimmen [61]. Bei SAMs organischer Moleküle können sich die Substrat-

und Adsorbatstruktur hinsichtlich ihrer Gitterkonstante stark voneinander unterscheiden. So ist es in der Regel nicht möglich in einer einzelnen LEED-Aufnahme Reflexe beider Strukturen parallel zu beobachten. Stattdessen müssen zwei verschiedene Energiebereiche des Primärstrahls bei der Aufnahme verwendet werden, wodurch entweder das reziproke Gitter des Adsorbats oder des Substrats abgebildet wird. Sind die Emissionsströme klein genug, kann jedoch zwischen beiden Energiebereichen gewechselt werden ohne die Molekül SAMs durch den Elektronenbeschuss zu schädigen. In diesem Zusammenhang haben sich insbesondere organische Halbleiter aufgrund des konjugierten π -Elektronensystems als resistent gegenüber dem Elektronenbeschuss erwiesen. Die Moleküle können die Ladung besonders effektiv abführen.

Um einen direkten Bezug der Substratgitterkonstanten a mit der Adsorbatgitterkonstanten a' herzuleiten wird der schematische LEED-Aufbau, erweitert um die Darstellung der Beugungsbedingung nach Bragg, in Abbildung 3.7 verwendet. Dabei fällt der Primärstrahl

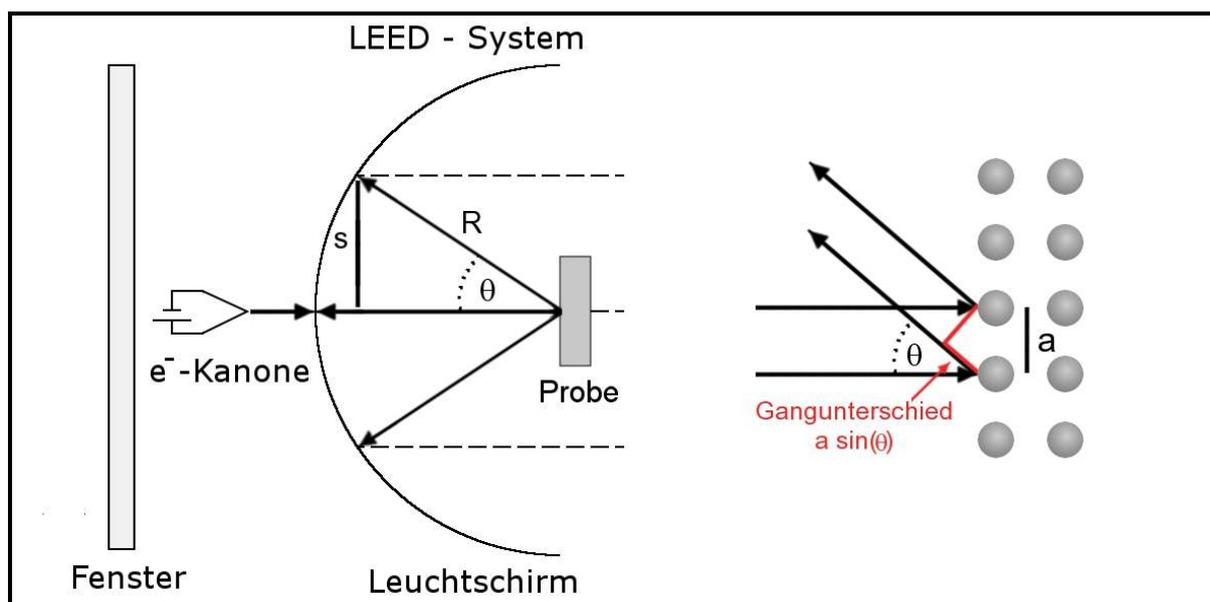


Abbildung 3.7: Darstellung einer Methode zur Bestimmung einer unbekanntes Adsorbatstruktur mit Hilfe der Substratstruktur, sowie die geometrische Konstruktion der Beugungsbedingung nach Bragg [56]. Aus einer Kombination der geometrischen Konstruktion der Bragg-Bedingung und der energieabhängigen Lage der Reflexe s zum Primärstrahl kann ein linearer Zusammenhang der Adsorbat- und Substrat-Gitterkonstanten hergestellt werden. Der unbekanntes Faktor ergibt sich aus zwei Serien von LEED-Aufnahmen verschiedener Energien. Dabei werden die Steigungen der Nullpunktgeraden aus den Wertepaaren der Energie und des Reflexabstandes zum Nullpunkt bestimmt und miteinander ins Verhältnis gesetzt.

senkrecht auf die zu untersuchende Probe und der gebeugte Strahl weist einen Winkel θ zu der Einfallrichtung auf. Die Periodizität der Substratstruktur wird lediglich senkrecht zu der Einfallrichtung berücksichtigt. Eine alternative Formulierung der Laue Bedingung, nach der konstruktive Interferenz zwischen den an benachbarten Atomen gebeugten Wellen auftritt, wenn der Gangunterschied einem vielfachen der Wellenlänge entspricht, ergibt:

$$a \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.17)$$

Dabei beschreibt h das Plancksche Wirkungsquant, m und E die Elektronenmasse bzw. Energie, sowie a die Gitterkonstante der Struktur. Der ganzzahlige Faktor n gibt die Ordnung der Beugungsreflexe an und wird im Folgenden gleich 1 gesetzt. Mit der gleichen geometrischen Konstruktion kann eine Beziehung für den Abstand der Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm zum Primärstrahlmittelpunkt, also zum Reflex (0,0), angegeben werden.

$$s = R \sin(\theta) \quad (3.18)$$

Dabei beschreibt θ erneut den Öffnungswinkel des gebeugten Strahls zum Primärstrahl, R den Radius des LEED-Schirmes und s den senkrechten Abstand des Reflexes zum Nullpunkt. Die Kombination von (3.17) und (3.18) zeigt, dass der Abstand s eine Funktion der Energie ist:

$$s = \frac{hR}{a\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (3.19)$$

Mit Hilfe einer Serie von LEED-Bildern beider Strukturen mit variierender Energie ist es so möglich jeweils die Steigung einer Ursprungsgerade aus den Wertepaaren des Reflexabstandes und der Energie zu bestimmen. Diese sind dabei proportional zum Kehrwert der jeweiligen Gitterkonstanten. Aus der Kombination von (3.19) für die verschiedenen Strukturen kann die unbekannte Gitterkonstante a' des Adsorbats aus dem Verhältnis der Steigungen und der bekannten Gitterkonstante a des Substrats bestimmt werden:

$$\frac{\text{Steigung}_a}{\text{Steigung}_{a'}} = \frac{a'}{a} \quad (3.20)$$

4 Experimenteller Aufbau

Das folgende Kapitel beschreibt den experimentellen Aufbau, welcher bei der strukturellen Untersuchung der SAMs genutzt wurde. Dabei wird neben der UHV-Kammer auf einige ausgewählte Komponenten des Aufbaus eingegangen. Dies sind im Einzelnen der heizbare Halter, der Molekülverdampfer und das STM-System. Zusätzlich wurde eine Software entwickelt, die es erlaubt die Substratpräparation automatisiert ablaufen zu lassen. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung der Präparation von STM-Spitzen und des dazu verwendeten Aufbaus inklusive der Elektronik.

4.1 Die UHV Anlage

Sowohl für die Präparation der Proben als auch für die Untersuchung der SAMs organischer Moleküle ist es notwendig unter UHV-Bedingungen zu arbeiten. Der Einfluss chemischer Kontaminationen durch die Umgebungsluft kann so minimiert werden und erlaubt es über längere Zeiträume hinweg eine Oberfläche unter gleichbleibenden Bedingungen zu untersuchen. Zusätzlich sind UHV-Bedingungen für den Betrieb des LEED-Systems unabdingbar. Der typische Arbeitsdruck der UHV-Anlage liegt im Bereich $p \approx 10^{-10}$ mbar und kann nur über einen mehrstufigen Pumpprozess unter Verwendung verschiedener Pumpentypen erreicht werden.

4.1.1 Kammeraufbau und Vakuumsystem

Eine Abbildung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Dabei ist die UHV-Kammer sowohl in der Frontal- als auch in der Seitenansicht dargestellt. Der Rezipient besteht aus einem Metallzylinder und kann in zwei Bereiche getrennt werden. Die Grenze verläuft dabei entlang der schwarz eingezeichneten, gestrichelten Linie und unterteilt den Aufbau in einen Präparations- und einen Messbereich. Im links dargestellten

Präparationsbereich ist ein heizbarer Halter, eine Sputtergun, ein LEED-System sowie ein Molekülverdampfer integriert. Der Messbereich, im rechten Bildteil, wird ausschließlich von dem Rastertunnelmikroskop belegt. Im Gegensatz zu zahlreichen vergleichbaren Aufbauten können beide Bereiche nicht über ein Ventil vollständig voneinander getrennt werden. Dies ermöglicht zwar einen schnellen Transfer der Proben innerhalb des Systems, jedoch wird der Messbereich unweigerlich während der Präparation der Proben belastet.

Um die Proben und STM-Spitzen innerhalb des Vakuums zu positionieren werden spezielle Trägerplatten eingesetzt. Diese sind rechteckig mit den Maßen 15 x 8 x 1 mm und weisen eine schmale Öse auf, die ein Wobbel-Stick greifen kann. Sein Aufbau besteht aus einer um 90° abgewinkelten Zange an einem Membranbalg, der im Vakuum zwischen den beiden Kammerbereichen bewegt werden kann. Um mehrere Proben und Spitzen innerhalb der Kammer zu lagern ist ein Probenkarussell in dem Aufbau integriert. Dieses umfasst acht Positionen, so dass stets ein Kontingent an STM-Spitzen und Proben zur Verfügung steht. Ist dieses verbraucht kann es über eine Probenschleuse aufgestockt werden, ohne den gesamten Rezipienten zu belüften.

Die zentrale Position des Präparationsbereichs wird von dem heizbaren Halter gebildet. Dieser kann eine Trägerplatte aufnehmen und auf verschiedene Flansche der Kammer

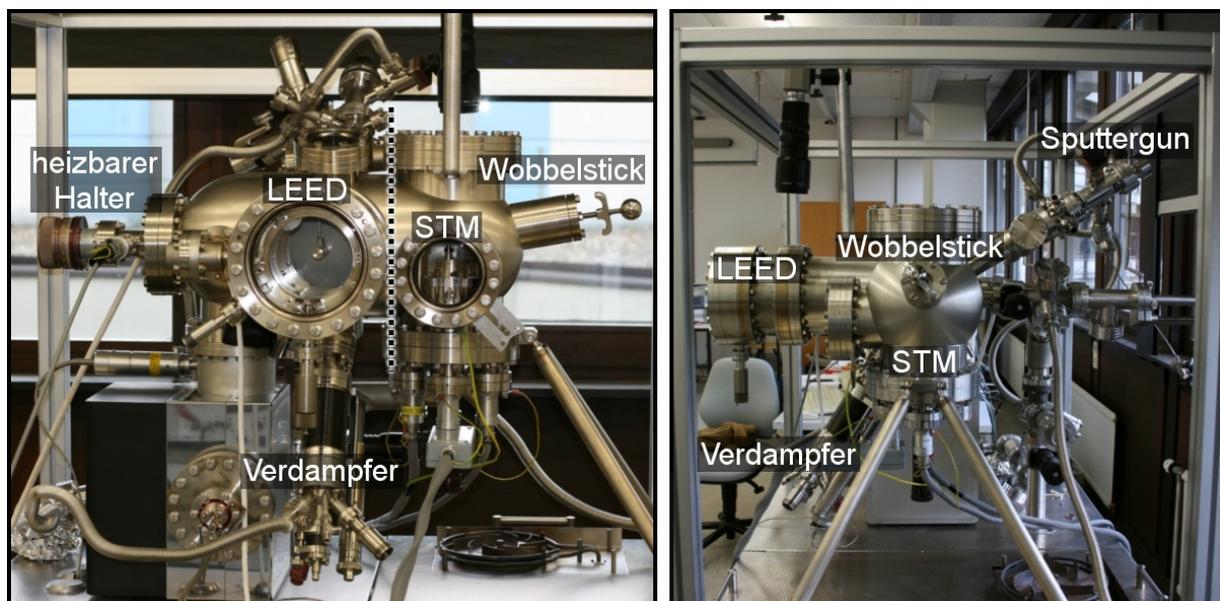


Abbildung 4.1: Die UHV-Kammer in der Frontal- und Seitenansicht. Im linken Präparationsbereich kann die Probe über einen heizbaren Halter auf eine Sputtergun, ein LEED-System und einen Verdampfer ausgerichtet werden. Im rechten Messbereich ist schwingungsentkoppelt das STM-System integriert. Die Positionierung der Proben im Vakuum erfolgt über spezielle Probenplatten, die mit Hilfe des Wobbelsticks gegriffen werden können.

ausrichten. Die spezielle Konstruktion des Halters erlaubt es die Probenposition um 360° längs der z -Achse zu drehen und sowohl direkt als auch indirekt zu heizen. Der genaue Aufbau ist in Abschnitt 4.1.2 näher beschrieben. Um Kontaminationen effektiv von der Probenoberfläche zu entfernen wird eine Sputtergun verwendet. Diese erzeugt Edelgasionen, welche als gerichteter Sputterstrahl auf die Probe fokussiert werden. Durch zeilenweises Rastern werden so über Stoßprozesse Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. Je nach Wahl der Parameter ist auch der gegenteilige Prozess der Implantierung möglich. Zur Kontrolle der Präparation kann die Oberfläche mittels des LEED-Systems überprüft werden. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben kann so ein direktes Abbild des reziproken Gitters von der Oberfläche aufgenommen werden, wodurch die Struktur samt einer möglichen Rekonstruktion erfasst wird. Die Deposition der organischen Moleküle erfolgt mittels eines modifizierten Elektronenstrahlverdampfers und wird separat in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

Zur Erzeugung von UHV-Bedingungen ist ein mehrstufiger Pumpprozess unter Verwendung verschiedener Pumpentypen notwendig. Eine Übersicht über den Aufbau ist anhand des Vakuumschemas der Kammer in Abbildung 4.2 gezeigt. Mithilfe einer Drehschieberpumpe wird ein Vorvakuum zum Betrieb einer Turbomolekularpumpe erzeugt und der Druck im Rezipienten bis in den Hochvakuumbereich von 10^{-7} mbar verringert. Bessere Vakua können nur durch mehrtägiges Ausheizen erreicht werden, wodurch insbesondere Wasser entfernt wird. Dabei ist die maximale Temperatur durch die verbauten Komponenten begrenzt. In dem dargestellten Aufbau limitiert das AFM/STM-System und gibt eine obere Grenze von $T \approx 125^\circ\text{C}$ vor. Höhere Temperaturen würden die zu AFM-Messungen nötige Diode beschädigen. Nach 48 Stunden Ausheizdauer kann ein Druckbereich von 10^{-9} mbar im Rezipienten erreicht werden. Durch den Einsatz zwei weiterer Pumpentypen wird der endgültige Druck bis in den Arbeitsbereich von 10^{-10} mbar verringert.

Die Kombination aus einer Ionengetter- und einer Titansublimationspumpe kann, aufgrund ihrer Arbeitsweise, erst ab einem Druckbereich unter 10^{-6} mbar Bereich verwendet werden. Das verbleibende Restgas des Rezipienten wird mittels der Ionengetterpumpe ionisiert und im Gettermaterial eingeschlossen. Dieser Pumpentyp zeichnet sich insbesondere durch einen schwingungsarmen Betrieb aus und kann damit auch während der STM-Messungen betrieben werden. Die Titansublimationspumpe erzeugt reaktive Titanionen, die mit dem Restgas der Kammer wechselwirken. Die so gebundenen Teilchen können effektiv abgepumpt werden. Lediglich Edelgase sind aufgrund der Arbeitsweise der Ionengetter- und Titansublimationspumpe nur unzureichend entfernbar. Die inerten Eigenschaften verhindern eine feste Einlagerung ins Gettermaterial und werden kontinuierlich wieder abgegeben. Eine typische Zeitspanne vom ersten Anpumpen bis hin zum Einsatz der Kammer für

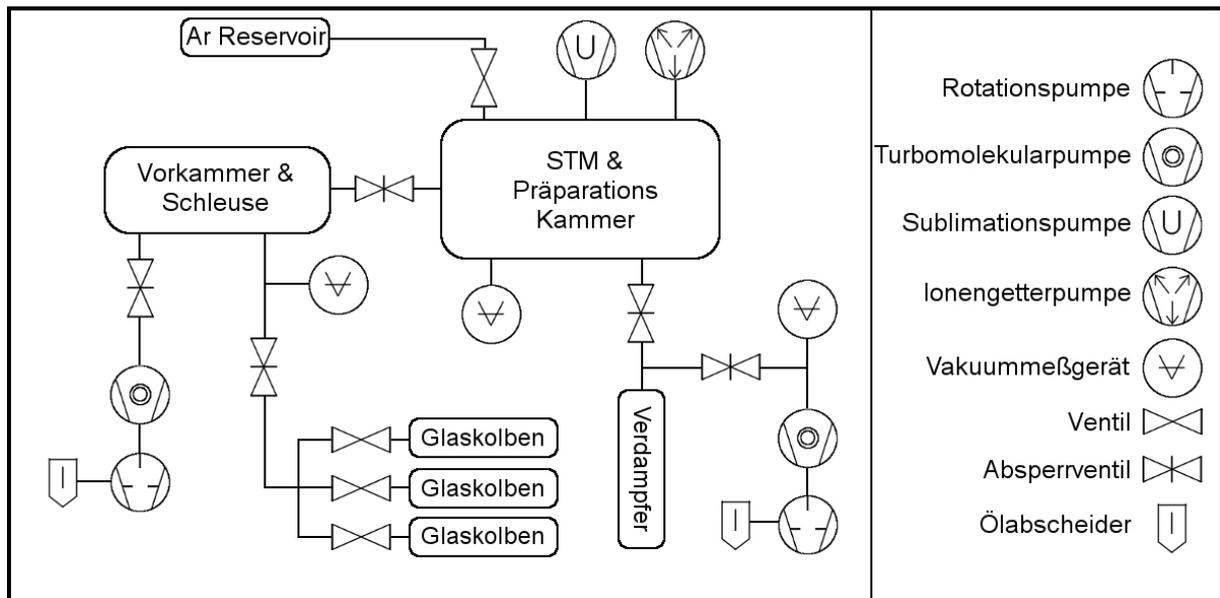


Abbildung 4.2: Das Vakuumschema der UHV-Kammer. Um UHV-Bedingungen zu erreichen wird der Rezipient in einem mehrstufigen Vorgang evakuiert. Eine Drehschieberpumpe erzeugt ein Vorvakuum, welches den Betrieb einer Turbomolekularpumpe ermöglicht. Nach mehrtägigem Ausheizen wird ein Druck von 10^{-9} mbar erreicht, welcher durch eine Iongetter- und Titansublimationspumpe in der Arbeitsbereich von 10^{-10} mbar reduziert wird.

Experimente liegt bei etwa vier Tagen.

Das Vakuumschema der Kammer zeigt, dass die Turbomolekularpumpe nicht direkt an der Hauptkammer angeschlossen ist. Stattdessen wird der Rezipient über die Probenschleuse und den Verdampfer evakuiert. Diese Bereiche sind jeweils separat durch Absperrventile vom Hauptkammerbereich trennbar. So ist es möglich die Turbomolekular- und die Vorpumpe während der STM-Messungen abzuschalten. Die mechanische Arbeitsweise dieser Pumpentypen erzeugt Schwingungen, welche den STM-Betrieb stören. Die Iongetterpumpe hält in dieser Zeit die Hauptkammer auf Arbeitsdruck. Als Konsequenz ist der Schleusenbereich belüftet, wodurch dieser separat vor der erneuten Verbindung zur Hauptkammer ausgeheizt werden muss. Der Verdampfer wird nach einmaligem Anpumpen und Ausheizen dauerhaft mit der Hauptkammer verbunden und das Ventil zur Turbomolekularpumpe geschlossen. Die dargestellten Glaskolben beinhalten verschiedene Alkanthiollösungen, die in der Vorkammer auf die Probe aufgelassen werden können. Für diese Arbeit ist der Bereich ohne Bedeutung und nur vollständigheitshalber erwähnt.

4.1.2 Probenhalter

Der heizbare Halter ist eine essentielle Komponente für die Präparation von kontaminationsfreien Substratoberflächen. Durch Heizen der Probe können Verunreinigungen in der Kristallstruktur entfernt oder Schäden der obersten Atomlagen durch die erhöhte Atommobilität ausgeheilt werden. Dieses wird insbesondere nach den Sputterprozessen genutzt, wenn die Oberfläche durch den Beschuss mit Argonionen gereinigt wurde.

Der Aufbau des verwendeten Probenhalters ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Dieser besteht aus vier isoliert gegeneinander gelagerten Tantalblechen. Dabei erfüllt jede dieser Ebenen eine spezielle Funktion. Das oberste Blech trägt die Führungsschienen der Probenplatten und ermöglicht eine direkte Kontaktierung der Proben. So können diese bei LEED-Messungen auf Kammerpotential, oder bei dem Betrieb der Elektronenstoßheizung auf ein Potential gegenüber dem Filament gelegt werden. Letzteres ist auf der folgenden Ebene befestigt und besteht aus einem 0,125 mm dicken Wolframdraht. In der Frontalansicht ist es unmittelbar hinter der Probenposition erkennbar. Um einen Kurzschluss bei der Kontaktierung zu verhindern befinden sich feine Keramikröhrchen auf dieser Ebene, durch die der Filamentdraht geführt ist. Die dritte Ebene dient als Hitzeschild und ist über Saphirkugeln thermisch und elektrisch von den oberen Ebenen getrennt. So kann ein unnötiges Erwärmen weiterer Manipulatorteile vermieden bzw. reduziert werden. Die letzte Ebene dient ausschließlich

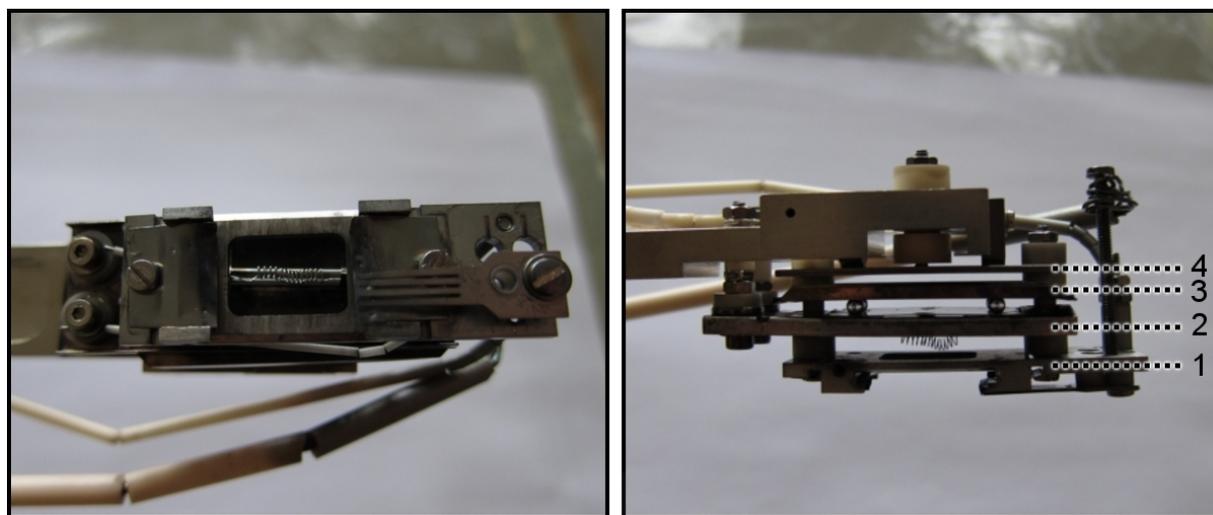


Abbildung 4.3: Der Aufbau des heizbaren Halters in der Frontal- und Seitenansicht. Er besteht aus vier isoliert gegeneinander gelagerten Tantalblechen. Die Probe kann in Führungsschienen der obersten Ebene befestigt und über ein Filament der zweiten Ebene geheizt werden. Ebene drei und vier dienen der thermischen Isolierung bzw. der Befestigung am drehbaren Manipulatorarm.

der mechanischen Verbindung zum drehbaren Manipulatorarm. Die Schraube ist dabei über Keramiken vom restlichen Halter isoliert.

Je nach Wahl des Substrats kann eine Metall- oder Halbleiterprobe entweder indirekt über eine Elektronenstoßheizung oder direkt per Stromfluss geheizt werden. Zum Betrieb der Elektronenstoßheizung wird zwischen Filament und Probe eine Spannung von bis zu 400 V angelegt. Dadurch werden Elektronen auf die Probenplatte beschleunigt und die erreichbare Heiztemperatur mit dem Filament erhöht sich auf bis zu 800°C. Halbleiter hingegen werden direkt über Stromfluss erhitzt. Dazu ist auf der obersten Ebene, elektrisch isoliert, eine Gabel angebracht. Diese dient zur einseitigen Kontaktierung der speziellen Halbleiterprobenplatten, so dass der Strom über die oberste Ebene des Halters durch die Probe fließen kann. Die Kontrolle der Temperatur wird mit Hilfe eines Pyrometers durch ein Glasfenster der Kammer durchgeführt.

4.1.3 Verdampfer

Für die Deposition der organischen Moleküle wird ein modifizierter Elektronenstrahlverdampfer verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 4.4 schematisch gezeigt und die einzelnen Komponenten sind entsprechend markiert. Vakuumseitig umschließt ein Kupferkühlkörper mit angeschlossenem Kollimatorrohr und Shutterblende die Heizzelle des Verdampfers. Die Shuttersteuerung, ein Linearhub, eine Stromdurchführung und die Wasserversorgung des Kühlkörpers sind auf diverse Flansche an der Außenseite befestigt. Ursprünglich ist dieser Verdampfertyp für die Präparation von anorganischen Materialien wie Eisen, Kupfer oder Hafnium konzipiert. Dazu wird das entsprechende Material in Form eines Drahtes durch ein konzentrisch angeordnetes Filament innerhalb des Kühlkörpers indirekt erhitzt. Mit Hilfe einer Ziehspannung bis zu 1000 V zwischen dem Draht und dem Filament können so Temperaturen von bis zu 1200°C erreicht werden. Durch den Verdampfungsprozess verkürzt sich der Draht stetig, wodurch sein Abstand zum Filament zunimmt. Mittels des Linearhubs kann dieser Effekt kompensiert werden, indem der Draht näher an das Filament geschoben wird. Dies garantiert gleichbleibende Aufdampfbedingungen auch über längere Zeiträume. Für die Sublimation organischer Moleküle wurde innerhalb der Heizzelle der Drahthalter entfernt und durch einen Tantalbecher ersetzt. Dieser fasst einen Bornitrid-Einsatz, welcher mit dem zu sublimierenden organischen Material befüllt wird. Das Erwärmen erfolgt über ein konzentrisch angeordnetes Filament, wie es auch bei der Verdampfung der Metalldrähte verwendet wird. Während für den Verdampfungsprozess von Metallen hohe Temperaturen über 1000°C notwendig sind, erfordern organische Materialien einen

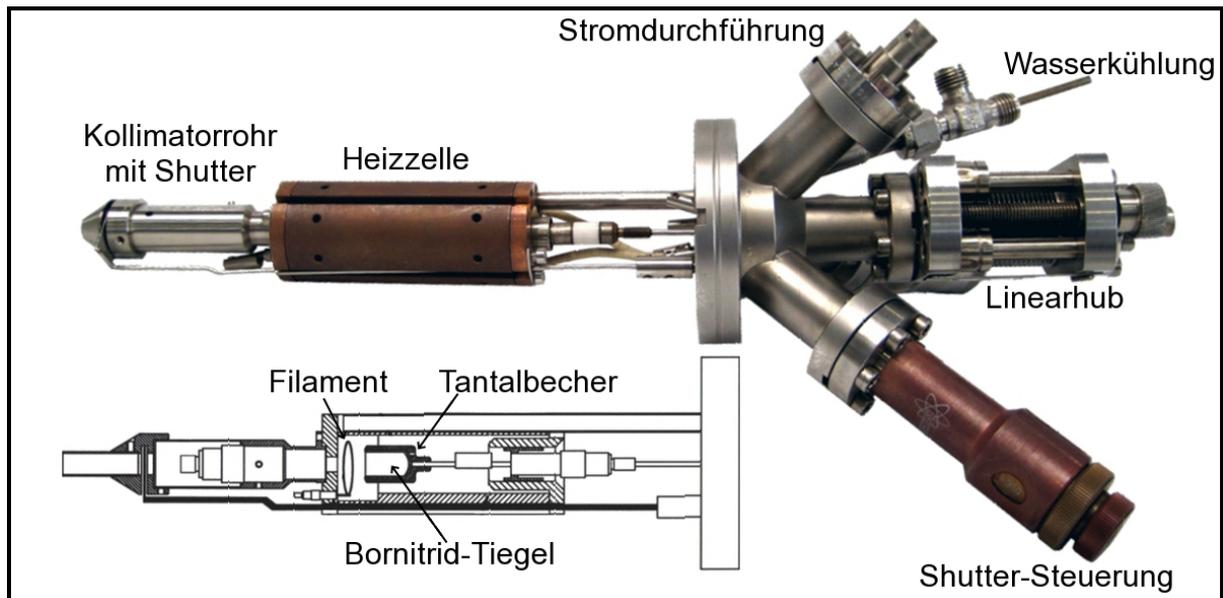


Abbildung 4.4: Der Aufbau des modifizierten Elektronenstrahlverdampfers zur Molekülsublimation. In der Heizzelle fasst ein Tiegel in einem Tantalbecher das organische Material, welches über ein Filament erhitzt wird. Eine Wasserkühlung verhindert ein unnötiges Erwärmen der Umgebung. Ein Thermoelement des Typs K ermöglicht die Temperaturkontrolle.

Temperaturbereich von 100 - 500°C. Dieser kann ohne zusätzliche Ziehspannung, allein über indirektes Heizen mittels des Filaments erreicht werden. Zur Temperaturkontrolle wird ein Thermoelement des Typs K verwendet. Dieses ist direkt mit dem Tantalbecher verbunden und erlaubt es die Temperatur in einem Bereich von -200 bis 1350°C zu überwachen. Weitere Modifikationen wurden an dem Elektronenstrahlverdampfer nicht durchgeführt. Bei der Sublimation organischer Moleküle sind bei diesem Verdampfertyp einige spezielle Eigenschaften zu beachten. So sind Elektronenstrahlverdampfer in dem relevanten Temperaturbereich von 100 - 500 °C thermisch sehr träge. Dies ist eine Konsequenz aus der Anordnung des Filaments zum materialbeinhaltenden Tiegel. Aufgrund des Abstandes zueinander wird die Endtemperatur nur langsam erreicht. Eine Temperatureinstellung über automatische Regler (PID-Regler) ist daher nur eingeschränkt möglich. Stattdessen werden bei jedem neuen Filament Wertepaare aus Filamentstrom und erreichbarer Endtemperatur gebildet und die Heizleistung manuell gesteuert. Ein zu schnelles Hochregeln der Leistung führt unweigerlich zum Übersteuern des Verdampfers. Die organischen Moleküle sind thermisch sehr empfindlich, wodurch diese leicht beschädigt oder sogar vollständig zerstört werden.

Zum Wechsel der Tiegelseinsätze ist ein Belüften des Vakuums der Hauptkammer nicht notwendig, da der Verdampfer auf einem z-Hub montiert ist. Hierdurch kann er aus der

Kammer gefahren und über ein Ventil abgetrennt werden. Über eine separate Pumpstufe können so Moleküle vor der ersten Verwendung im UHV degast werden, ohne das Vakuum der Hauptkammer zu belasten.

4.1.4 Rastertunnelmikroskop

Der Aufbau des verwendeten AFM/STM-Systems ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Dabei ist sowohl eine Aufsicht durch den oberen Kammerflansch als auch eine Vergrößerung der Probenposition in der STM-Ebene dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, sind STM-Messungen sehr schwingungsempfindlich. Neben dem Abschalten aller mechanisch arbeitenden Pumpen und einer pneumatischen Dämpfung der Apparatur sind daher weitere Maßnahmen zur Entkopplung von der Umgebung nötig. Diese sind in der dargestellten Aufnahme in der Draufsicht erkennbar. Das STM hängt während des Messbetriebs an vier Federn frei in der Kammer. Ein direkter Kontakt zu anderen Bauteilen besteht nicht. Zusätzlich sind Kupferlamellen um die gesamte STM-Ebene angebracht, welche zwischen Permanentmagnete abgesenkt werden können und so als Wirbelstrombremse

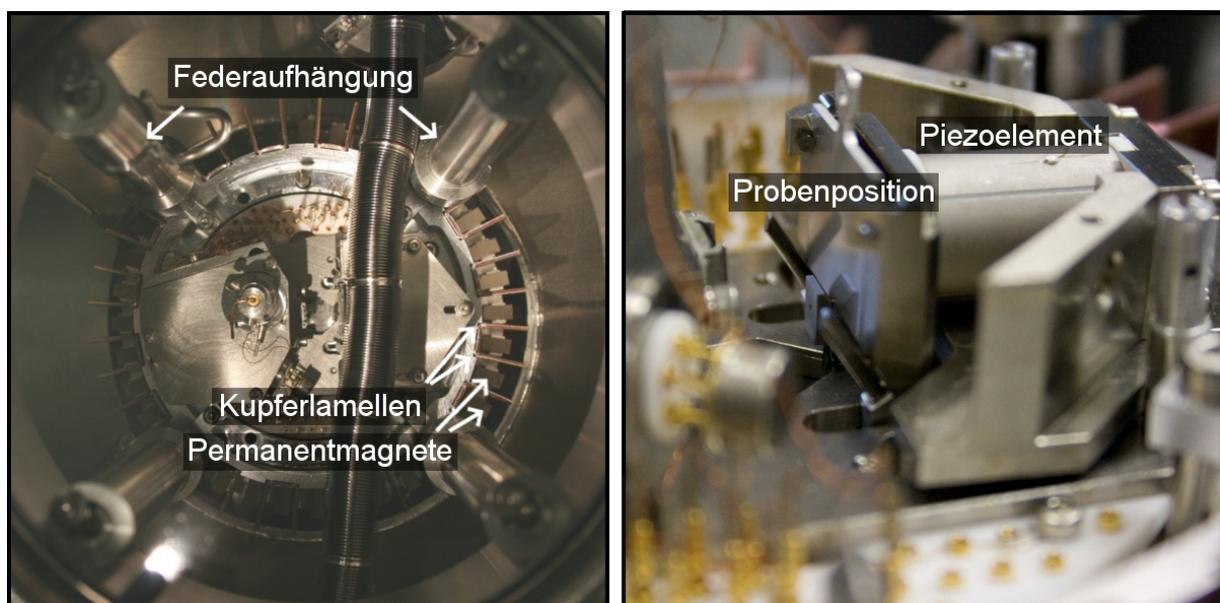


Abbildung 4.5: Das STM in Draufsicht und eine Vergrößerung der Probenposition innerhalb des Systems. Für eine gute Schwingungsentkopplung hängt das STM während des Betriebs frei an einer Federabhängung und in einer Wirbelstrombremse im Rezipienten. Sowohl die Spitze als auch die Probe werden senkrecht zu der Ebene gelagert und gegeneinander mit einem Röhrenpiezo bewegt.

fungieren. Erst die Kombination aus allen genannten Entkopplungsmaßnahmen ermöglicht es Schwingungen hinreichend stark für einen störungsfreien Betrieb zu senken.

Über einen Linearhub kann die gesamte STM-Ebene in zwei feste Positionen gefahren werden. Während das STM im Messbetrieb frei an den Federn in der Kammer hängt existiert eine fest arretierte Position. Diese dient zum Spitzen- und Probenwechsel mit dem Wobbelstick. Die Abbildung zeigt die Probenposition während die STM-Ebene fixiert ist. Zwei Stifte greifen durch die Ebene und heben den Halter leicht an. Dies dient zum Schutz der empfindlichen Piezokeramiken während des Probenwechsels. Die Trägerplatten stehen senkrecht zur Ebene und werden über drei Punkte fixiert. Neben zwei Führungsschienen seitlich des Halters sorgt eine Saphirkugel an der Unterseite für einen festen Probensitz im STM. Im Gegensatz zu einem reinen STM-Aufbau wird nicht die Spitze relativ zur Probe, sondern die Probe relativ zur Spitze, bewegt. Dies ist eine Konsequenz aus der Kombination mit einem AFM-System. Bei diesem ist es notwendig die Spitzen- oder Cantileverposition fest fixiert zu belassen, um im Betrieb über eine Diode die Auslenkung infolge der Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erfassen. Um die sehr kleinen Tunnelströme in der Größenordnung nA detektieren zu können sind mehrere Vorverstärkerstufen direkt auf der STM-Ebene integriert.

4.2 Automatisierter Betrieb

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software entwickelt, die es erlaubt einen großen Teil der Kammerelektronik über die serielle Schnittstelle eines PCs zu steuern. Dies ermöglicht es einzelne Arbeitsschritte, wie z.B. das Sputtern der Probe oder die Durchführung einer Heizreihe automatisiert und damit gut reproduzierbar ablaufen zu lassen. Des Weiteren können auch beliebige Kombinationen aus den einzelnen Schritten durchgeführt werden. Die Software beinhaltet außerdem eine protokollierte Auslese des Ionisationsmanometers. Insgesamt ist es dazu notwendig bis zu sechs Geräte parallel anzusprechen. Im Einzelnen sind dies das Steuergerät des Ionisationsmanometers zur Druckauslese, die Sputtergunnelektronik, bis zu drei Netzteile und eine Schaltbox. Bei letzterer handelt es sich um eine Umschaltelektronik um die Probe bei Bedarf auf das Kammerpotential oder auf ein anderes Potential relativ zum Filament zu legen.

Eine Übersicht der Benutzeroberfläche der Software ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Dabei lassen sich insgesamt fünf Bereiche mit jeweils unterschiedlichen Funktionen trennen. Zunächst ist es notwendig die vorhandenen Geräte zu initialisieren. Dieses geschieht im Bereich 1, benannt "*RS 232 Init*". In diesem kann jedem Gerät der entsprechende COM-

Anschluss am Rechner zugeordnet werden. Über die Schaltfläche “*Check*“ überprüft die Software ob die gewählte Elektronik an dem Anschluss vorhanden ist und gibt das Ergebnis in den jeweiligen Kontrollkästchen in Textform zusammen mit einer farblichen Bestätigung aus. Die Kommunikation zwischen Rechner und Elektronik über die Schnittstelle wird parallel im Bereich 2, dem “*log*“, protokolliert. Über die Schaltfläche “*enable all*“ ist es möglich diesen Test zu überspringen und ohne eine Überprüfung alle Steuergeräte direkt zu aktivieren. Dieses Vorgehen ist nur in Ausnahmefällen vorgesehen. Erst bei erfolgreicher Initialisierung werden entsprechende Steuermöglichkeiten im Bereich 3 aktiviert. Der Bereich “*Ioni-Control*“ zeigt den aktuellen Kammerdruck mit einem Aktualisierungsintervall von einer Sekunde an. Der Druck wird lokal auf dem Rechner gespeichert, wodurch es ermöglicht wird unerwartete Druckanstiege zeitlich einzuordnen. Über die bereitgestellten Schaltflächen ist es möglich zwischen den beiden zur Verfügung stehenden Filamenten zu wechseln, diese einzeln zu degasen oder zu deaktivieren. Die Kontrolle der Sputtergun beschränkt sich auf die wichtigsten Funktionen der Elektronik. So kann zwischen lokaler

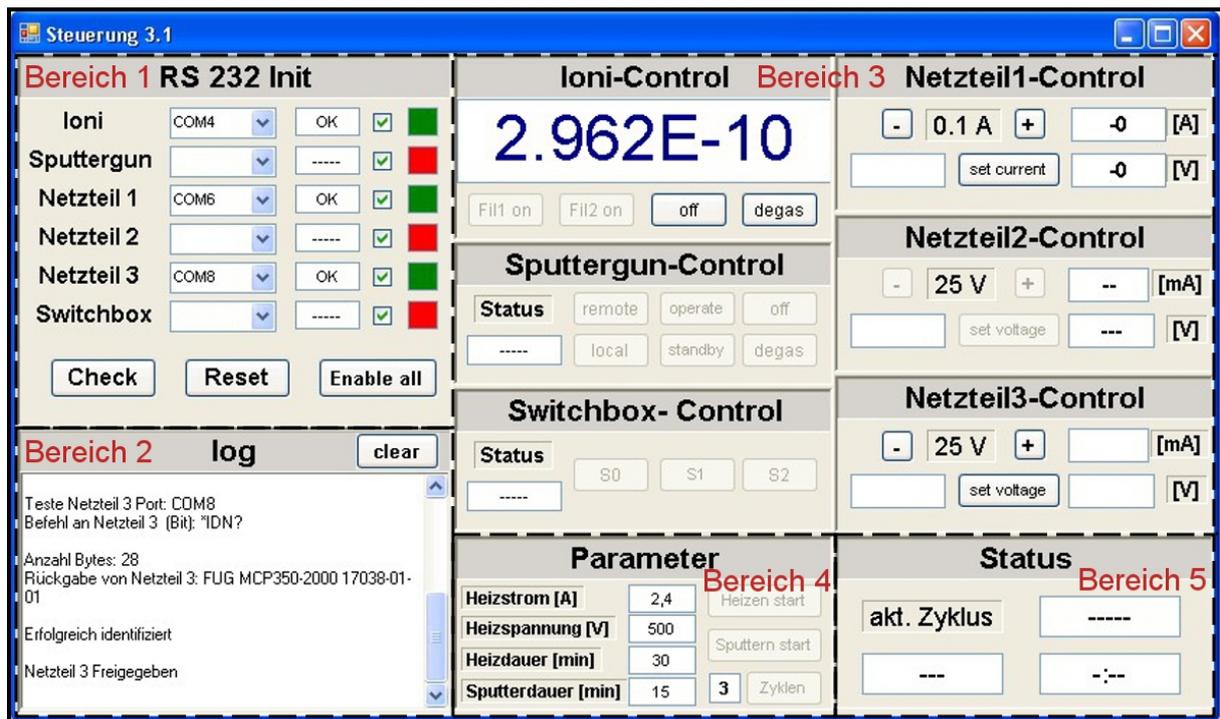


Abbildung 4.6: Die graphische Oberfläche der Steuersoftware für die Kammerelektronik. Diese kann in fünf Bereiche mit verschiedenen Aufgaben unterteilt werden. Dabei dient Bereich 1 zur Initialisierung der Steuergeräte, 2 zur Überwachung der Kommunikation über die COM-Schnittstellen, 3 zur Steuerung der einzelnen Geräte, 4 zur Definition der Parameter für den automatisierten Betrieb und 5 zur Überwachung von diesem.

und remote Steuerung, sowie zwischen den Betriebsparametern “off“, “standby“, “on“ und “degas“ umgeschaltet werden. Über die verschiedenen Netzteilbereiche wird jeweils der aktuell eingestellte Wert des Stroms und der Spannung angegeben. Über die Schaltflächen “set current“ für “Netzteil1“ oder “set voltage“ für “Netzteil2“ und “Netzteil3“ kann ein beliebiger Wert direkt eingestellt werden oder über die Schaltflächen “+“ und “-“ kann der aktuelle Wert um einen vorgegeben Schritt erhöht oder erniedrigt werden. Die Schaltbox dient dazu die Probe im Manipulator entweder auf Kammerpotential (“S1“) oder auf ein durch “Netzteil2“ definiertes Potential gegenüber dem Filament (“S2“) zu legen. So sind sowohl Sputterprozesse als auch der Einsatz der Elektronenstoßheizung möglich. Die aktuell gewählte Einstellung wird in einem Kontrollfenster ausgegeben.

Ein großer Vorteil des Einsatzes dieser Software gegenüber einer manuellen Steuerung der Elektronik ergibt sich bei der Kombination von Sputter- und Heizschritten. So ist es möglich die Probe vollautomatisiert zu präparieren. Dazu können im Bereich 4 der Benutzeroberfläche zunächst die einzelnen Parameter für den Heiz- und Sputterprozess vorgegeben werden. Dies sind im Einzelnen der maximale Filamentstrom in [A], die Ziehspannung in [V], die Heizdauer in Minuten, die Sputterdauer in Minuten und die Anzahl alternierender Sputter/Heiz Zyklen. Über eine Schaltfläche besteht die Möglichkeit einen einzelnen Heiz- oder Sputtervorgang mit diesen Parametern zu starten oder direkt eine definierte Zahl an entsprechenden Zyklen. Im letzten Fall gibt die Status Anzeige im Bereich 5 den aktuellen Zyklus, die Restzeit, sowie den aktuellen Vorgang aus.

Diverse Kontrollroutinen überwachen die Parametereingabe und verhindern kritische Eingaben. So werden z.B. Werte des Filamentstroms über 2,5 A abgefangen und entsprechend mit einer Ausgabe im “log“ kommentiert. So wird verhindert, dass durch die irrtümliche Wahl zu hoher Parameter Komponenten auf der Vakuumseite beschädigt werden.

4.3 STM Spitzen und Ätzelektronik

Wie in Kapitel 3.1.2 zum Tunnelstrom gezeigt wurde, ergibt sich aus der Struktur der STM-Spitze ein entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse. Dabei wurde die Spitzengeometrie mit Hilfe eines S-Wellenmodells beschrieben, welches den idealisierten Fall einer ein-atomar scharf zulaufenden Spitze widerspiegelt. In der Praxis lässt sich dieser Zustand natürlich nur angenähert erreichen.

Es existieren zahlreiche Methoden für die Präparation der Spitzen aus feinen Metalldrähten. Häufige verwendete Elemente sind dabei Wolfram oder eine Legierung aus Platin/Iridium. Die Drähte mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,3 mm werden entweder mechanisch durch

einen Schnitt unter spitzem Winkel und gleichzeitigem Zug, oder durch ein elektrochemisches Ätzverfahren bearbeitet. Insbesondere Letzteres zeichnet sich durch eine gute Reproduzierbarkeit aus und wurde zur Spitzenerzeugung in dieser Arbeit verwendet. Die Ätzapparatur ist in Abbildung 4.7 zusammen mit einer schematischen Darstellung des elektrochemischen Prozesses gezeigt. Ein 0,125 mm dicker Wolframdraht wird auf spezielle Spitzenhalter des STMs mit Hilfe eines Punktschweißgerätes befestigt und auf eine Länge von ca. 2 mm gekürzt. Dabei ist besonders auf einen stabilen Kontakt und auf eine senkrechte Ausrichtung des Drahtes zu achten. Der Halter wird in eine Probenplatte am Ende eines Kupferstabes gesetzt und in dem Spitzenätzter fixiert. Über eine Mikrometerschraube kann der Draht kontrolliert in eine mit 20% NaOH Lösung gefüllte Glasschale gesenkt werden. Die typische Eintauchtiefe dabei beträgt $\approx 1,2$ mm. Am Boden der Glasschale ist ein Platindraht konzentrisch dazu ausgerichtet. Mittels ein DC-Netzgerätes wird eine Spannung von 5 V zwischen dem zu ätzenden Draht und der Platinelektrode angelegt, wodurch ein Strom in der Größenordnung mA fließt. Der elektrochemische Ätzvorgang

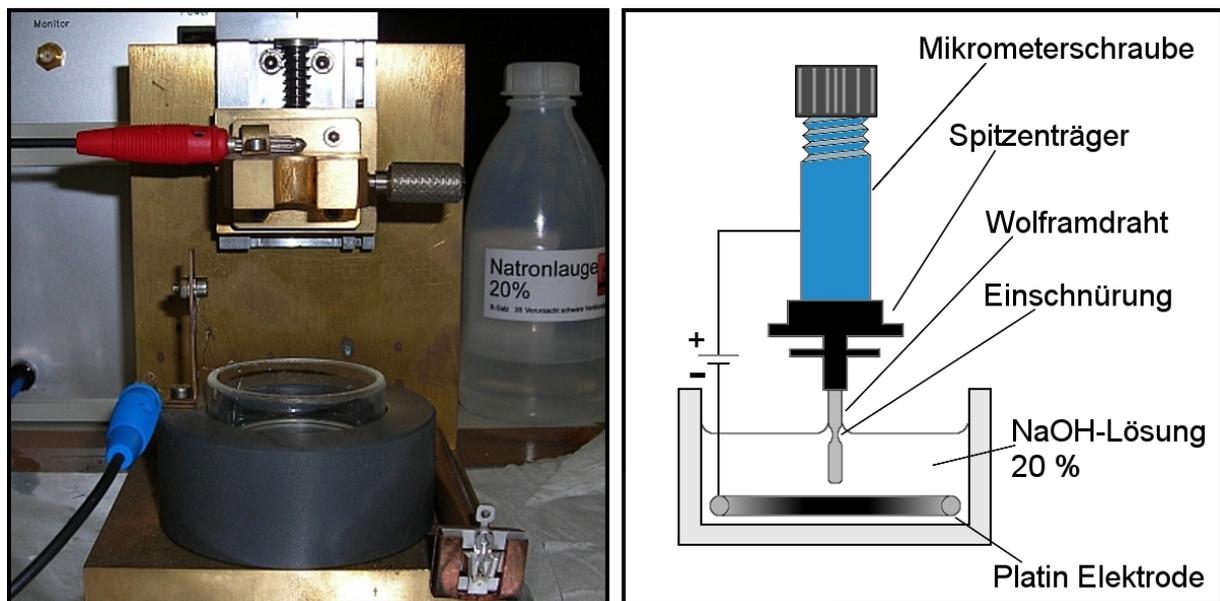
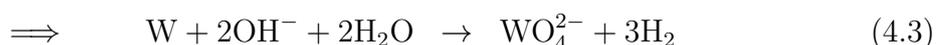
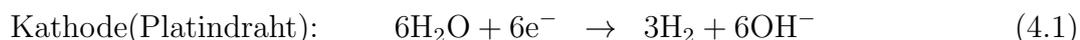


Abbildung 4.7: Der Aufbau des Spitzenätzers, sowie seine Funktionsweise in schematischer Darstellung. Ein 0,125 mm dicker und 2 mm langer Wolframdraht ist auf einen Träger fixiert und wird 1,2 mm tief in eine 20% NaOH Lösung getaucht. Durch eine elektrochemische Reaktion verjüngt sich der Draht an der Eintauchstelle und reißt unter seinem Eigengewicht ab. Eine Elektronik detektiert eine sprunghafte Veränderung des Stromflusses zwischen dem Draht und einer Platinelektrode und stoppt den Ätzvorgang.

kann dabei mittels einer Redoxreaktion beschrieben werden:



Diese verläuft in zwei parallelen Prozessen ab, in denen an der Kathode Wasser zu gasförmigen Wasserstoff und OH⁻ reduziert und an der Anode Wolfram zu löslichem WO₄²⁻ oxidiert wird. Dieses sinkt entlang des Drahtes ab, wodurch lokal die OH⁻ Konzentration reduziert wird. Als Folge verjüngt sich der Draht an der Grenzfläche zwischen Luft und Natronlauge schneller als in der Lösung. Eine Elektronik detektiert während des Ätzens den Abfall des Stroms zwischen den beiden Elektroden, bedingt durch die Querschnittsveränderung des Drahtes. Ist die Einschnürung groß genug reißt er schließlich unter seinem Eigengewicht ab. Um eine Abrundung der so hergestellten Spitze zu vermeiden, ist es notwendig den Ätzzvorgang sofort nach Abriss zu unterbrechen. Die Elektronik erfasst dazu die sprunghafte Änderung des Stroms infolge der stark reduzierten Anodenfläche und schaltet die angelegte Spannung ab. Ein entscheidender Faktor für einen erfolgreichen Ätzzvorgang ist die Eintauchtiefe des Drahtes in die Lösung. Ist diese zu gering gewählt kann die Elektronik keinen sprunghaften Abfall im Strom detektieren und stoppt folglich den Ätzzvorgang nicht. Die scharfe Spitze wird weiter geätzt, wodurch eine starke Abrundung entsteht. Im gegenteiligen Fall einer zu groß gewählten Eintauchtiefe reißt der Draht durch sein Eigengewicht zu früh und die Spitze weist keine scharfe Struktur an ihrem Ende auf. Mittels eines Lichtmikroskopes wird vor dem Transfer ins UHV eine Selektion der erzeugten Spitzen vorgenommen.

Zwei Beispiele einer geätzten STM Spitze, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop, sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Vergrößerung beträgt dabei 160x in Aufnahme (a) und 80x in Aufnahme (b). Erstere zeigt das Ergebnis eines erfolgreichen Ätzzvorgangs. Der Draht wurde an der Eintauchstelle in die Natronlauge so lange verjüngt, bis er unter seinem Eigengewicht gerissen ist. Während die Spitze unter dem Mikroskop eine scharfe Abbildung aufweist, kann der vorderste Teil nicht aufgelöst werden. Dies ist ein wichtiges Kriterium bei der Vorauswahl. Zusätzlich ist das Verhältnis von Spitzenlänge zu Drahtbreite, das Aspect-Ratio, von Bedeutung. Sehr lange Spitzen neigen zu Schwingungen während der STM-Aufnahmen und beeinflussen so die Stabilität des Tunnelkontaktes mit der Oberfläche.

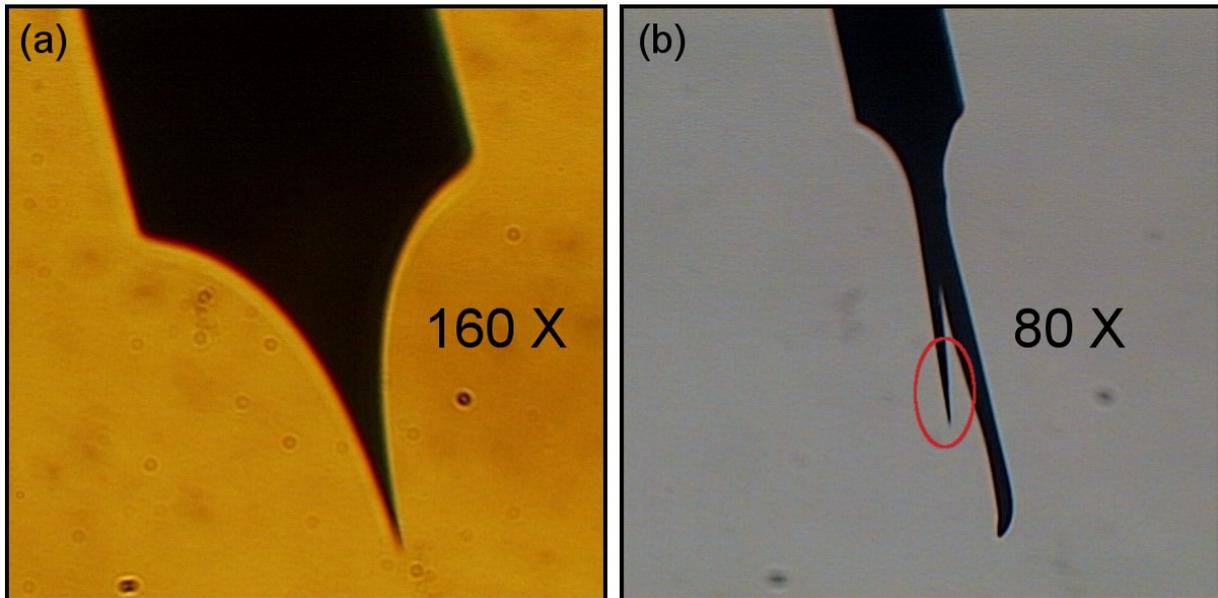


Abbildung 4.8: Zwei STM-Spitzen unter dem Lichtmikroskop. Eine erfolgreiche Präparation (a) resultiert in einer Spitze mit scharfer Kontur, wobei der vorderste Teil nicht auflösbar ist. Das Aspect-Ratio, also das Verhältnis von Spitzenlänge zu Drahtbreite, beträgt ≈ 1 . Eine fehlgeschlagene Präparation (b) liefert z.B. eine Doppelspitze. Diese ist stumpf und nicht für STM-Untersuchungen geeignet.

Gute Ergebnisse konnten mit einem Aspect-Ratio von ≈ 1 erzielt werden. Die zweite Aufnahme zeigt das Ergebnis eines fehlgeschlagenen Ätzworgangs. Die Einschnürung des Drahtes an der Eintauchstelle ist erkennbar, jedoch ist kein Abriss erfolgt. Vielmehr haben sich zwei Spitzen ausgebildet, wobei die rot markierte eine scharfe Geometrie aufweist, während die parallel entstandene stumpf ist. Beide weisen jedoch hinsichtlich ihres Aspect-Ratios einen zu großen Wert auf. Eine solche Spitze ist für STM-Aufnahmen nicht geeignet und wird entsprechend aussortiert.

5 Substrate und deren Präparation

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Substrate für die Untersuchung der Molekül SAMs und deren Präparation beschrieben. Dabei wird sowohl die kristalline Struktur eines idealen Goldkristalls als auch die Rekonstruktion der (111)- und der (100)-orientierten Substrate vorgestellt. Die Präparation, also die Erzeugung kontaminationsfreier Oberflächen durch iteratives Anwenden von Sputter- und Heizschritten schließt das Kapitel.

5.1 Der ideale Goldkristall

Gold ist ein Element der ersten Nebengruppe des Periodensystems und der Ordnungszahl 79 zugeordnet. Es zählt zu den 22 Reinelementen, von denen nur ein stabiles Isotop existiert. Aufgrund seiner Eigenschaften und einfachen Präparation ist es ein häufig genutztes Substrat bei der Untersuchung von SAMs organischer Moleküle. Es gehört genau wie Kupfer und Silber zu den Übergangsmetallen und zeichnet sich durch eine hohe Leitfähigkeit und ein chemisch inertes Verhalten aus. Kontaminationen und Adsorbate sind folglich nur schwach an der Oberfläche gebunden, wodurch der Substrat-Adsorbat Wechselwirkung in der Regel eine untergeordnete Bedeutung zuzuordnen ist. Ausnahmen stellen Verbindungen mit den Elementen Schwefel und Selen dar, die bevorzugt eine chemische Bindung zur Oberfläche ausbilden.

Gold kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,408 \text{ nm}$ [56]. Einzelne Atome sind dabei auf den Eckpunkten eines Würfels, sowie in den Zentren der Seitenflächen lokalisiert. Der Abstand der vier nächsten Nachbarn jedes Atoms beträgt $a_n = 0,288 \text{ nm}$. Je nach Schnitt durch diesen idealen Kristall können verschiedene Oberflächen erzeugt werden. Diese werden anhand von Millerschen-Indizes beschrieben [56]. Dabei handelt es sich um ein Zahlentripel welches durch den Schnittpunkt der Ebene mit den Achsen der Gittervektoren des idealen Kristalls definiert ist. Die Werte werden jeweils in Bruchteilen der Gitterkonstanten angegeben, der Reziprokwert gebildet

und das Tripel auf ganze Zahlen normiert. Symmetrieäquivalente Flächen werden in der Regel mit denselben Millerschen-Indizes bezeichnet. So beschreibt z.B. die $[100]$ -Orientierung eines Kristalls sowohl die Schnittfläche parallel zu der yz -Richtung als auch die Flächen parallel zu der xz - und xy -Richtung. Häufig experimentell verwendete kristallographische Orientierungen sind die (111) - und (100) -Oberflächen eines Substrats. Diese liegen entweder als dementsprechend orientierte Einkristalle vor oder können durch Aufdampfprozesse auf spaltbaren Kristallen, wie z.B. Glimmer, erzeugt werden [62].

5.1.1 Au(100)

Durch einen Schnitt parallel zu der xy -, xz - oder yz -Ebene des idealen Kristalls wird die (100) -Oberfläche erzeugt. Diese ist schematisch in Abbildung 5.1 parallel zu der blauen Ebene dargestellt. Dabei sind alle Seitenflächen des Würfels äquivalent zueinander und weisen eine vierzählige Symmetrie auf. Die zweidimensionale Einheitszelle der so erzeugten Oberfläche ist von rechteckiger Gestalt und kann mit den eingezeichneten Gittervektoren $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,288 \text{ nm}$ beschrieben werden. Da es sich bei dieser Zelle um einen primitiven Typ, also eine Struktur mit einatomiger Basis handelt ist die Länge der Vektoren identisch mit dem Abstand der nächsten Nachbaratome a_n . Eine solche Oberfläche ist energetisch

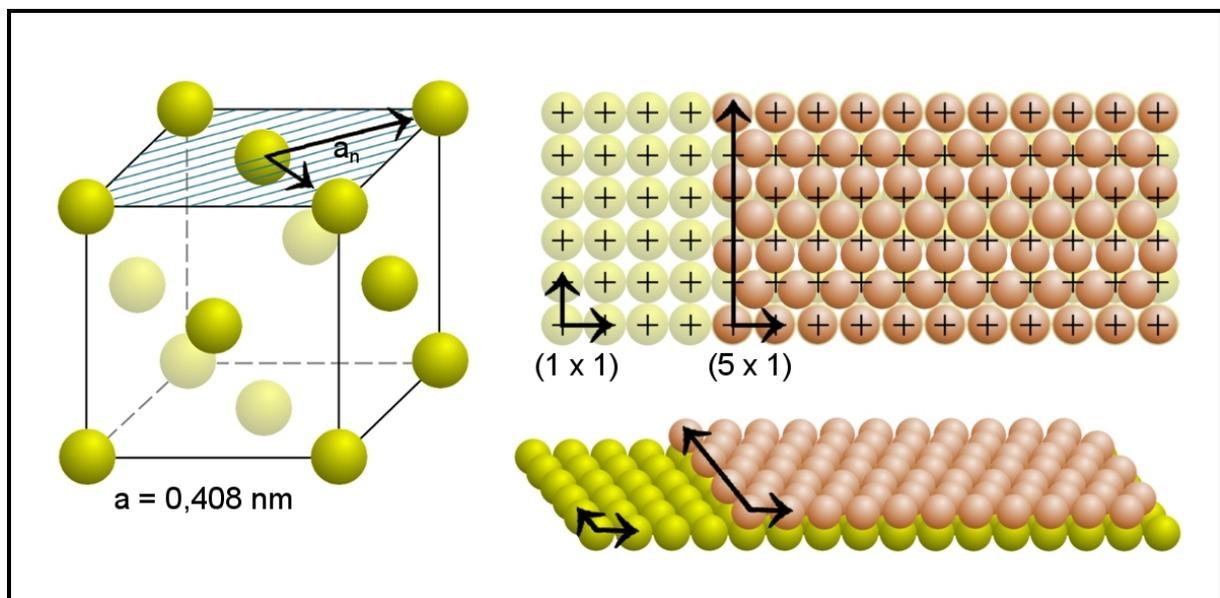


Abbildung 5.1: Schematisches Modell der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche. Diese wird anhand der blau gestrichelten Schnittebene erzeugt. Infolge der Energieminimierung nehmen die Atome der Oberfläche eine hexagonale Anordnung an, wodurch eine (5×1) -Überstruktur entsteht.

jedoch nicht ideal. Folglich rekonstruiert die oberste Atomlage in einer zum Volumen abweichenden Struktur und die vierzählige Symmetrie wird gebrochen [63]. Dabei besetzen die Atome ein hexagonales Gitter, wodurch eine inkommensurable Lage zum Volumen entsteht.

Dies ist ebenfalls in Abbildung 5.1 anhand eines schematischen Modells der Oberfläche in verschiedenen Ansichten dargestellt. In diesem repräsentieren die gelben Atome die kubische Struktur des Volumens und die orangenen Atome die hexagonale Struktur der rekonstruierten Lage. Ein Vergleich der Atompositionen beider Strukturen ermöglicht es die vergrößerte zweidimensionale Einheitszelle anzugeben. Diese ist von rechteckiger Gestalt und zeigt eine (5×1) -Überstruktur infolge der Rekonstruktion der Oberfläche [63, 64]. Die entsprechenden Gittervektoren sind mit schwarzen Pfeilen in dem Modell eingezeichnet. Im Folgenden wird das Substrat aufgrund der hexagonalen Oberflächengeometrie als $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ bezeichnet.

Die inkommensurable Anordnung von Atomen der obersten Lage bezüglich der Volumens erzeugt in STM-Aufnahmen eine gestreifte Struktur [65, 66]. Dabei erscheinen Bereiche heller oder dunkler in Abhängigkeit von der Positionierung der Atome auf Brücken-, vierfach koordinierten- oder übereinander liegenden Plätzen der Volumenstruktur. In

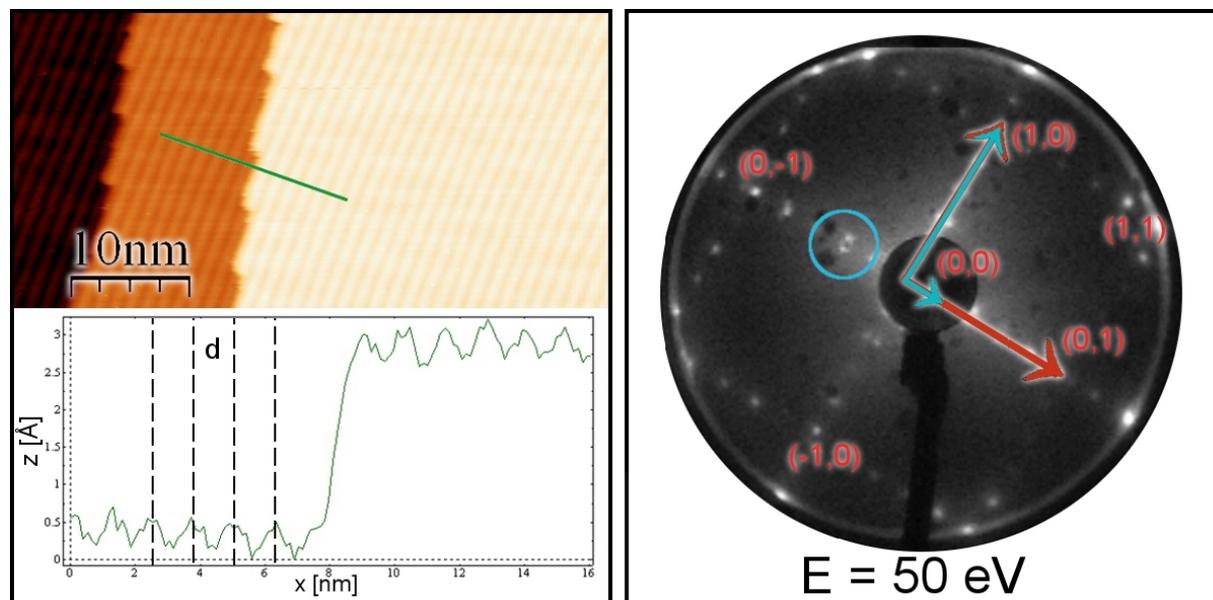


Abbildung 5.2: Die $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche als STM- (a) und LEED-Aufnahme (b). Der $50 \times 25 \text{ nm}^2$ Bereich zeigt die gestreifte Rekonstruktion der Oberfläche in $[01\bar{1}]$ -Richtung zusammen mit einem Linienprofil entlang des grünen Pfades. Diese wird auch in der LEED-Aufnahme anhand der zusätzlichen Reflexe zwischen den Maxima der fcc-Volumenstruktur erfasst.

Abbildung 5.2 (a) ist eine typische STM-Aufnahme eines $50 \times 25 \text{ nm}^2$ großen Bereiches einer rekonstruierten Oberfläche zusammen mit einem Linienprofil entlang des grün eingezeichneten Pfades dargestellt. Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt mit drei Terrassen, welche jeweils die gestreifte Rekonstruktion aufweisen. Der Verlauf der einzelnen Reihen kann dabei parallel zu der $[01\bar{1}]$ -Richtung angegeben werden. Anhand des Linienprofils ist es möglich strukturtypische Parameter der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche zu bestimmen. So beträgt der Höhenunterschied der Terrassen $\approx 0,3 \text{ nm}$ und die Rekonstruktionstreifen weisen einen äquidistanten Abstand von $d \approx 1,4 \text{ nm}$ zueinander auf.

Die Beschreibung der Rekonstruktion als (5×1) -Struktur, wie in den Modellen gezeigt, entspricht jedoch nur in Näherung der komplexen Gestalt der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche. Über die Jahre wurden zahlreiche Modelle aufgestellt und sowohl aus theoretischer als auch experimenteller Seite untersucht. Während erste LEED-Messungen die Beschreibung der Oberfläche als eine (5×27) -Struktur nahelegten [66], zeigten STM-Messungen davon abweichende (5×20) - oder $c(26 \times 28)$ -Überstrukturen [65, 67]. Diese ergeben sich aus dem einfachen Modell der (5×1) -Struktur unter Annahme einer Rotation der obersten Atomlage um 1° . Aufgrund der nicht einheitlichen Beschreibung wird die Rekonstruktion von $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ im Allgemeinen als $(5 \times n)$ -artig angegeben.

Die Geometrie der Oberfläche kann anhand einer LEED-Aufnahme in Abbildung 5.2 (b) bestätigt werden. Die Primärstrahlenergie beträgt dabei 50 eV , wodurch die erste Brillouinzone erfasst wird. In der Abbildung sind sowohl ausgewählte Reflexe als auch die Gittervektoren der Volumen- und Oberflächenstruktur farblich markiert. Der $(0,0)$ -Reflex wird von dem Schatten der Elektronenkanone verdeckt und seine Position kann lediglich extrapoliert werden. Die Volumenstruktur erzeugt fcc-typische Reflexe, welche die Eckpunkte von Quadraten in der Aufnahme bilden. Diese sind entsprechend ihrer Lage benannt. Zwischen zwei dieser Maxima können jeweils vier zusätzliche Reflexe der Oberflächenrekonstruktion vorgefunden werden. Entsprechend der Beschreibung als (5×1) -Struktur unterteilen diese im reziproken Raum die Strecke in fünf Teilbereiche identischer Länge. Die komplexe Gestalt der Einheitszelle kann anhand des blau markierten Reflexes verdeutlicht werden. Dieser weist eine Aufspaltung in mehrere Unterreflexe auf und besitzt eine verschwommene Kontur.

5.1.2 Au(111)

Ein Schnitt durch alle Achsen eines idealen Goldkristall in gleicher Höhe erzeugt eine Oberfläche in (111) -Orientierung. Diese ist schematisch in Abbildung 5.3 anhand der

blauen Ebene im Modell dargestellt. Die Atome der Oberfläche liegen in einer hexagonalen Anordnung mit der dementsprechenden sechszähligen Symmetrie vor und weisen einen Abstand von $a_n = 0,288$ nm zum nächsten Nachbarn auf. Dies ist auch gleichzeitig die Länge der primitiven Gittervektoren der zweidimensionalen Einheitszelle der Struktur. Wie bereits bei $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ beschrieben, rekonstruiert auch die $\text{Au}(111)$ -Oberfläche, um einen energetisch optimierten Zustand anzunehmen. Die Atome der obersten Lage ordnen sich jedoch nicht in einer abweichenden Struktur zum Volumen an. Stattdessen wird das hexagonale Gitter im Zuge der Rekonstruktion gestaucht. Neben Platin ist Gold das einzige Metall, welches auch in (111)-Orientierung eine Rekonstruktion aufweist [68].

Zur anschaulichen Beschreibung der Struktur sind zwei Modelle in Abbildung 5.3 dargestellt und zeigen die Anordnung der Oberflächenatome bezüglich der Volumens und die daraus resultierende Stapelfolge der atomaren Ebenen. Im oberen Modell können verschiedene Bereiche der Oberfläche anhand der Farbgebung der Atome unterschieden werden. So ist die verborgene Lage, also die Volumenstruktur durch offene Kreise in grün hervorgehoben, während gelbe und rötliche Atome die rekonstruierte Oberfläche bilden. Ein energetisch günstigerer Zustand wird über eine Überbevölkerung der obersten Lage erreicht, indem 22

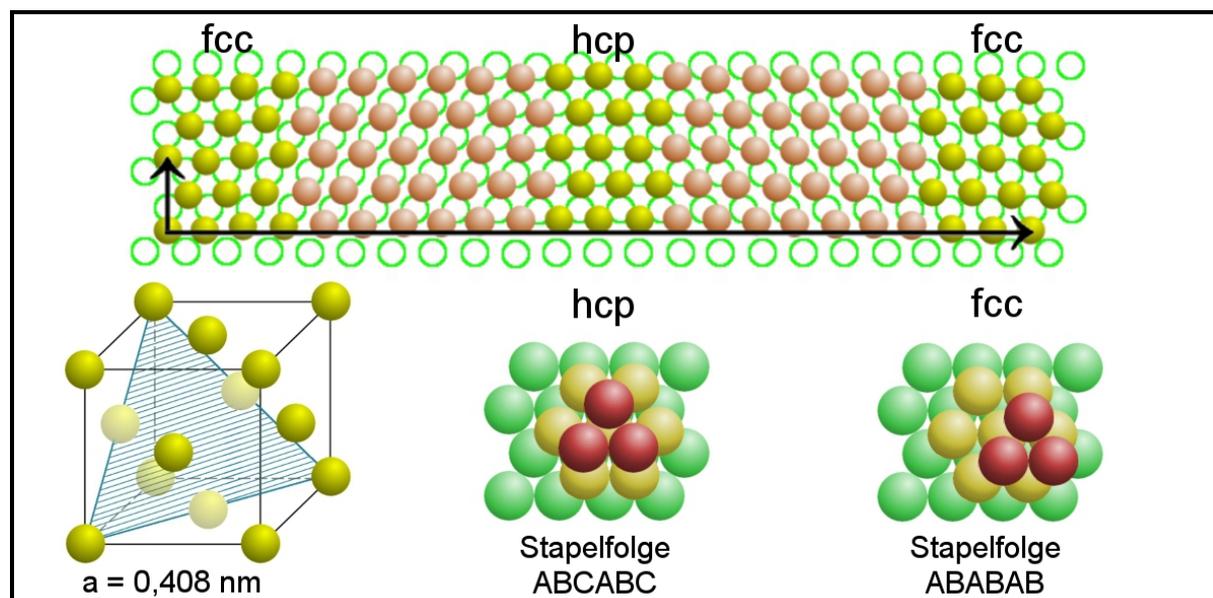


Abbildung 5.3: Schematisches Modell der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Ein Schnitt durch alle Achsen des idealen Kristalls im gleichen Abstand erzeugt eine hexagonal orientierte (111)-Oberfläche. Infolge der Rekonstruktion wird die oberste Atomlage komprimiert und es bilden sich Solitonenwände aus. Diese verlaufen paarweise auf der Oberfläche und trennen hcp- und fcc-orientierte Bereiche mit unterschiedlicher atomarer Stapelfolge voneinander ab. Die Rekonstruktion kann als eine $(23 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur beschrieben werden.

Gitterplätze durch 23 Atome entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung besetzt werden. Dadurch ergibt sich eine Stauchung des Gitters um 4,3 % und einzelne Atome treten aus der Oberfläche heraus [69, 70]. Diese bilden sogenannte Solitonenwände in $[11\bar{2}]$ -Richtung, welche immer paarweise auftreten. Im Modell ist ihr Verlauf anhand der rötlichen Atome hervorgehoben. Die Solitonenwände trennen hexagonal dichtgepackte- (hcp) und fcc-orientierte Bereiche der Oberfläche voneinander ab. Diese unterscheiden sich lediglich in der Stapelfolge der Atome. Das Modell zeigt dabei eine ABAB-Abfolge für die hcp-, und eine ABCABC-Abfolge für die fcc-Bereiche anhand von drei farblich unterschiedlichen Atomlagen.

Der Verlauf der Solitonenwände auf der Oberfläche ist nicht linear. Alle 15 nm erfolgt eine Richtungsänderung um 120° , wodurch sogenannte Ellenbogen der Struktur entstehen [71]. Aufgrund dieses typischen Verlaufs ist die Rekonstruktion von Au(111) als Herringbone-Rekonstruktion bekannt. Die zweidimensionale Einheitszelle ist von rechteckiger Gestalt und definiert eine $(23 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur bezüglich des Volumens. [69, 71].

Die Au(111)-Oberfläche ist in Abbildung 5.4 (a) als STM-Aufnahme dargestellt. Diese zeigt einen $120 \times 60 \text{ nm}^2$ großen Bereich einer einzelnen Terrasse zusammen mit einem Linienprofil entlang des grün eingezeichneten Pfades. Die Herringbone-Rekonstruktion ist anhand der paarweise verlaufenden Solitonenwände eindeutig erkennbar. Diese unterteilen

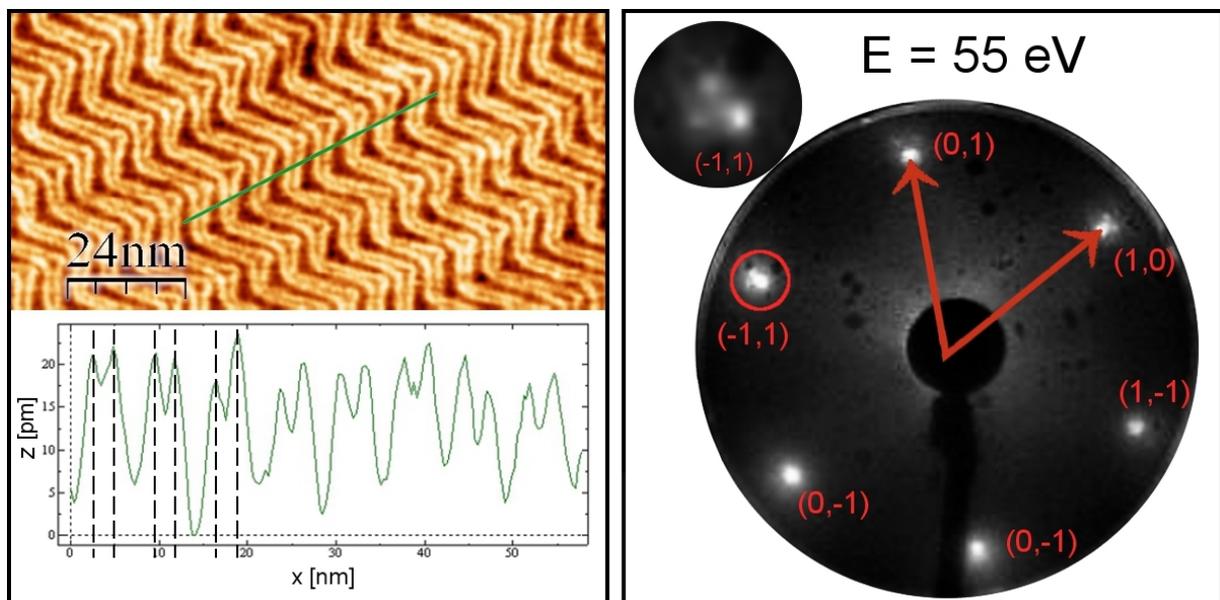


Abbildung 5.4: STM- (a) und LEED-Aufnahme (b) der Au(111)-Oberfläche. Der $120 \times 60 \text{ nm}^2$ große Bereich zeigt die paarweise verlaufenden Solitonenwände, welche hcp- und fcc-Bereiche der Oberfläche trennen. Die LEED-Aufnahme erfasst die hexagonale Struktur der Oberfläche anhand von sechs Reflexen, welche bedingt durch die Rekonstruktion aufgespalten.

dabei wie beschrieben die Oberfläche in hcp- und fcc- orientierte Bereiche und wechseln alle 15 nm ihre Richtung um 120° . Das Linienprofil zeigt strukturtypische Parameter der Oberfläche auf. Der Abstand der Solitonenwandpaare beträgt $\approx 6,4$ nm, wobei die fcc-Bereiche mit $\approx 3,9$ nm deutlich breiter als die hcp-Bereiche mit $\approx 2,3$ nm sind.

Die Rekonstruktion der Oberfläche kann in Abbildung 5.4 (b) anhand einer LEED-Aufnahme bestätigt werden. Die Primärstrahlenergie beträgt 55 eV, wodurch die Aufnahme die erste Brillouinzone erfasst. Entsprechend der hexagonalen Struktur der Oberfläche zeigt das Beugungsbild sechs Reflexe, welche im reziproken Raum ebenfalls hexagonal angeordnet sind. Zur eindeutigen Zuordnung sind diese entsprechend ihrer Positionierung benannt und die Gittervektoren der Struktur in rot eingezeichnet. Da der (0,0)-Reflex im Schatten der Elektronenkanone nicht beobachtet werden kann, ist seine exakte Position extrapoliert worden. Eine stark vergrößerte Darstellung eines einzelnen Reflexes zeigt die Rekonstruktion der Oberfläche. Der (-1,1)-Reflex weist eine Aufspaltung in drei Nebenmaxima auf, wobei diese keine scharfe Kontur aufweisen. Der Abstand zueinander ist zu gering, bzw. die Auflösung der verwendeten Kamera nicht hoch genug, um diese Aufspaltung zu erfassen. Aus diesem Grund kann lediglich die Ausbildung einer Rekonstruktion anhand der Aufnahme bestätigt werden, ohne diese genauer zu beschreiben.

5.2 Präparation der Oberflächen

Bevor die SAMs der verschiedenen Moleküle auf die Substrate aufgebracht werden können, ist es notwendig Kontaminationen von der Oberfläche zu entfernen. Eine wohldefinierte Substratoberfläche bietet reproduzierbare Bedingungen während der Bildung der SAMs und der eigentlichen Messung. Nur unter diesen Voraussetzungen ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

Ein häufig verwendetes Verfahren für metallische Einkristalle verschiedener Elemente ist die alternierende Anwendung von Sputter- und Heizschritten. Auf die Probe wird dabei unter einem flachen Einfallswinkel ein Strahl hochenergetischer Argonionen fokussiert und dabei ein Bereich der Oberfläche zeilenweise abgerastert. Bei diesem Vorgang wird ein Partialdruck von 10^{-6} mbar durch den Einlass hochreinen Argons in die UHV-Kammer generiert und die in der Sputtergun erzeugten Ionen mit einer Spannung von ≈ 1000 V auf die Probe beschleunigt. Unter diesen Parametern beträgt der typische Ionenstrom wenige μA . Die Argonionen entfernen über den Impulsübertrag sowohl Kontaminationen als auch Atome der obersten Lage. Das Ergebnis ist eine saubere, aber auch raue Oberfläche.

Eine STM-Aufnahme eines gesputterten Au(100)-Kristalls ist in Abbildung 5.5 zusammen

mit einem Linienprofil entlang des grün markierten Pfades dargestellt. Der $150 \times 150 \text{ nm}^2$ große Ausschnitt zeigt eine deutliche Beschädigung der Oberfläche infolge des Ionenbeschusses. Anhand der gemessenen Höhenverteilung können zahlreiche Stufenkanten identifiziert werden. Die Terrassen weisen dunkel dargestellte Löcher und helle Bereiche von kleinen Inseln auf. Das Linienprofil spiegelt dies in der Abbildung von drei verschiedenen Bereichen 1, 2 und 3 unterschiedlicher Höhe wider. Der Unterschied beträgt jeweils $\approx 0,3 \text{ nm}$ und entspricht damit dem Ebenabstand der Kristallstruktur. Hierbei wird deutlich, dass über Sputterprozesse neben der Reinigung der Oberfläche auch der gegenteilige Prozess der Implantierung von Material möglich ist. Welcher Prozess dominiert entscheidet letztendlich die Wahl des Sputterwinkels und die Energie der Ionen.

Die Schäden der Oberfläche können in einem zweiten Präparationsschritt durch Heizen ausgeheilt werden. Mittels einer Elektronenstoßheizung wird die Probe bis auf 700°C erwärmt, so dass die höhere Mobilität der Atome ausreicht um die Fehlstellen der Struktur zu schließen. Um Kontaminationen vollständig von der Oberfläche zu entfernen werden üblicherweise drei Zyklen bestehend aus jeweils 10 Minuten Sputtern und 20 Minuten Heizen angewendet. Die Oberfläche wird nach jedem Zyklus mit dem LEED- und dem STM-System auf den Grad der Sauberkeit überprüft. Als Indikator dient dabei die Qualität

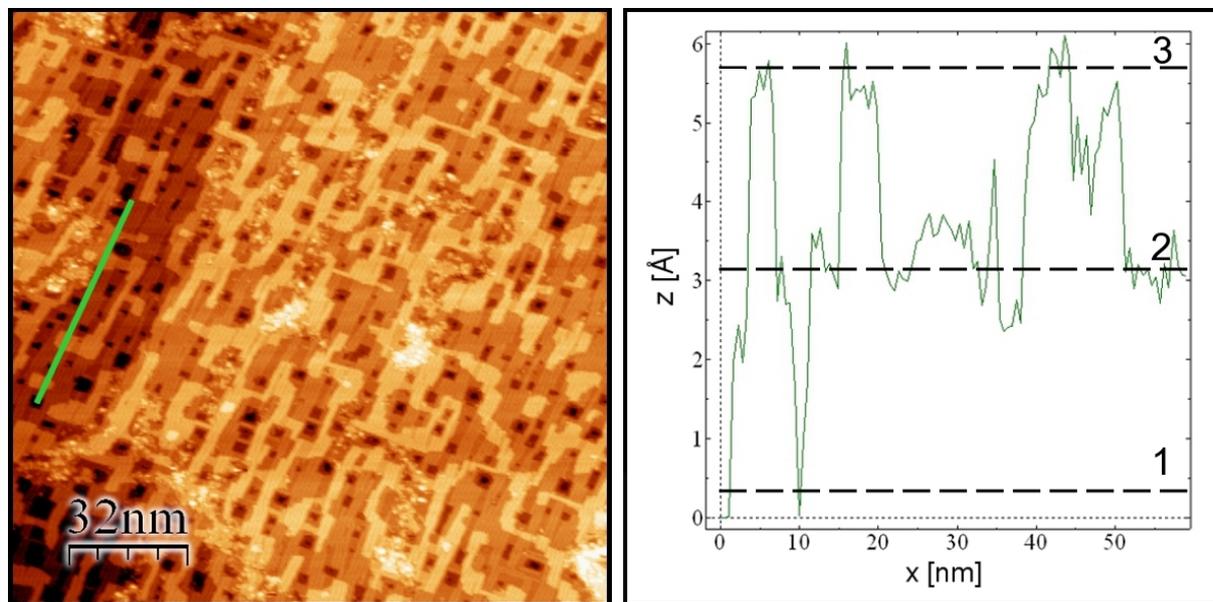


Abbildung 5.5: STM-Aufnahme einer gesputterten Au(100)-Probe und ein Linienprofil entlang des grün markierten Pfades. Der $150 \times 150 \text{ nm}^2$ große Bereich zeigt eine saubere, aber raue Oberfläche infolge des Argonbeschusses mit typischen Stufenkanten von $\approx 0,3 \text{ nm}$. Über einen Heizvorgang können die Defekte der Oberfläche ausgeheilt werden.

der Rekonstruktion der Au(100)- und Au(111)-Kristalle. In den STM-Aufnahmen weisen die Rekonstruktionen bei vorhandenen Kontaminationen einen stark gestörten Verlauf auf und die Reflexe in den LEED-Aufnahmen erscheinen verschwommen.

6 Naphthalocyanin-SAMs auf rekonstruierten Au-Oberflächen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung von Naphthalocyanin (H_2Nc) SAMs auf rekonstruierten Goldoberflächen vorgestellt. Mittels STM- und LEED-Messungen wird dabei insbesondere der molekulare Aufbau der ersten Lage auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ und auf $\text{Au}(111)$ aufgeklärt und die strukturelle Entwicklung mit steigenden H_2Nc -Bedeckungen der Oberflächen beschrieben. Zusätzlich wird der SAM auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ anhand eines Heizschrittes auf seine thermische Stabilität hin überprüft. Der Einfluss der Substratstruktur auf die Organisation der Moleküle kann durch eine Untersuchung von H_2Nc auf einer mit Alkanthiol modifizierten $\text{Au}(111)$ -Oberfläche aufgezeigt werden. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der gewonnenen Ergebnisse. Diese beinhaltet einen Vergleich mit SAMs des strukturell ähnlichen Moleküls Phthalocyanin (H_2Pc) und ermöglicht den Einfluss des vergrößerten Seitengruppensystems von H_2Nc auf die Organisation aufzuzeigen.

6.1 Grundlagen

H_2Nc ist ein grünliches Pulver, welches vorrangig Anwendung als Pigment in Druckfarben, Lacken, Tinten und Kunststoffen findet. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu H_2Pc , welches durch seine elektronischen und optischen Eigenschaften in Bereichen der Mikroelektronik [23, 72] und Photovoltaik [20, 73, 74] vielversprechende Anwendungen zeigt, ist auch H_2Nc zunehmend von wissenschaftlichem Interesse. Untersuchungen von Derivaten des Moleküls bestätigen zudem eine mögliche Anwendung in medizinisch relevanten Gebieten, wie z.B. der Krebstherapie [75].

Der Aufbau von H_2Nc ist schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Ein einzelnes Molekül besteht aus insgesamt 82 Atomen, wobei die Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff entsprechend der Summenformel $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_8$ verteilt sind. Strukturell ist es

dem Porphyrin bzw. dem H_2Pc ähnlich, wobei letzteres als Kern des Moleküls identifiziert werden kann. An diesem sind zusätzliche Benzol Gruppen symmetrisch verteilt angeschlossen. Der planare Aufbau von H_2Pc bleibt erhalten während sich der Van-der-Waals-Durchmesser von H_2Nc auf ≈ 2 nm erhöht. Die Seitengruppen sind dabei nicht funktionalisiert. Insgesamt existieren 8 Symmetrieoperationen, welche das Molekül wieder auf sich selbst abbilden und H_2Nc somit der Symmetriegruppe D_{2h} zuordnen. Neben drei zweizähligen Rotationsachsen C_2 (x), C_2 (y) und C_2 (z) können jeweils senkrecht dazu ausgerichtete Spiegelebenen σ definiert werden. Diese verlaufen dementsprechend entlang der yz-, xz- und xy-Richtung. Zusätzlich lässt sich das Molekül über eine Drehung entlang einer beliebigen Achse um 360° und über Inversion auf sich selbst abbilden. Sowohl die Drehachsen als auch die Spiegelebenen sind in der Abbildung ihrer Lage entsprechend eingezeichnet.

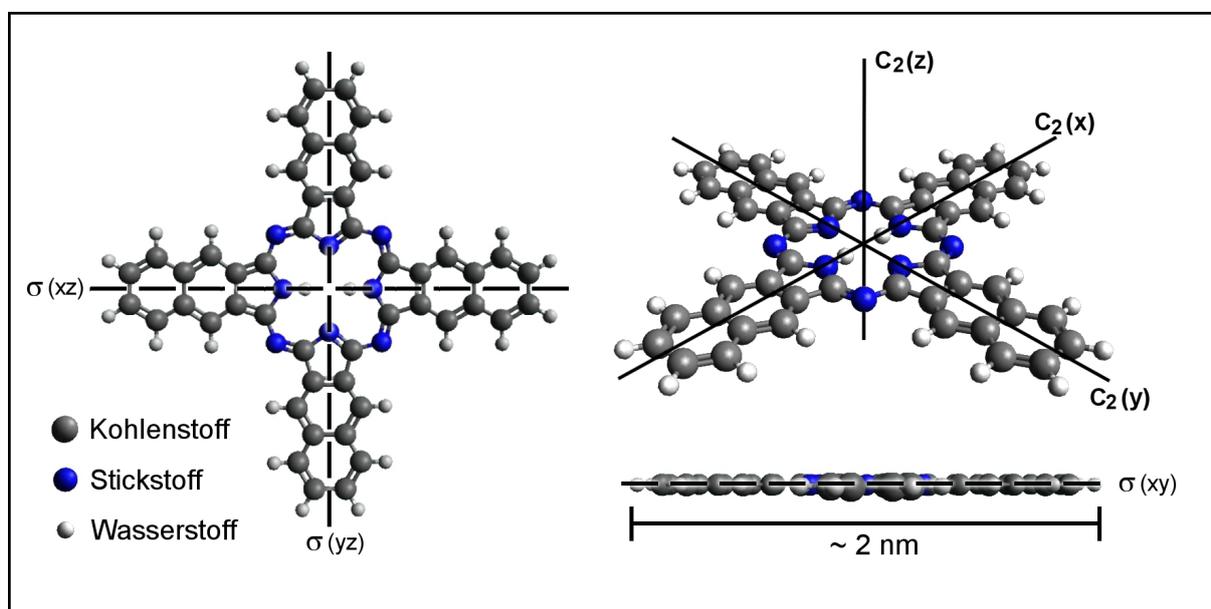


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des H_2Nc -Moleküls. Zentral kann ein H_2Pc -Kern identifiziert werden, an dem symmetrisch verteilt zusätzliche Benzol Gruppen angeschlossen sind. Der symmetrische Aufbau weist drei Drehachsen und drei Spiegelebenen auf, wodurch H_2Nc der Symmetriegruppe D_{2h} angehört. Das planare Molekül besitzt einen Van-der-Waals-Durchmesser von ≈ 2 nm.

Aufgrund seiner Ringstruktur ist H_2Nc den makrozyklischen Verbindungen zuzuordnen und gehört zu der Stoffklasse der Heteroaromaten. Diese zeichnen sich durch ein im Vergleich zu Aromaten modifiziertes Ringsystem mit Heteroatomen wie z.B. Stickstoff aus, welche eine alternierende Struktur mit den Kohlenstoffatomen bilden. Nach der Hückelregel weisen auch Heteroaromaten eine ungerade Anzahl an Elektronenpaaren auf, wodurch

die Moleküle ein delokalisiertes Elektronensystem besitzen. Letzteres basiert dabei auf der Eigenschaft des Kohlenstoffs sp^2 -Hybridorbitale auszubilden, so dass sowohl σ - als auch π -artige Bindungen zwischen den Atomen vorliegen. Dadurch ergeben sich besondere elektronische Eigenschaften, welche bereits in Kapitel 2 diskutiert wurden. Die Eigenschaften von H_2Nc können leicht über zusätzliche Metallionen im Zentrum der Ringstruktur manipuliert werden. Diese können, je nach Element, sowohl einen Einfluss auf die planare Struktur des Moleküls als auch auf die elektronischen Eigenschaften durch eine Veränderung der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO ausüben. Hinsichtlich der chemischen und thermischen Eigenschaften weist H_2Nc eine hohe Stabilität auf, so dass Temperaturen bis hin zu $500^\circ C$ nötig sind um die Moleküle im UHV zu sublimieren.

Während zahlreiche Arbeiten die SAMs von H_2Pc hinsichtlich ihrer Struktur und des Aufbaus für unterschiedliche Bedeckungen auf den verschiedensten Substraten wie HOPG, zahlreichen Metallen und Ionenkristallen untersucht haben [76–80], sind entsprechende Informationen zu H_2Nc kaum erfasst. Erste Arbeiten stammen aus den frühen 90ziger Jahren und beschreiben eine Metall-Nc (kurz: MNc) Adsorption auf verschiedenen Substraten wie HOPG, MoS₂ und NaCl im Multilagenbereich [81–83]. Einheitlich zeigen diese Ergebnisse eine MNc Adsorption mit der Molekülebene senkrecht zu der Oberfläche. Arbeiten über die Struktur der ersten Lage stammen von Lackinger et al. aus einer Untersuchung von H_2Nc -SAMs auf einer HOPG-Oberfläche mit einem Tieftemperatur STM [84]. Die H_2Nc -Moleküle adsorbieren dabei mit ihrer Ebene parallel zur Oberfläche und bilden eine dichtgepackten Struktur aus. Diese kann durch eine vergleichbare Einheitszelle wie der H_2Pc -SAM beschrieben werden, jedoch sind die Gittervektoren entsprechend der größeren Molekülstruktur um $\approx 0,3$ nm verlängert.

Gopakumar et al. untersuchten ebenfalls dieses System und verglichen die Ergebnisse mit dem nicht planaren Molekül SnNc [85]. Während H_2Nc große Flächen einer planaren und dichtgepackten Struktur aufweist, bildet SnNc verschiedene Phasen aus. Dabei kann das zentrale Zinnion sowohl unterhalb als auch oberhalb des Ringsystems lokalisiert sein. Über Spannungspulse des STMs konnte ein Umschaltverhalten der beiden Positionen festgestellt werden. Eine Arbeit von Liljeroth zeigte ebenfalls einen solchen Effekt für die ringinternen Wasserstoffgruppen des H_2Nc [86]. Durch einen pulsinduzierten Wechsel der Wasserstoffpositionen innerhalb des Porphyrin-Kerns ändert sich dabei die Leitfähigkeit des Moleküls auf einem nicht leitenden Substrat.

Während die Adsorption von H_2Nc und die Struktur des SAMs auf HOPG untersucht wurde, sind analoge Informationen auf Metallsubstraten wie Gold, Silber oder Kupfer bisher nur unvollständig thematisiert worden.

6.2 Naphthalocyanin auf Au(100)

Die H₂Nc-Moleküle sind mittels des modifizierten Elektronenstrahlverdampfers bei 500°C bei einer Dauer von 30 Sekunden auf dem präparierten Au(100)_{hex}-Substrat abgeschieden worden. Die Abbildung 6.2 zeigt insgesamt drei STM-Aufnahmen der Oberfläche in verschiedener Größe und ein Linienprofil entlang des markierten Pfades. Anhand der Farbkodierung der gemessenen Höhenverteilung können die H₂Nc-Moleküle als helle Bereiche der Bilder identifiziert werden.

Abbildung 6.2 (a) zeigt einen 120 × 120 nm² großen Bereich der Oberfläche. In diesem werden zwei Terrassen, welche durch eine Stufenkante getrennt sind und anhand der unterschiedlichen Farbgebung unterschieden werden können, erfasst. Beide Ebenen weisen adsorbierte H₂Nc-Moleküle auf, wobei deren Verteilung die Organisation einer gestreiften Phase des SAMs zeigt. Die einzelnen molekularen Reihen sind dabei in einer ausgeprägten Vorzugsrichtung auf der Oberfläche orientiert, wobei der Verlauf nicht gradlinig ist. Ohne erkennbare Systematik ändern einzelne Reihen in unregelmäßigen Abständen ihre Orientierung um wenige Grad. Als Folge variiert der Abstand zueinander in einem kleinen Intervall. Neben der gestreiften Phase des H₂Nc-SAMs kann nahe der Stufenkante eine dichtgepackte Struktur abgebildet werden. Dieser Bereich ist blau in der Aufnahme markiert und zeigt eine H₂Nc-Insel geringer Größe. Da die gestreifte Phase des SAMs dominiert, wird auf die Struktur an dieser Stelle nicht weiter eingegangen. Die Bestimmung der H₂Nc-Bedeckung der Oberfläche erfolgt qualitativ anhand der Aufnahme. Aus einem Vergleich zwischen unbedeckten und mit Molekülen besetzten Flächen ergibt sich ein Wert von $\approx 0,3$ Monolagen.

Für eine detaillierte Beschreibung der gestreiften Phase des SAMs ist es notwendig Aufnahmen in höherer Auflösung zu betrachten. So können Erkenntnisse über die Orientierung der molekularen Reihen bezüglich der Oberflächenstruktur und der Aufbau erfasst werden. Abbildung 6.2 (b) und (c) zeigen einen 70 × 70 nm² großen Bereich einer einzelnen Terrasse in zwei- und dreidimensionaler Darstellung. Neben der gestreiften Phase des H₂Nc-SAMs ist die gradlinig in [00 $\bar{1}$]-Richtung verlaufende Rekonstruktion der Au(100)_{hex}-Oberfläche in den dunkel dargestellten Bereichen erkennbar. In der zweidimensionalen Aufnahme (b) sind die entsprechenden Richtungen anhand der durchgezogenen schwarzen Linie für die Rekonstruktion und der schwarz gestrichelten Linien für die gestreifte H₂Nc-Phase des SAMs markiert. Der Winkel γ zwischen diesen zeigt eine nahezu senkrechte Ausrichtung der molekularen Reihen bezüglich der Au(100)_{hex}-Rekonstruktion. Auf die Bestimmung eines absoluten Wertes wird an dieser Stelle bewusst verzichtet, da die Orientierung innerhalb eines kleinen Winkelbereichs variiert.

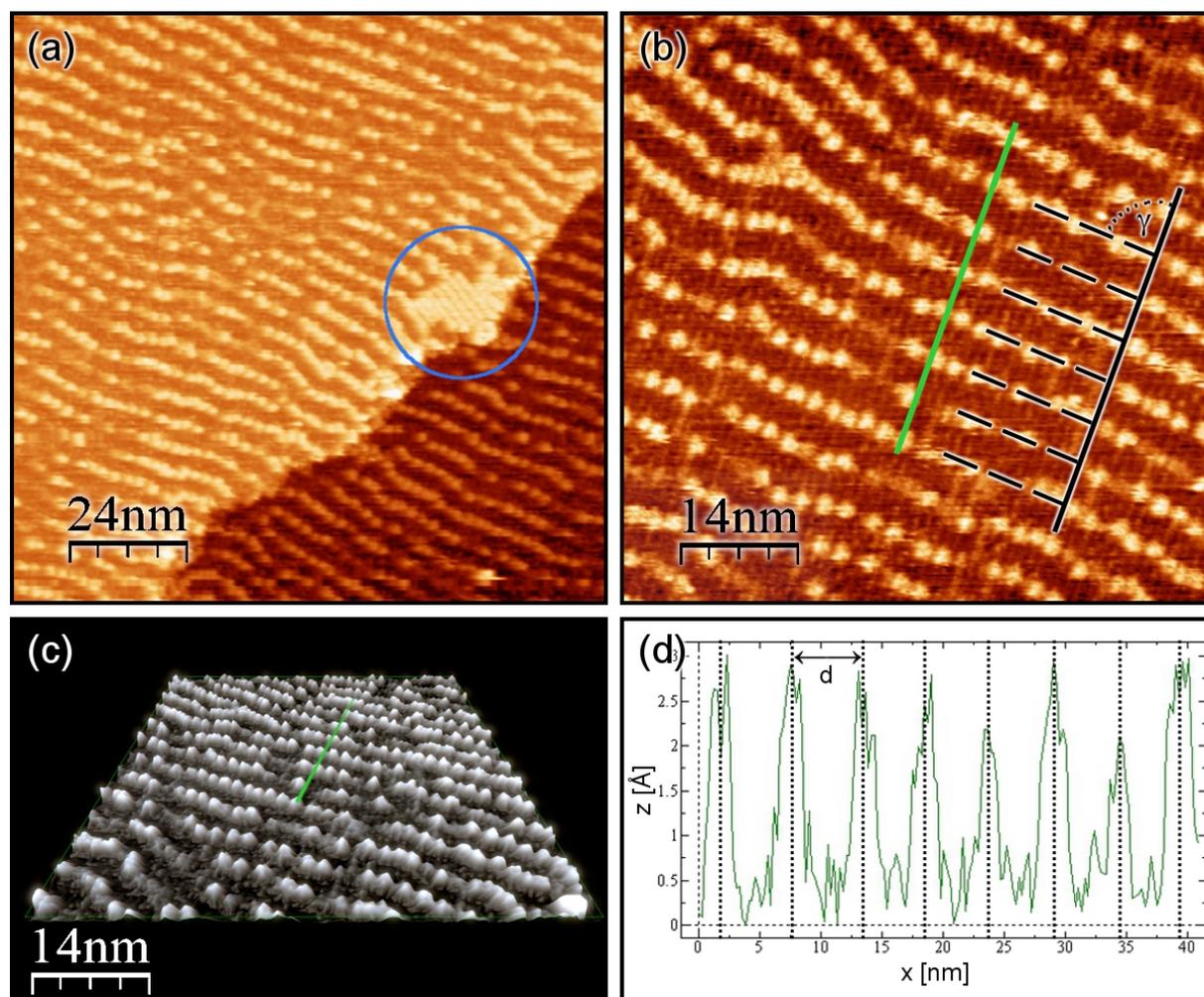


Abbildung 6.2: STM-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche nach der Deposition von 0,3 Monolagen H_2Nc . Ein $120 \times 120 \text{ nm}^2$ Bereich (a) zeigt die Organisation einer gestreiften Phase des SAMs mit einer eindeutigen Vorzugsrichtung der molekularen Reihen auf der Oberfläche. Anhand einer $70 \times 70 \text{ nm}^2$ großen zweidimensionalen (b) und dreidimensionalen (c) Darstellung kann die Orientierung der molekularen Reihen bezüglich der Oberflächenstruktur und ihr Aufbau aufgeklärt werden. Das Linienprofil entlang des grün eingezeichneten Pfades (d) zeigt eine Höhe der gestreiften Phase von 0,3 nm, sowie einen Abstand der Reihen von $d = 4,9 - 6 \text{ nm}$.

Der Aufbau der einzelnen Reihen der gestreiften Phase des SAMs ist besonders deutlich in der dreidimensionalen Darstellung der Oberfläche in Abbildung 6.2 (c) erkennbar. Die H_2Nc -Moleküle werden als Kugeln in der STM-Aufnahme erfasst und bilden durch einfache Aneinanderreihung senkrecht zur Oberflächenrekonstruktion die gestreifte Phase. Der abweichende Verlauf der Reihen beruht dabei auf einem Versatz eines einzelnen Moleküls in dieser Anordnung. Anhand von dunklen Stellen können Fehler in der Struktur erkannt

werden. An diesen Punkten fehlt ein Molekül in der Reihe, wodurch der gradlinige Verlauf zusätzlich gestört wird. Die Abbildung von H₂Nc als Kugeln ist im Widerspruch zu dem kreuzartigen Aufbau mit einer zentralen Vertiefung, wie er im Abschnitt 6.1 anhand des schematischen Modells dargestellt ist. Dieser Effekt beruht auf einer hohen Beweglichkeit der Moleküle auf der chemisch inerten Oberfläche, wodurch die Struktur bei Raumtemperatur nicht mit dem STM erfasst werden kann.

Das Linienprofil in Abbildung 6.2 (d) entlang des grün markierten Pfades der STM-Aufnahmen zeigt die Höhenverteilung der gestreiften Phase des SAMs und den Abstand der molekularen Reihen zueinander. Dabei wird bei der Bestimmung beider Werte über zahlreiche Messpunkte gemittelt. Während die gestreifte Phase eine Höhe von 0,3 nm auf der Oberfläche aufweist liegen die molekularen Reihen in einem Abstand von $d = 4,9 - 6,0$ nm zueinander vor.

Um die hohe Beweglichkeit der Moleküle einzuschränken und damit eine Abbildung mit dem STM zu ermöglichen müsste die Temperatur bei der Messung hinreichend erniedrigt werden oder die H₂Nc-Bedeckung angehoben werden. Beides ist jedoch nicht möglich, so dass an dieser Stelle keine Aussage über die Orientierung einzelner Moleküle in der gestreiften Phase getroffen werden kann. Während eine Untersuchung bei Tieftemperatur von apparativer Seite her ausgeschlossen ist, würde eine Erhöhung der H₂Nc-Bedeckung einen direkten Einfluss auf die Struktur des SAMs ausüben. Naheliegend ist dabei eine Verschiebung der Anteile der gestreiften Phase und der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs.

Abbildung 6.3 zeigt zwei STM-Aufnahmen der Au(100)_{hex}-Oberfläche mit einer erhöhten molekularen Bedeckung von $\approx 0,6$ Monolagen und eine schematische Karte der H₂Nc-Verteilung. Die Moleküle können, wie zuvor, anhand der Darstellung als helle Bereiche identifiziert werden und ermöglichen aus einem Vergleich mit unbesetzten Flächen die qualitative Bestimmung der H₂Nc-Bedeckung. Abbildung 6.3 (a) zeigt einen 150×150 nm² großen Ausschnitt der Oberfläche. In diesem werden drei Terrassen mit verschiedenen Phasen des H₂Nc-SAMs erfasst. Aufgrund der gewählten Bildgröße kann die Verteilung der zahlreichen H₂Nc-Strukturen dargestellt werden, jedoch ist eine Abbildung einzelner Moleküle in dieser Auflösung nicht möglich.

Neben Bereichen mit kurzen H₂Nc-Reihen (A) existieren zahlreiche dichtgepackte Inseln in verschiedenen Größen und Orientierungen (B) und einzelne Cluster (C). Insbesondere die Stufenkanten der Terrassen weisen dabei eine hohe Konzentration der Moleküle auf. Die Aufnahme bestätigt dabei das Adsorptionsverhalten von H₂Nc, welches bereits bei einer Bedeckung von 0,3 Monolagen die Organisation einer gestreiften und einer dichtgepackten Phase des SAMs zeigte. Lediglich die Anteile der einzelnen Strukturen auf der Oberfläche

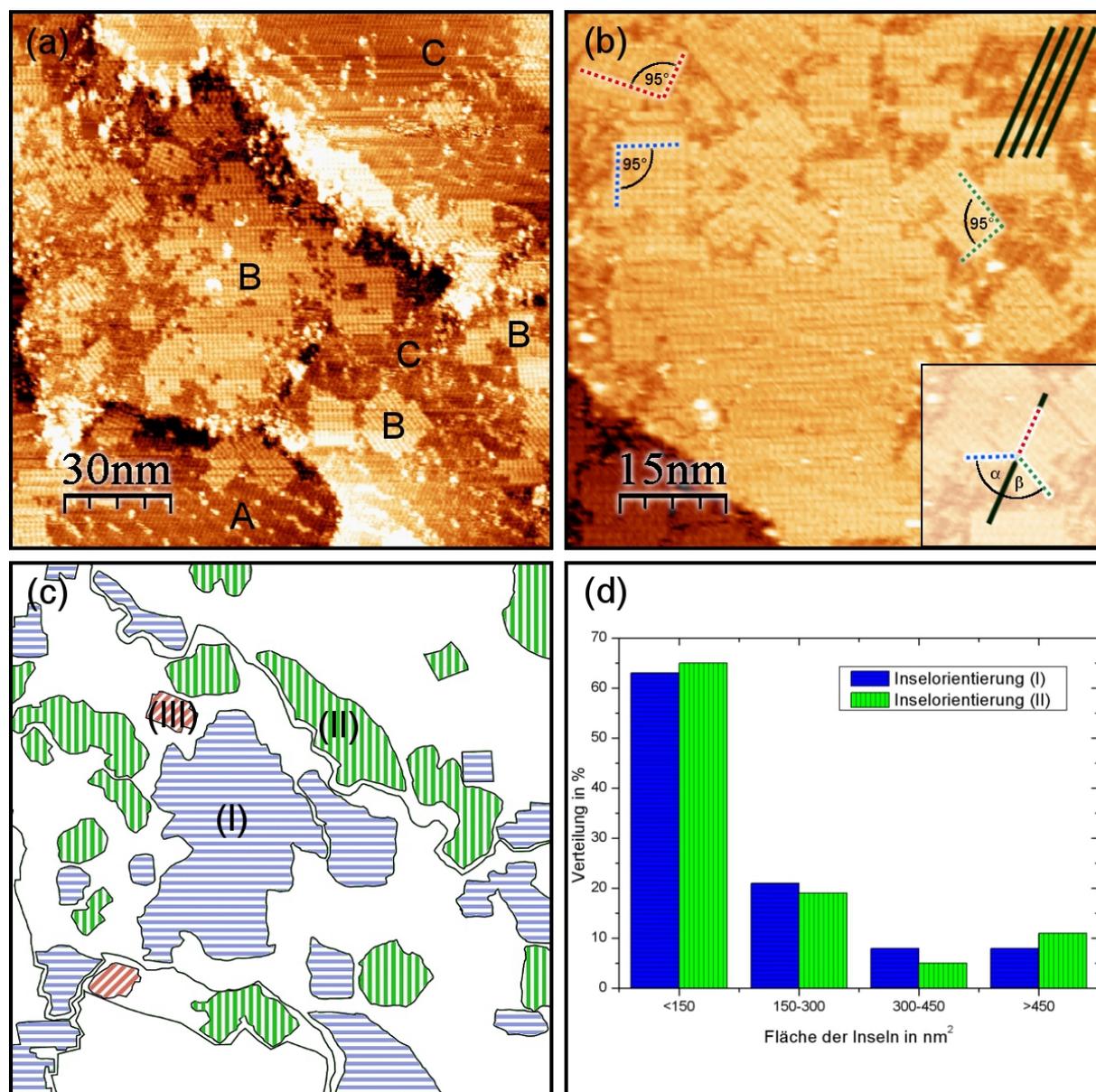


Abbildung 6.3: STM-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche nach der Deposition von 0,6 Monolagen H_2Nc und eine schematische Karte der SAM-Strukturen. Ein $150 \times 150 \text{ nm}^2$ Bereich (a) zeigt die Organisation von molekularen Reihen (A), einer dichtgepackten Struktur (B) und von Clustern (C). Anhand einer vergrößerten $75 \times 75 \text{ nm}^2$ Darstellung einer Terrasse (b) können drei Vorzugsrichtungen der Inseln identifiziert werden. Die schematische Karte der Oberfläche (c) zeigt dabei eine ungleichmäßige Verteilung der Orientierungen. Ein Vergleich der Struktur (I) und (II) ist im Balkendiagramm (d) hinsichtlich der Inselgröße und Anzahl dargestellt.

haben sich im Zuge der steigenden Bedeckung verschoben. So ist die Zahl der Bereiche mit der gestreiften Phase (A) gesunken und die Ebenen weisen vorwiegend eine dichtgepackte Struktur (B) auf. Auffällig dabei ist eine hohe Anzahl an Fehlstellen, welche anhand von Löchern in den Inseln ersichtlich ist. Dieser Effekt kann den Präparationsparametern zugeordnet werden. Die Organisation einer dichtgepackten Struktur bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage impliziert eine hohe Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche. H_2Nc ordnet sich bevorzugt in Gruppen an, wobei Fehlstellen der Oberflächenstruktur wie z.B. Stufenkanten eine erhöhte Konzentration aufweisen. Dies zeigt eine dominante Wechselwirkung der Moleküle miteinander. Die Molekül-Substrat Wechselwirkung ist von untergeordneter Bedeutung.

Eine detaillierte Betrachtung der dichtgepackten Struktur ist anhand der STM-Aufnahme 6.3 (b) möglich. Diese stellt einen $75 \times 75 \text{ nm}^2$ großen Bereich der Oberfläche mit zahlreichen Inseln in verschiedenen Orientierungen dar. Zusätzlich kann die Rekonstruktion des $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Substrats abgebildet werden, wodurch die Orientierung der dichtgepackten Phase des SAMs beschrieben werden kann. Die Inseln sind entsprechend ihrer Ausrichtung rot, blau und grün markiert. Dabei folgen die eingezeichneten Pfade dem molekularen Aufbau der Struktur. Einheitlich weisen die Inseln einen Öffnungswinkel von 95° auf. Dies legt einen identischen molekularen Aufbau unabhängig von der Orientierung auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche nahe. Ein Vergleich mit dem schwarz eingezeichneten Verlauf der Oberflächenrekonstruktion zeigt eine parallele Ausrichtung der roten Inselorientierung. Die blau und grün markierte Struktur weist einen Winkel von $\alpha = \beta = 60^\circ$ zu dieser Richtung auf. Dieses ist im Einklang mit der hexagonalen Symmetrie der rekonstruierten obersten Atomlage der Oberfläche. Anhand der Abbildung wird jedoch deutlich, dass die Verteilung der Inselorientierung nicht gleichmäßig ist. Die rot markierte Struktur mit paralleler Ausrichtung zu der Rekonstruktion wird im Vergleich zu den übrigen in einer deutlich geringeren Anzahl auf der Oberfläche gebildet.

Um diesen Effekt näher untersuchen zu können ist in Abbildung 6.3 (c) eine schematische Karte basierend auf der $150 \times 150 \text{ nm}^2$ großen STM-Aufnahme (a) gezeigt. In dieser sind sämtliche Inseln entsprechend ihrer Orientierung farblich hervorgehoben und mit (I), (II) und (III) benannt. Auf eine gesonderte Markierung der anderen Phasen des H_2Nc -SAMs ist zur besseren Übersicht verzichtet worden. Deutlich zu erkennen ist ein geringer Anteil von Inseln in Orientierung (III), welche parallel zu der Rekonstruktion ausgerichtet sind. Nahezu die gesamte Oberfläche weist die dichtgepackte Struktur in Orientierung (I) und (II) auf. Dabei zeigt eine Auswertung zahlreicher STM-Aufnahmen eine vergleichbare Anzahl und Größe dieser Inseln.

Die Ergebnisse sind im Balkendiagramm in Abbildung 6.3 (d) gegenübergestellt. So bilden

sich bevorzugt kleine Inseln der Orientierung (I) und (II) auf der Oberfläche bei einer H_2Nc -Bedeckung von 0,6 Monolagen mit einer Größe unter 150 nm^2 aus. Die Anzahl sinkt für beide Strukturen deutlich für Größen zwischen $150 - 300 \text{ nm}^2$ und $300 - 450 \text{ nm}^2$ ab. Die zusammengefasste Darstellung der Bereiche über 450 nm^2 führt letztendlich wieder zu einem leichten Anstieg. Der vergleichbare Verlauf der beiden Strukturen im Diagramm zeigt sich auch in den ermittelten Durchschnittswerten der Inselgröße. Während diese für Orientierung (I) 185 nm^2 beträgt, liegt der Wert für Orientierung (II) bei 190 nm^2 . Als Ursache für die geringe Anzahl von Inseln in paralleler Ausrichtung zur Rekonstruktion (III) ist eine bevorzugte Orientierung der zweizähligen H_2Nc -Moleküle auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche anzunehmen. An dieser Stelle kann dieser Effekt jedoch nicht eindeutig verifiziert werden. Im Folgenden werden daher höher aufgelöste STM-Aufnahmen der dichtgepackten Struktur betrachtet.

Abbildung 6.4 zeigt zwei $10 \times 10 \text{ nm}^2$ große Bereiche der dichtgepackten Phase des H_2Nc -SAMs in den bevorzugten Orientierungen (I) und (II). Anhand dieser ist der molekulare Aufbau der Strukturen ersichtlich. Durch die dichtgepackte Struktur wird die hohe Beweglichkeit von H_2Nc auf dem $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Substrat hinreichend erniedrigt, so dass die kreuzartige Struktur mitsamt der zentralen Vertiefung in den Aufnahmen erfasst wird. Die Moleküle adsorbieren mit ihrer Ebene parallel zur Oberfläche und ordnen sich in einer bevorzugten Ausrichtung in beiden dichtgepackten Strukturen an. Diese ist eindeutig anhand der Rekonstruktion der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche bestimmbar, welche als helle Bereiche in den Aufnahmen zu erkennen ist und demnach nicht durch die Adsorption von H_2Nc gelöst wird. Der ausgezeichnete Verlauf in $[01\bar{1}]$ -Richtung ist dabei durch die schwarzen Linien markiert. Die Moleküle liegen mit ihrer Achse parallel ausgerichtet zu der Rekonstruktion in beiden Inselorientierungen (I) und (II) vor. Da hinsichtlich der Ausrichtung von H_2Nc kein Unterschied zwischen den Strukturen besteht, muss dieser im molekularen Aufbau liegen. Für einen einfachen Vergleich der beiden dichtgepackten Phasen des SAMs sind einzelne Moleküle anhand der schematischen Darstellung hervorgehoben.

In Abbildung 6.4 (a) der Struktur (I) können zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze von H_2Nc identifiziert werden. Die Moleküle liegen entweder mit ihrer Achse auf oder zwischen den Rekonstruktionlinien in Muldenlage auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche. Dabei ergeben sich Reihen identisch adsorbierter Moleküle mit einem Winkel von 60° zu der $[01\bar{1}]$ -Richtung der Rekonstruktion. Durch eine alternierende Anordnung der Reihen der unterschiedlichen Adsorptionsplätze entsteht die dichtgepackte Struktur in Orientierung (I). In der $[01\bar{1}]$ -Richtung der Oberfläche ist die Abfolge der Moleküle anhand der gestrichelten schwarzen Linie dargestellt. Es kann eine wiederkehrende Anordnung von einem Molekül auf der Rekonstruktion, gefolgt von zwei Molekülen in entgegengesetzter Muldenlage,

beobachtet werden.

In gleicher Weise zeigt Abbildung 6.4 (b) den Aufbau der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs in Orientierung (II). Wie zuvor können zwei verschiedene Adsorptionsplätze, auf der Rekonstruktion und in Muldenlage identifiziert werden. Dabei bilden Moleküle in einem Winkel von 60° zur Rekonstruktion Reihen aus. Diese erzeugen durch alternierende Anordnung die dichtgepackte Struktur der Orientierung (II). Entlang der $[01\bar{1}]$ -Richtung der Oberfläche kann entlang der gestrichelten Linie ebenfalls eine wiederkehrende Anordnung von einem Molekül auf der Rekonstruktion, gefolgt von zwei Molekülen in entgegengesetzter Muldenlage gezeigt werden. Der einzige Unterschied, verglichen mit der dichtgepackten Struktur in Orientierung (I) ist dabei die Anordnung des H₂Nc in den Muldenpositionen. Diese können anhand einer senkrecht zur Rekonstruktion verlaufenden Spiegelebene ineinander überführt werden. Demnach können die Inseln der verschiedenen Orientierungen (I) und (II) hinsichtlich ihres Aufbaus als Spiegelstrukturen zueinander identifiziert werden. Die Einheitszellen beider Strukturen sind in den Abbildungen eingezeichnet.

Aufgrund der geringen Bedeckung der Oberfläche mit Inseln der Orientierung (III) kann an dieser Stelle keine STM-Aufnahme in hoher Auflösung der Struktur gezeigt werden. Dennoch wird versucht auf Grundlage der bisher dargestellten Ergebnisse kurz die mögliche

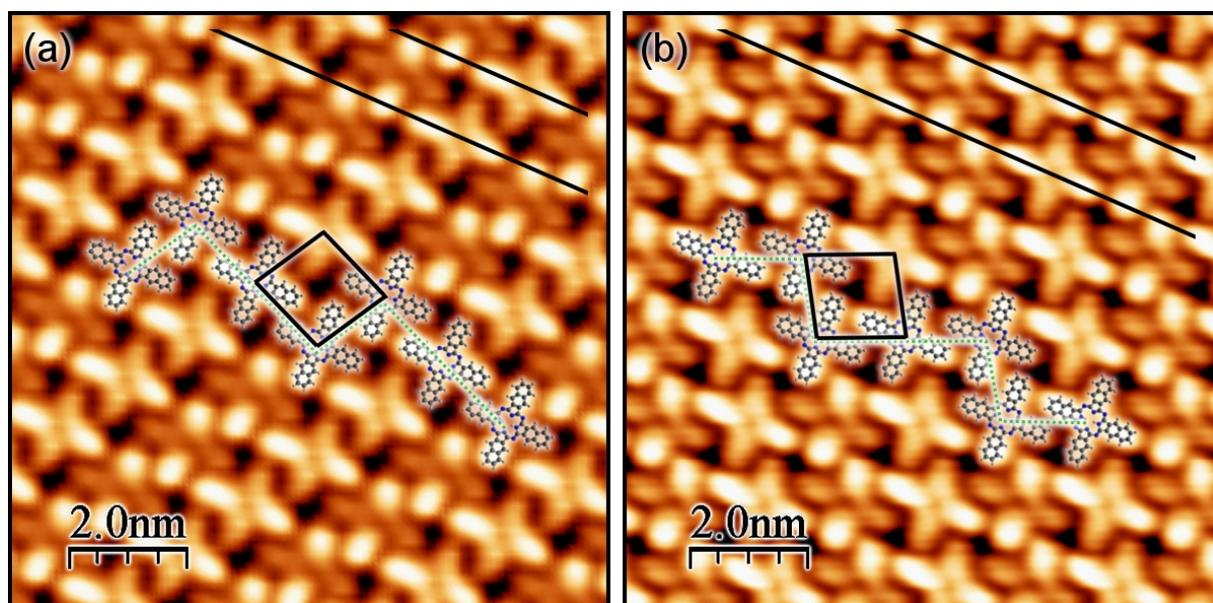


Abbildung 6.4: STM-Aufnahmen der dichtgepackten Phase des SAMs. Die $10 \times 10 \text{ nm}^2$ Aufnahmen zeigen den Aufbau der Inseln in Orientierung (I) (a) und Orientierung (II) (b). Die Moleküle adsorbieren jeweils mit der Achse parallel zur Rekonstruktion und bilden Reihen in einem Winkel von 60° zu der $[01\bar{1}]$ -Richtung. Ein Vergleich des molekularen Aufbaus identifiziert beide Inselorientierungen als Spiegelstrukturen zueinander.

Orientierung von H_2Nc aufzuzeigen. Basierend auf der Inselorientierung parallel zu den Rekonstruktionslinien lässt sich vermuten, dass die Moleküle eine um 45° gedrehte Lage im Vergleich zu Orientierung (I) und (II) einnehmen und jeweils mit allen vier Seitengruppen in Muldenlage oder auf der Rekonstruktion adsorbiert sind. Nur unter dieser Voraussetzung kann die Struktur die beobachtete Orientierung auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche einnehmen. Um die gewonnenen Ergebnisse der strukturellen Untersuchung von H_2Nc -SAMs auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ zusammenzufassen ist jeweils ein Strukturmodell der dichtgepackten Phase in Orientierungen (I) und (II) in Abbildung 6.5 dargestellt. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Moleküle in der gestreiften Phase konnte der molekulare Aufbau nicht vollständig aufgeklärt werden und es fehlt folglich ein entsprechendes Modell. Die oberste Atomlage der Oberfläche wird dabei durch ein hexagonales Gitter, besetzt mit Goldatomen, gebildet. Die grünen Streifen innerhalb der Struktur folgen dem Verlauf der Rekonstruktion in $[01\bar{1}]$ -Richtung und weisen einen Abstand von 1,44 nm zueinander auf. Einzelne H_2Nc -Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus dargestellt und entsprechend der zuvor gezeigten STM-Aufnahmen in einem 3×3 Block auf der Oberfläche positioniert. Über den genauen Adsorptionsplatz bezüglich der Goldatome kann in diesem Modell keine Aussage getroffen werden, da entsprechend atomar aufgelöste Aufnahmen der Substrat- und Adsorbatstruktur bei Raumtemperatur fehlen. Die gesamte Lage kann demnach um einen beliebigen Wert verschoben werden, ohne jedoch die Positionierung der Moleküle bezüglich der Rekonstruktion zu verändern.

In beiden dichtgepackten Strukturen liegen die Moleküle mit ihrer Ebene parallel zu der Oberfläche und mit ihrer Achse entlang der Rekonstruktionsstreifen ausgerichtet vor. Entlang $[01\bar{1}]$ -Richtung weisen die verschiedenen Inselorientierungen (I) und (II) einen gespiegelten Aufbau auf. Einem Molekül auf der Rekonstruktion folgen jeweils zwei Moleküle in entgegengesetzter Muldenlage, wobei die Abfolge von der Orientierung der dichtgepackten Struktur abhängt. Um die Ausrichtung der H_2Nc -Struktur bezüglich der Oberfläche beschreiben zu können sind jeweils die Gittervektoren und die daraus resultierenden Einheitszellen in beiden Abbildungen markiert. Das Substratgitter wird dabei von den Vektoren \vec{a} und \vec{b} aufgespannt, das Adsorbatgitter von \vec{A} und \vec{B} . Der Winkel σ beschreibt die Azimutorientierung der Moleküle. Im Allgemeinen nimmt der Wert mit dichter gepackten Strukturen ab.

Das Modell der dichtgepackten Phase des SAMs in Abbildung 6.5 (a) der Orientierung (I) zeigt einen Winkel von 35° zwischen den Gittervektoren \vec{A} der Adsorbat- und \vec{a} der Substratstruktur. Der entsprechende Winkel zwischen \vec{B} und \vec{b} beträgt 60° . Die so definierte Einheitszelle der H_2Nc -Struktur ist von rhombischer Gestalt mit einem eingeschlossenen Winkel von 95° zwischen den aufspannenden Gittervektoren. Ihre Größe kann über eine

Kalibrierung an dem wohlbekannten Abstand der Rekonstruktionsstreifen von 1,44 nm zu $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 1,7$ nm bestimmt werden. Insgesamt liegt ein einzelnes H₂Nc-Molekül innerhalb dieser Zelle. Der Azimutorientierung der Moleküle ist durch den Winkel $\sigma = 30^\circ$ bestimmt und molekulare Dichte an der Oberfläche kann mit 0,33 Molekülen pro nm² angegeben werden.

Im wesentlichen lassen sich die Parameter der Struktur in Orientierung (I) auf das Modell der dichtgepackten Phase in Abbildung 6.5 (b) der Orientierung (II) übertragen. Aufgrund der spiegelsymmetrischen Ausrichtung des molekularen Aufbaus ist die molekulare Dichte, Größe und Form der Einheitszelle, sowie der Azimutwinkel unverändert. Lediglich die Orientierung der Einheitszelle zur Substratoberfläche unterscheidet sich. Der Gittervektor \vec{A} verläuft parallel des Vektors \vec{a} , während die Vektoren \vec{B} und \vec{b} einen Winkel von 25° aufweisen.

Die dichtgepackte Phase des H₂Nc-SAMs kann alternativ über eine Messung mit dem LEED-System beschrieben werden. Die periodische Verteilung der Moleküle an der Oberfläche erzeugt im Beugungsbild Reflexe an wohldefinierten Positionen und bildet so das

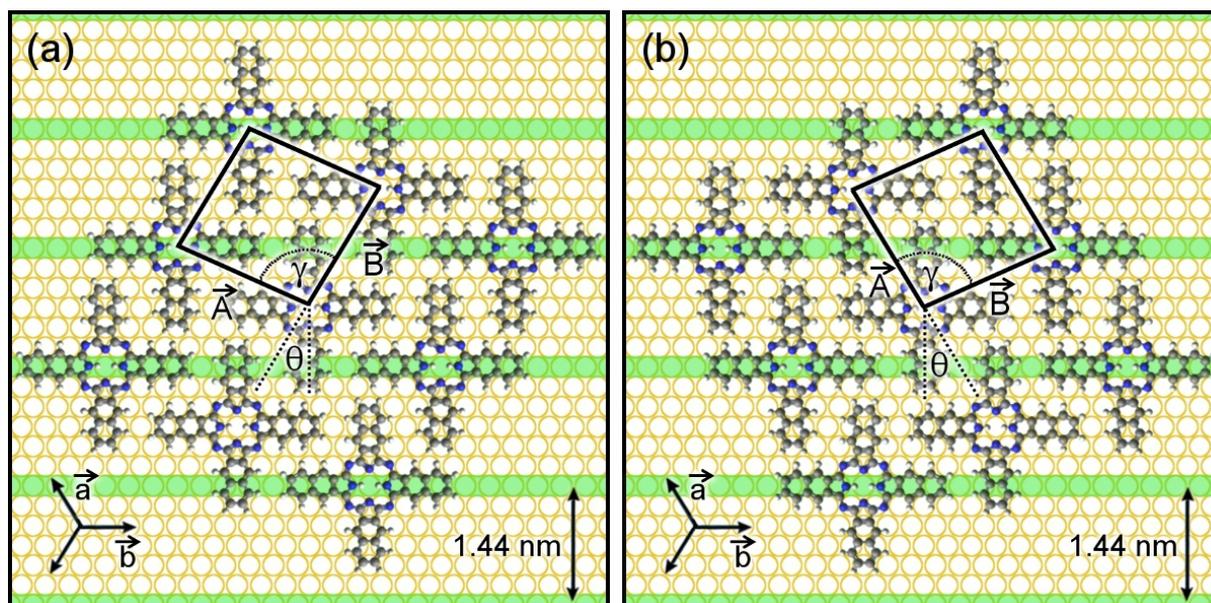


Abbildung 6.5: Strukturmodelle der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs in Orientierung (I) (a) und (II) (b). Diese stellen jeweils einen 3×3 Block von Molekülen auf einem hexagonalen Gitter von Goldatomen dar. Die grün markierten Bereiche zeigen den Verlauf der Au(100)_{hex}-Rekonstruktion. Beide Strukturen weisen eine rhombische Einheitszelle mit einer Größe von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 1,7$ nm auf. Der Winkel zwischen den beiden Gittervektoren beträgt 95° . Der Azimutwinkel θ der Moleküle weist einen Wert von 30° auf.

reziproke Gitter der Struktur ab. Wie bereits in dem Kapitel 3.2.3 gezeigt wurde, sind dazu bei organischen Adsorbaten niedrige Primärstrahlenergien notwendig. Reflexe der Substratstruktur können aufgrund der kleineren Gitterkonstanten dabei nicht simultan in den Aufnahmen erfasst werden. Abbildung 6.6 zeigt das Beugungsbild des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ bei einer Bedeckung von $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ mit $\approx 0,75$ Monolagen bei einer Energie von 15 eV. Um alle Reflexe der Aufnahme erfassen zu können ist die Probe um wenige Grad aus der senkrechten Anordnung zum Primärstrahl gekippt. Dieses ist notwendig, da der Schatten der Elektronenkanone den zentralen Bereich mit dem (0,0)-Reflex verdeckt und zahlreiche Maxima dicht an diesem liegen. Nachteilig an dieser Darstellung ist eine leichte Verzerrung des abgebildeten Gitters, da nur unter senkrechtem Einfall die Krümmung des LEED-Schirms kompensiert wird. Insgesamt zeigt die Aufnahme mehrere Reflexe verschiedener Intensitäten, welche auf zwei konzentrisch angeordneten Kreisen um das Maximum bei (0,0) liegen. Diese sind in der Aufnahme anhand von roten Kreisen hervorgehoben. Die vier Reflexe höherer Intensität des inneren Rings sind der Rekonstruktion der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche zuzuordnen und somit für die Strukturbestimmung des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ ohne Bedeutung.

Da der Primärstrahl einen wenige mm^2 großen Bereich des Substrats simultan erfasst, zeigt

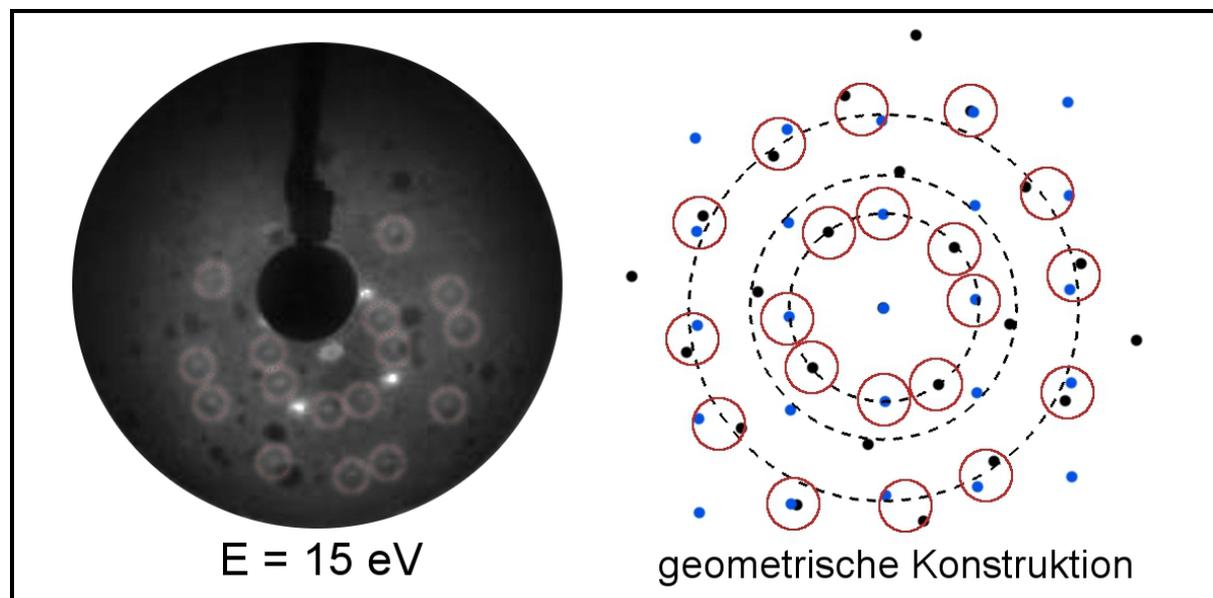


Abbildung 6.6: LEED-Aufnahme des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ mit einer Bedeckung von 0,75 Monolagen und ein geometrisch konstruiertes Beugungsbild basierend auf den Ergebnissen der STM-Untersuchung. Obwohl einzelne Reflexe an erwarteten Positionen fehlen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem konstruierten Beugungsbild.

die Aufnahme eine Superposition aller gebildeter Strukturen. Aus den Untersuchungen mit dem STM ist bekannt, dass die dichtgepackten Inseln in drei möglichen Orientierungen auf der Au(100)_{hex}-Oberfläche vorliegen. Neben den beiden dominanten Spiegelstrukturen (I) und (II) mit rhombischer Einheitszelle existiert eine nicht näher bestimmte Struktur (III). Anhand dieser Ergebnisse ist es möglich das erwartete Beugungsbild geometrisch zu konstruieren und mit dem gemessenen zu vergleichen. Während im Allgemeinen zur Simulation von LEED-Aufnahmen die dynamische Theorie mit Berücksichtigung der Elektronen Mehrfachstreuung genutzt wird, kann bereits dieser einfache Ansatz für wohlbekanntere Strukturen die Lage der Reflexe verifizieren.

Eine solche Konstruktion ist für zwei rhombische Gitter mit einem Öffnungswinkel von 95° und einer um 35° gedrehten Anordnung zueinander der LEED-Aufnahme in Abbildung 6.6 gegenübergestellt. Diese entsprechen den Ergebnissen der STM-Untersuchung der dichtgepackten Phase des SAMs für die Inseln in Orientierung (I) und (II) und können anhand der unterschiedlichen Farbgebung unterschieden werden. Die geometrische Konstruktion zeigt zahlreiche Reflexe, welche auf konzentrisch angeordneten Ringen zum Ursprung liegen. Im Vergleich mit dem aufgenommenen Beugungsbild kann eine gute Übereinstimmung mit der geometrischen Konstruktion erkannt werden. Dabei liegen die Reflexe an den erwarteten Positionen auf dem ersten und dritten konzentrisch angeordneten Ring. Lediglich dicht beieinander liegende Reflexe werden in der Aufnahme nicht aufgelöst. Dies ist auf die Verzerrung des Gitters durch die Verkipfung der Probenoberfläche zum Primärstrahl zurückzuführen.

In der geometrischen Konstruktion existieren acht zusätzliche Reflexe auf dem zweiten Ring, welche in dem Beugungsbild fehlen. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die geringe H₂Nc-Bedeckung der Oberfläche von 0,75 Monolagen. Die gemessenen Reflexe weisen dadurch eine geringe Intensität auf, so dass eventuell nicht alle in der Aufnahme des Schirms erfasst wurden. Für eine verbesserte Darstellung müsste die Belichtungszeit der verwendeten Kamera deutlich erhöht werden. Dies war jedoch zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht möglich. Trotz Allem kann die LEED-Aufnahme die wesentlichen Ergebnisse der STM-Untersuchung bestätigen. Die erfassten Reflexe stimmen gut mit der reziproken Darstellung der rhombischen Struktur überein. Dabei ist es ausreichend nur die dichtgepackte Phase des SAMs in Orientierung (I) und (II) zu betrachten. Reflexe der Orientierung (III) können nicht erfasst werden.

Neben dem qualitativen Vergleich des Beugungsbildes mit der geometrischen Konstruktion ist es ebenso möglich die Gitterkonstante des H₂Nc-SAMs zu bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Struktur der Au(100)_{hex}-Oberfläche wohlbekannt ist und entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.2.3 verfahren. In Abhängigkeit von der Energie des Primärstrahls

verändern die Reflexe des Beugungsbildes ihre Position und rücken entweder näher zum Ursprung oder entfernen sich weiter von diesem. Anhand einer Serie von Aufnahmen bei verschiedenen Energien sowohl des Substrats als auch des Adsorbats ist es möglich anhand der Verschiebungen die unbekannte Gitterkonstante zu bestimmen. Da sich die Strukturen jedoch stark voneinander unterscheiden, können die entsprechenden Reflexe nicht gleichzeitig abgebildet werden. Vielmehr müssen zwei Serien mit verschiedenen Energien des Primärstrahls aufgenommen werden und diese in einen Zusammenhang gestellt werden. Bei hinreichend kleinen Emissionswerten kann dabei reversibel zwischen den Strukturen gewechselt werden, ohne die Moleküle zu beschädigen. Aufgrund ihres π -konjugierten Elektronensystems erweisen sie sich als besonders resistent gegen den Elektronenbeschuss, da die Ladung effektiv abgeführt werden kann.

Abbildung 6.7 zeigt zwei LEED-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche bei $E_{\text{kin}} = 55$ eV und des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ bei $E_{\text{kin}} = 15$ eV, sowie die energieabhängige Veränderung der Reflexpositionen in Form eines Graphen. In den Beugungsbildern sind jeweils die Reflexe erster Ordnung markiert, für welche der Abstand zum Ursprung ausgewertet wurde. Für eine bessere Statistik ist dabei das arithmetische Mittel aus allen äquivalenten Abständen benutzt worden. Die Energien des Primärstrahls betragen $E_{\text{kin}} = 50 - 75$ eV für die Reflexe der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche und $E_{\text{kin}} = 12 - 22$ eV für die Reflexe des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ mit einer jeweiligen Schrittbreite von $\Delta E \leq 1$ eV. Die ermittelten Wertepaare aus dem Reflexabstand zum Ursprung und dem Kehrwert aus der Wurzel der Energie sind im Diagramm aufgetragen. Aus dem Verhältnis der Steigung der jeweiligen Ursprungsgeraden ist es möglich den Absolutwert der unbekannte Gitterkonstante zu bestimmen. Dazu wird die Beziehung

$$\frac{\text{Steigung}_a}{\text{Steigung}_{a'}} = \frac{a'}{a} \quad (6.1)$$

ausgenutzt. Mit der Gitterkonstanten $a = 0,288$ nm der hexagonalen $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche ergibt sich aus dem Quotienten der bestimmten Steigungen von 5,8 eine Gitterkonstante des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ von $a' = 1,68$ nm. Diese ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der STM-Untersuchung von 1,7 nm. Die LEED-Messungen bestätigen damit sowohl die Gestalt als auch die Größe der Einheitszelle der dichtegepackten Phase des $\text{H}_2\text{Nc-SAMs}$ auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$.

Die Überprüfung der thermischen Stabilität der dichtgepackten H_2Nc -Struktur erfolgt durch einen Heizschritt bei 130°C für 20 Minuten. In Abbildung 6.8 sind STM-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche in verschiedenen Größen gezeigt. Zu erkennen ist eine strukturelle Veränderung des SAMs. In dem 80×80 nm² Ausschnitt 6.8 (a) können drei strukturell

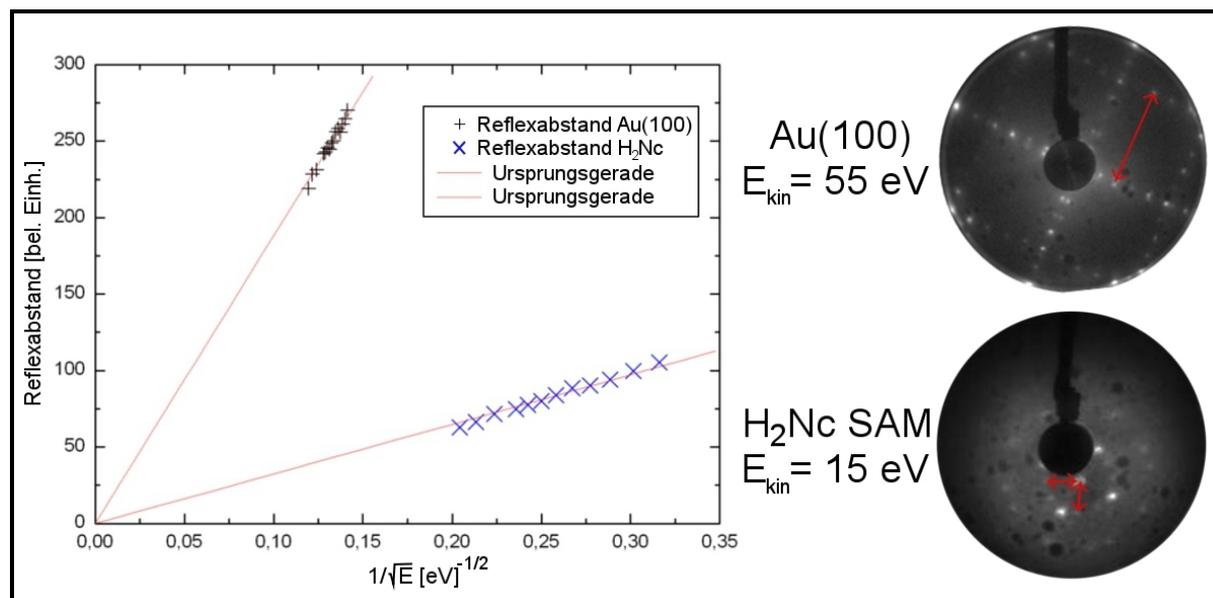


Abbildung 6.7: Bestimmung der H_2Nc -Gitterkonstanten anhand zweier Serien von LEED-Aufnahmen in verschiedenen Energiebereichen. Die dargestellten Beugungsmuster zeigen jeweils eine Beispielaufnahme der Substrat- sowie Adsorbatstruktur. Der Abstand der markierten Reflexe wird im den Energiebereichen 50 - 75 eV und 12 - 22 eV erfasst und gegen $1/\sqrt{E_{kin}}$ aufgetragen. Daraus ergeben sich Ursprungsgeraden, aus deren Steigung die unbekannten Gitterkonstante bestimmt werden kann.

voneinander verschiedene Bereiche erfasst werden. Diese sind jeweils mit (A), (B) und (C) markiert. Während die nicht bedeckten Bereiche (A) die $\text{Au}(100)_{hex}$ typische Rekonstruktion in $[01\bar{1}]$ -Richtung zeigen, können zwei strukturell verschiedene Phasen des H_2Nc -SAMs auf der Oberfläche abgebildet werden. Große Bereiche (B) weisen dabei einen lockeren Zusammenschluss von Molekülen auf. Diese liegen dabei ohne erkennbare Orientierung in großflächigen Anordnungen vor. Vereinzelt können einzelne Moleküle aufgelöst werden und die Abbildung des kreuzartigen Aufbaus ist erkennbar. Die Adsorption mit der Ebene parallel zur Oberfläche wird demnach durch die thermischen Anregung nicht verändert. Die Phase des SAMs weist lediglich eine kurzreichweitige Ordnung auf und kann aufgrund der Untersuchung bei Raumtemperatur und der damit verbundenen hohen Mobilität der Moleküle nicht näher beschrieben werden.

Anders verhält es sich für Bereiche (A), die auch nach dem Heizschritt großflächige Inseln aufweisen. Ein Vergleich mit der dichtgepackten Phase des H_2Nc -SAMs vor dem Heizschritt zeigt deutliche Unterschiede der Struktur. Neben einer Veränderung der Größe und Anzahl an möglichen Orientierungen der Inseln kann ein abweichender molekularer Aufbau erfasst werden. Im Zuge der thermischen Anregung liegen die dichtgepackten Strukturen in

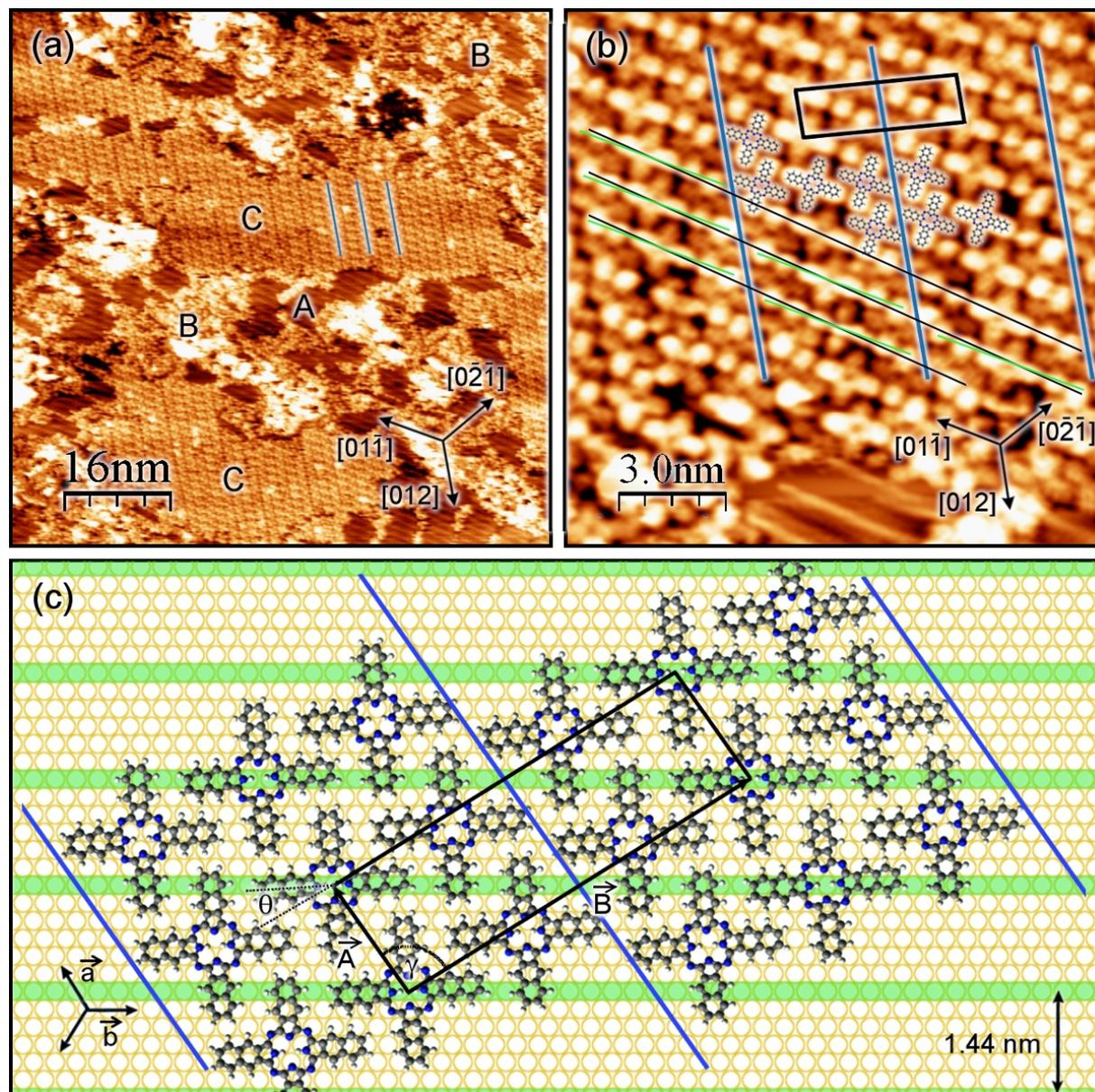


Abbildung 6.8: STM-Aufnahmen der dichtgepackten Phase des H_2Nc -SAMs auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche nach einem Heizschritt bei 130° für 20 Minuten und ein Strukturmodell. Die $80 \times 80 \text{ nm}^2$ Aufnahme (a) zeigt die Entstehung von Versatzlinien innerhalb der Struktur. Anhand des $15 \times 15 \text{ nm}^2$ Ausschnitts (b) kann eine um 5° gedrehte Positionierung der einzelnen Moleküle als Ursache dieses Effektes identifiziert werden. Das Strukturmodell (c) fasst die Veränderungen infolge der thermischen Anregung zusammen und zeigt die vergrößerte Einheitszelle der Struktur.

lediglich einer Orientierung zu der Rekonstruktion vor und die durchschnittliche Inselgröße ist stark erhöht. Zusätzlich weist auch die Inselstruktur selbst einen modifizierten Aufbau auf. Schon in dieser Übersichtsaufnahme sind Versatzlinien zu erkennen, welche in einen äquidistanten Abstand zueinander liegen. Diese verlaufen entlang der blau markierten Pfade.

Für eine detaillierte Beschreibung der Struktur zeigt Abbildung 6.8 (b) einen $15 \times 15 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der Oberfläche. In der Aufnahme kann die Anordnung einzelner Moleküle, hervorgehoben anhand ihres schematischen Aufbaus, der dichtgepackten Phase des SAMs und ein kleiner unbedeckter Bereich erkannt werden. Letzterer weist die typischen Rekonstruktionlinien des $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Substrats auf. Innerhalb der H_2Nc -Struktur sind diese Streifen als helle Bereiche zu erkennen und ihr Verlauf ist schwarz markiert. Einzelne Moleküle weisen unverändert eine Adsorption mit der Ebene parallel zur Oberfläche auf und liegen entweder entlang ihrer Achse in Muldenlage zwischen der Rekonstruktion oder auf ihr. Dabei ist die Orientierung, im Vergleich zu der nicht geheizten Phase, um ungefähr 5° gegenüber der ursprünglichen Position gedreht. Ihre Achse verläuft demnach nicht mehr parallel zu den Rekonstruktionlinien. Dadurch verändert sich der Aufbau der Struktur und ein Versatz bildet sich aus. In der Aufnahme ist die Orientierung der Achsen anhand der grünen Linie markiert, der Versatz entsprechend blau. Dieser wiederholt sich alle $5,5 \text{ nm}$ in $[01\bar{1}]$ -Richtung, wodurch er einen parallelen Verlauf zu den Molekülreihen mit einem Winkel von 60° zu der Rekonstruktion aufweist. Ein Vergleich der H_2Nc -Positionierung entlang des Verlaufs der Rekonstruktion der Oberfläche zeigt eine deutlich abweichende Abfolge zur ungeheizten Struktur. Nach einem Molekül, welches mit seiner Achse auf der Rekonstruktion lokalisiert ist, folgen zwei Moleküle in entgegengesetzter Muldenlage. Während sich dieser Aufbau für die ungeheizte Struktur wiederholt, verschieben sich durch den Versatz die nächsten beide Moleküle erneut in eine entgegengesetzte Muldenlage. Als Folge vergrößert sich die Einheitszelle der Überstruktur signifikant. Diese besitzt eine rechteckige Gestalt und ist schwarz in der Abbildung hervorgehoben.

Abschließend ist die Frage nach der Ursache der strukturellen Veränderung infolge der thermischen Anregung naheliegend. Eine mögliche Erklärung ist ein energetisch optimierter Aufbau der dichtgepackten Phase des SAMs auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche. Ein Vergleich der molekularen Dichte, sowie der durchschnittlichen Inselgröße widerspricht jedoch dieser Vermutung. Während erstere unverändert bei zu $0,33$ Molekülen pro nm^2 bestimmt werden kann, ist die durchschnittliche Inselgröße um einen Faktor 4-5 gewachsen. Im Falle einer Energieoptimierung müsste insbesondere die molekulare Dichte an der Oberfläche angestiegen sein. Folglich ist es wahrscheinlich, dass die strukturelle Veränderung des SAMs auf einem metastabilen Zustand beruht, welcher infolge der zugeführten Energie verlassen

wurde.

Zusammenfassend werden die Ergebnisse der Untersuchung der dichtgepackten Struktur, wie bereits zuvor, anhand eines Modells präsentiert. Dieses ist in Abbildung 6.8 (c) gezeigt. Die oberste Atomlage der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche mitsamt der Rekonstruktion wird dabei durch ein hexagonal angeordnetes Gitter mit linear verlaufenden grünen Streifen in einen äquidistanten Abstand von 1,44 nm dargestellt. Die Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus entsprechend der STM-Aufnahmen entlang der Rekonstruktion positioniert. Ihre Achse ist dabei um 5° gegenüber der parallelen Ausrichtung gedreht, wodurch die beschriebenen Versatzlinien der Struktur entstehen. Diese sind entsprechend blau im Modell eingezeichnet. Das Gitter der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche wird durch die Vektoren \vec{a} und \vec{b} , das der dichtgepackten H_2Nc -Struktur durch \vec{A} und \vec{B} aufgespannt. Während Vektor \vec{A} einen parallelen Verlauf zu Vektor \vec{a} aufweist, beträgt der Winkel 25° zwischen den Vektoren \vec{B} und \vec{b} . Die so definierte Einheitszelle ist von rechteckiger Gestalt mit einer Größe von $|\vec{A}| = 1,7$ nm und $|\vec{B}| = 5,5$ nm. Insgesamt liegen drei Moleküle innerhalb dieser Zelle. Die molekulare Dichte auf der Oberfläche kann unverändert mit 0,33 Moleküle pro nm^2 angegeben werden. Auch der Azimutwinkel der Moleküle ist mit $\theta = 25^\circ$ vergleichbar mit der nichtgeheizten Struktur.

6.3 Naphthalocyanin auf Au(111)

Um den Einfluss der Substratstruktur auf die verschiedenen Phasen des H_2Nc -SAMs untersuchen zu können, werden möglichst vergleichbare Bedeckungen wie auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ auch auf $\text{Au}(111)$ erzeugt. Da die Präparationsparameter der Moleküle aus der vorherigen Untersuchung bekannt sind, konnten diese übernommen werden.

Abbildung 6.9 zeigt zwei STM-Aufnahmen der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche nach der Deposition von $\approx 0,3$ Monolagen H_2Nc in verschiedener Größe. Die Moleküle können dabei, wie zuvor, anhand ihrer helleren Darstellung erkannt werden. Abbildung 6.9 (a) zeigt einen 120×120 nm^2 großen Bereich der Oberfläche mit mehreren Terrassen, welche über ihre gesamte Fläche adsorbierte Moleküle aufweisen. Die Verteilung weist dabei eine starke Ähnlichkeit mit den H_2Nc -Strukturen auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ auf. Deutlich zu erkennen ist die Organisation einer gestreiften Phase des SAMs, die in drei möglichen Orientierungen auf der Oberfläche vorliegt. Dabei bilden parallel zueinander verlaufende molekulare Reihen großflächige Domänen der einzelnen Orientierungen. Wie bereits bei der Untersuchung auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ kann auch auf $\text{Au}(111)$ eine dichtgepackte Phase des H_2Nc -SAMs identifiziert werden. Die Aufnahme zeigt die Organisation von mehreren kleinen Inseln, welche blau

markiert sind. Bereiche mit der gestreiften Struktur dominieren jedoch bei der Bedeckung von 0,3 Monolagen.

Um diese Struktur näher beschreiben zu können zeigt Abbildung 6.9 (b) einen $50 \times 50 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der Oberfläche. In diesem sind Domänen der gestreiften Phase in den drei möglichen Orientierungen erfasst. Ein Vergleich des Verlaufs der einzelnen molekularen Reihen zeigt einen Winkel von 60° zueinander. Dies ist im Einklang mit der Symmetrie der hexagonalen Struktur der Au(111)-Oberfläche und mit den möglichen Orientierungen der Rekonstruktion. Letztere ist in der Aufnahme jedoch nicht zu erkennen, wodurch die Bestimmung der Orientierung der Domänen zur Oberflächenstruktur nicht möglich ist. Wie bereits die Ergebnisse der Untersuchung auf Au(100)_{hex} zeigen, ist der Verlauf der Reihen nicht gradlinig. Dieser unterliegt in einem geringen Winkelintervall Schwankungen, so dass auch auf Au(111) von einem Versatz der Moleküle innerhalb der einreihigen Anordnung ausgegangen werden muss. Eine direkte Abbildung der H₂Nc-Struktur ist aufgrund der Messung bei Raumtemperatur und der damit verbundenen hohen Beweglichkeit der Moleküle nicht möglich. Der Abstand einzelner molekularer Reihen zueinander schwankt

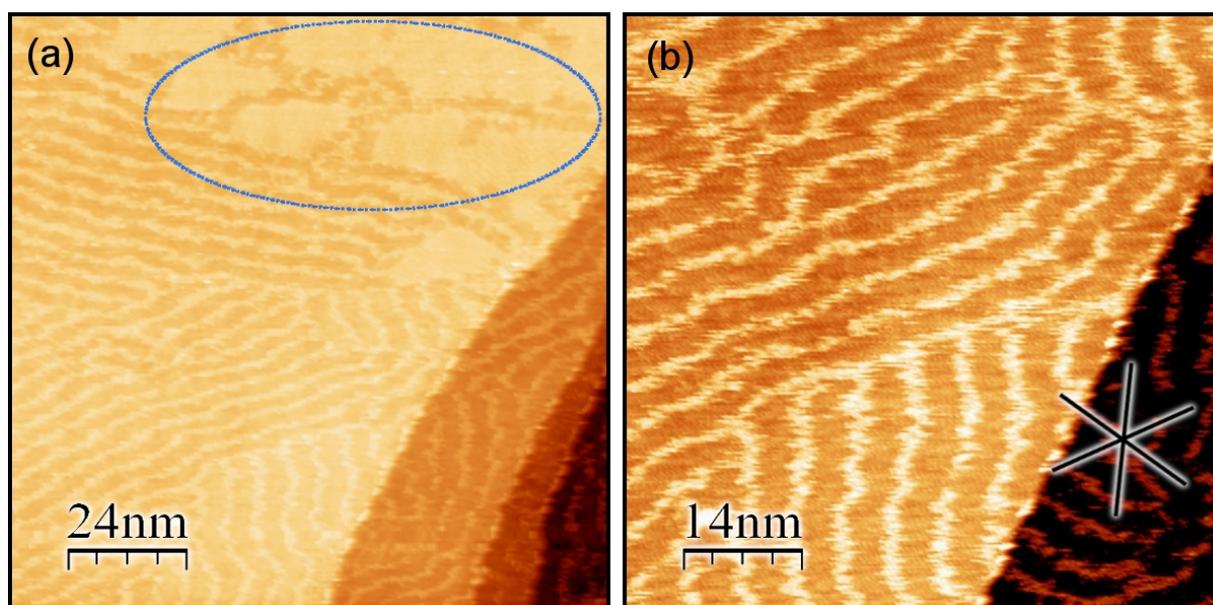


Abbildung 6.9: STM-Aufnahmen der gestreiften Phase des H₂Nc-SAMs auf Au(111) mit einer Bedeckung von 0,3 Monolagen in verschiedenen Auflösungen. Ein $120 \times 120 \text{ nm}^2$ Bereich (a) zeigt die Organisation einer gestreiften Phase und von dichtgepackten Inseln. Eine vergrößerte $70 \times 70 \text{ nm}^2$ große Darstellung (b) kann eine um 60° gedrehte Anordnung der einzelnen Molekülreihen in den verschiedenen orientierten Domänen der gestreiften Struktur aufzeigen. Diese sind im Einklang mit der Symmetrie der hexagonalen Au(111)-Oberfläche.

zwischen 4,5 und 6,0 nm. Um die dichtgepackte Phase des SAMs zu untersuchen wurde die Bedeckung der Oberfläche auf 0,6 Monolagen erhöht. Dies hat zur Folge, dass sich die Anteile der gestreiften und der dichtgepackten Struktur verschieben und die Beweglichkeit der Moleküle eingeschränkt wird.

Abbildung 6.10 stellt STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche in verschiedenen Auflösungen gegenüber. Ein $150 \times 150 \text{ nm}^2$ großer Bereich mit mehreren Terrassen ist in Abbildung 6.10 (a) gezeigt. Dieser weist erwartungsgemäß sowohl die Organisation von großflächigen H_2Nc -Inseln (A) als auch der gestreiften Phase des SAMs (B) auf. Letztere ist dabei jedoch weniger stark ausgeprägt, wodurch lediglich kurze Reihen aus wenigen

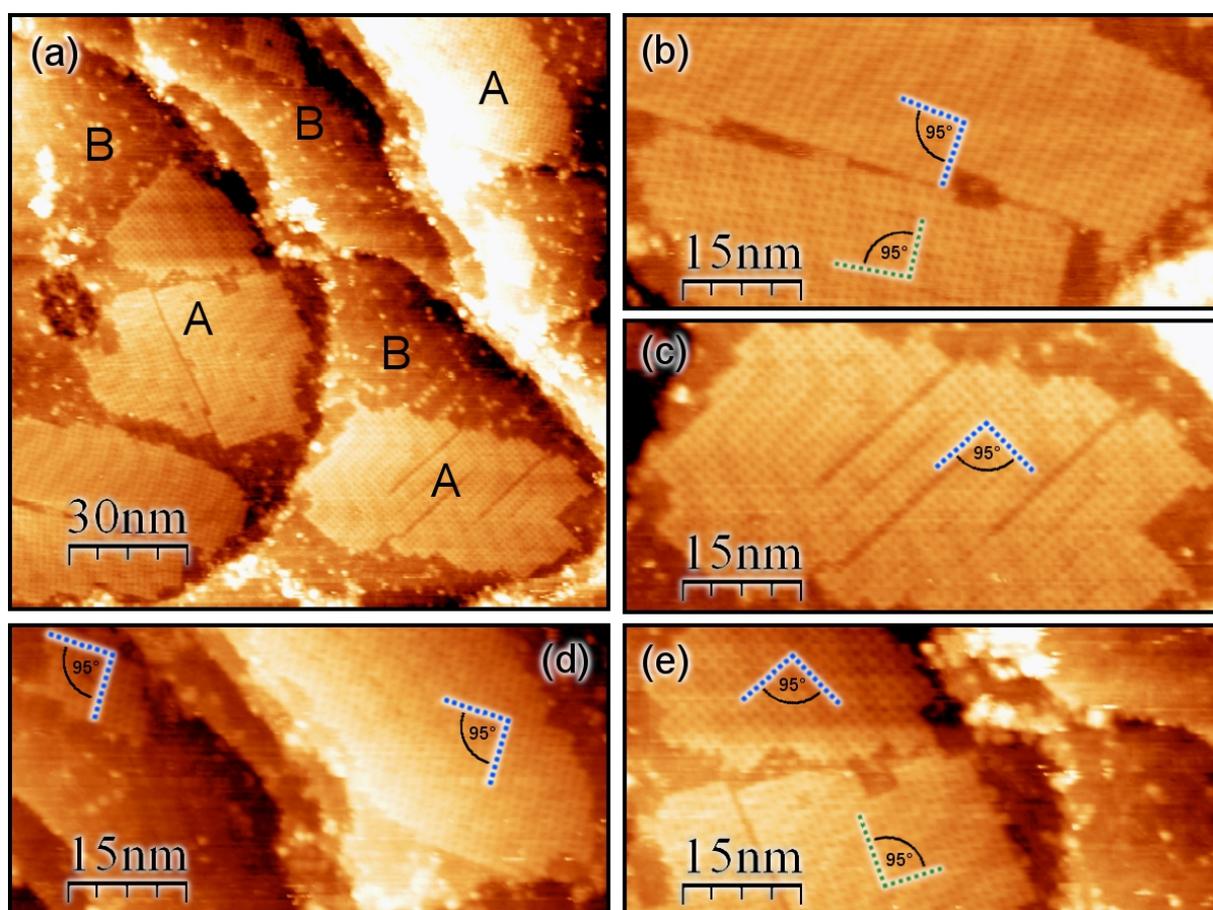


Abbildung 6.10: STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche bei einer H_2Nc -Bedeckung von 0,6 Monolagen. Die $150 \times 150 \text{ nm}^2$ große Übersichtsaufnahme (a) zeigt die Organisation von dichtgepackten Inseln (A) und einer gestreiften Phase (B) des SAMs. Anhand der vergrößerten $75 \times 33 \text{ nm}^2$ Darstellung der Inseln (b) - (e) können verschiedene Orientierungen auf der Oberfläche identifiziert werden. Dabei können diese paarweise anhand der Rotations-symmetrie der Oberfläche zugeordnet werden. Die blau markierten Inseln lassen sich über eine Spiegelung in die grün markierten überführen.

Molekülen oder einzelne Cluster erfasst werden können. Durch die H₂Nc-Adsorption auf der Oberfläche wird die Rekonstruktion von Au(111) nicht gebrochen. Diese kann eindeutig an dem Verlauf der Solitonenwände innerhalb der dichtgepackten Inseln identifiziert werden. Die Stufenkanten der Terrassen, als Fehlstellen der idealen Kristallstruktur und damit bevorzugtem Adsorptionsplatz, weisen eine erhöhte Konzentration von H₂Nc-Molekülen auf. Dieser Effekt zeigt zusammen mit der Organisation dichtgepackter Strukturen bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage eine hohe Mobilität der Moleküle an der Oberfläche. Demnach wird die Formation der dichtgepackten Struktur von der Molekül-Molekül Wechselwirkung dominiert. Die Molekül-Substrat Wechselwirkung ist von untergeordneter Bedeutung. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der strukturellen Untersuchung des SAMs auf Au(100)_{hex}.

Die STM-Aufnahmen 6.10 (b)-(e) zeigen die dichtgepackten H₂Nc-Inseln der 150 × 150 nm² großen Übersichtsaufnahme (a) in höherer Auflösung. Anhand der vier 75 × 33 nm² großen Bereiche werden alle dichtgepackten Strukturen erfasst und können hinsichtlich ihrer Orientierung auf der Oberfläche untersucht werden. Dazu ist der jeweilige Verlauf des molekularen Aufbaus jeder Insel farblich, entweder blau oder grün, hervorgehoben. Insgesamt können vier verschiedene Orientierungen auf der Oberfläche erfasst werden, wobei diese einheitlich einen Winkel von 95° zwischen den eingezeichneten Achsen aufweisen.

Jeweils zwei der identifizierten Orientierungen lassen sich anhand der Rotationssymmetrie der Oberfläche zusammenfassen. Diese Inseln können über eine Drehung um 60° zur Deckung gebracht werden und sind entsprechend der blauen oder grünen Markierung getrennt. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie von Au(111) existiert jeweils noch eine dritte Orientierung der Inseln, welche jedoch nicht in der Aufnahme abgebildet sind. Die Größe der einzelnen Inseln verhindert eine simultane Erfassung aller sechs möglichen Ausrichtungen. Anhand von zahlreichen Aufnahmen kann die Verteilung der verschiedenen Inselorientierungen auf der Oberfläche untersucht werden. Dabei zeigt sich keine bevorzugte Ausrichtung der Struktur. Vielmehr können hinsichtlich der Inselgröße und Orientierung alle sechs Strukturen als gleichwertig angesehen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung von den dichtgepackten H₂Nc-Strukturen auf Au(100)_{hex} legen nahe, die Inseln hinsichtlich ihrer Spiegelsymmetrie zueinander zu betrachten. Durch geeignete Wahl der Spiegelebene lassen sich die grün markierten Inselorientierungen in die blau markierten überführen. Dies zeigt abermals die große Ähnlichkeit der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs auf Au(100)_{hex} und Au(111) und stützt die Annahme einer dominanten Molekül-Molekül Wechselwirkung.

Um den molekularen Aufbau der dichtgepackten Phase beschreiben zu können ist es notwendig die entsprechenden Bereiche der Oberfläche in höherer Auflösung zu betrachten.

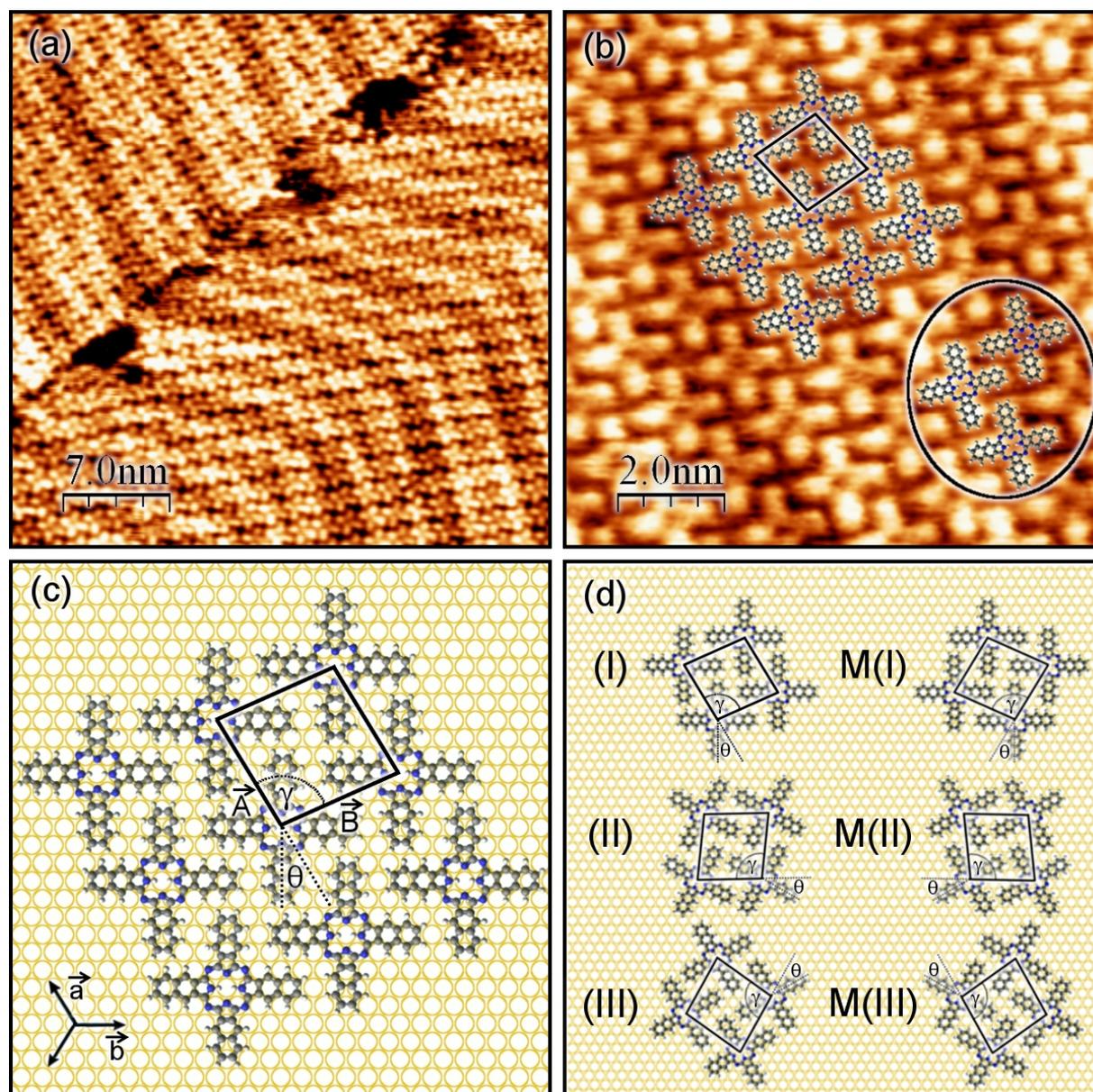


Abbildung 6.11: STM-Aufnahmen der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs, sowie darauf basierende Strukturmodelle. Der $35 \times 35 \text{ nm}^2$ große Bereich (a) zeigt zwei verschiedene Inseln der Struktur, in denen die Moleküle jeweils unterschiedlich auf der Oberfläche orientiert sind. Anhand der $10 \times 10 \text{ nm}^2$ großen Darstellung (b) kann der Aufbau aufgeklärt werden und eine parallele Ausrichtung der H₂Nc-Moleküle an der Rekonstruktion identifiziert werden. Die Strukturmodelle (c) und (d) zeigen die Ausrichtung der rhombischen Einheitszelle der Struktur bezüglich der Au(111)-Oberfläche und eine Übersicht über alle sechs möglichen Inselorientierungen.

Zu diesem Zweck werden in Abbildung 6.11 sowohl STM-Aufnahmen der Inseln in verschiedenen Größen als auch darauf basierende Strukturmodelle gezeigt. Der $35 \times 35 \text{ nm}^2$ große Bereich der Oberfläche (a) weist zwei verschiedene Orientierungen der Struktur auf, wobei diese dicht aneinander liegen. Die Grenze der Inseln verläuft dabei entlang der Ellenbogen der Au(111)-Rekonstruktion, welche eindeutig anhand der paarweise verlaufenden Solitonenwände in den Aufnahmen erfasst wird. Einzelne Moleküle können anhand ihrer kreuzartigen Abbildung mit einer zentralen Vertiefung erfasst werden und adsorbieren in paralleler Ausrichtung mit ihrer Ebene zur Oberfläche.

Für beide Inselorientierungen kann eine unterschiedliche Ausrichtung des H_2Nc erfasst werden. Ein Vergleich des Achsenverlaufs der Moleküle der beiden Inseln zeigt eine um 60° gedrehte Positionierung auf der Oberfläche. Dies entspricht der hexagonalen Symmetrie der Substratoberfläche und beide Inselorientierungen können als ein zuvor farblich markiertes Paar identifiziert werden. Hinsichtlich des molekularen Aufbaus unterscheiden sie sich folglich nicht. Daher ist es ausreichend lediglich eine der beiden Strukturen näher zu betrachten.

Eine $10 \times 10 \text{ nm}^2$ große STM-Aufnahme ist in Abbildung 6.11 (b) gezeigt. Die Rekonstruktion der Oberfläche ist dabei erneut durch die hellere Darstellung der Solitonenwände innerhalb der Struktur erkennbar. Zur eindeutigen Darstellung sind einzelne Moleküle anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben. Dabei zeigt sich eine parallele Ausrichtung der H_2Nc -Achse zu dem Verlauf der Au(111)-Rekonstruktion. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchung des SAMs auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche, wonach die Moleküle ebenfalls parallel zur Rekonstruktion orientiert sind. Während dabei allerdings eine eindeutige Trennung zwischen der Positionierung des H_2Nc auf den Rekonstruktionslinien oder in den Mulden erfasst werden konnte, ist eine entsprechende Angabe auf Au(111) nicht möglich. Allerdings kann der Aufbau der dichtgepackten Struktur, in Anlehnung an die Untersuchung des SAMs auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ entlang des Verlaufs der Rekonstruktion beschrieben werden. Dabei zeigt sich eine wiederkehrende Anordnung von drei Molekülen, wobei die letzten beiden einen seitlichen Versatz in entgegengesetzter Richtung aufweisen. Eine entsprechende Anordnung von H_2Nc ist gesondert in der Aufnahme hervorgehoben und schwarz umkreist.

Die sich daraus ergebende Struktur kann mittels einer rhombischen Einheitszelle, schwarz eingezeichnet, bestimmt werden. An dieser Stelle ist es ausreichend lediglich den Aufbau einer Insel in einer einzigen Orientierung zu beschreiben. Die übrigen ergeben sich direkt aus dem symmetrieäquivalenten Verlauf der Au(111)-Rekonstruktion in drei Vorzugsrichtungen und der damit einfach gedrehten Orientierung der Inseln, sowie der Spiegelung dieser Strukturen. Insgesamt lassen sich alle sechs möglichen dichtgepackten Strukturen

anhand der in Abbildung 6.11 (b) gezeigten beschreiben. Ein Vergleich der dichtgepackten Phase des SAMs auf Au(111) und Au(100)_{hex} zeigt eine starke Ähnlichkeit des molekularen Aufbaus der Inseln. So sind die Moleküle auf beiden Substraten an der Rekonstruktion ausgerichtet und die Einheitszelle ist von ähnlicher Gestalt und Größe.

Die gewonnenen Ergebnisse werden anhand eines Strukturmodells in 6.11 (c) zusammengefasst. In diesem wird die oberste Atomlage von Au(111) anhand eines hexagonalen Gitters, besetzt mit Goldatomen, dargestellt. Die H₂Nc-Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus als 3 × 3 Block auf der Oberfläche entsprechend den STM-Aufnahmen positioniert. Der genaue Adsorptionsplatz ist aufgrund fehlender atomarer Auflösung der Aufnahmen jedoch nicht eindeutig bestimmbar, so dass eine alternative Anordnung der Moleküle in einem gleichen Abstand zueinander äquivalent zu der dargestellten wäre. Die eingezeichneten Vektoren \vec{a} und \vec{b} , bzw. \vec{A} und \vec{B} bezeichnen jeweils die Gittervektoren der Substratoberfläche und der dichtgepackten H₂Nc-Struktur. Letztere definieren die Einheitszelle der Struktur, welche eine rhombische Form und eine Größe von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 1,7$ nm aufweist. Der Winkel zwischen den Gittervektoren beträgt dabei $\gamma = 95^\circ$. Die Orientierung der Einheitszelle bezüglich der Au(111)-Oberfläche ist parallel für die Vektoren \vec{A} und \vec{a} , während \vec{B} und \vec{b} einen Winkel von 25° zueinander aufweisen. Die Azimutorientierung der Moleküle kann durch einen Winkel $\theta = 25^\circ$ beschrieben werden, und die molekulare Dichte an der Oberfläche beträgt 0,33 Moleküle pro nm².

In einem weiteren Modell in Abbildung 6.11 (d) werden die verschiedenen Orientierungen der dichtgepackten Inseln des SAMs anhand ihres molekularen Aufbaus verglichen. Dabei beschreibt ein hexagonales Gitter mit Goldatomen erneut die Au(111)-Oberfläche und die Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus als 2 × 2 Block darauf angeordnet. Der Aufbau der Inseln ist aus dem Strukturmodell in Abbildung 6.11 (c) unter Ausnutzung der Rotations- sowie Spiegelsymmetrie abgeleitet. Während in der linken Spalte jeweils die rotationssymmetrischen Strukturen (I), (II) und (III) mit einem Winkel von 60° zueinander dargestellt sind, zeigt die rechte Spalte die dementsprechenden Spiegelstrukturen. Diese sind zusätzlich mit einem M markiert. Zur vollständigen Beschreibung sind für jede Orientierung der Struktur sowohl die Gittervektoren der Einheitszelle inklusive des Winkels γ zwischen ihnen als auch die Azimutorientierung θ der einzelnen Moleküle auf der Oberfläche eingezeichnet. Aufgrund des rotations- und spiegelsymmetrischen Aufbaus unterscheiden sich die Werte jedoch nicht. Diese wurden bereits im ausführlich beschriebenen Strukturmodell in Abbildung 6.11 (c) angegeben.

6.4 Naphthalocyanin auf Dimethyldisulfid/Au(111)

Nachdem die Untersuchung der dichtgepackten Phase des H₂Nc-SAMs auf Au(100)_{hex} und Au(111) keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich der Inselstruktur gezeigt hat wird im Folgenden der Einfluss eines Alkanthiol SAM als Zwischenschicht auf die Organisation der Moleküle beschrieben. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurden die Moleküle in einer Bedeckung von 0,6 Monolagen auf eine thiolierte Au(111)-Oberfläche aufgebracht. Aufgrund der dominanten Wechselwirkung der Moleküle untereinander auf den inerten Au-Oberflächen ist durch das Einbringen einer zusätzlichen Zwischenlage ein deutlich abweichender Aufbau des H₂Nc-SAMs zu erwarten. Bevor die Ergebnisse der Untersuchung jedoch vorgestellt werden ist es zunächst notwendig, den Alkanthiol SAM genauer zu beschreiben.

Dazu ist in Abbildung 6.12 der schematische Aufbau der Moleküle, ein Modell der Adsorption und eine STM-Aufnahme des thiolierten Au(111)-Substrats gezeigt. Die Klasse der Alkanthiole besteht aus linear aufgebauten Kettenmolekülen, die neben einer S-H Kopfgruppe eine lineare (C_nH₂)_{n-1} Alkylgruppe aufweisen. Zusätzlich kann, je nach Anwendung, eine weitere Gruppe an dem Kettenende gebunden sein. Letztere wird als Kopfgruppe bezeichnet und ermöglicht es das Molekül zu funktionalisieren. Ein entsprechendes Modell des Moleküls zeigt Abbildung 6.12 (a) (I). Aufgrund der einfachen Präparation sowohl an Luft als auch im Vakuum sind Alkanthiole ein beliebtes Modellsystem für die Untersuchung von SAMs auf den verschiedensten Substraten. Dabei werden die Moleküle entweder über eine Lösung der Konzentration weniger mM oder direkt aus der Gasphase auf der sauberen Oberfläche abgeschieden. Ein solcher Vorgang ist schematisch in der Abbildung 6.12 (a) (II) gezeigt. Die Kopfgruppe geht eine chemische Bindung zu dem Substrat ein und die Alkylgruppe ordnet sich über die gegenseitige Van-der-Waals-Wechselwirkung in einer geordneten Struktur an. Typische Präparationszeiten liegen dabei im Bereich 10-24 Stunden.

Aufgrund zahlreicher vorhergegangener Arbeiten zur Präparation, Strukturierung und Charakterisierung von Dimethyldisulfid (DMDS) SAMs auf verschieden orientierten Au-Oberflächen werden diese Moleküle als Zwischenlage genutzt. Der wesentliche Unterschied zu Alkanthiolen liegt im strukturellen Aufbau der Dithiole, zu denen DMDS zählt. Der schematische Aufbau ist in der Abbildung 6.12 (a) (III) gezeigt. Während bei Alkanthiolen eine lineare Kette aus Kopf, Mittel, und Schwanzgruppe vorliegt, besteht ein Dithiol aus zwei dieser Abfolgen. Diese sind über die Kopfgruppe chemisch gebunden. Die Bindung wird jedoch im Zuge der Adsorption auf der Oberfläche gelöst, wodurch im Falle von DMDS aus einem Einzelmolekül zwei Methanthiolat CH₃S Moleküle entstehen. Diese binden, wie bereits beschrieben, mit ihrer Kopfgruppe auf dem Substrat und organisieren

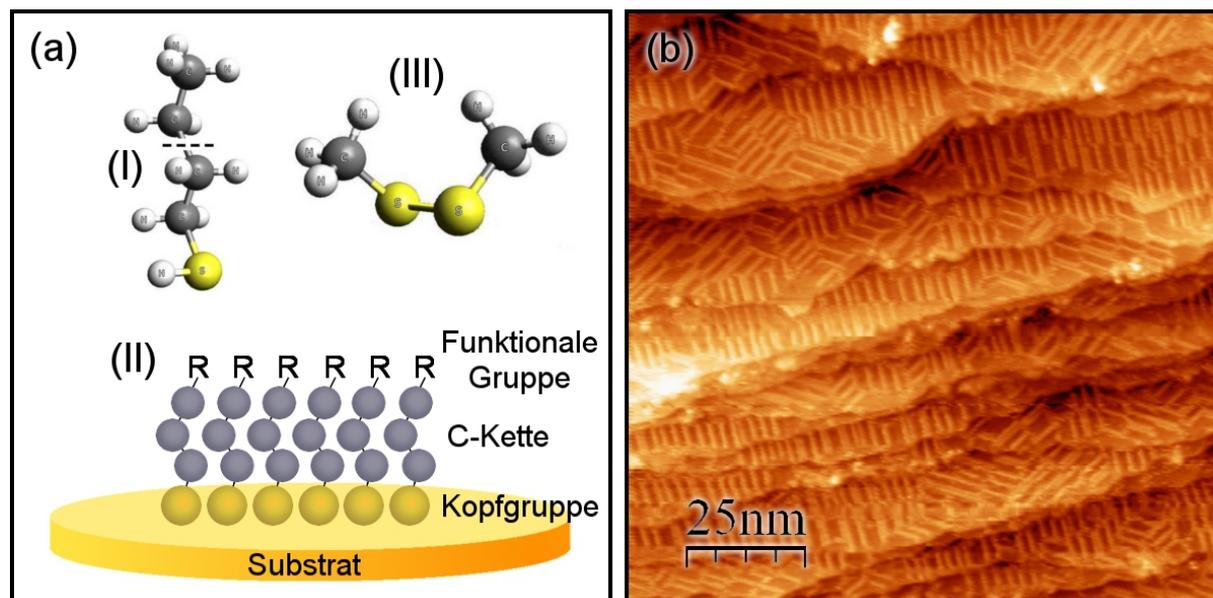


Abbildung 6.12: Schematischer Aufbau der Alkanthiole, Dithiole sowie deren Adsorption an der Oberfläche (a) und eine STM-Aufnahme des CH₃S-SAMs auf Au(111) (b). Die Alkanthiole bestehen aus einer H-S Kopfgruppe, an die eine Alkylgruppe beliebiger Länge gebunden ist. Der Aufbau der Dithiole zeigt den Zusammenschluss zwei einzelner Alkanthiole über den Schwefelkopf. Diese S-S Bindung wird jedoch im Zuge der Adsorption an der Oberfläche gelöst und die Moleküle organisieren über die Wechselwirkung der Alkylgruppen in hochgeordnete Strukturen. Diese sind in der STM-Aufnahme anhand einer gestreiften CH₃S Phase erfasst.

sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden in hochgeordneten Strukturen.

Abbildung 6.12 (b) zeigt eine $125 \times 125 \text{ nm}^2$ STM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit einem CH₃S SAM. Dabei wurden für die Dauer von 12 Stunden die Moleküle aus der Gasphase präpariert und anschließend die Probe für 15 Minuten bei 80°C geheizt. Dies ist notwendig um Defekte der Oberfläche auszuheilen und nur schwach gebundene Moleküle zu entfernen. Bei den Defekten handelt es sich um sogenannte *vacancy islands*, welche im Zuge der Molekül Adsorption an Goldoberflächen auftreten, und als 0,3 nm Löcher innerhalb der Struktur erfasst werden können [87–89]. Der Effekt tritt verstärkt bei der Präparation aus Lösung auf, jedoch auch in geringem Maße bei der Präparation aus der Gasphase. Auf eine Darstellung der unerwünschten *vacancy islands* ist an dieser Stelle verzichtet worden, da ein möglichst idealer CH₃S SAM als Zwischenlage genutzt werden soll.

Die STM-Aufnahme stellt mehrere Terrassen der Oberfläche dar, auf denen sich eine gestreifte Phase ausgebildet hat. Zu erkennen ist diese anhand hell abgebildeter Streifen,

welche gemäß der hexagonalen Au(111)-Symmetrie in drei möglichen Orientierungen auf der Oberfläche vorliegen. Jeweils mehrere benachbarte und identisch ausgerichtete CH₃S Streifen bilden eine Domäne aus. Die Größe reicht dabei von wenigen nm² bis hin zu mehreren 100 nm². Innerhalb einer Domäne ist der Streifenabstand nicht äquidistant, sondern es treten mehrere Varianten auf. So zeigt die Aufnahme Bereiche mit unmittelbar aneinander angrenzenden Anordnungen, variierenden Abständen oder auch fehlenden Streifen innerhalb der Struktur. Dies kann direkt auf die Präparationsparameter zurückgeführt werden. Eine längere Präparationsdauer von 24 Stunden oder ein längerer Heizschritt korrigieren diesen Effekt. Des Weiteren kann das Fehlen der Au(111) typischen Rekonstruktion erfasst werden. Der Verlauf der Solitonenwände ist innerhalb des SAMs nicht zu erkennen. Die Rekonstruktion wird demnach durch die CH₃S Adsorption gelöst.

Eine so präparierte CH₃S/Au(111)-Oberfläche wird als Substrat genutzt und ein H₂Nc-SAM mit einer Bedeckung von $\approx 0,6$ Monolagen darauf erzeugt. In Abbildung 6.13 sind zwei STM-Aufnahmen der entstandenen Struktur in verschiedenen Größen gezeigt. Einzelne Moleküle können dabei anhand der helleren Darstellung erkannt werden und ihre Verteilung, sowie Orientierung auf dem CH₃S/Au(111)-Substrat aufgeklärt werden. Der 100×100 nm² große Ausschnitt in Abbildung 6.13 (a) zeigt vier Terrassen der Oberfläche, welche Bereiche verschiedener Strukturierung aufweisen. Bereits diese Übersichtsaufnahme weist, im direkten Vergleich zu den Ergebnissen auf sauberen Au-Oberflächen, deutliche Unterschiede hinsichtlich der Organisation der unterschiedlichen Phasen des H₂Nc-SAMs auf. So sind weder Bereiche einer gestreiften Phase noch dichtgepackte Inseln erkennbar. Die Terrassen weisen stattdessen eine raue Oberfläche auf, welche anhand einer verrauschten Darstellung ersichtlich ist. Vereinzelt lassen sich Fehlstellen innerhalb dieser Lage identifizieren, in denen die gestreifte Struktur des CH₃S-SAMs auf Au(111) vorliegt. Ausgewählte Bereiche sind entsprechend schwarz in der Aufnahme hervorgehoben.

Die H₂Nc-Moleküle zeigen somit ein deutlich abweichendes Adsorptionsverhalten auf dem thiolierten Au(111)-Substrat. Ihre Mobilität ist deutlich erniedrigt, wodurch die Bildung einer hochgeordneten Struktur unterdrückt wird. Während auf Au(100)_{hex} und Au(111) nach der Deposition freie Substratstellen und verschiedene Phasen des SAMs zu erkennen waren, zeigt die Untersuchung hierauf keine Ordnung innerhalb der H₂Nc-Lage. Dies legt nahe, dass der Einfluss der bisher dominanten Molekül-Molekül Wechselwirkung anhand einer gesteigerten Molekül-Substrat Wechselwirkung verringert wurde.

Um eine genauere Aussage über den Ordnungsgrad der Moleküle auf den rau erscheinenden Terrassen der Oberfläche zu ermöglichen, ist es notwendig eine höher aufgelöste Aufnahme zu betrachten. Eine solche ist in Abbildung 6.13 (b) anhand eines 60×60 nm² großen Bereich einer einzelnen Terrasse gezeigt. In diesem lassen sich sowohl einzelne H₂Nc-Moleküle

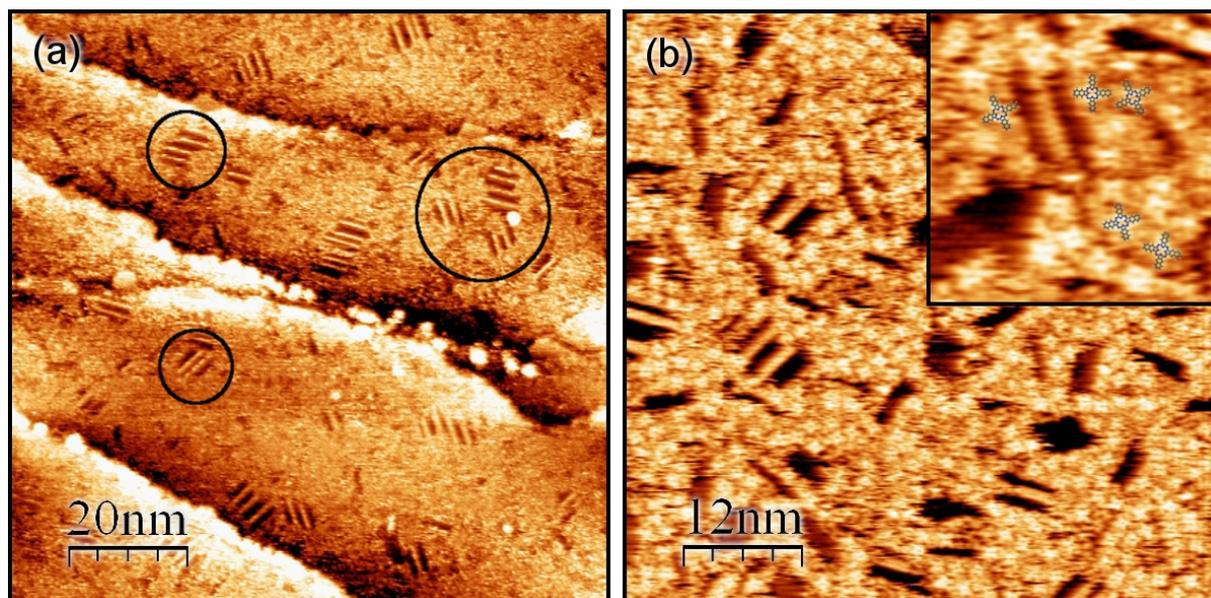


Abbildung 6.13: STM-Aufnahmen des H_2Nc -SAMs auf einer thiolierten $\text{Au}(111)$ -Oberfläche in verschiedenen Auflösungen. Der $100 \times 100 \text{ nm}^2$ Bereich (a) zeigt eine raue Gestalt der einzelnen Terrassen und in freien Stellen den zugrundeliegenden CH_3S SAM. Eine geordnete Struktur des H_2Nc -SAMs ist nicht erkennbar. Die vergrößerte $60 \times 60 \text{ nm}^2$ Darstellung (b) erfasst einzelne Moleküle, welche eine beliebige Orientierung auf der Oberfläche einnehmen. Eine langreichweitige Ordnung der Verteilung bildet sich nicht aus, wodurch der H_2Nc -SAM keine hochgeordnete Phase aufweist.

anhand ihres kreuzförmigen Aufbaus als auch Bereiche des CH_3S -SAMs identifizieren. Die einzelnen Streifen folgen dabei der hexagonalen Symmetrie der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Wie bereits auf rekonstruierten Au-Substraten ist eine Adsorption von H_2Nc mit der Ebene parallel zur Oberfläche erkennbar. Zur deutlicheren Darstellung sind ausgewählte Moleküle anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben. Diese zeigen eine willkürliche Orientierung der Achse bezüglich der Oberfläche. Im Gegensatz zu den Ergebnissen auf rekonstruierten Au-Oberflächen kann keine bevorzugte Ausrichtung erkannt werden. Als Konsequenz bildet sich keine langreichweitige Ordnung innerhalb der Lage aus und die Moleküle liegen in einer nicht dichtgepackten Verteilung auf der Oberfläche. Der CH_3S SAM übt somit einen deutlichen Einfluss auf die Organisation einer geordneten Phase des H_2Nc -SAMs aus.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

In den vorherigen Kapiteln wurde die strukturelle Entwicklung von H₂Nc-SAMs auf rekonstruierten Goldoberflächen unterschiedlicher Kristallorientierung in Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche im Bereich kleiner als eine Monolage aufgeklärt. Dabei zeigte sich sowohl auf Au(100)_{hex} als auch auf Au(111) ein nahezu identisches Verhalten der Moleküle. Auf beiden Oberflächen konnte eine gestreifte Phase bei einer Bedeckung $\approx 0,3$ Monolagen identifiziert werden. Während sich die einzelnen molekularen Reihen auf Au(100)_{hex} in senkrechter Ausrichtung zur Rekonstruktion anordnen, konnten auf Au(111) drei Orientierungen entsprechend der hexagonalen Oberflächensymmetrie mit einem Winkel von 60° zueinander erfasst werden. Mit steigender molekularer Bedeckung der Oberflächen auf $\approx 0,6$ Monolagen bilden sich auf beiden Substraten überwiegend dicht gepackte H₂Nc-Strukturen aus. Dabei können sowohl auf Au(100)_{hex} als auch auf Au(111) verschiedene Orientierungen von Inseln identifiziert werden. Der molekulare Aufbau dieser Strukturen zeigt keinen Unterschied hinsichtlich des verwendeten Substrats. So liegen einzelne Moleküle mit ihrer Achse parallel zu den Rekonstruktionlinien ausgerichtet auf den Oberflächen. Sie bilden die dichtgepackte Phase des H₂Nc-SAMs mit rhombischer Einheitszelle der Größe $1,7 \times 1,7 \text{ nm}^2$ und einem Winkel von 95° zwischen den Gittervektoren. Der Einfluss des verwendeten Substrats beschränkt die Größe und die Anzahl an möglichen Orientierungen der Inseln. Während auf Au(100)_{hex} vorwiegend kleine Flächen der dichtgepackten Struktur in zwei bevorzugten Orientierungen gebildet werden, können auf Au(111) großflächige Strukturen in sechs möglichen Orientierungen erfasst werden.

Aus einem direkten Vergleich dieser Ergebnisse können grundlegende Informationen bezüglich der Organisation der Phasen des SAMs gewonnen werden. Im Allgemeinen wird die Struktur aus einem Zusammenspiel von Molekül-Molekül und Molekül-Substrat Wechselwirkung bestimmt. Je nach Wahl der Molekül/Substrat-Kombination können beide Kräfte einen unterschiedlich starken Einfluss auf den Entwicklungsprozess des SAMs ausüben. Dabei spielen zahlreiche Faktoren, wie das Vorhandensein von funktionalen Gruppen des Moleküls oder die Reaktionsfähigkeit der Substratoberfläche eine entscheidende Rolle. Für die Kombination von H₂Nc auf Au-Oberflächen zeigt sich anhand der strukturellen Formation des SAMs auch bei niedriger Bedeckung ein dominanter Anteil der Molekül-Molekül Wechselwirkung. Sowohl auf Au(100)_{hex} als auch auf Au(111) weisen die Moleküle eine attraktive Wechselwirkung untereinander auf, wodurch sich zunächst eine gestreifte Phase des SAMs ausbildet. Leichte Erhöhung der Oberflächenbedeckung führt zu der Organisation von dichtgepackten Strukturen. Diese weisen auf beiden Oberflächen einen identischen molekularen Aufbau auf, so dass der Einfluss der Substratstruktur als gering

eingestuft werden kann. Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat ist folglich von untergeordneter Bedeutung für die Formation der Struktur. Lediglich die Anzahl der möglichen Orientierungen der Inseln variiert auf beiden Oberflächen. Zusammenfassend ist dieses Ergebnis nicht unerwartet, da H_2Nc keine funktionellen Gruppen aufweist und das Gold chemisch inerte Eigenschaften besitzt.

Aufgrund des ähnlichen Aufbaus von H_2Nc und H_2Pc ist ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften der jeweiligen SAMs miteinander von Interesse. Die Moleküle unterscheiden sich lediglich bezüglich der Länge der Seitengruppen. Während H_2Pc aus vier Benzopyrrol-Gruppen in einer Ringstruktur aufgebaut ist, weist H_2Nc zusätzlich vier symmetrisch verteilte Benzolgruppen auf. Hinsichtlich der Organisation von hochgeordneten Phasen der SAMs kann jedoch ein deutlich unterschiedliches Verhalten der Moleküle auf den Oberflächen identifiziert werden. So zeigen Untersuchungen von H_2Pc auf Au(111) eine Adsorption isolierter Moleküle auf den fcc- und den hcp-Bereichen des Substrats bei niedrigen Bedeckungen [90,91]. Diese liegen mit ihrer Ebene parallel zur Oberfläche und sind mit ihren Achsen entsprechend der hexagonalen Symmetrie des Substrats orientiert. Hinweise auf eine attraktive Molekül-Molekül Wechselwirkung, wie bei H_2Nc -SAMs beobachtet, können nicht erfasst werden. Die Molekülorientierung ist statistisch verteilt und eine Organisation dichtgepackter Strukturen bleibt aus. Erst mit steigender Bedeckung der Oberfläche bilden sich kleine Inseln, bestehend aus wenigen H_2Pc -Molekülen, welche jedoch nicht übergreifend auf den fcc oder den hcp Regionen getrennt lokalisiert sind. Erst bei Bedeckungen nahe einer Monolage wachsen die Inseln über die Solitonenwände hinaus und der H_2Pc -SAM weist eine langreichweitige Ordnung auf. Eine vergleichbare Untersuchung auf $Au(100)_{hex}$ und $Cu(100)$ bestätigt dieses Adsorptionsverhalten der Moleküle [92–94]. Während bei geringen Bedeckungen eine Organisation von dichtgepackten Strukturen vollständig ausbleibt und die Moleküle entsprechend der Oberflächensymmetrie mit ihren Achsen orientiert in einer nicht geordneten Struktur vorliegen, wird eine hochgeordnete Struktur erst im Bereich einer Monolage ausgebildet.

Diese Ergebnisse zeigen ein vollkommen anderes Adsorptionsverhalten von H_2Pc im Vergleich zu H_2Nc obwohl die Moleküle einen ähnlichen Aufbau aufweisen. Während ein dominanter Anteil an Molekül-Molekül Wechselwirkung die strukturelle Entwicklung des H_2Nc -SAMs prägt, kann ein dominanter Anteil an Molekül-Substrat Wechselwirkung für die Entwicklung des H_2Pc -SAMs nachgewiesen werden. Dieses, stark voneinander abweichende, Adsorptions- und Organisationsverhalten der SAMs zeigt den Einfluss des vergrößerten Seitengruppensystems von H_2Nc im Vergleich zu H_2Pc . Obwohl beide Moleküle einen planaren Aufbau basierend auf einem zentralen Porphyrin-Kern mit vier symmetrisch verteilten Seitengruppen aufweisen, dominieren unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse

die Organisation der SAMs. Durch den vergrößerten Aufbau der Seitengruppen des H_2Nc übt die Van-der-Waals Wechselwirkung der Moleküle untereinander einen stärkeren Einfluss auf die Organisation der SAMs aus, während die Wechselwirkung mit dem Substrat lediglich von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Untersuchung der Struktur des H_2Nc -SAMs auf der thiolierten $\text{Au}(111)$ -Oberfläche zeigt ein ähnliches Adsorptionsverhalten der Moleküle im Vergleich zu H_2Pc auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$. Durch die Modifikation der Substratoberfläche ist es demnach möglich die Molekül-Molekül Wechselwirkung durch eine erhöhte Wechselwirkung mit der Substratoberfläche auszugleichen und so den Effekt des größeren Seitengruppensystems des Moleküls zu kompensieren.

7 Kristallviolett-SAMs auf rekonstruierten Au-Oberflächen

In einer weiteren Messreihe werden SAMs des Moleküls Kristallviolett auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ und $\text{Au}(111)$ präpariert und die strukturellen Eigenschaften im Bereich einer Monolage aufgeklärt. Das folgende Kapitel stellt dabei die Ergebnisse dieser Untersuchung auf den verschiedenen Oberflächen vor. Nach einer Betrachtung der Grundlagen, also des Aufbaus und der Eigenschaften der Moleküle, wird mittels STM-Aufnahmen die Adsorption und Organisation auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ aufgezeigt. Durch einen Vergleich der Ergebnisse mit einer Untersuchung des SAMs auf $\text{Au}(111)$ kann der Einfluss der Substratstruktur auf die Organisation der Strukturen näher beschreiben werden. Zusätzlich wird anhand einer weiteren Messung der Einfluss einer Multilagenbedeckung hinsichtlich der Molekülorientierung auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche erfasst. Eine Diskussion der Ergebnisse schließt das Kapitel.

7.1 Grundlagen

Kristallviolett gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen, welche vorrangig in der Drucktechnik oder als Indikatorstoffe im stark basischen Bereich verwendet werden [95]. In geringen Maße kann diese Farbstoffklasse aber auch in der Textil- und Lebensmittelindustrie, sowie in der mikroskopischen Färbetechnik für Bakterien Anwendung finden [96]. Aufgrund der fungistatischen Wirkung der Moleküle war es zudem auch lange in medizinischen Bereichen von großem Interesse [97].

Ungelöst liegt Kristallviolett als metallisch glänzende Nadeln vor, welche in polaren Lösungsmitteln eine charakteristische lila Färbung erzeugen. Der schematische Aufbau des Moleküls ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Insgesamt besteht es aus 58 Atomen, wobei die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff entsprechend der Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3$ verteilt sind. Wie bei allen Triphenylmethanfarbstoffen bilden drei Phenylringe, welche um ein zentrales Kohlenstoffatom gruppiert sind, das Grundgerüst der Struktur.

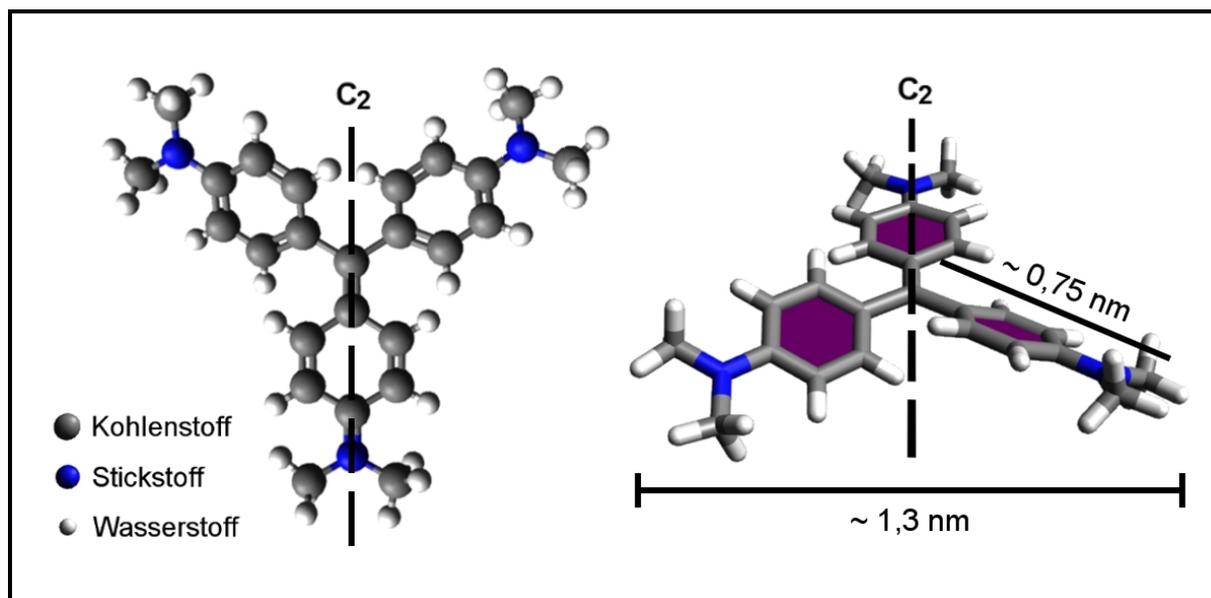


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau von Kristallviolett. Das Molekül besteht aus drei Phenylgruppen, welche an einem zentralen Kohlenstoffatom gebunden sind. Diese weisen zusätzlich eine Dimethylamino-Gruppe als Substituent auf. Zwei der drei Phenylringe sind aus der Ebene des Moleküls gedreht, wodurch hinsichtlich der Symmetrie lediglich eine Rotationsachse C_2 identifiziert werden kann. Der Van-der-Waals-Durchmesser beträgt $\approx 1,3$ nm in der Breite und jede Seitengruppe ist $\approx 0,75$ nm lang.

An jedem dieser Ringe ist eine Dimethylamino-Gruppe als Substituent angeschlossen. Im Gegensatz zu Naphthalocyanin ist Kristallviolett kein planares Molekül sondern die Seitengruppen sind aus der Ebene gedreht. Dabei weisen zwei der drei Phenylringe eine identische Orientierung auf, wodurch das Molekül eine zweizählige Rotationssymmetrie besitzt und folglich der Punktgruppe C_2 angehört. Die Rotationsachse verläuft parallel der nicht gedrehten Seitengruppe, welche eine Doppelbindung zum zentralen Kohlenstoffatom aufweist. Diese ist entsprechend in der Abbildung eingezeichnet. Der Van-der-Waals-Durchmesser beträgt $\approx 1,3$ nm in der Breite und $\approx 0,75$ nm für jede Seitengruppe. Als aromatisches Molekül weist es, wie auch Naphthalocyanin, ein delokalisiertes Elektronensystem auf und besitzt folglich halbleitende elektronische Eigenschaften. Die Dimethylamino-Gruppen beteiligen sich dabei als Auxochrome an den konjugierten System und unterstützen die Delokalisierung, wodurch Kristallviolett auch für elektronische Anwendungen von Interesse ist [98].

Während die Erzeugung und Untersuchung der SAMs nur wenig diskutiert wurde, gehört das Molekül im Bereich der oberflächenverstärkten Raman Streuung mit zu den am häufigsten betrachteten Systemen [99–101]. Dabei wird Licht inelastisch an Gasen, Flüssigkeiten

oder Lösungen gestreut und so Informationen über Anregungszustände gewonnen. Dies geschieht über eine Auswertung des Streulichtes, welches sich aus den Molekülzuständen ergibt. Im einzelnen können dieses Rotations-, Schwingungs-, Phonon- oder Spin-Flip Prozesse sein.

Neben diesen molekülspezifischen Eigenschaften ist insbesondere die Erzeugung hochgeordneter Schichten auf diversen Substraten für potentielle Anwendungen von hohem Interesse. Erste Arbeiten hinsichtlich der Erzeugung hochgeordneter Phasen von Kristallviolett-SAMs auf Gold- und Silberoberflächen wurden im dem Jahr 1996 von Batina et al. und Ogaki et al. durchgeführt [102,103]. Mittels STM-Messungen in Perchlorsäure wurde sowohl der Einfluss der Substratstruktur auf die Organisation des SAMs als auch die Orientierung einzelner Moleküle auf der Oberfläche beschrieben. Während auf kontaminationsfreien Au(111)-Substraten keine hochgeordnete Phase des Kristallviolett-SAMs nachgewiesen werden konnte, zeigte sich nach der zusätzlichen Anlagerung von Iod als geordnete Zwischenschicht die Organisation einer langreichweitigen Struktur. Die Einheitszelle des Adsorbatgitters erschien jedoch deformiert mit Seitenlängen von 0,9 und 1,1 nm, sowie einem Winkel von 75° zwischen den beiden Achsen. Dieser Effekt konnte auf eine nicht ideale Verteilung der Iod Atome auf der Au(111)-Oberfläche zurückgeführt werden. Anhand einer Monte-Carlo Simulation wurden die Ergebnisse aus theoretischer Sicht reproduziert [104]. Grundlage dazu war jedoch ein stark vereinfachtes Modell, welches keine Wechselwirkung der einzelnen Moleküle berücksichtigte und so lediglich die Verteilung auf der Oberfläche simulierte.

Wan et al. untersuchten ebenfalls Kristallviolett auf Au(111), wobei keine Iod-Atome sondern eine geordnete Schwefelschicht als Zwischenlage ersetzt wurde [105]. Mittels STM-Messungen in Perchlorsäure konnte die Struktur des SAMs auf diesem Substrat aufgeklärt werden. Einzelne Moleküle zeigten eine Orientierung in lediglich einer Vorzugsrichtung und der SAM wies eine symmetrische Einheitszelle auf. Die auf Iod beobachtete Deformierung wurde nicht ausgebildet.

Während Kristallviolett-Strukturen auf modifizierten Goldoberflächen in wässriger Umgebung gut charakterisiert wurden sind entsprechende Informationen für erzeugte SAMs unter UHV-Bedingungen bisher kaum erfasst.

7.2 Kristallviolett auf Au(100)

Abbildung 7.2 zeigt zwei STM-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche in verschiedenen Auflösungen unmittelbar nach der Deposition von Kristallviolett. Die Moleküle sind dabei mittels des modifizierten Elektronenstrahlverdampfers bei einer Temperatur von

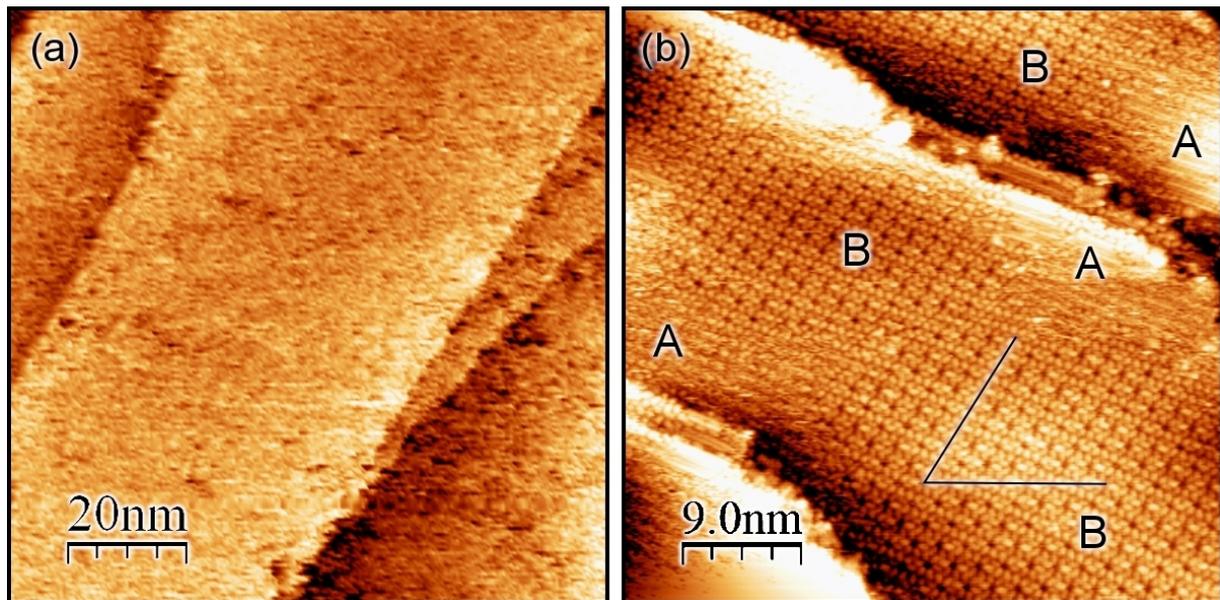


Abbildung 7.2: STM-Aufnahmen der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche mit verschiedenen Bedeckungen von Kristallviolett. Die $100 \times 100 \text{ nm}^2$ große Aufnahme (a) zeigt eine vergrößernde Darstellung der einzelnen Terrassen nach der Deposition von 0,3 Monolagen. Die hohe Beweglichkeit der Moleküle unterdrückt eine Abbildung mit dem STM. Nach Erhöhen der Bedeckung auf 0,8 Monolagen zeigt der $45 \times 45 \text{ nm}^2$ große Ausschnitt (b) sowohl freie Substratstellen (A) als auch die Organisation einer dichtgepackten Phase des SAMs (B). Die Struktur weist dabei eine hexagonale Verteilung von Löchern auf.

$T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert worden. Die Kalibrierung der Aufdampftrate erfolgte qualitativ anhand zahlreicher STM-Aufnahmen aus einem Vergleich von besetzten und freien Stellen des Substrats.

Abbildung 7.2 (a) zeigt einen $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Bereich der Oberfläche nach der Deposition von $\approx 0,5$ Monolagen Kristallviolett. Dargestellt sind insgesamt vier Terrassen, welche anhand des gradlinigen Verlaufs der Stufenkanten getrennt werden können. Im Vergleich zu einer kontaminationsfreien Oberfläche weisen diese nicht die strukturtypische Rekonstruktion von $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ auf. Die einzelnen Ebenen der Oberfläche erscheinen in der Aufnahme stark vergrauscht, wodurch eindeutig auf eine Adsorption der Moleküle geschlossen werden kann. Auch der Verlauf der Stufenkanten weist geringe Unebenheiten auf. Dennoch kann keine geordnete Phase des Kristallviolett-SAMs erfasst werden. Die Aufnahme zeigt weder einzelne Bereiche einer geordneten noch ungeordneten Anordnung der Moleküle. Dies ist im Einklang mit Ergebnissen der Untersuchung von SAMs auf modifizierten Iod/ $\text{Au}(111)$ - und Schwefel/ $\text{Au}(111)$ -Substraten in wässriger Lösung [102, 105]. Die Arbeiten zeigten dabei eine Organisation einer hochgeordneten Struktur erst bei

Bedeckungen der Oberfläche nahe einer Monolage.

Dem Ansatz folgend zeigt Abbildung 7.2 (b) einen $45 \times 45 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche mit einer erhöhten Kristallviolett-Bedeckung von 0,8 Monolagen. In diesem werden drei Terrassen abgebildet, welche strukturell verschiedene Bereiche aufweisen. Diese sind entsprechend in der Abbildung mit (A) und (B) gekennzeichnet. Es kann unterschieden werden zwischen Bereichen ohne erkennbare Moleküladsorption (A) und einer dichtgepackten Phase mit weitreichender Ordnung des Kristallviolett-SAMs (B). Erstere weisen dabei den $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ typischen Verlauf von Rekonstruktionsstreifen auf. Während auf kontaminationsfreien Oberflächen eine scharfe Kontur der einzelnen Streifen erfasst werden kann, zeigt die Aufnahme eine verrauschte Darstellung der Strukturen. Dieser Effekt kann auf vorhandene, jedoch nicht mit dem STM erfasste Moleküle in diesen Bereichen hindeuten. Demnach wird die Rekonstruktion infolge der Kristallviolett-Adsorption nicht gelöst. Die Bereiche (B) der Terrassen zeigen eine Organisation einer dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs mit langreichweitiger Ordnung. Die einzelnen Domänen weisen dabei eine Größe von mehreren 100 nm^2 auf und es können innerhalb der Struktur symmetrisch verteilte Löcher erfasst werden. Der Verlauf dieser Fehlstellen ist anhand von zwei schwarzen Pfaden hervorgehoben, welche einen Winkel von 60° zueinander aufweisen. Die daraus resultierende hexagonale Verteilung ist im Einklang mit der atomaren Struktur der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche.

Für eine detaillierte Beschreibung der dichtgepackten Phase des SAMs ist es notwendig kleinere Bereiche der Struktur zu betrachten. Diese erlauben es den molekularen Aufbau und die Orientierung bezüglich der Oberfläche zu bestimmen. In Abbildung 7.3 ist eine großflächige Domäne der dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs mit variierenden Tunnelparametern gezeigt. So können sowohl einzelne Moleküle innerhalb der Struktur als auch die $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Rekonstruktion getrennt voneinander aufgelöst werden. Anhand des wohlbekanntens Verlaufs der Rekonstruktionsstreifen in $[01\bar{1}]$ -Richtung ermöglicht dies eine eindeutige Bestimmung der SAM Orientierung bezüglich der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche. Abbildung 7.3 (a) zeigt einen $30 \times 30 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt einer Domäne der dichtgepackten Kristallviolett-Struktur. In diesem werden einzelne Moleküle entsprechend ihres propellerförmigen Aufbaus abgebildet, wobei die Drehung der Seitengruppen aus der Molekülebene nicht aufgelöst wird.

Die Adsorption auf dem $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Substrat erfolgt mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche in zwei verschiedenen Orientierungen. Diese unterscheiden sich um eine Rotation um 180° zueinander und können in alternierender Reihenfolge innerhalb der dichtgepackten Struktur erfasst werden. Ein solches Paar von Molekülen ist in der Abbildung anhand der schwarzen Markierung hervorgehoben. Durch Aneinanderreihung dieser Anordnung

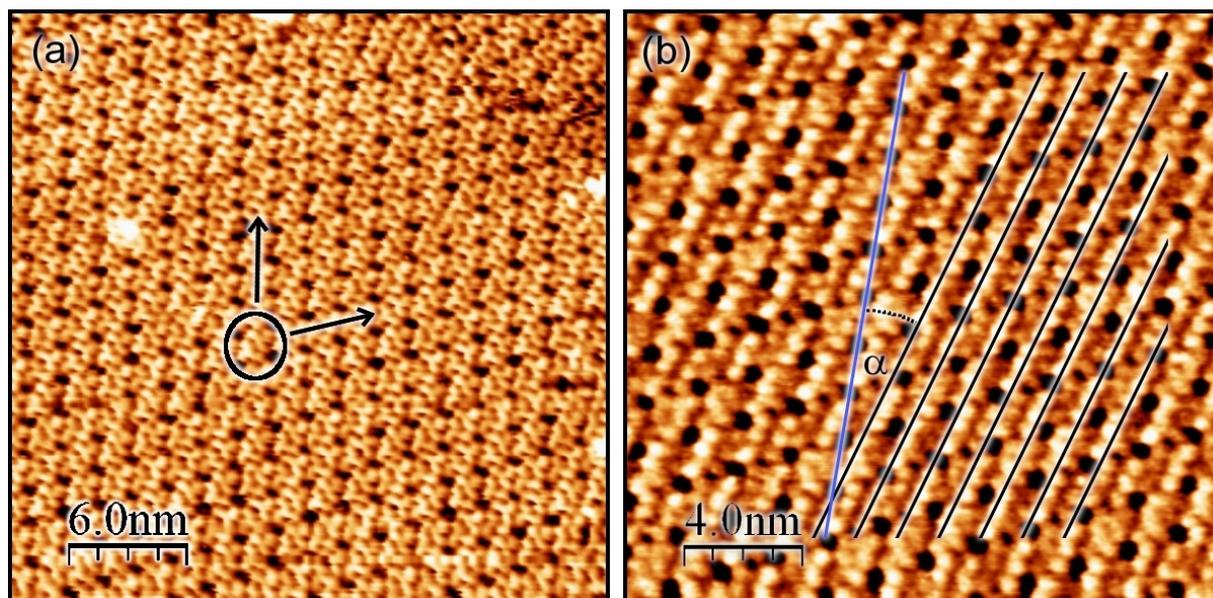


Abbildung 7.3: STM-Aufnahmen einer Domäne der dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$. Anhand der $30 \times 30 \text{ nm}^2$ Aufnahme (a) kann die Adsorption der Moleküle als parallel mit ihrer Ebene zur Oberfläche in zwei verschiedenen Orientierungen erfasst werden. Die Struktur ist in einer alternierenden Anordnung dieser Orientierungen in Reihen mit einem Winkel von 60° zueinander aufgebaut. Anhand der $20 \times 20 \text{ nm}^2$ Aufnahme kann der Verlauf der Rekonstruktion erkannt werden und die Anordnung dieser Reihen als 15° gedreht dazu identifiziert werden.

entlang der markierten Richtungen mit einem Winkel von 60° zueinander entsteht die dichtgepackte Struktur mitsamt den hexagonal verteilten Löchern.

Um die Orientierung des Kristallviolett-SAMs bezüglich der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche bestimmen zu können ist es notwendig den Verlauf der Rekonstruktionslinien zu bestimmen. Da dieser jedoch nicht eindeutig in der Struktur erkennbar ist zeigt Abbildung 7.3 (b) eine zweite STM-Aufnahme der Oberfläche, welche mit veränderten Parametern gemessen wurde. Dabei ist in dem $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen Bereich erneut eine weitläufige Domäne der dichtgepackten Struktur dargestellt. Neben der hexagonalen Verteilung der Löcher kann nun jedoch der Verlauf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Rekonstruktion anhand der helleren Darstellung in der Abbildung erkannt werden. Dieser ist entsprechend schwarz markiert. Einzelne Moleküle hingegen werden nicht mehr aufgelöst. Da die hexagonal verteilten Löcher jedoch parallel zu den Molekülreihen verlaufen ist es ausreichend, diese mit dem Verlauf der Rekonstruktion zu vergleichen. Der so ermittelte Winkel α zwischen der Orientierung der Adsorbat- und Substratstruktur weist einen Wert von 15° auf. Die molekularen Reihen

sind also leicht gegenüber der Symmetrie der Oberfläche gedreht.

Für eine präzise Beschreibung der Einheitszelle der Struktur ist in Abbildung 7.4 sowohl eine höher aufgelöste STM-Aufnahme der Oberfläche als auch ein darauf basierendes Strukturmodell gezeigt. Der $13 \times 13 \text{ nm}^2$ große Bereich (a) erfasst dabei den propellerförmigen Aufbau des Kristallvioletts sowie die entsprechende alternierende Anordnung in Paaren zweier Orientierungen. Ausgewählte Moleküle sind in ihrem Aufbau schematisch angedeutet. So wird ein Bereich aus 3×5 Molekülen und eine paarweise Anordnung in der Aufnahme hervorgehoben. Letzteres ist gesondert mit einem schwarzen Kreis markiert. Der Verlauf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Rekonstruktion kann anhand der helleren Darstellung erfasst werden. Die Einheitszelle der dichtgepackten Phase ist schwarz eingezeichnet und die an den Eckpunkten liegenden Löcher blau markiert. Diese weist eine hexagonale Gestalt auf und beinhaltet ein Molekülpaar aus beiden Orientierungen.

Die gewonnenen Ergebnisse werden in einem Strukturmodell der dichtgepackten Phase in Abbildung 7.4 (b) zusammengefasst. Es sind die Größe und die Orientierung der Einheitszelle bezüglich des Substrats angegeben. Die $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche wird anhand eines hexagonalen Gitters von Goldatomen dargestellt und der Verlauf der Rekonstruktio-

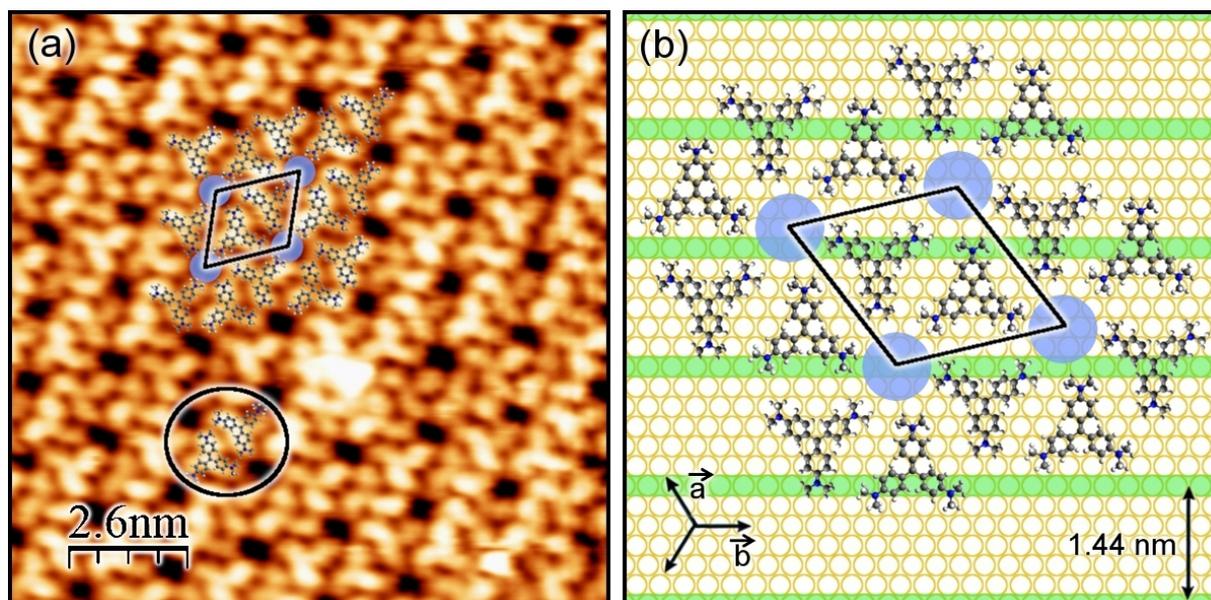


Abbildung 7.4: Eine $13 \times 13 \text{ nm}^2$ große STM-Aufnahme (a) und ein Strukturmodell (b) der dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$. Einzelne Kristallviolett-Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben. Der Aufbau der Gesamtstruktur an der Oberfläche und Gestalt und Orientierung der Einheitszelle sind schematisch angedeutet. Diese ist von hexagonaler Gestalt und bezüglich der Oberflächensymmetrie von $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ um 15° gedreht.

onsstreifen ist grün hervorgehoben. Diese weisen einen Abstand von 1,44 nm zueinander auf.

Der Kristallviolett-SAM wird anhand der schematisch dargestellten Moleküle beschrieben. Diese sind entsprechend der Ergebnisse der STM-Untersuchung auf der Oberfläche in Paaren aus zwei gegeneinander um 180° gedrehten Molekülen angeordnet. Wie auch in den zuvor präsentierten Strukturmodellen ist der Adsorptionsplatz dabei beliebig gewählt und die gesamte Kristallviolett-Struktur kann auf der Oberfläche verschoben werden. Die Fehlstellen der Struktur, welche als Löcher in den STM-Aufnahmen erfasst wurden, sind anhand von blauen Kreisen markiert. Jeweils sechs Kristallviolett-Moleküle liegen um diese Stellen und zeigen mit jeweils einer Seitengruppe in das Zentrum der Störung. Die Einheitszelle der dichtgepackten Struktur ergibt sich aus den Gittervektoren \vec{A} und \vec{B} , welche einen Winkel von 60° zueinander aufweisen. Ihre Länge kann zu $|\vec{A}| = |\vec{B}| \approx 2$ nm bestimmt werden. Ein Vergleich der Lage bezüglich den Gittervektoren der Au(100)_{hex}-Oberfläche $|\vec{a}|$ und $|\vec{b}|$ zeigt einen Winkel von jeweils 15° zwischen ihnen. Die dichtgepackte Phase des Kristallviolett-SAMs ist also leicht gegenüber der Symmetrie des Au(100)_{hex}-Substrats verdreht.

7.3 Kristallviolett auf Au(111)

Um den Einfluss der Substratstruktur auf die Organisation der dichtgepackten Phase des SAMs untersuchen zu können ist es notwendig die Struktur auf unterschiedlich orientierten Oberflächen zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden Bedeckungen von Kristallviolett, vergleichbar mit denen des letzten Kapitels auf Au(100)_{hex}, auch auf Au(111) präpariert. Dabei konnte bewusst der Bereich von $\approx 0,3$ Monolagen vernachlässigt werden, da die bisher gesammelten Ergebnisse die Organisation einer hochgeordneten Struktur erst nahe einer Monolage zeigen.

In Abbildung 7.5 sind zwei STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche in verschiedenen Auflösungen gezeigt. Dabei erfasst die Aufnahme 7.5 (a) einen 60×60 nm² großen Bereich der Oberfläche mit drei Terrassen unterschiedlicher Breite. Während diese einheitlich eine Adsorption von Kristallviolett aufweisen, können unterschiedliche Phasen des SAMs nachgewiesen werden. Die großflächigen, breiten Terrassen (A) zeigen die Bildung zahlreicher Löcher, welche bereits auf Au(100)_{hex} in der dichtgepackten Phase des SAMs erkannt werden konnten. Diese liegen in einer hexagonalen Verteilung vor, welches durch den Winkel zwischen den zwei schwarz eingezeichneten Pfaden von 60° verifiziert wird. Zusätzlich können zwei größere Löcher in der Struktur erfasst werden. Diese stellen Defekte

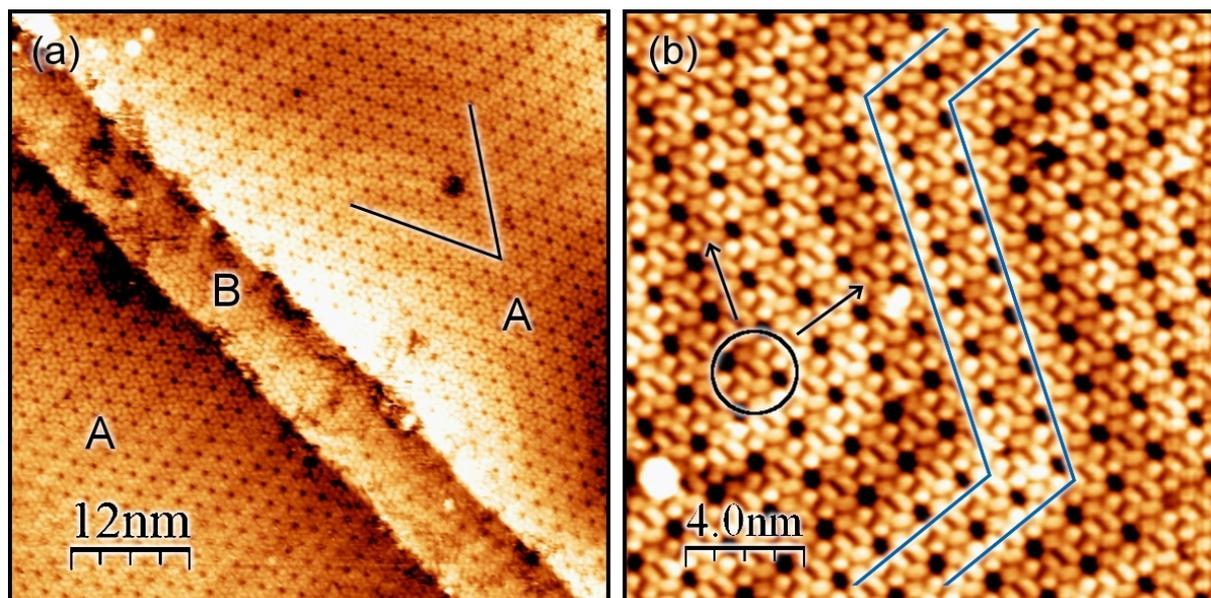


Abbildung 7.5: STM-Aufnahmen der dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs auf Au(111) in verschiedenen Auflösungen. Die $60 \times 60 \text{ nm}^2$ große Aufnahme (a) zeigt neben der dichtgepackten Struktur (A) mit hexagonal verteilten Löchern einen kleinen Bereich einer losen Ansammlung der Moleküle (B) mit kurzreichweitiger Ordnung. Die $20 \times 20 \text{ nm}^2$ Aufnahme (b) zeigt den Aufbau der dichtgepackten Phase des SAMs. Die Moleküle ordnen sich paarweise in zwei Orientierungen an, welche Reihen parallel zu dem Verlauf der Au(111)-Rekonstruktion bilden.

in Form von fehlenden Molekülen dar und spielen für die weitere Auswertung lediglich eine untergeordnete Rolle. Einzelne Moleküle sind in der Aufnahme aufgrund der gewählten Bildgröße nur schwer erkennbar. Der molekulare Aufbau des SAMs wird daher an späterer Stelle beschrieben.

Eine genaue Betrachtung der Bereiche (A) zeigt eine hellere abgebildete Substruktur innerhalb der Moleküllage. Es können jeweils zwei parallel laufende Streifen in kleinem Abstand zueinander erfasst werden, welche in regelmäßigen Abständen ihre Richtung ändern. Ein Vergleich mit der kontaminationsfreien Au(111)-Oberfläche zeigt, dass es sich dabei um die Rekonstruktionslinien der Substratoberfläche handelt. Die paarweise verlaufenden Solitonenwände werden im Zuge der Kristallviolett-Adsorption somit nicht gelöst.

Neben der dichtgepackten Struktur kann auf der kleineren Terrasse (B) eine weitere Phase des SAMs abgebildet werden. Die Moleküle liegen dabei in einer gelockerten Anordnung vor, so dass sich lediglich eine kurzreichweitige Ordnung der Lage ausgebildet hat. Diese Bereiche weisen keine Löcher auf. Die Organisation der Struktur kann auf die geringe Fläche

zurückgeführt werden, wodurch die Moleküle stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden. Sie können keine Gleichgewichtsposition zueinander einnehmen, wodurch sich eine metastabile Ordnung ausbildet.

Für die weitere Auswertung werden entsprechende Bereiche vernachlässigt und ausschließlich die hochgeordnete und dichtgepackte Struktur der Bereiche (A) genauer bestimmt. Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 7.5 (b) eine $20 \times 20 \text{ nm}^2$ große Aufnahme einer einzelnen Terrasse mit einer vollständigen Bedeckung der dichtgepackten Kristallviolett-Phase. Dabei sind sowohl einzelne Moleküle als auch die Herringbone Rekonstruktion des Au(111)-Substrats erkennbar. Die blau markierten Pfade zeigen dabei exemplarisch den Verlauf der Solitonenwände, welche heller in der Aufnahme dargestellt werden.

Kristallviolett absorbiert mit der Ebene parallel zur Oberfläche und zeigt den typischen propellerförmigen Aufbau. Alle drei Seitengruppen lassen sich klar voneinander trennen, wobei die unterschiedliche Drehung aus der Molekülebene nicht erkannt werden kann. Im Einklang mit dem Aufbau des SAMs auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ weisen die einzelnen Moleküle zwei mögliche Orientierungen innerhalb der Struktur auf. Diese sind um 180° zueinander gedreht und können in alternierender Anordnung auf der Oberfläche aufgefunden werden. Ein solches Paar aus zwei verschieden orientierten Molekülen ist anhand eines schwarzen Kreises markiert. Dieses bildet Reihen parallel zu den Au(111)-Rekonstruktionslinien und baut so die dichtgepackte Struktur auf. Durch die Aneinanderreihung mehrerer Reihen entsteht ein hexagonal angeordnetes Lochmuster, welches schon auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ identifiziert werden konnte. Dieses weist eine parallele Ausrichtung zu dem Verlauf der Au(111)-Rekonstruktion auf. Eine Drehung wie auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ ist nicht erkennbar.

Für eine eindeutige Beschreibung der Adsorbatstruktur anhand der zweidimensionalen Einheitszelle zeigt Abbildung 7.6 sowohl eine STM-Aufnahme in höherer Auflösung als auch ein Strukturmodell basierend auf den bisher gesammelten Ergebnissen. Der $13 \times 13 \text{ nm}^2$ große Bereich in Abbildung 7.6 (a) zeigt einen Ausschnitt einer weitläufigen Domäne der Struktur. Der Verlauf der Herringbone-Rekonstruktion ist in diesem nicht erkennbar, da eine Mittelung über zahlreiche Bilder durchgeführt wurde um die Struktur möglichst genau zu erfassen. Aus den vorherigen Aufnahmen ist jedoch bekannt, dass die Solitonenwände parallel zu den hexagonal angeordneten Löchern der Struktur liegen. Einzelne Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben. Schwarz umrandet ist dabei ein Paar aus verschieden orientierten Molekülen, welche in alternierender Anordnung die dichtgepackte Struktur ausbilden. Die Einheitszelle verläuft zwischen vier Löchern der Struktur, welche blau hervorgehoben sind, und ist von hexagonaler Gestalt. Dementsprechend beträgt der Winkel zwischen den Gittervektoren 60° . Ihre Länge kann bestimmt werden zu jeweils $\approx 2 \text{ nm}$. Insgesamt beinhaltet die Einheitszelle zwei Kristallviolett-Moleküle.

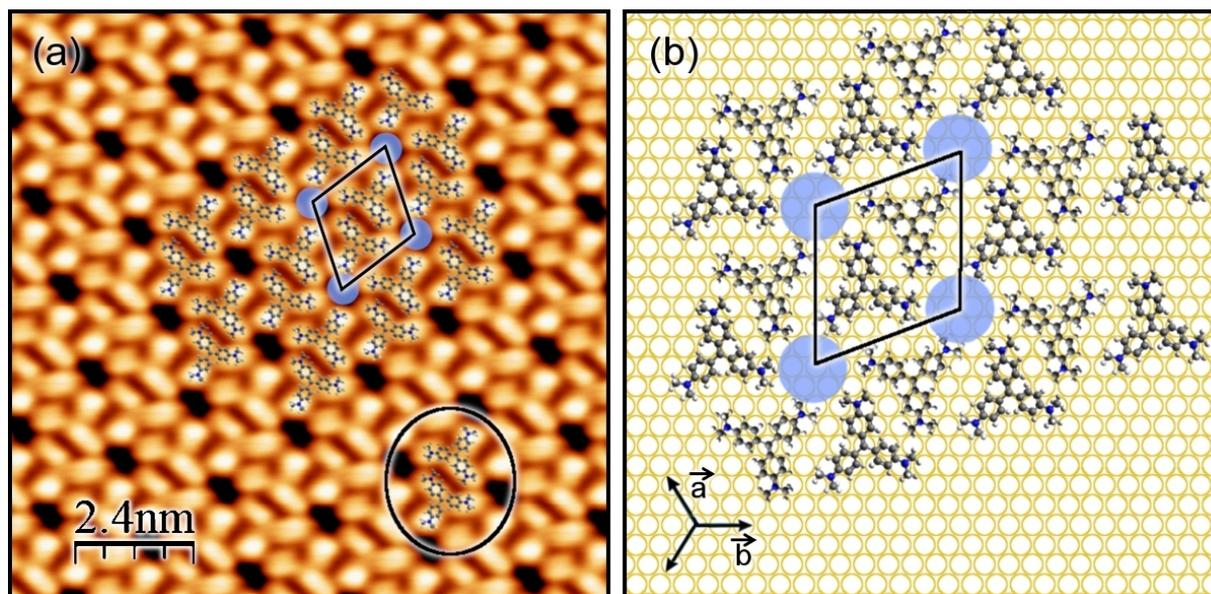


Abbildung 7.6: STM-Aufnahme eines $12 \times 12 \text{ nm}^2$ großen Bereiches der dichtgepackten Phase des SAMs (a), sowie ein darauf basierendes Strukturmodell (b). Einzelne Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben, und die Einheitszelle der Struktur verläuft zwischen vier markierten Löchern. Diese besitzt hexagonale Gestalt mit einer Länge der Gittervektoren von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 2 \text{ nm}$. Die Orientierung des SAMs ist bezüglich der Au(111)-Symmetrie der Oberfläche um 30° gedreht.

Abbildung 7.6 (b) zeigt zusammenfassend ein Strukturmodell. Die Au(111)-Oberfläche wird dabei durch ein hexagonales Gitter, besetzt mit Goldatomen, beschrieben. Auf dieser sind schematische dargestellte Moleküle entsprechend der Ergebnisse der STM-Untersuchung angeordnet und erzeugen so die dichtgepackte Phase des Kristallviolett-SAMs. Der genaue Adsorptionsplatz auf der Oberfläche ist dabei beliebig gewählt, so dass die geschlossene Lage im Ganzen auf dem Substrat verschoben werden kann. Die Vektoren \vec{A} und \vec{B} beschreiben das Gitter der dichtgepackten Kristallviolett-Struktur und spannen die eingezeichnete Einheitszelle auf. Diese verläuft zwischen vier Löchern der Struktur, welche blau dargestellt sind. Entsprechend der hexagonalen Symmetrie der Einheitszelle weisen die Vektoren \vec{A} und \vec{B} einen Winkel von 60° zueinander auf. Ihre Länge kann mit $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 2 \text{ nm}$ angegeben werden. Die Bestimmung der Orientierung der Struktur bezüglich der Oberfläche erfolgt aus einem Vergleich mit dem Verlauf der Gittervektoren des Au(111)-Substrats. Diese sind entsprechend in der Aufnahme mit \vec{a} und \vec{b} angegeben. Beide Vektoren weisen einen Winkel von 30° bezüglich des Verlaufs der Einheitszelle auf, wodurch die parallele Lage des SAMs bezüglich der Rekonstruktion bestätigt wird.

Ein Vergleich der Struktur auf Au(111) mit den Ergebnissen der Untersuchung auf Au(100)_{hex} zeigt einen identischen molekularen Aufbau des SAMs. Nahezu alle Parameter der dichtgepackten Phase, wie die Gestalt und Größe der Einheitszelle oder die zwei bevorzugten um 180° gedrehten Kristallviolett-Orientierungen stimmen überein. Einzig die Orientierung zur Substratstruktur ist unterschiedlich. Während die molekularen Reihen auf Au(100)_{hex} einen Winkel von 15° zu der Rekonstruktion aufweisen, ist deren Verlauf auf Au(111) parallel dazu. Der Einfluss der Substratoberfläche ist somit für die Organisation der dichtgepackten Phase gering und die Struktur wird im wesentlichen von der Molekül-Molekül Wechselwirkung bestimmt.

Anhand einer zusätzlichen Messung wird der Kristallviolett-SAM in einer Multilagenbedeckung auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Zu diesem Zweck wurden insgesamt drei Monolagen auf der sauberen Oberfläche deponiert. Abbildung 7.7 zeigt eine STM-Aufnahme der Größe $300 \times 300 \text{ nm}^2$ sowie ein zugehöriges Linienprofil entlang des grün eingezeichneten Pfades. Insgesamt sind drei Terrassen der Oberfläche dargestellt, welche zwei unterschiedliche Strukturen zeigen. Diese sind entsprechend in der Aufnahme mit (I) und (II) markiert. Während Bereiche (I) gestreift in der Aufnahme erfasst werden, erscheinen die Bereiche (II) vollkommen unstrukturiert. An dieser Stelle kann aufgrund der

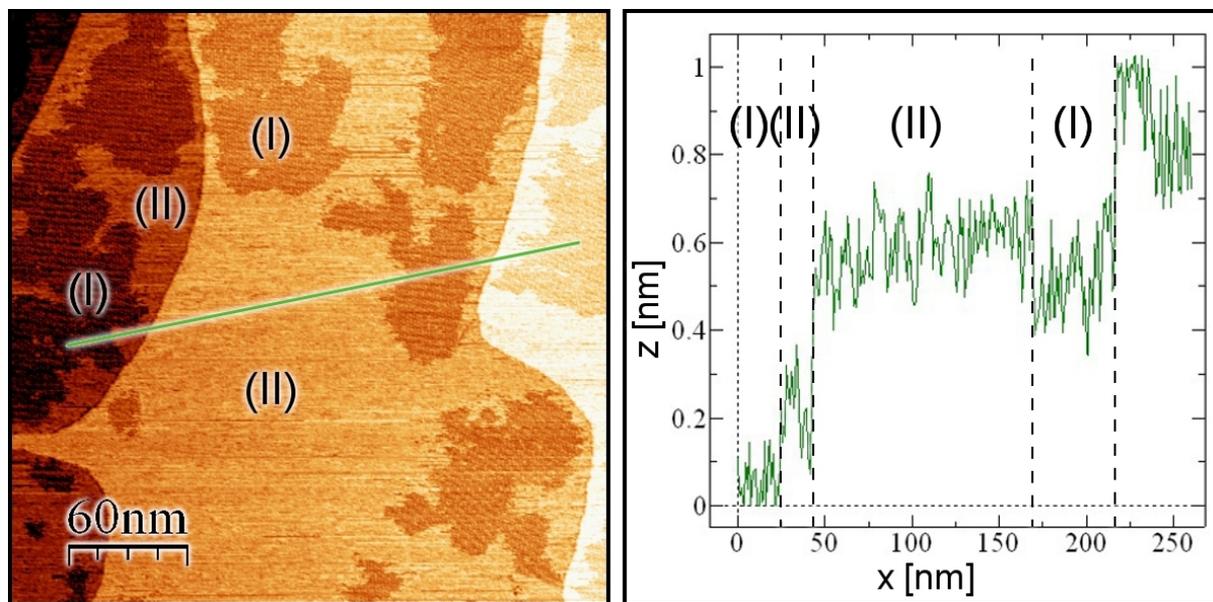


Abbildung 7.7: STM Aufnahme eines $300 \times 300 \text{ nm}^2$ großen Bereichs der Au(111)-Oberfläche mit einer Kristallviolett-Bedeckung im Multilagenbereich und ein Linienprofil entlang des grün markierten Pfades. Strukturell können zwei unterschiedliche Bereiche (I) und (II) der Terrassen unterschieden werden. Diese weisen eine Höhendifferenz von $\approx 0,15 \text{ nm}$ zueinander auf.

gewählten Darstellung keine genauere Aussage bezüglich des Ordnungsgrades getroffen werden. Dies wird im folgenden Absatz anhand von höher aufgelösten Aufnahmen nachgeholt. Anhand der farbkodierten Darstellung können die Bereiche (I) als die tieferliegende Struktur und Bereiche (II) als eine darauf adsorbierte Lage erkannt werden. Letztere weist dabei großflächige, jedoch nicht vollständig geschlossene Inseln auf. Insbesondere die Bereiche der Stufenkanten zeigen dabei eine Anlagerung der Struktur.

Das Linienprofil entlang des grün markierten Pfades stellt die Höhe der einzelnen Bereiche dar. Dabei verläuft es über alle drei Terrassen und erfasst somit neben den Strukturen (I) und (II) auch die Stufenkanten der Oberfläche. Zur eindeutigen Zuordnung sind die entsprechenden Abschnitte im Linienprofil entsprechend zugeordnet. Die beiden dargestellten Stufenkanten weisen die für Au(111) typische Höhe von $\approx 0,3$ nm auf und sind damit in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten des idealen Au(111)-Substrats. Ein Vergleich der beiden Strukturen (I) und (II) zeigt eine Höhendifferenz von $\approx 0,15$ nm zwischen ihnen. Der Wert wurde dabei über mehrere Messungen verifiziert. Dies impliziert eine Adsorption der Moleküle mit der Ebene parallel zur Oberfläche auch im Multilagenbereich.

In Abbildung 7.8 wird anhand höher aufgelöster STM-Aufnahmen die Struktur des SAMs

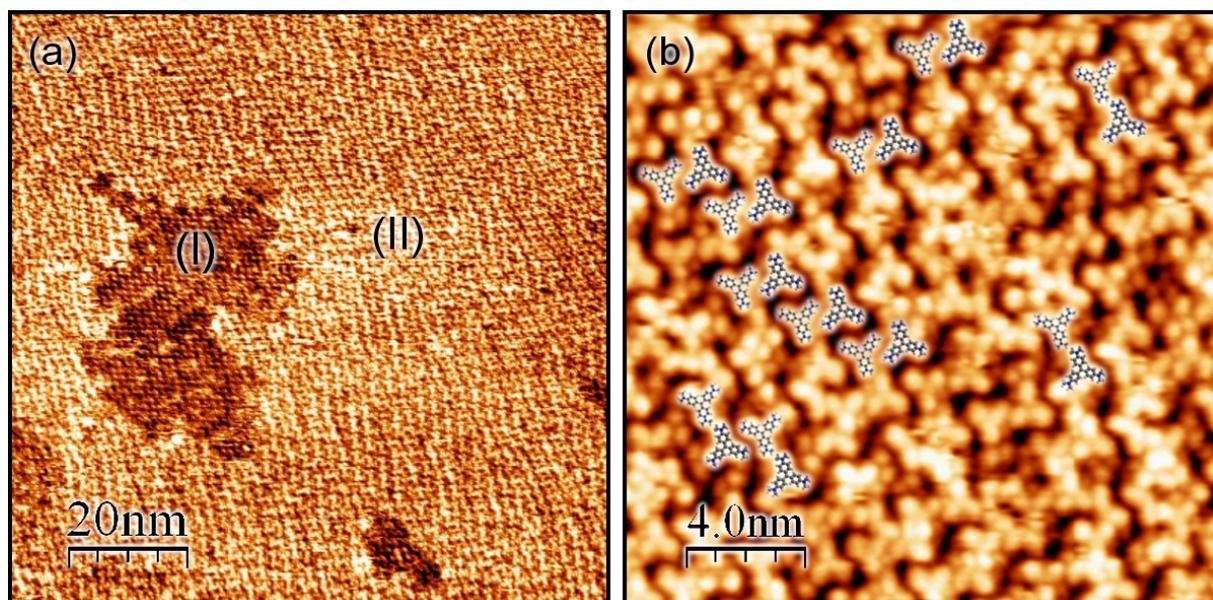


Abbildung 7.8: STM-Aufnahmen des Kristallviolett-SAMs im Multilagenbereich in verschiedenen Auflösungen. Der 100×100 nm² Ausschnitt (a) zeigt den veränderten Aufbau der Struktur in den Bereichen (I) und (II) infolge der gestiegenen Bedeckung der Oberfläche. Anhand der 20×20 nm² großen Darstellung (b) kann der Aufbau der obersten Molekülschicht aufgezeigt werden. Diese weist lediglich eine Nahordnung auf. Einzelne Moleküle sind anhand ihres schematischen Aufbaus hervorgehoben.

in den Bereichen (II) aufgeklärt. Dazu zeigt Abbildung 7.8 (a) einen $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt einer einzelnen Terrasse, in dem beide Bereiche erfasst werden. Die tieferliegende Struktur kann dabei als dunkleres Loch, umschlossen von Molekülen der obersten Lage identifiziert werden. Strukturell kann an dieser Stelle aufgrund der großflächigen Aufnahme keine Aussage über den molekularen Aufbau oder die Orientierung einzelner Moleküle in dem Bereich (I) getroffen werden. Obwohl eine schwache Strukturierung zu erkennen ist, kann diese nicht eindeutig bestimmt werden. Ein Unterschied zu dem Kristallviolett-SAM im Monolagenbereich ist jedoch erkennbar.

Während die dichtgepackte Struktur typische Fehlstellen in Form von Löchern in hexagonaler Anordnung aufweist, ist dieser Effekt im Multilagenbereich nicht zu identifizieren. Dieses gilt gleichermaßen für die Bereiche (II) des SAMs. Während ebenfalls keine Löcher in der Struktur aufzufinden sind lassen sich jedoch zusätzliche Informationen über die Kristallviolett-Orientierung gewinnen. Im Gegensatz zu Bedeckungen im Monolagenbereich zeigt sich nicht die typische propellerförmige Abbildung von Kristallviolett auf der Oberfläche. Stattdessen kann eine knochenförmige Struktur identifiziert werden. Diese besitzt keine eindeutige Vorzugsrichtung, sondern es lassen sich nahezu beliebige Ausrichtungen erkennen. Dabei weisen kleinere Bereiche durchaus eine Nahordnung von wenigen nm^2 auf. Für eine detailliertere Untersuchung der Struktur zeigt Abbildung 7.8 (b) eine $20 \times 20 \text{ nm}^2$ Darstellung der obersten Moleküllage. In diesem ist neben dem Aufbau der erfassten „*Knochen*“ die Verteilung von Kristallviolett auf der Oberfläche im Multilagenbereich ersichtlich. Einzelne Moleküle können anhand ihres typischen propellerförmigen Aufbaus erfasst werden, wodurch eine Adsorption mit der Ebene parallel zur Oberfläche bestätigt wird. Dabei weisen jedoch nicht alle Moleküle diese Struktur auf, so dass von der Existenz weiterer Adsorptionsgeometrien ausgegangen werden muss. Diese können jedoch nicht eindeutig erfasst werden. Für zahlreiche Moleküle ist die genaue Orientierung innerhalb der Struktur anhand des schematischen Aufbaus in der Abbildung hervorgehoben und zeigt eine paarweise Anordnung, vergleichbar mit dem Monolagenbereich. Jeweils zwei Moleküle mit einer entgegengesetzten Orientierung schließen sich dabei zusammen und erzeugen so die zuvor abgebildeten „*Knochen*“ des SAMs.

Insgesamt ist keine Fernordnung dieser Strukturen zu erkennen. Es lassen sich lediglich kleine Bereiche mit benachbarten und identisch ausgerichteten Molekülen auffinden. Während sich für eine Bedeckung im Monolagenbereich hochgeordnete Phasen des SAMs ausbilden, reduziert sich die Ordnung der Strukturen im Multilagenbereich deutlich.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

In den vorherigen Abschnitten wurde die Struktur von Kristallviolett-SAMs auf verschiedenen orientierten Au-Substraten untersucht und anhand von STM-Aufnahmen aufgeklärt. Aufgrund der strukturellen Veränderung der Lagen mit steigender Bedeckung der Oberflächen umfassten die Messungen 0,3 und 0,8 Monolagen auf Au(100)_{hex}, sowie 0,8 und drei Monolagen auf Au(111). Dabei konnte unabhängig von der Substratorientierung eine ähnliche Entwicklung der SAMs gezeigt werden. Während bei einer Bedeckung von 0,3 Monolagen keine hochgeordnete Struktur der Moleküle auf Au(100)_{hex} erfasst werden konnte, zeigte die Untersuchung einer gestiegenen Bedeckung von 0,8 Monolagen die Organisation einer dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs. In dieser liegen die Moleküle in alternierender Abfolge von zwei um 180° gedrehten Orientierungen vor und bilden hexagonal zueinander ausgerichtete Reihen. Bei einer vergleichbaren molekularen Bedeckung auf Au(111) zeigte sich ebenfalls dieser Effekt. Dabei weisen die dichtgepackten Strukturen auf beiden Oberflächen typische Fehlstellen in hexagonaler Verteilung auf. Während kein Unterschied hinsichtlich des molekularen Aufbaus der dichtgepackten Phase des SAMs auf Au(100)_{hex} und Au(111) besteht, unterscheidet sich die Orientierung der gesamten Struktur bezüglich der Symmetrie der Oberfläche. So weist der SAM eine um 15° gedrehte Anordnung zu dem Verlauf der Au(100)_{hex}-Rekonstruktion auf und eine parallele Ausrichtung zu den Solitonenwänden der Au(111)-Rekonstruktion. Im Monolagenbereich kann die dichtgepackte Phase jeweils anhand einer hexagonalen Einheitszelle mit einer Länge der Gittervektoren von $|\vec{A}| = |\vec{B}| \approx 2 \text{ nm}$ und einem Winkel von 60° beschrieben werden.

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse auf beiden Substraten miteinander erlaubt es grundlegende Informationen bezüglich der Organisation der dichtgepackten Phase des Kristallviolett-SAMs aufzuzeigen. Die Struktur wird im wesentlichen aus dem Zusammenwirken der Molekül-Molekül und Molekül-Substrat Wechselwirkung bestimmt. Je nach Wahl der jeweiligen Moleküle oder Substrate kann jeweils die eine oder andere Kraft dominieren. Im Falle von Kristallviolett auf Au-Oberflächen zeigen die gewonnenen Ergebnisse eindeutig einen dominierenden Anteil der Molekül-Molekül Wechselwirkung hinsichtlich der Organisation der dichtgepackten Struktur. Der Einfluss der Substrate ist von untergeordneter Bedeutung. So kann bei der Bedeckung von 0,3 Monolagen auf Au(100)_{hex} keine langreichweitige Ordnung des SAMs erfasst werden. Die Beweglichkeit der Moleküle ist auf der inerten Oberfläche zu groß. Erst im Monolagenbereich kann eine Organisation der Struktur mit langreichweitiger Ordnung erfolgen. Diese weist dabei auf Au(100)_{hex} und Au(111) einen identischen molekularen Aufbau auf. Für höhere

Bedeckungen im Multilagenbereich zeigt sich eine Veränderung des Adsorptionsverhaltens der Moleküle. Dabei zeigte die Untersuchung des SAMs auf Au(111) eine bestenfalls kurzreichweitige Ordnung der obersten Moleküllage im Multilagenbereich. Die Ausbildung einer dichtgepackten Phase wird demnach unterdrückt. Während Kristallviolett auf den kontaminationsfreien Goldoberflächen lediglich in zwei Orientierungen adsorbiert, können die Moleküle im Multilagenbereich nahezu willkürlich orientiert sein.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Organisation verschiedener Phasen von SAMs der Moleküle Naphthalocyanin und Kristallviolett auf Au-Substraten in Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberflächen mittels STM und LEED untersucht. Die Moleküle gehören der Klasse der organischen Halbleiter an, wodurch eine genaue Kenntnis der Adsorption, sowie deren Organisation in hochgeordneten Strukturen auf den unterschiedlichsten Oberflächen von großem Interesse ist. Insbesondere der Frage nach dem Einfluss der unterschiedlichen Orientierungen der Au-Substrate und der Molekül-Molekül sowie Molekül-Substrat Wechselwirkung auf die Organisation der unterschiedlichen Strukturen konnte nachgegangen werden.

So zeigte die Untersuchung von SAMs des zweizähligen Moleküls Naphthalocyanin sowohl auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ als auch auf $\text{Au}(111)$ die Ausbildung einer gestreiften Phase bei einer Bedeckung der Oberfläche von 0,3 Monolagen. Dabei konnten großflächige Domänen der geordneten Struktur in verschiedenen Orientierungen identifiziert werden. Während auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ die Organisation der molekularen Reihen in zwei Vorzugsrichtungen erfolgt, können auf $\text{Au}(111)$ insgesamt drei Richtungen erfasst werden. Dies ist im Einklang mit der zwei- bzw. dreizähligen Symmetrie der Oberflächenrekonstruktionen der beiden Substrate. Obwohl keine molekulare Auflösung bei dieser Bedeckung erreicht wurde, konnte der Aufbau der jeweiligen Streifen als einzelne Aneinanderreihung von Molekülen identifiziert werden, welche auf der $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ -Oberfläche senkrecht zu den Rekonstruktionsstreifen vorliegen.

Mit einer Erhöhung der molekularen Bedeckung auf 0,6 Monolagen zeigt sich auf beiden Substraten die Bildung von dichtgepackten Phasen des SAMs. Neben vereinzelten Bereichen mit H_2Nc Clustern oder gestreiften Anordnungen können Molekülinseln in einer unterschiedlichen Anzahl von Orientierungen auf den Oberflächen erkannt werden. Auf $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ bilden sich jeweils drei mögliche Inselorientierungen entlang der zweizähligen Oberflächenrekonstruktion aus. Dabei zeigt sich jedoch eine ungleiche Verteilung der verschiedenen Orientierungen. Die Organisation von zwei der drei Inseltypen mit einem Winkel von jeweils 60° zu der Rekonstruktion wird stark gegenüber der Inselorientierung

mit paralleler Ausrichtung favorisiert.

Auf Au(111) bilden sich Inseln in insgesamt sechs verschiedenen Orientierungen aus, wobei sich diese gemäß der dreizähligen Symmetrie der Oberflächenrekonstruktion paarweise zuordnen lassen. Ein Vergleich der H₂Nc Anordnung innerhalb der dichtgepackten Struktur zeigt auf beiden Oberflächen eine Ausrichtung der Molekülachse parallel zu dem Verlauf der Rekonstruktion. Sowohl die beiden favorisierten Inselorientierungen auf Au(100)_{hex} als auch die paarweise zugeordneten Inselorientierungen auf Au(111) können als spiegelsymmetrisch hinsichtlich ihres Aufbaus identifiziert werden. Die dichtgepackte Struktur lässt sich auf beiden Substraten mit Hilfe einer rhombischen Einheitszelle mit einer Länge der Gittervektoren von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 1,7 \text{ nm}$ und einem Öffnungswinkel von 95° eindeutig beschreiben. Die thermische Stabilität der dichtgepackten Struktur wurde gesondert auf Au(100) anhand eines Heizschrittes auf 130°C für 20 Minuten überprüft. Dabei zeigt sich eine strukturelle Veränderung der Inseln, welche sich signifikant vergrößern. Des Weiteren bilden sich Versatzlinien in einem Abstand von $5,5 \text{ nm}$ innerhalb der Struktur. Die Orientierung einzelner Moleküle bezüglich der Oberfläche bleibt unverändert, wodurch der SAM anhand einer vergrößerten Einheitszelle von rechteckiger Gestalt mit einer Länge der Gittervektoren von $|\vec{A}| = 5,5 \text{ nm}$ und $|\vec{B}| = 1,7 \text{ nm}$ beschrieben werden kann.

Bezüglich der Organisation der dichtgepackten Struktur zeigen die Ergebnisse übereinstimmend einen dominanten Einfluss der Molekül-Molekül Wechselwirkung. Schon bei Bedeckungen kleiner als eine Monolage ordnet sich H₂Nc in einer gestreiften Phase und mit steigender Molekülzahl in einer dichtgepackten Struktur an. Erst letztere setzt die hohe Mobilität der Moleküle hinreichend herab, so dass eine Auflösung mit dem STM ermöglicht wird. Des Weiteren weist der SAM auf beiden Substraten trotz verschiedener Orientierung einen identischen Aufbau der dichtgepackten Phase auf. Der Einfluss der Substratoberfläche beschränkt sich auf eine unterschiedliche Orientierung der dichtgepackten Struktur hinsichtlich der Oberfläche. Eine zusätzliche Untersuchung von H₂Nc auf einem thiolierten Au(111)-Substrat konnte zeigen das der zusätzliche CH₃S SAM die Ausbildung einer hochgeordneten Struktur unterdrückt.

In einer zweiten Untersuchung wurden SAMs des Moleküls Kristallviolett auf beiden Au-Substraten betrachtet und hinsichtlich des molekularen Aufbaus beschrieben. Dabei konnten vergleichbare Ergebnisse der strukturellen Eigenschaften der molekularen Lagen zu Naphthalocyanin gewonnen werden. Die hohe Beweglichkeit der Moleküle wird erst im Monolagenbereich auf den Oberflächen hinreichend erniedrigt um hochgeordnete Phasen des SAMs erfassen zu können. Diese dichtgepackten Strukturen orientieren sich dabei an dem jeweiligen Verlauf der Oberflächenrekonstruktion der beiden Substrate. Während auf Au(111) eine parallele Ausrichtung der Struktur erfasst werden kann, ist diese auf

$\text{Au}(100)_{\text{hex}}$ um 15° gegenüber dem Verlauf der Rekonstruktion gedreht. Die dichtgepackte Phase weist eine hexagonale Anordnung von Löchern auf, welche sich aus der Anordnung der molekularen Reihen ergibt. Kristallviolett adsorbiert mit der Ebene parallel zur Oberfläche in zwei um 180° zueinander gedrehten Orientierungen, welche in alternierender Reihenfolge angeordnet sind. Benachbarte Reihen der Moleküle weisen eine gedrehte Positionierung zueinander auf, wodurch Löcher innerhalb der Struktur entstehen. Die dichtgepackte Phase kann auf beiden Substraten mit derselben Einheitszelle hexagonaler Gestalt eindeutig beschrieben werden. Die Gittervektoren weisen dabei eine Länge von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 1,7 \text{ nm}$ auf. Anhand einer Untersuchung einer Multilagenbedeckung von Kristallviolett auf $\text{Au}(111)$ kann die Struktur des SAMs auch in diesem Bereich erfasst werden. Im Gegensatz zu Bedeckungen im Bereich einer Monolage zeigt die Struktur lediglich eine kurzreichweitige Ordnung.

Wie bereits bei Naphthalocyanin zeigen die Ergebnisse hinsichtlich der Ausbildung der dichtgepackten Struktur von Kristallviolett SAMs einen dominanten Einfluss der Molekül-Molekül Wechselwirkung. Die Struktur der Substratoberfläche ist zu vernachlässigen. Während sich die molekularen Reihen an den Rekonstruktionslinien ausrichten, zeigt sich ein identischer Aufbau der dichtgepackten Phase des SAMs. Auf beiden Substraten liegen die Moleküle in zwei Orientierungen paarweise angeordnet vor, so dass sich unabhängig von der Substratorientierung dieselbe Einheitszelle zur eindeutigen Beschreibung der Struktur nutzen lässt. Diese ist von hexagonaler Gestalt mit einer Länge der Gittervektoren von $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 2 \text{ nm}$.

Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Moleküle, insbesondere im Bereich kleiner als eine Monolage ist eine anknüpfende Untersuchung der SAMs bei Tieftemperatur von großem Interesse. Unter diesen Bedingungen könnten auch nicht-dichtgepackte Phasen, wie die gestreiften Strukturen des Naphthalocyanins oder gar einzelne Moleküle hinsichtlich der Adsorption und Orientierung auf den Substraten eindeutig beschrieben werden. Auch eine Modifikation des strukturellen Aufbaus von Naphthalocyanin über ein zentrales Metallion ist möglich. Die daraus resultierenden Veränderungen der planaren Geometrie des Moleküls, sowie der strukturellen Eigenschaften der SAMs können zu einem verbesserten Verständnis der Adsorption und Organisation beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Hamilton, Taking Moore's law into the next century, *Computer* **32**, 43 (1996).
- [2] J. Bardeen und W. H. Brattain, The Transistor, A Semi-Conductor Triode, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [3] B. Lojek, *History of Semiconductor Engineering* (Springer, Berlin 2007).
- [4] D. Brust, Electronic Spectra of Crystalline Germanium and Silicon, *Phys. Rev.* **134**, A1337 (1964).
- [5] N. S. Kim *et al.*, Leakage current: Moore's law meets static power, *Computer* **36**, 68 (2003).
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$, *J.C.S. Chem. Comm.* **16**, 578 (1977).
- [7] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors* (Wiley-VCH, Weinheim 2005).
- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl und A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [9] H. Meier, Organic Dyes as Photoelectric Semiconductors, *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 619 (1965).
- [10] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [11] H. Koezuka, A. Tsumura und T. Ando, Field-effect transistor with polythiophene thin film, *Synthetic Metals* **18**, 699 (1987).

- [12] A. Köhler, Organic semiconductors: No more breaks for electrons, *Nature Mater.* **11**, 836 (2012).
- [13] Z. B. Henson, K. Müllen und G. C. Bazan, Design strategies for organic semiconductors beyond the molecular formula, *Nature Chemistry* **4**, 699 (2012).
- [14] P. Peumans, S. Uchida und S. R. Forrest, Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *Nature* **425**, 158 (2003).
- [15] A. Mishra und P. Bäuerle, Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology, *Angew. Chem. internat. Edit.* **51**, 2020 (2012).
- [16] J. T. Mabeck und G. G. Malliaras, Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors, *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 343 (2006).
- [17] Toshiba, Toshiba Develops World's First 260,000-Color Polymer Organic Light Emitting Display, *Pressebericht*, 2001.
- [18] H. Sirringhaus *et al.*, High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science* **290**, 2123 (2000).
- [19] M. Shtein, P. Peumans, J. B. Benziger und S. R. Forrest, Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition, *J. Appl. Phys.* **93**, 4005 (2003).
- [20] S. Wang, Y. Liu, X. Huang, G. Yu und D. Zhu, Phthalocyanine Monolayer-Modified Gold Substrates as Efficient Anodes for Organic Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12639 (2003).
- [21] H.-H. Chou und C.-H. Cheng, A Highly Efficient Universal Bipolar Host for Blue, Green, and Red Phosphorescent OLEDs, *Advanced Materials* **22**, 2468 (2010).
- [22] A. Yella *et al.*, Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, *Science* **334**, 629 (2011).
- [23] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [24] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer, Berlin 2005).

- [25] W. Brütting und W. Rieß, Grundlagen der organischen Halbleiter, Physik Journal **5**, 33 (2008).
- [26] A. A. Bakulin *et al.*, The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors, Science **335**, 1340 (2012).
- [27] M. Schwoerer und H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper* (Wiley-VCH, Berlin 2005).
- [28] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom und D. M. de Leeuw, Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes, Phys. Rev. Lett. **91**, 216601 (2003).
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [31] P. K. Hansma und J. Tersoff, Scanning tunneling microscopy, J. Appl. Phys. **61**, R1 (1987).
- [32] J. Stroscio und D. M. Eigler, Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope, Science **254**, 1319 (1991).
- [33] G. Meyer, L. Bartels, S. Zöphel, E. Henze und K.-H. Rieder, Controlled Atom by Atom Restructuring of a Metal Surface with the Scanning Tunneling Microscope, Phys. Rev. Lett. **78**, 1512 (1997).
- [34] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application* (Springer, Berlin 2010).
- [35] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [36] Y. Martin und H. K. Wickramasinghe, Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution , Appl. Phys. Lett. **50**, 1455 (1987).
- [37] F. Schwabl, *Quantenmechanik, 6. Auflage* (Springer, Berlin 2001).
- [38] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, *Surface Analysis The Principal Techniques, Second Edition* (Wiley-VCH, Berlin 2009).

- [39] T. Lühr, private Mitteilung, (2012).
- [40] J. Curie und P. Curie, Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, Comptes rendus de l'Académie des Sciences **91**, 294 (1880).
- [41] N. E. McKeith, R. W. Smith und J. R. Whiteford, An interferometric technique for the electromechanical calibration of piezoelectric transducers, J. Phys. E: Sci. Instrum. **9**, 15 (1976).
- [42] R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods* (Springer, Berlin 1996).
- [43] R. H. Fowler und L. Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, Proc. R. Soc. Lond. A **119**, 173 (1928).
- [44] G. Gamow, The Quantum Theory of Nuclear Disintegration, Nature **122**, 805 (1928).
- [45] G. Gamow, Zur Quantentheorie des Atomkernes, Zeitschrift für Physik **51**, 204 (1928).
- [46] J. Bardeen, Tunneling from a Many-Particle Point of View, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [47] P. A. M. Dirac, The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation, Proc. R. Soc. Lond. A **114**, 243 (1927).
- [48] J. Tersoff und D. R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [49] J. Tersoff und D. R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [50] S. Ohnishi und M. Tsukada, Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy, Solid State Communications **71**, 391 (1989).
- [51] C. Davisson und L. H. Germer, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, Phys. Rev. **30**, 705 (1927).
- [52] L. de Broglie, The Reinterpretation of Wave Mechanics, Foundations of Physics **1**, 5 (1970).

- [53] P. Auger, Sur l'effet photoélectrique composé, *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925).
- [54] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction* (Springer, Berlin 1986).
- [55] E. G. McRae, Multiple-Scattering Treatment of Low-Energy Electron-Diffraction Intensities, *J. Chem. Phys.* **45**, 3258 (1966).
- [56] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik, 2. korrigierte Aufl.* (Oldenbourg, München 2005).
- [57] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart 1994).
- [58] J. C. Buchholz und G. A. Somorjai, The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study, *J. Chem. Phys.* **66**, 573 (1977).
- [59] C. D. England, G. E. Collins, T. J. Schuerlein und N. R. Armstrong, Epitaxial Thin Films of Large Organic Molecules: Characterization of Phthalocyanine and Coronene Overlayers on the Layered Semiconductors MoS₂ and SnS₂, *Langmuir* **10**, 2748 (1994).
- [60] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross und H. Fuchs, Structural transitions of perylene and coronene on silver and gold surfaces: A molecular-beam epitaxy LEED study, *Phys. Rev. B* **64**, 195418 (2001).
- [61] M. Lackinger, Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop, Dissertation, TU-Chemnitz (2000).
- [62] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, T. Sleator und S. Nakahara, STM study of the surface morphology of gold on mica, *Surf. Sci.* **200**, 45 (1988).
- [63] P. W. Palmberg und T. N. Rhodin, Surface Structure of Clean Au (100) and Ag (100) Surfaces, *Phys. Rev.* **161**, 586 (1967).
- [64] G. E. Rhead, On the anomalous surface structures of gold and platinum, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, L53 (1973).
- [65] O. K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Stoll, Real-space observation of the reconstruction of Au(100), *Surf. Sci.* **144**, 321 (1984).

- [66] X. Gao, A. Hamelin und M. J. Weaver, Elucidating complex surface reconstructions with atomic-resolution scanning tunneling microscopy: Au(100)-aqueous electrochemical interface, *Phys. Rev. B* **46**, 7096 (1992).
- [67] M. A. Van Hove *et al.*, The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold: I. Experimental observations and possible structural models, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
- [68] N. Takeuchi, C. T. Chan und K. M. Ho, Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure, *Phys. Rev. B* **43**, 13899 (1991).
- [69] J. Perdereau, J. P. Biberian und G. E. Rhead, Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 798 (1974).
- [70] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
- [71] J. V. Barth, H. Brune und G. Ertl, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [72] B. Crone *et al.*, Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors, *Nature* **403**, 521 (2000).
- [73] R. Koeppe, N. S. Sariciftci, P. A. Troshin und R. N. Lyubovskaya, Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 244102 (2005).
- [74] G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi und T. Torres, Covalent and Noncovalent Phthalocyanine-Carbon Nanostructure Systems: Synthesis, Photoinduced Electron Transfer, and Application to Molecular Photovoltaics, *Chem. Rev.* **110**, 6768 (2010).
- [75] M. Shopova, D. Woehrle, V. Mantareva und S. Mueller, Naphthalocyanine Complexes as Potential Photosensitizers for Photodynamic Therapy of Tumors, *J. Biomed. Opt.* **4**, 276 (1999).
- [76] X. Lu, K. W. Hipps, X. D. Wang und U. Mazur, Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d^7 and d^9 Cases, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7197 (1996).

- [77] K. W. Hipps, D. E. Barlow und U. Mazur, Orbital Mediated Tunneling in Vanadyl Phthalocyanine Observed in both Tunnel Diode and STM Environments, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2444 (2000).
- [78] D. E. Barlow, L. Scudiero und K. W. Hipps, Scanning Tunneling Microscopy Study of the Structure and Orbital-Mediated Tunneling Spectra of Cobalt(II) Phthalocyanine and Cobalt(II) Tetraphenylporphyrin on Au(111): Mixed Composition Films, *Langmuir* **20**, 4413 (2004).
- [79] A. Ogunrinde, K. W. Hipps und L. Scudiero, A Scanning Tunneling Microscopy Study of Self-Assembled Nickel(II) Octaethylporphyrin Deposited from Solutions on HOPG, *Langmuir* **22**, 5697 (2006).
- [80] K. Nilson *et al.*, Scanning tunneling microscopy study of metal-free phthalocyanine monolayer structures on graphite, *J. Chem. Phys.* **127**, 114702 (2007).
- [81] A. Manivannan *et al.*, Scanning tunneling microscopy observations of zincnaphthalocyanine on MoS₂, *Thin Solid Films* **226**, 6 (1993).
- [82] L. A. Nagahara *et al.*, Scanning probe and transmission electron microscopy observations of cobalt naphthalocyanine molecules deposited onto a NaCl substrate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 781 (1993).
- [83] A. Manivannan *et al.*, Imaging of vanadynaphthalocyanine aggregates by scanning tunneling microscopy, *Langmuir* **9**, 771 (1993).
- [84] M. Lackinger *et al.*, Tunneling Voltage Polarity Dependent Submolecular Contrast of Naphthalocyanine on Graphite. A STM Study of Close-Packed Monolayers under Ultrahigh-Vacuum Conditions, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2279 (2004).
- [85] T. G. Gopakumar, M. Lackinger, M. Hackert, F. Müller und M. Hietschold, Adsorption of Palladium Phthalocyanine on Graphite: STM and LEED Study, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7839 (2004).
- [86] P. Liljeroth, J. Repp und G. Meyer, Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules, *Science* **317**, 1203 (2007).
- [87] G. Poirier, Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy, *Chem. Rev.* **97**, 1117 (1997).

- [88] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [89] C. Vericat, M. E. Vela und R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3258 (2005).
- [90] Z. H. Cheng *et al.*, Adsorption Behavior of Iron Phthalocyanine on Au(111) Surface at Submonolayer Coverage, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9240 (2007).
- [91] T. Komeda, H. Isshiki und J. Liu, Metal-free phthalocyanine (H₂Pc) molecule adsorbed on the Au(111) surface: formation of a wide domain along a single lattice direction, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 054602 (2010).
- [92] Q. Guo *et al.*, Coverage-Dependent Structures of Cobalt-Phthalocyanine Molecules Adsorbed on Cu(001) Surface, *Langmuir* **26**, 11804 (2010).
- [93] D. G. de Oteyza *et al.*, Copper-phthalocyanine based metal–organic interfaces: The effect of fluorination, the substrate, and its symmetry, *J. Chem. Phys.* **133**, 214703 (2010).
- [94] H. Zhang *et al.*, The structure of FePc on Cu(1 0 0), *Chem. Phys. Lett.* **503**, 53 (2011).
- [95] Z.-Q. Zhang, H.-T. Yan und X.-F. Yue, Catalytic Determination of Trace Formaldehyde with a Flow Injection System Using the Indicator Reaction between Crystal Violet and Bromate, *Microchim. Acta* **146**, 259 (2004).
- [96] G. Clark und F. H. Kasten, *The history of staining, 3. Auflage* (Williams and Wilkins, Baltimore 1983).
- [97] W. Au, S. Pathak, C. J. Collie und T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research/Genetic Toxicology* **58**, 269–276 (1978).
- [98] S. Sengupta und S. K. Sadhukhan, Trivinylogs of Crystal Violet: synthesis and absorption properties of new near-IR dyes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 4332 (2000).
- [99] K. Kneipp *et al.*, Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).

- [100] J. A. Dieringer, R. B. Lettan II, K. A. Scheidt und R. P. Van Duyne, A Frequency Domain Existence Proof of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 16249 (2007).
- [101] S. L. Kleinman *et al.*, Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Crystal Violet Isotopologues: Theory and Experiment, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4115 (2011).
- [102] N. Batina, M. Kunitake und K. Itaya, Highly ordered molecular arrays formed on iodine-modified Au(111) in solution: in situ STM imaging, *J. Electroanal. Chem.* **405**, 245 (1996).
- [103] K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake und K. Itaya, In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ordering Processes of Adsorbed Porphyrin on Iodine-Modified Ag(111), *J. Phys. Chem.* **100**, 7185 (1996).
- [104] N. Batina, A. Huerta, O. Pizio, S. Sokolowski und A. Trokhymchuk, A primitive model for hexamethylpararosaniline (crystal violet) monomolecular adlayer: a Monte Carlo simulation study, *J. Electroanal. Chem.* **450**, 213 (1998).
- [105] L.-J. Wan, S. Shundo, J. Inukai, und K. Itaya, Ordered Adlayers of Organic Molecules on Sulfur-Modified Au(111): In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study, *Langmuir* **16**, 2164 (2000).

Veröffentlichungen

Artikel

- [A1] P. Mehring and A. Beimborn and C. Westphal, the structural formation of methylthiolate SAMs on Au(111) for short deposition times from solution, *Applied Surface Science* **256**, 7265 (2010)
- [A2] P. Mehring and A. Beimborn and T. Lühr and C. Westphal, Metal-Free Naphthalocyanine Structures on Au(100) at Submonolayer Coverage, *J. Phys. Chem. C* **116**, 12819 (2012)
- [A3] P. Mehring und C. Westphal, Naphthalocyanine on Au Surfaces: Adsorption and Structural Formation, *G.I.T. Imaging and Microscopy* **14**, 22 (2012)
- [A4] L. El-Kareh, P. Mehring, V. Caciuc, N. Atodiresei, A. Beimborn, S. Blügel und C. Westphal, Self-assembled monolayers of methylselenolate on the Au(111) surface: A combined STM and DFT study, (in Vorbereitung)

Konferenzbeiträge

- [K1] F. Schönbohm, C. Flüchter, D. Weier, S. Döring, P. Mehring, U. Berges und C. Westphal, Photoelectron spectroscopy (XPS) studies on the system zirconium oxide on Si(100), DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2008

- [K2] P. Mehring, A. Beimborn, D. Weier, F. Schönbohm, T. Lühr und C. Westphal, STM study of growth, structure, and stability of DMDS on Au(111), DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2009
- [K3] A. Beimborn, P. Mehring, D. Weier und C. Westphal, STM study of fullerene molecules on alkanethiol based monolayers, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2010
- [K4] P. Mehring, A. Beimborn und C. Westphal, STM study of the structural formation of C₆₀ on a thiol tethered Au(111) surface, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2010
- [K5] A. Beimborn, P. Mehring, D. Weier und C. Westphal, Two Dimensional Organization of C₆₀ on Alkanethiol Monolayers, ISPM, Sapporo 2010
- [K6] L. El-Kareh, A. Beimborn, P. Mehring, D. Handschak und C. Westphal, Structural formation of thiophene-2-thiol on gold, DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2011
- [K7] L. El-Kareh, A. Beimborn, P. Mehring und C. Westphal, Self-Assembled Monolayers of Dimethyldiselenide on Au(111), DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2011
- [K8] P. Mehring, A. Beimborn, T. Lühr und C. Westphal, Naphthalocyanine on Au(100) - adsorption and structural formation at submonolayer coverage, DPG-Frühjahrstagung, Berlin 2012
- [K9] P. Mehring und C. Westphal, Naphthalocyanine on Au surfaces: adsorption and structural formation, ISPM, Toronto 2012

Danksagung

Mein herzlichster Dank gebührt an dieser Stelle all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Die sehr angenehme Atmosphäre im Lehrstuhl, aber auch die Unterstützung im privaten Bereich, hat insbesondere in schwierigen Phasen der Arbeit dazu beigetragen neue Motivation zu finden.

Im Besonderen gilt mein Dank:

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Carsten Westphal für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Gespräche, die Durchsicht der Manuskripte und die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die ein effektives und sorgenfreies Arbeiten ermöglicht haben.

Den ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenmitglieder des Lehrstuhls E1b für eine angenehme Atmosphäre im Büro und tatkräftige Unterstützung im Labor, sowie zahlreiche Diskussionen. Insbesondere gebührt mein Dank Axel Beimborn für die Einweisung am experimentellen Aufbau und Hilfestellung im Labor. Ebenfalls Frank Schönbohm, Daniel Weier und Tobias Lühr für ein entspanntes Klima in unserem Büro, aber auch für unzählige Anregungen, Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung im Labor. Frau Kralemann, Herr Schemionek, Frau Pike und der gesamten mechanischen-, sowie elektronischen Werkstatt und dem Präparationslabor für die unkomplizierte Fertigung so mancher Komponenten.

Tobias Lühr und Jan Fasel für die mehrjährige Fahrgemeinschaft nach Dortmund.

Meinen Eltern, Jürgen und Andrea, meiner Verlobten Jenny und meiner Schwester Carina für die unaufhörlichen Ermutigungen in schwierigen Phasen der Arbeit und natürlich auch für das Ertragen so mancher Launen während dieser Zeit.

Nicht zuletzt meinen Freunden für den hervorragenden Freizeitausgleich zu dem Büroalltag.

Anhang

A.1 Abkürzungsverzeichnis

STM	scanning t unneling m icroscope	Rastertunnelmikroskop
AFM	atomic/scanning f orce m icroscope	Rasterkraftmikroskop
MFM	m agnetic f orce m icroscope	Magnetkraftmikroskop
SAM	self- a ssembled m onolayer	Selbstorganisierende Monolage
LEED	low energy e lectron d iffraction	Beugung niederenergetischer Elektronen
DMDS	dimethyl d isulfide	Dimethyldisulfid
OFET	organic field- e ffect t ransistor	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	organic light- e mitting d iode	Organische Leuchtdiode
LUMO	lowest u noccupied m olecular o rbital	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
HOMO	highest o ccupied m olecular o rbital	Höchstes besetztes Molekülorbital
LDOS	local d ensity o f s tates	Lokale Zustandsdichte
UHV	ultra- h igh v acuum	Ultrahochvakuum
fcc	face- c entered c ubic	Kubisch flächenzentriert
hcp	hexagonal c lose- p acked	Hexagonal dichtgepackt
HOPG	highly o riented p yrolytic g raphite	Hoch orientierter pyrolytischer Graphit
H₂Nc	Naphthalocyanine C ₄₈ H ₂₆ N ₈	Naphthalocyanin C ₄₈ H ₂₆ N ₈
H₂Pc	Phthalocyanine C ₃₂ H ₁₈ N ₈	Phthalocyanin C ₃₂ H ₁₈ N ₈

A.2 Parameter der STM-Aufnahmen

Abbildung Nr.	Größe der Aufnahme,	Tunnelspannung [V],	Tunnelstrom [nA]
Abbildung 5.2	$50 \times 25 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,4 \text{ V}$,	$I_T = 0,14 \text{ nA}$
Abbildung 5.4	$120 \times 60 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,7 \text{ V}$,	$I_T = 0,10 \text{ nA}$
Abbildung 5.5	$160 \times 160 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,1 \text{ V}$,	$I_T = 0,04 \text{ nA}$
Abbildung 6.2 (a)	$120 \times 120 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,1 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.2 (b)	$70 \times 70 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,3 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.3 (a)	$150 \times 150 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,9 \text{ V}$,	$I_T = 0,02 \text{ nA}$
Abbildung 6.3 (b)	$75 \times 75 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,3 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.4 (a)	$10 \times 10 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.4 (b)	$10 \times 10 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.8 (a)	$80 \times 80 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,7 \text{ V}$,	$I_T = 0,02 \text{ nA}$
Abbildung 6.8 (b)	$15 \times 15 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,4 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.9 (a)	$120 \times 120 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,1 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.9 (b)	$70 \times 70 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,9 \text{ V}$,	$I_T = 0,06 \text{ nA}$
Abbildung 6.10 (a)	$150 \times 150 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,4 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.10 (b)-(e)	$75 \times 33 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,4 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.11 (a)	$35 \times 35 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,4 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.11 (b)	$10 \times 10 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 6.12	$125 \times 125 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,6 \text{ V}$,	$I_T = 0,08 \text{ nA}$
Abbildung 6.13 (a)	$100 \times 100 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,9 \text{ V}$,	$I_T = 0,04 \text{ nA}$
Abbildung 6.13 (b)	$60 \times 60 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,9 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 7.2 (a)	$100 \times 100 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 7.2 (b)	$45 \times 45 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,04 \text{ nA}$
Abbildung 7.3 (a)	$30 \times 30 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,9 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 7.3 (b)	$20 \times 20 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,5 \text{ V}$,	$I_T = 0,02 \text{ nA}$
Abbildung 7.4	$13 \times 13 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 7.5 (a)	$60 \times 60 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,1 \text{ V}$,	$I_T = 0,04 \text{ nA}$
Abbildung 7.5 (b)	$20 \times 20 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,1 \text{ V}$,	$I_T = 0,06 \text{ nA}$
Abbildung 7.6	$12 \times 12 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,3 \text{ V}$,	$I_T = 0,06 \text{ nA}$
Abbildung 7.7	$300 \times 300 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,03 \text{ nA}$
Abbildung 7.8 (a)	$100 \times 100 \text{ nm}^2$,	$U_G = -1,0 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$
Abbildung 7.8 (b)	$20 \times 20 \text{ nm}^2$,	$U_G = -0,8 \text{ V}$,	$I_T = 0,01 \text{ nA}$