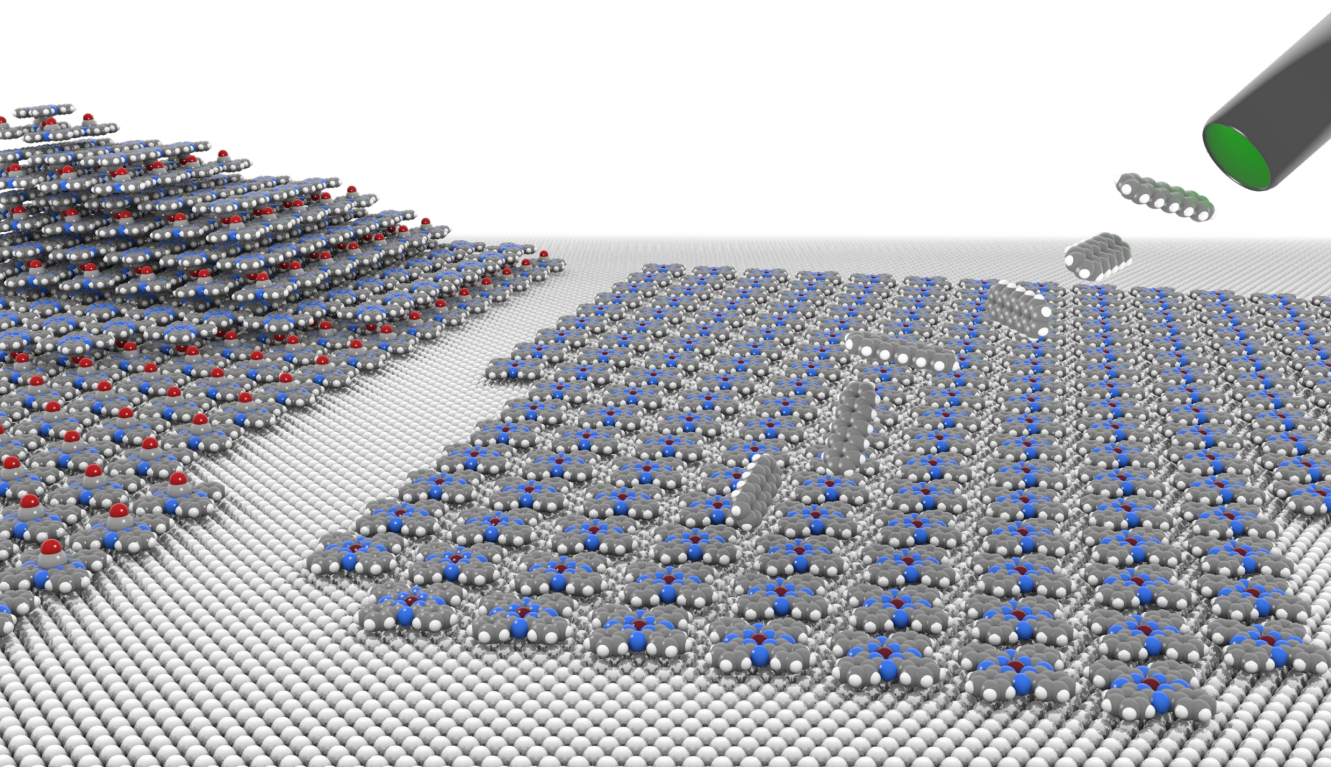


Philipps



Universität
Marburg

Über den Einfluss von Phthalocyanin-Monolagen auf die Struktur organischer Dünnschichten auf Metalloberflächen



Alexander Mänz
Dissertation 2017
Fachbereich Physik

Philipps



Universität
Marburg

Über den Einfluss von Phthalocyanin-
Monolagen auf die Struktur organischer
Dünnschichten auf Metalloberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Alexander Mänz

aus
Aachen

Marburg, 2017

Vom Fachbereich Physik der Philipps-
Universität als Dissertation angenommen am: 11.04.2017
Erstgutachter: Prof. Dr. Gregor Witte
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Jakob
Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2017
Hochschulkenziffer: 1180

Kurzbeschreibung

In der vorliegenden Dissertation wird der Einfluss von Monolagen der molekularen, organischen Halbleiter Kupferphthalocyanin (CuPc) und Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc) auf das Wachstum und die Struktur von mehrschichtigen organischen Dünnschichten auf Metallsubstraten untersucht. Im homomolekularen Fall wird der Einfluss von polaren TiOPc-Mono- und -Bilagen auf die TiOPc-Multilagenstruktur charakterisiert. Wachstumsphasen von dünnen Schichten werden bedeckungsabhängig mit Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht. Die 2D-Einheitszellenparameter sowie die molekulare Orientierung relativ zum Substrat werden analysiert und mit Ergebnissen aus der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Infrarot-Spektroskopie (IRAS) verglichen. Mithilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgenbeugung (XRD) wird die Morphologie und Kristallinität von Multilagenfilmen mit Charakteristika der Grenzfläche korreliert. Auf Ag(111)-Substraten werden im Bedeckungsbereich der Submonolage drei Phasen unterschiedlicher Kommen-surabilität gefunden. Auf Au(111)-Oberflächen sind dazu vergleichbare (Sub-)Monolagenstrukturen zu finden, welche eine deutlich inhomogenere lokale Bedeckung zeigen. Für beide Substrate und alle Bedeckungen kann eine Orientierung der Sauerstoffe in Richtung des Vakuums festgestellt werden. Bei Adsorption von Bilagenmolekülen nehmen diese eine vertikal gespiegelte Geometrie ein und bilden durch Wechselwirkung mit den Monolagenmolekülen und dem Substrat intrinsisch stabilisierte Doppellagen aus. Diese sind Konstruktionsgrundlage für mehrschichtige Filme, welche aufgrund schlechter geometrischer Kongruenz zwischen der komprimierten Bilagenstruktur und den Bulk-Polymorphismen stark entnetzen. Die Ausbildung eines Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus mit 1–2 benetzenden Doppellagen und separierten Kristalliten ist die Folge. Auf Metall-, Salz- und Halbleiteroberflächen adaptierte Polymorphismen (*Phase I* und *β-Phase*) entsprechen den Bulk-Phasen des TiOPc-Ausgangspulvers. Das Auftreten der *β-Phase* hängt dabei kritisch vom Substrat und damit von der Beschaffenheit der Metall-Organik-Grenzfläche ab.

Im heteromolekularen Fall wird die Struktur von Dünnschichten des organischen Halbleiters Pentacen (Pen) auf einer Monolage CuPc auf Münzmetalloberflächen untersucht. Als vorangehende Studie wird zunächst die Präparation von stark gebundenen CuPc-Monolagen über die Desorption von CuPc-Multilagendiskutiert. Für Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen zeigt sich ein Temperaturfenster von $520\text{ K} < T < 550\text{ K}$, in welchem CuPc-Multilagendesorbiert werden müssen, um eine langreichweitig geordnete, dichtgepackte Monolage zu erhalten. Auf Au(111)-Oberflächen ist diese stabil gegen kurzzeitigen Lufteinfluss. Auf Ag(111)-Substraten führt Luftkontakt zu einer Oxidation der Oberfläche und zur Aufhebung der langreichweitigen Ordnung. Auf Cu(001)-Oberflächen verhindert die starke Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung eine Monolagenpräparation bei hohem molekularem Fluss. Sukzessive Deposition von Pentacen führt im niedrigen Bedeckungsbereich ($\lesssim 2\text{ nm}$) zu einer undefinierten, metastabilen Struktur auf allen Substraten. Die Dicke dieser Struktur ist substratabhängig und wird durch die Konkurrenz verschiedener Anteile der Van-der-Waals-Wechselwirkung erklärt. Auf allen betrachteten Substraten zeigen AFM-Messungen, dass die metastabile Phase nach wenigen Schichten in eine kristalline Struktur mit aufrechter Molekülgeometrie übergeht. Untersuchungen der Kristallinität der pyramidalen Domänen zeigen das exklusive Auftreten der substratinduzierten Dünnschichtphase und eine starke Abhängigkeit von der Rauigkeit der zugrundeliegenden CuPc-Monolage. Dies zeigen vergleichenden Studien an Pentacen-Dünnschichten auf einer gestörten CuPc-Monolage auf Cu(001)-Substraten und auf polykristallinem Gold. Hinsichtlich der Multilagendstruktur kann der Einfluss einer CuPc-Kontaktschicht auf Pentacen-Dünnschichten mit dem von selbstassemblierenden Monolagen verglichen werden.

Abstract

In this work, the influence of monolayers of the molecular organic semiconductors Copper-Phthalocyanine (CuPc) and Titanyl-Phthalocyanine (TiOPc) on the growth and structure of organic thin films on metal substrates is investigated. TiOPc thin films are utilized as a model system for a homo-molecular multilayer structure, in which the metal-organic interface is formed by the organic thin film itself. Mono-, bi- and multilayer structures are investigated by scanning tunnelling microscopy (STM) with respect to coverage. In the submonolayer regime, 3 phases with different types of commensurism are found. The 2D unit cell size, as well as the molecular orientation relative to the substrate are analyzed and compared with results from low energy electron diffraction (LEED) and infrared adsorption spectroscopy (IRAS). Structures found for TiOPc (sub-)monolayers on Au(111) substrates show comparable phases with significantly higher inhomogeneity regarding the local coverage. A uniform vertical molecular orientation is found for all monolayer phases and on all substrates, with the Oxygen pointing towards the vacuum. Consecutively deposited bilayer molecules adsorb in inverted geometry, establishing strong interactions with the underlying monolayer and the substrate and forming a stabilized double layer framework. Those frameworks are also the basis for multilayered systems, in which no wetting beyond the first bilayer framework is found. Instead, atomic force microscopy (AFM) reveals the occurrences of dewetted crystallites on Ag(111) and Au(111), as well as on KCl(001) and HOPG substrates. X-ray Diffraction (XRD) provides information on the adapted crystallographic polymorphs (*phase I* and *β -phase*) dependent on the substrate. Adapted polymorphs are compared to the crystal structures found in raw TiOPc powder. Beside this assignment, no substrate-induced thin film phase is found.

In the case of heteromolecular interfaces, CuPc monolayers are used as a contact layer between coinage metal substrates and thin films of the organic semiconductor pentacene (Pen). Firstly, a reliable and reproducible protocol for the preparation of CuPc monolayers is established. Its frontiers regarding the preparation parameters, structural stability and applicability to other systems are stated. We find a temperature range of $520\text{ K} < T < 550\text{ K}$, in which CuPc multilayer desorption leads to long-range ordered monolayers on Ag(111) and Au(111) substrates. On Cu(001) surfaces, the strong adsorbate-substrate coupling denies a monolayer preparation at high molecular flux. Consecutive deposition of Pentacene leads to the growth of metastable structures at low coverages ($\lesssim 2\text{ nm}$) on Ag(111) and Au(111) substrates. The actual thickness of this metastable structure can be correlated to the interaction of different Van-der-Waals forces dependent on substrate characteristics. Upon further deposition, Pentacene arranges in pyramidal-shaped domains with upright molecular orientation and adopts the substrate-induced thin film phase, as revealed by AFM and XRD. The crystallinity of thin films with a thickness of 30 nm strongly depends on the roughness of the underlying substrate. This is proven using distorted CuPc monolayers on Cu(001) as contact layer and poly-crystalline gold substrates. Regarding the multilayer structure only, the influence of a CuPc buffer layer between a metal substrate and a Pentacene multilayer film can be compared to the use of self-assembling monolayers (SAMs) as a contact layer.

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung / Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Metall-Organik-Wechselwirkungen	7
2.2 Organik-Organik-Wechselwirkungen	10
2.3 Epitaxie, Koinzidenz und Kommensurabilität	13
2.4 Morphologie von organischen Dünnschichten	17
2.5 Rauigkeit und Korngrenzen	22
2.6 Kristallographie	23
2.7 Substrat-Materialien	25
2.7.1 Einkristalline Metalloberflächen	25
2.7.2 Epitaktische Metallabscheidung auf mineralischen Substraten	28
2.7.3 Alkalihalogenide und Graphit	29
2.8 Adsorbat-Materialien	30
2.8.1 Phthalocyanine	30
2.8.2 Pentacene	36
3 Experimentelle Grundlagen	39
3.1 Messmethoden	39
3.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)	39
3.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	42
3.1.3 Röntgenbeugung (XRD)	44
3.1.4 Röntgenkantenabsorption (NEXAFS)	45
3.2 Apparatives	49
3.2.1 Substrat-Präparation	49
3.2.2 Dünnschicht-Präparation	49

3.2.3	UHV STM Apparatur	51
3.2.4	HE-SGM Beamline bei BESSY II	52
3.2.5	STM-Messungen	53
3.2.6	AFM-Messungen	54
3.2.7	XRD-Messungen	54
4	TiOPc auf Metalloberflächen	55
4.1	Einleitung	55
4.2	Ziel des Projekts	56
4.3	TiOPc-Monolagenstrukturen auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten	57
4.3.1	(Sub-)Monolagenstrukturen auf Ag(111)	57
4.3.2	Monolagenstruktur auf Au(111)	68
4.3.3	Verunreinigungen	71
4.4	Struktur von TiOPc-Bilagen auf Ag(111)- und Au(111)	73
4.4.1	Bilagenstruktur auf Ag(111)-Oberflächen	73
4.4.2	Bilagenstruktur auf Au(111)-Oberflächen	76
4.5	Multilagenstrukturen	80
4.5.1	Struktur bei Bedeckung von Bilage bis 2 nm	80
4.5.2	Struktur bei Bedeckung von 2 bis 40 nm	82
4.5.3	Kristallinität	83
4.6	Zusammenfassung des Kapitels	89
5	CuPc-Monolagen als Kontaktschicht	93
5.1	Einleitung	93
5.2	Ziel des Projekts	95
5.3	Monolagen-Präparation von CuPc durch Multilagensorption	95
5.3.1	Monolagen-Charakterisierung	96
5.3.2	Stabilität	101
5.3.3	Kontraständerung einzelner Monolagen-Moleküle	108
5.4	Pentacen auf CuPc-Monolagen	112
5.4.1	Strukturbetrachtungen auf Ag(111)	112
5.4.2	Strukturbetrachtungen auf Au(111)	116
5.4.3	Struktur auf Cu(001) und Au(poly)	118
5.5	Diskussion und Zusammenfassung des Kapitels	121
5.5.1	Monolagenpräparation	121
5.5.2	Pentacen Submonolage	123
5.5.3	Pentacen-Multilage	126
6	Zusammenfassung	129

A Anhang	133
A.1 F ₁₆ CuPc als Kontaktsschicht für Pentacenfilme	135
A.1.1 Einleitung	135
A.1.2 Monolagenpräparation	136
A.1.3 Ergebnisbetrachtung	140
A.2 Adsorption von CuPc auf Pen auf Ag(111)	141
A.3 Adsorption von C ₆₀ auf CuPc auf Au(111)	143
A.4 Wachstum von TTF–TCNQ auf KCl(001)-Substraten	145
A.4.1 Ziel des Projekts	145
A.4.2 Anmerkung zu Vorarbeiten im Rahmen der Masterarbeit	145
A.4.3 Morphologie von TTF–TCNQ-Dünnschichten	145
A.4.4 Charakterisierung der Dünnschichtphase	155
A.4.5 Verunreinigungen bei hohen Substrat-Temperaturen . .	157
A.4.6 Grenzflächenphänomene bei Langzeitreaktionen	160
A.4.7 Formation von Alkali-TCNQ Verbindungen	164
A.4.8 Diskussion der K–TCNQ-Formation als Grenzflächen-	
prozess	165
A.4.9 Transfer von epitaktisch gewachsenen organischen Dünnschichten	
auf andere Substrate	166
A.4.10 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von TTF–	
TCNQ Dünnschichten	168
Literaturverzeichnis	171
Abbildungsverzeichnis	191
Tabellenverzeichnis	195
Abkürzungs- und Formelverzeichnis	197
Danksagung	199
Wissenschaftlicher Werdegang	201
Liste der Publikationen	203

Betrachtet man die Erde aus der Perspektive von Astronauten, Asteroiden oder Aliens, so zeigt sie sich als perfekte Kugel von grün und blau, Land und Wasser, jeweils klar von einander abgegrenzt. Ein etwas detaillierterer Blick erlaubt bereits eine Differenzierung von steilen Klippen, an welchen das Meer abrupt endet, und breiten Stränden mit undefiniertem Wasser-Land-Übergang. Noch einen Schritt näher offenbart sich die See je nach Wetterlage mal unruhig und rau, die Luft von Gischt durchnässt, doch manchmal auch so spiegelglatt, dass man hindurchsehen kann. Dann fällt der Blick auf die meist verborgene untere Grenze, den Grund des Meeres, wo Wasser durch Schlick und Sand allmählich in feste Materie übergeht. Je tiefer der Blick, desto komplexer und vielfältiger offenbart sich die zunächst trivial erscheinende Grenzfläche zwischen Wasser, Erde und Luft.

Grenzflächen zwischen ungleichen Elementen versetzen seit Jahrhunderten neugierige Geister in Erstaunen. Bereits 1774 diskutierten Franklin *et al.*, dass ein Teelöffel voll Öl, gegossen in einen Teich, die wind-induzierte Wellenbildung auf einer Fläche von ca. 2000 m² unterbindet [1], was die wohl früheste, systematische Untersuchung einer funktionalisierenden Oberflächenmodifikation ist. Sie führt zu zwei grundlegenden Erkenntnissen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wesentlich sind:

1. Die Anzahl der inkorporierten Atome oder Moleküle im Inneren eines Festkörpers („Bulk“) ist meist um Größenordnungen höher als die an seiner Oberfläche. Einerseits wird deshalb wenig Material zur Beschichtung derselben benötigt, andererseits führt dieser Umstand zu besonderen Herausforderungen bei der Beobachtung einer solchen Grenzfläche.¹
2. Der Teich zeigt aufgrund dieser Oberflächenmodifikation eine veränderte Wechselwirkung bei Lufteinfluss, da die Luft-Wasser-Kontaktfläche durch die Grenzflächen Luft-Öl und Öl-Wasser ersetzt wurde. Effektiv

1 „*But when put on water it spreads [...] becoming so thin [...] as to be invisible*“, [1]. Dieser Umstand schränkt die Wahl der Charakterisierungsmethoden auf oberflächensensitive Techniken ein.

konnte also eine Eigenschaft des Teichs beeinflusst werden, ohne dass Charakteristika des Wassers oder der Luft geändert wurden.

Das zuletzt genannte Prinzip findet in diversen Alltagsgegenständen Verwendung, sei es als Windschutzscheibenbeschichtung mit „Lotus-Effekt“ oder in Form von haftvermittelnden Kontaktschichten für Wandfarben. Deshalb besteht an der Erforschung von Grenzflächenmodifikationen nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung fundamentales Interesse, sondern sie öffnet auch ein Tor zur Anwendung organischer Halbleiterfilme in elektronischen Bauelementen [2].

Die Physik an Metall-Halbleiter-Grenzflächen beruht darauf, dass die Angleichung der jeweiligen Fermi-Niveaus einen Ladungstransfer an der Grenzfläche induziert. Dieser verändert die energetische Lage des Valenz- und Leitungsbands des Halbleiters und führt zur Ausbildung einer Verarmungszone an der Grenzfläche, welche für die Elektronen eine sog. Injektionsbarriere („Schottky-Kontakt“) darstellt. Die energetische Höhe und räumliche Ausdehnung dieser Barriere ist abhängig von der Stärke des Ladungstransfers und ein dominanter Faktor für die Effizienz von Halbleiterbauelementen [3]. Eine Oberflächenmodifikation hat hierbei das Ziel, die elektronische Struktur der Oberfläche derart zu modifizieren, dass Ladungsträger eine möglichst kleine Injektionsbarriere überwinden müssen. Aufgrund ihrer Vielfalt und Modifizierbarkeit bieten sich in dieser Funktion molekulare organische Halbleiter an. Bei Einzelmolekülen tritt das Substrat hauptsächlich mit dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital („HOMO“ & „LUMO“²) in Wechselwirkung. Bei periodischer Anordnung der Moleküle in einem Kristallgitter nehmen HOMO und LUMO im molekularen Festkörper die Funktion eines Valenz- und Leitungsbands ein [4], allerdings mit sehr schmalen Bandbreiten, ein. Aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkung entspricht die elektronische Struktur eines organischen Festkörpers damit weitestgehend der eines Einzelmoleküls [5].

Durch die Anwendung organischer Dünnschichten in Halbleiterbauelementen wird eine attraktive Alternative zur anorganischen Elektronik erhofft, deren Vorteile sich folgendermaßen zusammenfassen lassen [6]:

- Die großchemische Synthetisierung der nur in Kleinstmengen benötigten und im Vergleich oftmals weniger toxischen Materialien sind ein Kostenfaktor, welcher zusätzlich von einer technisch unaufwändigen Präparation

2 Ein Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen ist auf Seite 197 zu finden.

(tiefe Temperaturen und Drücke, nasschemisch ohne Ätzprozesse) profitiert. Organische Solarzellen könnten beispielsweise eine weniger effiziente, dafür aber in Massenware herstellbare Alternative zu anorganischen Photovoltaik-Anlagen darstellen.

- Durch spezifischere Funktionalisierung können Anwendungen energetisch effizienter arbeiten, zum Beispiel emittieren OLEDs effizienter durch die Nutzung Pt-Octaethylporphyrin als roter Phosphoreszenz-Emitter.
- Die Substituierung von funktionalisierten Liganden ermöglicht es, ausgewählte Eigenschaften einer molekularen Struktur zu beeinflussen (bspw. das Dipolmoment), während andere erhalten bleiben (bspw. die Adsorptionscharakteristik auf bestimmten Substraten). So können Strukturen mit verschiedenen Funktionen gleichsam auf einem Substrat abgeschieden werden. Eine prominente Anwendung sind Laborchips („Lab-on-a-Chip“), bei welchen mithilfe organischer Halbleiter (z.B. CuPc / C₆₀-Photodetektoren [7]) die gesamte Sensorik eines Analyselabors auf einem einzigen, chipkartengroßen Substrat untergebracht werden [8].

Ogleich die möglichen Anwendungsbereiche vielversprechend sind, bringt die Verwendung von organischen Halbleitermaterialien ebenso eine Vielzahl von systematischen Komplikationen mit sich. In erster Linie ist die intrinsische Leitfähigkeit eines Moleküls aufgrund der Formanisotropie hochgradig richtungsabhängig, was ganz im Gegensatz zu atomaren Halbleitersystemen die molekulare Orientierung an einer Grenzfläche zu einem entscheidenden Parameter macht. Zusätzlich ist die intermolekulare Wechselwirkung weniger langreichweitig ($\propto R^{-6}$) als die üblicherweise kovalente Bindung zwischen anorganischen, atomaren Halbleitern ($\propto R^{-2}$). Dies erlaubt zwar die Anwendung auf flexiblen Kunststoff-Substraten, allerdings führt dieser Umstand auch zu größeren und vom Packungsmotiv abhängigen Abständen zwischen den konjugierten Elektronensystemen. Bei Raumtemperatur läuft der Ladungsträgertransport fast ausschließlich über hopping-Prozesse ab und wird durch große Abstände der Moleküle stark beeinträchtigt. Entsprechend ist neben der molekularen Orientierung an einer Grenzfläche auch die adaptierte Kristallstruktur von entscheidender Bedeutung für die Ladungsträgermobilität μ und der im Bereich optischer Aktivität dominanten Diffusivität von Frenkel- und Ladungstransfer-Exzitonen innerhalb eines kristallinen Festkörpers. Als Folge dieser Einschränkungen liegt μ für kristalline organische Halbleiter in der Größenordnung von maximal $10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ und ist damit bis zu 3 Größenordnungen kleiner als für anorganische Halbleiter [6, 9]. Dabei spiegelt dieser Wert eine obe-

re Grenze wider, da die aus der Ladungsträgermobilität hervorgehende Leitfähigkeit ($\sigma = n e \mu$, mit n : Ladungsträgerdichte und e : Elementarladung) kritisch von der Kristallinität abhängt [10]. Für nicht-kristalline Halbleiterschichten führt dies zu weit schlechteren Leitfähigkeiten sowie kleineren Diffusionslängen der Exzitonen [11].

Bei der tatsächlichen Anwendung organischer Dünnschichten in elektronischen Bauelementen kommt eine Vielzahl bislang kaum verstandener Prozesse hinzu, darunter die Folgenden:

- Die exakte Mechanik des Angleichs der Energie-Niveaus an der Grenzfläche von Metallen und organischen (Halb-)Leitern [5].
- Einfluss von Oberflächendefekten eines Metallsubstrats auf die Struktur eines organischen Adsorbats.
- Entzunderungseffekte an der Metall-Organik-Grenzfläche [12].
- Abhängigkeit des Ladungsträgertransportes von den Polymorphismen und Orientierungen eines organischen Dünnschichtfilms.
- Heterostrukturbildung an Organik-Organik-Grenzflächen [13].
- Interkalationsprozesse bei der Deposition von Metallfilmen auf organische Strukturen [14].
- Chemische Stabilität gegenüber (Photo-)Oxidation, thermischer Dekomposition, Diels-Alder-Addukt-Formation oder Strahlungsschäden [15–18].

Diese Effekte gilt es zu verstehen und zu kontrollieren, um die oben genannten Vorteile organischer Elektronik effizient nutzen zu können.

Eine wissenschaftliche Beschreibung organischer Elektronikbauelemente findet vielerorts aus anwendungsbezogener, meist phänomenologischer Sicht statt [9, 19], was in relativ kurzer Zeit zu einer Vielzahl kommerziell relevanter Anwendungsmöglichkeiten von opto-elektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden („OLEDs“) [20–22] und Solarzellen („OPVs“) [20, 23, 24] über Feldeffekttransistoren („OFETs“) [25–27] bis hin zu Gas-Sensoren [28–30] und elektronischem Papier [31] geführt hat. Die Vorhersagekraft für unbekannte Systeme ist auf Basis solcher Studien begrenzt, da ein tiefgehendes, mikroskopisches Verständnis der physikalischen Abläufe sowohl an den Grenzflächen als auch innerhalb der (oftmals amorphen) aktiven, organischen Schicht fehlt. Um diese Mechanismen zu verstehen und sukzessiv kontrollieren zu können, werden im Rahmen der Grundlagenforschung Modellsysteme mit überschaubaren Frei-

heitsgraden untersucht, also Moleküle mit einer Größe kleiner als 50 Atome, maximal 2 verschiedenen Elementen (Wasserstoff jeweils ausgenommen) und möglichst großer Symmetrie [32]. Bemerkenswert sind an dieser Stelle Studien der Metall-Organik-Grenzfläche am Beispiel des Systems einer adsorbierten Monolage PTCDA auf Metalloberflächen [33–37]. Da zumindest die strukturellen Eigenschaften dieses Systems nur bedingt mit denen anderer planarer Kohlenwasserstoffe („PAHs“) vergleichbar sind, zielen jüngere Studien vermehrt auf die Untersuchung dünner Molekülfilme aus leichter funktionalisierbaren Spezies ab. Unter den bekanntesten Vertretern finden sich die Molekülklassen der Phthalocyanine [38] und der Acene [39], welche beide auch in realen Applikationen genutzt werden. Deren Vertreter Kupferphthalocyanin und Pentacen (s. Abb. 2.12, S. 31) heben sich in der Funktion als aktive Schicht in OFETs durch außergewöhnliche Ladungsträgermobilitäten hervor [9, 40]. Zusätzlich sind die Adsorptions- und Kristallisationseigenschaften erstens als hinreichend definiert bekannt, um grundlegende Prozesse analysieren zu können, und zweitens für ihre Klasse weitestgehend prototypisch, sodass eine Übertragung der gefundenen Mechanismen auf verwandte Vertreter möglich ist. Erst durch strukturelle Untersuchungen (Epitaxie, Morphologie, Kristallinität) solcher Modellsysteme ist es möglich, Charakteristika des Ladungsträgertransports innerhalb eines Systems mit der Struktur desselben zu korrelieren.

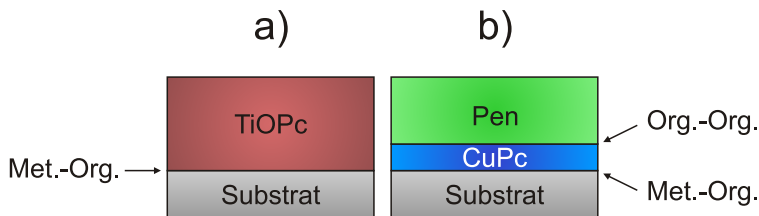


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der untersuchten Systeme.

- a) Homomolekularer Fall: TiOPc auf Metalloberflächen (Kapitel 4).
- b) Heteromolekularer Fall: Pentacen auf CuPc-Monolage auf Metalloberflächen (Kapitel 5).

Ziel und Inhalt der vorliegenden Dissertation ist die strukturelle Charakterisierung der Metall-Organik-Grenzfläche am Beispiel zweier Phthalocyanine (Kupfer- und Titanyl-Phthalocyanin, „CuPc“ und „TiOPc“) und die Auswirkungen der spezifischen Charakteristika auf das folgende Multilagenwachstum. Nach Darlegung der theoretischen und experimentellen Grundlagen erfolgt in Kapitel 4 die Charakterisierung des homomolekularen Falls. In diesem wird die Struktur von TiOPc-Multilagen mit Hinblick auf die Eigenschaften der zugrundeliegenden TiOPc-Mono- bzw. Bilagen auf Gold- und Silberoberflächen kristallographisch und morphologisch analysiert. Im darauffolgenden Kapitel 5 wird der heteromolekulare Fall betrachtet, bei welchem eine CuPc-Monolage auf Münzmetalloberflächen als Kontaktschicht für darauffolgendes Wachstum von Pentacen-Multilagen dient. Dabei werden zunächst die Präparation der CuPc-Monolagen per Multilagensorption diskutiert und erhaltene Strukturen hinsichtlich ihrer Stabilität charakterisiert. Pentacenfilme werden hinsichtlich ihrer molekularen Orientierung und morphologischen sowie kristallographischen Eigenschaften untersucht. Im Anhang sind vergleichende Studien zu strukturell verwandten Systemen (perfluorierte Phthalocyanine, bzw. C_{60}) zu finden. Außerdem sind themenfernere Seitenprojekte zur Molekülklasse der Ladungstransfersalze, welche bislang nur in Teilen veröffentlicht sind, ausgewertet.

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Konzepte, welche zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nützlich sind, vorgestellt. Zunächst wird eine qualitative Einführung in die relevanten Wechselwirkungsmechanismen an der Metall-Organik- und Organik-Organik-Grenzfläche gegeben, bevor auf die festkörperphysikalischen Konzepte der Kristallisation organischer Dünnschichten eingegangen wird. Es folgt eine Einführung in die Klassen der relevanten Materialien.

2.1 Metall-Organik-Wechselwirkungen

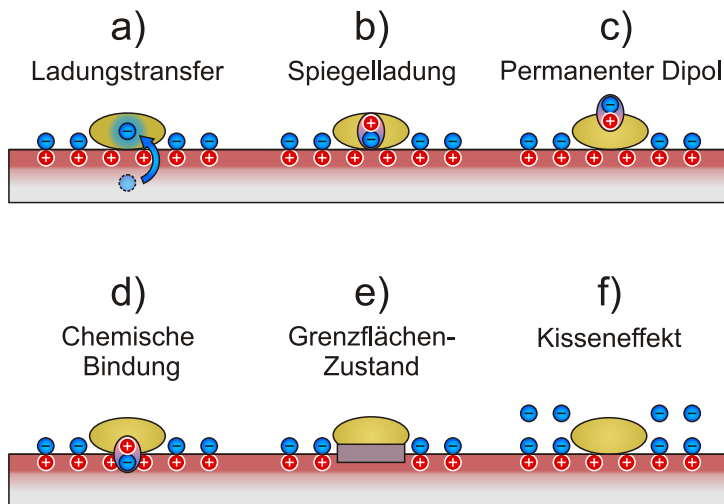


Abbildung 2.1: Mögliche Oberflächenprozesse, die bei Adsorption eines Moleküls zur Ausbildung eines Dipolmoments führen können. Adaptiert von [41].

An der Oberfläche eines Metalls zeigt sich aufgrund des Symmetriebruchs eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der freien Ladungsträger außerhalb des Festkörpers. Bei der Adsorption molekularer Festkörper auf einer Oberfläche treten diese in Wechselwirkung mit der Elektronendichte oberhalb und den positiven Kernen unterhalb der Grenzfläche. Durch verschiedene Prozesse, welche

in Abbildung 2.1 nach Ishii *et al.* [41] skizziert sind, kann diese Wechselwirkung zu einer Veränderung der elektronischen Struktur führen. Im Folgenden werden diese Effekte kurz erläutert:

(a) *Ladungstransfer*: Je nach Lage des Fermi-Niveaus des Metalls und des HOMO- bzw. LUMO-Niveaus des molekularen Adsorbats findet ein Transfer von Ladungsträgern statt.

(b) *Spiegelladung*: Bei leicht polarisierbaren Adsorbaten sorgt eine interne Ladungsverschiebung durch Pauli-Repulsion zur Ausbildung eines Dipolmoments.

(c) *Permanenter Dipol*: Weist ein Molekül ein permanentes Dipolmoment auf, tritt dieses in Konkurrenz zu den anderen Wechselwirkungen und kann diese ausgleichen oder verstärken.

(d) *Chemische Bindung*: Eine Ladungsverschiebung durch chemische Bindungen findet bei der Adsorption kleinster Moleküle (z.B. *CO* und Benzol) statt, kann aber auch ein wichtiger Faktor bei der Anbindung von Metall-Porphyrinen, -Phthalocyaninen und -TPP sein [38, 41]. Die Polarität ist durch die chemische Umgebung gegeben. Die Adsorptionshöhe chemisorbierter Adsorbate beträgt weniger als 3 Å, bei Bindungsenergien von mehreren eV [42].

(e) *Grenzflächenzustand*: Dieser Effekt umfasst die Bildung von Zuständen jenseits einer (anorganischen) Kontaktschicht. Dies tritt auf, wenn die Wellenfunktion der Metalloberfläche durch diese Schicht hindurch reicht (Beispiel: *metal induced gap states*, MIGS) [43].

(f) *Kisseneffekt*: Die Elektronenwolke an der Oberfläche kann durch inerte Adsorbate (bspw. Edelgase bei kryogenen Temperaturen) verdrängt werden und türmt sich bildlich gesprochen an den Lücken des Adsorbats auf.

Bei der Adsorption planarer Kohlenwasserstoffe auf metallischen Substraten ist Effekt (a), ein Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat, meist die dominante Wechselwirkung. Da planare Moleküle aufgrund der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte zumeist eine maximal liegende Geometrie einnehmen, entsteht ein räumlicher Überlapp der Substrat- und Molekülorbitale [32]. Durch die unterschiedlichen Niveaus der besetzten Zustände im Metall (Fermi-Niveau) und des Moleküls (HOMO / LUMO) findet in vielen Phthalocyaninen (z.B. Sn-, Pb- & CoPc, [47]) auf Ag(111)-Oberflächen ein Ladungstransfer vom Molekül ins Substrat statt. Gleichzeitig findet für CoPc, dessen LUMO unterhalb E_F liegt, eine Rückdonation vom Substrat zum Molekül statt. Ein Ladungstransfer umfasst also meistens mehrere Prozesse des Ladungsaustauschs. Für die wenigsten Moleküle liegen ausreichend detaillierte Informationen über die elektronische Struktur vor, als dass eine Aufschlüsselung der Hin- und Rück-Donations-

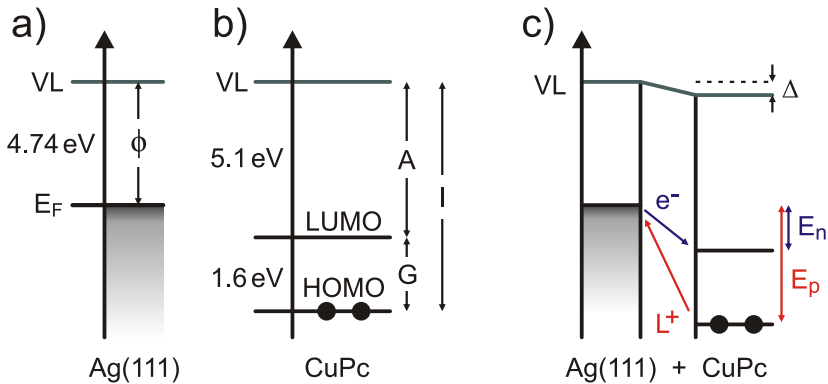


Abbildung 2.2: Skizze der elektronischen Struktur an der Metall-Organik-Grenzfläche. a,b) Ag(111)-Oberfläche und CuPc-Multilag (getrennt). c) Verschiebung der Energieniveaus an der Grenzfläche. Dabei ist **VL**: Vakuumlevel, **EF**: Fermi-Energie, ϕ : Austrittsarbeit, **A**: Elektronenaffinität, **G**: Homo–Lumo-Bandlücke, **I**: Ionisationsenergie, **En,p**: Injektionsbarriere für Elektronen und Löcher [44], Δ : Änderung des Vakuumlevels $\hat{=}$ Oberflächendipolmoment. Energien aus [44–46], die Energieabstände sind nicht skaliert.

Prozesse möglich wäre. In der vorliegenden Arbeit ist dieser vielschichtige Mechanismus deshalb durch einen Netto-Ladungstransfer zusammengefasst. Er entspricht der Summe aller Donations- und Rück-Donations-Prozesse und vernachlässigt den Einfluss der Ladungsbewegung auf die elektronische Konfiguration der Moleküle. In Abbildung 2.2 ist ein vereinfachtes Energieschema einer CuPc-Adsorption auf Ag(111) illustriert. Mithilfe der angegebenen Energien [44–46], ist ersichtlich, dass ein Auffüllen des (ehemaligen) LUMO aus Zuständen des Substrats nahe der Fermikante energetisch günstig ist. Durch diesen Ladungstransfer bildet sich das Oberflächendipolmoment Δ aus ($\hat{=}$ der Änderung des Vakuumlevels), welches die Energieniveaus zusätzlich verschiebt. Dies führt zu einer relativ starken Bindung (starke Physisorption oder schwache Chemisorption) zwischen Molekül und Metall, was eine hohe strukturelle Stabilität von adsorbierten Monolagen zur Folge hat. Zum anderen führt das Oberflächendipolmoment Δ zu einer Änderung der Austrittsarbeit der Oberfläche, wodurch die Anwendung von dünnen organischen Kontaktschichten in elektronischen Bauelementen zusätzlich motiviert wird. Es sei angemerkt, dass die in Abb. 2.2 angegebenen Energien nicht als Absolutwerte angesehen werden dürfen, da sie einerseits vom elektrostatischen Potential der Umgebung

und andererseits von der experimentellen Bestimmungsmethode abhängig sind [5].³ An dieser Stelle dienen sie lediglich zur Verdeutlichung des Prinzips.

Metall-Phthalocyanine, auf welche in der vorliegenden Arbeit der Fokus gelegt wird und im Abschnitt 2.8.1 detailliert beleuchtet werden, bilden einen Grenzfall in ihrer Bindungscharakteristik zu Münzmetallen. Das zentrale Metallatom kann je nach Elektronenkonfiguration bzw. Geometrie der besetzten Orbitale eine kovalente Bindung zum Substrat ausbilden [38], während der umliegende Porphyrinring und die Indolgruppen davon unabhängig den oben beschriebenen Ladungstransfer vom Substrat eingehen [48]. Damit ist die Anbindung des Moleküls deutlich stärker als eine reine Physisorption, zeigt aber dennoch nicht (bzw. nur im Zentralatom) die Bindungscharakteristika einer Chemisorption.

2.2 Organik-Organik-Wechselwirkungen

Die Struktur molekularer Festkörper ist in der Regel durch ein Gleichgewicht zwischen attraktiven Van-der-Waals-Kräften und der Pauli-Repulsion definiert. Der oft sehr allgemein verwendete Begriff der Van-der-Waals-Kräfte umschließt im Wesentlichen folgende drei Anteile:

1. „Keesom“- oder elektrostatische Kräfte zwischen permanenten Di-, Quadru-, oder höheren Multipolen der beteiligten Moleküle. Je nach Orientierung der Pole können diese Kräfte auch repulsiv wirken. Bei Molekülen ohne wesentliches permanentes Dipolmoment ist die Keesom-Wechselwirkung selten ausschlaggebend für die molekulare Anordnung [49]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind diese Kräfte bei der Betrachtung von TiOPc-Monolagen interessant, da der TiO-Ligand dem Molekül ein inhärentes Dipolmoment verleiht (→ Kap. 4).
2. „Debye“- oder induktive Kräfte beschreiben die Wechselwirkung zwischen einem polaren Molekül und einem ursprünglich unpolaren Elektronensystem, welches durch die Anwesenheit der Polarisierung eine Ladungverschiebung erfährt.

³ Als HOMO- / LUMO-Energie wurde jeweils der Mittelwert von (I)PES-Messungen an CuPc-Multilagen auf PTCDA (5.2 eV, 6.8 eV, [44]) und α -NPD (5.0 eV, 6.7 eV, [45]) verwendet.

3. „London“- oder dispersive Kräfte entstehen durch Fluktuationen der Ladungsverteilung und der damit einhergehenden spontanen Induzierung von Dipolen. Ihr Potential zeigt eine $V(r) \propto r^{-6}$ -Abhängigkeit und ist in unpolaren Molekülen der dominante Anteil der Van-der-Waals-Wechselwirkung und damit maßgeblich verantwortlich für den Kristallisationsprozess.

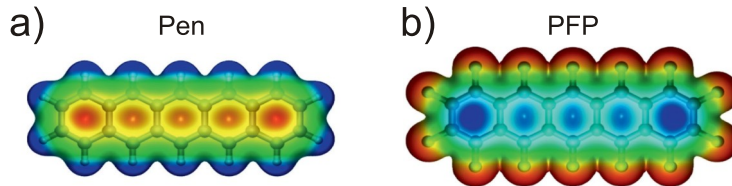


Abbildung 2.3: Ladungsträgerverteilung von a) Pentacen (Pen) und b) Perfluoropentacen (PFP). Modifiziert entnommen aus [50].

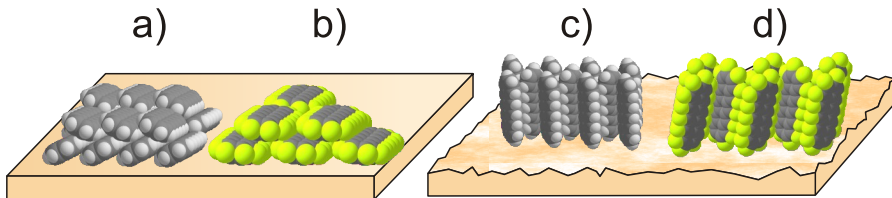


Abbildung 2.4: Skizze der molekularen Anordnung von Pen und PFP auf glatten (a,b) und rauhen Substraten (c,d). Entnommen aus [51].

Den vorwiegend attraktiven Van-der-Waals-Kräften steht die kurzreichweitige Pauli-Repulsion entgegen, welche auch als Austauschwechselwirkung bezeichnet wird und keine Kraft im eigentlichen Sinne ist. Sie geht stattdessen auf die quantenmechanische Natur der Elektronen (= Fermionen) zurück. Gemäß dem Pauli-Prinzip können zwei Elektronen mit identischen Quantenzahlen nicht am gleichen Ort existieren, was dazu führt, dass Materie nicht kollabiert, sondern ein endliches Volumen besitzt. Das Potential der Pauli-Repulsion wird mit $V(r) \propto r^{-12}$ beschrieben, wobei die Wahl des Exponenten weniger physikalisch motiviert ist, als mehr dadurch, dass er sich mathematisch trivial zum Potential der London-Kräfte verhält. Die Summe der Potentiale von Van-der-Waals-Kräften und Pauli-Repulsion kann als „Lennard-Jones“- oder auch (12,6)-Potential beschrieben werden (vgl. Abb. 2.5) und zeigt an seinem Minimum x_0 den energetisch günstigsten Abstand der beteiligten Systeme an.

Mit der Nullstelle $V(r = \sigma) = 0$ und der „Tiefe“ der Potentialmulde ε ergibt sich:

$$V_{L-J}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Zusammen mit dem Einfluss der Keesom-Kräfte aus dem Quadrupolmoment der Moleküle leitet sich die adaptierte Kristallstruktur ab. Eine computergestützte Berechnung der Dispersionskräfte ist aktuell nur für kleinste Moleküle zufriedenstellend möglich [49]. Dieser Umstand erschwert die theoretische Vorhersage einer Kristallstruktur und verlangt daher eine systematische, experimentelle Untersuchung der molekularen Anordnung in organischen Festkörpern.

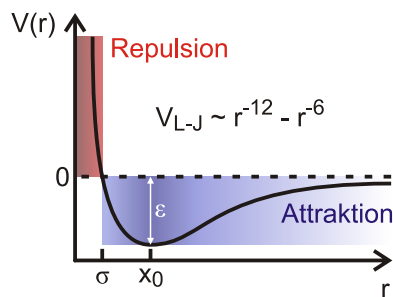


Abbildung 2.5: Skizze des Lennard-Jones-Potentials $V_{L-J}(r)$.

Als anschauliches Beispiel der molekularen Strukturbildung werden Molekülkristalle aus Pentacen (Pen) und Perfluoro-Pentacen (PFP) herangezogen, welche auch in der Veröffentlichung [51] als Modellsystem dienen. Pentacen kann verschiedene Kristallstrukturen annehmen, welche in Abschnitt 2.8.2 näher erläutert werden. Ihnen ist gemein, dass die Moleküle ein Fischgrätenmuster annehmen, also die seitlichen Wasserstoffe senkrecht auf (und damit in kurzem Kontakt zu) den Kohlenstoffringen des Nachbarmoleküls stehen. Berechnungen der Ladungsträgerverteilung in Pentacen ergeben eine hohe Ladungsträgerdichte an den konjugierten Benzolringen, bedingt durch die Hybridisierung des aromatischen π -Systems, was in Abb. 2.3 a dargestellt ist. Die räumliche Nähe dieses negativ geladenen Bereichs mit den partiell positiv geladenen Wasserstoffen ist daher energetisch besonders günstig. Äquivalente Argumente sind in Bezug auf PFP zu nennen, da die Ladungsträgerdichte (und damit das Quadrupolmoment) invertiert ist, s. Abb. 2.3 b. Abweichend von Pentacen ist jedoch auch eine koplanar liegende Konfiguration energetisch günstig, in welcher die Moleküle eine leichte laterale Verschiebung zeigen, welche dazu führt, dass innerhalb einer Lage eine maximal dichte Packung erzielt wird und die Fluor-Atome der Moleküle höherer Lagen mit den Kohlenstoffen der ober-

und unterliegenden Schichten möglichst stark überlappen können. Aufgrund dieses lateralen Verschubs wird eine koplanare Anordnung bei Anwesenheit eines Substrats nur in liegender Geometrie angenommen. Zeigen Substrate eine zu große Rauigkeit [51], eine unpassende Korrugation oder ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkung zu klein (wie im Falle von ionischen Substraten [52]), wird eine Anordnung in Fischgrätenkonfiguration, bei welcher alle Moleküle mit der kurzen Seite Kontakt zum Substrat haben und dennoch die Oberflächenenergie minimiert werden kann, angenommen. Für Pentacen zeigt sich, dass auch im liegenden Fall ein Fischgrätenmuster die günstigste Konfiguration ist. Die verschiedenen Anordnungen von Pentacen auf atomar glattem und künstlich angerautem MoS₂ sind in Abb. 2.4 skizziert. Die Charakterisierung von Wechselwirkungsmechanismen innerhalb eines Molekülgitters, z.B. über die Analyse von Hirshfeld-Oberflächen, sind ein aktueller Forschungsschwerpunkt, welcher einen Schlüssel zum Verständnis von Ladungstransport in organischen Festkörpern darstellt [53].

2.3 Epitaxie, Koinzidenz und Kommensurabilität

Epitaxie beschreibt das geordnete Wachstum einer kristallinen Struktur auf einem ebenfalls kristallinen Substrat und ist ein wichtiges Konzept für das Verständnis von Metall-Halbleiter-Grenzflächen [54–56]. Dabei wird die Homoepitaxie, bei welcher Substrat und Adsorbat eine identische Kristallstruktur aufweisen, von der Heteroepitaxie im abweichenden Fall unterschieden. Durch geschickte Wahl der Wachstumsrate des Adsorbats und der Substrattemperatur kann auch bei ungleichen Kristallstrukturen ein hochgradig kristallines Lage-bei-Lage-Wachstum erzielt werden. Gitterverspannungen zwischen heteroepitaktisch gewachsenen Strukturen können minimiert, oder gezielt zur Beeinflussung der optoelektronischen Eigenschaften genutzt werden [57]. Die Abscheidung auf das Substrat erfolgt je nach Adsorbat und angestrebter Struktur in Form von Gasphasen-, Flüssigphasen-, oder Feststoffquellen-Epitaxie. In der molekularen Festkörperphysik ist die Molekularstrahl-Deposition, d.h. eine Abscheidung von Molekülfilmen aus der Gasphase, eine wichtige Präparationsmethode (s. Abschn. 3.2.2).

Der verallgemeinerte Begriff der Epitaxie unterschlägt dabei, dass es verschiedene Qualitätsstufen in der Übereinstimmung der Einheitszellen von Substrat

und Adsorbat geben kann. Eine detailliertere Betrachtung der Anordnung von organischen Adsorbaten auf anorganischen Substraten ist dabei zweifach begründet:

1. Die Anisotropie der Moleküle führt trotz dichtester Packung zu nicht-gleichschenkligen Einheitszellen und damit zu mehr Freiheitsgraden bei der relativen Anordnung der beteiligten Kristallstrukturen.
2. Im Kontrast zu üblicherweise kovalent gebundenen, anorganischen Halbleiterschichten, kann die intermolekulare Wechselwirkung innerhalb einer organischen Überstruktur stark variieren und die Konkurrenz zur Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat unterschiedlich stark ausfallen.

Für die Behandlung des Verhältnisses zwischen Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung hilft die Einführung einer Elastizitätskonstanten c nach Hooks *et al.* [55]. Diese ist definiert als zweite Ableitung der Adsorptionsenergie nach dem Ort des Moleküls, also $c = \frac{d^2E}{dx^2}$. Beide Größen, E und c , umfassen dabei die Summe aus einem Anteil der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung (c_{a-a}) und einem Anteil der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung (c_{s-a}). Eine Substrat-Substrat-Wechselwirkung wird dabei vernachlässigt, da eine Beeinflussung der lateralen Ordnung des (hier: metallischen) Substrats durch Anwesenheit eines organischen Adsorbats unwahrscheinlich ist.⁴

Wie in Abschnitt 2.2 genauer erläutert, kann die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben werden, bei dem der intermolekulare Abstand durch die attraktive Wechselwirkung ($E_{\text{VDW}} \propto -1/x^6$) soweit verringert wird, bis die Moleküle durch Pauli-Repulsion ($E_{\text{Pauli}} \propto 1/x^{12}$), also „harten Kontakt“ im makroskopischen Bild, eine Abstoßung erfahren. Das Potential der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung hat Minima an energetisch günstigen Adsorptionsplätzen und damit die Periodizität des Substratgitters.

Die Frage, welche Überstruktur das Adsorbat relativ zum Substrat annimmt, beantwortet sich aus der Betrachtung des Verhältnisses der Elastizitätskonstanten [55]. Mögliche Fälle sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst und in Abb. 2.6 skizziert. Dabei wird als formale Beschreibung der Überstruktur, also der Relation

⁴ Die in dieser Arbeit beobachtete Veränderung der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion widerspricht dem nicht, da sie auf einer vertikalen Verrückung der Oberflächenatome beruht. Die 2D-Einheitszelle der Oberfläche (als Projektion auf die Substratebene) bleibt dabei unverändert.

$c_{a-a} < c_{s-a}$	Kommensurabilität	c_2 -Phase
$c_{a-a} \approx c_{s-a}$	Koinzidenz	POL-Phase
$c_{a-a} \gg c_{s-a}$	Inkommensurabilität	Submonolage

Tabelle 2.1: Kommensurabilitäten von Überstrukturen in Abhängigkeit des Einflusses der Wechselwirkungen. Die drei verschiedenen Bereiche liegen in jeweils einer Wachstumsphase von TiOPc auf Ag(111)-Substraten vor.

der Einheitszelle des Substrats mit Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 sowie Winkel α , und der Einheitszelle des Adsorbats ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \beta$), die Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix}$ definiert. Es gilt:

$$\begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}_i = \mathbf{b}_i \quad , \quad \text{mit } i = 1, 2 . \quad (2.2)$$

Der Ursprung der Einheitszelle der Überstruktur wird im Folgenden (oBdA) auf *on-top*-Position angenommen.

- $c_{a-a} < c_{s-a}$: **Kommensurabilität**

Eine Überstruktur wird als kommensurabel bezeichnet, wenn alle Punkte der Überstruktur auf Punkten des Substratgitters liegen. Energetisch liegt dabei der günstigste Fall vor, da alle Adsorbat-Individuen den optimalen Adsorptionsplatz einnehmen können. Dies setzt deshalb eine schwache Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung voraus. Die Transformationsmatrix besteht ausschließlich aus ganzzahligen Einträgen: $(p, q, r, s) \in \mathbb{Z}$.

- $c_{a-a} \approx c_{s-a}$: **Koinzidenz** (*point-on-line*)

Im Falle nur leicht größerer oder in etwa gleicher Elastizität verändert sich die Struktur des Adsorbats derart, dass nur manche Moleküle einen energetisch günstigen Adsorptionsplatz einnehmen können. Es kann folglich eine Superzelle aus Vielfachen der Einheitszelle definiert werden, deren Eckpunkte auf Punkten des Substratgitters liegen. Liegen dabei alle Punkte der Überstruktur entlang einer primitiven Richtung des Substrats, wird die Struktur als *point-on-line*- bzw. POL-Phase bezeichnet. Für die Transformationsmatrix bedeutet dies, dass alle Elemente rationale Zahlen sind und eine Spalte lediglich aus ganzen Zahlen besteht. Neben diesem recht strengen Kriterium werden in der Literatur auch Anordnungen als POL-Phase (oder auch als HOC, „*higher order coincidence*“) bezeichnet, bei denen die Einheitszellenvektoren der Überstruktur \mathbf{b}_i

durch Addition eines skalierten Substrat-Einheitsvektors $\delta \mathbf{b}_i = \varepsilon_i \cdot \mathbf{a}_j$ in eine koinzidente Struktur überführt werden können. Damit liegt das POL-Kriterium nicht für die Einheits-, wohl aber für die Superzelle vor. Für die Matrix bedeutet dies, dass gilt:⁵

$$\begin{pmatrix} p - \varepsilon_1 & q - \varepsilon_1 \\ r - \varepsilon_2 & s - \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Die Seitenlänge der Superzelle entspricht den Divisoren der ε_i .

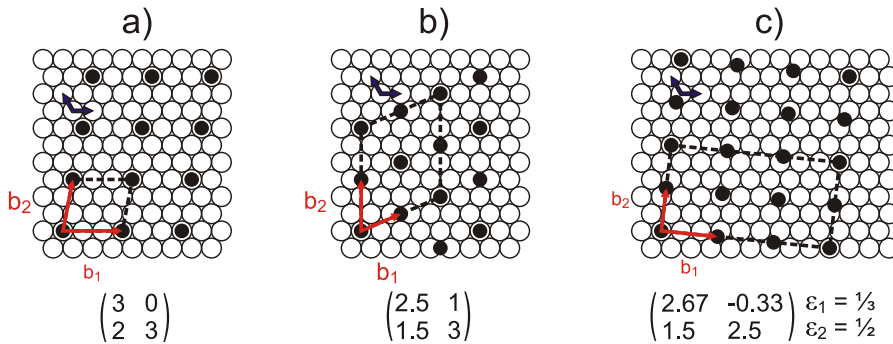


Abbildung 2.6: Beispiele für Überstrukturen und ihrer Superzellen auf Oberflächen mit hexagonaler Struktur, nach [55].

- a) koinzidente Struktur.
- b,c) POL-Koinzidenz.

- $c_{a-a} \gg c_{s-a}$: **Inkommensurabilität**

Für inkommensurable Strukturen dominiert die Wechselwirkung innerhalb der Adsorbatschicht gegenüber dem vom Substrat induzierten Ordnungsmechanismus. Eine kristalline Struktur des Adsorbats, welche dann jedoch unabhängig von der Ordnung des Substrats angenommen wird, ist nicht ausgeschlossen. Für die Transformationsmatrix einer inkommensurablen Überstruktur gilt, dass mindestens ein Element aus $[p, q, r, s]$ irrational ist und keine der beiden Spalten nur ganzzahlige Elemente beinhaltet. Ist gleichzeitig die thermische Energie des Adsorbats größer als die Adsorptionsenergie, bildet sich ein 2D-Gas, in welchem die Bewegung der Moleküle ausschließlich von der intermolekularen Wechselwirkung begrenzt ist. Dominieren hier die attraktiven (z.B. London-) Kräfte, entnetzt das Gas

5 Die hier gezeigte Transformationsmatrix beschreibt den in dieser Arbeit relevanten Fall einer Verschiebung entlang der $[\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Für eine Verschiebung entlang der $[10]$ - oder $[01]$ -Richtung lauten die Matrizen $\begin{pmatrix} p + \varepsilon_1 & q \\ r + \varepsilon_2 & s \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} p & q + \varepsilon_1 \\ r & s + \varepsilon_2 \end{pmatrix}$. Siehe [58], SI.

und bildet Inseln. Ein Beispiel hierfür stellt das in Kapitel 4.3.1 diskutierte System einer TiOPc-Submonolage auf Ag(111) dar. Dabei wird kristallines Wachstum innerhalb der Inseln durch eine hohe thermische Energie verhindert. Im Falle dominanter repulsiver (z.B. Keesom-) Kräfte nehmen die Moleküle einen maximalen Abstand zueinander ein, welcher mit zunehmender Bedeckung abnimmt.⁶

Jeder dieser drei Fälle tritt während des Wachstums von TiOPc auf Ag(111) für verschiedene Bedeckungen auf. Dies ist in Kapitel 4 näher beschrieben. Die Elastizität der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ist also keine stoffspezifische Konstante, sondern verändert sich mit der Bedeckung der Oberfläche, wie auch mit der Temperatur. Dies erschwert eine theoretische Vorhersage, welche Struktur ein System bei einer bestimmten Bedeckung Θ einnimmt und erfordert eine detaillierte experimentelle Charakterisierung der Oberflächenstruktur.

Bezogen auf die relative, laterale Anordnung einzelner Moleküle zum Substratgitter, beschreiben Top- bzw. Brückenplätze im Folgenden die Lage des Molekülzentrums oberhalb eines bzw. zwischen zwei Substratatomten. Aufgrund der in Abschnitt 2.1 beschriebenen, komplexen Bindungssituation von ausgehenden Molekülen auf Metallsubstraten kann eine Ableitung der beteiligten Wechselwirkungen bei Besetzung eines spezifischen Adsorptionsplatzes nicht im Detail erfolgen.

2.4 Morphologie von organischen Dünnschichten

Die Struktur eines organischen Dünnschichtfilms jenseits des Einflusses des Substrats ist durch die Konkurrenz zwischen energetisch günstigem Adsorptionsplatz des Einzelmoleküls innerhalb des Kristallgitters einerseits und Minimierung der Oberflächenenergie des Systems andererseits gegeben. Ersteres ist dabei durch das Quadrupolmoment des Moleküls im Festkörper dominiert. Eine theoretische Beschreibung der Kristallisation organischer Materialien ist derzeit nur unzureichend möglich und scheitert meist an der Komplexität der Wechselwirkungen.

⁶ Studien von Thussing *et al.* zeigen in [48], dass dieser Fall für Submonolagen von Kupferphthalocyanin auf Ag(111)-Oberflächen eintritt. Wie in Abschnitt 4.3.1 ausführlicher diskutiert, ist dies unerwartet, da eine Dominanz der Keesom-Kräfte („Dipol-Dipol-Wechselwirkung“) für das polare TiOPc erwartet worden wäre und nicht für das unpolare CuPc.

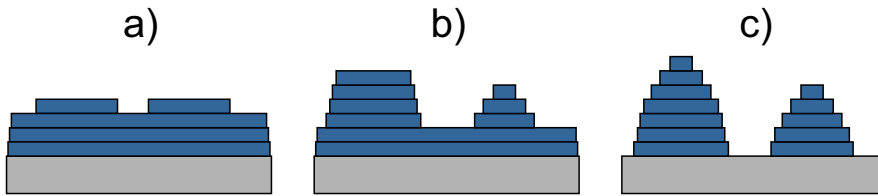


Abbildung 2.7: Schematische Ansicht der Wachstumsmodi organischer Dünnschichten.
a) Frank-van-der-Merwe, b) Stranski-Krastanov, c) Volmer-Weber.

Phänomenologisch lassen sich drei mögliche Szenarien des Dünnschichtwachstums skizzieren (s. Abb. 2.7). Welchem dieser Szenarien die eingenommene Struktur am nächsten kommt, bestimmt in einem stark vereinfachten Modell das Verhältnis der Adhäsion der ersten Molekülschicht auf dem Substrat (A_{s-a}) und dem Adsorbat untereinander (A_{a-a}). Für starke Adhäsion der Moleküle auf dem Substrat bilden sie in der Monolage eine benetzende Schicht. Dies wird (aus den in Abschnitt 2.1 genannten Gründen) für die meisten Kohlenwasserstoffe auf Metalloberflächen beobachtet. Je nach Stärke der Wechselwirkung der Moleküle untereinander setzt sich dieses Lage-bei-Lage-Wachstum („Frank-van-der-Merwe-Wachstum“) in höheren Lagen fort. In den meisten Fällen wird die Ausbildung von entnetzten Kristalliten auf einer zugrundeliegenden, benetzenden Schicht („Stranski-Krastanov-Wachstum“) beobachtet. Eine solche Entnetzung ist begünstigt durch den Energiegewinn, welchen die Moleküle erfahren, wenn sie ihre energetisch günstigste Kristallstruktur anzunehmen. Eine substratinduzierte Verzerrung der molekularen Anordnung übt dabei Stress auf die höheren Lagen aus, welcher mit zunehmendem Abstand zum Substrat abnimmt. Ist die Adhäsion der Moleküle auf dem unbedeckten Substrat kleiner als die Adhäsion untereinander, wächst keine benetzende Schicht, sondern die Moleküle agglomerieren in getrennten Inseln („Volmer-Weber-Wachstum“). Diese Wachstumsmodi sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Beispiel:

$A_{s-a} > A_{a-a}$	Frank-van-der-Merwe	PTCDA / Ag(111) @ 300 K [59]
$A_{s-a} \approx A_{a-a}$	Stranski-Krastanov	PTCDA / Ag(111) @ 350 K [60]
$A_{s-a} < A_{a-a}$	Volmer-Weber	PTCDA / H-Si(111) @ 420 K [61]

Tabelle 2.2: Wachstumsmodi von dünnen Schichten in Abhängigkeit der Adhäsion der Schichten zum Substrat und untereinander.

Eine Erweiterung des oben betrachteten Modells zur quantitativen Vorhersage des adaptierten Wachstumsmodus erfolgt über die Minimierung der freien Enthalpie („Gibbs’sche freie Energie“) G des Gesamtsystems. Dieser Ansatz

ist als „Bauer-Kriterium“ bekannt [62]. Dazu wird die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \ln(p/p_0) \quad 7 \quad (2.4)$$

für die Nukleation 2- oder 3-dimensionaler Inseln betrachtet (hier dargestellt nach Lüth [42]). Als Kriterium für die Nukleation als exergoner Prozess⁸ muss diese Änderung negativ ($\Delta G < 0$) sein. Das Auftreten von Nukleation hängt damit maßgeblich von der sog. Sättigung $\zeta = p/p_0$ ab, welche ihrerseits von den Eigenschaften des nukleierenden Materials und der angebotenen Materialmenge abhängig ist. Im 2-dimensionalen Fall ergeben sich für die Nukleation einer Insel aus j Atomen/Molekülen ein Vorzeichenwechsel und zwei zusätzliche Terme für die freie Enthalpie:

$$\Delta G_{2D} = -j\Delta\mu + j(\gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S)\Omega^{2/3} + j^{1/2}X \quad 9 \quad (2.5)$$

Der zweite Term beschreibt die Änderung der Oberflächenenergie durch die Bedeckung des Substrats mit dem Adsorbat. Der letzte Term berücksichtigt durch $X = \sum_l C_l \gamma_E^{(l)}$ die Atome/Moleküle an den Außenkanten der Insel. Die Geometrie der Insel wird über die Konstante C charakterisiert, l ist die Menge der Inseln verschiedener Form (charakterisiert über die Konstante C_l) und verschiedener freier Oberflächenenergien $\gamma_E^{(l)}$. Für eine kreisrunde Insel mit Radius r und einlagigem Adsorbat mit Gitterkonstante a vereinfacht sich die Änderung der freien Enthalpie zu

$$\Delta G_{2D} = -\pi r^2 a \Omega^{-1} \Delta\mu + \pi r^2 a \Omega^{-1/3} (\gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S) + 2\pi r \gamma_E. \quad (2.6)$$

Ob die Nukleationsbedingung $\Delta G < 0$ erfüllt wird, hängt also kritisch von der Inselgröße a als auch von ζ ab, und damit vom molekularen Fluss und über den Dampfdruck auch von der Substrattemperatur. Je nach der Größe von ζ gibt es eine kritische Inselgröße, die zu

$$\Delta G_{2D}(j_{\max}) = \frac{1}{4} \frac{X}{\Delta\mu} \quad \text{mit} \quad j_{\max} = \left(\frac{X}{2\Delta\mu} \right)^2 \quad (2.7)$$

7 n : Teilchenzahl, p : Gasdruck des deponierten Materials, $p_0(T)$: Gleichgewichts-Gasdruck

8 Exergoner Prozess: die Reaktion läuft freiwillig und ohne Änderung von Druck und Temperatur ab.

9 $\gamma_A, \gamma_{S/A}, \gamma_S$: freie Oberflächenenergien an den Grenzflächen Adsorbat–Vakuum, Substrat–Adsorbat und Substrat–Vakuum, Ω : atomares/molekulares Volumen des Adsorbats, $X = \sum_l C_l \gamma_E^{(l)}$

bestimmt werden kann. Dabei ist definiert:

$$\Delta\bar{\mu} \equiv \Delta\mu - (\gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S)\Omega^{2/3} \quad (2.8)$$

Für 3-dimensionales Wachstum kann mit analogen Überlegungen die Änderung der Enthalpie zu

$$\Delta G_{3D} = -j\Delta\mu + j^{2/3}Y \quad (2.9)$$

mit $Y = \sum_l C_k \gamma_F^{(k)} + C_{S/A}(\gamma_{S/A} - \gamma_S)$ zusammengefasst werden. Für eine halbkugelförmige Insel (Radius r) ergibt sich entsprechend obiger Überlegungen eine kritische Inselgröße von

$$\Delta G_{3D}(j_{\max}) = \frac{4}{27} \frac{Y^3}{\Delta\mu^2}, \quad \text{mit} \quad j_{\max} = \left(\frac{2Y}{3\Delta\mu} \right)^3 \quad (2.10)$$

Aus Gleichung 2.9 für ΔG_{3D} folgt, dass $\Delta G < 0$ nur für $\Delta\mu > 0$ erfüllt sein kann. Für die 2D-Betrachtung hingegen folgt aus Gleichung 2.5: $\Delta G_{2D} = -j\Delta\bar{\mu} + j^{1/2}X$. Dies macht ersichtlich, dass $\Delta G < 0$ auch für $\Delta\mu < 0$ erfüllt sein kann, solange gilt:

$$\Delta\bar{\mu} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu < (\gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S)\Omega^{2/3} \quad \Rightarrow \quad \gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S > 0. \quad (2.11)$$

Zu Beginn dieses Abschnitts wurde das Auftreten der verschiedenen Wachstumsmodi durch das Verhältnis von Substrat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung beschrieben. Im Rahmen des Bauer-Kriteriums lässt sich diese Korrelation auch für die Oberflächenenergien aufstellen. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \gamma_S > \gamma_A + \gamma_{S/A} &\rightarrow \text{Frank-van-der-Merwe-Wachstum (2D)} \\ \gamma_S \approx \gamma_A + \gamma_{S/A} &\rightarrow \text{Stranski-Krastanov-Wachstum} \\ \gamma_S < \gamma_A + \gamma_{S/A} &\rightarrow \text{Volmer-Weber-Wachstum (3D)} \end{aligned}$$

Für Lage-bei-Lage-Wachstum ist folglich die Bedingung $\gamma_A + \gamma_{S/A} - \gamma_S > 0$ erfüllt. Aufgrund der Definition von $\Delta\mu \equiv k_B T \ln(p/p_0)$ bedeutet dies, dass 2D-Wachstum nur für ein Verhältnis $p_0(T) > p$ auftreten kann. Diese Herleitung unterstreicht damit die Abhängigkeit des Auftretens von Lage-bei-Lage-Wachstum von materialspezifischen und temperaturabhängigen Größen. Als letzte Schlussfolgerung kann aus diesem Modell eine Nukleationsrate J_N abgeleitet werden:

$$J_N \propto \exp[-\Delta G(j_{\max})/kT] \quad (2.12)$$

Sie beschreibt die Rate, mit welcher neue Nukleationskeime auf der Oberfläche gebildet werden. Auch diese ist abhängig von der Substrattemperatur, sowohl direkt als auch über die Sättigung ζ , bzw. den Dampfdruck. Für Vakuumdeposition ist üblicherweise $\zeta \gg 0$, was prinzipiell beide Wachstumsmodi erlaubt ($\Delta\mu > 0$). Gleichzeitig ist aufgrund kleinem $\Delta G(j_{\max})$ die Nukleationsrate groß und führt zu kleinen Domänen. Die Nukleationsrate kann durch Absenkung der Temperatur (und damit Einschränkung der Molekulardiffusion) verringert werden. Beim Wachstum von organischen, kristallinen Dünnschichten mit maximal großen Domänen muss daher die Wahl von Depositionsrate und -temperatur zu einem Gleichgewicht zwischen hoher Nukleationsrate und hoher Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche führen.

Durch Anwendung des oben beschriebenen Bauer-Kriteriums konnten Verlaak *et al.* die Nukleation von Pentacen auf inerten Substraten erfolgreich modellieren [63]. Die Vorhersagekraft dieses Modells für unbekannte Strukturen setzt jedoch die Kenntnis konkreter Parameter für die betrachteten Moleküle voraus, welche meist nicht gegeben ist. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Parameter ist oft nicht bekannt [64]. Eine weitere Grenze dieses Modells ist die Voraussetzung idealer Oberflächen und damit die Vernachlässigung von spontaner Nukleation an Oberflächendefekten [42]. Bei der Betrachtung von Molekülkristallen muss zusätzlich zu den hier beschriebenen Nukleations-Charakteristika (Insel-Größe, Nukleationsrate, Wachstumsmodus) die Polymorphie der kristallinen Schichten berücksichtigt werden, da oftmals mehrere energetisch günstige Anordnungen der Moleküle als Kristallgitter möglich sind (genannt „Polymorphismen“ oder „Phasen“) [32]. Welche dieser Phasen unter welchen Bedingungen adaptiert wird, ist oft von marginalen Unterschieden in den Präparationsbedingungen abhängig und bedarf einer genauen Kontrolle der Präparationsparameter. Des Weiteren führt die laterale Anisotropie der Moleküle dazu, dass elektronische Leitungseigenschaften, oder auch beispielsweise die Wirksamkeit von Pharmazeutika, stark unterschiedlich für verschiedene Polymorphismen sind [65, 66]. Für den kontrollierten Einsatz von organischen Dünnschichten in realen Applikationen muss außerdem bekannt sein, ob die kristalline Struktur dünner Schichten einem der Bulk-Polymorphismen entspricht oder eine substratinduzierte Dünnschichtphase adaptiert wird.

2.5 Rauigkeit und Korrugation

Beide Begriffe, Rauigkeit und Korrugation einer Oberfläche, beschreiben das Maß der Abweichung von einer idealen, glatten Ebene und werden daher in vielen Publikationen als äquivalent betrachtet. In der vorliegenden Arbeit sollen diese beiden Begriffe getrennt und wie folgt definiert werden.

Als *Rauigkeit* einer Oberfläche wird eine durch statistische Prozesse hervorgerufene Unordnung der Oberfläche bezeichnet. Eine solche Unordnung kann beispielsweise durch thermisch induzierte Diffusion oder durch das Sputtern einer Oberfläche entstehen. Zumeist beschreibt die Rauigkeit den Zustand auf relativ großen Längenskalen, beispielsweise in Form einer langreichweitigen Glattheit eines aufgesputterten Metallfilms auf Mica auf einer Fläche im μm^2 -Bereich. Berechnet wird sie für eine zweidimensionale Fläche (Kantenlänge $M \times N$, Raumkoordinaten x, y, z) üblicherweise als sog. RMS-Rauigkeit S_q :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2} \quad (2.13)$$

Dass die Rauigkeit einer Oberfläche ein wichtiger Parameter für das Wachstum und die Struktur organischer Schichten ist, kann am Beispiel (Perfluoro-)Pentacen auf MoS_2 gezeigt werden [51]. Während beide Moleküle auf einer hochgeordneten Oberfläche eine liegende Orientierung einnehmen, zeigen sie auf einer angerauten Oberfläche (RMS Rauigkeit: 150 pm statt 30 pm) eine aufrechte Orientierung.

Die *Korrugation* einer Oberfläche beschreibt hingegen eine periodische Textur, die die Oberfläche aufgrund einer Oberflächenmodifikation (z.B. durch Moleküladsorption) oder -rekonstruktion annimmt. Damit liegt eine durch Korrugation hervorgerufene Welligkeit der Oberfläche in der lateralen Größenordnung der atomaren Struktur. Im Falle von Moiré-Überstrukturen oder Oberflächenrekonstruktionen kann die Periodizität deutlich ansteigen. Obwohl die RMS-Rauigkeit einer Oberfläche mit definierter Korrugation ebenfalls recht hoch sein kann (Beispiel TiOPc-Monolage / Ag(111): $S_q = 105$ pm, sauberes Ag(111): $S_q < 20$ pm), kann sie sich trotzdem positiv auf das Adsorptionsverhalten von molekularen Adsorbaten auswirken. Dies liegt maßgeblich daran, dass Adsorption nicht nur durch elektronische Wechselwirkungen, sondern insbesondere auch durch geometrische Kongruenz definiert wird. So kann die erhöhte Korrugation einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zum besseren

„Einrasten“ von CuPc-Molekülen auf der Oberfläche, d.h. zu definierteren, lateralen Adsorptionspositionen als auf dem eigentlich stärker wechselwirkenden Ag(111) führen. Dies zeigt sich in einer deutlich besseren Abbildbarkeit mit dem Rastertunnelmikroskop.

2.6 Kristallographie

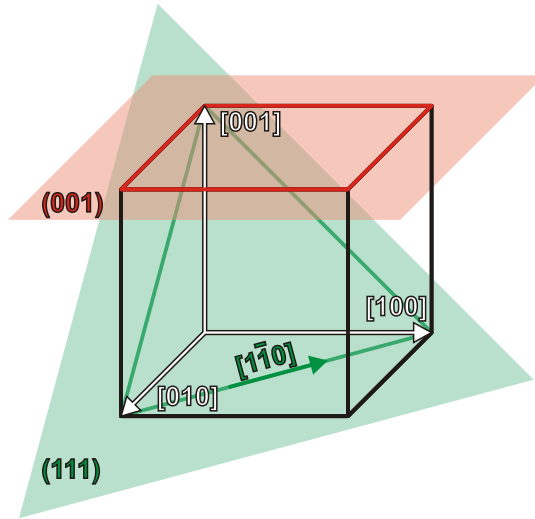


Abbildung 2.8: Schematische Ansicht relevanter Ebenen und Richtungen in einer kubischen Einheitszelle.

Bei der Beschreibung der periodischen Anordnung von Atomen oder Molekülen in einem Gitter werden Schnittebenen sowie Richtungen innerhalb dieses Gitters mithilfe der Millerschen Indizes beschrieben. In der vorliegenden Arbeit beschreibt die Nomenklatur $[uvw]_{\text{Bsp.}}$ eine Richtung (d.h. einen Vektor) im „Beispiel“-Koordinatensystem, welches von den Einheitszellenvektoren des Beispiel-Gitters aufgespannt wird. Abbildung 2.8 zeigt dies anhand eines kubischen Systems und der $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{kub.}}$ -Richtung. Ist bei Nennung einer Richtung nicht nur eine spezifische Raumrichtung relevant, sondern gilt die getroffene Aussage für alle symmetriebedingt äquivalenten Richtungen, wird die Richtung in der Schreibweise $\langle uvw \rangle_{\text{Bsp.}}$ angegeben.

Schnittebenen eines Kristalls werden durch die Schreibweise (hkl) angegeben. h , k und l werden gefunden, indem der Kehrwert des jeweiligen Achsenabschnitts gebildet wird und mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der drei Nenner

multipliziert wird. Die sich ergebenden, ganzzahligen und teilerfremden Indizes sind gleichzeitig die Linearkoeffizienten, welche mit den Einheitszellenvektoren des reziproken Gitters \mathbf{b}_i den reziproken Gittervektor $h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ bilden, welcher die Normale der entsprechenden Ebene (hkl) ist. Äquivalenzklassen von Ebenen werden als $\{hkl\}$ notiert.

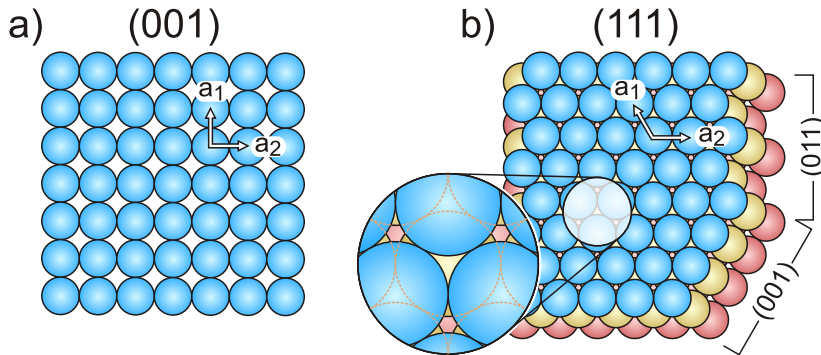


Abbildung 2.9: Schematische Ansicht der einer a) (001)- und b) (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Die Vergrößerung verdeutlicht die 3-zählige Symmetrie der (111)-Oberfläche. Einheitszellenvektoren sind in weiß eingezeichnet.

Für Kristalle mit kubisch flächenzentriertem („fcc“) Bravais-Gitter werden die $\{001\}$ -, $\{011\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen am häufigsten betrachtet. Wie in Abb. 2.9 dargestellt, ist die primitive Einheitszelle einer (001)-orientierten Oberfläche eines fcc-Gitters quadratisch und weist damit eine vierzählige Symmetrie auf. Die (011)-orientierte Oberfläche hat eine rechteckige Einheitszelle und besitzt bereits eine inhärente, starke Korrugation. Die zweizählige Symmetrie wird häufig dazu genutzt, eine exklusive azimutale Orientierung eines Adsorbats zu induzieren. Selbiges gilt für gestufte (Vicinal-)Oberflächen. Substrate mit einer (111)-orientierten Oberfläche weisen eine rautenförmige Einheitszelle mit hexagonaler Struktur auf. Haben die Einheitszellenvektoren der (111)-Oberfläche die kartesischen Koordinaten $a_1 = (-1/2, 1)$, $a_2 = (0, 1)$ (vgl. Abb. 2.9 b), dann umschließt die Äquivalenzklasse der $\langle 10 \rangle_{111}$ -Richtungen in der (2-dimensionalen) hexagonalen Oberfläche folgende spezifische Richtungen: $[10]$, $[01]$, $[11]$, $[\bar{1}0]$, $[0\bar{1}]$ und $[\bar{1}\bar{1}]$. Entsprechend ist die Symmetrie der obersten Atomlage sechszählige. Berücksichtigt man die Symmetrie der darunterliegenden Lagen, verringert sich die Symmetrie auf Dreizähligkeit, was für genaue Analysen der Anordnung von Adsorbaten auf der Oberfläche berücksichtigt werden muss.

2.7 Substrat-Materialien

2.7.1 Einkristalline Metalloberflächen

Die Nutzung von einkristallinen Oberflächen als Substrat ergibt sich aus den Anforderungen des zu untersuchenden Systems:

1. Die Oberfläche des verwendeten Substrates soll langreichweitig (also über die Länge mehrerer Moleküle, ≈ 100 nm) wohldefiniert sein.
2. Die Rauigkeit der Oberfläche soll minimiert werden.
3. Die Oberfläche soll frei von Verunreinigungen sein.
4. Eine robuste Präparationsroutine soll zu reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Metall-Einkristalle, meist mithilfe des „Bridgman-“ oder „Czochralski-Verfahren“ gezogen, erfüllen die Bedingung der langreichweitigen Ordnung. Zum Entfernen von Verunreinigungen wird eine Oberfläche mit Ar^+ -Ionen gesputtert, typischerweise mit einer kinetischen Energie von 800 eV. Die obersten Atomlagen werden dabei abgetragen und die Oberfläche aufgeraut. Durch anschließendes Heizen des Kristalls wird den Oberflächenatomen genug Energie zur Verfügung gestellt, um eine möglichst glatte (= energetisch günstige) Oberfläche auszubilden. Je nach makroskopischer Orientierung des Kristalls entspricht die Oberfläche nach diesem Ausheilungsprozess einer niedrigindizierten kristallographischen Ebene. Hochindizierte, gestufte Oberflächen können aufgrund der regelmäßigen Störung der Oberfläche durch Stufenkanten ebenfalls von Interesse sein, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht berücksichtigt. Die in dieser Arbeit genutzten metallischen $\text{Ag}(111)$, $\text{Au}(111)$ und $\text{Cu}(001)$ -Oberflächen werden im Folgenden beschrieben. Für die Adsorption von Molekülen auf diesen Oberflächen ist insbesondere ihre unterschiedliche Oberflächenenergie von Bedeutung, welche in Tabelle 2.3 angegeben ist.

	d_{NN} [Å]	Φ [eV]	E_{surf} [J/m ²]
Au(111)	2.88	4.74	0.8
Ag(111)	2.89	5.31	1.1
Cu(001)	2.56	5.1	1.7

Tabelle 2.3: Übersicht über Charakteristiken der verwendeten Metallsubstrate. d_{NN} : Nächster-Nachbar-Abstand, Φ : Austrittsarbeit aus [46], E_{surf} : Oberflächenenergie, nach [67, 68].

Au(111)

Die Au(111)-Oberfläche ist von den hier betrachteten diejenige mit der geringsten Oberflächenenergie, weswegen für Adsorbate die schwächste Wechselwirkung mit dem Substrat erwartet wird. Gold hat außerdem die bemerkenswerte Eigenschaft, dass alle drei niedrigindizierten Oberflächen rekonstruieren. Das Prinzip der Oberflächenrekonstruktion basiert auf der Minimierung der freien Oberflächenenergie an der Grenzfläche zum Vakuum. Dabei kann aufgrund des Symmetriebruchs bzw. dem einseitigen Fehlen von Nachbaratomen ein Entfernen oder Zufügen von Atomen zum energetisch günstigeren Zustand führen. Ebenfalls bekannt ist das Phänomen bei Halbleitern, wo zusätzlich das Bestreben nach Absättigung der *dangling bonds* zu einer Umordnung der Oberflächenatome führen kann. Prominentestes Beispiel ist die Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion. Bei Metallen tritt eine solche Rekonstruktion seltener auf, kann jedoch Auswirkungen auf die Nukleation von Adsorbaten haben. Zum weiteren Studium des Phänomens der Oberflächenrekonstruktion sei auf die Arbeit von Liu *et al.* [69] verwiesen.

Im Fall von Gold rekonstruiert die (111)-Oberfläche zu einer $(22 \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Struktur. Diese Umordnung führt zu einer Vergrößerung der Atomdichte von 5% an der Oberfläche, die Korrugation der Oberfläche wird durch den Höhenhub von $\sim 20 \text{ \AA}$ (s. Abb. 2.10 c, in Übereinstimmung mit [70]) jedoch gleichzeitig stark erhöht. Die Rekonstruktion führt zu einem Wellenmuster der Oberfläche mit einer Periodizität von 63 \AA , deren „Wellenfront“ senkrecht zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung verläuft [70]. Abbildung 2.10 a zeigt eine solche frisch präparierte Au(111)-Oberfläche mit einatomigen Stufen und der klar sichtbaren Wellenstruktur. Stark wechselwirkende Adsorbate können die Oberflächenrekonstruktion in ihrer Periodizität beeinflussen (bspw. HBC, 76 \AA , [71], TiOPc, 70 \AA [72], C₆₀, $90 - 160 \text{ \AA}$ [73], PTCDA [74]) oder auch gänzlich aufheben („liften“, vgl. [75]). Eine Aufhebung der Rekonstruktion ist allerdings anhand von STM-Daten schwer zu beurteilen, da die gemessene Modulation einer Überdeckten Rekonstruktion (im Gegensatz zur unbedeckten) stark von den Tunnelparametern abhängt.

Ag(111)

Im allgemeinen Sprachgebrauch heißt es: Silber ist reaktiver als Gold. Dies zeigt sich im Alltag beispielsweise dadurch, dass unlackiertes Silber im Laufe der Zeit oxidiert, während Goldschmuck auch unbehandelt lange seinen

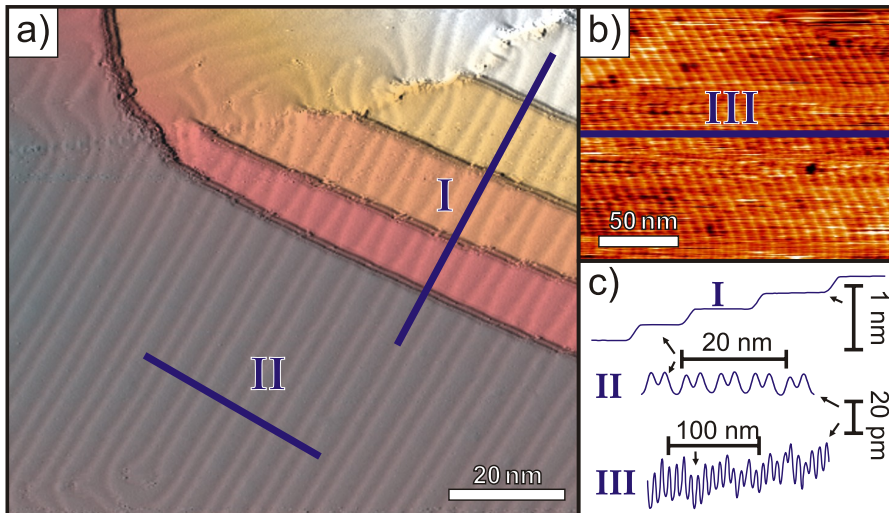


Abbildung 2.10: STM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche. Die Oberflächenrekonstruktion ist als Welligkeit der Oberfläche gut zu erkennen. Eine Angabe der Tunnelparameter ist im Abbildungsverzeichnis zu finden.

Glanz bewahrt. Selbiges gilt auch auf mikroskopischer Ebene für die jeweiligen (111)-Oberflächen, d.h. bei Moleküladsorption ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül auf Silber stärker. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Austrittsarbeiten (Ag(111): 4.74 eV, Au(111): 5.31 eV, [46]), welche dem jeweiligen Fermi-Niveau entsprechen und bspw. bei Adsorption eines Kohlenwasserstoffes auf Ag(111) durch den Ausgleich des Niveaus von Substrat und Adsorbat zu einem größeren Ladungstransfer führt. Dies hat wiederum zur Folge, dass die elektronische Struktur von Adsorbaten in Kontakt mit der Oberfläche stärker gestört wird. Abbildung 5.2 auf Seite 98 zeigt den Unterschied zwischen CuPc-Monolagen auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten sowie die nativen Bulk-Spektren. Die π^* -Resonanzen zeigen gegenüber dem Bulk-Spektrum eine Verbreiterung, welche auf Silber deutlich stärker ausgeprägt ist als auf Gold. Pentacen-Monolagen weisen hingegen nicht nur eine Verbreiterung der π^* -Resonanzen auf, sondern eine extrem veränderte Charakteristik [76, 77]. Im Gegensatz zu Gold zeigt die Ag(111)-Oberfläche keine Rekonstruktion und ist daher bei optimaler Präparation als atomar glatt, mit einer RMS-Rauigkeit von wenigen pm, anzusehen. Aus diesem Grund dient sie für viele oberflächenphysikalischen Studien als prototypische Metalloberfläche.

Cu(001)

Kupfer-Oberflächen haben die größte Oberflächenenergie der Münzmetalle. Die (001)-Ebene zeigt dabei wiederum eine um 20 % größere Oberflächenenergie als die (111)-Oberfläche. Die vierzählige Symmetrie des Substrats kann außerdem eine epitaktische Anordnung der quadratischen Phthalocyanine begünstigen. Da Kupfer, wie Gold und Silber auch, in (111)-Orientierung auf Mica wächst [78, 79], wurde hierfür ein Cu(001)-Einkristall präpariert.

2.7.2 Epitaktische Metallabscheidung auf mineralischen Substraten

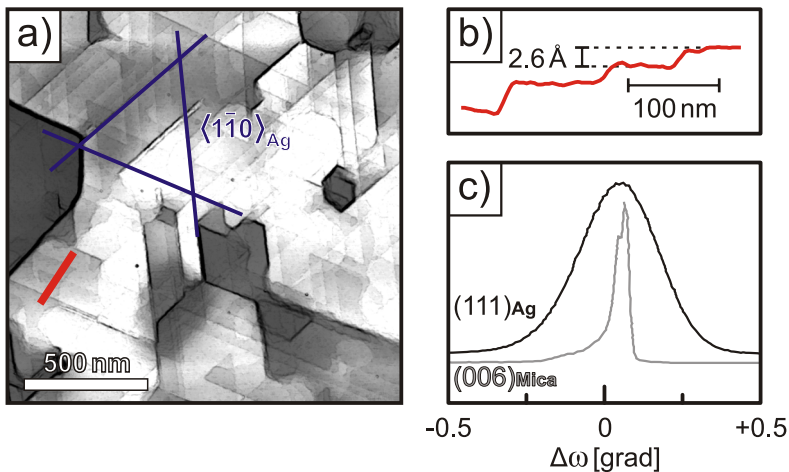


Abbildung 2.11: a) AFM: Die (111)_{Ag}-Oberfläche auf Mica zeigt nach der Präparation charakteristische Stufenkanten entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ag}$ -Richtungen. b) Linienprofil. c) Rockingbreite ($\hat{=}$ *out-of-plane*-Mosaizität) der (111)_{Ag}- und der (006)_{Mica}-Ebene zeigt eine Verbreiterung von 0.05° auf 0.3°.

Voluminöse Metall-Einkristalle weisen trotz der homogenen Orientierung des Kristallgitters oft eine Domänengröße von deutlich weniger als 100 nm auf. Als Alternative können Metallfilme mit 100–300 nm Dicke mittels Gasphasen-Epitaxie (UHV-Evaporation) bei Temperaturen von etwa 450 K auf Mica (deutsch: *Glimmer*) abgeschieden werden. In Tabelle 2.4 sind bekannte Präparationen von Metallen auf Mica aufgelistet. Präferentiell bilden fcc-Metalle auf Mica die (111)-Ebene als Oberfläche aus und können äquivalent wie entsprechend geschliffene Metall-Einkristalle für die Probenpräparation verwendet

Adsorbat	Orientierung	Lit.	Anmerkung
Ag	(111)	[79–81]	-
Al	(111)	[82]	-
Au	(111)	[79, 80, 83]	-
Cu	(111)	[78, 79]	-
Cr	keine geordneten Filme	[84]	bcc-Kristall
Ni	(111)	[83]	-
Pd	(111)	[80, 83]	niedrige Kristallinität [84]

Tabelle 2.4: Übersicht kristalliner Metallabscheidungen auf Mica.

werden. Wie in Abb. 2.11 a zu sehen bilden sich bei der Präparation von Ag(111)/Mica-Oberflächen atomar glatte Bereiche mit bis zu 200 nm Breite aus. Stark ausgeprägte, monoatomare Stufenkanten entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Hochsymmetrierichtungen ermöglichen eine direkte Korrelation der Orientierung eines Adsorbats zur atomaren Struktur des Substrats. Die Herstellung solcher Substrate ist äußerst kostengünstig im Vergleich zur Verwendung von geschliffenen und polierten Metall-Einkristallen. Dieser Umstand erleichtert eine simultane Präparation und Lagerung mehrerer Proben, sowie die *ex-situ* Untersuchung von oxidierenden Substraten, da diese nicht aus Kostengründen wiederverwendet werden müssen.

Die *out-of-plane*-Mosaizität von Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen auf Mica wird durch den FWHM-Wert einer sog. *rocking curve*, also die Variation des *out-of-plane*-Winkels ω bei konstantem Winkel 2θ , beschrieben. Sie beträgt $0.3 - 0.4^\circ$ für Ag(111)-Substrate (vgl. Abb. 2.11 c) und kann für Au(111)-Substrate auf bis zu 0.8° ansteigen. In solchen Fällen ist die Ausbildung der charakteristischen Stufenkanten entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Azimutrichtungen selbst nach einer UHV-Präparation gehemmt. Die Größe der atomar glatten Bereiche, dargestellt in Abb. 2.10, übersteigt mit über 100 nm dennoch die von Au-Einkristallen. Außerdem wird eine makroskopische Facettierung, wie sie für einkristalline Substrate häufig auftritt, für Metallfilme auf Mica nicht beobachtet.

2.7.3 Alkalihalogenide und Graphit

Zur Beurteilung des Einflusses der Stärke der Wechselwirkung zwischen Monolage und Substrat auf die Multilagenstruktur wurden im homomolekularen Fall (TiOPc) auch Dünnschichten auf schwach wechselwirkenden Substraten abgeschieden. Prototypische, schwach wechselwirkende Substrate sind die Alkalihalogenid-

Salze KCl, NaCl, LiF etc. Bei diesen ist die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung stark genug, um bei vielen organischen Dünnschichten ein epitaktisches Wachstum zu induzieren. Als Beispiele seien TTF–TCNQ oder (Perfluoro-)Pentacen genannt, welche eine Substrat-induzierte Dünnschichtphase ausbilden. Andererseits ist die Wechselwirkung zu schwach, als dass die Moleküle eine Überlappung der konjugierten Orbitale mit der Oberfläche anstreben, also eine liegende Orientierung einnehmen. Stattdessen kristallisieren die Moleküle in aufrechter Orientierung, um die Wechselwirkung untereinander ausnutzen zu können.¹⁰

Salz-Substrate werden dabei an Luft von einkristallinen Stäben abgespalten, wodurch hochdefinierte, (001)-orientierte Oberflächen erzeugt werden können, welche auf Terrassen mit Durchmesser von mehreren μm atomar glatt sind. Inkorporiertes Wasser wird durch nachträgliches Heizen (*in-situ*) desorbiert. HOPG wird *ex-situ* präpariert, indem die obersten Atomlagen mithilfe eines Klebestreifens abgezogen werden. Verbleibende Kontaminationen werden wiederum durch *in-situ* Heizen (bis ca. 500 K) desorbiert.

2.8 Adsorbat-Materialien

2.8.1 Phthalocyanine

In den 1920er Jahren wurde Phthalocyanin (Pc) als blauer Farbstoff identifiziert und über die Reaktion von *ortho*-Dibrombenzol mit Kupfer-cyanid in refluxierendem Pyridin von Diesbach *et al.* erstmals gezielt synthetisiert [85]. Durch Arbeiten von Linstead *et al.* wurde die kommerzielle Synthese mit hoher Reinheit möglich [86–89]. Als günstigstes Ausgangsmaterial gilt Phthalonitril [90], welches durch Elektrosynthese oder Bestrahlung tetramerisiert.

Phthalocyanine sind aromatische und vollständig konjugierte Moleküle. Abbildung 2.12 a,b stellt die beiden in dieser Arbeit verwendeten Derivate CuPc und TiOPc dar. Eine wesentliche Eigenschaft der Phthalocyanine ist, dass sie – analog zu Porphyrinen – ein Metallatom im Zentrum aufnehmen können. Bei Porphyrin führt die Fähigkeit, im Zentrum ein Eisenatom aufzunehmen, dazu,

¹⁰ Eine Ausnahme bildet dabei Pentacen auf hexagonalen Kohlenstoffsubstraten (HOPG, Graphen). Hier nimmt Pentacen trotz der schwachen Wechselwirkung eine liegende Konfiguration ein. In der Monolage ist diese planar, aufgrund der perfekt passenden Korrugation. Bereits ab der Bilage wird diese liegende Monolage über die kurze Achse angewinkelt, um eine optimale Anbindung an die höheren Lagen zu gewährleisten. Folglich ist die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung größer als die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung.

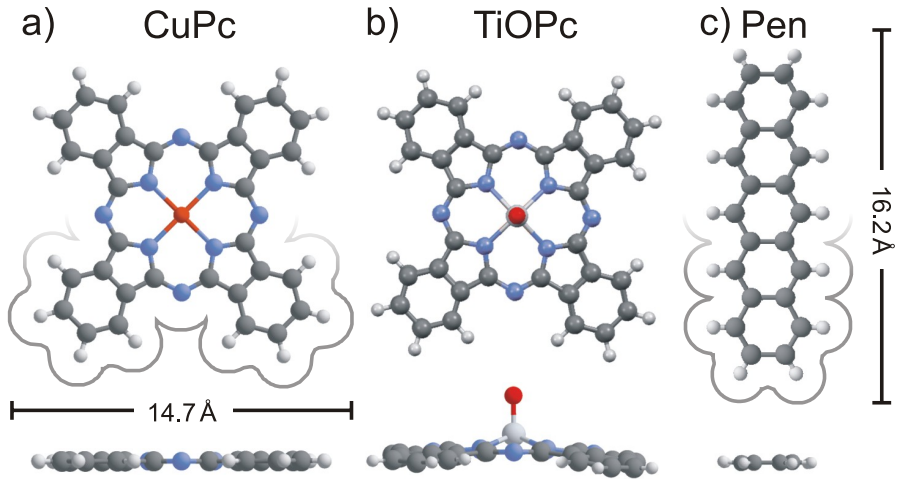


Abbildung 2.12: Strukturmodelle der verwendeten Moleküle:

	Name	Abk.	Summenf.	CAS	M [u]
a)	Kupferphthalocyanin	CuPc	$C_{32}H_{16}N_8Cu$	147-14-8	576.1
b)	Titanyl-Phthalocyanin	TiOPc	$C_{32}H_{16}N_8TiO$	26201-32-1	576.4
c)	Pentacen	PEN	$C_{22}H_{14}$	135-48-8	278.4

Angegebene Dimensionen gelten für die größte Ausdehnung des Kalottenmodells.
M: Masse.

dass rote Blutkörperchen in der Lage sind, Sauerstoff durch einen Organismus zu transportieren. Für Phthalocyanine sind etwa 70 Elemente bekannt, die als funktionalisierendes Zentralatom inkorporiert werden können [90]. Ist das Zentralatom zu groß, um in den Porphyrinring zu passen, verliert das Molekül seine planare Form und weist mitunter ein inhärentes, axiales Dipolmoment auf. Ebenso kann ein einzelnes Zentralatom durch eine funktionelle Gruppe substituiert werden. Dies kann sowohl ein einfach oxidiertes Metallatom (TiOPc, VOPc) als auch eine komplexere Verbindung sein (z.B. $Ti(OSiPh_3)_2Pc$) [91]. Eine Funktionalisierung der Moleküle kann neben einer axialen Substituierung auch durch Modifikation der Indolin-Gruppen geschehen [92]. Erwähnenswert ist dabei zum einen Naphthalocyanin, bei dem der Porphyrinring nicht nur durch Benzolringe, sondern durch Naphthalen ergänzt wurde. Zum anderen kann das Kohlenstoffgerüst halogeniert werden, üblicherweise mit Chlor oder Fluor. Dies führt analog zu den Acenen zu einer Verschiebung der delokalisierten Elektronen hin zum äußeren Bereich des Moleküls, was einer Inversion der lokalen Ladungsverteilung nahekommt. Für praktische Anwendungen ist bei diesem Prozess die spektrale Verschiebung der Absorption interessant (bspw. die Umwandlung des Pigments „Phthalocyanin-blau“ zu „Phthalocyanin-grün“

durch Chlorierung von Kupferphthalocyanin). Für die Bedeutung von Phthalocyaninen in der Forschung ist die durch eine Fluorierung mögliche Änderung des Quadrupolmoments und die Verschiebung des delokalisierten Elektronensystems von großer Bedeutung.

Eine Anwendung von Phthalocyaninen als Pigment oder aktives Medium in elektronischen Bauelementen ist durch viele Faktoren begünstigt. Die meisten Phthalocyanine sind toxikologisch unbedenklich und großindustriell kostengünstig in guter Reinheit herstellbar. Ihre Struktur ist im Vergleich zu anderen organischen Materialien außerordentlich stabil gegenüber Strahlungs- und Temperatur-Einflüssen, was eine vielfältige Anwendung ermöglicht. Insbesondere CuPc- und TiOPc-Dünnschichten werden bevorzugt als Gas-Sensoren [28, 29] oder OLEDs [93] eingesetzt, da Dotierung der Pc-Schicht durch beispielsweise atmosphärischen Sauerstoff zu erhöhter Leitfähigkeit führt. Im Monolagenregime zeigen Phthalocyanine typischerweise eine planare Adsorptionsgeometrie. Auf Metallen führt diese Planarität zu einer ausgesprochen großen Adsorptionsenergie von mehreren 100 kJ/mol [38] (Vgl. Pentacen bzw. C_{60} auf Au(111): $\sim 110 \text{ kJ/mol}$ [94, 95]). Da fast alle Atome des relativ großen Moleküls Kontakt zum Substrat haben, führen hohe Temperaturen ($> 800 \text{ K}$) eher zu einer Dissoziation der Moleküle als zu einer Desorption. Die laterale Struktur von Pcs im (Sub-)Monolagenregime zeigt typischerweise ein Verhalten, wie es in Abbildung 2.13 skizziert ist [38, 96]. Im gezeigten Phasendiagramm sind auftretende Strukturen in Abhängigkeit der Temperatur und der Bedeckung aufgetragen. 1 ML ist dabei als die Bedeckung definiert, ab welcher zusätzliche Moleküle in der zweiten Lage adsorbieren. Je nach Molekül entspricht dies einer nominalen Dicke von $2.5 - 3 \text{ \AA}$ und ergibt nur bei einer maximal benetzenden Struktur, wie es bei Phthalocyaninen auf Metalloberflächen der Fall ist, Sinn. Für niedrige Bedeckungen bildet sich zunächst eine 2D-Gas-Phase („g-Phase“, $\Theta < 0.6 \text{ ML}$), bei welcher die Moleküle keine langreichweitige Ordnung annehmen. Je nach elektronischer Konfiguration führt ein Ladungstransfer vom Substrat zum Molekül zu einem Dipolmoment zwischen Molekül und Substrat, welches eine gegenseitige Repulsion der Moleküle hervorruft. Dies wird für CuPc und (schwächer) für H_2Pc beobachtet. Steigt die Bedeckung an, oder wird die Diffusion der Moleküle durch tiefe Temperaturen gehemmt, wird zu meist eine kommensurable Phase („c-Phase“, $0.6 < \Theta < 0.9 \text{ ML}$ bei 300 K) ausgebildet, da in diesem Bedeckungsbereich jedes Molekül einen optimalen Adsorptionsplatz annehmen kann. Bei weiterer Deposition von Molekülen ist es aufgrund der hohen Adsorptionsenergie für das Gesamtsystem energetisch sinnvoll, weitere Moleküle mit Kontakt zum Substrat zu adsorbieren. Dies führt zu

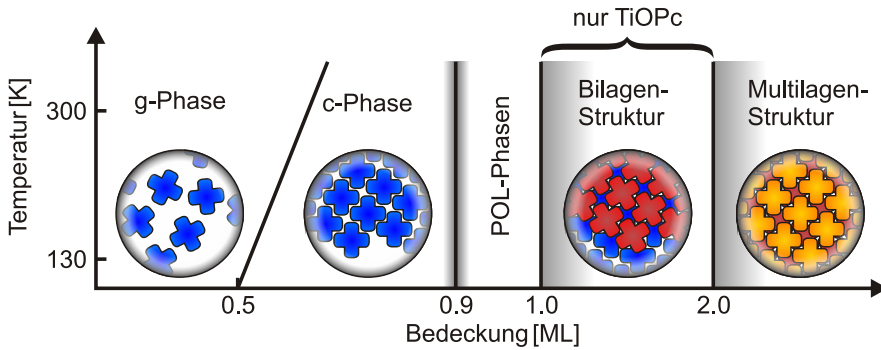


Abbildung 2.13: Stereotypisches Phasendiagramm von Phthalocyaninen (z.B. H_2Pc , CuPc , TiOPc) auf Metalloberflächen.

komprimierten Monolagen, welche aufgrund der verstärkten Molekül-Molekül-Wechselwirkung lediglich *point-on-line*-Koinzidenz aufweisen („POL-Phase“). Die Einheitszellengröße schrumpft bei einer Bedeckungssteigerung von etwa 0.9 bis 1.0 ML je nach Spezies von etwa 220 \AA^2 auf 190 \AA^2 [97]. Diese oben beschriebenen Wachstumsphasen sind bislang für CuPc [96], H_2Pc [97], SnPc [98] und TiOPc [58, 99] beschrieben. Unterschiede ergeben sich in den bei den exakten Achsenabschnitten der Phasenübergänge sowie der Temperaturabhängigkeit. Als Beispiel sei der Phasenübergang von der kommensurablen c-Phase zur POL-Phase im Falle von SnPc auf $\text{Ag}(111)$ -Substraten genannt [98]. Für TiOPc zeigt sich bei Bedeckungen jenseits der dicht gepackten Monolage die Ausbildung einer Bilagenstruktur, bevor die Multilagen- („Bulk“-) Struktur adaptiert wird.

Kupferphthalocyanin

Bei Kupferphthalocyanin führt das zentrale Kupferatom zu besonders starker Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, worauf die zentrale Bedeutung von Kupferphthalocyanin als Farbpigment beruht. Phthalocyaninblau ist ein besonders häufig eingesetzter Farbstoff, die Weltjahresproduktion nähert sich der 100 000-Tonnen Marke. Die bemerkenswert starke Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich ermöglicht zudem eine Verwendung von CuPc als Ladungsträger-Donor (neben bspw. C_{60} oder PTCBI als Akzeptor) in organischen Solarzellen [100].

In Bezug auf die die Kristallisation von Kupferphthalocyanin sind zwei verschiedene Polymorphismen („ α -“ und „ β -CuPc“) bekannt [101]. Da in der vorliegenden Arbeit keine ausgiebigen kristallographischen Studien an CuPc-Multilagungen vorgenommen werden, sollen im Folgenden lediglich Eigenschaften der Monolagenbildung dargelegt werden. Nominelle Monolagenbedeckungen wurden bereits auf Au, Ag, Cu, Ge, h-BN, TiO₂, Al₂O₃, HOPG, MoS₂, NaBr, und NiAl Substraten untersucht [38]. Auf oxidischen Substraten werden bei niedrigen Depositionstemperaturen doppelagige Inseln vor Vollendung der Monolage gefunden. Auf Metallen bildet sich stets eine benetzende Monolage vor Ausbildung der Bilage, weitestgehend unabhängig von der Depositionstemperatur (140–450 K). Besonders gut untersucht sind CuPc-Monolagen auf Ag(111), wo bedeckungsabhängige, kommensurable und POL-Phasen bzgl. der lateralen Anordnung gefunden wurden [97, 102]. Die Struktur einer bei Raumtemperatur aufgebracht, maximal dichtgepackten CuPc-Monolage auf Ag(111) zeigt POL-Koinzidenz. Die Überstruktur wird beschrieben mit $\begin{pmatrix} 2.60 & 5.60 \\ 4.75 & -0.25 \end{pmatrix}$ [48] und füllt damit eine Fläche von 197 Å².

Titanyl-Phthalocyanin

Für die Charakterisierung einer homomolekularen Grenzfläche wird in dieser Arbeit auf Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc)¹¹ zurückgegriffen. Eine mögliche Synthese über TiCl₂Pc wurde erst 1965 von Block *et al.* beschrieben [103]. Im Gegensatz zum planaren CuPc liegt aufgrund des zentralen, nicht-planaren Liganden ein axiales Dipolmoment von 3.7 Debye vor (DFT-Rechnungen, [104]). Damit steht TiOPc exemplarisch für Phthalocyanine mit axialem Dipolmoment, welches oft in Form eines Chalkogenid-Liganden vorliegt. Durch die Synthese weiterer porphyrinartiger Moleküle mit polaren Liganden soll der Zugriff auf ein breites Spektrum von Molekülen mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften, doch mit verschieden starken Dipolmomenten ermöglicht werden [105]. Das bekannteste Beispiel ist Vanadyl-Phthalocyanin (VOPc), dessen elektronische und strukturelle Eigenschaften viele Äquivalenzen zu TiOPc aufweisen [106–109]. Ziel der Anwendung axial-polarer Phthalocyanine ist die definierte Anpassung von Austrittsarbeiten an Grenzflächen innerhalb von funktionellen Schichten in organischen opto-elektronischen Bauelementen.

¹¹ Titanyl-Phthalocyanin (CAS: 26201-32-1) wird auch „oxo-titanium phthalocyanin“ genannt und neben TiOPc auch mit PcTi(O) abgekürzt.

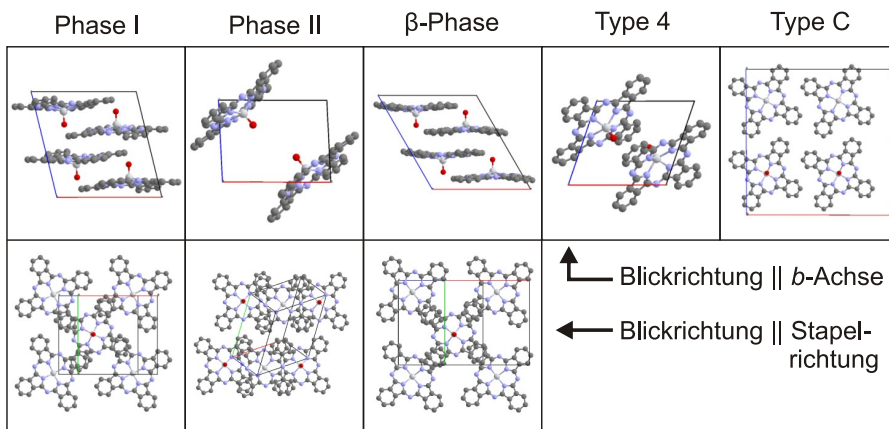


Abbildung 2.14: Grafische Darstellung der Polymorphismen von TiOPc.

Oben: Blickrichtung entlang der b -Achse zeigt für *Phase I* und β -*Phase* Stapelung in c^* -Richtung ($\perp (a, b)$ -Ebene).

Unten: Blickrichtung entlang der Stapelrichtung.

Durch Adsorption einer TiOPc-Monolage lässt sich die Austrittsarbeit von HOPG um 300 mV erhöhen [104, 110, 111], weswegen TiOPc als Oberflächenmodifikator prinzipiell attraktiv ist. Diese Studien ergaben auch, dass TiOPc-Monolagen auf HOPG mit einheitlicher Orientierung, nämlich *O-oben*, adsorbieren. Bei Bedeckungen größer einer Monolage erfährt die zuvor gestiegene Austrittsarbeit eine Abnahme, woraus eine Abschwächung des Oberflächendipolmoments geschlossen wird, was wiederum zur Annahme einer Bilagenadsorption in umgekehrter Orientierung, also *O-unten*, führt. Anschließende Studien über die Adsorptionsgeometrie auf anderen Substraten führten zu Kontroversen bezüglich der vertikalen sowie lateralen Struktur, insbesondere auf Metalloberflächen. Niu *et al.* finden durch Rastertunnelmikroskopie, dass auch VOPc auf HOPG in einer einheitlichen vertikalen Orientierung (*O-oben*) adsorbiert [109], während auf Metalloberflächen für VOPc alternierende oder verkippte Adsorptionsgeometrien gefunden werden. Studien der Gruppe um Robey und Reutt-Robey zeigen mit STM das Auftreten einer Vielzahl von lateralen, wie vertikalen Adsorptionsgeometrien von TiOPc auf Ag(111) [112–114]. Auch die für alle Phthalocyanine (nahezu) rechteckige Monolagenstruktur wird hier infrage gestellt. Prinzipiell ist eine alternierende *oben-unten*-Geometrie der Monolage von nicht-planaren Phthalocyaninen auf Metalloberflächen möglich, wie Studien an ClAlPc auf Au(111)- und SnPc auf Ag(111)-Oberflächen zeigen

[115, 116]. Bezüglich TiOPc auf Ag(111) steht die Beobachtung einer solchen Struktur jedoch in Kontrast zu den Studien von Kröger [97], Mannsfeld [72], Stadler [98] und dem in Kapitel 4 präsentierten Befund der vorliegenden Arbeit. Nach diesen weist TiOPc auf (111)-orientierten Metalloberflächen eine nahezu quadratische Einheitszelle und eine einheitliche *O-oben*-Konfiguration in der Monolage auf.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Sym.	Lit.
*Phase I	13.41	13.23	13.81	90	103.7	90	595	4	P2 ₁ /c	[117]
*Phase II	12.17	12.58	8.64	96.3	95.0	67.9	608	2	P -1	[117]
β -Phase	13.85	13.92	15.14	90	120.2	90	631	4	P2 ₁ /c	[118]
Type 4	10.83	13.12	9.96	72.3	77.3	104.5	618	2	P -1	[119]
Type C	25.19	3.85	25.46	90	90.3	90	617	4	C c	[120]
Epit. Ph.	14.0	10.6	14.0	90	133.9	90	749	2	P 1	[121]

Tabelle 2.5: Bekannte Kristallstrukturen von TiOPc.

a, b, c, α, β, γ : Einheitszellenparameter. **V:** Volumen pro Molekül,

Z: Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle, **Sym.:** Symmetriegruppe,

Lit.: Quellenangabe.

(*): Die Strukturdaten für Phase I und II wurden bei $T = 170$ K gewonnen.

Außerdem sei angemerkt, dass diese Strukturen in der Literatur auch als β - (Phase I) und α -Phase (Phase II) bezeichnet werden.

Die alternierende vertikale Orientierung der polaren Pcs führt zu einer komplexeren Bindungssituation jenseits der stark gebundenen Monolage. Die Nukleation von Bilagenmolekülen ist damit wesentlich stärker durch die Struktur der Monolage beeinflusst. Um die Interpretation der Struktur höherer Schichten zu erleichtern sind in Tabelle 2.5 die literaturbekannten Polymorphismen aufgelistet. Abbildung 2.14 illustriert diese in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse sowie für ausgewählte Polymorphismen in Richtung der molekularen Stapelrichtung. Dabei fällt auf, dass sich die Parameter der verschiedenen Strukturen teilweise stark unterscheiden. Zahlreiche Studien behandeln die Multilagenstruktur von TiOPc auf verschiedenen Substraten, z.B. Oxide (Saphir, ITO, Glas, Mica) [122–125], Alkali-Halogenide [121, 123, 126], HOPG [110] oder PTFE [127]. Für Metallsubstrate beschränken sich die Studien zumeist auf wenige Lagen, weshalb die vorliegende Arbeit eine Kristallstrukturzuordnung für Multilagenfilme beinhaltet.

2.8.2 Pentacen

Pentacen nimmt wegen seiner symmetrischen Struktur bei gleichzeitig guten Ladungstransporteigenschaften in makroskopisch züchtbaren Einkristallen die Rolle einer Drosophila der organischen Halbleiter ein. Einerseits wird das li-

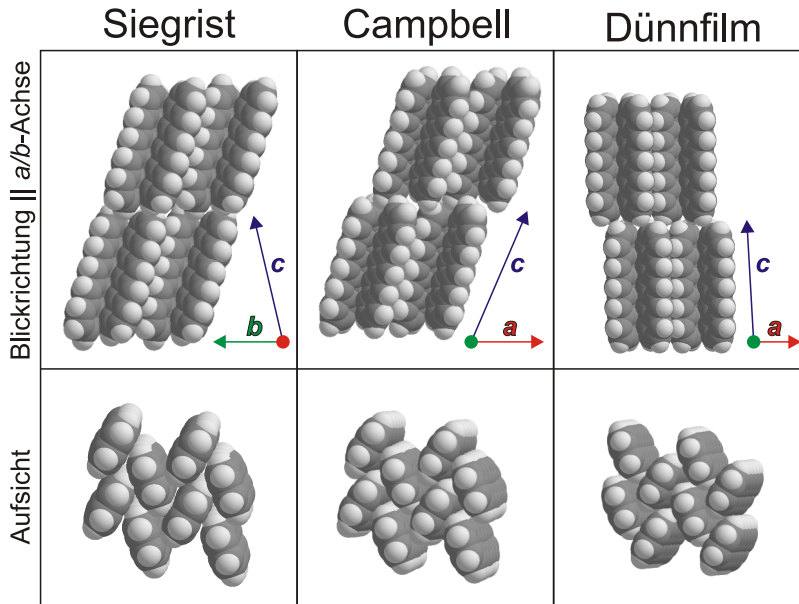


Abbildung 2.15: Darstellung der Kristallstrukturen von Pentacen: Siegrist-, Campbell- und Dünnsfilmphase.

Oben: Sichtachse entlang der a - oder b -Richtung.

Unten: Sichtachse „von oben“ um das Fischgrätenmuster sichtbar zu machen. Für die Campbell- und Dünnsfilmphase entspricht die Blickrichtung der c -Achse.

neare, fünfteilige Oligomer auf vielfältige Weise als Elektronen-Donator in Anwendungen genutzt, z.B. in OFETs [131] oder als Bestandteil des aktiven Mediums einer Maser-Quelle [132]. Andererseits dienen Pentacen Dünnsfilme in der grundlegenden molekularen Festkörperphysik als Modellsystem für die Adsorption planarer PAHs bzw. organischer Halbleiter auf anorganischen Substraten. So wurde an Pentacen-Einkristallen gezeigt, dass die Ladungsträgermobilität in erheblichem Maße von der Kristallinität abhängt und eine hohe kristalline Ordnung innerhalb des Molekülkristalls eine notwendige Bedingung für jede mögliche Anwendbarkeit ist [10]. Des Weiteren zeigen Breuer *et al.* am Beispiel des (auch für Anwendungen relevanten) Pentacen- C_{60} -System die Komplexität der Donor-Akzeptor-Grenzfläche auf, welche durch die Bildung von Diels-Alder-Addukten unerwartet kritisch von der Kontrolle der molekularen Orientierung abhängt [18]. Einen wichtigen Zugang zur Kontrolle molekularer Orientierung in Heterostrukturen bietet die Kombination von Pentacen mit

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Lit.
Siegrist	6.27	7.79	14.51	76.7	87.5	84.6	343	2	[128]
Campbell	7.90	6.06	16.01	101.9	112.6	85.8	346	2	[129]
Dünnsfilmph.	5.93	7.56	15.63	81.5	86.8	89.8	348	2	[130]

Tabelle 2.6: Bekannte Kristallstrukturen von Pentacen.

Abk. Siehe Tab. 2.5, alle Kristallstrukturen haben die Symmetrieklasse P -1.

seinem fast kongruenten, perfluorierten Pendant („Perfluoropentacen“, PFP) [133].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird Pentacen ebenfalls exemplarisch für einen form-anisotropen organischen Halbleiter verwendet. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der angenommenen molekularen Orientierung innerhalb der Dünnsfilme. Für Pentacen sind dabei zwei Polymorphismen bekannt, bezeichnet als „Siegrist-“ [134] und „Campbell-Phase“ [135, 136]. Letzterer wird auch als Hochtemperaturphase beschrieben. Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, nehmen Pentacemoleküle im Festkörper das für polyzyklische Kohlenwasserstoffe typische Fischgrätenmuster ein. Auf Goldsubstraten adsorbiert Pentacen in einer planaren Monolage. Höhere Schichten nehmen eine liegende, doch im Fischgrätenmuster um die kurze Achse verkippte Stellung ein [137]. Auf schwächer wechselwirkenden Substraten (bspw. SiO₂ oder KCl) weisen Pentacen-Dünnsfilme eine stehende molekulare Orientierung auf. Damit einhergehend ist der Interlagenabstand leicht von 14.1 Å auf 15.4 Å vergrößert [138]. Eine solche Veränderung des Kristallgitters in Anwesenheit eines Substrats wird als „Dünnsfilmphase“ bezeichnet und wird für viele organische Moleküle beobachtet.

Experimentelle Grundlagen

3.1 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die vorrangig verwendeten Messmethoden vorgestellt. Auf eine Beschreibung der nur peripher genutzten Methoden IRAS [139], (SPA-) LEED [140, 141], XPS [142, 143], TDS [144] und UV-Vis-Spektroskopie [145] wird an dieser Stelle verzichtet. Die bei der jeweiligen Methode angegebenen Quellen sind empfohlene Startpunkte für weitere Literaturrecherchen.

3.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

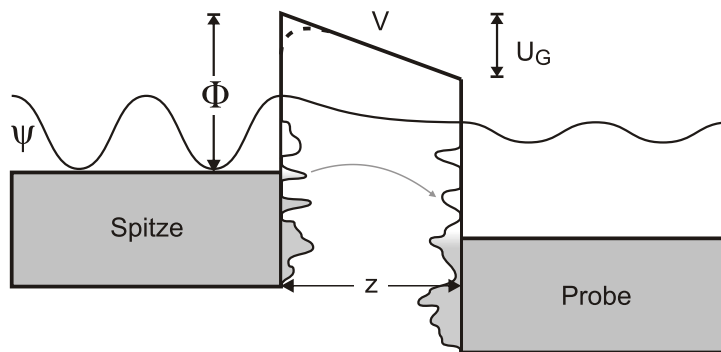


Abbildung 3.1: Theoretisches Messprinzip des STM: durch die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion auch außerhalb eines Leiters, können Elektronen Zustände in einem räumlich getrennten Medium besetzen. Ein Tunnelstrom jenseits der Barriere wird somit messbar, beispielsweise zwischen einer metallischen Probe und einer Messspitze.

Bereits während der Einführung der Quantenmechanik in den 1920er Jahren wurden Tunnelkontakte theoretisch behandelt [146], um ein tiefgehendes Verständnis des Ladungsträgertransports an der Grenzfläche zweier leitender Materialien entwickeln zu können. Als Tunnelkontakt wird dabei das quantenmechanische Phänomen beschrieben, dass bei zwei in Kontakt gebrachten Materialien, deren Abstand größer 0, aber kleiner als ein Atomdurchmesser ist, eine Überlappung der Wellenfunktionen zu einem Austausch von Elektronen

führt („Tunneleffekt“). Sie sind damit elektronisch verbunden, trotz einer im klassischen Sinne undurchlässigen Potentialbarriere. Im einfachsten Fall handelt es sich bei dieser Barriere um Vakuum, womit die Höhe der Barriere $V(z)$ näherungsweise der Austrittsarbeit Φ entspricht.¹² Die resultierende Amplitude der Wellenfunktion ψ jenseits einer Barriere lässt sich bestimmen, indem die Schrödingergleichung gelöst wird. Im eindimensionalen Fall lautet diese:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(z) - E \right] \psi(z) = 0 \quad (3.1)$$

Im Bereich der Potentialbarriere fällt ψ exponentiell ab

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}, \quad \text{wobei} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}}{\hbar} \quad (3.2)$$

und führt bei hinreichend kleinen z zu einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits der Potentialbarriere. Besitzt das Material jener Seite ein tieferliegendes Fermi-Niveau, oder wird durch Anlegen einer Bias-Spannung U_G ein künstliches Potentialgefälle induziert, verbleiben Elektronen dort und können als Tunnelstrom I_T abgeführt werden. Bei genauer Kenntnis des Potentialverlaufs der Barriere $V(z)$ (inklusive der Beeinflussung durch U_G) und der Zustandsdichte ρ der beiden Materialien kann der entstehende Tunnelstrom berechnet werden. Durch Umkehrung dieses Prinzips, d.h. Messung von I_T bei Kenntnis von Φ , ρ oder z , können spektroskopische Informationen über das Material erhalten werden, da gilt:

$$I_T \propto U_G \rho e^{-2\kappa z}. \quad (3.3)$$

Da meist jedoch mehr als nur eine dieser Größen unbekannt ist, ist eine quantitative Auswertung von I_T nicht möglich. Eine qualitative bzw. relative Auswertung der Breite der Vakuumbarriere z , welche exponentiell in den Tunnelstrom eingeht, ist dennoch möglich. Die technische Herausforderung, ein System zu entwickeln, welches Abstandsänderungen im Bereich kleiner 1 nm kontrollierbar macht, verhinderte lange Zeit eine Anwendung dieses Messprinzips. 1982 konnten G. Binnig *et al.* auf Basis obiger Überlegungen das Rastertunnelmikroskop (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) vorstellen, welches den Tunnelstrom zwischen einem Substrat und einer feinen Spitze in Abhängigkeit des Ortes der Spitze misst [147, 148]. Durch die Abrasterung der Probe schufen sie ein bildgebendes Verfahren, welches die Topographie

¹² Im Falle metallischer Oberflächen ist die Potentialbarriere durch Spiegelladungen leicht verringert.

einer Probenoberfläche (gefaltet mit der näherungsweise räumlich konstanten Zustandsdichte von Probe und Spitze) abbildet. Das Verfahren ist dabei auf leitfähige Proben und Spitzen beschränkt, damit der Tunnelstrom zu einem geschlossenen Stromkreis führt. Die starke Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand¹³ führt dazu, dass bei einer pyramidal angenommenen Spitze hauptsächlich das der Probe am nächsten gelegene Atom zum Tunnelstrom beiträgt, wodurch prinzipiell eine atomare Auflösung der Oberfläche möglich ist. Die Spitze wird dabei durch piezoelektrische Aktuatoren über die Oberfläche geführt, was Messbereiche bis $10 \times 10 \mu\text{m}$ ermöglicht. Um Kollisionen von Spitze und Oberfläche aufgrund von Erhebungen zu vermeiden, wird die Spitze üblicherweise über einen Regelkreis („Feedback-Loop“) auf einem konstanten Abstand (d.h. mit konstantem Tunnelstrom) zur Probenoberfläche gehalten. Die dafür notwendige Bewegung der Spitze normal zur Oberfläche (z -Richtung) wird gegen die Raumkoordinaten farbkodiert aufgetragen. Dieses Prinzip ist in Abb. 3.2 dargestellt.

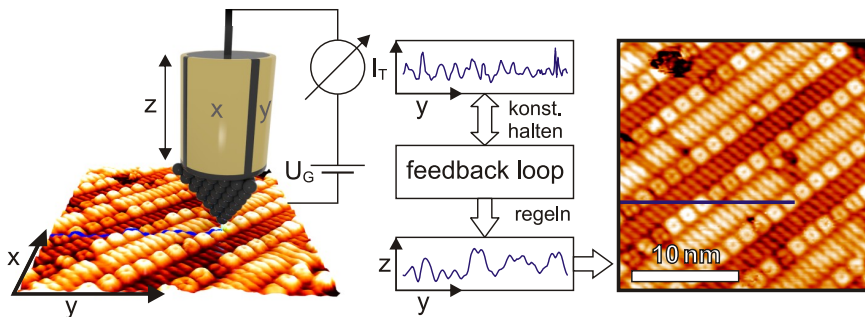


Abbildung 3.2: Praktische Umsetzung des Messprinzips des STM am Beispiel einer TiOPc-TTF-TCNQ-Heterostruktur in der Monolage.

Bei einer positiven Bias-Spannung wechseln Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. Im Falle negativer Spannung verhält es sich umgekehrt. Ein Vorzeichenwechsel der Bias-Spannung kann somit Aufschluss über die elektronische Konfiguration der untersuchten Probe liefern. Das kontinuierliche Messen von $\frac{dI_T}{dU_G}$ führt zur gefalteten Zustandsdichte von Probe und Spitze, was eine definierte elektronische Umgebung von Spitze und Probe voraussetzt, d.h. UHV-Bedingungen, tiefe Temperaturen und atomar saubere Spitzen. Da außerdem

$$\ln(I_T) = -A\sqrt{\Phi}z + \text{konst.} \quad (3.4)$$

13 Im Nahbereich einer Goldoberfläche nimmt der Tunnelstrom um eine Größenordnung ab, wenn der Spitze-Probe-Abstand um 1 \AA verringert wird.

gilt, kann aus der Steigung einer Tunnelstrom-Abstands-Kurve ($\frac{dI_T}{dz}$) die Barrierenhöhe und damit näherungsweise die Austrittsarbeit Φ ermittelt werden [147]. Diese zwei Messmethoden werden der Rastertunnelspektroskopie (STS) zugeordnet und können mit einer räumlichen Rasterung der Probe kombiniert werden, was zu einer spektroskopischen Kartographierung der Probenoberfläche führt. In diesem Fall setzen quantitative Auswertungen nicht nur eine Kenntnis der Zustandsdichte der Spitze voraus, sondern außerdem stabile Tunnelbedingungen, d.h. dass Moleküldiffusion unterbunden werden muss. Dies wird üblicherweise (und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit) durch Physisorption der Moleküle bei niedrigen Substrattemperaturen ($T_{\text{Sub}} < 10 \text{ K}$) realisiert. Der limitierende Faktor der lateralen Auflösung bleibt dennoch die Veränderung der elektronischen Konfiguration der Spitze durch Adsorption einzelner Moleküle oder flüchtigerer Verunreinigungen. Effektiv kommt dies einer Änderung der Bias-Spannung gleich, was zu einer spontanen Kontraständerung abgebildeter Strukturen führt.

Bei der Abbildung organischer Dünnschichten auf Metallen ist die Änderung des Tunnelstroms durch die unterschiedliche Orbitalstruktur der Oberflächen bedingt. Die Höhe von Stufenkanten von organischen Schichten auf Metallsubstraten weist daher systematische Fehler auf [149]. Für dicke Filme besteht die Gefahr des Eintauchens der Spitze in den Dünnschicht, falls die Oberfläche des Dünnschicht keinen ausreichenden Ladungsträgertransport zum Metallsubstrat gewährleistet. Als Folge wird nicht nur die Bildgebung der Oberfläche verfälscht, sondern zusätzlich führen Moleküle, welche an der Spitze adsorbieren, zu einer veränderten elektronischen Struktur. Einerseits ändert sich die Austrittsarbeit der Spitze, was effektiv einem geänderten Potentialunterschied zwischen Spitze und Probe entspricht und somit Tunnelprozesse von oder in andere Zustände bzw. Orbitale erlaubt. Andererseits führt eine räumliche Veränderung der Orbitalstruktur der Spitze potentiell zu einer Veränderung der am Tunnelprozess beteiligten Orbitale, was den submolekularen Tunnelkontrast eines Adsorbats stark verändern kann. Durch kurze Spannungspulse zwischen Spitze und Probe können Verunreinigungen der Spitze auf die Probe zurückgebracht werden.

3.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) basiert auf vergleichbaren Mechanismen wie die Rastertunnelmikroskopie und ist neben ihr die zweite wichtige Methode unter den Rastersondenverfahren. Obwohl das AFM erst 1986 vorgestellt wurde [150], sind inzwischen hochpräzise, kom-

merzielle Geräte weit verbreitet und eine Vielzahl von verfügbaren Messmodi ermöglichen unterschiedlichste Analysen im Bereich des Magnetismus, der Tribologie oder bezüglich der orts aufgelösten Leitfähigkeit von beschichteten Oberflächen. Auch bei dieser Methode wird die Probe mit einer Messsonde (Spitze) abgerastert, allerdings wird hierbei die Änderung der Topographie nicht durch einen variierenden Tunnelstrom vermessen. Stattdessen wird die tatsächliche, mechanische Auslenkung der Spitze, bzw. des sog. Cantilevers, unter dem die Spitze angebracht ist, detektiert. Üblicherweise wird diese Auslenkung ermittelt, indem ein Laserstrahl auf die reflektierende Rückseite des Cantilevers gerichtet und dessen Ablenkung durch eine Photodiode gemessen wird. Dies ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Ein Vorteil dieser Methode gegenüber der Rastertunnelmikroskopie ist, dass die Auslenkung der Spitze weitestgehend unabhängig von den elektronischen Eigenschaften der Probe ist. Somit können auch nicht-leitende Substrate oder dicke Filme von schwachleitenden Adsorbaten untersucht werden, was das Anwendungsgebiet des AFM im Rahmen dieser Arbeit, nämlich die Untersuchung von Multilagen-Systemen, definiert.

Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche genauer, stellt man fest, dass nicht nur die abstoßende Pauli-Repulsion („harter Kontakt“), sondern auch die in Abschnitt 2.2 beschriebenen, langreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte auf die Spitze wirken.¹⁴ Neben der Beeinflussung der Spitze durch harten Kontakt im sog. *contact mode* bietet sich folglich auch die Möglichkeit des *non-contact mode*. Der Abstand der Spitze und der Probe wird im Bereich der attraktiven Wechselwirkung des Lennard-Jones-Potentials gewählt (Vgl. Gl. 2.1 und Abb. 2.5). Dies schützt sowohl die Spitze als auch die Probe vor Beschädigung, was bei der Untersuchung von Van-der-Waals-gebundenen, molekularen Festkörpern hilfreich ist. Um die Sensitivität im *non-contact mode* zu erhöhen, wird die Spitze in Oszillation mit ihrer Eigenfrequenz versetzt („*tapping mode*“). Die Amplitude der Schwingung hängt von der Eigenfrequenz des Systems ab. Diese ist abhängig von der Dämpfung, welche wiederum durch die abstandsabhängige Krafteinwirkung auf den Cantilever beeinflusst wird. Analog zur Regelung eines konstanten Tunnelstroms im STM, wird im *tapping mode* die Amplitude des Cantilevers mithilfe eines *feedback loops* durch Änderung des Abstands der Spitze zur Probe konstant gehalten. Eine Abrasterung der Probe führt damit zur Topographie. Ein entscheidender Nachteil gegenüber STM ist eine deutlich verringerte laterale Auflösung.

¹⁴ Neben den VdW-Kräften wirken außerdem magnetische und bei Anwendung an Luft auch Kapillarkräfte des adsorbierten Wassers.

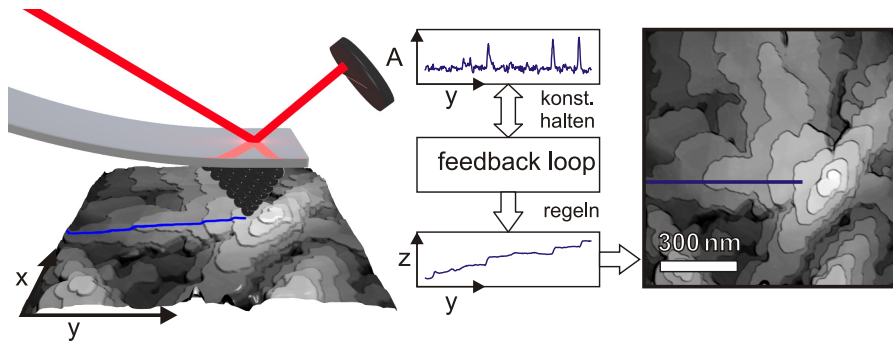


Abbildung 3.3: Praktische Umsetzung des Messprinzips des AFM am Beispiel eines Pentacen-Multilagenfilms ($d_{\text{nom}} = 4 \text{ nm}$) auf einer CuPc-Monolage auf Ag(111).

Wesentlicher Bestandteil der Van-der-Waals-Kräfte sind die London-Kräfte (Attraktion aufgrund spontaner Polarisierung, s. Abschn. 2.2), welche mit r^{-6} abfallen und somit deutlich langreichweitiger sind als der exponentiell abfallende Tunnelstrom. Somit tragen mehr als nur das äußerste Spitzenatom zur Gesamtkraft bei, weshalb die laterale Auflösung im Bereich des Spitzenradius liegt, welcher üblicherweise etwa 10 nm beträgt. Die laterale Auflösung einzelner Moleküle ist daher nur mit erheblichem Aufwand zu erreichen und im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert.

3.1.3 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenbeugung ist in vielen festkörperphysikalischen Lehrbüchern ausreichend detailliert dargelegt, beispielsweise in [151], und wird aus diesem Grund an dieser Stelle nur oberflächlich beschrieben. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Messungen der *out-of-plane*-Beugung¹⁵ an Kristallebenen parallel zum Substrat („Bragg-Brentano-Geometrie“) gezeigt. Im Wesentlichen wird dabei die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter zur Bestimmung des Netzebenenabstands genutzt. Dieser wird aus dem Einfallswinkel θ berechnet, unter dem der Röntgenstrahl bei Beugung am Kristallgitter zu konstruktiver Interferenz und damit zu hoher Intensität am Detektor (unter einem Winkel von 2θ zum einfallenden Strahl, s. Abb. 3.4) führt.

¹⁵ In der vorliegenden Arbeit bezeichnet „*out-of-plane*“ diejenige Geometrie, bei welcher die Strahlebene (aufgespannt vom ein- und ausfallendem Strahl) exakt senkrecht zur Substratebene liegt ($\psi = 0^\circ$). Die Bezeichnung „*in-plane*“ wird für alle anderen Probenorientierungen verwendet, also auch, wenn der Winkel zwischen Strahlebene und Probenebene ψ nicht 0° , sondern bspw. 45° beträgt.

Es gilt die Bragg-Bedingung:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad 16 \quad (3.5)$$

Informationen über die *out-of-plane*-Orientierung kristalliner Strukturen lassen sich gewinnen, indem die Normale der Probe um $\Delta\omega$ verkippt wird, während der ein- und ausfallende Strahl die o.g. Bragg-Bedingung für eine definiert Netzebene erfüllt. Das bedeutet, dass in diesem Fall ($\omega \neq \theta$) diejenigen Domänen des Dünnsfilms zur Intensität beitragen, deren Netzebenen ebenfalls um den Winkel $\Delta\omega$ gegenüber der Probennormalen verkippt sind. Die Breite der Intensitätsverteilung bei einer Variation von ω gibt somit Aufschluss über die *out-of-plane*-Mosaizität der Dünnsfilmstruktur. Aufschluss über die *in-plane*-Mosaizität kann analog durch Variation des *in-plane*-Probenwinkels ϕ erfolgen. Dabei muss die Bragg-Bedingung für eine Netzebene erfüllt werden, welche nicht parallel zur Drehebene von ϕ liegt, also in *in-plane*-Geometrie.

Bei der Anwendung dieses Prinzips auf organische Dünnsfilme auf Mica-Substraten können sich drei wesentliche Schwierigkeiten ergeben. Erstens zeigt Mica durch die komplexe Gitterstruktur und die Beteiligung massereicher Atome eine ungewöhnliche Vielzahl von möglichen Reflexen, sowohl für *in-* als auch für *out-of-plane*-Geometrien. Zweitens weisen viele *in-plane*-Reflexe große Winkel mit dem Substrat ein ($\psi > 80^\circ$) und zeigen sowohl durch die hohe Indizierung, als auch durch die Messgeometrie (Selbst-Schattierung der Probe) eine stark verringerte Intensität. Zuletzt haben Mica-Substrate eine intrinsische Welligkeit, was zu einer Verbreiterung unbekannter Größe der *out-of-plane*-Mosaizität des Substrats und des Adsorbats führt. Eine Untersuchung der azimutalen Orientierung von Pentacen-Dünnsfilmen auf Mica-Substraten ist aus diesen Gründen herausfordernd. So ist unter anderem der prominente $(1\bar{1}0)_{\text{Pen}}$ -Reflex vom $(020)_{\text{Mica}}$ -Substratreflex überlagert.

3.1.4 Röntgennahkantenabsorption (NEXAFS)

Die bisher vorgestellten Analysemethoden erlauben eine Betrachtung der lateralen Ordnung von Monolagen oder der Morphologie und Struktur von Multilagen. Um komplementär Informationen über die elektronischen Wechselwirkungen von Pentacen-Schichten auf CuPc-Monolagen auf Metall-Substraten zu erhalten, wurde Röntgennahkantenabsorption (NEXAFS) angewandt. Gleichzeitig zur Charakterisierung der elektronischen Struktur eines Molekülfilms erlaubt

16 n : Beugungsordnung, λ : Wellenlänge, d : Netzebenenabstand.

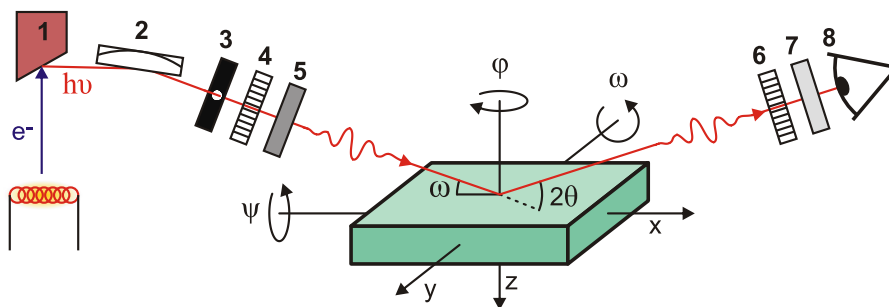


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des XRD und Definition der bei Röntgenbeugung bedeutenden Winkel.

- 1: Kupferanode, 2: Göbelspiegel, 3: Blende (0.1–1.2 mm), 4: Primärsoller (2.5°), 5. Absorber, 6: Sekundärsoller (0.3°), 7: Ni-Filter, 8: 1D-Detektor (Si, 192 Streifen).

NEXAFS eine Auswertung des durchschnittlichen Winkels der Molekülebene zum Substrat. Durch eine hohe Oberflächensensitivität ist eine Analyse von Bedeckungen im Bereich der Submonolage bis zur Multilage, auch bei nicht-kristallinen Strukturen, möglich. Im Folgenden konzentriert sich die Darstellung dieser Methode auf die zur Analyse des CuPc/Pen-Heterosystems genutzten Aspekte. Technische Details des genutzten experimentellen Aufbaus sind in Abschnitt 3.2.4 aufgeführt.

Bei NEXAFS wird monochromatische Röntgenstrahlung genutzt, um Rumpfelektronen in unbesetzte Molekülzustände anzuregen. Die anschließende Relaxation führt u.a. zur Emission von Auger-Elektronen,¹⁷ deren Anzahl in Abhängigkeit der Energie der Röntgenstrahlung gemessen wird. Dieses Prinzip ist in Abb. 3.5 dargestellt. Eine dafür notwendige, durchstimmbare Röntgenquelle ist derzeit nur in Form eines Synchrotrons realisierbar. Abgesehen von den Nachteilen, die dieser Umstand mit sich bringt, bietet die hohe Brillanz der Strahlung, sowie eine definierte Polarisation, zusätzliche Analysemöglichkeiten. Da sowohl die kernnahen Ausgangs- als auch die unbesetzten Zielzustände stark von der chemischen Umgebung der beteiligten Atome abhängen, ergeben sich charakteristische Fingerabdrücke entsprechend der chemischen Umgebung der erregten Kernelektronen. Im hier gezeigten Beispiel (CuPc) gibt es lediglich 4 nicht-äquivalente Kohlenstoffatome, sodass eine Zuordnung der Resonanzen zu berechneten Übergängen trotz der Größe des Moleküls möglich ist [152].¹⁸

17 Neben Auger-Elektronen werden durch Fluoreszenz auch Photonen emittiert.

18 Phthalocyanine bilden hierin wegen ihrer hohen Symmetrie eine Ausnahme. Das sehr viel kleinere Pentacen hat bereits 6 unäquivalente Kohlenstoffe. Die energetische Auflösung

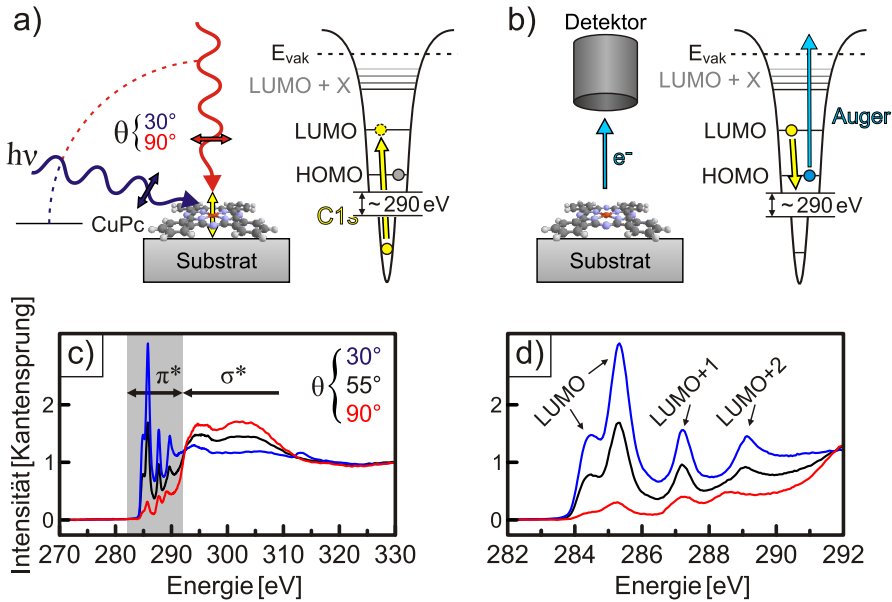


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des NEXAFS Messprinzips.
a) Anregung eines kernnahen Elektrons in einen unbesetzten Zustand durch polarisierte Synchrotronstrahlung unter Winkel θ .
b) Beim Relaxationsprozess freiwerdende Auger-Elektronen werden detektiert.
c) Übersichtsspektrum der C1s-Absorptionskante.
d) Vergrößerung des Bereichs der π^* -Übergänge.

Anregungen von Kern- in π^* - und σ^* -artige Zustände können üblicherweise nicht klar differenziert werden, da sie sich energetisch überlagern. Eine grobe Zuordnung kann dennoch aufgrund zweier Charakteristika erfolgen: Erstens liegen Anregungen von Kern- in π^* -artige Zustände energetisch meist mehrere eV vor der Röntgen-Absorptionskante und haben kleine Halbwertsbreiten, während die aufgrund der kürzeren Lebensdauer breiteren σ^* -artigen Resonanzen in das Kontinuum der Absorptionskante übergehen. Zweitens weisen Anregungen von Kernelektronen in σ^* -artige Zustände in planaren, aromatischen Systemen ein Übergangsdipolmoment in der Molekülebene auf, während dieses bei einer π^* -artigen Anregung normal zur Ebene steht. Da die genutzte Synchrotronstrahlung (weitestgehend) linear polarisiert ist, kann durch Änderung des Einstrahlwinkels θ die Richtung definiert werden, in welcher Übergänge

des Spektrums reicht zu einer Differenzierung der verschiedenen Bindungssituationen oft nicht aus. Gemessene Peaks sind dann die Superposition einer Vielzahl unterschiedlich intensiver Resonanzen verschiedener Übergänge, was eine eindeutige Zuordnung im Normalfall unmöglich macht.

induziert werden. In Abb. 3.5 a sind exemplarisch ein streifender ($\theta = 30^\circ$) und senkrechter Einfall ($\theta = 90^\circ$) gezeigt. Für ersteren Fall werden damit nur Übergänge angeregt, deren Übergangsdipolmoment senkrecht zur Substratebene steht. Dies gilt beispielsweise für π^* -artige Zustände eines planar adsorbierten, aromatischen Moleküls, hier CuPc. Für senkrechten Einfall werden im Falle dieser Geometrie hauptsächlich σ^* -artige Resonanzen angeregt. In 3.5 c ist erkennbar, dass sich der Dichroismus¹⁹ für π^* - und σ^* -artige Anregungen für streifenden und senkrechten Einfall umkehrt. Durch eine Intensitätsbestimmung in Abhängigkeit des Winkels θ kann der Winkel α , den die Molekülebene mit der Substratebene einnimmt, bestimmt werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens vgl. [153]. Für die Interpretation der in dieser Arbeit gezeigten Daten sind die folgenden Aspekte wichtig:

- α entspricht dem Mittelwert aller vorhandenen Molekülorientierungen. $\alpha = 55^\circ$ kann daher bedeuten, dass die Hälfte der Moleküle steht ($\alpha = 90^\circ$) und die andere Hälfte liegt ($\alpha = 0^\circ$). Dieser Winkel ergibt sich jedoch ebenfalls, wenn alle Moleküle tatsächlich einen Verkippungswinkel von 55° aufweisen, oder wenn alle Moleküle eine zufällig verteilte Geometrie annehmen.²⁰ Aus diesem Grund werden Pulverspektren bei $\theta = 55^\circ$ aufgenommen.
- Für $\alpha < 15^\circ$ und $\alpha > 75^\circ$ ergeben sich mit $\Delta\alpha \approx \pm 10^\circ$ große Fehler in der Winkelbestimmung.
- Es wird nur die relative Orientierung der Molekülebene zum Substrat ermittelt. Die tatsächliche Orientierung bzw. Rotation des Moleküls in dieser Ebene kann durch Betrachtung des Dichroismus von π^* -Resonanzen nicht bestimmt werden. Dies ist insbesondere für formanisotrope Moleküle zu beachten, da eine Verkippung um die lange und kurze Achse einen wesentlichen Unterschied in der Struktur ausmacht, in NEXAFS jedoch nicht unterscheidbar ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommene Daten wurden nachträglich wie folgt ausgewertet. Beispielhafte Vorgänge sind für ein C1s-Spektrum von CuPc im Energiebereich $E_{\text{ex}} = 270 - 330 \text{ eV}$ beschrieben.

19 Dichroismus (wörtl. „Zweifarbigkeit“) beschreibt die Abhängigkeit der Absorption von der Richtung des einfallenden Lichts.

20 Der sogenannte „magische Winkel“ $\alpha = 54.7^\circ$ entspricht dem Winkel θ , bei dem die Intensität I einer π^* -Resonanz unabhängig vom Winkel zwischen Anregung und Absorption α ist. Es gilt: $I_{\pi^*} \propto P \cos^2 \theta \left(\cos^2 \alpha + \frac{1}{2P} \tan^2 \theta \sin^2 \alpha \right)$ [153] mit P: Polarisationsfaktor, hier 0.91.

1. **Energie-Kalibrierung:** Durch die Abnahme des Photostroms an einem mit Kohlenstoff verunreinigten Goldnetz im Strahlengang bei $E_{\text{ex}} = 284.6 \text{ eV}$ wird die Erregungsenergie kalibriert.
2. **Untergrund:** Bei sehr dünnen Filmen ist das Signal mit der Transmittivität des Vor- und Monochromator-Spiegels gefaltet. Dies wird herausgerechnet, indem das Spektrum durch diese Transmission, gemessen an sauberen Substraten, dividiert wird.
3. **Vorkante:** Die Signalintensität vor der ersten π^* -Resonanz („Vorkante“, $E = 270 \text{ eV}$) wird zu 0 definiert, da keine Anregungen möglich sind.
4. **Nachkante:** Als Einheit für die Intensität des Signals wird die Höhe der elementspezifischen Absorptionskante gewählt. Das Signal jenseits dieser Kante, im Falle von C1s-Anregungen bei $E = 330 \text{ eV}$, wird daher auf Intensität 1 normiert.

3.2 Apparatives

3.2.1 Substrat-Präparation

In dieser Arbeit genutzte Mica-Substrate mit etwa 1 dm Kantenlänge wurden an Luft gespalten und in einer separaten Vakuumkammer für mehr als 24 h auf 550 K geheizt um das hydrophile Mica von inkorporiertem Kristallwasser zu befreien. Anschließend wurde ein 100–300 nm dicker Ag- oder Au-Film thermisch auf dem Mica-Substrat thermisch abgeschieden. Dabei hat sich die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses als ein kritischer Parameter zur Erreichung möglichst großer einkristalliner Bereiche herausgestellt. Nach dem *ex-situ*-Transfer in die Präparationskammer (s. Abschn. 3.2.3) wurde die Metalloberfläche mit Sputter-Heiz-Zyklen präpariert. Ein Cu(100)-Kristall wurde ohne *ex-situ*-Behandlung in die Präparationskammer eingebracht. Die Parameter der anschließenden Präparation sind Abb. 3.6 zu entnehmen.²¹

3.2.2 Dünnfilm-Präparation

Molekulare Dünnschichten sind mit thermischer Molekularstrahldeposition (auch: *organic molecular beam deposition / epitaxy*, OMBD / OMBE) aufgebracht worden. Bei dieser Form der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) trifft ein

21 Details zur Präparation von Ag(111)/Mica vgl. [154].

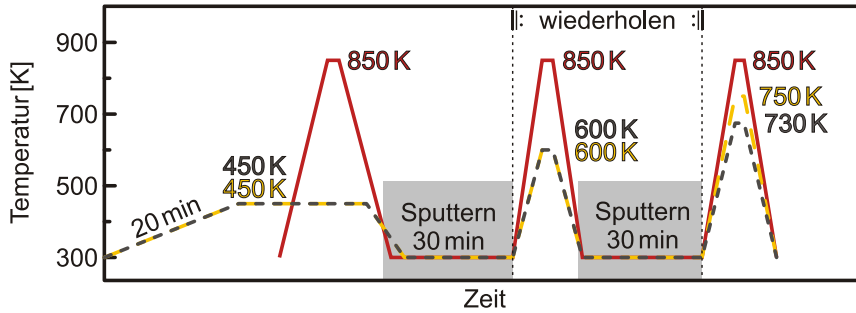


Abbildung 3.6: Genutzte Parameter zur Präparation maximal glatter Metalloberflächen.
 grau: Ag(111), gold: Au(111), rot: Cu(001).

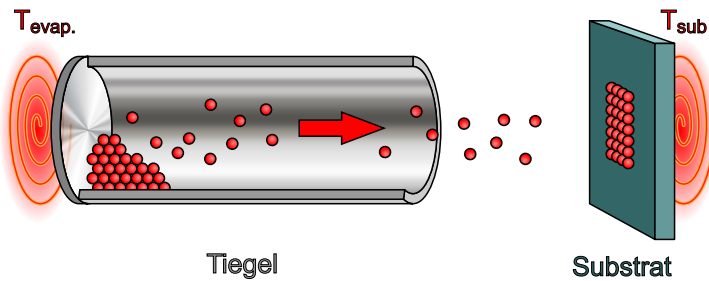


Abbildung 3.7: Skizze der Probenpräparation mit thermischer Molekularstrahldeposition (OMBD).

thermisch evaporierter Molekularstrahl in wenigen cm Entfernung auf ein zuvor präpariertes Substrat und resublimiert. Die Menge des aufgebracht Materials wird durch die Bedampfungsrate (eingestellt über die Tiegeltemperatur) und die Bedampfungsdauer eingestellt. Durch Bedampfung einer Schwingquarzwage (QCM) wird die in einer Minute nominell adsorbierte Filmstärke bestimmt. Die anschließend auf dem Substrat aufgebraute Menge ist für verschiedene Kontexte entweder als Bedeckung Θ in Einheiten einer dichtgepackten Monolage [ML] oder als nominelle Filmstärke d_{nom} in Å oder nm angegeben. Eine Angabe von Θ erlaubt bei Bedeckungen im Monolagenbereich eine Korrelation der Struktur mit der Packungsdichte der Moleküle auf der Oberfläche (unabhängig von der atomaren Struktur der Moleküle), kann jedoch nur bei Kenntnis der Adsorptionsgeometrie aus d_{nom} berechnet werden. Eine direkte, experimentelle Bestimmung von Θ setzt eine gute Charakterisierung der Monolagenstruktur durch komplementäre oder bildgebende Verfahren voraus und ist nur für maximal benetzende Strukturen sinnvoll anzugeben. Aus diesem Grund ist für Multilagensysteme eine Angabe von d_{nom} zu bevorzugen, wel-

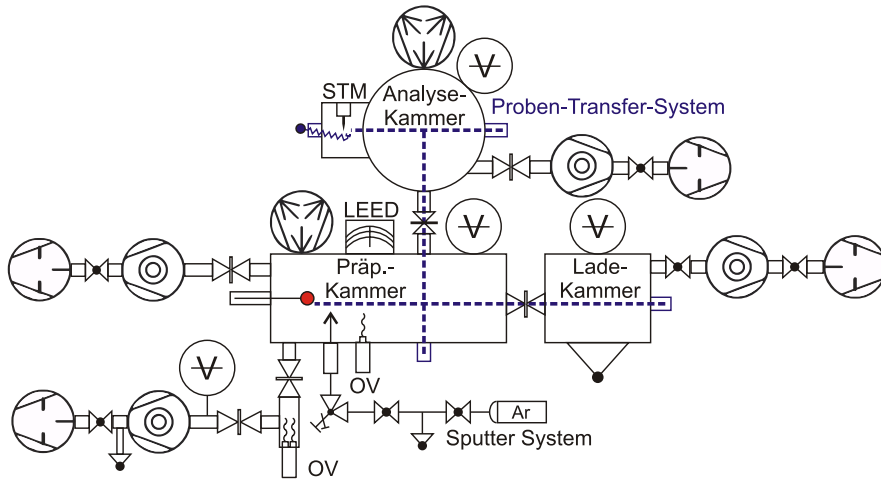


Abbildung 3.8: Skizze der UHV-STM-Apparatur. Blau gestrichelte Linien kennzeichnen mögliche *in-situ* Transferwege der Proben.

che direkt aus Ratenbestimmung und der Bedampfungsdauer hervorgeht. Zur Präparation von Mono- bis Bilagenfilmen betrug die Aufdampftrate $1 - 3 \text{ \AA}/\text{min} \cong 0.3 - 1 \text{ ML}/\text{min}$ CuPc / TiOPc. Multilagenfilme wurden mit einer Rate von $5 - 10 \text{ \AA}/\text{min}$ präpariert Die Rate wurde nach dem (ca. 30 Minuten andauernden) Aufdampfprozess erneut gemessen um eine kritische Veränderung der Rate während der Aufdampfzeit ausschließen zu können.

3.2.3 UHV STM Apparatur

Alle STM- und Backview-LEED-Messungen wurden in einer modifizierten UHV-Apparatur des Herstellers OMICRON durchgeführt (s. Abb. 3.8). Zu den Modifikationen zählen insbesondere der Manipulator der Präparationskammer, welcher Verschiebung in alle Raumrichtungen und die volle Rotation der Probe um eine Achse ermöglicht. Durch Kühlung mit Flüssigstickstoff (LN_2) und Heizen mithilfe einer Elektronenstoßheizung kann die Probentemperatur im Bereich von $160 - 1000 \text{ K}$ computergesteuert geregelt werden. Die Temperaturmessung erfolgt dabei über ein K-typ Thermoelement, dessen Messpunkt auf der Probenoberfläche angebracht ist. Für eine detaillierte Beschreibung des schleusbaren Probenhalters mit Temperaturübergabe sei auf Quelle [155] verwiesen. Gegenüber der dortigen Beschreibung ist die Anlage in 2015 um ein OMICRON VT STM XA, angesteuert über die Messsoftware *Matrix 3.1*, erweitert worden. Über die in Abb. 3.8 eingezeichneten Transferwege können in

der Präparationskammer präparierte Proben *in-situ* in die Analyse- kammer mit angeschlossenem STM transferiert werden. Das STM kann ebenfalls mit LN₂ gekühlt werden und ermöglicht Messungen in einem Temperaturbereich von 110–500 K. Messungen bei tiefen Temperaturen ermöglichen die Abbildung schwächer wechselwirkender Systeme. Sofern nicht anders angegeben, sind alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Messungen bei 110 K erfolgt. Der Basisdruck nach mehrtägigem Ausheizen betrug in der Präparations- und Analyse- kammer 1×10^{-9} mbar bzw. 4×10^{-10} mbar, wobei der Druck in der Präparations- kammer nach häufiger Präparation organischer Dünnschichten um etwa eine Größenordnung anstieg.

3.2.4 HE-SGM Beamline bei BESSY II

Wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, setzen NEXAFS-Messungen Synchrotron- strahlung voraus, welche durch den Anschluss einer UHV-Apparatur an eine Dipol-Beamline („HE-SGM“) des Elektronenspeicherrings BESSY II in Berlin- Adlershof genutzt werden kann. Auch diese Apparatur der Firma PREVAC besteht aus mehreren Teilen, welche u.a. eine Präparations- und eine Analyse- kammer umfasst. Analog zur oben beschriebenen Omicron-Präparationskammer können Metalloberflächen durch Sputter-Heiz-Zyklen präpariert und ohne Luft- kontakt analysiert werden. Die Präparation erfolgt dabei über bis zu 4 organi- sche Verdampfer. Später vorgestellte Studien (s. Kap. 5.3.2, S. 101) zeigen die zwingende Notwendigkeit der *in-situ*-Präparation der untersuchten Systeme.

Abbildung 3.9 skizziert den Aufbau der für die vorliegende Arbeit relevanten Teile der Anlage. Das NEXAFS-Signal wird dabei über einen Channelplate- Detektor mit variablem Gegenfeld E_{GGF} zur Diskriminierung von mehrfach gestreuten Elektronen aufgenommen (Standard für Messungen mit PEY: $E_{\text{GGF}} = 150$ eV) und ist somit hochgradig oberflächensensitiv. An der C1s- Kante wird eine Energieauflösung von 300 meV erreicht, der Polarisationsfaktor des Röntgenlichts beträgt 0.91. Zur Energiekalibrierung wird gleichzeitig der Photostrom an einem mit Kohlenstoff verunreinigten Goldnetz im Strahl- gang gemessen, welcher durch C1s Anregungen einen Intensitätsverlust („Dip“) bei $E_{\text{ex}} = 284.6$ eV zeigt. Außerdem kann die am Goldnetz gemessene Photostrom- Intensität als Referenz für die Strahlintensität genutzt werden.²² Für XPS- Messungen steht ein Energieanalysator zur Verfügung, welcher außerdem zur

²² Die Problematik zeitlich stark variierender Strahlintensität stellt sich bei den hier gezeigten Daten nicht, da der Elektronenspeicherring BESSY II zum Zeitpunkt der Messungen im sog. *top-up*-Modus mit annähernd konstanter Strahlenergie operierte.

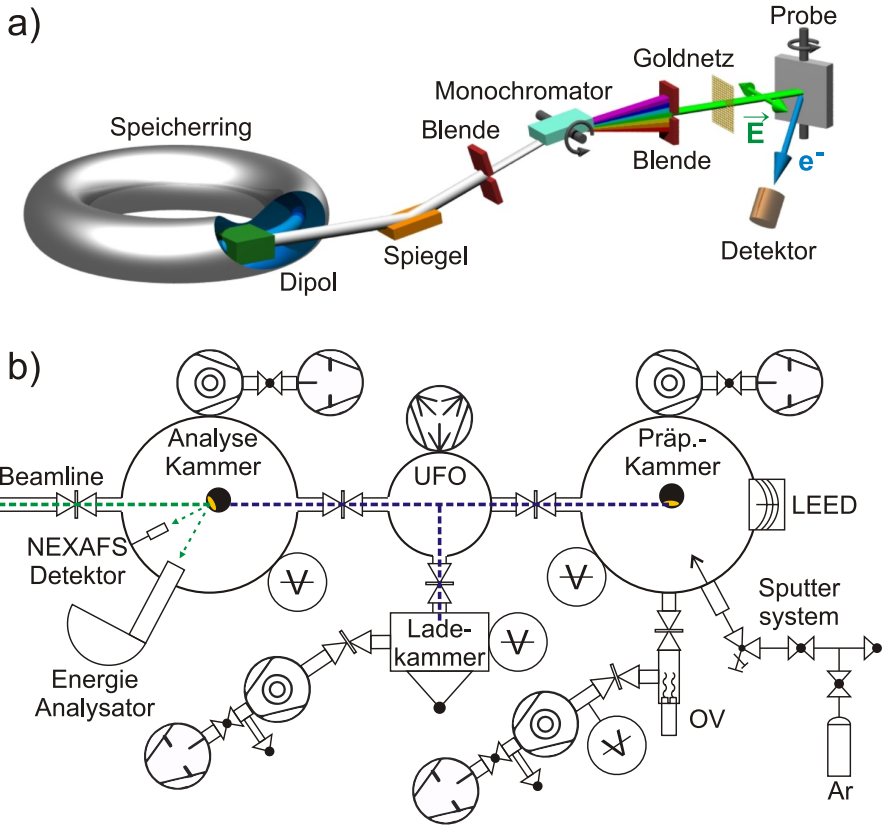


Abbildung 3.9: a) Strahlengang der Beamline vom Speicherring bis zur UHV-Anlage. Entnommen und übersetzt aus [153].
 b) Skizze der relevanten Teile der HE-SGM UHV Apparatur.

Aufnahme von NEXAFS-Daten mit AEY genutzt werden kann. Der Winkel des einfallenden Strahls wird über eine Rotation der Probe variiert. Da der Detektor ortsfest ist, wirkt sich der Probenwinkel auch auf den Detektionswinkel der austretenden Auger-Elektronen aus. Um dies zu korrigieren, wird das aufgenommene Signal entsprechend der in Abschn. 3.1.4 beschriebenen Routine normiert.

3.2.5 STM-Messungen

Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Daten sind Topographiebilder und in rötlichen Farben gehalten. Die zwei wichtigsten Parameter einer Messungen, nämlich der konstant gehaltene Tunnelstrom I_T und die angelegte Bias-Spannung U_G ,

sind im Abbildungsverzeichnis angegeben. Die STM-Daten wurden mit der Software SPIP prozessiert, indem standardmäßig für alle Bilder eine Ebenenkorrektur angewandt wurde. Einzelne Zeilen, welche durch spontane Adsorption an der Spitze eine stark veränderte Topographie gegenüber benachbarten Zeilen zeigten, wurden durch den Mittelwert benachbarter Zeilen ersetzt. In gekennzeichneten Einzelfällen, sind Ausschnitte eines Bildes zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gemittelt worden. Dabei wird aus der Fouriertransformation des Bildes die 2D-Einheitszelle berechnet, alle gefundenen Instanzen dieser Einheitszelle addiert und anschließend die individuellen Instanzen der Einheitszelle durch die Summe ersetzt.

3.2.6 AFM-Messungen

AFM-Messungen wurden mithilfe des Gerätes AGILENT *SPM 5500* im *tapping mode* aufgenommen. Anschließend wurde eine Überlagerung der Topographie und der mithilfe der Software SPIP berechneten *Norm* des Bildes, welche dem Betrag der ortsabhängigen Ableitung entspricht, erstellt. Durch dieses kombinierte Verfahren werden Kanten betont, ohne dabei die Information über die absolute Höhe (kodiert in Graustufen) zu verlieren. Die Beurteilung von Domänengrößen, vertikalen Abständen oder die Höhe von Stufenkanten wird damit erleichtert.

3.2.7 XRD-Messungen

Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Gerät *AXS Discover D8* der Firma BRUKER aufgenommen und über die Software *EVA* des gleichen Herstellers prozessiert. Die Cu K_α Röntgenstrahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) wird durch einen Göbelspiegel und Nickel-Filter zusätzlich monochromatisiert und durch Blenden (0.1–1.2 mm) und Soller (2.5°) auf die Probenmitte justiert. Zur Interpretation der Daten wurde das Programm PYPLANES entwickelt [156]. Dieses ermöglicht die Berechnung von Bragg-Winkeln beliebiger Kristallstrukturen. Es wurde hauptsächlich zur Bestimmung der theoretischen Position von *in-plane*-Beugungswinkeln und im Falle verzerrter Kristallstrukturen (in Kap. 4.5.3 durch thermische Expansion, in Kap. A.4.4 durch Substrateinfluss) genutzt.

Homomolekulare Grenzflächen: Wachstum von Titanyl-Phthalocyanin Dünnschichten auf Metalloberflächen

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine Monolage des Moleküls Titanyl-Phthalocyanin in ihrer Funktion als Grenzfläche zwischen einem Metallsubstrat und weiteren Schichten des Adsorbats untersucht, also der homomolekulare Fall der Metall-Organik-Grenzfläche. Die Wahl von TiOPc als Modellsystem ist vor allem durch den in Abschnitt 2.8.1 beschriebenen inhärenten Stabilisierungsmechanismus zwischen Mono- und Bilage begründet. Eine Beschreibung der Adsorption von TiOPc auf Ag(111) und Au(111)-Oberflächen ist bislang nur punktuell erfolgt, oftmals im Rahmen von Dissertationen [97, 98, 157, 158]. Dabei konzentrieren sich diese oberflächenphysikalischen Arbeiten eher auf die laterale und elektronische Struktur bis maximal der Bilage. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt darüber hinaus auf den Auswirkungen der vertikalen Struktur der Grenzfläche auf die Multilagengestaltung (bis 50 nm), weswegen die laterale Ordnung der Vollständigkeit halber bestimmt und beschrieben, aber nicht im Detail analysiert wird.

TiOPc-Monolagen auf Metalloberflächen bilden gemäß oben erwähnter Studien eine stark physisorbierte Monolage mit planarer Adsorptionsgeometrie des Phthalocyanin-Gerüsts aus. Bedeckungs- und temperaturabhängig stellen sich die für Phthalocyanine typischen Strukturen („Phasen“) ein, welche im folgenden Kapitel bzgl. der Bedeckungsabhängigkeit charakterisiert werden. Entsprechend der Oberflächenenergien wird für die Adsorption auf Ag(111) eine deutlich stärkere Wechselwirkung erwartet, wohingegen bei der Adsorption auf Au(111) eine schwächere Wechselwirkung und damit eine kleinere elektronische Beeinflussung der Monolage erwartet wird. Die Dipolmomente dieser Monolage, welche gleichförmig Richtung Vakuum orientiert sind (*O-oben*), stellen attrak-

tive Bindungspartner für Bilagenmoleküle in gedrehter Adsorptionsgeometrie (*O-unten*) dar. Neben den Nukleationscharakteristiken der elektrostatisch stark beeinflussten Bilagenmoleküle wird außerdem die Struktur höherer Lagen charakterisiert. Eine abgeschlossene Bilage ist ein intrinsisch stabilisiertes und weitestgehend unpolares Gerüst, sodass die Bilagen-Bilagen-Wechselwirkung nicht mehr durch Keesom-Kräfte beeinflusst wird. Ein Lage-bei-Lage-Wachstum steht damit in direkter Konkurrenz zur Oberflächenminimierung des Systems, welche bei Molekülfilmen stets zu einer Entnetzung der Schichten ab einer Filmstärke von wenigen Lagen führt [32].

4.2 Ziel des Projekts

Im folgenden Kapitel wird die Struktur von Titanyl-Phthalocyanin-Dünnschichten auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen in Abhängigkeit der Schichtstärke (0–50 nm) strukturell charakterisiert. Im Monolagenregime wird die bedeckungsabhängige Überstruktur durch STM-Messungen analysiert, mit LEED-, IRAS- und TDS-Messungen korreliert und substratabhängige Differenzen werden herausgearbeitet.²³ Die Morphologie und Struktur der Multilagenfilme werden über AFM- und XRD-Messungen charakterisiert, die adaptierten Polymorphismen identifiziert und mit der Struktur des Ausgangspulvers in Verbindung gestellt. Durch einen Vergleich mit Schichten auf schwächer wechselwirkenden Substraten werden Rückschlüsse auf die Rolle der charakteristischen TiOPc-Bilagenstruktur in den ersten zwei Lagen auf das darauffolgende Multilagen-Wachstum gezogen.²⁴ Zuletzt wird die Frage adressiert, inwieweit Unterschiede der Substrat-Adsorbat-Grenzfläche unterschiedliche Polymorphismen in kristallinen Dünnschichten induzieren können.

23 Die SPA-LEED-, IRAS- und TDS-Messungen an TiOPc auf Ag(111)-Substraten sind im Rahmen einer Kooperation mit Laura Fernandez und Sebastian Thussing durchgeführt worden.

24 Die Analyse von Multilagenfilmen auf nichtmetallischen Substraten geschah in Zusammenarbeit mit Michael Kothe.

4.3 TiOPc-Monolagenstrukturen auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten

4.3.1 (Sub-)Monolagenstrukturen auf Ag(111)

g-Phase

Bei sehr kleinen Bedeckungen ($\Theta < 0.6$ ML) zeigen LEED-Messungen eine diffuse Scheibe, deren Radius mit steigender Bedeckung kontinuierlich zunimmt. Die TiOPc-Moleküle weisen folglich keinen klar definierten, sondern lediglich einen Minimalabstand und eine zufällige azimutale Orientierung auf [97]. Abbildung 4.1 zeigt STM-Messungen von TiOPc-Filmen mit nomineller Submonolagenbedeckung ($d_{\text{nom}} = 1 \text{ \AA} \cong 0.4$ ML). Die Bildqualität ist deutlich eingeschränkt, was trotz der reduzierten Substrattemperatur von 110 K auf starke Diffusion der Moleküle hindeutet. Es zeichnen sich Inseln mit einer Höhe von 2 \AA ab, innerhalb derer eine molekulare Auflösung durch oben erwähnte Fluktuationen unterbunden wird. Die Vermutung der unperiodischen Molekülanordnung kann mit dem STM somit weder bestätigt, noch widerlegt werden. Vergleicht man die LEED-Messungen mit denen von CuPc-Submonolagen auf Ag(111) so fällt auf, dass es kein Intensitätsmaximum am Minimalabstand gibt. Folglich sind nicht *alle* Moleküle in einem bedeckungsabhängigen Mindestabstand zueinander angeordnet und wirken dementsprechend keine repulsive Wechselwirkung aufeinander aus. Das Modell von azimutal ungeordneten Molekülen, die innerhalb von Inseln einen bedeckungsabhängigen Mindestabstand einhalten, ist sowohl mit den LEED als auch mit den STM-Messungen vereinbar. Für CuPc wird die intermolekulare Repulsion auf den Ladungstransfer zwischen CuPc-Monolagenmolekülen und dem Ag(111)-Substrat zurückgeführt [48, 98, 159]. Durch diesen induzieren CuPc-Moleküle jeweils ein gleichgerichtetes Dipolmoment, welches zur Repulsion der Einzelmoleküle führt. Weiterführende Messungen suggerieren, dass dieses Dipolmoment bei TiOPc durch das axiale Dipolmoment gerade aufgehoben ist und eine Van-der-Waals-induzierte Inselbildung ermöglicht wird [160, 161]. Diese Interpretation wird von Kelvin-Probe- und UPS-Messungen gestützt, welche keine nennenswerte Veränderung der Austrittsarbeit einer Au(111)- bzw. Ag(111)-Oberfläche durch Adsorption einer (dichtgepackten) TiOPc-Monolage feststellen können [97, 161]. Insgesamt zeigen bedeckungsabhängige UPS-Messungen einen komplexen Zusammenhang zwischen der effektiven Austrittsarbeit und den (Shockley- und Ladungstransfer-

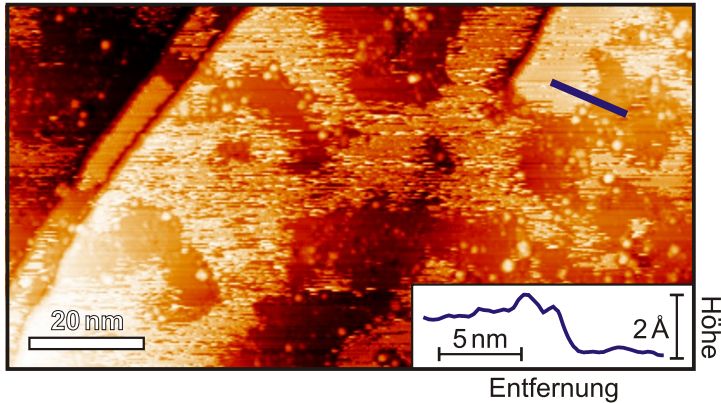


Abbildung 4.1: STM-Aufnahme der g-Phase von TiOPc ($\Theta = 0.4$ ML) auf Ag(111) zeigt entnetzende Strukturen von nicht-kristallin geordneten Molekülen. Eine Angabe der Tunnelparameter ist im [Abbildungsverzeichnis](#) zu finden.

)Oberflächenzuständen, sowie dem effektiven Dipolmoment der Adsorbatschicht. Dieser Themenkomplex soll an dieser Stelle jedoch nicht vertieft werden.

STM-Messungen an TiOPc Submonolagen auf Ag(111) zeigen, dass die Inseln eine Höhe von 2 \AA aufweisen, was 1 \AA niedriger ist, als die mit NIXSW ermittelte Adsorptionshöhe der Kohlenstoffe in der Molekülebene [97]. Diese Höhendifferenz ist durch die unterschiedliche Austrittsarbeit unbedeckter und bedeckter Bereiche zu erklären. Eine kleinere Tunnelwahrscheinlichkeit oberhalb eines Adsorbats führt zu einer Verringerung des Tunnelstroms. Da die Spitze stets so nachgeführt wird, dass der Tunnelstrom konstant ist, muss sie sich somit in kleinerem Abstand zum Adsorbat, als zum unbedeckten Substrat befinden. Dennoch kann anhand der Messung erkannt werden, dass keine Entnetzung durch Bilagenformation auftritt, wie es bei schwach wechselwirkenden Substraten (z.B. TiOPc und VOPc auf HOPG) der Fall ist [104, 108].

c₂-Phase

Bei zunehmender Bedeckung ($0.6 \text{ ML} < \Theta < 0.9 \text{ ML}$) bilden viele Phthalocyanine auf Ag(111) eine kommensurate Struktur („c-Phase“) mit quadratischer Einheitszelle,²⁵ so zum Beispiel SnPc, CuPc und H₂Pc [97, 116, 162]. Abbil-

²⁵ Besteht die kommensurate Einheitszelle aus 2 Molekülen, wird von einer c₂-Phase gesprochen.

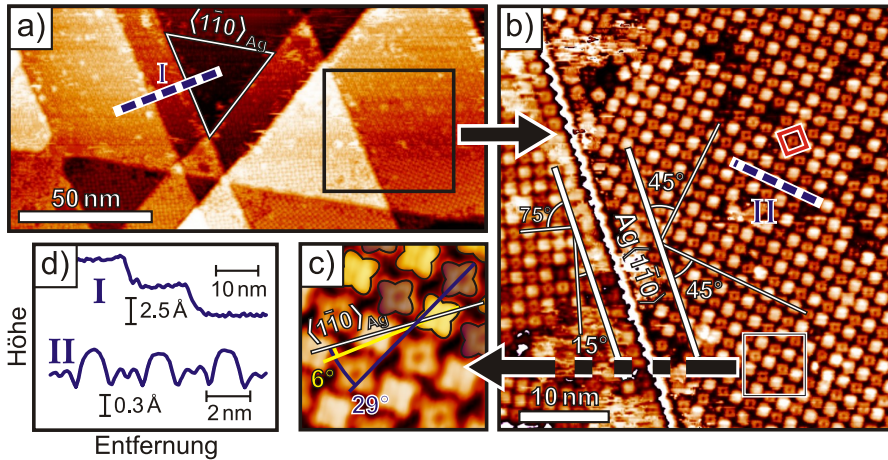


Abbildung 4.2: STM-Aufnahme von 0.9 ML TiOPc auf Ag(111) in c_2 -Phase.
a) Großflächiger Scan zeigt die langreichweitig gut geordnete Bedeckung.
b) Vergrößerung erlaubt Zuordnung der Einheitszellenausrichtung (rot) relativ zu den $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ag}$ -Hochsymmetrierichtungen (grün).
c) Mittelung eines Bereichs erlaubt Bestimmung der azimuthalen Molekülorientierung (gelb und blau).
d) Linienprofile zeigen einen Höhenunterschied des Molekülzentrums von etwa 0.3 Å.

Abbildung 4.2 a zeigt einen TiOPc-Film mit einer Bedeckung von knapp unterhalb einer Monolage ($d_{nom} = 2 \text{ \AA}$). Die charakteristischen Stufenkanten entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ag}$ -Hochsymmetrierichtungen sind gut zu erkennen und erlauben die Bestimmung absoluter, azimuthaler Molekülorientierungen. In den Teilbildern 4.2 b,c ist die quadratische Einheitszelle eingezeichnet (rot), welche zwei Moleküle unterschiedlicher azimuthaler Orientierung umfasst. Aus den STM- wie auch aus LEED-Daten geht hervor, dass eine Seitenkante dieser Einheitszelle parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ag}$ -Richtung liegt. Quantitative SPA-LEED-Messungen zeigen, dass eine kommensurable Überstruktur, nämlich $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 4 & 8 \end{pmatrix}$, gebildet wird [58]. Abb. 4.2 b zeigt außerdem eine Rotationsdomäne, in der die Einheitszelle um 30° gedreht ist, also eine zwölf-zählige Symmetrie zeigt. Sie ergibt sich aus der drei-zähligen Symmetrie des Substrats und vier-zähligen Symmetrie der quadratischen Phthalocyanin-Einheitszelle. Aus der Bestimmung der Überstruktur ergibt sich eine Fläche der Einheitszelle von $A_{c2} = 402 \text{ \AA}^2$, also $A_c = 201 \text{ \AA}^2$ pro Molekül. Für die lateral kongruenten Moleküle H₂Pc und CuPc ergeben SPA-LEED-Messungen eine Einheitszellengröße von $A_c = 217 \text{ \AA}^2$ in der kommensurablen Wachstumsphase [159, 162]. Dieser Größenunterschied kann mit

der oben bereits erwähnten, repulsiven Wechselwirkung der Pc-Moleküle im Submonolagenbereich aufgrund des Ladungstransfers zwischen dem Ag(111)-Substrat und den Molekülen erklärt werden. Dieser ist für H₂Pc deutlich weniger detailliert untersucht als die Adsorptionscharakteristiken von CuPc auf Metalloberflächen. NIXSW-Studien legen nahe, dass die inneren Stickstoffe des H₂Pc am Ladungstransfer beteiligt sind, während sie in CuPc durch die Bindung an das zentrale Cu-Atom von dieser Wechselwirkung ausgeschlossen werden [162]. Neben diesen Unterschieden zeigen die Phasengrenzen des Submonolagenwachstums an, dass die intermolekulare Wechselwirkung von H₂Pc zwar schwächer als die von CuPc ist, aber dennoch insgesamt repulsiven Charakter hat. Für TiOPc ergibt sich hingegen eine attraktive Wechselwirkung der Moleküle, welche im Vergleich zu einer dichteren Packung, allerdings mit nicht-primitiver Einheitszelle führt. Durch das Mitteln mehrerer Einheitszellen lässt sich ein hochauflösendes Bild berechnen, welches in 4.2 c gezeigt ist. Hierin lassen sich nun auch die azimuthalen Orientierungen der beiden individuellen Moleküle einer Einheitszelle relativ zum Substrat bestimmen. Die zu 6° und 29° bestimmten Winkel sind zwischen der *N-Ti* Bindung ($\hat{=}$ Entlang eines Flügels), und der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Richtung bestimmt und weisen aufgrund von Unschärfe, Abbildungs- und Kalibrierungsfehlern eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 5^\circ$ auf.

Für die beiden Moleküle der Einheitszelle ist neben der ungleichen azimuthalen Orientierung auch der im STM abgebildete Kontrast unterschiedlich. Während eines der Moleküle ein nach außen gewölbtes Zentrum mit einer Höhe von ca. 0.3 Å aufweist, zeigt das andere an dieser Stelle eine etwa 0.1 Å tiefe Mulde. Die Höhe des Moleküls (also der vertikale O-C-Abstand) beträgt 2.2 Å [117], was verdeutlicht, dass keine der beiden Repräsentationen die tatsächliche Geometrie verlässlich abbildet. Die Frage, unter welchen Umständen das Molekülzentrum als Ausbuchtung abgebildet wird, ist für diverse planare, wie auch axial substituierte Phthalocyanine bereits ausgiebig diskutiert worden [107, 158, 163–169]. Hervorzuheben sind hier Studien von Lu *et al.*, die nach Beobachtungen an FePc und NiPc auf die wichtige Rolle der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals des Zentralatoms schlossen [164, 170] und die starke Tunnelkontraständerung nutzten, um Durchmischungssphänomene in heteromolekularen Monolagen von CuPc und CoPc zu untersuchen [163].

In eigenen Studien konnte ein solcher Kontrast auch bei Monolagen des planaren CuPc beobachtet werden, worauf in Kapitel 5.3.3 genauer eingegangen wird. Ein ähnlicher Effekt wird außerdem für metallfreies Phthalocyanin beobachtet [168]. Für H₂Pc ändert sich nicht nur die scheinbare Höhe des Molekülzentrums,

sondern auch die der Indolinguuppen („Flügel“). Es ist nicht auszuschließen, dass dies eine Folge des fehlenden Zentralatoms (und damit einer anderen räumlichen Verteilung der entsprechenden Orbitale) ist. Andererseits werden Monolagen des nicht-planaren SnPc ebenfalls als alternierende Struktur abgebildet, bei welcher jedoch komplementär mit NIXSW eine tatsächliche, periodische Umkehr der Geometrie von *Sn-oben*- und *Sn-unten*-Konfigurationen festgestellt wird [116]. Diese Betrachtungen zeigen, dass Unterschiede im Tunnelkontrast nicht zwingend eine Folge einer geometrischen Änderung des Moleküls sind. Andersherum gilt ebenfalls nicht, dass die konstante Adsorptionshöhe der Indolinguuppen automatisch eine gleichmäßige Orientierung des Sauerstoffes anzeigt, wie beispielsweise in [158] angenommen. Dies wird an DFT-Rechnungen deutlich, welche zeigen, dass eine *O-unten*-Konfiguration zu einer starken (wechselseitigen) Interaktion mit der Ag(111)-Oberfläche führt [58]. Das *O*-Atom sinkt dabei in die Ag(111)-Oberfläche ein, während das Phthalocyanin-Gerüst stark deformiert wird. Der Einfluss einer solchen strukturellen Änderung auf die Bildgebung in STM-Messungen ist unbekannt. Dementsprechend ist es möglich, dass die durchschnittliche Adsorptionshöhe der Molekülebene für beide Konfigurationen nicht sicher mit STM-Messungen zu unterscheiden ist. Insgesamt sollten also Studien (insbesondere an Phthalocyaninen), in denen ausschließlich vom Tunnelkontrast auf eine vertikale Adsorptionsgeometrie geschlossen wird, mit Vorsicht behandelt werden (z.B. PbPc auf MoS₂, [171]).

Die vertikale Orientierung von Adsorbaten kann komplementär zu STM mit NIXSW, HREELS und IRAS ausgewertet werden. Während NIXSW durchstimmbare Röntgenstrahlung (d.h. Synchrotronstrahlung) erfordert und damit experimentell sehr aufwändig ist, können HREELS- und IRAS-Experimente im Labormaßstab realisiert werden. Beide Techniken sind sensitiv für intramolekulare Vibrationsmoden und damit in der Lage, eine Änderung der Umgebung der *Ti=O*-Mode anhand einer Frequenzänderung dieser zu detektieren. Für eine Koexistenz von *O-oben*- und *O-unten*-Konfigurationen wird eine Aufspaltung dieser Mode erwartet. Mithilfe von HREELS-Messungen wurde 2016 im Rahmen der Veröffentlichung von Kröger *et al.* [99] gezeigt, dass die Moleküle der *c*₂-Phase eine einheitliche *Ti=O*-Bindungsstärke und -länge aufweisen. Dies deutet auf eine einheitliche Orientierung hin, auch wenn ein Intensitätsverlust der *Ti=O*-Streckschwingung gegenüber der POL-Phase bislang nicht erklärt werden konnte. IRAS-Messungen an TiOPc-Monolagen (Abb. 4.3) wurden im Rahmen des Projekts dieser Arbeit von Fernandez *et al.* durchgeführt und ebenfalls 2016 veröffentlicht [58]. Dabei zeigt die prominente *Ti=O*-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 993 \text{ cm}^{-1}$) bei Variation der Bedeckung weder eine signifikante energeti-

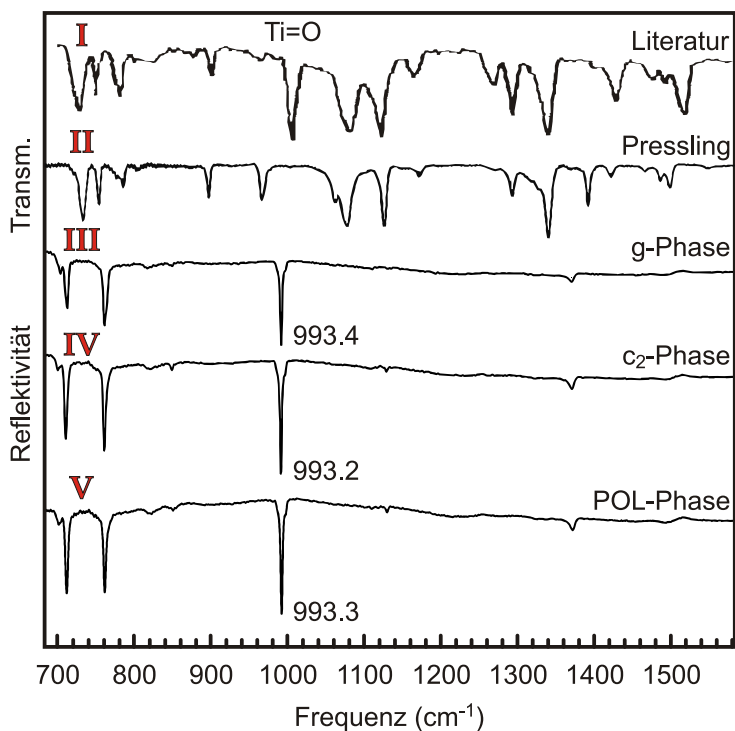


Abbildung 4.3: IRAS-Messungen der Umgebung der $Ti=O$ -Mode in Reflexion, (I) an einem TiOPc-Dünnsfilm auf polykristallinem Gold [106], (II) an einem TiOPc+KBr-Pressling (in Transmission), (III)–(V) An TiOPc-Dünnsfilmen auf Ag(111) mit nominellen Bedeckungen entsprechend der g-, c_2 - und POL-Phase. Diese zeigen keine bedeckungsabhängige Verschiebung der $Ti=O$ -Strettschwingung. Die Messungen wurden durchgeführt von Laura Fernandez.

sche Verschiebung, noch eine Abschwächung im Vergleich zu den Moden bei $\tilde{\nu} = 700 - 770 \text{ cm}^{-1}$, welche $C-H$ -out-of-plane-Scherschwingungen zugeordnet werden. Resonanzen von $\tilde{\nu} > 1000 \text{ cm}^{-1}$ werden $C-H$ -in-plane-Schwingungen zugeordnet. Ihre verschwindende Intensität relativ zu Bulk-Spektren (gewonnen aus TiOPc-KBr-Presslingen, Spektrum II) lässt auf eine liegende Adsorptionsgeometrie schließen. Restintensität der *in-plane*-Moden entstammt der Ausbildung eines dynamischen Grenzflächen-Ladungstransfers (IDCT), welcher senkrecht zur Molekülebene stattfindet und die ursprünglich nur Raman-aktiven Moden in IRAS sichtbar macht [99]. Dieses Phänomen ist für CuPc auf Ag(111)-Substraten bekannt und ausführlich in [48] beschrieben. HREELS- oder IRAS-Messungen geben also weder Hinweise auf eine *O-unten*-, noch auf eine anderweitig nicht-planare Geometrie. Die konstante Intensität der $Ti=O$ -

Mode zeigt außerdem eine einheitliche Orientierung in allen Phasen, denn für den Fall von alternierend angeordneten Molekülen in der c_2 -Phase würde die Mode entweder aufspalten oder – im Falle zufälliger energetischer Entartung – eine Abschwächung der Intensität hervorrufen. Da im folgenden Kapitel gezeigt wird, dass für die POL-Phase eine *O-Oben*-Konfiguration gefunden wird, sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass sowohl in der g - als auch in der c_2 -Phase von einer exklusiven *O-oben*-Konfiguration ausgegangen wird.

NIXSW-Messungen von Kröger an der g - und c_2 -Phase stehen zu diesem Befund nicht im Widerspruch [97], sind entsprechend einer späteren Veröffentlichung [99] allerdings aufgrund der Komplexität der Struktur fehleranfällig und nur bedingt belastbar. Die Daten sprechen für beide Phasen für eine einheitliche *O-oben*-Konfiguration, allerdings mit einer unterschiedlichen Adsorptionshöhe der Ti -Atome. Die Absenkung dieser auf die Höhe der Stickstoffe geht mit einer Verringerung des vertikalen $Ti=O$ -Abstands von 1.7 \AA auf 1.1 \AA einher, was nur durch eine seitliche Verkippung der Bindung möglich wäre. DFT-Rechnungen zufolge würde eine solche Mode eine Frequenz von $\tilde{\nu} = 3262 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen und wäre somit in oben gezeigter IRAS-Messung nicht observiert worden. Allerdings wäre dann (wie oben bereits diskutiert) eine Intensitätsabnahme gegenüber der POL-Phase zu erwarten, welche nicht stattfindet.

Unterstützend zu obigen Messungen wurden im Rahmen des hier beschriebenen Projekts DFT-Rechnungen zur Bestimmung von Adsorptionsenergien auf Ag(111) von der Gruppe um Sanchez-Portal durchgeführt. Details bzgl. der benutzten Modelle finden sich in der entsprechenden Veröffentlichung [58]. Dabei zeigt sich für die Zustandsdichte (DOS) keine Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz. Bezüglich der vertikalen Orientierung wurde außerdem gefunden, dass eine *O-unten*-Konfiguration für ein isoliertes Einzelmolekül energetisch leicht günstiger ist, als eine *O-oben*-Konfiguration. Die Aussagekraft von DFT-Rechnungen diesbezüglich ist allerdings begrenzt, da intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt wurden und gerade im Falle der c_2 - und der POL-Phase ein starker Einfluss der Nachbarmoleküle wahrscheinlich ist.

Als primäres Ergebnis der DFT-Analyse wurden Adsorptionsenergien für zwei azimutale Orientierungen („+“ und „×“)²⁶ und die Adsorptionsplätze *top* („T“), *bridge* („B“) und *fcc* berechnet, wobei sich letzterer als nicht relevant

²⁶ „+“ entspricht dabei einer Orientierung der inneren $N-Ti$ -Bindungen parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ag}$ -Symmetrierichtung, „×“ einer um 45° gedrehten Geometrie. Bei + zeigen die Pc-„Flügel“ entlang einer dichtgepackten Ag-Atomreihe. Vgl. Abb. 4.4 a,b.

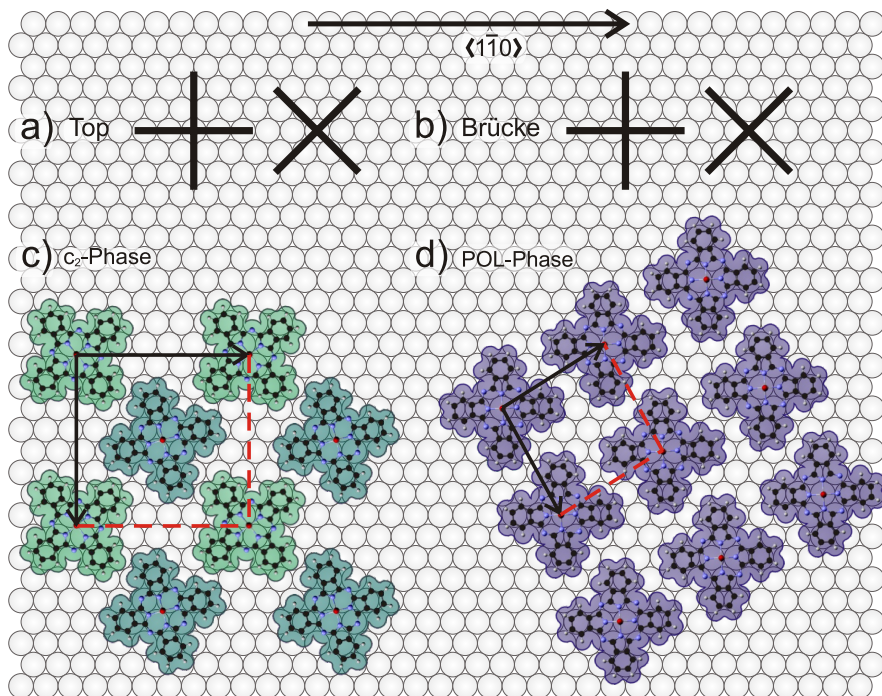


Abbildung 4.4: a,b) Schema der Adsorptionsplätze „top“ und „bridge“ (T , B) eines vierzählig-symmetrischen Moleküls auf Ag(111), jeweils in „+“- und „x“-Konfiguration.
c,d) Skizze der Packingsmotive von TiOPc auf Ag(111) in c_2 - und POL-phase.

herausstellte. Für die anderen Kombinationen ergeben sich in einer $(7 \times 4\sqrt{3})$ -Überzelle die in Tabelle 4.1 gegebenen Werte für die Adsorptionsenergien.

B_+	$= 3.74 \text{ eV}$
$B_x = T_x$	$= 3.69 \text{ eV}$
fcc_x	$= 3.66 \text{ eV}$
T_+	$= 3.54 \text{ eV}$

Tabelle 4.1: DFT: Adsorptionsenergien von TiOPc auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ag(111)-Oberfläche [58].

Für niedrige Bedeckung ($\Theta < 0.6 \text{ ML}$, g-Phase) und damit verschwindender Molekül-Molekül-Wechselwirkung nehmen alle Moleküle den energetisch günstigsten Adsorptionsplatz ein, welcher in diesem Fall B_+ ist. Wie in den Grundlagen erläutert (s. Kap. 2.3, S. 13), werden bei steigender Bedeckung sukzessive auch weniger bevorzugte Plätze besetzt, in diesem Fall B_x und T_x ,

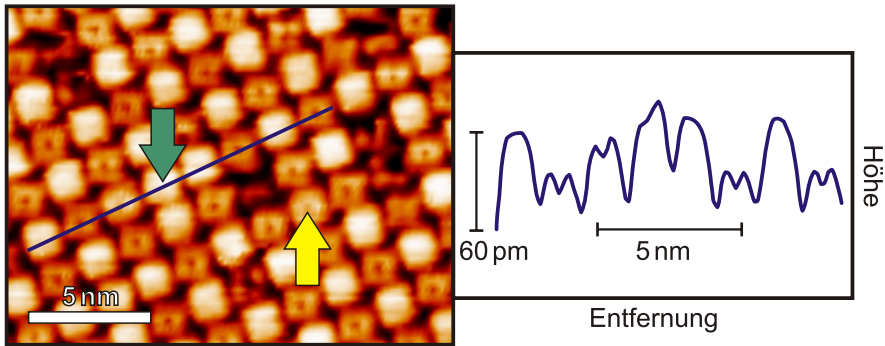


Abbildung 4.5: STM: Aperiodisch kontrastierte TiOPc-Moleküle in der c_2 -Phase sind durch Pfeile markiert.

also Plätze mit einer gedrehten azimuthalen Orientierung. Obwohl der Unterschied der Adsorptionsenergien nur bei etwa 1% liegt, ist eine Modifikation der d_{z^2} -Orbitale in der beobachteten Stärke denkbar, was den unterschiedlichen Tunnelkontrast trotz einheitlicher vertikaler Orientierung erklärt. Aus den Abmessungen der Einheitszelle der c_2 -Phase folgt, dass beide Moleküle der Einheitszelle entweder abwechselnd auf Brücken- und Top-Plätzen, oder auf Brücken-Plätzen unterschiedlicher Richtung adsorbieren. Letzteres ist entsprechend obiger Rechnungen günstiger und in Abbildung 4.4 c schematisch dargestellt. Die Azimutwinkel der Moleküle wurden um die in Abb. 4.2 c gefundenen Winkel relativ zur Einheitszelle korrigiert. Sie entsprechen daher nicht exakt den Azimutorientierungen „+“ und „×“, welche in den Rechnungen vorausgesetzt wurden.

Die langreichweitige Ordnung der c_2 -Phase wird von aperiodisch kontrastierten Molekülen limitiert, welche beispielhaft in Abb. 4.5 hervorgehoben sind. Interessanterweise zeigen diese keine aperiodische Änderung der Rotation, sodass die Änderung der Orbitalstruktur durch einen unregelmäßigen Adsorptionsplatz begründet sein muss. Ein möglicher Grund für die Aperiodizität des Adsorptionsplatzes kann eine Gitterversetzung des Substrats sein, die zu einer unregelmäßigen Adsorption auf einem energetisch günstigeren oder ungünstigeren Platz, und somit zu einem helleren bzw. dunkleren Tunnelkontrast führt. Es sei angemerkt, dass die Zuordnung hell- und dunkel-kontrastierter Moleküle mit einem energetisch günstigen und ungünstigen Adsorptionsplatz nur innerhalb eines Bildes gültig ist, da unterschiedliche Tunnelbedingungen zu invertiertem Kontrast führen können. Findet zwischen zwei Messungen eine Verunreinigung der STM-Spitze statt, führen Admoleküle zu einer Änderung der Austrittsarbeit

und der am Tunnelprozess beteiligten Orbitale. Nominell gleiche Messparameter (Tunnelstrom und -Spannung) können daher elektronisch und geometrisch veränderte Tunnelbedingungen und somit unterschiedliche Tunnelkontraste zur Folge haben.

POL-Phase

Ab einer Bedeckung von 0.93 ML [97] bildet TiOPc eine Struktur mit primitiver Einheitszelle aus, deren Fläche gegenüber der c_2 -Phase ungefähr halbiert ist. Mit SPA-LEED vermessene Strukturen mit nomineller Bedeckung $\Theta \approx 1$ ML zeigen die Überstruktur $\begin{pmatrix} 5 - \varepsilon_1 & 0 - \varepsilon_1 \\ 3 - \varepsilon_2 & 6 - \varepsilon_2 \end{pmatrix}$ [58], welche die in Kapitel 2.3 definierten Kriterien für POL-Koinzidenz erfüllt. Verschiedene Messungen führten zu den Parametertupeln $\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/8 \\ 3/8 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0.11 \\ 0.33 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0.21 \\ 0.43 \end{pmatrix}$. Aus dem erstgenannten Tupel ergibt sich die Struktur $\begin{pmatrix} 4.875 & -0.125 \\ 2.625 & 5.625 \end{pmatrix}$, welche in Abb. 4.4 d angedeutet ist. Die kommensurable Überzelle umfasst (entsprechend der Divisoren von ε_i) 8×8 Moleküle, die Einheitszellengröße beträgt $A_{\text{POL}} = 196 \text{ \AA}^2$. Diese zeigt eine Bedeckungsabhängigkeit und variiert für steigende Bedeckungen zwischen $201 \text{ \AA}^2 > A_{\text{POL}} > 196 \text{ \AA}^2$. Sie ist damit marginal größer als die in dieser Arbeit bestimmte Einheitszellengröße einer CuPc-Monolage aus Multilagensorption (194 \AA^2 , Kap. 5.3.1). Für eine maximal dichtgepackte TiOPc-Monolage geben Kröger *et al.* eine Überstruktur mit $\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.51 \end{pmatrix}$ an, aus welcher sich eine Einheitszellengröße von $A_{\text{POL}} = 191 \text{ \AA}^2$ errechnet [99]. Der Grund für die Differenz der Einheitszellengröße bleibt an dieser Stelle offen. Sowohl eine nicht maximal dichte Packung der Monolage bei Fernandez *et al.* als auch eine Beeinflussung durch die Bilagenstruktur bei Kröger *et al.* ist möglich. Vergleicht man die hier ermittelte Fläche mit anderen, direkt aufgetragenen Phthalocyanin-Monolagen von H_2 -, Cu- und SnPc auf Ag(111), so liegt diese in einem plausiblen Bereich für Bedeckungen von $0.9 < \Theta < 1$ ML.²⁷

In der POL-Phase weisen die Moleküle eine einheitliche azimutale Orientierung und eine Orbitalstruktur auf, die bei einem Tunnelprozess von der Spitze zur Probe ($U_G > 0$) meist zu einem dunklen Tunnelkontrast des Molekülzentrums

²⁷ Monolagen dieser Phthalocyanine weisen ebenfalls bedeckungsabhängige Einheitszellengrößen auf. CuPc: $191 - 217 \text{ \AA}^2$, H_2Pc : $189 - 217 \text{ \AA}^2$, SnPc: $189 - 209 \text{ \AA}^2$, TiOPc: $191 - 206 \text{ \AA}^2$ [97].

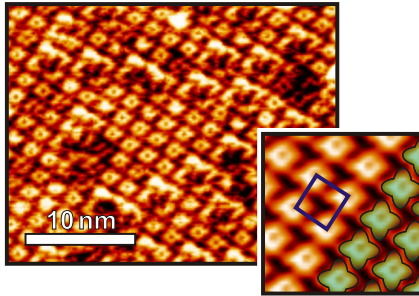


Abbildung 4.6: STM: POL-Phase von TiOPc auf Ag(111). Das kleinere Teilbild zeigt einen gemittelten Ausschnitt.

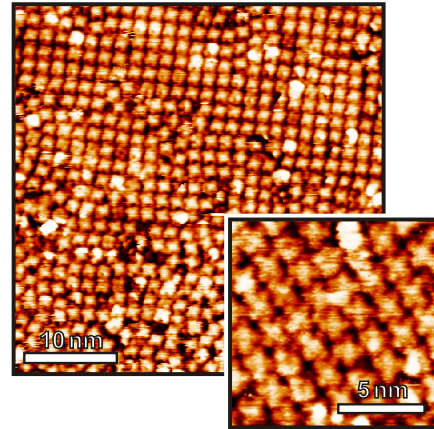


Abbildung 4.7: STM: Durch Tempern ($T > 550 \text{ K}$) induzierte Unordnung der TiOPc (Sub-)Monolage und Vergrößerung eines ungeordneten Bereichs.

führt (s. Abb. 4.6). STM-Messungen an dieser Struktur gingen – wie auch bei der Messung der c_2 -Phase – sorgfältige Reinigungsprozeduren der STM-Spitze voraus. Die Verlässlichkeit von probenübergreifenden Zuordnungen von Adsorptionskonfigurationen zu Tunnelkontrasten ist durch solche Prozeduren keineswegs zweifelsfrei sichergestellt. Im Folgenden sei dennoch eine hypothetische Folgerung aus dem observierten Tunnelkontrast von Molekülen in POL-Phase relativ zu denen in c_2 -Phase gegeben. Für die c_2 -Phase wurde ein dunkler Tunnelkontrast des Molekülzentrums einer Adsorption auf energetisch ungünstigen B_x -Adsorptionsplätzen zugeordnet. In der POL-Phase nehmen entsprechend alle Moleküle einen Adsorptionsplatz mit 1 % verringerter Adsorptionsenergie ein. Da in der c_2 -Phase bereits die Hälfte der Moleküle auf einem ungünstigen Adsorptionsplatz adsorbiert sind, beträgt der Energieverlust der Oberfläche beim Phasenwechsel $c_2 \rightarrow$ POL-Phase etwa 0.5 %. Dieser Energieverlust kann dadurch kompensiert werden, dass sich die Einheitszellengröße pro Molekül von $A_{c_2} = 201 \text{ \AA}^2$ auf $A_{POL} \approx 196 \text{ \AA}^2$ verringert und sich die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche um mehr als 0.5% erhöhen kann. Diese Rechnung wäre also konsistent mit den bisherigen Betrachtungen, bleibt aber dennoch hypothetisch und erfordert eine Überprüfung durch energieaufgelöste Messmethoden.

Wird eine c_2 - oder POL-Phase auf mehr als 550 K getempert, zeigt sich danach eine deutliche Verschlechterung der langreichweitigen Ordnung (s. Abb.

4.7), welche von den Stufenkanten zum Inneren der Terrassen sukzessive abnimmt. Der Tunnelkontrast zeigt (auch für die c_2 -Phase) für alle Moleküle ein einheitliches und meistens extrudiert erscheinendes Molekülzentrum, was jedoch nicht eindeutig auf einen energetisch günstigeren B_+ -Adsorptionsplatz zurückgeführt werden kann. Aufgrund erhöhter molekularer Diffusion mussten andere Tunnelbedingungen ($U_G < 0$) zur Erreichung molekularer Auflösung gewählt werden und die Messung ist daher nur bedingt mit den vorangegangenen vergleichbar.

4.3.2 Monolagenstruktur auf Au(111)

Über die Strukturbildung im Submonolagenbereich von TiOPc auf Au(111) ist zum aktuellen Zeitpunkt wenig bekannt. Beim Vergleich der Strukturbildung von CuPc-(Sub-)Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten sind keine wesentlichen Unterschiede in der Ausbildung koinzidierender und kommensurabler Strukturen zu finden [96]. Geringfügige Unterschiede entspringen der kleineren Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung aufgrund eines stark verringerten Ladungstransfers vom Substrat ins LUMO [97]. So zeigt CuPc auf Au(111) für Bedeckungen $0.7 < \Theta < 0.9$ ML keine kommensurable, sondern lediglich eine *point-on-line*-Koinzidenz, weswegen die Bezeichnung als „c-Phase“ („c“ für kommensurat) nicht zutreffend ist. Außerdem weisen SPA-LEED-Messungen auf eine Koexistenz von kommensurablen und inkommensurablen Phasen hin [97]. Aufgrund der Ähnlichkeit der Monolagenstrukturen von CuPc und TiOPc auf Ag(111) werden vergleichbare Charakteristika für die in diesem Abschnitt betrachtete Struktur von TiOPc auf Au(111) erwartet.

In Abbildung 4.8 sind STM-Aufnahmen von zwei verschiedenen Bereichen einer TiOPc-Monolage auf Au(111) mit einer nominellen Dicke von 3 \AA dargestellt. Die molekulare Anordnung entspricht in (a) dem Erscheinungsbild einer c_2 -Phase und in (b) dem einer POL-Phase mit beginnender Bilagenstruktur. Da an diesem System keine SPA-LEED-Messungen vorliegen, kann keine Aussage getroffen werden, ob die Phasen tatsächlich eine Koinzidenz oder Kommensurabilität aufweisen. Der oben erwähnte Vergleich zu der Struktur von CuPc auf Au(111)-Substraten lässt jedoch Zweifel daran aufkommen, da auch für TiOPc ein stark verringerter Ladungstransfer in das LUMO der Monolagenmoleküle und entsprechend eine Dominanz der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung gegenüber der Wechselwirkung zum Substrat zu erwarten ist. Gemäß der Ausführungen in Kap. 2.3 führt dies zu einer inkommensurablen Überstruktur. Zugunsten eines erleichterten Verständnisses werden im Folgenden trotzdem die

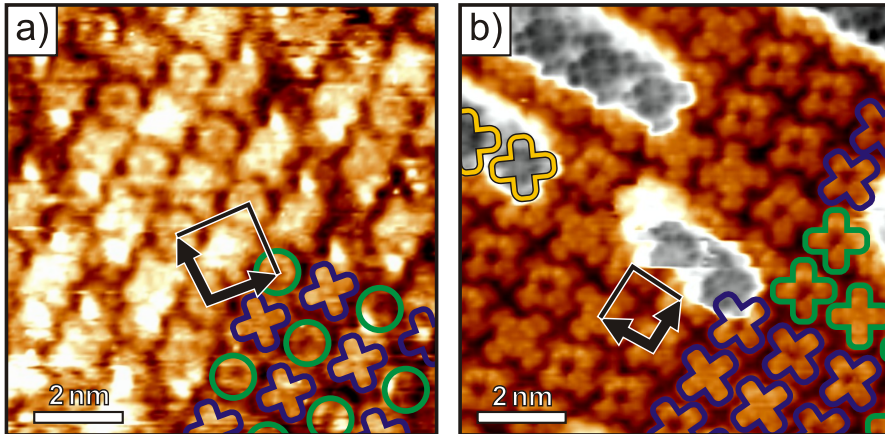


Abbildung 4.8: STM-Messung der TiOPc-Monolagenstruktur auf Au(111) mit 3 Å nomineller Dicke.
 a) c_2 -Phasen-ähnliche Struktur und
 b) POL-Phasen-ähnliche Struktur mit beginnender Bilage befinden sich aufgrund starker Inhomogenität in direkter Nachbarschaft.

Bezeichnungen „ c_2 -Phase“ und „POL-Phase“ für die entsprechenden Strukturen verwendet. Es erstaunt, dass beide Phasen in direkter Nachbarschaft zueinander, und zusätzlich sogar Bereiche mit Molekülen in der Bilage, gefunden werden können, was die überraschend starke Inhomogenität der TiOPc-Monolagen auf Au(111) verdeutlicht. Diese Inhomogenität muss dabei keine alleinige Folge der schwächeren Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung sein. Vielmehr steht beim polaren TiOPc die energetisch begünstigte Formation von Bilagen zusätzlich in Konkurrenz zur Ausbildung einer maximal dichtgepackten Monolage und verstärkt somit die lokale Bedeckungsinhomogenität. Ein solcher Effekt ist für die Adsorption von VOPc-Monolagen auf noch schwächer wechselwirkenden Graphit-Substraten bekannt [108],

Bei Betrachtung der c_2 -Phase in Abb. 4.8 a fällt auf, dass die abgebildete Orbitalstruktur für die zwei Moleküle der Einheitszelle sehr unterschiedlich ist und die azimutale Orientierung lediglich für eines der beiden Moleküle (blau umrissen) ausgewertet werden kann. Da Kröger aus NIXSW- und UPS-Messungen folgert, dass die Adsorptionsplätze für TiOPc auf einer Au(111)-Oberfläche nahezu äquivalent sind [97], muss der Unterschied der Orbitalstruktur (anders als bei der c_2 -Phase auf Ag(111)) Folge der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung sein. Die Moleküle der POL-Phase (s. Abb. 4.8 b) zeigen hingegen eine deutlich detailreichere Auflösung der Orbitalstruktur im Vergleich zu der analogen

Struktur auf Ag(111). Die bessere Abbildbarkeit auf Au(111)-Oberflächen wird auch für CuPc-Moleküle beobachtet und ist kontraintuitiv, da die Moleküle auf Gold schwächer gebunden sind und daher mobiler und schlechter abzubilden sein sollten. Für eine gute Abbildbarkeit ist jedoch weniger die Adsorptionsenergie, als vielmehr die Korrugation der Oberfläche entscheidend. Diese ist im Falle von Au(111)-Oberflächen deutlich größer als auf nominell stärker wechselwirkenden Ag(111)-Substraten [172]. Dies ist nicht nur durch die $(22 \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion begründet, sondern auch auf atomarer Ebene durch die unterschiedliche Orbitalkonfiguration.

Aufgrund der guten lateralen Auflösung der POL-Phase ist ersichtlich, dass die Moleküle unterschiedliche azimutale Orientierungen annehmen (angezeigt in Abb. 4.8 b, grün und blau). Da keine periodische Abwechslung der Molekülorientierung zu erkennen ist, scheint dies keine systematische Folge der Koinzidenz mit dem Substrat (bzw. ihrer periodischen Abwesenheit) zu sein, wie es bei der c_2 -Phase von TiOPc auf Ag(111) der Fall ist [58]. Vielmehr scheint es sich um spontan gebildete Domänengrenzen zu handeln, welche durch eine kleinere Differenz der Adsorptionsenergien für „×“- und „+“-Geometrien erklärt werden könnte. Der Winkelunterschied der beiden Orientierungen entspricht $\pm 30 \pm 5^\circ$ relativ zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung und stimmt damit gut mit der Beobachtung von Mannsfeld *et al.* überein (Azimutorientierung $\sim 35^\circ$, [158]). Aufgrund der dreizähligen Symmetrie des Substrats und der vierzähligen Symmetrie der Moleküle ($30^\circ + 90^\circ - 120^\circ = 0^\circ$) handelt es sich dabei um Rotationsdomänen. Ein Flügel der Phthalocyanine liegt damit stets parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung, was in Abb. 4.14, S. 77 im Rahmen der Diskussion der Bilagenstruktur skizziert ist. Eine genaue Betrachtung der POL-Phase zeigt außerdem, dass das Zentrum des Moleküls in unperiodischer Abfolge ausgefüllt oder als etwa 50 pm tiefe Mulde abgebildet wird. Wie im Falle von Ag(111) diskutiert, können marginale Änderungen der Orbitalkonfiguration für diesen Unterschied verantwortlich sein. Die Vermutung von Mannsfeld *et al.*, dass der Kontrastwechsel mit der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion korreliert, kann hier nicht bestätigt werden [72]. Ohne eine genaue Kenntnis der Überstruktur und damit der relativen Molekülposition zum Substrat sind Überlegungen bezüglich adsorptionsplatzbedingter Beeinflussung der Molekülorbitale an dieser Stelle nicht zielführend.

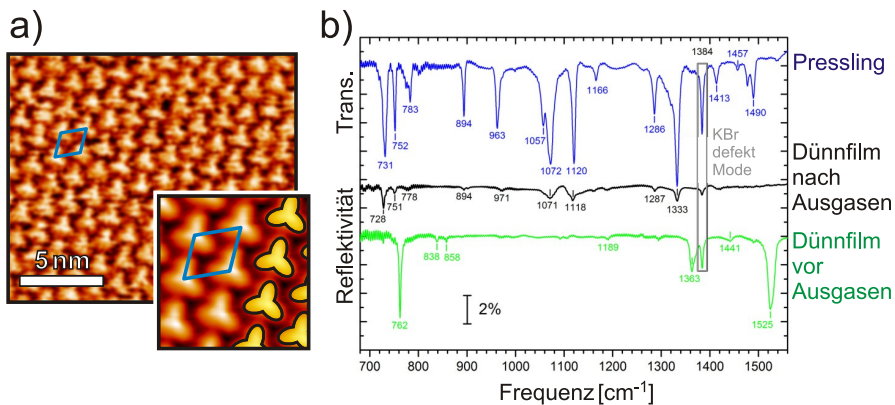


Abbildung 4.9: a) STM-Aufnahme einer Monolage der Verunreinigung. Vergrößerung: gemitteltetes Bild der dreieckigen Strukturen.
 b) Vergleichende IRAS-Messungen: KBr-Presslinge mit (I) eingemörstertem TiOPc-Pulver und (II) bzw. (III) aufgedampftem TiOPc-Dünnsfilm nach bzw. vor Aufreinigung des Ausgangspulvers.

4.3.3 Verunreinigungen

Die Adsorption der oben genannten Strukturen ist erst nach gründlicher Aufreinigung des Ausgangsmaterials möglich. Ohne diese Vorbehandlung können bei Evaporationstemperaturen von etwa 540 K Monolagen von unidentifizierten Molekülen abgeschieden werden, welche sich in einer hexagonalen Einheitszelle auf einer Ag(111)-Oberfläche anordnen (s. Abb. 4.9 a). Diese primitive Einheitszelle hat eine Fläche von $A_{\text{hex}} = 151 \text{ \AA}^2$ und entspricht den Beobachtungen von Wei *et al.*, welche diese Struktur als eine durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verkippte TiOPc-Monolage identifizieren [113]. Eine solche Struktur würde in IRAS-Messungen zu einer Intensitätszunahme der *in-plane*-Moden führen, was im Rahmen dieses Projektes nicht beobachtet wurde. Vergleichende IRAS-Messungen von TiOPc-Dünnsfilmen auf KBr-Presslingen vor und nach der Aufreinigung des Materials, gezeigt in Abbildung 4.9 b, führen zu stark veränderten Signaturen. Dabei weist das Spektrum des Dünnsfilms aus aufgereinigtem Material sehr viel stärkere Übereinstimmung mit einem Spektrum des Ausgangspulvers auf, als das des Dünnsfilms vor Aufreinigung. Um ausschließen zu können, dass die beobachteten Unterschiede durch die unklare molekulare Orientierung innerhalb der Dünnsfilme induziert wird, wurden ebenfalls Dünnsfilme gleicher Dicke auf einkristallinen KCl-Substraten abgeschieden, vermessen, anschließend eingemörsert und als Pressling vermessen. Dies stellt eine isotrope Orientierung der Moleküle bei definierter Stöchiometrie sicher. Die Messun-

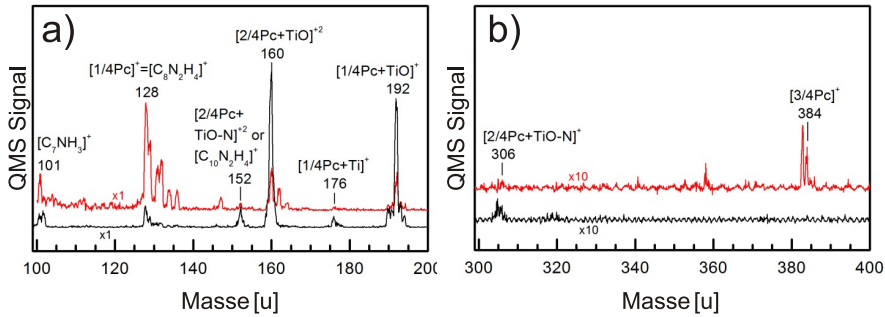


Abbildung 4.10: QMS-Messungen des TiOPc-Pulvers [58], SI.
 rot: schwach ausgegastes Pulver (48 h @ 480 K), bei 530 K verdampft.
 schwarz: stark ausgegastes Pulver (24 h @ 570 K), erst bei 570 K verdampft.

gen bestätigen obigen Verdacht undefinierter Verunreinigungen, erlauben aber aufgrund zu kleiner Intensitäten keine nähere Charakterisierung dieser.

Aufschluss über die Art der Verunreinigung kann hingegen mit QMS-Messungen gewonnen werden, welche von Sebastian Thussing durchgeführt wurden. Sie sind in [58] (Supp. Inf.) veröffentlicht und in Abb. 4.10 gezeigt. Demnach sind große Anteile von Pc-Fragmenten in dem nicht-aufgereinigten TiOPc-Pulver vorhanden, welche aufgrund der geringeren Größe vor den intakten TiOPc-Molekülen sublimieren. Eine prominente Verunreinigung ist $[3/4\text{Pc}]^-$ ($m/z = 384$ u), dessen dreizählig symmetrische Form mit der in den STM-Aufnahmen gefundenen Struktur gut übereinstimmt. Es ist das schwerste gefundene Fragment, welches nach einer unzureichenden Aufreinigung zusammen mit intakten TiOPc-Molekülen im Tiegel verbleiben kann, während alle anderen Fragmente bereits sublimiert sind. Falls die nötige Evaporationstemperatur dieses Fragments deutlich unterhalb der von intaktem TiOPc liegt, könnten Filme selektiv mit dieser Verunreinigung hergestellt und fälschlicherweise für intaktes TiOPc gehalten werden. Für diese These spricht, dass die Sublimationstemperatur von Subphthalocyanin (SubPc), welches strukturell identisch mit $3/4\text{Pc}$ ist, bei etwa 500 K liegt [173], intakte TiOPc-Moleküle jedoch erst bei etwa 600 K sublimieren. Als Quelle der Verunreinigung wird der unbekannt ablaufende Synthetisierungsprozess des Herstellers angenommen, bei welchem die Reinheit des TiOPc-Pulvers mit 95 % angegeben wird. Die Bildung von SubPc aufgrund unvollständiger Tetramerisierung ist dabei eher unwahrscheinlich, da SubPc ohne Zentralatom als äußerst instabil betrachtet wird [174].

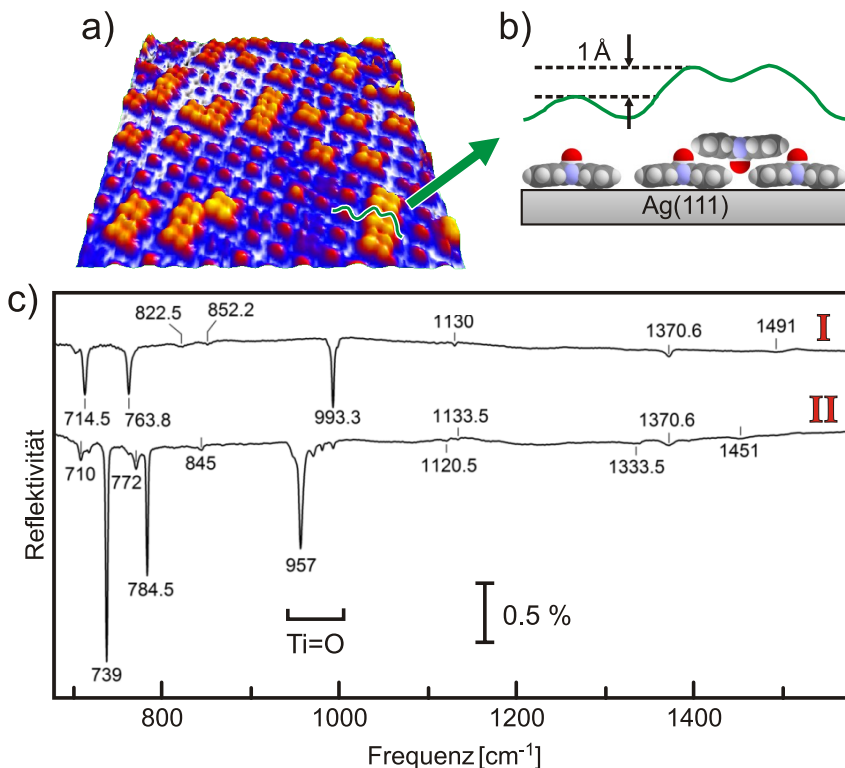


Abbildung 4.11: a) 3D-Darstellung einer STM-Messung einer TiOPc-Monolage mit anfänglicher Bilagenbedeckung.
 b) Höhenprofil über ein Bilagenmolekül und Skizze der vermuteten Doppellagen-Konstruktion.
 c) IRAS-Spektren: (I) TiOPc-Monolage auf Ag(111),
 (II) vollständige TiOPc Bilage auf Ag(111).

4.4 Strukturanalyse von TiOPc-Bilagen auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen

4.4.1 Bilagenstruktur auf Ag(111)-Oberflächen

Die Anordnung der zweiten Lage TiOPc auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten wird durch die zugrunde liegende Monolagenstruktur dominiert, was an klar definierten Adsorptionsplätzen, nämlich stets mittig zwischen vier Monolagenmolekülen, und an einer einheitlichen *O-unten*-Geometrie deutlich wird. Letztere ist für kleine Bedeckungen in STM Abbildungen (s. Abb. 4.11 a) er-

sichtlich, da Bilagenmoleküle im STM stets einen Tunnelkontrast ohne zentrale Erhöhung zeigen, selbst wenn Tunnelbedingungen gewählt werden, bei denen gleichzeitig die TiO-Gruppe der Monolage zu einer starken Erhebung führt. Außerdem auffällig ist der Höhenunterschied von lediglich 1 \AA zwischen einer TiO-Erhebung und der Molekularebene eines Bilagenmoleküls. Auf Ag(111) wurde für eine vollständige Bilage eine $\begin{pmatrix} 4.88 & 0.19 \\ 2.56 & 5.50 \end{pmatrix}$ -Überstruktur gefunden [175]. Die primitive Einheitszelle ist nahezu rechtwinklig und hat eine Größe von 189 \AA^2 pro Molekül. Relativ zur Monolagenstruktur findet damit eine leichte Kompression um etwa 3% statt, welche mit Verlust der POL-Koinzidenz einhergeht. In den SPA-LEED-Daten ist überraschenderweise keine Überlagerung der Mono- und Bilage zu erkennen, was den Schluss zulässt, dass die komprimierte Bilagenstruktur auch von der Monolage angenommen wird. Bevor dieser Mechanismus genauer beleuchtet wird, werden die IRAS-Daten der TiOPc Bilage besprochen, welche in Abbildung 4.11 c gezeigt sind. Erstens ist in diesen die Diskriminierung der Resonanzen $\tilde{\nu} > 1000 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zum Pulverspektrum erkennbar (\rightarrow Abb. 4.3, S. 62), was auch für die Bilage eine planare Adsorptionsgeometrie anzeigt. Zweitens zeigt eine starke Rotverschiebung der $Ti=O$ -Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 993 \text{ cm}^{-1}$ auf 957 cm^{-1} eine starke Dämpfung dieser Schwingung an. Insbesondere wird auch die Mode der Monolage beeinflusst, was eine verzahnte Adsorptionsgeometrie der Bilagenmoleküle (*O-unten*) wahrscheinlicher macht.

In Abbildung 4.12 sind IRAS-Messungen dieser $Ti=O$ -Streckschwingung bedeckungsabhängig im Bereich $1 \text{ ML} < \Theta < 2 \text{ ML}$ dargestellt. Die Resonanz zeigt fünf diskrete Rotverschiebungen im Abstand von je ca. 10 cm^{-1} . Durch den Adsorptionsplatz mittig zwischen vier Monolagenmolekülen, beeinflusst ein einzelnes Bilagenmolekül die $Ti=O$ -Mode von den vier benachbarten Monolagenmolekülen. Deren $Ti=O$ -Streckschwingung zeigt dementsprechend eine energievverschobene Resonanz („1“). Grenzt ein Monolagenmolekül an zwei Bilagenmoleküle, ist die Verschiebung in etwa doppelt so groß („2“). Die Intensitätsverhältnisse der Peaks 1–4 können in einer exemplarischen STM-Messung bei einer Bedeckung von ca. 1.2 ML gut wiedergegeben werden. Die bei $T_{\text{Sub}} = 400 \text{ K}$ aufgebrachten Bilagenmoleküle neigen nicht zu Agglomeration, was zu einer relativ starken Ausprägung der einfach verschobenen Resonanz führt. Es werden jedoch auch wenige Beispiele von drei- und vierfach-koordinierten Molekülen gefunden. Ebensovwenig wie eine attraktive scheint eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Bilagenmolekülen aufzutreten. Für die vermutete *O-unten*-Geometrie bietet die Monolage sowohl durch die sehr starke, aber gut

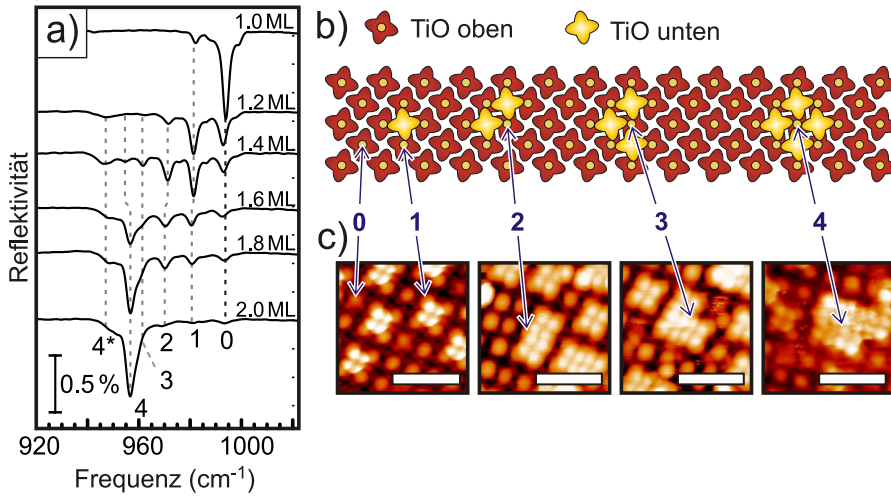


Abbildung 4.12: a) IRAS: Abhängigkeit der $Ti=O$ -Mode von der Bedeckung. b,c) Zuordnung der rotverschobenen Moden zu unterschiedlicher Koordinierung der Monolagenmoleküle. Maßstab: 5 nm.

passende Korrugation als auch durch das einheitliche Dipolmoment attraktive Adsorptionsplätze und schränkt gleichzeitig die Diffusion ein. Insofern kann für die Adsorption der Bilage von Hit-and-stick-Wachstum ausgegangen werden, was gut zu der beobachteten Anordnung der Bilagenmoleküle passt. Interessanterweise zeigt in Fällen zufälliger Nachbarschaft von mehreren Bilagenmolekülen mindestens eines dieser Moleküle eine leicht erhöhte Geometrie ($\Delta h \approx 0.3 \text{ \AA}$), was auf die laterale Kompression der Struktur zurückgeführt werden kann.

Abbildung 4.13 zeigt eine schematische (a) Seitenansicht und (b) Draufsicht der Bindungssituation eines Bilagenmoleküls. Der $O-(H-C)$ -Abstand beträgt dabei lediglich 2.3 \AA , was ein typischer Abstand für Wasserstoffbrückenbindungen ist [176]. Dies gilt ebenfalls für den nach unten zeigenden Sauerstoff des Bilagenmoleküls. Hinzu kommt eine attraktive Wechselwirkung der sich nun entgegenstehenden Dipolmomente der axialen TiO-Gruppen. Das Zusammenspiel dieser Effekte führt zu der oben bereits beschriebenen Kompression der Mono- und Bilage auf eine Fläche von $A_{BL} = 189 \text{ \AA}^2$. Die Attraktion der $O-(H-C)$ -Bindung induziert eine ungewöhnlich starke Annäherung der Kohlenwasserstoffe, welche geringer ist als in der Bulk-Kristallstruktur (β -Phase, $A_{\beta P} = 193 \text{ \AA}^2$), in welcher von einem relaxierten Abstand der Moleküle ausgegangen werden kann. Der folglich in der Bilage entstehende Stress benachbarter Moleküle kann durch eine leicht unterschiedliche Adsorptionshöhe

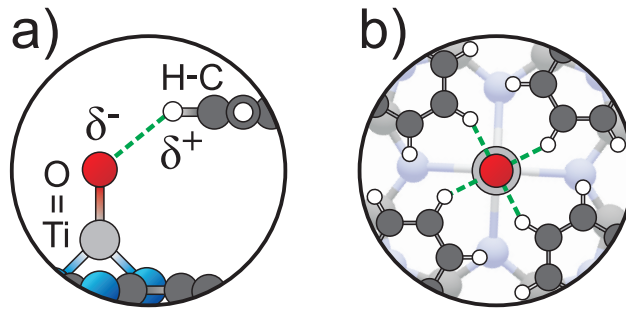


Abbildung 4.13: Schematische Ansicht der geometrischen Anordnung von Bilagenmolekülen.

oder eine minimale Verkippung der Indolgruppen ausgeglichen werden. Im Falle fast vollständiger geschlossener Bilagen auf Ag(111) verhindert eine überraschend große Fluktuation der Moleküle eine deutliche Abbildung mit dem STM. Einzelne Fehlstellen in der Bilage werden auf der Zeitskala einer STM-Messung (~ 5 min.) mehrfach durch Moleküle besetzt und wieder verlassen. Eine Adsorption der Moleküle in der dritten Lage vor Vollendung der Bilage kann dabei nicht beobachtet werden. Offensichtlich sind Adsorptionsplätze in der komprimierten Bilage bei zunehmender Bedeckung durch die Nähe zu Nachbarmolekülen unattraktiv, aber durch die elektrostatische Wechselwirkung zum Monolage günstiger als die ausschließlich Van-der-Waals-gebundene dritte Lage. Diese Konkurrenz der Wechselwirkungen könnte sich negativ auf das Lage-bei-Lage-Wachstum höherer Schichten auswirken. Von Interesse ist außerdem die Frage, ob das permanente Dipolmoment der TiOPc-Monolage vom Oberflächendipolmoment durch die Adsorption aufgehoben ist und dadurch die komplettierte Bilage wiederum ein permanentes Dipolmoment aufweist, was zu einer flächigen Adsorption höherer Lagen führen kann.

4.4.2 Bilagenstruktur auf Au(111)-Oberflächen

Die Anordnung von Bilagenmolekülen auf Au(111)-Oberflächen ist in Abb. 4.14 gezeigt. Bei unvollständiger Bilagenbedeckung (4.14 a) bilden Bilagenmoleküle bevorzugt Reihen parallel zur Au(111)-Oberflächenrekonstruktion, welche senkrecht zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung verläuft. Die aus den STM-Daten abgeleitete 2D-Einheitszellengröße beträgt $A_{Z2} = 187 \pm 10 \text{ \AA}^2$ und stimmt damit sehr gut mit der aus LEED-Daten gewonnenen 2D-Einheitszellengröße der TiOPc-Bilage auf Ag(111) (189 \AA^2) überein. Im Bedeckungsbereich einer vollständigen Bilage

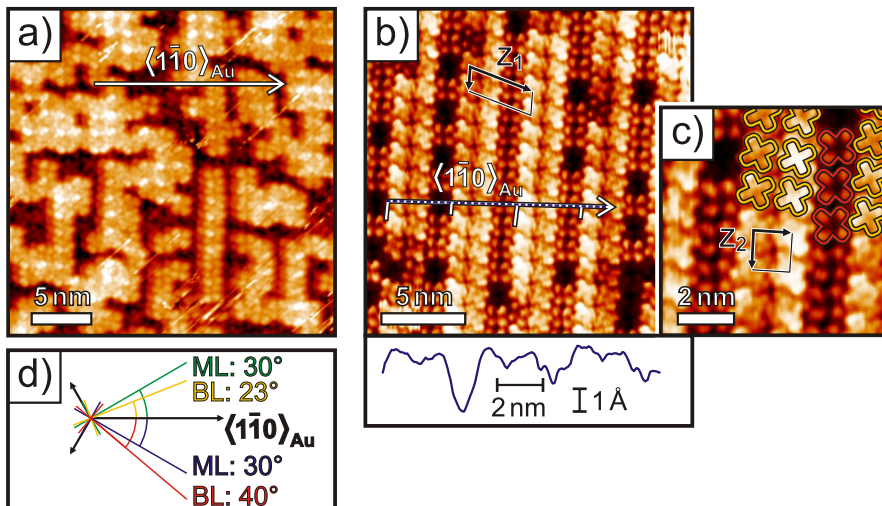


Abbildung 4.14: STM-Abbildung der TiOPc-Bilagenstruktur auf Au(111).

- a) Bei anfänglicher Bedeckung der Bilage zeichnet sich die Richtung senkrecht zur Rekonstruktion als bevorzugte Richtung der Nachbarschaft zweier Moleküle ab.
 b) Eine (fast) vollständige Bilage zeigt eine Modulation mit Überstruktur Z_1 , in deren Tälern die noch unbesetzten Bilagen-Adsorptionsplätze zu finden sind.
 c) Vergrößerter Bereich mit Darstellung der primitiven Einheitszelle Z_2 mit einer Fläche von 187 \AA^2 .
 d) Zusammenfassung der gefundenen Azimutorientierungen von Mono- und Bilagenmolekülen.

(Abb. 4.14 b) wird eine periodische Höhenmodulation festgestellt, welche an die Oberflächenrekonstruktion der unbedeckten Au(111)-Oberfläche erinnert. Eine 2D-Einheitszelle Z_1 der daraus entstehenden Überstruktur umfasst 3 Moleküle. Damit ist die Periodizität dieser Modulation von 41 \AA deutlich kleiner als die der nativen Au(111)-Rekonstruktion senkrecht zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung, nämlich 63 \AA [70], vgl. Abb. 2.10 c, S. 27. In der Literatur sind bislang ausschließlich Fälle bekannt, in welchen die Periodizität der Rekonstruktion nach MoleküladSORPTION aufgrund der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat vergrößert ist [71–74], vgl. Kap. 2.7.1. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Rekonstruktion auf die doppelte Periodizität von 82 \AA vergrößert wird und 6 Moleküle umfasst. Damit wäre sie wiederum größer als die von Mannsfeld *et al.* gefundene Periodizität von 70 \AA einer TiOPc-Monolage auf Au(111) [72]. Dabei muss beachtet werden, dass die laterale Vergrößerung der Periodizität abhängig von der Präparationstemperatur ist. Die oben gezeigte Bilagenstruktur wurde während der Präparation auf 530 K getempert, während die zum Vergleich

herangezogenen, von Mannsfeld *et al.* betrachteten Filme bei 400 K präpariert wurden. Dementsprechend könnte der Unterschied der Periodizität (Mannsfeld: 70 Å, hier: 82 Å) erklärt werden. Unklar bleibt, wieso diese Modulation bei Abbildung der Bilage deutlich intensiver auftritt, als bei Abbildung der Monolage. Neben der lateralen Vergrößerung ist auch die Höhe der Modulation deutlich verstärkt. Während die vertikale Verschiebung der Au-Atome lediglich 0.2 Å beträgt, variiert die Höhe der TiOPc-Bilage um etwa 0.8 Å. Ob dies auf einer tatsächlichen Variation der Adsorptionshöhe beruht oder Folge einer periodischen Alternierung der elektronischen Struktur ist, muss an dieser Stelle offen bleiben.

In dem vergrößerten Ausschnitt 4.16 c sind Bilagenmoleküle mit unterschiedlicher azimuthaler Orientierung analog zur Beobachtung der Monolagenmoleküle (4.8 b auf S. 69) farblich markiert. Dieser Vergleich mit der Monolage zeigt zum einen, dass die Alternierung der azimuthalen Orientierung nur in der Bilage periodisch ist. Zum Anderen kann der Azimutwinkel der Bilagenmolekülen relativ zu den $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Hochsymmetrierichtungen bestimmt werden. Dieser beträgt 40° bzw. 23° und ist zusammen mit den für die Monolage gefundenen Azimutrichtungen in 4.14 d aufgetragen.

Bei Betrachtung der unvollständigen Bilagenstruktur in Abb. 4.8 b sind Fehlstellen der Bilage fast ausschließlich in solchen Tälern aufzufinden. Adsorptionsplätze in den „Tälern“ der Höhenmodulation scheinen also weniger begünstigt zu sein. Zusätzlich zeigen die TiOPc-Moleküle unabhängig von der periodischen Höhenmodulation einen veränderten submolekularen Kontrast. Eine mögliche Ursache ist die unterschiedliche Koordinierung der Bilagenmoleküle relativ zur Monolage. Abb. 4.15 zeigt drei unterschiedliche Szenarien der Koordinierung von Bilagenmolekülen. Die Einheitszelle der Bilagenstruktur Z_1 ist dabei entsprechend des experimentellen Befundes festgelegt. Die Annahme einer primitiven Monolagenstruktur mit POL-Koinzidenz führt für alle Spiegel- und Rotationsdomänen dazu, dass Bilagenmoleküle in jeder zweiten Periode der Einheitszelle Z_1 bzw. Z'_1 nur zweifach koordiniert sind, also zwischen zwei statt vier Monolagenmolekülen adsorbieren (mit rotem Pfeil markiert). Eine solche Adsorptionsgeometrie ist nicht auszuschließen (vgl. Bulk-Polymorphismus *Phase II* [117]), erscheint jedoch angesichts der Situation auf Ag(111) unwahrscheinlich. An Fehlstellen der Bilage ist ersichtlich, dass die Bilagenmoleküle mit 40°-Rotation (rot, in Tälern der Höhenmodulation) stets vierfach koordiniert sind (vgl. Abb. 4.15 c, Kreis). Eine solche Konstellation setzt voraus, dass die Bilagenstruktur eine kommensurable Überstruktur der

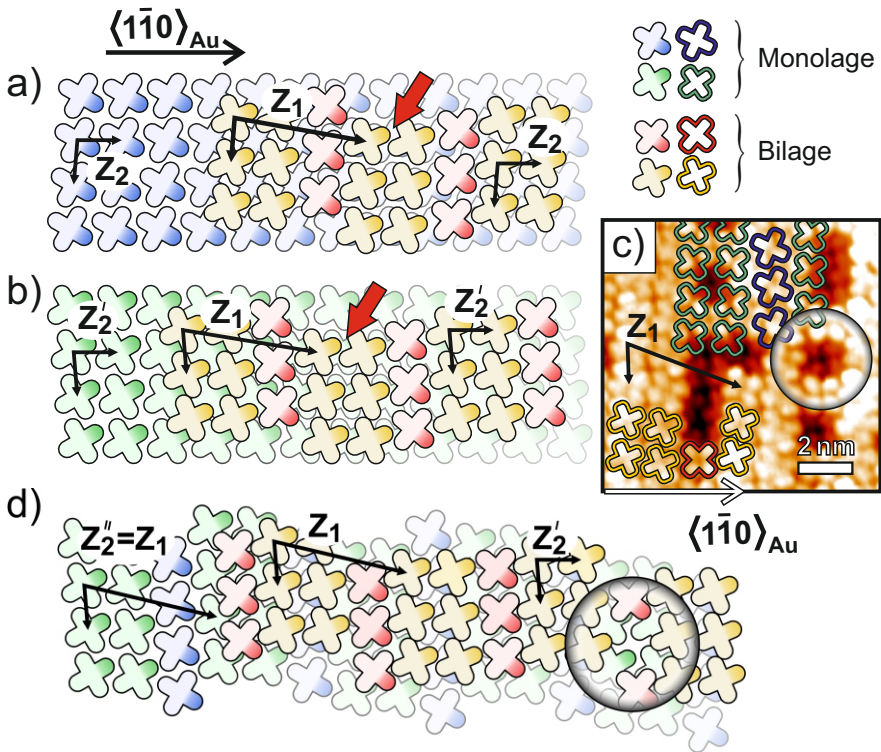


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des TiOPc-Bilagenwachstums auf Au(111).
a,b) Unter der Annahme einer primitiven Monolagenstruktur folgt für beide Spiegeldomänen, dass manche Bilagenmoleküle nur zwischen zwei statt vier Monolagenmolekülen Adsorbieren.
c) STM-Aufnahme einer fast vollständigen TiOPc-Bilage auf Au(111).
d) Bilagenstruktur auf nicht-primitiver Monolagenstruktur. Der Kreis zeigt eine Fehlstelle der Bilagenstruktur, durch welche die Monolagenstruktur sichtbar wird.

Monolage ist. Entsprechend muss die Einheitszelle (oder die Überstruktur) der Monolage Z_2 der Einheitszelle der Bilage Z_1 entsprechen. Daraus folgt, dass die Monolagenstruktur nicht primitiv sein kann, da sich andernfalls die Indolin-Gruppen überschneiden würden. Abb. 4.15 d zeigt schematisch, dass eine solche Einheitszelle ohne Überschneidungen durch eine periodische Alternierung von spiegelsymmetrisch gedrehten Monolagenmolekülen möglich ist. Für Monolagenbedeckungen werden zwar Molekülreihen mit unterschiedlicher azimuthaler Orientierung beobachtet (vgl. Abb. 4.8), diese alternieren jedoch nicht periodisch. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Adsorption von Bilagenmolekülen nicht (nur) eine Kompression der Monolage bewirkt. Zusätz-

lich könnte sie die unperiodische Alternierung der azimuthalen Orientierung der Monolagenmoleküle periodisieren. Entsprechend dieser These wäre also die unterschiedliche Orbitalanordnung der Bilagenmoleküle keine Folge der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion, sondern der unäquivalenten Koordinierung zur Monolage. Bezüglich des anfänglichen Bilagenwachstums, nämlich in Reihen senkrecht der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Richtung, zeigen sich Unregelmäßigkeiten bei der Betrachtung der Daten. Einerseits ist ersichtlich, dass vierfach koordinierte Adsorptionsplätze bei niedriger Bedeckung bevorzugt werden würden. Diese sind nur zwischen Reihen mit gleicher azimuthaler Molekülorientierung in der Monolage zu finden. Andererseits wäre es in diesem Fall überraschend, dass gerade diese Adsorptionsplätze bei unvollständigen Bilagenbedeckungen unbesetzt bleiben. Eine zukünftige Untersuchung dieses Systems mithilfe statistischer Methoden (z.B. LEED) bietet sich an.

Insgesamt betrachtet sollten die hier aufgeführten Unterschiede zwischen der Bilagenstruktur von TiOPc auf Ag(111) und Au(111) keine prinzipiellen Auswirkungen auf das Wachstum weiterer Lagen haben. In beiden Fällen sollte dieses lediglich durch London-Kräfte und Pauli-Repulsion dominiert sein, da sich das Dipolmoment der Mono- und Bilage nihilisiert. Für die dritte Lage wird somit eine Struktur mit *O-oben*-Geometrie erwartet, da aus den Bulk-Kristallstrukturen (s. Kap. 2.8.1, S. 34) bekannt ist, dass ein möglichst kleiner Abstand zwischen den Porphyrinringen angestrebt wird.

4.5 Multilagenstrukturen

4.5.1 Struktur bei Bedeckung von Bilage bis 2 nm

Im Folgenden wird die Frage adressiert, wie weit sich das Dünnschichtwachstum in Form von geschichteten Doppellagen fortsetzt. Aus der Analyse der adaptierten Polymorphismen auf diversen Substraten werden Rückschlüsse auf die Rolle der Kommensurabilität zwischen der Bilage und höheren Schichten gezogen. Für TiOPc-Multilagen ist eine starke Entnetzung zu erwarten, da keine Kongruenz der 2D-Einheitszelle der komprimierten Bilagenstruktur und der bekannten Bulk-Polymorphismen vorliegt. Die zu überprüfende These ist folglich, ob die weitere Dünnschichtstruktur ausschließlich durch die Molekül-Molekül-Wechselwirkung dominiert wird und innerhalb der ersten oder zweiten Doppellage von der komprimierten Bilagenphase in eine Bulk-Phase übergeht.

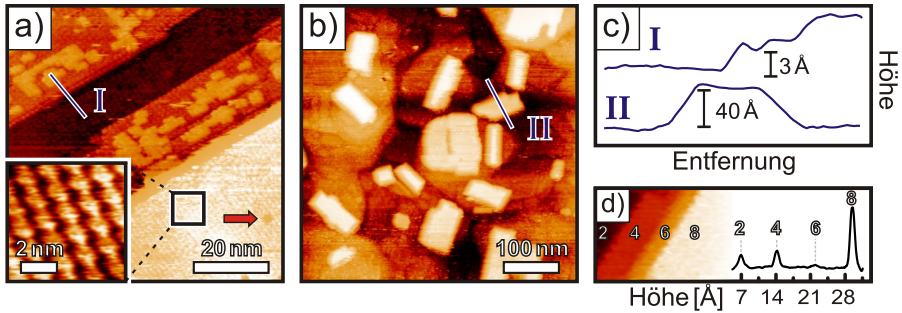


Abbildung 4.16: STM-Studien zur Morphologie dünner Multilagenfilme auf Au(111).
 a) 1 nm, Vergrößerung der molekularen Struktur auf der Oberfläche eines entnetzten Kristallits (gemittelt).
 b) $d_{\text{nom}} = 2 \text{ nm}$, c) Linienprofile, d) Vergrößerung einer Kristallit-Stufenkante. Das Histogramm Maxima bei Stufenhöhen entsprechend der Vielfachen einer Doppellagenhöhe von $\approx 6.7 \text{ \AA}$.

Die morphologische Entwicklung von TiOPc-Dünnschichten auf Au(111)-Substraten ist in Abbildung 4.16 gezeigt und lässt bei einer nominellen Bedeckung von 1 nm ($\sim 4 \text{ ML}$, Abb. 4.16 a) eine geschlossene Bedeckung in der 2. Lage erkennen. Darauf ist die Struktur einer anfänglichen dritten Lage zu erkennen, auf welcher sich Moleküle in der 4. Lage anordnen, bevor die noch unbedeckten Bereiche der 2. Lage geschlossen bedeckt werden. Der Stufenhöhenunterschied zwischen den Lagen 2, 3 und 4 beträgt jeweils $3 - 3.5 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 4.16 c). Für eine Bilage ergibt sich somit aus den STM-Messungen eine Höhe von $6 - 7 \text{ \AA}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den aus den Bulk-Kristallstrukturen [117, 118] gewonnenen Werten von $6.5 - 6.8 \text{ \AA}$. Neben solchen monomolekularen Stufen finden sich Kristallite mit einer Höhe von etwa 3 nm, deren Oberfläche bis auf wenige monomolekulare und 3 \AA tiefe Fehlstellen (Beispiel markiert durch einen roten Pfeil) molekular glatt ist. Ein Histogramm einer Seitenfläche eines solchen Kristalls ist in Abb. 4.16 d dargestellt.²⁸ Der vertikale Abstand zweier Terrassen von $\sim 7 \text{ \AA}$ zeigt, dass planparallele Doppellagen die Konstruktionsgrundlage für diese Kristallite sind. Die unvollständige Bedeckung der 2. Lage zeigt bereits, dass das sukzessive Lage-bei-Lage-Wachstum jenseits der ersten Bilage energetisch ungünstig ist. Bei einer nominellen Bedeckung von 2 nm (s. Abb. 4.16 b) steigt die Anzahl und Größe der entnetzten Kristallite, welche eine durchschnittliche Höhe von ca. 5 nm aufweisen. Starke Diffusion von schwach gebundenen Molekülen verhindert in diesem Fall eine STM-Abbildung der Bereiche zwischen den Kristalliten mit molekularer

²⁸ Eine schematische Darstellung der Multilagenstruktur findet sich in Abb. 4.21, S. 91.

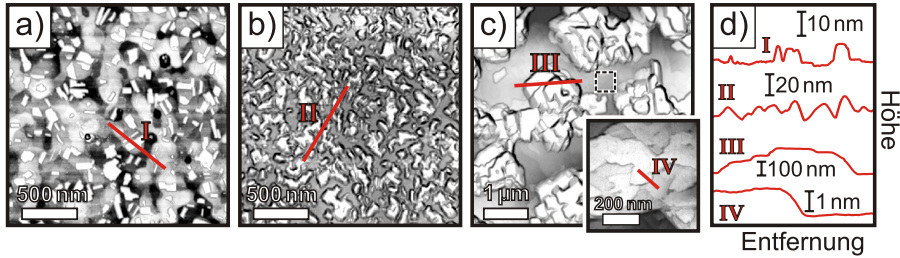


Abbildung 4.17: AFM-Studien (Norm + Topographie) an TiOPc-Multilagfilmen unterschiedlicher Dicke und Depositionstemperaturen:
 a) 2 nm auf Au(111) bei 350 K,
 b) 9 nm auf Ag(111) bei 370 K,
 c) 40 nm auf Ag(111) bei 450 K. Teilbild: vergrößerter Bereich zwischen Kristalliten,
 d) entsprechende Linienprofile. Substratunabhängig zeigt sich starke Entnetzung bei hoher Temperatur und/oder Bedeckung.

Auflösung. Die Größe der 2D-Einheitszelle auf der Oberfläche von entnetzten Kristalliten bestimmt sich mit dem STM zu $186 \pm 10 \text{ \AA}^2$, was mit den bisher bestimmten 2D-Einheitszellengrößen der Monolagen verträglich ist. Ferner stimmt dieser Wert im Rahmen seiner Abweichung mit der Größe der kristallographischen (a,b)-Ebene der Kristallstrukturen überein, welche in TiOPc-Pulver gefundenen werden (*Phase I*: 177 \AA^2 , *β-Phase*: 193 \AA^2). Die unverhältnismäßig große Unsicherheit dieses Wertes ist der schlechten Abbildbarkeit der etwa 2 nm hohen Kristallite geschuldet, weswegen eine eindeutige Zuordnung der Phasen in Abschnitt 4.5.3 mittels Röntgenbeugung erfolgt.

4.5.2 Struktur bei Bedeckung von 2 bis 40 nm

Zur Charakterisierung von TiOPc-Dünnschichten mit inkrementeller Bedeckung werden aufgrund der zunehmend schwierigen Abbildungsmöglichkeit mit dem STM im Folgenden AFM-Abbildungen genutzt. Diese zeigen in Abbildung 4.17 TiOPc-Filme verschiedener nomineller Schichtdicke auf Au(111)- und Ag(111)-Oberflächen. In allen Fällen sind separierte Kristallite zu erkennen, deren Abstand und Größe mit steigender Temperatur und Bedeckung zunimmt, wobei das Maß der Entnetzung auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten identisch ist. Die oben beschriebene leicht erhöhte Inhomogenität einer TiOPc-Monolagenbedeckung auf Au(111) führt also wie erwartet nicht zu prinzipiellen Unterschieden bezüglich der Entnetzungseffekte, welche auf beiden Substraten die Morphologie dominieren. Die RMS-Rauigkeit beträgt für die Teilbilder a–c

$S_q = 3 \text{ nm}$, 8 nm und 42 nm und ist damit direkt proportional zur nominellen Dicke des Dünnsfilms.

Im Teilbild in 4.17c ist die Vergrößerung eines Bereichs zwischen den Kristalliten gegeben, welcher Terrassen mit einer Stufenhöhe von etwa 7 oder 15 \AA ($\hat{=}$ 1 oder 2 Bilagen) abbildet. Dies ist konform mit TDS-Messungen an TiOPc-Multilagen, bei denen keine Stabilisierung jenseits der ersten Bilage zu erkennen ist [175]. Es wird daher angenommen, dass bei Depositionstemperaturen nahe des Ansatzes der Desorptionsflanke ($T \approx 450 \text{ K}$) alle Moleküle jenseits der Substrat-stabilisierten Bilage von der Entnetzung betroffen sind. Eine Überprüfung der These, aus wievielen Bilagen der benetzende TiOPc-Dünnsfilm besteht, ist experimentell allerdings nicht trivial zu beantworten. Die thermisch induzierte Entnetzung der ersten drei Lagen könnte *in-situ* mit IRAS beobachtet werden, da die $Ti=O$ -Mode in diesem Dickenbereich charakteristische Energieverschiebungen zeigt. Eine Analyse durch winkelabhängige XPS-Messungen ist bei guter Kenntnis der Verteilung und Höhe der Entnetzung ebenfalls möglich [177], wenn auch experimentell relativ aufwendig. Alternativ kann die Schicht mit einer SPM-Spitze lokal entfernt werden und somit der Oberfläche-Substrat-Abstand ermittelt werden.

4.5.3 Kristallinität

Polymorphie in TiOPc-Pulver

Zur Einordnung von gefundenen Röntgenbeugungsreflexen ist zunächst ein Pulverspektrum des Ausgangsmaterials in Abbildung 4.18 gezeigt. Vorausgehende Messungen zeigen, dass die Position gefundener Peaks, vor allem aber auch die Intensität von den bekannten Polymorphismen abweichen können, weswegen eine kleine Menge KCl dem Pulver beigemischt und dessen prominenter (002)-Reflex als Winkelnormierung auf $2\theta = 28.331^\circ$ festgelegt wurde. Im Vergleich mit den bekannten Kristallstrukturen (s. Kap. 2.8.1, S. 34) zeigen die experimentellen Daten die beste Übereinstimmung mit der sogenannten „Phase I“ von Hiller *et al.* [117] mit leichten Beimengungen der „ β -Phase“ von Oka *et al.* [118]. Die Kristallstrukturdaten der Phase I wurden bei 170 K aufgenommen und zeigen daher eine systematische Abweichung von den (bei Raumtemperatur) gemessenen Daten. Um eine Abschätzung für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten, wurde eine temperaturabhängige

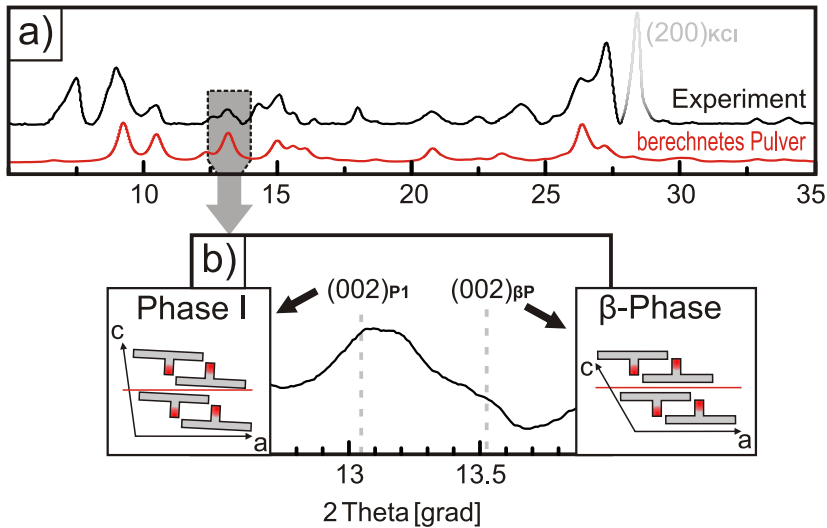


Abbildung 4.18: a) XRD-Pulverspektren ($\text{Cu K}\alpha$ -Linie) von TiOPc: (schwarz) Spektrum von gemörsertem TiOPc-Pulver (mit KCl-Beimengung). (rot) Berechnetes Pulverspektrum auf Basis der *Phase I* Kristallstruktur. b) Vergrößerung der Region um den (002)-Reflex der *Phase I* und β -Phase.

Messung eines (002)-Reflexes von TiOPc auf KCl durchgeführt.²⁹ Dabei zeigt sich bei einer Erwärmung von 170 K auf 300 K eine Verschiebung des (002)-Reflexes von $2\theta = 13.19^\circ$ zu 13.05° , was einer Vergrößerung des Ebenenabstands von 0.14 \AA entspricht. Hieraus lässt sich wiederum ein relativer thermischer Ausdehnungskoeffizient α entlang der c^* -Achse (senkrecht zur (a,b)-Ebene) von $\alpha_{c^*} = 83 \times 10^{-6}/\text{K}$ ableiten. In der Literatur zeigt sich einerseits, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von verschiedenen Phthalocyaninen sehr unterschiedlich ausfallen kann, obwohl in der Geometrie des Einzelmoleküls keine Unterschiede vorliegen. So finden Ubbelohde *et al.* für α_{c^*} einen Wert von $18 \times 10^{-6}/\text{K}$ für H_2Pc und $114 \times 10^{-6}/\text{K}$ für PtPc [178], wobei die Unterschiede im ungleichen Packungsmotiv der Kristallstrukturen, insbesondere in dem um ca. 20° unterschiedlichen Winkel zwischen der molekularen Ebene und der kristallographischen (a,b)-Ebene, begründet sind. Andererseits ist die thermische Ausdehnung hochgradig anisotrop, was sich darin zeigt, dass für das oben beschriebene PtPc der Ausdehnungskoeffizient innerhalb der (a,b)-Ebene, also senkrecht zur bisher betrachteten Richtung, mit $\alpha_{(a,b)} = -10 \times 10^{-6}/\text{K}$ angegeben ist. Sie ist damit betragsmäßig um eine ganze Größenordnung klei-

²⁹ Der experimentelle Aufbau ist nicht für Pulverprobenmessungen bei tiefer Temperatur ausgelegt.

ner als die Ausdehnung senkrecht dazu. In unserem Fall liegt α_{c^*} insgesamt in einem durchaus plausiblen Bereich, obgleich eine Aussage über die thermische Ausdehnung in die anderen Raumrichtungen schwierig zu treffen ist, da das Packungsmotiv von TiOPc (Bilagenstruktur, 4 Moleküle pro EZ) stark von den oben beschriebenen Strukturen (2 Moleküle pro EZ) abweicht. Das oben diskutierte, theoretische Pulverspektrum wurde auf Basis einer isotropen Vergrößerung der Einheitszelle um α_{c^*} berechnet und weist daher systematische Abweichungen in der Größenordnung von 0.1° bei allen Reflexen $\neq (00n)$ auf. Der Fokus in dieser Studie begrenzt sich aus diesem Grund auf die Betrachtung der (002)-Ebene.

Abbildung 4.18 b zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den $(002)_{\text{TiOPc}}$ -Reflex, in welchem durch eine Schulter bei einem Winkel von $2\theta = 13.5^\circ$ die Beimengung der β -Phase von Oka *et al.* angezeigt ist [118]. Im Gegensatz zur Phase I liegen die kristallographischen Daten der β -Phase für Raumtemperatur vor, was eine nachträgliche Korrektur der thermischen Ausdehnung obsolet macht und die theoretische Position des $(002)_{\beta\text{P}}$ bei $2\theta = 13.52^\circ$ direkt wiedergibt. Wie in den seitlichen Teilbildern von Abb. 4.18 b illustriert, liegt der Unterschied der beiden Phasen in der Verkippung der Molekülebene relativ zur kristallographischen (a,b)-Ebene, welcher in Phase I ca. 5° beträgt, während die Moleküle in β -Phase planparallel zu den Vektoren der Einheitszelle angeordnet sind. Die nicht-verkippte Anordnung führt zu einem kleineren Interlagenabstand (13.08 \AA statt 13.56 \AA), die Fläche der (a,b)-Ebene ist dafür im Falle der β -Phase deutlich vergrößert, was eine relaxiertere molekulare Anordnung anzeigt. Zusammenfassend stellt sich das TiOPc-Pulver³⁰ als nicht phasenrein heraus, es besteht jedoch aus einer Mischung bekannter Polymorphismen vor.

TiOPc-Multilagen auf Metall

Bei Röntgenbeugungsexperimenten an Dünnschichten mit nomineller Schichtdicke von 50 nm bei $T_{\text{Sub}} = 450 \text{ K}$ auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten wird abgesehen von Substratreflexen ausschließlich Beugung an der $(002)_{\text{P1}}$ - und $(004)_{\text{P1}}$ -Ebene beobachtet. Der $(004)_{\text{P1}}$ -Beugungsreflex wird dabei von der Flanke des $(006)_{\text{Mica}}$ -Substratreflexes teilweise verdeckt und wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei Betrachtung des $(002)_{\text{P1}}$ -Reflexes, dessen

³⁰ Das in diesem Abschnitt vermessene Pulver diente auch als Ausgangsstoff für die bisherige Mono- und Bilagenpräparation. Für Strukturuntersuchungen im Monolagenregime ist eine Betrachtung der Polymorphie aufgrund der dominanten Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung jedoch nicht relevant.

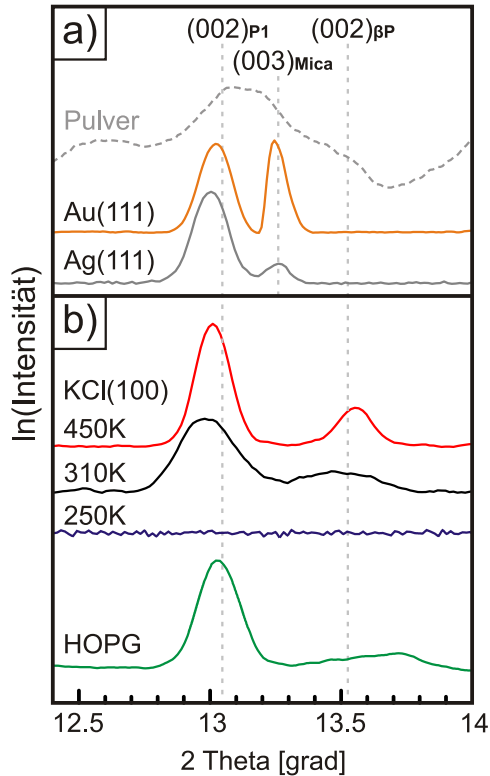


Abbildung 4.19: Röntgenbeugung (Cu K_{α} -Linie) an TiOPc-Dünnschichten (50 nm).
 a) auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten ($T_{\text{Sub}} = 450 \text{ K}$),
 b) auf KCl(100)- und HOPG-Substraten ($T_{\text{Sub}} = 470 \text{ K}$).

Umgebung in Abbildung 4.19 vergrößert dargestellt ist, dient der strukturverbotene (003)_{Mica}-Substratreflex zur Winkelreferenzierung. Dieser variiert je nach makroskopischer Beschaffenheit der Probe stark in seiner Intensität, aber nicht in der Winkelposition. Die Exklusivität von Reflexen der *Phase I* wird unabhängig von der Depositionstemperatur und Filmdicke beobachtet. Da *Phase I* die Kristallstruktur mit der kleineren Grundfläche (und verkippter Molekülebene) ist, liegt der Schluss nahe, dass diese Struktur durch die verkleinerte 2D-Einheitszelle in der Bilagenstruktur induziert wird. Insofern stellt sich die Frage, inwieweit diese Kristallstruktur durch das Substrat induziert ist, also dem Charakter einer Dünnschichtphase entspricht, wie sie für viele PAHs bekannt ist [130, 179–181]. Das Auftreten dieser Phase im Pulverspektrum beantwortet diese Frage bereits. Unter der Annahme, dass das Pulverspektrum den am wenigsten durch ein Substrat beeinflussten Fall darstellt, ist *Phase I* keine exklusiv substratinduzierte Dünnschichtphase. Der Einfluss der komprimierten

Bilage auf die Multilage kann also maximal in der Diskriminierung der β -Phase bestehen.

TiOPc-Multilagen auf KCl und Graphit

Um mehr über den Einfluss des Substrats auf die Kristallstruktur dickerer Schichten zu lernen, wurde die Struktur von TiOPc-Dünnschichten mit 50–200 nm nomineller Schichtdicke auf weniger stark wechselwirkenden Substraten charakterisiert. Dazu wurden Dünnschichten auf das Alkalihalogenid KCl und die halbmetallische Kohlenstoff-Modifikation Graphit (HOPG) abgeschieden und mit Röntgenbeugung und AFM untersucht. Die entsprechenden Diffraktogramme in Abb. 4.19 b lassen im Gegensatz zu Dünnschichten auf Metallsubstraten eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Kristallinität von der Depositionstemperatur erkennen. Für Filme, welche bei Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 250$ K abgeschieden wurden, zeigt das Diffraktogramm keinerlei Beugungsreflexe. Dies ist darin begründet, dass die thermische Diffusivität bei diesen Temperaturen nicht ausreicht, um kristalline Bereiche zu bilden, und zu amorphen Dünnschichten führt. Bei Substrattemperaturen oberhalb von 300 K während der Deposition tritt neben dem $(002)_{\text{P1}}$ -Reflex, welcher eine Kristallisation in *Phase I* anzeigt, auch der $(002)_{\beta\text{P}}$ -Reflex der β -Phase auf. Der Dünnschicht nimmt also auf KCl ein analoges Mischungsverhältnis der auftretenden Phasen zum Ausgangspulver an.

Die Kristallinität der Dünnschichten wird durch die Halbwertsbreite der Reflexe wiedergespiegelt, welche für Proben, die bei $T_{\text{Sub}} = 470$ K hergestellt wurden, 0.14° beträgt und im Falle von $T_{\text{Sub}} = 350$ K auf 0.24° ansteigt. Damit bestätigt sich für dieses System auch quantitativ der allgemeine, oben erwähnte Zusammenhang, dass die gesteigerte Depositionstemperatur aufgrund der erhöhten Diffusivität der Moleküle zur Ausbildung größerer und geordneterer Kristallite führt [64]. Die Ausbildung der β -Phase kann außerdem als Auswirkung der schwächeren Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung verstanden werden, da eine schwächere Anbindung der Moleküle an das Substrat zu stärkerem Einfluss der Molekül-Molekül-Wechselwirkung bei der Wahl des Adsorptionsplatzes in der Monolage führt. Die Ausbildung einer lateral komprimierten Monolage auf KCl ist unwahrscheinlich und somit ist eine Anordnung in der relaxierteren β -Phase begünstigt, welches sich auch in höheren Lagen fortsetzen kann. In dieser Sichtweise ist die komprimierte Bilagenstruktur auf Metallsubstraten nicht die Ursache für das Auftreten der komprimierteren *Phase I*, sondern

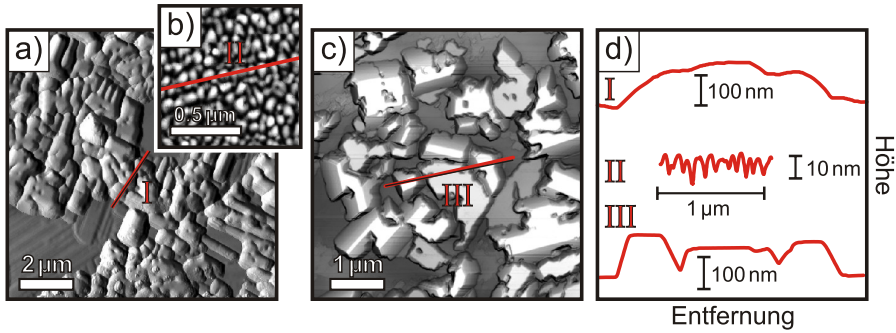


Abbildung 4.20: AFM-Abbildung (Norm + Topographie) von 50 nm dicken TiOPc-Dünnschichten auf
a,b) KCl(100)-Substraten (a: $T_{\text{Sub}} = 470 \text{ K}$, b: $T_{\text{Sub}} = 310 \text{ K}$) und
c) HOPG-Substraten ($T_{\text{Sub}} = 470 \text{ K}$).
d) Linienprofile.

lediglich der Grund, dass *nicht* die relaxiertere β -Phase auftritt. Die Ausbildung der β -Phase auf KCl war bei der präparation weniger Proben gehemmt, wobei kein Präparationsparameter als Ursache dafür ausgemacht werden konnte. Die Vermutung liegt nahe, dass die Ausbildung der relaxierteren β -Phase langreichweitig hochgeordnete Bereiche eines inertes Substrats voraussetzt. Zur Überprüfung dieser These sind in Abb. 4.19 b (grün) Röntgenbeugungsmessungen von TiOPc-Dünnschichten auf Graphit (HOPG) dargestellt. HOPG zeichnet sich durch langreichweitig hohe atomare Ordnung der Oberfläche bei gleichzeitiger schwacher Wechselwirkung mit organischen Adsorbaten aus [182]. Bei TiOPc-Dünnschichten mit einer nominellen Schichtdicke von $d_{\text{nom}} = 50 \text{ nm}$ wird ebenfalls das Auftreten sowohl der $(00n)_{\text{P1}}$ -Orientierung (also eine planare Adsorptionsgeometrie), als auch eine Kristallisation in β -Phase beobachtet. Diese Messung bestätigt zunächst die von Kera *et al.* auf Basis von PIES- und UPS-Messungen basierende Annahme einer planar adsorbierenden Bilagenstruktur aus alterniert orientierten Molekülschichten, also dem Analogon zu der auf den Metallsubstraten gefundenen Struktur [110]. Zusätzlich bestätigt sie die zuvor formulierte Vermutung der Notwendigkeit eines maximal geordneten, aber inertes Substrats zur Ausbildung der β -Phase.

In AFM-Messungen an TiOPc-Multilag ($d_{\text{nom}} = 50 \text{ nm}$) auf KCl-Substraten spiegelt sich die temperaturabhängige Kristallinität der einzelnen Domänen in der Korngröße wider, vgl. Abb. 4.20 a,b. Diese beträgt weniger als 100 nm für Filme, welche bei Raumtemperatur aufgebracht wurden, und vergrößert sich durch eine Präparation bei $T_{\text{Sub}} = 470 \text{ K}$ auf etwa 1 μm . Aufgrund der

kleinen Domänengröße wird insofern auch auf KCl ein Volmer-Weber- oder ein Stranski-Krastanov-Wachstum vermutet, bei welchen die Inseln aufgrund der großen Filmdicke zusammenwachsen. Die RMS-Rauigkeit der betrachteten Filme auf KCl beträgt $S_q, 470\text{K} = 54.8\text{ nm}$ und $S_q, 310\text{K} = 3.9\text{ nm}$. Für tiefe Depositionstemperaturen ist die Benetzung der Oberfläche also gleichmäßiger, doch weniger kristallin. Inwieweit die elektronischen Charakteristika senkrecht zur Oberfläche, z.B. die für Anwendungen relevante Ladungsträgermobilität in dieser Richtung, durch die niedrige Kristallinität beeinflusst wird, muss in zukünftigen Messungen erörtert werden.

Auf HOPG-Substraten wird für Filme mit einer nominellen Dicke von $d_{\text{nom}} = 50\text{ nm}$, präpariert bei $T_{\text{Sub}} = 470\text{ K}$, ebenfalls starke Entnetzung beobachtet. Die Struktur der Filme ähnelt derer auf Metallsubstraten und weist mit $S_q = 52\text{ nm}$ eine vergleichbare Rauigkeit, auch im Vergleich zu KCl-Substraten, auf. Auffallend ist ein leicht veränderter Habitus der Kristallite, welcher statt rundlichen Formen glatte Seitenflächen zu bevorzugen scheint. Dabei handelt es sich vermutlich um definierte kristallographische Ebenen, was eine hohe kristalline Ordnung innerhalb der einzelnen Domänen erwarten lässt. Dieser Habitus wird dabei von allen beobachteten Kristalliten adaptiert, sodass eine Unterscheidung der Polymorphismen anhand der Morphologie einzelner Domänen nicht möglich ist. So findet folglich entweder keine räumliche Separation der beiden Polymorphismen statt oder die Unterschiede der Habitus der jeweiligen Kristallite ist zu ähnlich, um sie mit dem AFM differenzieren zu können. Interessanterweise kann das Mischungsverhältnis dieser Phasen weder auf KCl noch auf den oben gezeigten Metallsubstraten durch nachträgliches Heizen der Proben im Vakuum verändert werden. Dies macht den Charakter der beiden Phasen als Bulk-Polymorphismen deutlich, wie auch schon ihr Vorkommen im Ausgangspulver. Als Gegenbeispiel sei die Dünnschicht-Kristallisation von Pentacen auf SiO_2 genannt, welches durch Rekristallisation unter erhöhten Temperaturen von der Dünnschicht- in die Campbell-Phase umgewandelt werden kann [183].

4.6 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurde die Struktur von molekularen TiOPc-Filmen auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen vom Submonolagen- bis zum Multilagenregime strukturell untersucht. Die Erkenntnisse aus IRAS- und SPA-LEED Messungen bezüglich der bedeckungsabhängigen Phasen des Monolagenwachs-

tums von TiOPc auf Ag(111) konnten mit STM-Messungen gestützt werden. Für niedrige Bedeckungen wird die Ausbildung einer 2D-Gas-Phase gefunden. Die Ausbildung von amorphen Inseln ist dabei ein Anzeichen für die Abwesenheit einer repulsiven, intermolekularen Wechselwirkung, wie sie für CuPc-Submonolagen auf Ag(111)-Substraten gefunden wird. Die kommensurate c_2 -Phase wird bei Bedeckungen $0.6 \text{ ML} < \Theta < 0.9 \text{ ML}$ angenommen und weist eine Einheitszelle doppelter Größe mit zwei Molekülen auf, welche eine unterschiedliche azimutale Orientierung relativ zum Substrat haben. Der unterschiedliche, submolekulare Kontrast einzelner Moleküle konnte verschiedenen Adsorptionsplätzen zugeordnet werden, wobei Oberflächendefekte des Substrats zu irregulär kontrastierten Molekülen führen. Bei Bedeckungen nahe einer vollständigen Monolage nimmt TiOPc eine POL-Phase mit primitiver Einheitszelle und einheitlichem Tunnelkontrast ein. Auch auf Au(111)-Substraten treten für TiOPc-Monolagen verschiedene Phasen auf, deren STM-Kontrast denen der c_2 - und POL-Phase auf Ag(111) ähneln. Allerdings weisen sie eine sehr viel inhomogenere lokale Moleküldichte auf, was auf die schwächere Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Für alle Monolagen zeigen die STM-Daten keinen Widerspruch zu der aus IRAS abgeleiteten, einheitlichen *O-oben*-Geometrie. Monolagen aus dreieckigen Molekülen mit hexagonaler Einheitszelle konnten gezielt präpariert und als Verunreinigungen ($^{3/4}\text{Pc}$) des Ausgangspulvers identifiziert werden. Bilagenmoleküle adsorbieren auf beiden Substraten zentriert zwischen den Monolagenmolekülen in *O-unten*-Geometrie. Die per IRAS gefundene, diskrete Rotverschiebung der $Ti=O$ -Mode auf Ag(111) konnte anhand von STM-Bildern unterschiedlicher Koordination der Monolagenmoleküle zu Bilagenmolekülen zugeordnet werden. Auf Ag(111) bilden Bi- und Monolage eine komprimierte Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den alternierend angeordneten Molekülen. Zusätzlich wird im Falle von Au(111)-Substraten die Wahl des Adsorptionsplatzes von Bilagenmolekülen leicht durch die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion beeinflusst.

Die Studien an TiOPc-Multilagen auf Metalloberflächen beschreiben eine Struktur, wie sie für die Multilagenstruktur vieler organischer Dünnschichten auf Metallsubstraten bekannt ist, beispielsweise für PTCDA [35], Pentacen [32] oder Perylen [184]. Bereits nach Deposition von 2–3 Lagen TiOPc ($\cong d_{\text{nom}} = 5 - 7 \text{ \AA}$) ist der Einfluss des Substrats zu klein, um die substratinduzierte (Bilagen-)Struktur mit einem lateralen Molekülabstand von 13.7 \AA beizubehalten (s. Abb. 4.21). Da die Bilagenstruktur verzerrt ist, zeigt sie gegenüber der relaxierten (Bulk-)Struktur von TiOPc (Molekülabstand 13.3 \AA) eine unpassende Korrugation bei gleichzeitiger schwacher Wechselwirkung. Gemäß der Aus-

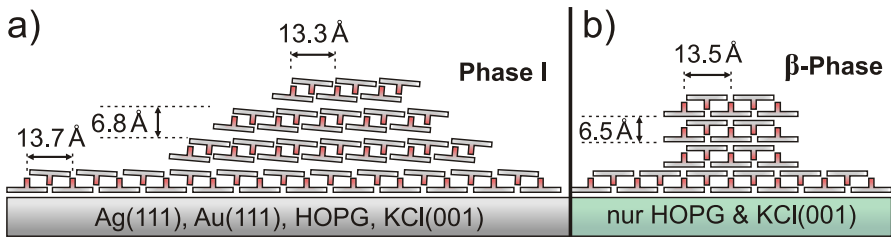


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung der Multilagenstruktur.
 a) *Phase I* und b) *β-Phase* (auf HOPG- und KCl(001)-Substraten).

führungen in Kapitel 2.4, S. 17 wird in diesem Fall ein entnetztes Inselwachstum begünstigt, sodass die Struktur insgesamt betrachtet durch einen Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus mit einer benetzenden Doppellage als Basis beschrieben werden kann. Nachträgliches Tempern von Multilagenfilmen auf Metalloberflächen führt zu keiner weiteren Entnetzung („*post deposition annealing*“). Stattdessen führt das Tempern einer Probe auf 450 K zu einer besseren Abbildbarkeit im STM, da ungebundene und frei diffundierende Moleküle desorbieren. Das Tempern der Probe auf 450 K während der Präparation führt zu größeren Domänen bei gleichzeitiger starker Entnetzung.

Auch auf KCl(001)- und HOPG-Oberflächen wird ein entnetztes Inselwachstum gefunden. Für KCl(001)-Substrate bleibt unklar, ob eine benetzende Bilage vorliegt und falls ja, ob auch diese eine komprimierte Struktur annimmt. Für HOPG-Substrate ist indes bekannt, dass bei Bedeckungen im Monolagenbereich zunächst die Bildung von Doppellagen bevorzugt wird. Erst durch Tempern der Probe auf über 370 K wird eine vollständige Benetzung der Oberfläche mit einer Monolage beobachtet [104]. Dieser Befund ist bemerkenswert, da eine erhöhte Substrattemperatur (und damit eine Erhöhung der Diffusionslänge) üblicherweise eher zu einer Entnetzung der Struktur führt [32]. Aufgrund dieser Eigenschaft des HOPG-Substrats kann von mindestens einer benetzenden Doppellage unterhalb der beobachteten, entnetzten Kristallite ausgegangen werden, sofern die Depositionstemperatur $T_{\text{Sub}} > 370 \text{ K}$ gewählt wird. Sowohl für HOPG- als auch für KCl(001)-Substrate treten in der Dünnschichtstruktur zwei Polymorphismen (*Phase I* und *β-Phase*) auf, welche durch eine Analyse des Ausgangspulvers als Bulk-Phasen identifiziert werden konnten. Auf Metallsubstraten werden ausschließlich Kristallite der *Phase I* beobachtet. Eine Adaption der *β-Phase* ist vermutlich dadurch unterbunden, dass die komprimierte Bilage Stress auf nachfolgende Doppellagen auswirkt. Die Betrachtung des Molekülabstands allein greift hierbei offenbar zu kurz, da dieser in *β-Phase*

mit 13.5 Å der komprimierten Monolage ähnlicher ist als in *Phase I*. Stattdessen ist auch in diesem Fall ein komplexes Zusammenspiel der Van-der-Waals-Kräfte und der Quadrupolmomente der Moleküle strukturgebend. Ein stabilisierender Einfluss eines permanenten Dipolmoments der Bilage auf nachfolgende Schichten ist dabei nicht erkennbar. Entsprechend ist die erste Doppellage an der Metall-Organik-Grenzfläche trotz des entgegengerichtet induzierten Oberflächendipolmoments elektrostatisch weitestgehend neutral.

Insgesamt können die Auswirkungen der komprimierten Bilage auf die elektronischen Charakteristika an dieser Stelle nur vermutet werden. Durch die fehlende Koinzidenz zwischen Bilage und Multilagenstruktur entsteht im Kristallgitter Stress, welcher bei vergleichbaren Systemen zu signifikant erhöhten Stress innerhalb der Strukturten führt [32]. Daraus resultiert eine schlechtere Kristallinität und damit einhergehend massive Einschränkungen der Ladungsträgertransporteigenschaften[10]. Sollte sich dies in zukünftigen Messungen bestätigen, ist aus anwendungstechnischer Sicht die substratinduzierte Ausbildung einer komprimierten Mono- oder Bilage für das Wachstum eines homomolekularen Films hinderlich.

Heteromolekulare Grenzflächen: CuPc-Monolagen als Kontaktschicht für Pentacen- Dünnschichten auf Münzmetallen

5.1 Einleitung

Haftet Farbe nicht auf der Oberfläche eines gewünschten Baustoffes, so kann eine Grundierung, also eine dünne, zusätzliche Beschichtung, als Haftvermittler zwischen Baustoff und Farbe aufgebracht werden. Dieses in der Einleitung skizzierte Konzept wird im folgenden Kapitel durch die Einführung einer molekularen Kontaktschicht zwischen Substrat und dem eigentlichen Adsorbat realisiert. Diese beeinflusst zum einen die elektronischen Oberflächeneigenschaften durch Veränderung des Oberflächendipolmoments von Metalloberflächen (s. Kap. 2.1, S. 7), zum anderen wird auch die Morphologie weiterer Adsorbate beeinflusst (woraus sich ebenfalls Änderungen der Ladungstransporteigenschaften an der Grenzfläche ableiten, s. Kap. 2.2, S. 10). Eine solche Beschichtung wird oftmals mit kovalent angebundenen selbstassemblierenden Monolagen („SAMs“) umgesetzt [185, 186]. Anhand von (teilfluorierten) Alkanthiol-SAMs wurde von der Gruppe um Armstrong eindrücklich gezeigt, dass die Austrittsarbeit von der Länge der Alkankette sowie vom Anteil der Fluorierung abhängt und dementsprechend durch geeignete Wahl des Thiols eingestellt werden kann [187]. Allerdings zeigen nach diesem Prinzip hergestellte Bauteile schlechte Leistungen [188], die im Wesentlichen durch drei Faktoren bedingt sind. Erstens kann die langreichweitige Ordnung der SAMs bei undefinierter Präparation durch eine inkongruente Orientierung der Rückgrate gestört sein [189], sodass effektiv die Rauigkeit des Substrats erhöht und als Folge die Kristallinität von Adsorbaten verringert wird. Zweitens begrenzt ein aliphatisches Rückgrat den Ladungstransport zwischen Substrat und einer darauf adsorbierten, aktiven Halbleiterschicht und vergrößert in Folge die Ladungsträger-Injektionsbarriere [190]. Drittens führt die neue Grenzfläche zu der oben erwähnten Änderung der morphologischen Struktur sukzessiv aufgebrachtener Dünnschichten, woraus sich

potentiell Verschlechterungen der elektronischen Charakteristika dieser ableiten.

Ein Ansatz, die schlechten elektronischen Leitungseigenschaften innerhalb der Alkane zu umgehen, ist die Verwendung von SAMs mit konjugierten Rückgraten [189–191], doch dies lässt weiterhin die Problemstellungen hinsichtlich der Grenzflächen zwischen Substrat und SAM (Molekulare Ordnung) und SAM und Adsorbat (Tunnelkontakt) offen. Erschwerend kommt in Bezug auf die Anwendung die unklare Auswirkung der Substratcharakteristika hinsichtlich der Kristallinität einer organischen Halbleiterschicht (und damit direkt den elektronischen Transportmechanismen) hinzu. Während die Fabrikation von angewandten Bauteilen typischerweise auf polykristallinen Substraten erfolgt, muss die Erforschung der zugrundeliegenden Ordnungsmechanismen auf definierten, einkristallinen Substraten erfolgen.

Eine mögliche Lösung der verbleibenden Probleme bei der Anbindung organischer aktiver Dünnschichten an metallische Substrate ist die Verwendung von planar adsorbierenden Aromaten anstelle von elongierten, alkanartigen SAMs. Wie in Abschnitt 2.8.1 dargelegt, wird Phthalocyanin (Pc) der oben genannten Anforderung einer wohlgeordneten Monolagenstruktur auf Metalloberflächen gerecht und kann durch die Substitution axialer oder radialer Gruppen funktionalisiert werden. Zusätzlich eignet sich das Derivat Kupferphthalocyanin (CuPc) aufgrund seiner spezifischen Halbleitereigenschaften zur Anwendung in opto-elektronischen Bauteilen, beispielsweise als Farbstoff in organischen Solarzellen oder in organischen Feldeffekttransistoren. Dieser Umstand macht CuPc als explizites Forschungsobjekt reizvoll. Das mögliche Anwendungsfeld von Phthalocyanin-Monolagen als Kontaktschicht zwischen Metallsubstraten und organischen, halbleitenden Multilagen-Systemen hat dabei bisher wenig Beachtung in der Oberflächenphysik gefunden. Andererseits fehlt vielen Studien über die Anwendbarkeit von molekularen Grundierungsschichten eine genaue Kenntnis über die geometrische Beschaffenheit der Metall-Organik- als auch der Organik-Organik-Grenzfläche. Relationen zwischen dieser und den makroskopischen elektronischen Eigenschaften können daher nur schwer hergestellt werden.

5.2 Ziel des Projekts

In diesem Projekt wird die mikroskopische Struktur von Phthalocyanin-Monolagen auf Münzmetall-Oberflächen analysiert, um anschließend exemplarisch die Morphologie von darauf adsorbierten Pentacen-Multilagen einordnen zu können. Dazu wird zunächst eine reproduzierbare Prozedur zur Herstellung wohlgeordneter CuPc-Monolagen auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen entwickelt und mit literaturbekannten Präparationsmethoden mithilfe einer Charakterisierung durch STM verglichen. Die Stabilität dieser Monolagen gegenüber Luftkontakt, Erhitzen und der Adsorption von Heteromolekülen wird mit NEXAFS untersucht. Anschließend werden Pentacen-Schichten im Dickenbereich von Submonolagen bis Multilagen (30 nm) auf den CuPc-Monolagen abgeschieden und mit NEXAFS, AFM und XRD analysiert. Zur Einordnung der Ergebnisse werden Pentacen-Multilagen auf defektiven CuPc-Monolagen (gewachsen auf einer Cu(001)-Oberfläche) und auf polykristallinem Gold präpariert und charakterisiert.

5.3 Monolagen-Präparation von Kupferphthalocyanin durch Multilagensdesorption

In den meisten Oberflächenstudien werden CuPc-Monolagen durch direkte Adsorption präpariert, d.h. Moleküle werden bei geringem Fluss aufgebracht, bis die nominelle Bedeckung exakt einer Monolage entspricht. Eine erfolgreiche Präparation wird dabei oftmals nur indirekt über LEED-, XPS- oder IRAS-Messungen nachgewiesen. Ein solches Vorgehen erfordert eine genaue Kenntnis der Bedampfungsrate, was wiederum stabile Temperaturen der Knudsen-Zelle voraussetzt. Damit ist diese Präparationsmethode nicht nur zeitintensiv, sondern auch fehleranfällig, da bei Bedeckungen ungleich 1 ML Defekte durch eine noch nicht vollständig geschlossene Monolage ($\hat{=}$ relaxierter Struktur) oder in Form von Bilagenmolekülen auftreten. Aus diesem Grund wird oft eine Bedeckung von leicht mehr als 1 ML angestrebt und Bilagenmoleküle, welche keine Bindung zur Metalloberfläche eingehen können, bei Temperaturen von etwa 400–500 K desorbiert [72, 97]. Das Konzept der thermisch stabilisierten Monolage gegenüber einer flüchtigeren Multilage ermöglicht somit die Präparation einer Monolage auch nach Adsorption von beliebig dicken Filmen.

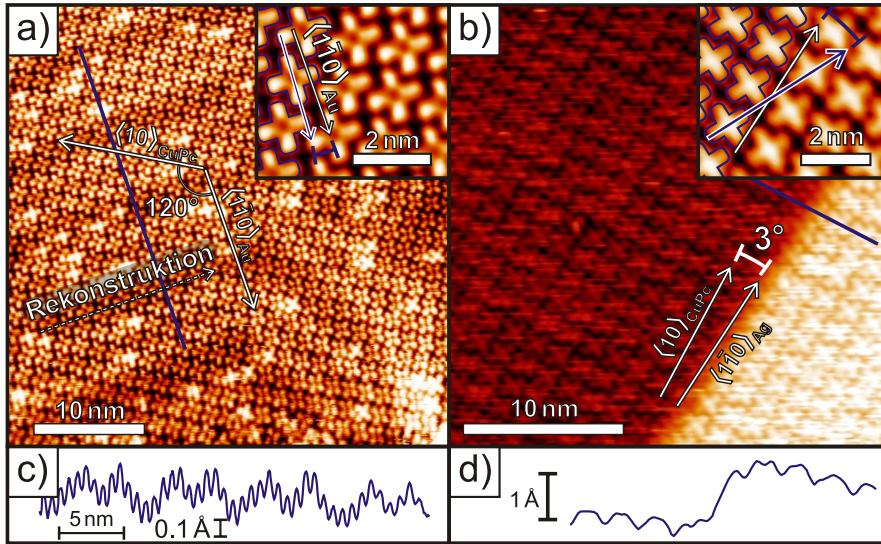


Abbildung 5.1: STM: CuPc-Monolagen auf a) Au(111) und b) Ag(111). Teilbilder zeigen gemittelte Ausschnitte. c,d) Linienprofile zeigen die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion und einatomige Stufen der Ag(111) Oberfläche. Die Tunnelparameter sind im [Abbildungsverzeichnis](#) angegeben.

Voraussetzung ist, dass die Monolagenstruktur unbeeinflusst vom molekularen Fluss während des Aufdampfens ist und bei der Desorption der Multilage ihre Struktur beibehält. Diese Methode vereinfacht die Präparation wohldefinierter Grenzflächen, weswegen im ersten Teil dieses Kapitels die Grenzen dieser Präparationsmethode aufgezeigt werden. Soweit nicht anders angegeben wurden folgende Parameter als Präparationsbedingungen gewählt: Dicke des Multilagenfilms $d = 5$ nm, molekularer Fluss: $1 - 3 \text{ \AA}/\text{min}$, Abheizen des Multilagenfilms bei $T = 530$ K für 10 Minuten.

5.3.1 Monolagen-Charakterisierung

CuPc-Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten

Zunächst wird die Fragestellung erörtert, inwieweit eine erhöhte Adsorptionsenergie des Metallsubstrats die Ausbildung hochgeordneter Monolagen bei erhöhtem molekularem Fluss behindert. Dazu sind im Folgenden STM-Messungen von CuPc-Monolagen, welche per Multilagensdesorption hergestellt wurden, auf

den Münzmetalloberflächen Ag(111), Au(111) und Cu(001) gezeigt. In Abbildung 5.1 ist für Ag(111)- und Au(111)-Substrate die (nahezu) quadratische Einheitszelle der CuPc-Monolage gut zu erkennen. Die Monolagenstruktur entspricht optisch derjenigen, welche in vorangegangenen Arbeiten als maximal dicht gepackt beschrieben wurde [96, 159]. Die Größe der Einheitszellen A bei Raumtemperatur wurde nach einer Kalibrierung an atomar aufgelöstem MoS₂ zu $A_{\text{Au}} = 190 \text{ \AA}^2$ (für Au(111)) und $A_{\text{Ag}} = 194 \text{ \AA}^2$ (für Ag(111)) bestimmt. Wie im Methodenteil in Abschnitt 3.1.1 genauer erläutert ist, können absolute Längenmessungen mit dem STM starke Unsicherheiten aufweisen, weshalb diese Zahlen nicht zu sehr belastet werden sollten. Im Vergleich zu LEED-Messungen der Gruppe um Kumpf, welche eine exaktere Bestimmung erlauben, ergeben sich für direkt adsorbierte Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten Einheitszellengrößen von $A_{\text{Au}} = 194 \text{ \AA}^2$ bzw. $A_{\text{Ag}} = 192 \text{ \AA}^2$ [96, 159]. Die STM-Messungen zeigen damit keine signifikanten Abweichungen zu den literaturbekannten Strukturen von direkt adsorbierten Monolagen.

Im linken Bildbereich von Abb. 5.1 a zeichnet sich die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion deutlich durch die CuPc-Monolage ab. Die Höhenmodulation der CuPc-Monolage beträgt etwa 0.2 \AA und hat eine Periodizität von 72 \AA . Analog zu TiOPc-Monolagen auf Au(111) (s. Kap. 4.4, S. 73), verändert sich auch hier Periodizität der Oberflächenrekonstruktion relativ zu einer unbedeckten Au(111)-Oberfläche, wobei die Vergrößerung um $+9 \text{ \AA}$ weniger als halb so groß ausfällt wie für TiOPc-Monolagen ($+21 \text{ \AA}$). Stadtmüller *et al.* zeigen anhand von LEED-Daten, dass die Vergrößerung der Periodizität bei Adsorption von CuPc (zusätzlich zum Einfluss des nachträglichen Heizschrittes) abhängig von der Bedeckung ist und finden für eine dicht gepackte, direkt adsorbierte Monolage eine Vergrößerung der Rekonstruktionsperiodizität um $+6 \text{ \AA}$ auf 78 \AA [96]. Die Abweichung zu dem oben ermittelten Wert von 72 \AA ist vermutlich darin begründet, dass die im STM untersuchte Probe nicht ausreichend (bis 550 K) erwärmt wurde, und die Au(111)-Oberfläche nicht vollständig relaxiert ist.

Die Sichtbarkeit der Rekonstruktion ermöglicht eine Bestimmung der azimuthalen Orientierung der Einheitszelle relativ zum Substrat. Es zeigt sich, dass ein Vektor der primitiven CuPc-Einheitszelle ($\langle 10 \rangle_{\text{CuPc}}$) im Falle des Au(111) Substrats parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au}}$ -Hochsymmetrierichtung liegt.³¹ Auf Ag(111)-Substraten wird eine solche Zuordnung durch charakteristische einatomige

31 In Abb. 5.1 ist die $\langle 10 \rangle_{\text{CuPc}}$ -Richtung entlang der geometrisch äquivalenten, um 120° gedrehten $[\bar{1}01]_{\text{Au}}$ -Richtung gezeigt.

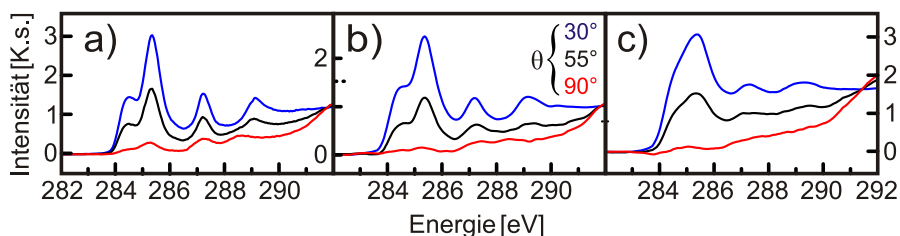


Abbildung 5.2: NEXAFS- C_{1s} -Spektren eines CuPc Dünnsfilms verschiedener Dicke:
 a) Multilage (30 nm) und b,c) Monolage auf Au(111) bzw. Ag(111).

Stufenkanten entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Hochsymmetrierichtungen ermöglicht. Die Abweichung zwischen den $\langle 10 \rangle_{\text{CuPc}}$ -Vektoren und der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Richtung beträgt etwa 3° . Beide Beobachtungen decken sich mit den oben erwähnten Literaturdaten [96, 159].

Eine Information, die nur schwerlich aus LEED-Daten entnommen werden kann, ist die azimutale Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle. Mithilfe der Berechnung von gemittelten STM-Bildern kann der Winkel zwischen den inneren $Cu - N$ -Bindungen ($\hat{=}$ Richtung der „Flügel“) und der $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Au/Ag}}$ -Richtungen bestimmt werden. Hierbei wurde in den vergrößert gezeigten Bereichen von Abb. 5.1 ein Winkel von 3° für Au(111) und von 24.5° ($\hat{=} 24.5^\circ + 90^\circ = 114.5^\circ$, $114.5^\circ - 120^\circ = 5.5^\circ$) für Ag(111) bestimmt. Für Ag(111)-Substrate stimmt dies mit einer auf LEED-Daten basierenden Vermutung (Molekulare Achse entlang der Hochsymmetrierichtung mit leichter Abweichung aufgrund sterischer Abweichungen, [159]) für direkt adsorbierte CuPc-Monolagen überein. Außerdem finden Grand *et al.* ebenfalls mittels STM Abweichungen von $2 - 5^\circ$ relativ zu den $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Ag}}$ -Hochsymmetrierichtungen [102]. Für direkt adsorbierte CuPc-Monolagen auf Au(111) ergibt die quantitative Auswertung von STM-Daten eine exakte Übereinstimmung mit den Hochsymmetrierichtungen und damit gute Übereinstimmung zu den oben gezeigten Daten [192]. Insgesamt ist also gezeigt, dass die laterale Ordnung und Orientierung einer mit hoher Rate aufgedampften und durch Mutlilagensorption präparierten Monolage auf Ag(111) und Au(111) keine Abweichung zu den literaturbekannten, direkt aufgetragenen CuPc-Monolagen zeigt.

NEXAFS Messungen an der C_{1s} Absorptionskante einer CuPc-Multilage (30 nm) auf Ag(111) und Monolagen auf Au(111) und Ag(111) sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Spektren der Multilage sind erwartungsgemäß in guter Übereinstimmung mit denen der Gasphase [152]. Eine Auswertung des

Dichroismus zeigt eine weitestgehend liegende, aber nicht vollständig Substratparallele Orientierung an (geringste Intensität für $\theta = 90^\circ$, $\alpha = 23^\circ$). Die Monolage auf Au(111) zeigt zum einen eine leichte Verbreiterung der führenden π^* -Resonanzen gegenüber der Multilage. Außerdem ist die Intensität für $\theta = 90^\circ$ verringert, was auf eine planare Adsorptionsgeometrie schließen lässt. Die berechnete durchschnittliche Inklination der Molekülebene wurde zu $\alpha = 9^\circ$ bestimmt. Von vergleichbaren Systemen ist bekannt, dass der Inklinationwinkel für planare Adsorption auf Metalloberflächen selten zu weniger als 10° berechnet wird, trotz vollständig planparalleler Geometrie. Der Grund sowohl hierfür als auch für die Verbreiterung der Resonanzen ist die Beeinflussung der Molekülorbitale und damit der Dipolmomente der angeregten elektronischen Übergänge [137].³² Für eine CuPc-Monolage auf Ag(111) (s. Abb. 5.2 c) ist erwartungsgemäß eine deutlich stärkere Verbreiterung der Resonanzen, also eine stärkere Beeinflussung der Übergangsdipolmomente durch das Substrat zu erkennen. Auch hier verschwindet die Intensität für senkrecht einfallende Strahlung ($\alpha = 9^\circ$).

Die starke Chemisorption führt interessanterweise lediglich zu einer Verbreiterung der Resonanzen, nicht aber zu einer energetischen Verschiebung. Stöhr *et al.* zeigen, dass von einer energetischen Verschiebung von σ^* -Resonanzen auf eine Änderung der C-C-Bindungslänge geschlossen werden kann [194]. Demnach ist festzustellen, dass die Geometrie des CuPc auch bei Adsorption auf Ag(111) unverändert bleibt. Dies weicht von Beobachtungen an einer Pentacen-Monolage auf Ag(111) ab [137]. Insgesamt bestätigen die NEXAFS-Messungen die Annahme einer stark gebundenen, planar adsorbierten CuPc-Monolage.

CuPc-Monolagen auf Cu(001)-Substraten

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich auf Cu(001)-Oberflächen nach Desorption der Multilage. Wie in Abb. 5.3 gezeigt, ist keine langreichweitige Ordnung der CuPc-Moleküle zu erkennen. Insbesondere scheinen die Moleküle auf der Oberfläche nicht maximal dicht gepackt zu sein. In diesem Fall sorgt also die sehr viel stärker wechselwirkende Oberfläche für eine deutlich gehemmte Diffusivität, was im Extremfall zu „hit-and-stick“-Wachstum führt [195]. Darauf folgend adsorbierte Moleküle, deren Kohlenstoff-Rückgrat nur teilweise mit dem Substrat in Kontakt tritt, sind schwächer gebunden und desorbieren im

³² Zusätzlich zur Verzerrung der Molekülorbitale durch die starke Substratwechselwirkung ergeben sich für Winkelauswertungen nahe 0° oder 90° größere Fehler als für mittlere Winkel. Genauere Ausführungen finden sich bei Stöhr [193].

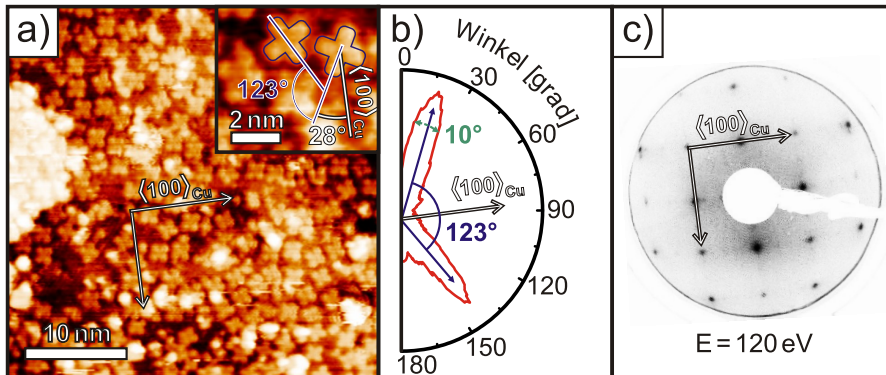


Abbildung 5.3: a) STM: CuPc-Monolagen auf Cu(001).
 b) Häufigkeitsverteilung der zwei gefundenen Orientierungen.
 c) LEED-Aufnahme des sauberen Cu(001)-Substrats.

Zuge der Multilagensorption. Eine Auswertung der azimutalen Orientierung von 84 individuellen Molekülen zeigt, dass in den abgebildeten Bereichen nur zwei Orientierungen vorkommen, welche um 123° gegeneinander gedreht sind (Vgl. Abb. 5.3 b). Dabei zeigen beide Orientierungen eine relativ starke mittlere Abweichung vom ihrem Mittelwert (FWHM $\approx 10^\circ$).

Eine Korrelation mit LEED-Aufnahmen des sauberen Cu(001)-Substrats (Abb. 5.3 c) zeigt, dass eine der beiden Orientierungen einen Winkel von 28° zur $\langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$ -Richtung einschließt. Für die andere Orientierung ergibt sich eine Abweichung von $28^\circ + 123^\circ = 151^\circ \hat{=} 29^\circ$ vom $\langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$ Azimut. Obwohl die Winkelkorrelation mithilfe des Backview-LEED relativ unpräzise ist,³³ ist eine Zuordnung als entsprechende Spiegeldomäne möglich. Damit ist der hier gefundene Wert etwas größer als für direkt adsorbierte CuPc-Moleküle (22.5° , [196]).³⁴ Da auch jener Wert mittels STM und nicht aus statistischen, quantitativen Messungen ermittelt wurde, ist der Winkel-Unterschied nicht signifikant. Für die Adsorption von CuPc, CoPc, FePc und NiPc auf Ag(001) wurde hingegen ebenfalls ein Winkel von $\pm 30^\circ$ zum $[110]_{\text{Ag}}$ Azimut bestimmt [38]. Dabei zeigen STM-Bilder für CuPc und NiPc eine durch die azimutal unsymmetrische Adsorption hervorgerufene chirale Verzerrung der elektronischen Struktur,

33 Die zwei größten Fehlerquellen sind die absolute Winkelbestimmung der LEED-Aufnahmen (mit etwa $\pm 2^\circ$) und eine Verzerrung der STM-Aufnahmen durch Piezo-Creep.

34 In vielen Studien (z.B. [196–198] wird der Winkel zwischen der $\langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$ -Richtung und einem Vektor der CuPc Einheitszelle als „Winkel von CuPc auf Cu(001)“ bezeichnet. Dies wird stellenweise mit dem Winkel zwischen einem CuPc-Molekül ($\hat{=}$ der Richtung, in die ein „Flügel“ vom Zentrum aus zeigt) und der Symmetrierichtung des Substrats vermischt.

welche für CuPc auf Cu(100) nicht beobachtet werden kann. Die Adaption diskreter molekularer Orientierungen lässt darauf schließen, dass es einen stark präferenzierten Adsorptionsplatz gibt. Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass es im Falle von TiOPc auf Ag(111) für das Gesamtsystem sinnvoll ist, eine größere Moleküldichte in der Monolage zu erlauben, obwohl dann alle Moleküle energetisch ungünstigere Adsorptionsplätze einnehmen müssen (s. Kap. 4.3.1, S. 66). Dieser Mechanismus greift nur, wenn der Energiegewinn durch die zusätzlich adsorbierten Moleküle größer ist, als der Energieverlust durch die unvorteilhaften Adsorptionsplätze. Der absolute Energiegewinn pro adsorbiertem Molekül ist auf der Cu(001)-Oberfläche aufgrund der gegenüber Ag(111) ungleich höheren Oberflächenenergie (1.7 J/m^2 ggü. 1.1 J/m^2 , s. Tab. 2.3) sicherlich größer. Folglich muss der Energieunterschied zwischen „guten“ und „schlechten“ Adsorptionsplätzen sehr groß sein, um die Ausbildung einer dichtgepackten CuPc-Monolage auf Cu(001) zu verhindern.

Es sei angemerkt, dass auf Cu(001) direkt adsorbierte CuPc-Monolagen sehr wohl dicht gepackte und hochgeordnete Strukturen ausbilden können. Die Präparation von CuPc-Dünnschichten unterschiedlichster Dicke auf Cu(001) ist beispielsweise in [197–199] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch nicht weiter auf die Präparationsbedingungen eingegangen werden, welche dafür verantwortlich sind, wann die Präparation einer CuPc-Monolage auf Cu(001) gelingt (vermutlich: Aufdampftrate sowie Substrattemperatur während der Deposition). Die in dieser Arbeit präparierte, nicht dichtgepackte Monolage ist stattdessen das gegensätzliche Modellsystem zu den hochgeordneten CuPc-Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten. Es wird erwartet, dass nachfolgend adsorbierte Moleküle nur teilweise in direkte Wechselwirkung mit dem Substrat treten können und eine nicht-planare Adsorptionsgeometrie annehmen. Somit sollte ein Unterschied in der Morphologie nachfolgender Multilagennachfolgender Monolagen primär von der signifikant erhöhten Rauigkeit der Monolagenstruktur, und weniger direkt von der stärkeren Wechselwirkung der Cu(001)-Oberfläche stammen.

5.3.2 Stabilität

Da eine „verlässliche“ Monolagenpräparation auch beinhaltet, dass ihre Grenzen dargelegt sind, wird in den folgenden Abschnitten die Stabilität der Monolagen diskutiert. Dabei beschränken sich die Studien auf CuPc-Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten. Untersucht wurde die Auswirkung von Luftkontakt nach oder während der Monolagenpräparation sowie der Einfluss

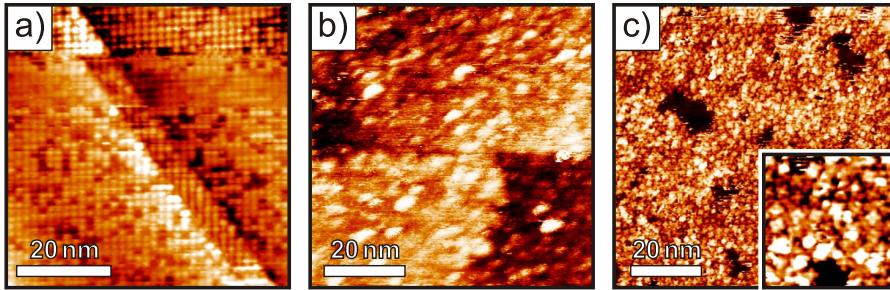


Abbildung 5.4: STM: Stabilität von CuPc-Monolagen auf Ag(111).

- a) vor Luftkontakt,
- b) nach Luftkontakt,
- c) nach Luftkontakt und Tempern auf 530 K.

hoher Temperaturen beim Abheizen der Multilagen und Auswirkungen einer anschließenden Adsorption von Heteromolekülen (Pentacen).

Einfluss von Luftkontakt

Bei Kontakt einer CuPc-Monolage mit Umgebungsluft ist fraglich, ob das nachträgliche Tempern der Probe im Vakuum ausreicht, um spontan adsorbiertes Wasser und sonstige, schwach haftende Verunreinigungen zu desorbieren. Da Ag(111)-Substrate sehr viel stärker zu Oxidation neigen, sind in diesem Fall mehr Komplikationen zu erwarten als für Au(111)-Substrate. Nachdem eine erfolgreiche Präparation der CuPc-Monolage mit STM verifiziert wurde, sind Proben für 15 Minuten in Luftkontakt gebracht worden. Anschließend wurden die Proben im Vakuum für 10 Minuten bei 530 K getempert (analog zum Abheizen der CuPc-Multilage). STM-Aufnahmen dieser drei Schritte sind in Abbildung 5.4 für den Fall von Ag(111) als Substrat gezeigt, vor und nach der Belüftung sowie nach Belüftung mit anschließendem Heizschritt. Wie zu erwarten ist direkt nach dem Belüften keine kristalline Ordnung der Probe erkennbar. Die RMS-Rauigkeit der Oberfläche erhöht sich in Folge der Kontamination von 40 pm auf 130 pm. Nach dem folgenden Heizschritt sinkt die Rauigkeit der Oberfläche wieder auf 51 pm, gleichzeitig ist eine Zerstörung der langreichweitigen Ordnung der CuPc-Monolage erkennbar. Unbedeckte Bereiche sprechen für eine teilweise Desorption der Monolagenmoleküle, was wiederum auf eine verringerte Bindungsenergie aufgrund der Oxidation der Ag(111)-Oberfläche hindeutet. Auf Au(111)-Substraten ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Hier können nach dem Abheizen der Verunreinigung langreichweitig geordnete Strukturen

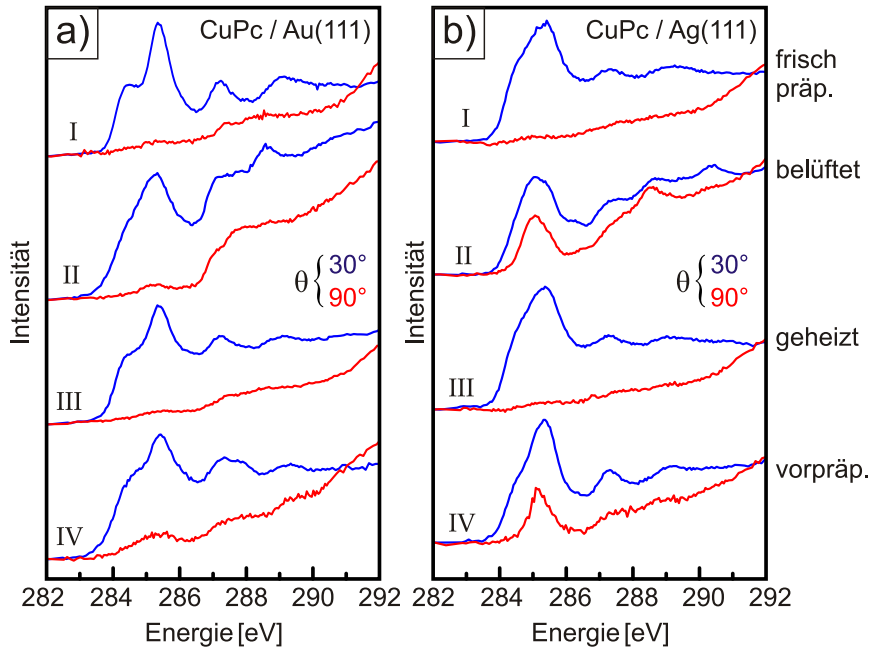


Abbildung 5.5: NEXAFS- C_{1s} -Spektren: Stabilität von CuPc-Monolagen auf a) Au(111)- und b) Ag(111)-Substraten. Dabei ist die Monolage: I) frisch prepariert, II) belüftet für 15 Minuten, III) anschl. im Vakuum geheizt (530 K), IV) Multilage für 5 Tage belüftet und anschl. im Vakuum abgeheizt (530 K). Blau: Strahlgeometrie $\theta = 30^\circ$, rot: $\theta = 90^\circ$.

abgebildet werden, auch wenn die Abbildungsqualität durch Kontaminationen, welche nicht desorbiert sind, eingeschränkt ist. Interessanterweise verbleibt in beiden Fällen die Molekülebene parallel zum Substrat. Dies wird im Folgenden anhand von NEXAFS-Messungen gezeigt.

Abbildung 5.5 zeigt NEXAFS-Spektren der C_{1s} -Rumpfelektronen von CuPc-Monolagen auf Au(111)- und Ag(111)-Substraten nach o.g. Schritten der Studie. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, zeigt die saubere CuPc-Monolage auf beiden Substraten eine planare Adsorptionsgeometrie (I).³⁵ Nach Luftkontakt zeigen beide Spektren (II) eine deutliche Intensitätszunahme der π -artigen Zustände im Bereich > 290 eV. Gleichzeitig nimmt die Intensität der führenden Resonanz für $\theta = 90^\circ$ stark ab, welche jedoch überraschenderweise trotzdem

³⁵ Eine quantitative Auswertung des Adsorptionswinkels der Kohlenstoffatome führt zu Winkeln von $\alpha = 10 - 20^\circ$. Wie in 3.1.4 erläutert, ist eine Winkelauswertung in diesem Fall (starke Bindungssituation, kleine Winkel) nicht sinnvoll und erfolgt daher nur qualitativ.

Ähnlichkeit zur unkontaminierten Signatur aufweist. Auf Ag(111) geht diese Intensitätsabnahme für senkrechten Einfall mit einer Intensitätszunahme der führenden Resonanz für $\theta = 30^\circ$ einher. Dies ist gleichbedeutend mit einer nicht mehr planparallelen Adsorptionsgeometrie der Moleküle. Wie erwartet ist dieser Effekt auf Ag(111)-Substraten deutlich ausgeprägter als auf Au(111). Bei beiden Substraten kann nachträgliches Heizen (Spektren III) *in-situ* den ursprünglichen Zustand, also eine planare Adsorptionsgeometrie wiederherstellen. Obwohl die STM-Bilder für Ag(111) eine stark gestörte laterale Struktur zeigen, ist die NEXAFS-Signatur einer defekten, wiederhergestellten Monolage von einer wohlpreparierten Schicht nicht zu unterscheiden.

Die Spektren (IV) in Abb. 5.5 zeigen Monolagenspektren von vorpreparierten Multilagen. CuPc-Filme von 10 nm Dicke auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten wurden für 5 Tage an Luft gelagert und anschließend im Vakuum durch Multilagensorption zu Monolagen präpariert. In diesem Fall zeigt sich für beide Substrate eine nicht-verschwindende Intensität der führenden π^* -Resonanz in den $\theta = 90^\circ$ -Spektren. Auch hier ist dieser Effekt für Ag(111)-Substrate deutlich ausgeprägter. In beiden Fällen zeigen die Monolagen also keine perfekte, planparallele Orientierung der Monolagenmoleküle. Offensichtlich führt der länger andauernde Luftkontakt zumindest im Falle der Silbersubstrate zu einer umfassenderen Oxidation, welche durch einfaches Heizen nicht rückgängig gemacht werden kann. Eine Oxidation der CuPc Moleküle wird dabei ausgeschlossen [38]. Voraussichtlich ist es notwendig, analog zur Erstpräparation eines Einkristalls, die obersten Atomlagen durch Sputtering abzutragen. Hochgeordnete CuPc-Monolagen setzen folglich eine vollständig *in-situ* stattfindende Präparation voraus.

Temperaturabhängigkeit

Als zweite Studie zur Stabilität der Monolagenpräparation wird im folgenden dargelegt, wie kritisch die Monolagenqualität auf Ag(111)-Substraten von der Temperatur beim Abheizen der Multilage abhängt. Bevor diese Frage beantwortet werden kann, soll zunächst eine detailliertere Sicht auf die thermodynamischen Eigenschaften der CuPc-Multilage ermöglicht werden. Als erstes sind dazu in Abbildung 5.6 a XPS-Spektren gezeigt, welche an einem CuPc-Multilagenfilm (10 nm) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die Messung erfolgte im Zeitabstand von 20 s, die Heizrate betrug 0.5 K/s . Gezeigt ist der Energiebereich um C_{1s} -Kernelektronen für Substrattemperaturen

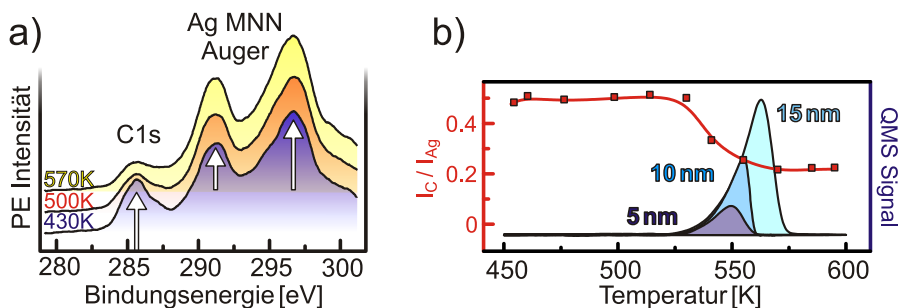


Abbildung 5.6: Thermische Stabilität von CuPc-Multilagen.

- a) XPS Messungen ($E_{\text{ex}} = 650 \text{ eV}$) während des Heizens,
- b) rot: Intensitätsverhältnis von C_{1s} und Ag MNN Auger Peak,
blau: TDS Messung an verschieden dicken Filmen, $m/z = 63^{u/q}$.

von 430, 500 und 570 K. Zur Referenzierung wurde die Anregungsenergie mit $E_{\text{ex}} = 650 \text{ eV}$ so gewählt, dass der Ag MNN Auger-Übergang ($E_{\text{kin}} = 354 \text{ eV}$ [200]) bei $650 \text{ eV} - 354 \text{ eV} = 296 \text{ eV}$ ebenfalls im gezeigten Spektrum liegt. Für Temperaturen bis 520 K zeigt die Intensität des C_{1s} - und des Ag-Signals ein Verhältnis von 0.5, welches für steigende Temperaturen auf 0.2 absinkt und anschließend für höhere Temperaturen konstant bleibt. Diese konstante C_{1s} -Intensität wird somit der thermisch stabileren Monolage zugeordnet. Aus dem Intensitätsabfall des C_{1s} -Signals relativ zum Ag-Signal kann abgeleitet werden, dass die Desorption der CuPc-Multilage im Bereich von 530–550 K stattfindet. Um dies zu bestätigen wurden TDS-Messungen an Multilagenfilmen verschiedener Dicke durchgeführt (s. Abb. 5.6 b). Die während der TDS-Messung observierten u/q -Verhältnisse sind in Tabelle 5.1 angegeben. Alle beobachteten Massen zeigen eine äquivalente Desorptions-Charakteristik, was auf eine Fragmentierung erst während des Ionisationsprozesses schließen lässt. Dies wiederum bedeutet, dass bis mindestens $T_{\text{Sub}} = 600 \text{ K}$ keine Dissoziation der Moleküle auf der Oberfläche stattfindet. In Abb. 5.6 b ist die Desorption für $m/z = 63^{u/q}$ (Cu-Atom) gegen die Temperatur für Multilagenfilme verschiedener Dicke aufgetragen. Wie erwartet zeigt CuPc eine Desorptionscharakteristik 0. Ordnung. Die linke Flanke ist identisch für verschiedene Filmdicken und die asymmetrische rechte Flanke zeigt eine dickenabhängige Abbruchkante.

Ein interessanter Punkt der bisherigen Analyse ist die relativ frühe Abnahme der relativen C_{1s} -Intensität im XPS-Spektrum. Diese wird auf Entnetzungsprozesse zurückgeführt, welche bei Temperaturen nahe der Desorptionstemperatur zur Inselbildung führen. Elektronen mit einer kinetischen Energie von 350 eV haben in organischen Dünnschichten eine mittlere freie Weglänge in der Größen-

$m/z = 63 \text{ u/q}$	$\hat{=}$	Cu-Atom
$m/z = 128 \text{ u/q}$	$\hat{=}$	$\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4 = 1/4 \text{ Pc}$
$m/z = 192 \text{ u/q}$	$\hat{=}$	$\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4\text{Cu} = 1/4 \text{ CuPc}$
$m/z = 288 \text{ u/q}$	$\hat{=}$	CuPc^{2-}

Tabelle 5.1: Observierte Massen während der TDS-Messung der Multilagendesorption.

ordnung von 1 nm [201]. Also ist die XPS-Intensität konstant für Filmdicken oberhalb von 1 nm. Weisen jedoch Teile der Oberfläche eine deutlich dünnere Filmdicke auf (zum Beispiel die liegende Monolage mit ca. 0.3 \AA), tragen diese Bereiche weniger zur Gesamtintensität bei. Inselbildung führt somit zu einer Abschwächung der Intensität bevor der eigentliche Desorptionsprozess beginnt. Der vermutete Entzungeffekt ist außerdem mit bloßem Auge sichtbar. Während des Heizprozesses verfärbt sich die Probe von einem gut reflektierenden Blau zu einem matten Violett. Erreicht die Kantenlänge von entnetzten Inseln die Größenordnung der Wellenlänge sichtbaren Lichts, tragen diese Kristalle zur diffusen Streuung bei, was den Farbeindruck und die Reflektivität stark beeinflusst. Die Beobachtung dieser Farbveränderung, welche bereits bei Dünnschichten ab einer Dicke von 5 nm gut sichtbar ist, ist eine Instrumenten-unabhängige Kontrolle der Heiztemperatur und erlaubt somit prinzipiell ein kontrolliertes Abheizen der Multilage ohne direkte Temperaturmessung der Probenoberfläche. Ein ähnlicher Effekt ist auch für PFP-Filme auf Metallen dokumentiert [17].

Die untere thermische Grenze des Temperaturfensters für die Monolagenpräparation ist nicht klar definiert, da die Desorption der Multilage (exponentieller Verlauf) keinen definierten Startpunkt hat. Wesentliche Desorption findet ab 520 K statt, was an dieser Stelle als untere Grenze des Fensters definiert wird. Die obere Grenze liegt bei der Temperatur, bis zu welcher die molekulare Ordnung der Monolage erhalten bleibt. Die **vertikale** Ordnung, also die planparallele Orientierung der Molekülebene, ist dabei (ähnlich wie im Falle des Luftkontakts) äußerst stabil für erhöhte Substrattemperaturen. Temperaturabhängige NEXAFS-Messungen (Abb. 5.7 a) zeigen keine Veränderung der C_{1s} -Signatur bis $T_{\text{Sub}} = 720 \text{ K}$. Insbesondere die bei $\theta = 90^\circ$ aufgenommenen Spektren zeigen bei $E = 285 \text{ eV}$ (grüne Linie) unabhängig von der Temperatur praktisch keine Intensität, was eine planare Adsorptionsgeometrie anzeigt. Für eine Temperatur von 850 K desorbiert bzw. dissoziiert die CuPc-Monolage und eine starke Schädigung des Substrats ist mit bloßem Auge sichtbar. Die obere Grenze der **lateralen** Ordnung wurde per STM untersucht (\rightarrow Abb. 5.7 b). Dabei ist bereits nach Heizschritten auf 600 K eine starke Störung der lateralen

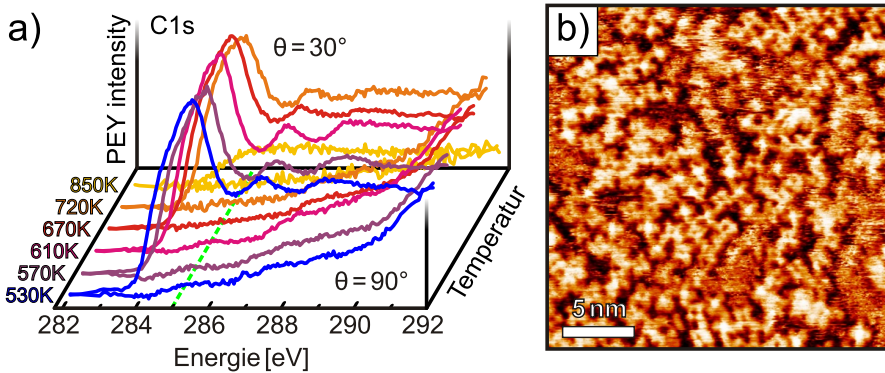


Abbildung 5.7: Thermische Stabilität von CuPc-Multilagen: a) NEXAFS-Messungen während des Heizens, b) STM-Bild nach Heizen einer Monolage auf 600 K.

Ordnung zu erkennen, wodurch die obere Grenze des Temperaturfensters der CuPc-Monolagenpräparation definiert ist. Diese Daten decken sich mit STM-Messungen von Baran *et al.*, in denen CoPc und PbPc bei 570 K aufgebracht wurden und ebenfalls eine nicht-dichtgepackte Monolage ohne langreichweitige Ordnung finden [47], obwohl für beide Moleküle die Ausbildung einer dichtgepackten Monolage bei tieferen Substrattemperaturen bekannt ist [202, 203].

Insgesamt kann also eine intakte, hochgeordnete CuPc-Monolage auf Ag(111) durch Abheizen der Multilage im Temperaturbereich von $520 < T_{\text{Sub}} < 570$ K präpariert werden. Dieses Ergebnis stützt die von Kröger *et al.* angegebene optimale Präparationstemperatur von 530 K [97], welche nach ca. 10 Minuten zur vollständigen Desorption der Multilage führt. Die Nähe zur unteren Grenze ist sinnvoll, um im Zweifelsfall eher zu wenig Moleküle zu desorbieren (kann durch längeres Heizen kompensiert werden), als die Monolage zu zerstören (muss abgetragen und neu präpariert werden).

Adsorption von Heteromolekülen

Stadtmüller *et al.* zeigen in [204], dass einzelne Moleküle der CuPc-Monolage auf Ag(111) bei der nachträglichen Adsorption von PTCDA ausgetauscht werden. Demnach ist in jenem Heterosystem eine gemischte CuPc/PTCDA-Monolage die energetisch günstigste Konfiguration, welche im Falle von CuPc auf PTCDA erst bei Zuführung von thermischer Energie (≈ 570 K), im umgekehrten Falle

bereits bei Raumtemperatur gebildet wird. Ein solcher Effekt des molekularen Austauschs zur Optimierung der Bindungsenergie ist ebenfalls für Pentacen auf *p*-6P auf Cu(110) bekannt [205]. Dabei wird keine Heterostruktur in der Monolage gebildet, sondern Pentacen diffundiert durch mehrere Lagen *p*-6P hindurch und bildet eine neue Grenzfläche zum Substrat.

Da sowohl CuPc als auch Pentacen auf Ag(111) stark gebundene Monolagen ausbilden, ist das Auftreten von (partiellen) Austauschreaktionen nicht ausgeschlossen. Um dies zu prüfen, wurden Pentacen Dünnschichten verschiedener Dicke auf CuPc-Monolagen abgeschieden und anschließend bei $T_{\text{Sub}} = 530 \text{ K}$ desorbiert. STM-Aufnahmen der drei Zustände (CuPc, mit Pen, ohne Pen) zeigen erstens, dass für eine (liegende) Pen-Submonolagenbedeckung auf der CuPc-Monolage keine CuPc Moleküle in der Bilage zu erkennen sind (vgl. Abb. 5.10 d in Kap. 5.4, S. 112). Dies wird unterstützt von NEXAFS-Messungen der C_{1s} -Kante (vgl. Abb. 5.10 a, ebd.). Da die Pentacen- C_{1s} -Signatur einer chemisorbierten Monolage deutlich von der Signatur von Bulk-Pentacen abweicht (analog zu CuPc, jedoch im Unterschied viel stärker), ist klar erkennbar, dass im Falle von Pentacen-Submonolagenbedeckungen auf CuPc keine Pentacen-Substrat-Wechselwirkung auftritt. Ein weiteres Indiz ist, dass die N_{1s} -Signatur der Heterostruktur, welche ausschließlich vom CuPc stammen kann, eine planare Adsorptionsgeometrie des CuPc zeigt. Zweitens zeigt die CuPc-Monolage nach Abheizen der Pentacen Submonolage keine Unterschiede zu einer frischen Präparation. Beim Erhitzen der Probe auf 530 K würden CuPc Moleküle, welche von Pentacen in die Bilage verdrängt würden, desorbieren und entweder eine relaxierte, nicht deckende CuPc-Monolage oder eine stabilisierte Pen/CuPc-Monolagen-Heterostruktur zurücklassen.³⁶ Ein Austausch kann folglich ausgeschlossen und die Grenzfläche zwischen CuPc-Monolage und Pentacen-Multilagen als abrupt angesehen werden.

5.3.3 Kontraständerung einzelner Monolagen-Moleküle

Auf manchen der bisher gezeigten STM-Bilder von CuPc-Monolagen (bspw. Abb. 5.1 a und 5.4 a) zeigen einige Moleküle einen veränderten Kontrast. Die

³⁶ Die Desorptionstemperatur einer reinen Pentacen-Monolage auf Au(111) liegt wie auch die der CuPc-Multilagen bei 530 K [177]. Die einer stabilisierten Heterostruktur liegt somit oberhalb der der CuPc-Multilagen. Daher ist ausgeschlossen, dass Lücken der Monolage nach Desorption von Pentacen-Monolagenmolekülen durch CuPc Bilagenmoleküle besetzt werden. Auf Ag(111) ist dieser Effekt noch deutlicher zu erwarten als auf Au(111).

ses Phänomen tritt sowohl auf Ag(111)- als auch auf Au(111)-Substraten auf. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 für die *c-Phase* von TiOPc auf Ag(111) diskutiert, können marginale Unterschiede des Adsorptionsplatzes zu deutlich veränderter Ausprägung der d_{z^2} -Orbitale und damit zu sehr unterschiedlichen Erscheinungen in STM Abbildungen führen. Bei dieser Ursache ändert sich die Alternierung des Tunnelkontrastes zwingendermaßen periodisch entsprechend der Kommensurabilität der Überstruktur, was im hier betrachteten Falle (trotz Kommensurabilität der CuPc-Monolage) nicht beobachtet wird. In der Literatur wurde dieser Effekt bereits mehrfach für nicht-planare Phthalocyanine beschrieben und stets mit einer Änderung der *up-down*-Geometrie assoziiert [165, 171, 206]. Eine Verformung des planaren Molekülgerüsts bei Adsorption auf einem metallischen Substrat ist hinsichtlich des in Abb. 5.2 auf S. 98 gezeigten und diskutierten Dichroismus der CuPc-Monolage denkbar und für die Adsorption von bspw. NTCDA [207] und PTCDA [208] auf Ag(111) Oberflächen bekannt. Für CuPc-Monolagen zeigen jedoch NIXSW-Messungen für Ag(111) [159] und Au(111) [209] eine weitestgehend planare Adsorptionsgeometrie an,³⁷ was kompatibel zu IRAS-Daten ist [48]. Zusätzlich ist die Intensität des Tunnelkontrast-Unterschieds stark von den Tunnelparametern abhängig und damit eher einer elektronischen Modifikation der Moleküle zuzuschreiben. Vergleichbare Tunnelkontraständerungen wurden außerdem von Bai *et al.* für das metallfreie H₂Pc dokumentiert [168], welches ebenfalls planar auf Metalloberflächen adsorbiert. Der unterschiedliche Tunnelkontrast wurde unabhängig von einer Metallierung des H₂Pc beobachtet, sodass der bei CuPc beobachtete Effekt keiner (obgleich potentiell möglichen) Demetallierung zugeschrieben werden kann. Gegen eine solche sprechen außerdem die in Abbildung 5.6 diskutierten TDS Daten.

In Abb. 5.8 a ist der Kontrast für CuPc Moleküle auf Au(111) hervorgehoben. Es ist zu erkennen, dass lediglich der Kontrast des Zentrums invertiert ist. Die Höhendifferenz zwischen unterschiedlich kontrastierten Molekülen hängt wie beschrieben von den Tunnelbedingungen ab und beträgt etwa 0.6 Å, was in der Größenordnung des Kontrastunterschieds für TiOPc Moleküle der *c*₂-Phase liegt und eine halbe bis ganze Größenordnung größer ist als die aus den oben erwähnten NIXSW-Daten hervorgehende nicht-Planarität des Moleküls. Im gezeigten Ausschnitt 5.8 a zeigen 60 % der Moleküle einen hellen Kontrast, wohingegen in Abb. 5.1 a lediglich 10 % der CuPc Moleküle einen hellen Kontrast

³⁷ Innerhalb der Unsicherheit wird eine Annäherung des Cu-Atoms (und noch schwächer auch der N-Atome) an die Ag(111)-Oberfläche beschrieben. Für Au(111) ist der Adsorptionshöhenunterschied < 0.1 Å.

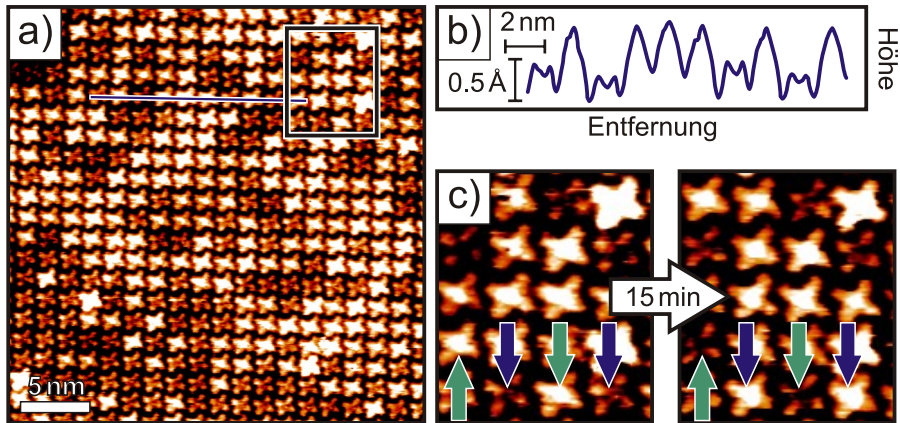


Abbildung 5.8: STM-Abbildung der Kontraständerung von CuPc-Monolagenmolekülen.

aufwiesen. Für eine beispielhaft beobachtete CuPc-Monolage auf Ag(111) ergibt eine Statistik über 1100 Moleküle ein Hell-Dunkel-Verhältnis von etwa 1 zu 4. Weitere Stichproben deuten darauf hin, dass die Quotienten von hell und dunkel erscheinenden Molekülen probenspezifisch sind, also für jede Probe unterschiedlich, pro Probe jedoch homogen auf der gesamten Fläche. Der Hell-Dunkel-Quotient ist gleichzeitig unbeeinflusst von nachträglichem Erhitzen der Probe und konstant über die Zeit.

Bemerkenswerterweise ist der lokale Hell-Dunkel-Kontrast eines einzelnen Moleküls nicht konstant über die Zeit. In Abbildung 5.8 c ist ein vergrößerter Ausschnitt aus Teilbild 5.8 a gezeigt, welcher nach 15 Minuten nochmals gemessen wurde. Durch grüne Pfeile sind zwei Moleküle markiert, welche innerhalb dieser Zeit von einem hellen zum dunklen Kontrast wechseln. Blaue Pfeile zeigen gegenteilige Fälle. Für den gesamten Scanbereich ergibt sich, dass 11 % der Moleküle eine Kontraständerung innerhalb von 15 Minuten erfahren. Dabei ist dies eine untere Abschätzung, da Moleküle, welche den Kontrast innerhalb der 15 Minuten hin und wieder zurück wechseln, nicht erfasst werden können. $\frac{3}{4}$ der kontrastwechselnden Moleküle haben dabei einen benachbarten Partner, welcher den Kontrast umgekehrt wechselt. Dies wird unterstützt von zeitlich sehr viel besser aufgelösten STM-Messungen (3 s pro Bild), welche auch auf dieser Zeitskala Fluktuationen zeigen. Messungen bei $T_{\text{Sub}} = 110 \text{ K}$ zeigen einen identischen Anteil von kontrastveränderten Molekülen, deren Erscheinung sich allerdings nicht mehr über die Zeit ändert.

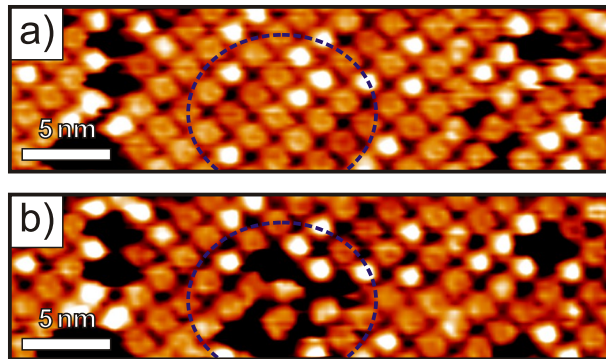


Abbildung 5.9: STM: CuPc-Monolage auf Ag(111) bei $T_{\text{Sub}} = 110 \text{ K}$. Der Kontrast umliegender Moleküle ist auch nach einem z-Puls mit hartem Probenkontakt unverändert.

Falls die Ursache des unterschiedlichen Kontrastes auf eine spezifische Eigenschaft des Moleküls selber (Geometrie, Adsorptionshöhe, Metallierung) zurückzuführen ist, sollte der gemessene Kontrast elektronisch oder mechanisch beeinflussbar sein. Im Falle von „schaltbaren“ Molekülen, wie ClAlPc [210] oder SubPc [165] kann durch Anlegen einer definierten Bias-Spannung oder kurzen Spannungspulsen die Molekülgeometrie und damit der Tunnelkontrast reversibel geändert werden. Abbildung 5.9 dokumentiert entsprechende Versuche, den Kontrast von CuPc Molekülen durch Interaktion mit der Spitze zu beeinflussen. Zunächst wurde an der STM Spitze ein Spannungspuls („V-Puls“, $-4 - 4 \text{ V}$ für 10 ms) appliziert, während sie sich oberhalb eines hellen oder dunklen Moleküls befand. Alternativ wurde die Spitze sukzessiv näher an die Probe gebracht, bis ein mechanischer Kontakt von Spitze und Probe stattfand („z-Puls“). Zusätzlich wurden beide Pulse gleichzeitig durchgeführt. Durch keine dieser Methoden konnte im Rahmen dieses Projektes eine Änderung des molekularen Kontrastes induziert werden.³⁸ Insgesamt zeichnet sich also ein Bild, welches den unterschiedlichen Kontrast nicht auf eine spezifische Veränderung einzelner Moleküle zurückführen lässt, sondern eher analog zur TiOPc *c-phase* auf unterschiedliche Koordinierung bzgl. des Substrats hindeutet. Auslöser ist in diesem Fall jedoch nicht die koinzidenzbedingte Begünstigung einiger Moleküle sondern eine spontane Änderung der lokalen Korrugation des Substrats, beispielsweise durch einzelne Adatome, welche sich diffusionsgetrieben zwischen der hochgeordneten Ag(111)-Oberfläche und der CuPc-Monolage bewegen. Dies erklärt sowohl

³⁸ Damit unterscheidet sich das Verhalten von dem nicht-planarer Pcs auf schwach wechselwirkenden Substraten, welche durch Spannungspulse zu einer Kontraständerung gebracht werden können [167].

die Nachbarschaft von kontrastwechselnden Molekülen als auch die Temperaturabhängigkeit und die Unmöglichkeit der Beeinflussung durch die Spitze. Sollte sich diese These bestätigen, böte die Beobachtung des Kontrastwechsels hochgeordneter CuPc-Monolagen einen relativ unkomplizierten Zugang zur Beobachtung von Oberflächendefekten auf Metalloberflächen.

5.4 Pentacen auf CuPc-Monolagen

In diesem Kapitel wird die Struktur von Pentacenfilmen auf einer Monolage CuPc auf verschiedenen Metallsubstraten untersucht. Das Ziel der Untersuchung ist eine Korrelation der Veränderung der Morphologie des Pentacenfilms mit der substratabhängigen Charakteristik der CuPc Zwischenschicht. Dazu wurden CuPc-Monolagen wie im vorherigen Kapitel beschrieben per Multilagendesorption hergestellt. Pentacenfilme unterschiedlicher nomineller Dicke wurden anschließend aufgebracht und mit NEXAFS, STM, AFM und XRD untersucht.

5.4.1 Strukturbeobachtungen auf Ag(111)

Bei der Deposition eines Pentacenfilms mit Bedeckungen von einer Submonolage bis zur Multilage auf eine CuPc-Monolage auf Ag(111) zeigt sich eine unerwartet komplexe Entwicklung. Abbildung 5.10 a-c zeigt NEXAFS- C_{1s} -Spektren für (nominelle) Filmdicken von 0,2, 4 und 30 nm unter Winkeln von $\theta = 30^\circ$, 55° und 90° . Zunächst fällt auf, dass die erhaltenen Spektren eine Superposition der Signaturen der CuPc-Monolage und der Pentacen Bulk Signatur darstellen. In Teilbild 5.10 b wurde beispielhaft der Anteil der CuPc-Monolage vom Gesamtsignal abgezogen, was zu einem isolierten Spektrum des Pentacen-Signals führt. Dass dieses signifikant von dem des chemisorbierten Pentacen abweicht [137], ist ein indirekter Beweis für eine intakte, geschlossene CuPc-Monolage unterhalb des Pentacenfilms. Des weiteren führt die simple Superposition der Signale dazu, dass für $\theta = 90^\circ$, bei dem die Signatur der CuPc-Monolage aufgrund der liegenden Adsorptionsgeometrie verschwindet, ein quasi isoliertes Pentacen-Spektrum zu beobachten ist. Dieses zeigt eine deutlich ausgeprägte Signatur, sodass eine ebenfalls liegende Adsorptionsgeometrie des Pentacen ausgeschlossen werden kann.

Die Isolation aller Spektren dieser Bedeckung erlaubt prinzipiell eine Auswertung des Winkels α , den die Molekülebene mit der Substratebene einschließt.

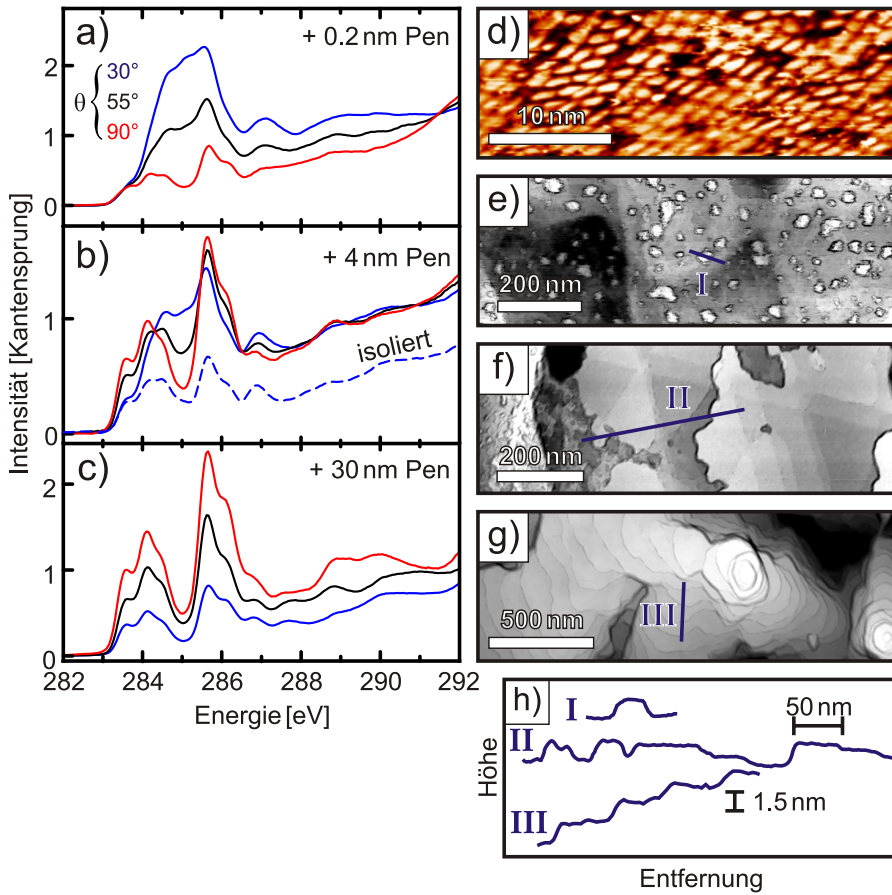


Abbildung 5.10: a-c) NEXAFS- C_{1s} -Spektren für Pentacenefilme angegebener Dicke auf CuPc-Monolagen auf Ag(111), d) STM Abbildung einer liegenden Pentacene-Submonolage auf CuPc, e-g) AFM-Abbildungen (Norm + Topographie) von Pentacenefilmen mit den in a-c angegebenen Dicken. h) Linienprofile der AFM Aufnahmen.

Der erhaltene Winkel $\alpha = 41^\circ$ ist wie in den Grundlagen vermerkt der Mittelwert aller vorhandenen Pentacen-Orientierungen. Da es obendrein für das stark formanisotrope Pentacen einen wichtigen Unterschied macht, um welche Achse eine Verkipfung stattfindet, lässt diese Auswertung viel Interpretationsspielraum. Zieht man SPM-Methoden zur Klärung des Sachverhaltes heran, ergibt sich erneut ein ambivalentes Bild. In Abb. 5.10 d und e sind eine STM und AFM Aufnahme eines nominell 0.2 nm dicken Pentacenfilms auf einer CuPc-Monolage abgebildet. Während die STM Aufnahme eine zwar lateral ungeordnete, aber scheinbar homogen liegende Orientierung des Pentacen zeigt, sind im AFM-Bild kleine Inseln mit Kanten in Höhe von aufrecht stehendem Pentacen ($\hat{=}$ 1.5 nm) zu finden. Sowohl das AFM als auch das STM-Bild zeigen begrenztes Auflösungsvermögen aufgrund starker molekularer Diffusion. Beobachtet wird also ein metastabiler Zustand, in dem sowohl eine aufrechte als auch eine liegende Konfiguration des Pentacen auftritt.

Bei zusätzlicher Pentacen-Deposition steigt der mittels NEXAFS ermittelte durchschnittliche Molekülwinkel des Pentacen auf ca. 60° an. In AFM-Bildern 5.10 f sind nun deutliche Inseln aufrecht stehenden Pentacens zu erkennen. Innerhalb dieser Inseln erkennt man Stufenkanten des Ag(111)-Substrats, welche sich durch die CuPc-Monolage und den darauf befindlichen Pentacenfilm abzeichnen. Neben den eindeutig begrenzten Inseln befinden sich zum einen Bereiche mit diffuseren Kanten (linkes Bildviertel). Zum anderen sind entnetzte, nadelförmige Kristallite zu finden. Das Bild von mehr und mehr aufrecht orientierten Pentacen-Molekülen passt zum anwachsenden Molekülwinkel α . Man stellt fest, dass selbst eine nominelle Schichtdicke 4 nm ($\hat{\approx}$ 2.5 aufrecht stehende Monolagen) nicht ausreicht, um die Oberfläche mit Inseln aufrecht stehenden Pentacens vollständig zu bedecken. Eine relativ starke Entnetzung (und damit einhergehend die lokal stark unterschiedliche Bedeckung der Probe) stimmt mit der Vorhersage überein, dass die starke Wechselwirkung des Metallsubstrats durch die CuPc-Monolage abgeschirmt wird. Außerdem scheint im Falle der Pen/CuPc-Grenzfläche durch die Abwesenheit definierter, bevorzugter Kontaktflächen keine eindeutig präferierte Molekülgeometrie vorzuliegen. Erst für höhere Bedeckungen und Schichtdicken führt eine Selbstorganisation der Pentacen Moleküle zur Ausbildung einer kristallinen Form. Diese ist konsequenterweise diejenige, welche Pentacen auf schwach wechselwirkenden Substraten wie beispielsweise SiO_2 annimmt (Dünnschichtphase, vgl. Abb. 5.14). Für Pentacenbedeckungen von 30 nm (Abb. 5.10 g) zeigt sich in NEXAFS- und AFM-Messungen ein Pentacenfilm, dessen Morphologie starke Ähnlichkeit zu der auf SiO_2 hat. Die Winkelauswertung des NEXAFS-Dichroismus

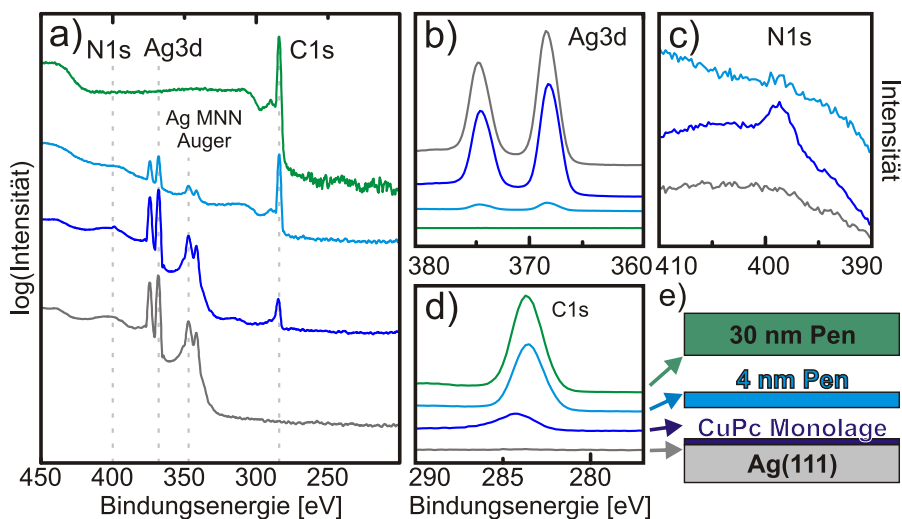


Abbildung 5.11: XP-Spektren ($E_{\text{ex}}=700\text{ eV}$) des Ag(111)-Substrats (grau), einer CuPc-Monolage (blau) und zusätzlichen Pentacenfilmen mit 4 nm (türkis) und 30 nm (grün) Dicke.
 a) Übersichtsspektren. b,c,d) Detailspektren des N_{1s}, Ag_{3d} und C_{1s}-Signals

ergibt $\alpha = 83^\circ$, was ebenfalls der „aufrechten“ Orientierung von Pentacenen entspricht.

Abbildung 5.11 zeigt XPS-Daten eines sauberen³⁹ Ag(111)-Substrats ohne und mit einer CuPc-Monolage sowie mit einer Pentacenenbedeckung von 4 nm und 30 nm, was den Präparationsbedingungen der in Abb. 5.10 f,g abgebildeten Proben entspricht. Die (linear skalierten) Detailspektren zeigen, dass das Ag_{3d} Signal bei steigender Bedeckung sukzessive kleiner wird und das C_{1s}-Signal im Gegenzug größer. Bei Adsorption einer CuPc-Monolage weist das C_{1s}-Signal eine Schulter bei leicht erhöhten Bindungsenergien im Vergleich zum C_{1s}-Signal der Pentacenen-Multilage auf. Dass diese Verschiebung eine Folge der starken Anbindung des CuPc an das Substrat ist, ist unwahrscheinlich, da für das vergleichbar stark gebundene PFP auf Münzmetallen keine energetische Verschiebung der C_{1s}-Resonanz als Folge der Substratanbindung gefunden wird [17]. Entscheidend dürfte vielmehr die Tatsache sein, dass 1/4 der C-Atome in CuPc eine Bindung mit N eingehen und dies zur Asymmetrie der Resonanz in Richtung höherer Bindungsenergie führt [211]. Die CuPc-Monolage

³⁹ Proben, an welchen NEXAFS- und XPS-Messungen durchgeführt wurden, welche also am BESSY in Berlin präpariert wurden, wurden über die Abwesenheit eines C_{1s}- und O_{1s}-Signals als „sauber“ definiert.

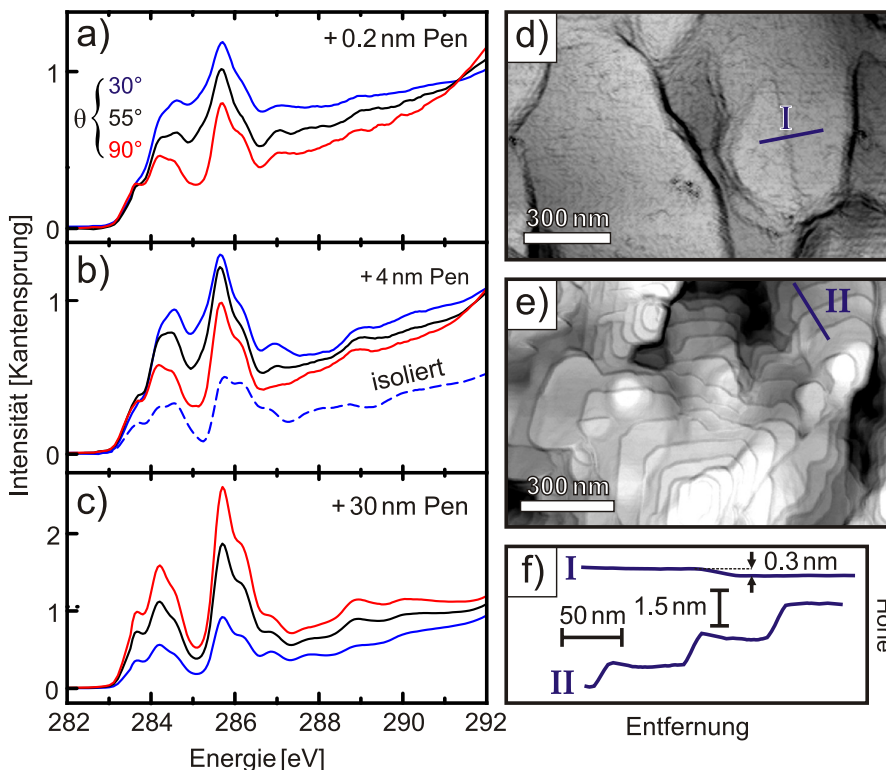


Abbildung 5.12: a-c) NEXAFS- C_{1s} -Spektren für Pentacenfilme angegebener Dicke auf CuPc-Monolagen auf Au(111), d-e) AFM-Abbildungen (Norm + Topographie) von äquivalenten Pentacenfilmen ($d_{\text{nom}} = 4 \text{ nm}$ und 30 nm), f) Linienprofile.

weist außerdem ein leichtes N_{1s} -Signal bei $E_b = 400 \text{ eV}$ auf, welches für eine Pentacenbedeckung von 4 nm extrem abgeschwächt ist. Obwohl XPS in diesem Energiebereich nicht ausschließlich oberflächensensitiv ist, wird in den großflächigen Bereichen mit mehreren Lagen aufrecht stehenden Pentacens vermutlich kein Signal der CuPc-Monolage detektiert. Die detektierte N_{1s} -Intensität stammt demzufolge von den weniger stark bedeckten Bereichen, wie sie in Abb. 5.10 f zu sehen sind.

5.4.2 Strukturbetrachtungen auf Au(111)

Für Pentacen Dünnschichten auf CuPc auf Au(111)-Substraten zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie auf Ag(111)-Substraten. Die NEXAFS- C_{1s} -Spektren von 0.2 , 4 und 30 nm dicken Pentacenfilmen sind in Abb. 5.12 a-c gezeigt. Auch in

diesem Fall wird für eine Bedeckung von 0.2 nm eine nicht verschwindende Intensität der Pentacen Signatur im $\theta = 90^\circ$ -Spektrum beobachtet. Eine exklusive koplanare Adsorptionsgeometrie kann also auch in diesem Fall ausgeschlossen werden. Der nach Isolation der Spektren erhaltene durchschnittliche Winkel der Molekülachse zum Substrat beträgt wie auch bei Ag(111)-Substraten 40° . Im Falle des schwächer wechselwirkenden Au(111)-Substrats liegt also ebenfalls eine nicht klar definierte Adsorptionsgeometrie im Submonolagenbereich vor. Bei weiterer Pentacendeposition (4 nm gesamt) nimmt der molekulare Verkippungswinkel α zu, jedoch nur etwa halb so viel wie bei Ag(111) (auf 50° statt 60°). Wie oben erwähnt, treten bei der Bestimmung dieses Winkels relativ große Ungenauigkeiten auf.⁴⁰ Der Unterschied in α zwischen Ag(111) und Au(111)-Substraten ist damit nicht signifikant. Bemerkenswert und signifikant ist hingegen der mit AFM gefundene Unterschied in der Morphologie. Während auf Ag(111) bei einer nominellen Bedeckung von 4 nm nahezu alle Bereiche der Probe mit wenigstens einer Lage aufrechten Pentacens bedeckt sind, so können trotz gleicher nomineller Bedeckung⁴¹ auf Au(111) keine Bereiche von aufrecht orientierten Pentacen-Inseln gefunden werden. Neben den relativ rauen Bereichen, wie in 5.12 d gezeigt, finden sich wiederum nadelförmige Kristallite.

Die offensichtlich auch für größere Dickenbereiche existierende metastabile Phase während des Pentacen-Wachstums auf Au(111)-Substraten verwundert, da die CuPc-Monolage aufgrund der Oberflächenrekonstruktion weniger Fluktuationen zeigt und somit als „starrer“ angesehen wird. Vorstellbar ist, dass gerade diese Unflexibilität der Monolage eine kommensurate und wohlgeordnete Pentacen-Struktur unterbindet. Gleiches gilt für die Rolle der $(22 \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion. In jedem Fall kann das exzessivere Auftreten der metastabilen Phase für die kleinere Zunahme von α in den NEXAFS-Spektren verantwortlich sein. Für den Fall von nominell 30 nm dicken Pentacenfilmen auf Au(111) (vgl. Abb. 5.12 c,e) sind die NEXAFS- C_{1s} -Spektren wiederum nahezu identisch zu denen auf Ag(111). Der molekulare Verkippungswinkel

40 Größte Fehlerquellen sind zum einen die Division durch die Transmission des Substrats, zum anderen die Subtraktion des Monolagenspektrums von CuPc, welches durch die Pentacenedeckung um einen unbekanntem Faktor abgeschwächt ist.

41 Die in Abb. 5.10 f und 5.12 d gezeigten Proben wurden als Zwillingsprobe nebeneinander auf dem Probenhalter montiert und gleichzeitig präpariert. Bis auf die Inhomogenität aufgrund des räumlichen Abstands der Proben (ca. 5 mm) ist die aufgebrachte Menge an Pentacen ($\hat{=}$ „nominelle Dicke“) tatsächlich gleich. Gleichzeitig bestätigt die Abwesenheit der charakteristischen Stufenkanten entlang der $(1\bar{1}0)_{\text{Au}}$ -Symmetrierichtungen, dass Au(111)-Substrate höhere Präparationstemperaturen benötigen, welche bei dieser Probe jedoch nicht eingestellt werden konnten, um die gleichzeitig präparierte Ag(111)-Oberfläche nicht zu schädigen.

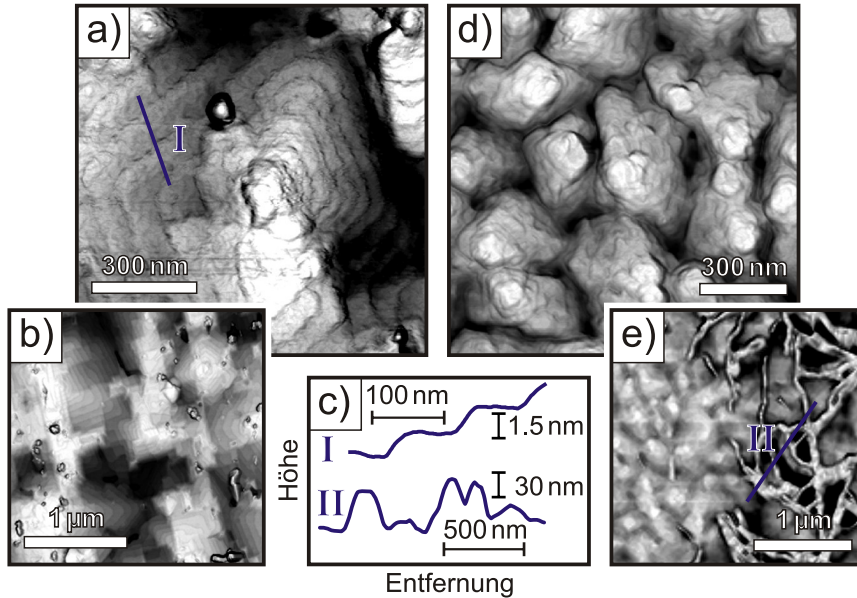


Abbildung 5.13: AFM (Norm + Topographie): Pentacen-Dünfilme (30 nm) auf CuPc-Monolage auf Cu(001) und polykristallinem Gold.

berechnet sich zu $\alpha = 80^\circ$. AFM Aufnahmen zeigen pyramidale Domänen mit einer Terrassenhöhe von 1.5 nm, was eine aufrecht stehende Molekülorientierung bestätigt.

5.4.3 Strukturbetrachtungen auf Cu(001) und polykristallinem Gold

Ein 30 nm dicker Pentacenefilm auf einer CuPc-Monolage auf Cu(001) zeigt ebenfalls eine pyramidale Struktur, jedoch sind die Oberflächen der Terrassen sehr viel rauer als auf Ag- oder Au-Substraten (s. Abb. 5.13 a). Diese deutlich schlechtere Kristallinität des Multilagenfilms verwundert nicht, ist doch die zugrunde liegende CuPc-Monolage stark gestört (Vgl. Abb. 5.3 a in Abschnitt 5.3.1). Einem darauffolgenden Pentacenefilm fällt es daher noch schwerer, eine geordnete Struktur zu bilden. Interessanterweise sind in diesem Fall keine nadelförmigen Strukturen auszumachen. Ein Übersichtsbild in Teilbild 5.13 b zeigt lediglich rundliche Verunreinigungen. Trotz des raueren Untergrunds sind die Domänengrößen ($\hat{=}$ Durchmesser einer Pentacene-Insel) mit etwa $1 \mu\text{m}$ vergleichbar mit denen auf Au(111) und etwas kleiner als auf Ag(111).

Für die molekulare Orientierung an der Oberfläche von Pentacenfilmen mit 30 nm Dicke ist die Qualität der zugrunde liegenden CuPc-Monolage also weitestgehend unerheblich. Auch eine gestörte CuPc-Monolage reicht aus, um eine liegende Pentacen-Konfiguration in Multilagen zu verhindern. Dazu gehört auch, dass der Mechanismus der Inselbildung mit pyramidalen Strukturen unabhängig von dieser Art der Substratstörung ist. Um die Grenzen dieser Charakteristik auszureizen, wurde polykristallines Gold anstelle von langreichweitig geordneten Au(111)-Oberflächen als Substrat genutzt. Dieses wurde präpariert, indem ein ca. 200 nm dicker Au-Film auf SiO₂ aufgesputtert wurde. Nachdem eine solche Probe ins Vakuum transferiert wurde, wurden Verunreinigungen durch Tempern auf weniger als 500 K abgeheizt, um das Sintern der polykristallinen Oberfläche zu verhindern. Anschließend wurde durch Multilagensorption eine CuPc-Monolage präpariert, auf der wiederum 30 nm Pentacen adsorbiert wurden. AFM-Aufnahmen des Pentacenfilms sind in Abbildung 5.13 d,e zu sehen. Die von aufrecht stehendem Pentacen gebildete, pyramidale Struktur kann hier erahnt werden, jedoch sind keine charakteristischen Stufenkanten zu finden.⁴² Analog zur Situation auf (111)-orientierten Au-Substraten, finden sich in manchen Gebieten der Probe nadelförmige und bis zu 50 nm hohe Strukturen. Bezüglich der Morphologie ist hierin also eine Grenze des Wachstums hochgeordneter, terrassenförmiger Pentaceninseln gefunden. In diesem Fall ist allerdings eine „intakte“ CuPc-Monolage, also dichtgepackte CuPc Moleküle in liegender Konfiguration, sehr fraglich.

Inwieweit sich die tatsächliche Kristallinität der Pentacen-Dünnsfilme in Abhängigkeit vom Substrat entwickelt, wird mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt. Ein Vergleich der in diesem Kapitel diskutierten Pentacen-Multilagen (s. Abb. 5.14) zeigt eine aufrechte Molekülorientierung auf allen Substraten. Eine genauere Auswertung des (001)_{Pen}-Reflexes zeigt, dass in allen Fällen eine Kristallisation in Dünnsfilmphase stattfindet. Während sie für Ag(111)- und Cu(001)-Substrate exklusiv auftritt, ist auf Au(111)-Substraten ebenfalls die Siegristphase zu finden. Insbesondere auf polykristallinem Gold sind neben dem (001)_{Pen,S}-Reflex auch der (022)_{Pen,S} zu finden [137]. Eine quantitative Einordnung der Kristallinität der Pentacenfilme wird möglich, in dem die Rockingbreite des Adsorbats betrachtet wird. Diese ist ein Maß für die *out-of-plane* Mosaizität und wird daher für hochgeordnete Kristalle minimiert. Wie bereits in den Grundlagen (Kap. 2.7.2) diskutiert wurde, ist der Absolutwert dieser Breite auf Mica Substraten nicht aussagekräftig, da hierbei hauptsächlich

⁴² Durch Vergleichsmessungen wurde ausgeschlossen, dass dies lediglich der Effekt einer stumpfen AFM-Spitze ist.

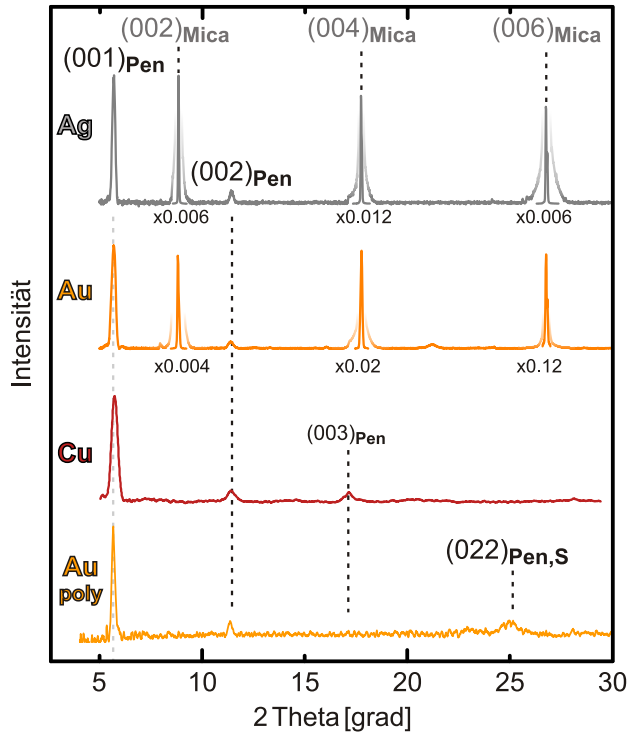


Abbildung 5.14: Röntgendiffraktogramm (Cu K_{α} -Linie) von Pentacen-Dünnschichten (30 nm) auf einer CuPc-Monolage auf Münzmetallen.

die makroskopische Welligkeit des nicht starren Substrats wiedergegeben wird. An dieser Stelle soll daher der Quotient Q eingeführt werden, mit

$$Q = \frac{\Delta\omega_{\text{Pen}}}{\Delta\omega_{\text{Ag/Au}}},$$

wobei $\Delta\omega$ die Rockingbreite (FWHM) des $(111)_{\text{Ag/Au}}$ - bzw. des $(001)_{\text{Pen}}$ -Reflexes ist. Für perfekte Adaption der Kristallinität des Substrats entspricht dieser Quotient $Q = 1$. Je stärker die out-of-plane Mosaizität von diesem perfekten Fall abweicht und damit zu größerer Rockingbreite führt, desto größer wird Q . Für die in dieser Arbeit betrachteten Pentacenfilme ergeben sich folgende Quotienten:

$$\text{Ag}(111): Q = 1.1$$

$$\text{Au}(111): Q = 1.3$$

$$\text{Cu}(001): Q = 1.9$$

Diese Zahlen spiegeln die im vorherigen Abschnitt herausgestellten Befunde bezüglich der Morphologie wider: Auf Ag(111) und Au(111) werden eher ausgedehnte Terrassen gefunden, während für Pentacenfilme auf Cu(001) (und einer defektiven CuPc-Monolage) eine schwache Kristallinität vermutet und hier bestätigt wird.

Eine diskrete azimutale Orientierung der Kristallite konnte hingegen nicht festgestellt werden. Da bei direkter Pentacenadsorption auf schwach wechselwirkenden, aber hochgeordneten Substratoberflächen eine epitaktische Struktur angenommen wird (Bspw. auf KCl und HOPG), wird dieses ebenfalls auf der CuPc-Monolage erwartet. Entsprechende XRD-Messungen zeigten jedoch keine spezifische azimutale Orientierung. Hinsichtlich der oben beschriebenen metastabilen Phase während des anfänglichen Pentacenwachstums verwundert diese Beobachtung jedoch nicht, da die molekulare Unordnung jede durch das Substrat oder die CuPc-Monolage vorgegebene Korrugation aufhebt und damit keine Grundlage für eine epitaktische Anordnung der obenauf gewachsenen, einkristallinen Domänen liefert. Diese Messungen wurden allerdings von der hohen Anzahl von *in-plane*-Reflexen des Mica bei gleichzeitiger hoher Streuintensität erschwert, sodass eine Überprüfung dieser These an Bulk-Einkristallen wünschenswert ist.

5.5 Diskussion und Zusammenfassung des Kapitels

5.5.1 Monolagenpräparation

Kupferphthalocyanin-Monolagen auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten bieten eine mittels Multilagensorption reproduzierbar zu präparierende Kontaktschicht zwischen der Metalloberfläche und weiteren Adsorbaten. Allgemein betrachtet ist eine hinreichend starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat die erste wesentliche Voraussetzung für diese Präparationsmethode. Bei planaren Kohlenwasserstoffen geht dies meist mit einer zum Substrat planparallelen Adsorptionsgeometrie und einer Kopplung der elektronischen Systeme von Substrat und Adsorbat einher („Quenching“) [212]. Zweitens sollte das Substrat eine geringe Rauigkeit und geeignete Korrugation aufweisen, da ansonsten durch geometrische Inkompatibilität keine liegende Adsorptionsgeometrie erreicht wird und damit automatisch die Wechselwirkung zwischen Substrat und

Adsorbat eingeschränkt ist. Zusätzlich ist bei aufrechter Adsorptionsgeometrie der Ladungsträgertransport von der Mono- in höhere Lagen im Vergleich zur sog. π -gestapelten Anordnung gehemmt [213, 214]. Eine Anwendung dieses Prinzips auf Substraten, welche eine aufrechte Adsorptionsgeometrie induzieren, d.h. auf schwach wechselwirkenden (Alkali-Halogenide, Oxide, HOPG) oder polykristallinen Substraten, führt also vermutlich zu eingeschränkten Transporteigenschaften. Ist die Anbindung der CuPc-Moleküle an das Substrat hingegen zu stark, wie im Falle von Cu(001)-Oberflächen, setzt die Ausbildung einer geordneten Monolage eine gute Kenntnis des molekularen Flusses und der Proben temperatur voraus. Dabei besteht kein prinzipielles Problem in der Bestimmung dieser Größen, es erschwert jedoch die Reproduzierbarkeit der Präparation und erhöht die experimentellen Anforderungen.

Zusätzliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Präparationsmethode auf andere Systeme ist, dass die Wechselwirkung zwischen der ersten und den höheren Lagen gering genug ist, um einen deutlichen Unterschied in der thermischen Stabilität zwischen Mono- und Multilagen zu ermöglichen. Zusätzlich muss die Monolage gegenüber einer Erwärmung auf die Desorptionstemperatur der Multilage chemisch stabil sein. Im Falle von CuPc ist beides gegeben, was durch TDS-Messungen bestätigt wird. CuPc zeigt darin eine Desorption der Multilage bei 530 K, während die Monolage bis 650 K auf der Ag(111)-Oberfläche verbleibt [48]. Für TiOPc konnten hingegen keine geordneten Monolagen durch Multilagensorption präpariert werden. Dies ist in der Literatur bekannt [98], wird jedoch erst durch die Erkenntnisse aus Kapitel 4.4 verstanden. Die Bilage wird nicht nur durch die (relativ schwache) Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern auch durch zusätzliche Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisiert. Dies wird gestützt durch TDS-Studien, welche eine Überlagerung der sehr breiten Desorptions-Signale der Bi- und Monolage zeigen [58]. Somit ist eine vollständige Multi- bzw. Bilagensorption nicht möglich, ohne dass es entweder zu einer teilweise Desorption der Monolage kommt oder Moleküle in der Bilage verbleiben. Dies gilt nicht nur für die Desorption von Multilagen. Gerade bei der Präparation von Monolagen für STM-Untersuchungen (bei welchen es wichtig ist, dass keine diffusiven Moleküle in der Bilage vorliegen) ist es eine verbreitete Methode, überschüssige Bilagenmoleküle abzuheizen. Dieses Verfahren führte im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei TiOPc-Bilagen zu einer massiven Verschlechterung der lateralen Ordnung der Monolage. Als letzte Voraussetzung muss die Stabilität der Monolage gegenüber Durchmischung bei Adsorption von Heteromolekülen gewährleistet sein. Ist die Wechselwirkung der Heteromoleküle mit dem Substrat stärker als die der ursprünglichen Monolage, können

Austauschprozesse an der Metall-Organik-Grenzfläche stattfinden. Selbiges gilt, falls die Heterostrukturbildung beider Moleküle energetisch favorisiert wird, wie es bei der Kombination von Kohlenwasserstoffen mit perfluorierten Spezies (Pen-F₁₆CuPc, CuPc-PFP) beobachtet wird [215].

Zusammenfassend ist die Übertragung des hier beschriebenen Prinzips der Monolagenpräparation per Multilagensorption auf andere Substrat-Adsorbat-Kombinationen möglich, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Korrugation und Rauigkeit des Substrates müssen eine planare Adsorptionsgeometrie zulassen.
- Starke Wechselwirkung (quasi Chemisorption) zwischen Substrat und Monolage.
- Laterale Ordnung der Monolage ist über breite Variation der Präparationsparameter definiert.
- Keine Überschneidung der Desorptions- bzw. Dekompositionstemperaturen der Multi- und Monolage.
- Im heteromolekularen Fall: Monolage ist robust gegenüber Durchmischung.

5.5.2 Pentacen Submonolage

Die Ausbildung einer undefinierten Pentacen-Struktur auf einer CuPc-Monolage kann durch die Betrachtung der geometrischen und elektronischen Charakteristika der Grenzfläche verstanden werden. Grundvoraussetzung für Epitaxie beim Wachstum eines Molekülkristalls auf einem Substrat ist in erster Linie eine geometrische Kongruenz der beiden in Kontakt tretenden Strukturen [32]. Eine Ähnlichkeit der atomaren „Form“⁴³ der Moleküle ist dabei weniger das entscheidende Kriterium. Stattdessen muss vielmehr die Beschaffenheit des Oberflächenpotentials betrachtet werden, welches je nach konkreter elektronischer Konfiguration der beteiligten Atome zusätzliche Kongruenzen schaffen oder aufheben kann. Insbesondere bei der Beteiligung von Heteroatomen können durch lokale Ladungsverschiebungen signifikante Beiträge durch Keesom- und Debye-Kräfte entstehen [216]. Ein Beispiel für eine solche Beeinflussung ist das heteromolekulare Schichtsystem einer CuPc-Monolage auf einer PTCDA-Monolage auf Ag(111). Die lokale Ladungsverschiebung durch

⁴³ Die „Form“ eines Moleküls wird meist als die Umhüllende der Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome, also im Sinne eines Kalottenmodells, verstanden.

die Stickstoff-Atome in CuPc und die Sauerstoff-Atome in PTCDA unterstützt ein koinzidierendes Wachstum in planparalleler Adsorptionsgeometrie [217]. In homomolekularen Systemen ist eine geometrische Kongruenz der Einheitszellen aufeinanderfolgender Monolagen trivialerweise gegeben, sodass eine planparallele Adsorptionsgeometrie wahrscheinlicher auftritt, bspw. in PFP auf HOPG und MoS₂ [51, 218] oder PTCDA auf Ag(111) [219, 220].⁴⁴ In dem homomolekularen System TiOPc auf Ag(111), welches in Kapitel 4 diskutiert wird, ist zwar eine planparallele Orientierung der Doppellagen jenseits der ersten Bilage zu finden. Hingegen ist die Interlagen-Wechselwirkung zwischen den Doppellagen zu klein, um ein Lage-bei-Lage-Wachstum zu induzieren, trotz vergleichsweise guter Kongruenz der Einheitszellen. Eine liegende, dichtgepackte Pentacen-Monolage ordnet sich auf Ag(111) in einer 2D-Einheitszelle mit den Maßen $a = 8.5 \text{ \AA}$, $b = 17 \text{ \AA}$, $\gamma = 60^\circ$ an [221]. Diese ist mit der 2D-Einheitszelle von CuPc ($a = 13.9 \text{ \AA}$, $b = 13.9 \text{ \AA}$, $\gamma = 96^\circ$, [159]) geometrisch kaum vereinbar. Zusätzlich ist nicht bekannt, dass Pentacen-Molekülen zu einer planparallelen Adsorptionsgeometrie gebracht werden könnten, welche dementsprechend energetisch ungünstig zu sein scheint. Es sollte indes davon ausgegangen werden, dass Pentacen in einer seiner nativen Kristallstrukturen (Siegrist-, Campbell-, Dünnschichtphase, s. Kap. 2.8.2, S. 36) auftritt. Betrachtet man die Kristallisation auf vergleichbar rauen oder inerten Substraten, ist ein Wachstum in Dünnschichtphase mit aufrechter Molekül-Orientierung zu erwarten [222].

Eine mögliche, zusätzliche Beeinflussung der Struktur ist durch das effektive Dipolmoment der CuPc-Monolage gegeben, welches durch den Ladungstransfer vom Substrat ins Adsorbat induziert wird [159]. Dieses Dipolmoment (negativ Richtung Vakuum) kann mit dem Quadrupolmoment des Pentacen attraktiv wechselwirken, wenn die partiell positiv geladenen, peripheren Wasserstoffe in Kontakt mit der CuPc-Monolage treten. Dies ist für eine aufrechte Molekülorientierung der Fall, kann aber auch durch eine liegende und um die kurze Achse verkippte Konfiguration erreicht werden. Eine solche stünde nicht im Widerspruch zu den NEXAFS- oder AFM-Daten. Gegen diese These spricht, dass diese Argumentation nur für eine Submonolagenbedeckung von Pentacen greift. Sobald eine dicht gepackte, stehende Monolage ausgebildet werden kann, ist eine solche die energetisch sinnvollere Anordnung, da sowohl der inhärente Ordnungsmechanismus (Fischgrätenmuster) als auch der Debye-Anteil (H-CuPc-Kontakt) zum tragen kommen würde. Andererseits ist eine nachträg-

⁴⁴ Genauer kristallisiert PTCDA auf Ag(111) in zwei Polymorphismen („ α -Phase“ und „ β -Phase“), deren kristallographische (a,b)-Ebene jedoch identisch ist und damit für die hiesige Diskussion äquivalent sind.

liche Umorientierung der Moleküle unwahrscheinlich, sodass liegend-orientierte Nukleationskeime analog zur Adsorption von Pentacen auf HOPG bis ins Multilagenregime stabil wären. Dem stehen die XRD-Messungen entgegen, die auf Ag(111) keine Hinweise auf eine solche Orientierung liefern. Vorstellbar ist eine Situation, wie sie für Pentacen auf Cu(110)-Oberflächen gefunden wird, in welchem die Pentacen-Struktur nach wenigen Monolagen von einer liegenden in eine stehende Orientierung übergeht [223]. Dass auch bei 4 nm nomineller Pentacenbedeckung eine nicht-aufrechte Molekülorientierung gefunden wird, wäre demzufolge ein Zeichen für lokal sehr inhomogene Bedeckungen, also starke Entnetzung, was aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen CuPc-Mono- und erster Pentacen-Lage nicht unwahrscheinlich erscheint. Zusammenfassend kann die CuPc-Monolage also aufgrund schlechter Kongruenz keine planparallele Orientierung des Pentacen induzieren. Das Oberflächendipolmoment führt zur Koexistenz von verkippt-liegender Orientierung bei lokal niedriger Bedeckung und aufrechter Orientierung im Fischgrätenmuster bei lokal hoher Bedeckung.

Um den Einfluss des Ladungstransfers vom Metall in die Monolage auf die Struktur höherer Lagen in Relation zur unpassenden Korrugation einschätzen zu können, sind im Anhang A.2 AFM- und XRD-Messungen des invertierten Systems, nämlich CuPc-Mono- und -Multilagen auf einer Pentacen-Monolage auf Ag(111), gezeigt. Auch in stark physisorbierten Pentacen-Monolagen wird ein Oberflächendipolmoment aufgrund von Ladungstransfer vom Metall in Pentacen ausgebildet [224], welches zumindest im Falle von Adsorption auf Au(111) mit dem von CuPc vergleichbar ist ($\Delta_{\text{Pen}} = -1.05 \text{ eV}$ [225], $\Delta_{\text{CuPc}} = -1.2 \text{ eV}$ [226]). Die abgeschiedenen CuPc-Multilagen nehmen eine liegend-gestapelte Konfiguration ein, was dem nativen Bulk-Polymorphismus entspricht, und bilden stark entnetzte Kristallite im niedrigen Bedeckungsbereich. Offensichtlich ist der Einfluss des Pentacen-Oberflächendipols auf die erste CuPc-Lage nicht stark genug, um die inkompatible Korrugation auszugleichen und eine flächige Benetzung zu ermöglichen. Als gegenteiliges Beispiel sei die C_{60} -Adsorption auf einer CuPc-Monolage auf Au(111) angeführt, welches in Kapitel A.3 ausgiebiger diskutiert wird. Eine C_{60} -Submonolage zeigt neben ungeordneten Bereichen auch Inseln mit hochgeordneten, dichtgepackten Molekülen. Die ungewöhnlich hohe Elektronenaffinität der C_{60} -Moleküle sowie die kleine Kontaktfläche zum Substrat bzw. der CuPc-Monolage begünstigen den kristallinen Adsorptionsprozess auf der dipolaren Kontaktschicht.

5.5.3 Pentacen-Multilage

Während des anfänglichen Multilagenwachstums von Pentacen auf einer CuPc-Monolage auf Münzmetallen zeigen sich zwischen den Substraten kleine Unterschiede in der Dicke der ungeordneten, metastabilen Phase. Überraschenderweise ist diese auf dem stärker wechselwirkenden Silber kleiner als auf Gold. Das heißt, dass die metastabile Phase schneller in eine geordnete, kristalline Struktur überführt wird, als auf der Goldoberfläche. Eine mögliche Erklärung liegt in der stärkeren Korrugation der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche. Sie bewirkt, dass die Moleküle auf Au(111)-Oberflächen trotz der schwächeren Wechselwirkung weniger laterale Verschiebungen zulassen (woraus die bessere Abbildbarkeit der Moleküle gegenüber Ag(111)-Oberflächen bei STM-Messungen folgt). Auf den weniger rigiden Ag(111)-Substraten könnte eine Pentacenadsorption die zugrundeliegende CuPc-Monolage zu ihren Gunsten verzerren und damit Stress abbauen, bzw. schwache Koinzidenzen begünstigen. Im Falle des stark korrigierten Au(111)-Substrates wird die laterale Ordnung der CuPc-Monolage nicht beeinflusst, was zu größerem Stress innerhalb der Pentacenlagen führt und die Dicke der metastabilen Phase vergrößert. Ein weiterer Unterschied kann von der Stärke des Oberflächendipolmoments aufgrund der unterschiedlichen Fermi-Niveaus der Substrate rühren. Die Stärke dieses Einflusses ist jedoch schwer abschätzbar. Ein direkter Vergleich zur Situation auf dem Cu(001)-Substrat ist aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Anforderungen schwierig,⁴⁵ doch wird auch hier das Auftreten einer metastabilen Phase erwartet. Dass eine hohe Kristallinität des Pentacenfilms eine hohe Ordnung des Substrats voraussetzt, zeigt das zusätzliche Auftreten der Siegrist-Phase, und damit der Verlust der Orientierungs-Exklusivität, bei Präparation auf polykristallinen Goldsubstraten. Studien an Pentacen-Dünnschichten, welche direkt auf polykristallinem Gold abgeschieden wurden, zeigen eine deutlich verringerte Domänengröße [137]. Insofern verhindert eine CuPc-Kontaktschicht in diesem Fall zwar nicht die Ausbildung konkurrierender Polymorphismen, führt innerhalb der pyramidalen Domänen jedoch zu einer wesentlichen Verbesserung der Kristallinität.

Betrachtet man die Oberfläche der Pentacen-Multilage, führt die Einführung der CuPc-Kontaktschicht auf den Münzmetalloberflächen effektiv zu einer Umkehr der molekularen Orientierung (mit Kontaktschicht: stehende Orientierung,

⁴⁵ Die Cu-Einkristallpräparation ist äußerst zeitaufwändig, weswegen NEXAFS-Messungen auf diesem Substrat bei den zeitlich stark begrenzten Messzeiten am Synchrotron nicht priorisiert sind.

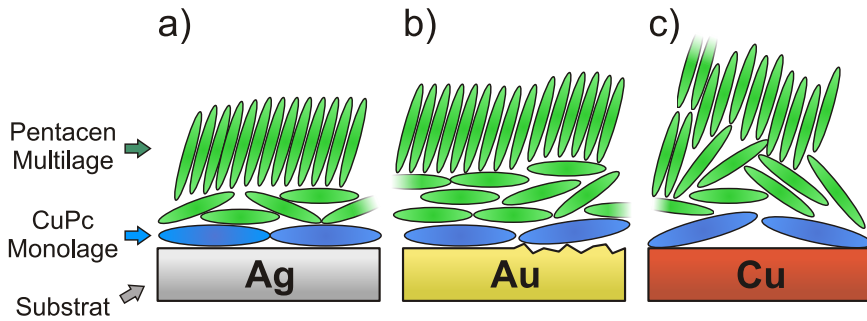


Abbildung 5.15: Schematische Zusammenfassung der Pentacen-Multilagenstruktur auf CuPc-Monolagen auf Ag(111)-, Au(111)- und Cu(001)-Substraten.

ohne Kontaktschicht: liegende Orientierung). Der Effekt ist damit vergleichbar zur Einführung von SAMs als Zwischenschicht [137] und sollte ebenso zu einer wesentlichen Änderung der elektronischen Transporteigenschaften an der Substrat-Adsorbat-Grenzfläche führen. Es ist zu erwarten, dass diese sich wiederum analog zu SAMs über das Dipolmoment der Kontaktschicht verändern lassen [191], was durch die Einführung einer Phthalocyanin-Monolage mit permanentem Dipolmoment realisiert werden kann. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass ein vertikales Dipolmoment stets mit dem Verlust der geometrischen Planarität einhergeht. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Korrugation der Oberfläche, welche die Kristallinität und damit die Ladungsträgermobilität des Pentacenfilms negativ beeinflussen kann. Da der Ladungstransport durch eine an dieser Stelle nicht überschaubare Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird, ist unklar, ob Monolagen nicht-planarer Phthalocyanine insgesamt betrachtet zu einer Verbesserung der elektronischen Leitungseigenschaften führen. Außerdem sei an die Feststellung in Abschnitt 4.3.1 erinnert, dass ein Ladungstransfer an der Phthalocyanin-Metall-Grenzfläche ein Dipolmoment induzieren kann, welches das interne Dipolmoment des Moleküls überlagert. Dies kann wiederum dazu führen, dass eine geschlossene TiOPc-Bilage ein effektives Dipolmoment bei gleichzeitiger kleiner Korrugation besitzt. Gegen diese These spricht, dass für Strukturen jenseits der Bilage kein anhaltendes Lage-bei-Lage-Wachstum, sondern eine starke Entnetzung beobachtet wird.

Eine alternative Lösung dieses Dilemmas könnte in der Applikation horizontal-polarer Moleküle liegen. Hierfür liegt die Wahl von (teil-)fluorierten Phthalocyaninen nahe. Das induzierte Oberflächendipolmoment hängt vom Grad

der Fluorierung ab und kann entsprechend zur gezielten Beeinflussung der Austrittsarbeit dienen [226]. Als Grundlage für die Untersuchung elektronischer Eigenschaften an einem beispielhaften $F_{16}CuPc$ -Pentacen-Heterosystem, wird im Anhang A.1 die Struktur dieses Systems mithilfe von NEXAFS-, AFM- und XRD-Messung ausführlich diskutiert. Pentacen-Multilagen auf $F_{16}CuPc$ -Monolagen auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten zeigen dabei eine Verringerung der *out-of-plane*-Mosaizität sowie der durchschnittlichen Domänengröße gegenüber den Strukturen auf CuPc-Monolagen. Parallel ist jedoch die Situation an der Grenzfläche unklar, da nach Erkenntnissen der Literatur die Bildung einer Heterostruktur innerhalb der Monolage zu erwarten ist [215, 227], was jedoch im Widerspruch zu den NEXAFS-Messungen steht. Zusätzlich ist der Einfluss der heteromolekularen Monolage auf das effektive Dipolmoment der Metalloberfläche ebenfalls unbekannt. Eine Charakterisierung der Grenzfläche mit abbildenden Methoden sowie eine laterale Strukturbestimmung über SPA-LEED ist für eine tiefere Analyse des $F_{16}CuPc$ -Pentacen-Heterosystems wünschenswert.

Insgesamt wurden die Erwartungen an eine CuPc-Kontaktschicht bestätigt, nämlich, dass eine vom Substrat entkoppelte Struktur (mit aufrecht orientierter Molekülgeometrie) des darauffolgend adsorbierten Pentacen-Multilagenfilms stattfindet. Es wurde gezeigt, dass die kristalline Ordnung der Multilagen-schichten stark durch die geometrische Koinzidenz von Substrat und Adsorbat beeinflusst ist. Die Wahl des Mono- oder Multilagen-Moleküls kann je nach Verhältnis der Korrugation die Kristallinität des Dünnsfilms begünstigen, die Dicke einer metastabilen Phase beeinflussen oder molekulare Orientierung definieren.

Zusammenfassung

Ziel und Inhalt dieser Arbeit ist eine Charakterisierung des Wachstums von organischen, molekularen Multilagenfilmen auf Metallsubstraten bezüglich der Beschaffenheit der Metall-Organik-Grenzfläche. Als Modellsystem dient dabei die Adsorption von Mono- und Multilagen des Moleküls Titanyl-Phthalocyanin sowie ein Heterosystem aus Kupferphthalocyanin und Pentacen auf Ag(111)- und Au(111)-Oberflächen. Dünne Phthalocyanin-Schichten wurden mittels STM und NEXAFS charakterisiert und mit SPA-LEED und IRAS-Daten korreliert. Zusätzlich wurde mit TDS- und XPS-Messungen die Möglichkeit erörtert, unter welchen Bedingungen sich Phthalocyanin-Monolagen durch Multilagensorption herstellen lassen. Dickere Filme des mono- sowie des heteromolekularen Systems wurden mit AFM, XRD und NEXAFS hinsichtlich der Morphologie und Kristallinität untersucht. Zur Betrachtung des Substrateinflusses wurden TiOPc-Multilagen auf KCl und HOPG abgedichtet.

CuPc und TiOPc bilden auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten eine stark gebundene und hochgeordnete Monolage aus. Für das nicht-planare TiOPc wurden auf Ag(111)-Oberflächen drei Wachstumsphasen (g -, c_2 - und POL-Phase) identifiziert, welche alle eine einheitliche vertikale Orientierung der TiO-Gruppe, nämlich eine *O-oben*-Konfiguration, annehmen. Dabei bestätigt die Beobachtung einer Inselbildung innerhalb der 2D-Gas-Phase die Vermutung, dass das permanente Dipolmoment der TiO-Gruppe das durch Ladungstransfer vom Substrat induzierte Dipolmoment aufhebt und TiOPc-Monolagen im Gegensatz zu H₂- und CuPc-Monolagen kein signifikantes Oberflächendipolmoment auf Ag(111) aufweisen. Für die kommensurable c_2 -Phase konnte die Verdopplung der Größe der Einheitszelle auf eine alternierende azimutale Molekülorientierung zurückgeführt werden. Die damit einhergehend alternierende Koordination zum Substrat führt zu unterschiedlichen Orbitalkonfigurationen und verschiedenem Tunnelkontrast trotz identischer vertikaler Geometrie. In der POL-Phase weisen alle Moleküle eine einheitliche azimutale Orientierung und äquivalente elektronische Konfiguration auf. Für Bilagenbedeckungen adsorbieren Bilagenmoleküle in vertikal umgedrehter Geometrie (*O-unten*) jeweils im Zentrum vierer Monolagenmoleküle. Sowohl der elektrostatische Dipol der Titanyl-Gruppe als auch die passende Korrugation führt zu einer

mit Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Doppellagen-Struktur. jenseits der Bilage weisen TiOPc-Dünnsfilme eine starke Entnetzung auf und können mit einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus beschrieben werden. Vergleichende Messungen auf weniger stark wechselwirkenden Substraten beschreiben ebenfalls eine stark entnetzende Struktur bei Raumtemperatur. Unabhängig des Substrats wird für alle Multilagenfilme die Adaption des Polymorphs *Phase I* beobachtet, wobei die kristallographische (a,b)-Ebene stets parallel zum Substrat liegt. Auf inerten Substraten wird außerdem ein Auftreten des Bulk-Polymorphismus „ β -Phase“ beobachtet, welcher auf Metallsubstraten durch die Formation der komprimierten Bilagenstruktur diskriminiert ist.

Für Kupferphthalocyanin-Monolagen ist die Monolagenpräparation durch Multilagensorption in einem großzügigen Parameterraum möglich und stellt somit eine reproduzierbare und verlässliche Methode zur Monolagenpräparation auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten dar. Innerhalb der CuPc-Monolage zeigt ein probenabhängiger Anteil der Moleküle eine veränderte Orbitalstruktur, welche durch zeitaufgelöste STM-Messungen auf die Diffusion von Oberflächen-defekten des zugrundeliegenden Metallsubstrats zurückgeführt wurde. Für alle betrachteten Münzmetall-Oberflächen hat die lokale Korrugation sowie das Dipolmoment des substratinduzierten Ladungstransfers wesentlichen Anteil an der Strukturbildung nachfolgend adsorbierter Pentacenfilme. Auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten wird für Pentacen-Submonolagenbedeckungen eine metastabile Struktur mit Bereichen liegender als auch aufrecht stehender Molekülorientierung und ohne langreichweitige, laterale Ordnung gefunden. Aufgrund der stärkeren Korrugation der Au(111)-Oberfläche ist diese metastabile Struktur auf Au(111)-Substraten deutlich ausgeprägter als auf Ag(111). Ab einer nominellen Schichtdicke von mehreren nm auf CuPc-beschichteten Münzmetalloberflächen zeigen Pentacenfilme eine aufrechte molekulare Orientierung. Die dendritischen, pyramidalen Strukturen adaptieren die substratinduzierte Dünnsfilmphase, welche für Pentacenfilme auf schwach wechselwirkenden Substraten und SAM-beschichteten Metalloberflächen bekannt ist. Es zeigt sich für zunehmende Korrugation oder Rauigkeit der Oberfläche (bspw. durch defektive CuPc-Monolagen oder polykristalline Substrate) eine abnehmende Kristallinität der Multilagenfilme.

Zusammenfassend kann die oberflächliche Multilagen-Struktur eines organischen Dünnsfilms auf Metalloberflächen durch die Einführung einer fremdmolekularen, planaren Kontaktschicht vom Einfluss des Substrats entkoppelt werden. Die molekulare Ordnung an der Grenzfläche ist von der geometrischen,

wie auch der elektronischen Struktur der beteiligten Materialien abhängig. Sie führt nur dann zu einer planparallelen Adsorptionsgeometrie, wenn diese auch unabhängig des Substrateinflusses eine energetisch günstige Konfiguration darstellt. Für homomolekulare Systeme kann eine planparallele Adsorptionsgeometrie der Monolage auf höhere Lagen vererbt werden. Substratinduzierte Verzerrungen der kristallinen Struktur an der Metall-Organik-Grenzfläche nehmen dabei Einfluss auf die Polymorphie des Multilagensystems.

Ausblick

Die Erkenntnisse bezüglich der reproduzierbaren Monolagenpräparation dienen bereits als Grundlage für Kelvin-Probe-Messungen der Austrittsarbeitsänderung durch die Adsorption von Phthalocyanin-Monolagen auf Metalloberflächen [161]. Die Sichtbarkeit der Diffusion metallischer Oberflächendefekte durch die Kontraständerung von CuPc-Monolagenmolekülen erlaubt eine mikroskopische Beobachtung dieser Diffusionsprozesse ohne atomare Auflösung vorauszusetzen. Entsprechend ist die Beobachtung solcher Diffusionsprozesse deutlich zugänglicher. Zukünftige Untersuchungen des Dünnschichtwachstums von polaren Molekülen können auf den hier gefundenen Erkenntnissen bezüglich des Stabilisierungsmechanismus der Bilagen-Konstruktion profitieren. Um dies zu vertiefen, bietet es sich an, die Temperaturabhängigkeit der Morphologie zu charakterisieren. Ferner ist die Feststellung wertvoll, ob sich die abgeschlossene TiOPc-Bilage elektrostatisch neutralisiert oder dies durch Ladungstransfer-effekte an der Metall-Organik-Grenzfläche unterbunden ist. Im Bezug auf molekulare Heterosysteme bietet sich eine Betrachtung des Einflusses der CuPc-Kontaktschicht auf die elektronischen Eigenschaften eines obenauf adsorbierten Multilagenfilms an. Insbesondere können Veränderung der Injektionsbarrieren und des Ladungsträgertransportes an der Metall-Organik- und der Organik-Organik-Grenzfläche auf die in dieser Arbeit dargelegten Charakteristika der Struktur bezogen werden.

Im Anhang sind folgende (Teil-)Projekte zusammengefasst:

- **A.1 – F₁₆CuPc als Kontaktschicht für Pen-Multilagen auf Au(111):**
Anstelle einer CuPc-Kontaktschicht führt das Einbringen einer Kontaktschicht aus F₁₆CuPc-Molekülen bei der nachträglichen Adsorption von Pentacen zu der Ausbildung einer F₁₆CuPc–Pen-Heterostruktur an der Metall–Organik-Grenzfläche. Die Auswirkung dieser auf das Pentacen-Multilagenwachstum wird strukturell untersucht.
- **A.2 – Adsorption von CuPc auf Pentacen Monolagen auf Ag(111):**
Untersucht wird die Struktur von CuPc Mono- bis Multilagen auf einer Pentacen-Monolage auf Ag(111) mit AFM und XRD.
- **A.3 – Adsorption von C₆₀ auf CuPc auf Au(111):**
Anstelle von Pentacen wird eine Monolage C₆₀ auf eine CuPc-Monolage auf Au(111) abgeschieden und mit STM hinsichtlich der lateralen Struktur untersucht.
- **A.4 – Wachstum von TTF–TCNQ auf KCl(001)-Substraten:**
Ergänzende Messungen zum Abschluss des Projektes aus der Masterarbeit [155], nämlich die Beschreibung einer TTF–TCNQ-Dünnschichtphase und ihr Einfluss auf die Peierls-Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und die Charakterisierung von Austauschreaktionen an der TTF–TCNQ-KCl-Grenzfläche durch Bildung von Alkali–TCNQ-Verbindungen.

A.1 Perfluoriertes Kupferphthalocyanin als Kontaktschicht für Pentacen Multilagen auf Goldoberflächen

A.1.1 Einleitung

In den Hauptteilen der vorliegenden Arbeit wurde neben dem homomolekularen Fall (TiOPc) einer Metall-Organik-Grenzfläche auch der heteromolekulare Fall, bei welchem diese Grenzfläche von einem anderen Molekül (CuPc) als die anschließende Multilagenstruktur (Pentacen) gebildet wird, behandelt. In diesem Abschnitt soll nun ein Kompromiss beider Fälle diskutiert werden, in welchem die organische Monolage an der Metall-Organik-Grenzfläche selber eine Heterostruktur zweier Moleküle ist. Die Ausbildung einer solchen Heterostruktur kann durch die Kombination zweier Kohlenwasserstoffe mit invertiertem Quadrupolmoment erreicht werden [228], bspw. Pentacen und Perfluoropentacen [13], oder CuPc und $F_{16}CuPc$ [229]. Angesichts der hier vorgestellten Studien bietet sich eine Heterostruktur von $F_{16}CuPc$ und Pentacen an [215], bei welcher bekannt ist, dass sie sich auch beim sukzessiven Aufbringen beider Spezies ausbildet [227]. Im Folgenden wird also eine Monolage $F_{16}CuPc$ präpariert und mit NEXAFS hinsichtlich der vertikalen Orientierung charakterisiert. Anschließend werden Pentacenfilme unterschiedlicher Dicke aufgebracht und mit NEXAFS hinsichtlich der Durchmischung und molekularen Orientierung untersucht. Pentacen Multilagenfilme (30 nm) werden mit AFM und XRD hinsichtlich ihrer Morphologie und Kristallinität untersucht.

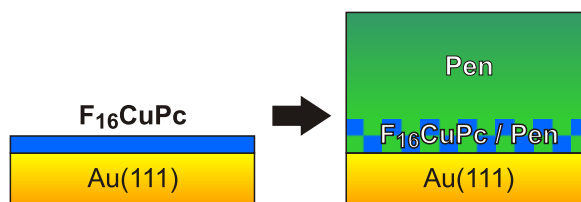


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des untersuchten Systems: auf eine $F_{16}CuPc$ -Monolage wird eine Pentacen-Multilage adsorbiert. An der Organik-Organik-Grenzfläche bildet sich eine Heterostruktur aus.

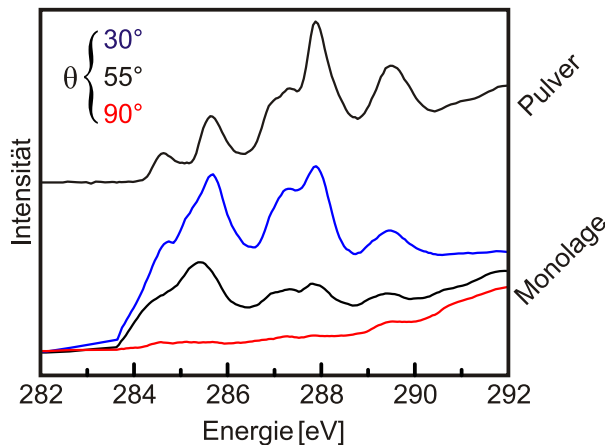


Abbildung A.2: NEXAFS C1s Spektren an aufgeriebenem $F_{16}CuPc$ -Pulver und einer per Multilagendesorption präparierten Monolage.

A.1.2 Monolagenpräparation

In Abbildung A.2 sind NEXAFS-Spektren von $F_{16}CuPc$ zu sehen. Das als Pulverspektrum betitelte, obere Spektrum wurde durch Aufreiben des kristallinen Pulvers auf ein polykristallines, oxidiertes Stück Kupfer gewonnen ($\theta = 55^\circ$). Von diesem Pulver wurde eine Multilage auf frisch präparierte Au(111)-Substrate *in-situ* abgeschieden und anschließend bei $T = 530\text{ K}$ abgeheizt. Analog zu der Präparation von CuPc zeigt eine deutliche optische Veränderung einen vermuteten Entnetzungsprozess der Multilage vor der Desorption an. Nachdem auf der Probe optisch keine Beschichtung mehr erkennbar ist, suggerieren XPS-Daten eine stabilisierte Monolage. Das NEXAFS-Spektrum dieser verbleibenden Schicht (Abb. A.2 unten) zeigt eine zum Pulverspektrum prinzipiell gut vergleichbare elektronische Struktur. Neben veränderten Intensitätsverhältnissen ist die Signatur stark verbreitert. Dies verhält sich damit erwarteterweise analog zur Situation der Monolagenbildung der unfluorierten Phthalocyanine. Als treibender Mechanismus der Veränderung wird daher die starke Wechselwirkung zum Substrat angenommen. Ebenfalls analog ist die verschwindende Intensität der Signatur für senkrechten Einfall des Röntgenstrahls ($\theta = 90^\circ$). Die Moleküle zeigen also eine zum Substrat planparallele Adsorptionsgeometrie und sind damit prinzipiell als Kontaktschicht geeignet. NIXSW-Messungen zeigen ebenfalls einer planare Adsorptionsgeometrie für direkt aufgebraute $F_{16}CuPc$ Monolagen auf Ag(111) und Au(111), wobei die peripheren F-Atome im Falle des Silbersubstrats um 0.2 \AA angehoben sind

[230]. Inwieweit diese (wenn auch recht kleine) Korrugation die Adsorption höherer Lagen planarer PAHs beeinflusst, ist nicht bekannt.

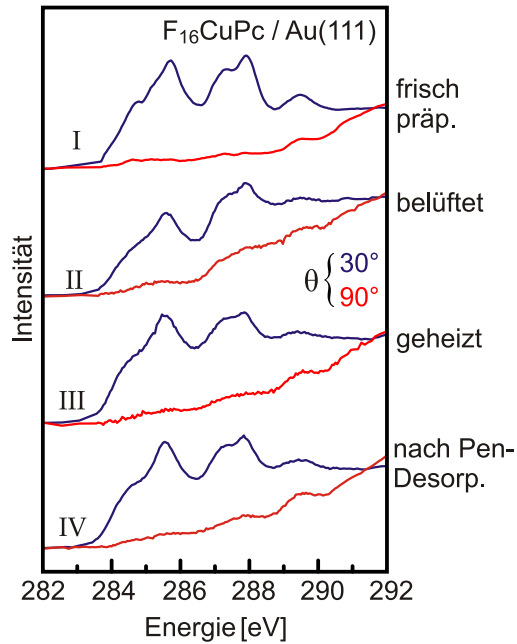


Abbildung A.3: Stabilität von $F_{16}CuPc$ Monolagen:
a-c) NEXAFS-Spektren vor und nach Belüften, sowie nach nachträglichem Heizen.
d) nach Desorption von zusätzlich aufgebrachtem Pentacene.

Auch an $F_{16}CuPc$ -Monolagen wurden Untersuchungen bezüglich der Stabilität angestellt. Abbildung A.3 zeigt analog zu Abb. 5.5 die Auswirkung von Luftkontakt einer frisch präparierten Monolage. Abgesehen von einer Intensitätsabnahme unmittelbar nach dem Luftkontakt ist kein qualitativer Unterschied in den Spektren erkennbar. Außerdem können Pentacene Multilagen auf $F_{16}CuPc$ abgeschieden und nachträglich wieder abgeheizt werden, ohne dass die Signatur davon beeinflusst wäre. Dies ist unerwartet. Die oben beschriebene Ausbildung einer $F_{16}CuPc$ -Pen-Heterostruktur sollte zu einem größeren Anteil von chemisorbiertem Pentacene in der Monolage führen, da dies eine Erhöhung der Adsorptionsenergie impliziert. Analog zur Diskussion in s. Kap. 5.3.2, S. 101 wird eine Desorptionstemperatur von Pentacene in einer $F_{16}CuPc$ -Pen-Heterostruktur über 530 K angenommen. Wie ebenfalls in jenem Kapitel diskutiert, lassen NEXAFS-Messungen keine eindeutige Aussage über die laterale Struktur der Monolage während der einzelnen Schritte zu. An dieser Stelle

sind strukturauflösende Messmethoden (SPA-LEED, STM) vonnöten. Insbesondere nach der Adsorption von Pentacen ist die laterale Ordnung aufgrund der oben beschriebenen Ausbildung einer Heterostruktur höchst fragwürdig.

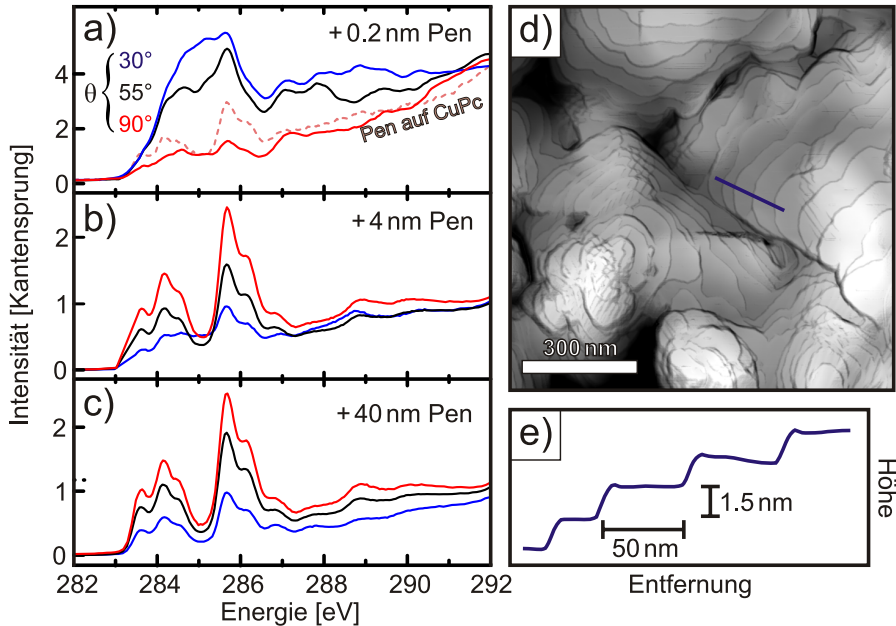


Abbildung A.4: a-c) NEXAFS-Spektren von Pentacenfilmen unterschiedlicher Dicke auf einer F₁₆CuPc-Monolage auf Au(111).
 d,e) AFM-Messung (Norm + Topographie) von 30 nm Pen und Linienschnittprofil.

In der Annahme von langreichweitig geordneten F₁₆CuPc-Monolagen nach Multilagensorption wurden analog zum Vorgehen in Kapitel 5.4 Pentacenefilme verschiedener Dicke auf dieser Monolage abgeschieden. Entsprechende NEXAFS-Spektren sind in Abbildung A.4 gezeigt. Auffällig ist für eine Pentacenedeckung von 2 Å (Teilbild a) eine deutlich verringerte Intensität der Signatur für senkrechten Strahleinfall ($\theta = 90^\circ$). Zum Vergleich ist das entsprechende Spektrum für den Fall einer CuPc-Monolage zwischen Pentacene Submonolage und Au(111)-Substrat gezeigt. Der durchschnittliche Molekülwinkel berechnet sich zu $\alpha = 26^\circ$ (Vgl. CuPc: $\alpha = 40^\circ$). Dies spricht für einen sehr viel größeren Anteil von liegend adsorbiertem Pentacene, was die These der Heterostrukturbildung unterstützt. Andererseits entspricht auch die in diesem Fall gefundene Pentacensignatur nicht der einer stark gebundenen Monolage auf Au(111). Möglicherweise ist also die starke Wechselwirkung zwischen Pentacene und Substrat durch die Wechselwirkung zum F₁₆CuPc aufgehoben. Dies

würde auch die schnelle Desorption des Pentacen aus der Monolage heraus erklären. Andernfalls kann die schwächere Wechselwirkung zwischen Pentacen und dem Substrat dadurch erklärt werden, dass sich entgegen der Erwartung keine Heterostruktur gebildet hat.

Bereits für Pentacen-Bedeckungen von 4 nm zeigt sich eine fast vollständig aufrechte Orientierung der Pentacenmoleküle. Dies gilt erwartungsgemäß auch für eine Bedeckung von 40 nm. AFM-Aufnahmen solcher Filme zeigen auch in diesem Fall pyramidale Strukturen mit einer Domänengröße von etwa 0.5 – 1 μm , was etwa um den Faktor 1.5 – 2 kleiner ist als auf einer CuPc-Monolage auf Au(111).

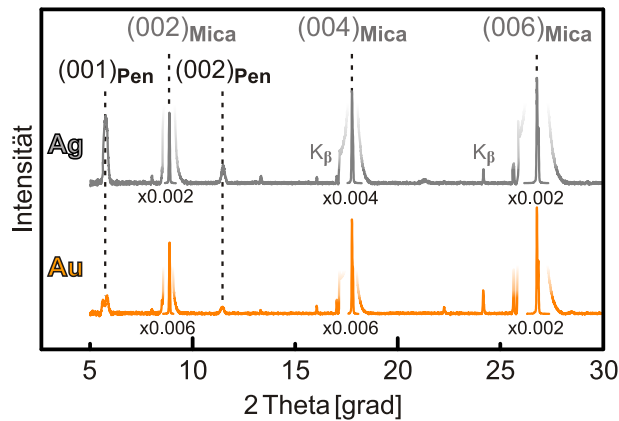


Abbildung A.5: XRD-Messung ($\text{Cu K}\alpha$ -Linie) an Pentacen-Multilagen (30-40 nm) auf Ag(111)- und Au(111)-Substraten zeigen aufrechte Orientierung des Pentacen in Dünnschichtphase analog zum Wachstum auf einer CuPc Monolage.

Im Folgenden wird die Kristallinität der oben gezeigten Pentacen-Multilagen auf F_{16}CuPc mithilfe von Röntgendiffraktometrie diskutiert. Ein entsprechendes Diffraktogramm ist in Abbildung A.5 gezeigt. Die vergrößerte Region um den $(001)_{\text{Pen}}$ -Reflex zeigt Pentacenwachstum in Dünnschichtphase, analog zu den Befunden in Kapitel 5.4. Auch in diesem Fall kann die Rockingbreite des $(001)_{\text{Pen}}$ bestimmt werden und mit der Rockingbreite des Substrats verglichen werden. Der Quotient Q dieser Breiten beträgt 1.2 für Au(111)- und 1.0 für Ag(111) Substrate und ist damit in beiden Fällen kleiner als im Falle von CuPc als Kontaktschicht.

A.1.3 Ergebnisbetrachtung

Die Ergebnisse bezüglich der Monolagenpräparation zeigen keine unerwarteten Aspekte. STM-Messungen können eine genauere Analyse der Monolagenstruktur, welche sich beim Abheizen der Mutlilage einstellt, erlauben. Laut Literatur findet bei der folgenden Adsorption von Pentacen eine Neustrukturierung als lateral hochgeordnete Heterostruktur statt. Insofern ist die Struktur der unbedeckten $F_{16}CuPc$ -Monolage irrelevant.

Bezüglich der sukzessiven Pentacen-Adsorption sprechen die NEXAFS-Daten für eine deutlich definiertere Pentacen-Orientierung jenseits der $F_{16}CuPc$ -Pentacen-Grenzfläche. Die in der Submonolage vorwiegend liegende Pentacen-Orientierung geht interessanterweise schneller in eine ausschließlich aufrechte Orientierung über, als im Falle einer $CuPc$ Monolage, wo sich über einen relativ großen Dickenbereich eine ungeordnete Pentacenstruktur ausbildet. Die Kristallinität der Pentacen-Multilagen ist vergleichbar zum oben genannten Fall. Die Ausbildung einer gemischten Heterostruktur ist also entgegen der Erwartung eher zuträglich für die Kristallinität höherer Schichten.

Hinsichtlich der molekularen Orientierung zeigt sich, dass in diesem Fall die liegende Orientierung der Pentacen-Submonolage nicht den höheren Lagen vererbt wird. Auf Basis dieser Befunde ist folgendes Konzept denkbar: Eine gemischte $Pen/F_{16}CuPc$ -Monolage kann auch als defektive Pentacen-Monolage im homomolekularen System Pentacen/ $Au(111)$ angesehen werden. Die absichtlich eingestreuten Defekte entsprechen einer Dotierung mit Fremdmolekülen. Eine Dotierung einer Pentacen-Monolage mit Heteromolekülen kann folglich dazu genutzt werden, die laterale Struktur derart zu stören, dass darauffolgende Schichten eine entkoppelte Orientierung adaptieren. Der Einfluss dieser geometrischen Entkopplung auf elektronische Eigenschaften ist unklar und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

A.2 Adsorption von CuPc auf Pentacen-Monolagen auf Ag(111)

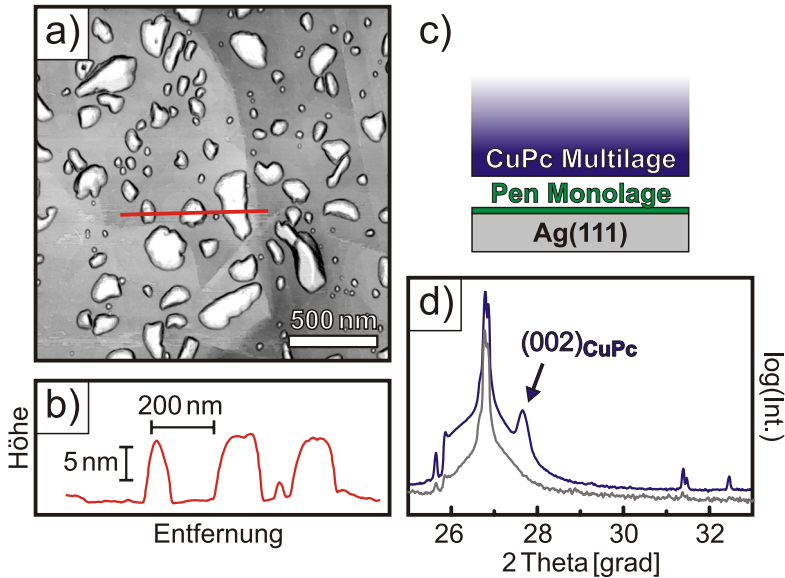


Abbildung A.6: a) AFM-Abbildung (Norm + Topographie) eines CuPc Multilagenfilms auf einer Pentacen-Monolage auf Ag(111).
 b) Linienprofil zeigt extreme Entnetzung.
 d) Röntgenbeugung (Cu K_{α} -Linie) eines CuPc-Films mit nomineller Dicke von 30 nm (blau) zeigt zusätzlichen Reflex zu Probe mit Pentacen-Multilage (grau).

In Kapitel 5 wird für die Adsorption von Pentacen auf CuPc Monolagen auf Ag(111) eine metastabile Wachstumsphase gefunden, deren Auftreten maßgeblich auf die unpassende Korrugation bei gleichzeitiger schwacher (van-der-Waals-)Wechselwirkung zurückgeführt wird. Entsprechend sind auch im umgekehrten Falle einer CuPc-Multilage auf einer Pentacen-Monolage auf Ag(111) keine epitaktisch gewachsenen und benetzenden Strukturen zu erwarten. Um dies zu überprüfen wurde eine Pentacen-Monolage durch Abheizen der Multilage bei $T_{\text{Sub}} = 500 \text{ K}$ hergestellt. TDS-Messungen an Pentacen-Dünnschichten auf Au(111) zeigen, dass diese Temperatur zwischen der Desorptionstemperatur von Pentacen-Multi- und Monolagen auf Au(111) liegt, und damit auch auf Ag(111) zu einer definierten Monolage führen sollte [177].⁴⁶ Anschließend wurden CuPc-Dünnschichten unterschiedlicher Dicke (Monolage bis 30 nm) bei Raumtemperatur

⁴⁶ Eine Überprüfung der Struktur der Pentacen-Monolage mit dem STM ist ausstehend.

aufgebracht und mit AFM und XRD analysiert. AFM-Aufnahmen eines Films mit nomineller Monolagenbedeckung in Abbildung A.6 a zeigen eine starke Entnetzung von überraschend hohen Kristalliten. Diese lassen die Vermutung zu, dass die tatsächlich aufgebrauchte CuPc-Menge erheblich unterschätzt wurde. Trotzdem sind neben den Kristalliten die Konturen des Substrats gut zu erkennen. Eine gleichmäßige Benetzung des Substrats bei Raumtemperatur kann damit ausgeschlossen werden. Diese erfolgt erst bei deutlich größeren Bedeckungen (~ 30 nm), wobei der Dünnsfilm aus einer Vielzahl von rundlichen Domänen mit Durchmessern von etwa 100 nm zusammengesetzt ist. Röntgenbeugung an diesen Filmen (\rightarrow Abb. A.6 d, blau) zeigt im Vergleich zu reinen Pentacen-Multilagen auf Ag(111)/Mica einen zusätzlichen Reflex bei $2\theta = 27.65^\circ$. Der entsprechende Interlagenabstand beträgt 3.22 \AA und kann damit relativ genau der $(11\bar{2})_{\text{CuPc}}$ -Ebene von α -CuPc mit einem Interlagenabstand von 3.24 \AA zugeordnet werden [231]. Entsprechend liegt eine koplanare Adsorptionsgeometrie in der Multilage vor, was hinsichtlich der aufrechten Geometrie von Pentacen-Multilagen auf einer CuPc-Monolage zunächst überrascht. Diese Struktur entspricht der einer CuPc-Multilage auf sauberen Metalloberflächen [232–234]. Insofern kann in diesem Fall nicht unterschieden werden, ob eine planare Adsorptionsgeometrie wegen oder trotz der zugrunde liegenden Pentacen-Monolage stattfindet. Eine Indikation für ersteres wäre die Benetzung der Pentacen-Monolage mit einer Monolage CuPc, wie es beispielsweise für CuPc auf einer PTCDA-Monolage auf Ag(111) beobachtet wird [217].

A.3 Adsorption von C₆₀ auf CuPc auf Au(111)

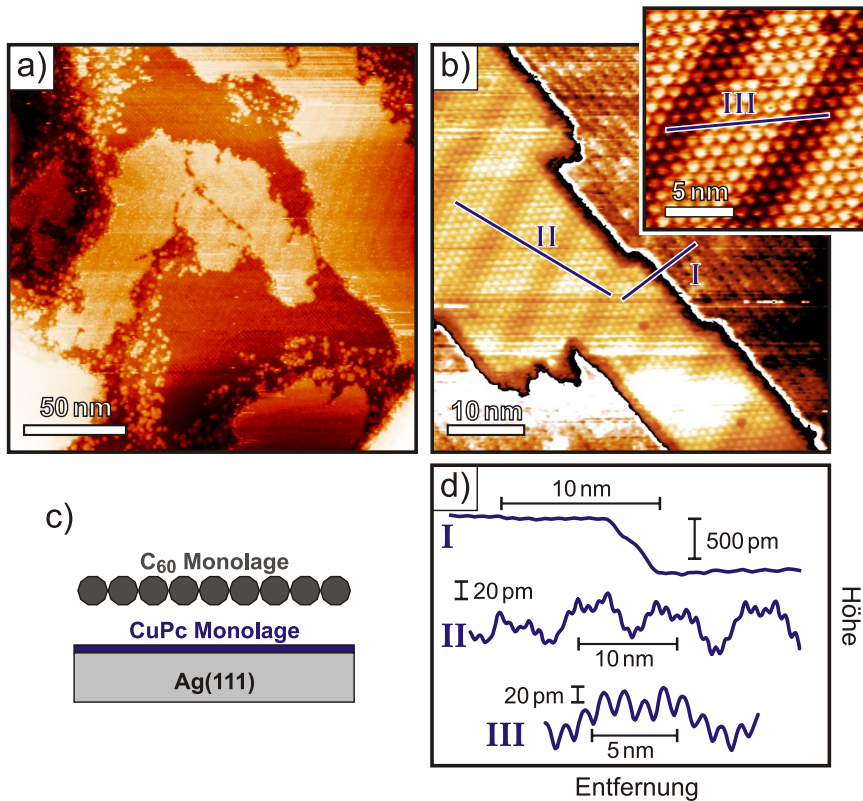


Abbildung A.7: STM-Aufnahme einer C₆₀-Submonolage auf einer CuPc-Monolage auf Au(111).

- a) Übersichtsbild zeigt C₆₀ Inseln mit undefinierten Rändern.
- b) Im Detailbild ist die molekulare Anordnung von CuPc als auch C₆₀ zu erkennen. Das Detailbild zeigt die Rekonstruktion.
- d) Linienprofile zeigen die Höhe einer C₆₀ Stufenkante, und der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion.

Als Alternativmodell zur Adsorption von Pentacen auf einer CuPc-Monolage wurde das beginnende Dünnschichtwachstum einer C₆₀-Monolage auf einer CuPc-Monolage auf Au(111) untersucht. Abbildung A.7 zeigt entsprechende STM-Messungen. Im Übersichtsbild A.7 a sind Inseln mit diffusen Rändern zu erkennen, welche jedoch definiert abbildbar sind, was auf eine relativ niedrigere

Diffusivität der C_{60} Moleküle schließen lässt. In A.7 b ist das quadratische Muster der CuPc-Monolage auszumachen, was eine intakte Monolagenpräparation bestätigt. Zum anderen ist eine C_{60} -Insel aufgelöst, welche laut Linienprofil eine Kantenhöhe von einer Moleküllage aufweist, was die Annahme bestätigt, dass sich die CuPc-Monolage auch unterhalb der C_{60} -Inseln fortsetzt. Das Teilbild zeigt die Auflösung individueller C_{60} -Moleküle im Inneren einer Insel, was wiederum für eine relativ niedrige Mobilität bzw. hohe Kristallinität der Moleküle innerhalb der Inseln spricht. Diese ordnen sich analog zur Bulk-Struktur [235] in einem hexagonalen Gitter an. Die aus den STM-Daten⁴⁷ gewonnene Fläche der Einheitszelle beträgt 87.8 \AA^2 und zeigt im Rahmen der Messunsicherheit der STM-Messungen gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 85.7 \AA^2 . Abhängig von den Tunnelbedingungen kann die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion als Höhenmodulation der C_{60} -Inseln sichtbar gemacht werden. Anhand dieser kann die Orientierung der C_{60} -Einheitszelle relativ zum Substrat zu $\angle ([1\bar{1}0]_{C_{60}}, [1\bar{1}0]_{Au}) = 30^\circ$ bestimmt werden. Sie zeigt außerdem eine Periodizität von 83 \AA und ist damit um 6% vergrößert im Vergleich zu der Modulation einer unbedeckten CuPc-Monolage. Sie deckt sich jedoch gut mit der in Kapitel 4.4 gefundenen Modulation der TiOPc-Bilage.

Trotz der scheinbar guten Kristallinität reicht ein C_{60} -Film von 5 nm nomineller Schichtdicke nicht aus, um bei Röntgenbeugungsexperimenten Intensität hervorzurufen. Nichtsdestotrotz zeigt die geringe Anzahl von frei diffundierenden Molekülen (gemessen bei 110 K) einen signifikanten Unterschied zur Pentacenadsorption auf einer CuPc-Monolage, was der hohen Symmetrie des C_{60} -Moleküls zugeschrieben wird. Um eine maximale Molekül-Molekül-Wechselwirkung zu erzielen, ist keine spezifische azimutale Orientierung des Moleküls vonnöten, welche wie im Falle von Pentacen zu Konflikten bezüglich der lokalen Korrugation der Oberfläche führen kann. Dies wird außerdem durch die relativ kleine Kontaktfläche zwischen C_{60} und dem Substrat (hier CuPc) begünstigt. Ob sich letzteres wiederum negativ auf den Ladungsträgertransport zwischen diesen Schichten ausübt, ist offen.

⁴⁷ Als Referenzierung dient die gleichzeitig aufgenommene CuPc-Monolage, deren Einheitszelle mit einer Fläche von $A = 194 \text{ \AA}^2$ [159] angenommen wird.

A.4 Wachstum von TTF–TCNQ auf KCl(001)-Substraten

A.4.1 Ziel des Projekts

In diesem Projekt werden Dünnschichten des organischen Ladungstransfersalzes Tetrathiafulvalen-Tetracyanoquinodimethan (TTF–TCNQ) hinsichtlich der Kristallisation auf KCl(001)-Substraten in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen untersucht. Es erfolgt außerdem eine Charakterisierung von molekularen Austauschreaktionen an der Organik-Anorganik-Grenzfläche. Anschließend wird ein Konzept zur Übertragung der Filme auf andere Substrate vorgestellt und eine mögliche Anwendung in Form der phasenabhängigen Bestimmung der Peierls-Übergangstemperatur aufgezeigt.

A.4.2 Anmerkung zu Vorarbeiten im Rahmen der Masterarbeit

Das Wachstum von TTF–TCNQ-Dünnschichten auf KCl(001)-Substraten wurde bereits in der Masterarbeit des Autors [155] behandelt. Da viele Fragen dabei offen geblieben sind, soll das Projekt in der vorliegenden Arbeit abgeschlossen werden. Die Charakterisierung des Dünnschichtwachstums mittels AFM (für verschiedene Wachstums-Methoden) wurde bereits ausgiebig in der Masterarbeit diskutiert und soll deshalb in der vorliegenden Arbeit nur zusammenfassend behandelt werden. Aus der Masterarbeit entnommene Leistungen sind gemäß § 8, Abs. (3) der Promotionsordnung vom 15.07.2009 mit entsprechender Quellenangabe markiert. Abbildungen A.8 und A.20 sind an Abbildungen in der Masterarbeit angelehnt. Die Abbildungen A.8–A.18 sind der aus diesem Projekt resultierenden Veröffentlichung [236] entnommen.

A.4.3 Morphologie von TTF–TCNQ-Dünnschichten

Bei Raumtemperatur lässt sich TTF–TCNQ auf KCl(001)-Oberflächen epitaktisch abscheiden. Die Struktur der Dünnschichten ist dem des freien Einkristallwachstums („Bulk“-Struktur/-Phase) sehr ähnlich und wird im Rahmen dieser Arbeit genauer charakterisiert. Abbildung A.8 stellt die Bulk-Struktur und ihre Relation zur KCl(001)-Oberfläche schematisch gemäß den Studien

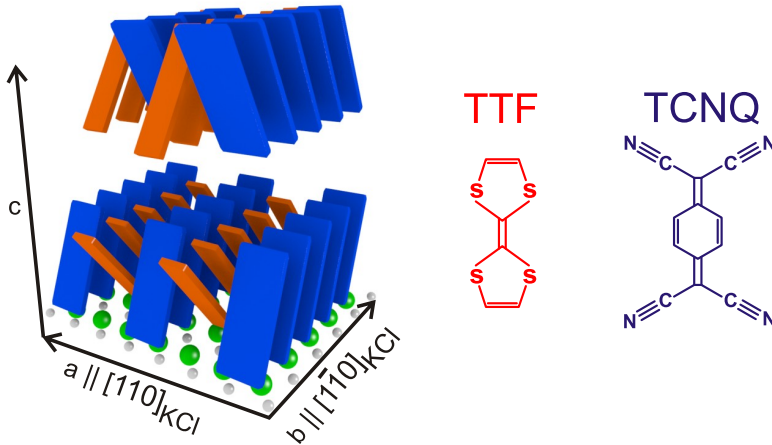


Abbildung A.8: Schematische Darstellung des Wachstums von TTF–TCNQ auf KCl(001)-Oberflächen. Entnommen aus [236].

von Kistenmacher *et al.* (Bestimmung der Kristallstruktur, [237]) und Yase *et al.* (Wachstum auf KCl(001), [238]) dar. Demnach ordnet sich TTF–TCNQ in einer alternierten Stapelstruktur an, wobei die Stapelrichtung der Moleküle ($\hat{=}$ kristallographische b -Richtung) parallel zur $\langle 110 \rangle_{\text{KCl}}$ -Richtung verläuft.⁴⁸ Aufgrund einer für organische Materialien extrem hohen Leitfähigkeit entlang dieser Stapelrichtung, ist polarisationsaufgelöste Spektroskopie an einkristallinen Domänen im Dünnschichtregime ein erstrebenswertes Forschungsziel. Um die Domänengröße maximieren zu können, soll zunächst Kontrolle über die Morphologie von Dünnschichten über die Präparationsbedingungen gewonnen werden. Dazu charakterisiert die vorliegende Studie die Abhängigkeit der Domänengröße epitaktisch abgeschiedener TTF–TCNQ-Dünnschichten von der Substrattemperatur während der Deposition (T_{Sub}).

Wachstum via OMBD

Das Wachstum von TTF–TCNQ auf KCl(001)-Oberflächen zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Abbildung A.9 zeigt AFM Bilder (Amplitude) der bedampften KCl(001)-Oberfläche bei verschiedenen T_{Sub} . Alle Messun-

⁴⁸ In der Abbildung ist $b \parallel \langle \bar{1}10 \rangle_{\text{KCl}}$ eingezeichnet.

Da die TTF–TCNQ-Einheitszelle monoklin ist ($\angle(a,b) = 90^\circ$), gilt auch $b \parallel \langle 110 \rangle_{\text{KCl}}$.

Für das kubische KCl-Kristallgitter gilt außerdem: $([110]_{\text{KCl}}, [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{KCl}}) \in \langle 110 \rangle_{\text{KCl}} = \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{KCl}}$

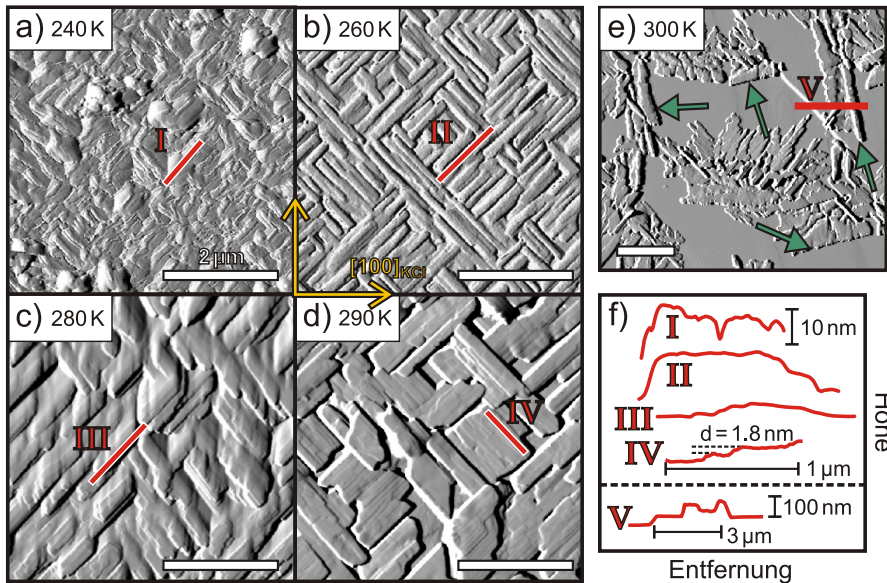


Abbildung A.9: a)-d) AFM Amplitude von TTF-TCNQ Dünnschichten ($d_{\text{nom}} = 50 \text{ nm}$) auf KCl(001) bei verschiedenen T_{Sub} .
 e) Entnetzung des Dünnschicht bei $T_{\text{Sub}} = 300 \text{ K}$.
 Maßstab: $2 \mu\text{m}$. Die Bildkanten entsprechen der $[100]_{\text{KCl}}$ - bzw. $[010]_{\text{KCl}}$ -Richtung.
 f) zugehörige Linienprofile. Entnommen aus [236].

gen erfolgten bei Raumtemperatur. Sie bestätigen den erwarteten, direkten Zusammenhang zwischen T_{Sub} (und damit der Diffusionslänge der Moleküle auf der Oberfläche) und der Domänengröße. Die größten Kristallite innerhalb eines geschlossenen Molekülfilms sind bei $T_{\text{Sub}} = 295 \text{ K}$ zu finden. Bei Temperaturen unterhalb von 260 K bilden sich keine Kristallite in charakteristischer Nadel-Form, sodass hier von einem *hit-and-stick*-Wachstum ausgegangen werden muss. Bei Temperaturen über 295 K führt der kleinere Haftkoeffizient bei gleichzeitig größerer Diffusionslänge zu einer starken Entnetzung der Dünnschichten, wie in Abb. A.9 e gezeigt. Für Temperaturen $\geq 305 \text{ K}$ konnte mittels OMBD keine Adsorption erreicht werden. Beachtenswert ist dabei zum einen, dass der Abfall des Haftkoeffizienten für steigende Temperaturen im Fall von TTF-TCNQ auf KCl(001) sehr abrupt stattfindet: Bei einer nominellen Schichtdicke von 50 nm beträgt das Temperaturfenster zwischen deckendem Dünnschichtwachstum und dem vollständigen Ausbleiben von Adsorption weniger als 10 K . Zum anderen ist anzumerken, dass diese Veränderung des Haftkoeffizienten zufällig in Nähe der Raumtemperatur liegt. Eine leichte Schwankung dieser kann folglich zu großen Unterschieden in der Adsorptionscharakteristik

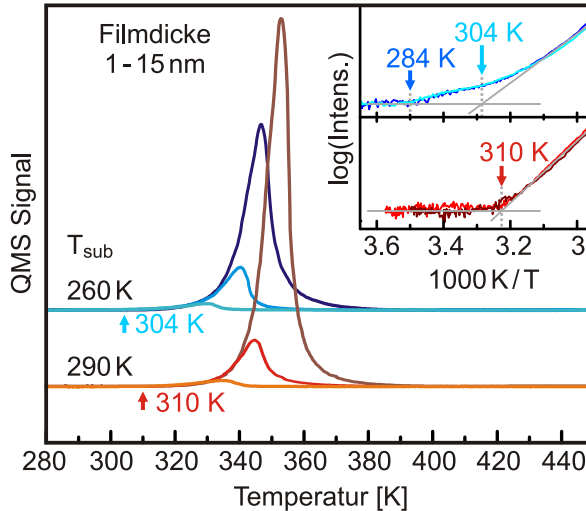


Abbildung A.10: TDS Messungen für verschiedene Filmdicken und Präparationstemperaturen T_{Sub} . Das Arrhenius-Diagramm in der rechten oberen Ecke zeigt, dass der Startpunkt der Desorption von T_{Sub} abhängt. Entnommen aus [236].

führen. Eine zuverlässige und exakte Messung der Substrat-Temperatur beim Wachsen von TTF-TCNQ-Dünnschichten sowie eine exakte Angabe selbiger bei der Präsentation von Ergebnissen ist daher unabdingbar.

Untersuchung der thermischen Stabilität

Um ein tieferes Verständnis der Thermodynamik von TTF-TCNQ Dünnschichten zu entwickeln, wurden TDS-Messungen für verschiedene Filmdicken und Substrattemperaturen während der Herstellung der Filme (T_{Sub}) durchgeführt. In Abbildung A.10 wurde das Signal eines Quadrupol-Massen-Spektrometers für die Masse 204 u^{49} gegen die Temperatur aufgetragen. Wie für Multilagen-desorption zu erwarten, kann eine Desorptionskinetik 0. Ordnung beobachtet werden [144]. Bemerkenswert ist hierbei, dass der Startpunkt der Anstiegsflanke von T_{Sub} abhängt. Dies deutet darauf hin, dass größere Kristallite thermisch stabiler sind, eine Beobachtung, die für andere organische Dünnschichten bekannt ist, bspw. für Rubren [239] und PTCDA [240]. Im hier gezeigten Fall beginnt die Anstiegsflanke der Desorption für Filme, die bei $T_{\text{Sub}} = 260 \text{ K}$ präpariert werden, bei 304 K , und damit 6 K eher als bei Filmen, die bei 290 K aufgebracht

⁴⁹ 204 u entspricht sowohl der Masse von TTF, als auch der von TCNQ.

werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der „Beginn“ der Desorption bei einer Desorptionskinetik 0. Ordnung unterschiedlich definiert werden kann. In diesem Fall wurde zu diesem Zweck ein Arrhenius-Diagramm erstellt, d.h. die logarithmierte Intensität wurde gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (s. Teilbild in Abb. A.10). Der exponentielle Anstieg des Signals wird somit linear dargestellt und auf die x-Achse extrapoliert. In dieser Studie wird der „Beginn“ der Desorption als Schnittpunkt dieser Steigungsgeraden mit dem Rauschlevel bei tieferer Temperatur definiert. Diese Temperatur liegt deshalb weit unterhalb der *gefühlten* Desorptionstemperatur, die auf sichtbare Veränderung der Probe beruht und eher dem Maximum des QMS-Signals entspricht.

Im oben erwähnten Arrhenius-Diagramm wird eine weitere Eigenschaft von TTF–TCNQ Dünnschichten deutlich: Bei den unterhalb der Raumtemperatur aufgetragenen Schichten zeigt sich bei 284 K, und damit vor Beginn der definierten Desorptionsflanke, bereits ein leichter Anstieg der QMS-Intensität. Dieses Phänomen wird einem Kristallisierungsprozess zugeschrieben, der thermisch induziert beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur stattfindet. Als „post-Depositions-Kristallisation“ ist dieser Effekt bereits für viele organische Halbleiterschichten bekannt, zum Beispiel für Rubren [241], HBC [242], Perylen [184] und mehrere TTF-Verbindungen wie (BEDT-TTF)₂I₃ [243]. Da die zuvor gezeigten AFM-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, muss auch bei diesen Schichten von einer post-Depositions-Kristallisation ausgegangen werden, was hinsichtlich der beobachteten Domänengröße zu verfälschten Ergebnissen führt.

Bei Betrachtung der TD-Spektren fällt auf, dass unabhängig von der Wahl von T_{Sub} das Maximum der Desorption bei Temperaturen liegt, die höher als die zuvor gefundene Temperaturgrenze für Adsorption von Molekülen bei Bedampfung per OMBD sind. Es gibt also einen Temperaturbereich, bei dem keine neuen Moleküle auf KCl aufgebracht werden können, bereits adsorbierte jedoch nur in marginalem Maße desorbieren. Dies eröffnet neue Möglichkeiten der Schichtherstellung bei erhöhten Temperaturen, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

Wachstum via Seed-Layer

Das Seed-Layer-Verfahren zur Herstellung dünner TTF–TCNQ-Filme auf KCl(001) ist durch den im vorherigen Abschnitt herausgearbeiteten Temperaturunterschied zwischen Ad- und Desorption motiviert und bereits in [155]

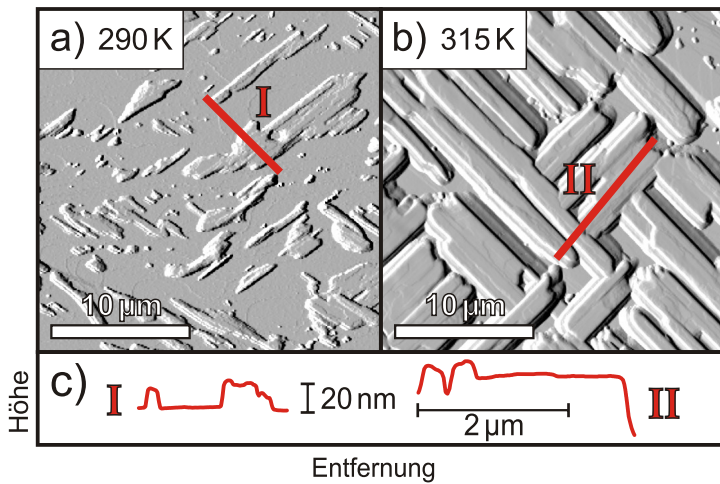


Abbildung A.11: a) Seed-Layer mit nomineller Schichtdicke von 10 nm. b) Finale Schicht mit nomineller Dicke von 50 nm. c) Entsprechende Linienprofile. Maßstab: 2 µm. Die Bildkanten entsprechen der $[100]_{\text{KCl}}$ - und $[010]_{\text{KCl}}$ -Richtung. Entnommen aus [236].

ausgiebig charakterisiert. In Kürze: Werden dünne TTF–TCNQ Filme (10 nm, „Seed-Layer“) bei $T_{\text{Sub}} < 300 \text{ K}$ hergestellt, können sie auf $300 \text{ K} < T_{\text{Sub}} < 320 \text{ K}$ erwärmt werden, ohne dass die bestehenden, entnetzten Kristallite desorbieren. Dadurch bedingt, dass der Haftkoeffizient von TTF–TCNQ auf sich selber größer ist als der auf $\text{KCl}(001)$, können diese Kristallite durch weitere Deposition auch bei erhöhter Temperatur vergrößert werden („Final-Layer“). Mithilfe dieses Verfahrens hergestellte Dünnschichten sind in Abbildung A.11 dargestellt: Zuvor unbedeckte Stellen werden bei der Deposition bei erhöhter Temperatur durch Vergrößerung bereits vorhandener Nuklei überwachsen, bis dass sich ein nahezu geschlossener Film ergibt (s. Abb. A.11 b). Eine Analyse der Kristallitgrößen ergibt jedoch keine signifikante Vergrößerung der Kristallite gegenüber der klassischen OMBD bei $T_{\text{Sub}} = 290 \text{ K}$. Ebenso wenig ist die Kristallitgröße in diesem Verfahren abhängig von der Temperatur, bei welcher die Seed- oder Final-Layer aufgebracht wurden. Trotzdem ist diese Methode zur Moleküladsorption bei erhöhten Temperaturen und kleinem Stickingkoeffizienten prinzipiell arbeitsfähig und sollte leicht auf andere Systeme übertragbar sein.

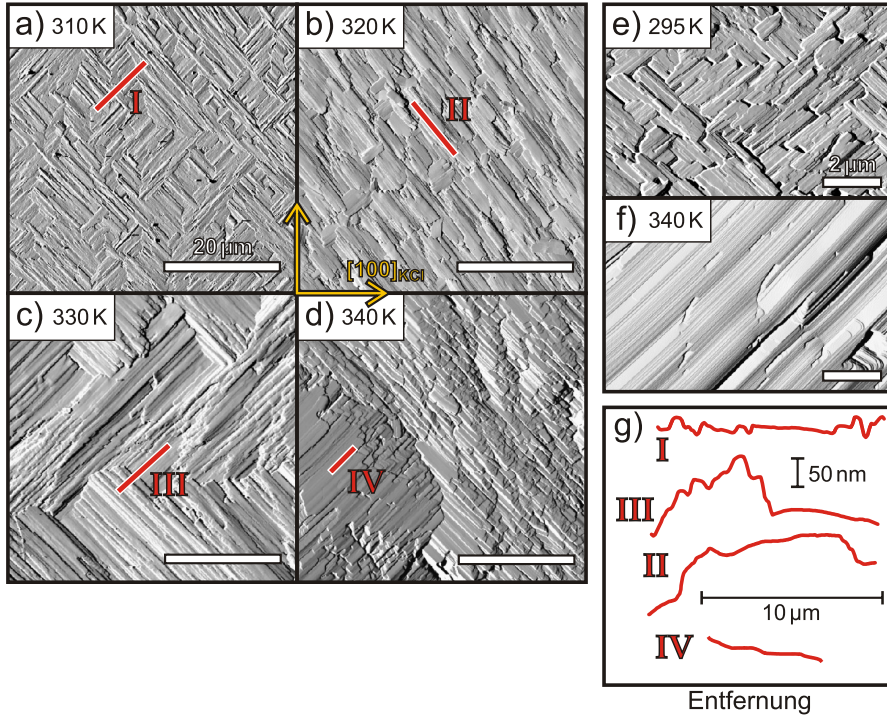


Abbildung A.12: a)-d) AFM Amplitude von TTF-TCNQ Dünnschichten auf KCl(001) bei verschiedenen T_{Sub} . Maßstab: 20 μm .
e)-f) Vergleich von Schichten, die mit OMBD und HW hergestellt wurden, im gleichen Maßstab (5 μm).
g) Zugehörige Linienprofile. Die Bildkanten entsprechen der $[100]_{\text{KCl}}$ - und $[010]_{\text{KCl}}$ -Richtung. Entnommen aus [236].

Wachstum via Hot Wall

Um noch höhere Adsorptionstemperaturen zu erreichen, wurde eine sogenannte Hot-Wall-Apparatur genutzt. Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der in Abbildung A.12 gezeigten Ergebnisse findet sich in Quelle [155]. Gezeigt sind analog zu Abb. A.9 AFM Bilder (Amplitude) von TTF-TCNQ Dünnschichten, die bei verschiedenem T_{Sub} (jeweils im Teilbild angegeben) aufgebracht wurden. Dadurch, dass sich beim Hot-Wall-Verfahren die Probe mit dem Tiegel in einem rundum geheizten, geschlossenen System befindet, können sehr viel höhere Adsorptionstemperaturen erreicht werden. Somit konnten Filme bei T_{Sub} bis zu 340 K aufgebracht werden. Die Kristallitgröße nimmt dabei drastisch zu und setzt damit den Trend der mithilfe von OMBD bei tieferen Temperaturen aufgetragenen Dünnschichten fort. Man beachte den um Faktor 10 größeren Maßstab

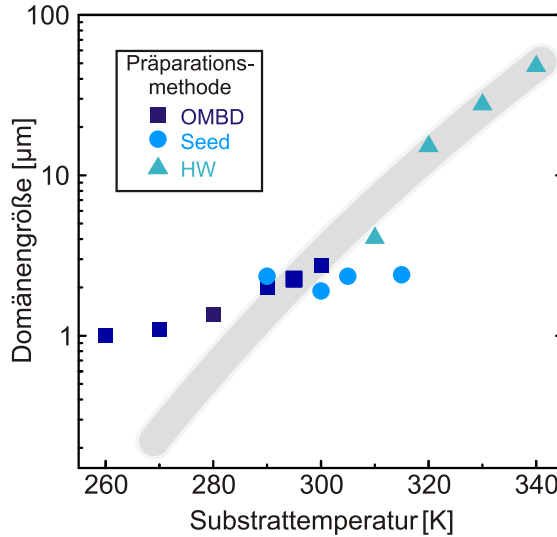


Abbildung A.13: Zusammenfassung der Kristallitgröße, geplottet über T_{Sub} , aufgeschlüsselt nach Präparationsmethode. Der Verlauf kann durch die Diffusionslänge L approximiert werden. Die Abweichung bei tiefen Temperaturen ist Folge der post-Depositions-Kristallisation. Entnommen aus [236].

der AFM Ausschnitte beim Vergleich der beiden Präparationsmethoden (wie auch in Abb. A.12 e,f verdeutlicht).

Zusammenfassung der Kristallitgröße

Abbildung A.13 vergleicht die bisher gezeigten epitaktischen Dünnschichten von TTF-TCNQ auf KCl(001). Aufgetragen ist der durchschnittliche Durchmesser einer Domäne gegen T_{Sub} . Die verschiedenen Präparationsmethoden sind durch unterschiedliche Farben und Symbole angezeigt. In die Abbildung ist außerdem die Diffusionslänge L eines Moleküls auf einer Oberfläche mit $L \approx L_0 \cdot e^{-(E_0/(k_B T))}$ [244] als grauer Balken eingezeichnet. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Domänengröße, deren Verlauf mit dem von L gut übereinstimmt, wenn eine Diffusionsenergie von $E_0 = 58 \text{ kJ/mol}$ angenommen wird. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbarer Moleküle, z.B. Anthracen (202 kJ/mol , [245]). Abweichungen im unteren Temperaturbereich werden auf die oben erwähnte post-Depositions-Kristallisation während des Erwärmens der Probe auf Raumtemperatur zum Durchführen der Messung zurückgeführt.

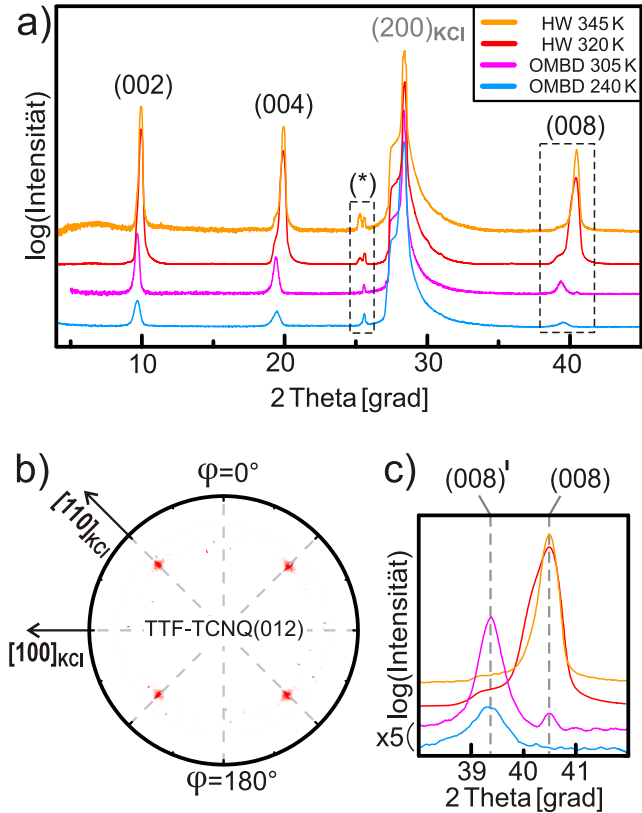


Abbildung A.14: a) Röntgendiffraktogramm (*out-of-plane*) von TTF-TCNQ Dünnschichten für verschiedene T_{Sub} .
 b) *in-plane* Diffraktogramm der TTF-TCNQ (012)-Ebene.
 c) Vergrößerung des Bereichs um den (008)-Reflex. Entnommen aus [236].

Kristallinität

Die Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie bestätigt die erwartete kristalline Orientierung, d.h. die kristallographische (a,b)-Ebene liegt parallel zum Substrat. Außerdem wird die Koinzidenz der kristallographischen b -Achse mit der $\langle 110 \rangle_{\text{KCl}}$ -Richtung mit *in-plane*-Beugungsexperimenten bestätigt. Die Röntgenbeugung zeigt jedoch auch zwei Phänomene, welche in der bisherigen Literatur keine Beachtung finden. In der in Abbildung A.14 a mit (*) gekennzeichneten Region entsteht für hohe T_{Sub} ein zusätzlicher Reflex, dessen Ursprung im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit [155] nicht geklärt werden konnte, aber aus der Perspektive von molekularen Austauschreaktionen

an verborgenen Grenzflächen von Interesse ist und deshalb in Abschnitt A.4.5 näher beleuchtet wird. Ein zweites, ebenfalls bis dato unbetrachtetes Phänomen ist eine diskrete Änderung des $(00n)$ -Interlagenabstands in Abhängigkeit von T_{Sub} , welcher für den (008) -Reflex in Abb. A.14 c vergrößert dargestellt ist. Interessanterweise zeigt sich, dass der Reflex für hohe Substrattemperaturen (und hohe Filmdicken, experimentell bedingt durch die Präparation via Hot-Wall-Apparatur) näher an der theoretischen Position, abgeleitet aus der Bulk-Struktur, liegt. Die geänderte Struktur zeigt wesentliche Merkmale einer Dünnschichtphase, wie sie für diverse andere organische Materialien bei der Abscheidung als Dünnschicht auf ein Substrat auftritt,⁵⁰ weswegen sie auch im Falle von TTF–TCNQ als Dünnschichtphase bezeichnet werden sollte. Im Folgenden wird sie detaillierter charakterisiert.

Die aus den Beugungsexperimenten resultierende Fragestellung, nämlich durch welche Parameter die Dünnschichtphase induziert wird, wird durch Abbildung A.15 näher betrachtet. Auch Filme, die via OMBD und nicht nur via Hot-Wall präpariert werden, zeigen bei einer Dicke von mehreren μm die erwartete Bulk-Struktur. Damit ist die bei einer Dicke von 200 nm noch immer beobachtete Dünnschichtphase nicht nur von T_{Sub} abhängig, welches bei allen in Abb. A.15 verwendeten Filmen 280 K betrug, sondern vor allem durch die Filmdicke. Da TTF–TCNQ auf KCl epitaktisch wächst, ist ein nennenswerter Einfluss des Substrats auf die Nukleation der ersten Schichten zu erwarten. Die These, ob die zufällige, gute Übereinstimmung des Kristallgitters von TTF–TCNQ und der KCl(001)-Oberfläche diese Abweichung von der Bulk-Struktur induziert, wird durch die Abscheidung von TTF–TCNQ Filmen identischer Dicke und Substrattemperatur auf SiO_2 überprüft. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung A.15 b gezeigt und offenbaren überraschenderweise einen gegenteiligen Effekt. In diesem Fall wird auch für 20 μm dicke Filme eine Kristallisation in Dünnschichtphase gefunden. Erst makroskopische Mengen TTF–TCNQ auf SiO_2 -Substraten, welche zum Wachstum dreidimensionaler, sternförmiger Kristall-Nadeln führt, zeigen die erwartete Bulk-Struktur. Mitnichten ist also die TTF–TCNQ-KCl Wechselwirkung im Speziellen für die Ausformung der Dünnschichtphase verantwortlich. Die scheinbar gute Epitaxie führt in jenem Falle zu einer (dickenmäßig) früheren Ausformung der Bulk- anstelle der Dünnschichtphase. Da die SiO_2 -Oberfläche keine Korrugation, eine äußerst kleine Rauigkeit hat und obendrein praktisch keine elektrostatische Wechselwirkung eingeht, ist die Ausbildung der Dünnschichtphase Folge der bloßen Anwesenheit eines Sub-

50 Substratinduzierte Dünnschichtphasen werden beispielsweise für Pentacen [130], Perfluoropentacen [180], Sexithiophen [179] und p-Sexiphenyl [181] beobachtet.

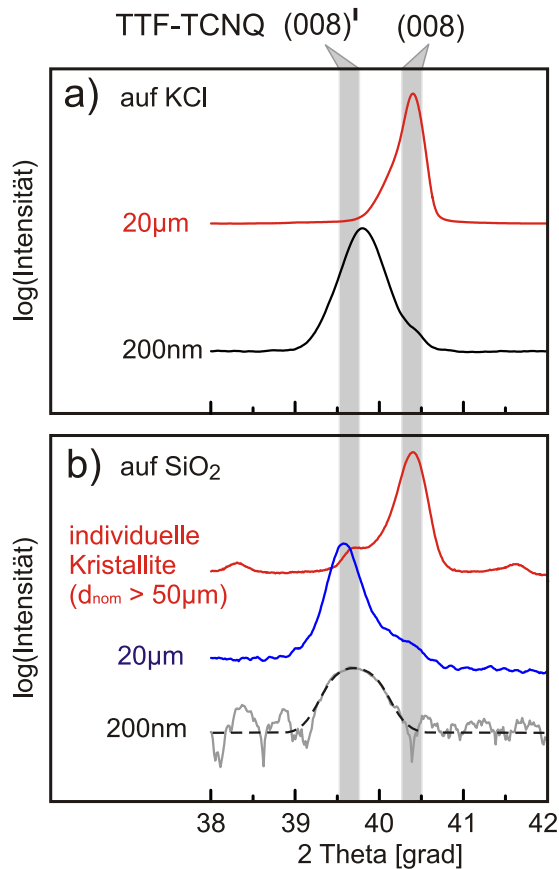


Abbildung A.15: Röntgenbeugung an TTF-TCNQ-Filmen unterschiedlicher Dicke, gewachsen bei $T_{\text{Sub}} = 280 \text{ K}$ auf a) KCl und b) SiO_2 . Entnommen aus [236].

strats, also der van-der-Waals-Wechselwirkung einer neutralen Oberfläche und der ersten TTF-TCNQ Lage. Damit ist anzunehmen, dass bei der Adsorption von TTF-TCNQ auf inerten Substraten und Filmdicken unterhalb eines μm stets die Dünnschichtphase angenommen wird.

A.4.4 Charakterisierung der Dünnschichtphase

Die Adaption der Dünnschichtphase in relativ dicken Filmen auf SiO_2 erlaubt die Kartierung des reziproken Raums per Röntgenbeugung („reciprocal space map“, RSM). Da die Kristallite, anders als auf $\text{KCl}(001)$, keine präferierte azimutale Orientierung aufweisen, können durch Variation des Bragg-Winkels 2θ sowie

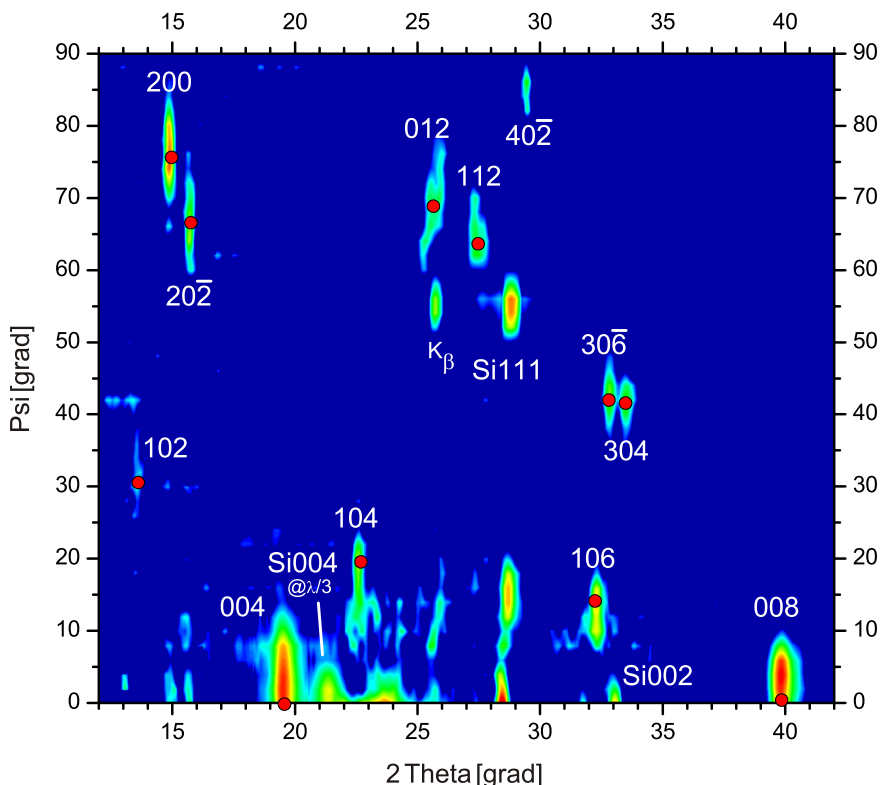


Abbildung A.16: Reciprocal space map der TTF-TCNQ Dünnschichtphase auf SiO_2 . Die Intensität einzelner Peaks wurde zwecks besserer Erkennbarkeit nicht-linear skaliert. Rote Punkte zeigen die zur Berechnung der neuen Einheitszellen-Parameter genutzten Ebenen an. Entnommen aus [236].

des Polarwinkels ψ , alle möglichen Beugungsreflexe aufgenommen werden. Aus diesen Informationen konnten genügend Beugungsreflexe eindeutig einer kristallographischen Ebene zugeordnet werden, um damit die Kristallstruktur mithilfe eines Algorithmus von Laugier und Bochu [246] neu zu berechnen.⁵¹

Die erhaltenen Gitterparameter sind in Tabelle A.1 aufgelistet und der Bulk-Struktur gegenübergestellt. Details zur Berechnung finden sich in [236]. Es zeigt sich eine verschwindende Veränderung des Einheitszellen-Volumens sowie der kristallographischen a -Achse. Gleichzeitig sind starke Veränderungen der

⁵¹ Um die prinzipielle Funktionsweise des Algorithmus zu überprüfen, wurde zunächst die Bulk-Struktur anhand einer Messung an TTF-TCNQ-Pulver reproduziert. Die erhaltenen Abweichungen liegen im Bereich von 0.4%, was damit der ungefähren Ungenauigkeit der angegebenen Struktur der Dünnschichtphase entspricht.

	bulk phase	thin film	Δ (abs.)	Δ (rel.)
a	12.30	12.26	-0.04	-0.3 %
b	3.82	3.77	-0.05	-1.3 %
c	18.47	18.69	0.22	1.2 %
α	90	90	-	-
β	104.46	103.76	-0.70	-0.7 %
γ	90	90	-	-
cell volume	839.89	838.74	-1.15	-0.1 %

Tabelle A.1: Kristallstruktur von TTF–TCNQ in Bulk-Phase [237] und Dünnschichtphase. Alle Längen und Winkel sind in [Å] und [deg] gegeben, Volumen in [Å³].

b- und *c*-Achse messbar: Während sich die *c*-Achse gegenüber der Bulk-Phase vergrößert, verkleinert sich der Abstand entlang der Stapelrichtung (\rightarrow Abb. A.8). Als mögliche Interpretation liegt nahe, dass sich der Verkippungswinkel der Moleküle innerhalb der Einheitszelle ändert und die Moleküle sich aufrichten. Damit ist der Fall vergleichbar mit dem prominenten Beispiel der Pentacen-Dünnschichtphase, bei der ebenfalls eine Aufrichtung der Moleküle zu einer Vergrößerung des Interlagenabstands führt [138]. Da der intermolekulare Ladungsträgertransport maßgeblich über die Entfernung der Moleküle voneinander bestimmt wird (es besteht ein quasi Tunnelkontakt, welcher gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.1.1 exponentiell von der Dicke der Vakuumbarriere abhängt), kann auch eine kleine Änderung des Molekülabstands zu einer großen Änderung in der Leitfähigkeit führen [213].

A.4.5 Verunreinigungen bei hohen Substrat-Temperaturen

Für TTF–TCNQ-Filme, welche per Hot-Wall präpariert wurden, also bei hoher Temperatur und hoher Filmdicke zeigt Röntgenbeugung einen zusätzlichen Reflex bei $\theta = 25.2^\circ$, welcher weder der Bulk- noch der Dünnschichtphase zugeordnet werden kann. Als Referenzierung dient der benachbarte K_β -Reflex des Substrats. Die Position des unbekanntes Reflexes stimmt dagegen sehr gut mit der theoretischen Position des $(020)_{\text{TCNQ}}$ überein [247], sodass die Vermutung von Adsorption von phasensepariertem TCNQ naheliegt. Dazu passt, dass im optischen Mikroskop Kristallite mit deutlich veränderter optischer Signatur gefunden werden. Nicht nur ist die Farbgebung unterschiedlich,

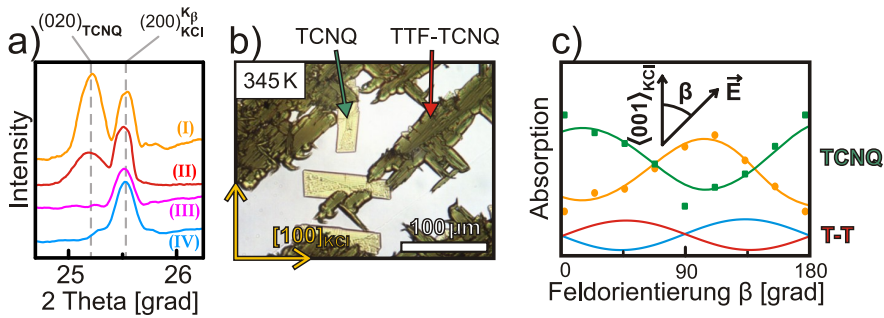


Abbildung A.17: a) Vergrößerung der Röntgenbeugung um den Bereich des $(100)_{\text{KCl}}, \text{K}_\beta$
 b) Optische Mikroskopie zeigt Kristallite, die in Farbe, Habitus und Orientierung von TTF-TCNQ Kristalliten abweichen.
 c) Optische Absorptionsmessung für verschiedene Polarisationsrichtungen. Entnommen aus [236], SI.

sondern insbesondere ist die Winkelabhängigkeit der Absorption polarisierten Lichts unterschiedlich. Abbildung A.17 c zeigt die Absorption von TTF-TCNQ-Kristalliten in Abhängigkeit des Polarisationswinkels bei normalem Lichteinfall. Sie zeigt erwartungsgemäß für individuelle Kristallite eine zweizählige Symmetrie und Absorptionsmaxima bei 45° & 225° bzw. 135° & 315° .⁵² Die optische Absorption von TCNQ-Kristalliten ist ebenfalls zweizählig, doch finden sich Kristallite in einer Vielzahl verschiedener Orientierungen. Am häufigsten sind dabei Vertreter der Orientierung mit einem Azimutwinkel von $\sim 20^\circ$ relativ zur $\langle 100 \rangle_{\text{KCl}}$ -Richtung zu finden.

Das Auftreten von phasenseparierten TCNQ-Kristalliten trifft nicht nur für Proben aus der Hot-Wall-Präparation zu, sondern auch für OMBD-präparierte Filme bei hohen T_{Sub} . In Abbildung A.9 e wurden bereits Kristallite mit unverständlicher azimuthaler Orientierung erwähnt. Mit dem optischen Mikroskop betrachtet (\rightarrow Abb. A.18 a), zeigen die quaderförmigen Kristallite eine optische Signatur, die von der Signatur der Bereiche mit bekanntem TTF-TCNQ-Wachstum abweicht. Je höher die Substrattemperatur beim Aufwachsen der Filme gewählt wird, desto größer ist der Anteil des phasenseparierten TCNQ. Als Vergleich ist in Abb. A.18 d ein Film aus reinem TCNQ aufgebracht worden, welcher eine identische optische Erscheinung wie die phasenseparierten Kristallite zeigt. Mittels *in-plane* XRD-Messungen kann die aus der Literatur bekannte, epitaktische Relation von TCNQ-Kristalliten auf $\text{KCl}(001)$ -Oberflächen

⁵² Abbildungen, welche die Winkelabhängigkeit der optischen Absorption von TTF-TCNQ illustrieren und erläutern, finden sich in [155].

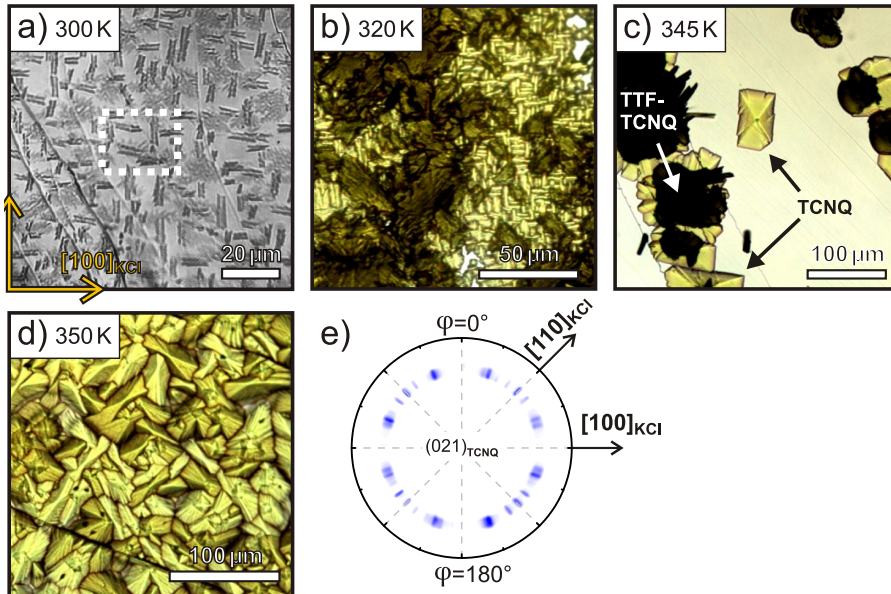


Abbildung A.18: a) Phasenseparation in einem OMBD-präparierten Film.
 b,c) Steigender Anteil phasenseparierter TCNQ-Kristallite bei steigendem T_{Sub} .
 d) TCNQ-Film auf KCl(001).
 e) *in-plane*-Röntgendiffraktogramm der (021)-Ebene. Teilweise entnommen aus [236], SI.

reproduziert werden [247], welche mit der Richtung der optischen Adsorption korreliert. Auch hier finden sich Intensitätsmaxima bei $\sim 20^\circ$ relativ zur $\langle 100 \rangle_{\text{KCl}}$ -Richtung.

Das Auftreten der Phasenseparation ist insofern erstaunlich, als dass TTF und TCNQ nicht nur durch van-der-Waals-Kräfte, sondern zusätzlich durch den (unvollständigen) Ladungstransfer aneinander gebunden sind und mit 471 kJ/mol eine Gitterenergie aufweisen, die etwa 3-mal so hoch ist wie die von rein Van-der-Waals-gebundenen organischen Molekülkristallen wie Pentacen oder Rubren [239, 248, 249]. Zum Verständnis hilft die Betrachtung der Sublimationsenthalpien der Einzelbestandteile TTF und TCNQ, welche mit 290 kJ/mol und 644 kJ/mol sehr unterschiedlich sind. Im Falle einer spontanen Dissoziation aufgrund erhöhter Substrattemperatur sublimiert TTF und hinterlässt die thermisch stabileren TCNQ Moleküle, welche aufgrund der höheren Sublimationsenthalpie als phasenseparierte Verunreinigung kristallisieren können.

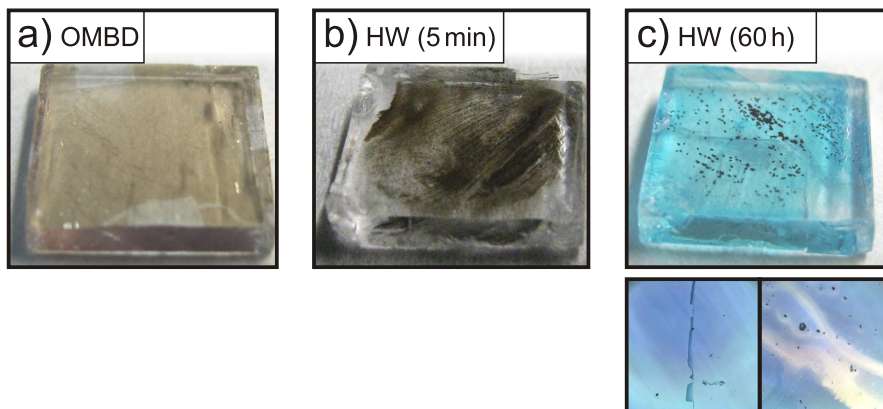


Abbildung A.19: Optischer Unterschied von Proben verschiedener Präparationsmethoden. Eine Präparationsdauer von mehr als 24 h in der Hot-Wall Apparatur führt zu einer Verfärbung der KCl(001)-Oberfläche. Teilbilder in c zeigen Aufnahmen des optischen Mikroskops mit einer Kantenlänge von ca. 500 µm.

A.4.6 Grenzflächenphänomene bei Langzeitreaktionen

Im Folgenden wird ein Phänomen beschrieben, welches weder in oben erwähnter Masterarbeit [155], noch in der dazugehörigen Veröffentlichung [236] illustriert oder diskutiert worden ist und deshalb an dieser Stelle als Grundlage für zukünftige Projekte zugänglich gemacht werden soll. Basis ist die Beobachtung, dass die KCl(001)-Oberfläche eine optisch klar sichtbare, blaue Verfärbung annimmt, wenn die Bedampfung in der Hot-Wall-Apparatur länger als 24 h andauert. Ein direkter Vergleich mit der optischen Erscheinung von typischen Proben, welche per OMBD und Hot-Wall-Apparatur präpariert wurden, ist in Abbildung A.19 zu finden. Eine solche Verfärbung tritt nicht nur bei der Adsorption von TTF–TCNQ, sondern auch bei der langfristigen Deposition von TCNQ auf. Ein mögliches Szenario ist ein auf makroskopischen Zeitskalen ablaufender Reaktionsprozess zwischen TCNQ und dem KCl Einkristall, zum Beispiel die Ausbildung von K–TCNQ-Komplexen.

Um diese These zu überprüfen wurden UV/Vis-Spektren von TCNQ in Lösung (Acetonitril), als Dünnschicht auf KCl(001)⁵³ und von einer „blauen“ Probe aufgenommen und mit der Literatur [250] verglichen. Der Vergleich zeigt ers-

⁵³ Die nominelle Dicke dieses Films ist aufgrund der Präparation mittels Hot-Wall-Verfahren unbekannt. Sie beträgt etwa 1 µm.

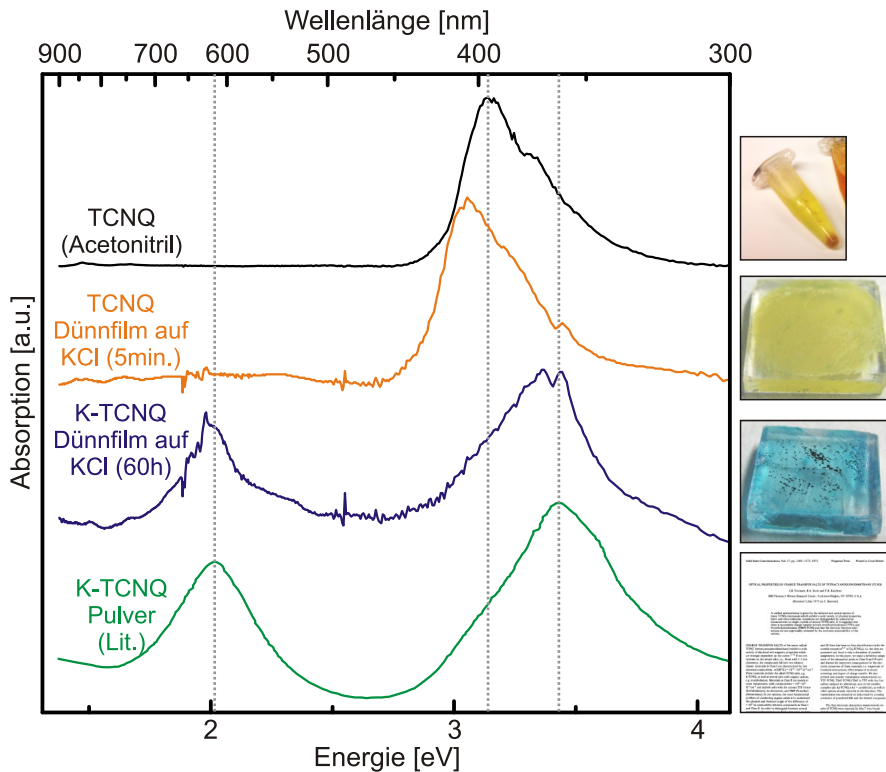


Abbildung A.20: UV/Vis-Spektren von a) TCNQ in Acetonitril, b) TCNQ als Dünnschicht auf KCl(001), c) einer „blauen“ Probe (K-TCNQ auf KCl(001)), d) Literaturdaten aus [250].

tens eine gute Übereinstimmung der Spektren von TCNQ in Lösung und als Dünnschicht. Die energetische Verschiebung der Hauptabsorption bei 3.2 eV ist auf Änderungen der energetischen Niveaus bei Anordnung der Moleküle im Kristallgitter (und damit der Ausbildung einheitszellenübergreifender Banden) zurückzuführen. Zweitens zeigt auch die „blaue“ Probe eine solche energetische Verschiebung der Hauptabsorption, jedoch in Richtung höherer Energien. Daneben zeigt sie eine starke, breite zweite Absorption bei 2 eV, welche (drittens) eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Daten von Torrance *et al.* [250] aufweist. Dies ist kein eindeutiger Beweis, doch ein äußerst starkes Indiz für die These der K-TCNQ-Bildung an der TCNQ-KCl-Grenzfläche, welche in Abschnitt A.4.8 weiter diskutiert wird.

Eine weitergehende Charakterisierung der K-TCNQ-Schicht mittels AFM hat die Bestimmung der Dicke der Durchmischungsschicht zum Ziel. Dazu wird

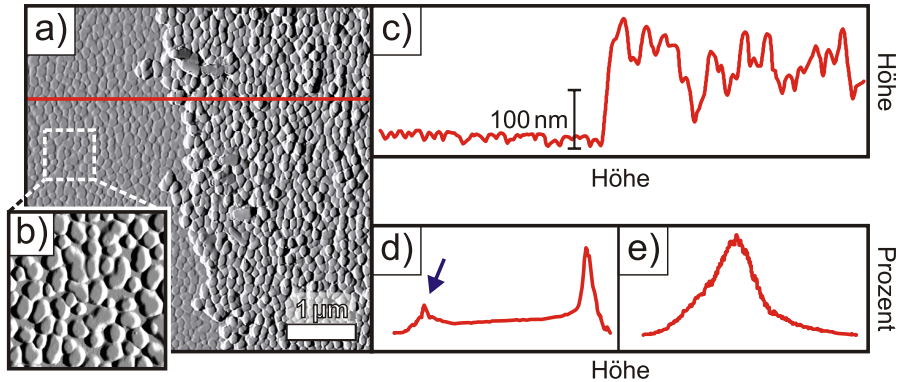


Abbildung A.21: a) AFM Bild (Amplitude) der Kante zwischen bläulich erscheinendem Film und per Klebestreifen abgezogenem Bereich.
 b) Vergrößerung des linken Bereichs.
 c) Linienprofil über die Kante.
 d) Histogramm des vergrößerten, abgezogenen Teils. Ein Pfeil markiert das planare Substrat.
 e) Histogramm des unbehandelten Bereichs.

die Schicht in einem definierten Bereich mithilfe von Klebeband abgezogen. In Abbildung A.21 ist die Grenze zwischen dem Bereich der Probe, bei dem die Oberfläche abgezogen wurde (links), und einem unbehandelten Bereich (rechts) gezeigt. Optisch wird die Verfärbung mithilfe des Klebebands entfernt. Die Morphologie betreffend sind die beiden Bereiche kaum zu unterscheiden, da in beiden rundliche Kristallite mit ca. 100 nm Durchmesser zu finden sind. Die in den Teilbildern A.21 d,e gezeigten Histogramme zeigen für den abgezogenen Bereich jedoch, dass die Kristallite in diesem Bereich auf einem planaren Untergrund stehen (ersichtlich durch ein zweites Maximum im Histogramm, markiert durch einen blauen Pfeil). Im Histogramm der „Multilage“ im rechten Teilbild ist ein solcher planarer Untergrund nicht auszumachen, da unterhalb der Kristallite wiederum rundliche Strukturen zu finden sind, welche im Histogramm einen diffusen Untergrund ohne erkenntliches Maximum erzeugen. Offensichtlich liegt also eine stabilisierte „Monolage“ der reagierten Kristallite im linken Bildbereich vor. Die Dicke dieser „Monolage“ beträgt etwa 16 nm und ist nicht zu verwechseln mit einer molekularen Monolage, wie sie in den vorherigen Abschnitten dieser Arbeit diskutiert wurde. Umso verwunderlicher ist dadurch ihr offensichtlich stabilerer Charakter gegenüber der „Multilage“, welche sich mithilfe des Klebebands geschlossen entfernen lässt. Mithilfe dieser Ergebnisse kann die Dicke der reagierten Schicht auf ca. 270 nm bestimmt werden. Da sich der optische Farbeindruck der Reaktionsschicht proportional zur

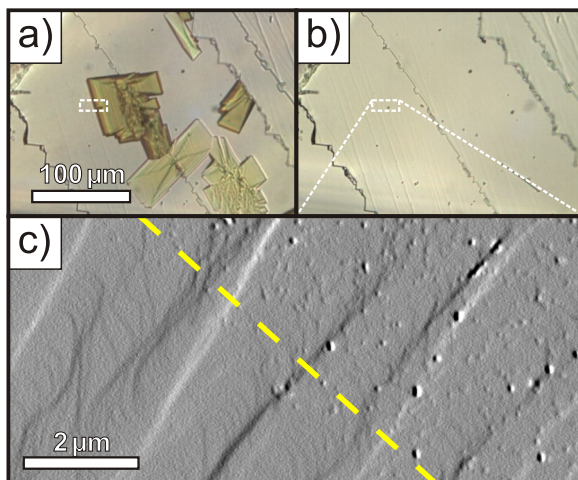


Abbildung A.22: a), b) Optische Mikroskopie von TCNQ-Einkristallen auf KCl vor und nach Erhitzen der Probe auf 340 K für 18 h. c) AFM-Amplitudenbild am Randbereich eines desorbierten TCNQ-Kristalls. Die Oberfläche zeigt Verunreinigungen, jedoch keine grob modifizierte Oberfläche wie in Abb. A.21.

Bedampfungsdauer einstellt, ist anzunehmen, dass diese Schichtdicke durch die Reaktionszeit, also die Bedampfungszeit in der Hot-Wall-Apparatur, beeinflusst werden kann.

Obgleich der oben beschriebene Reaktionsprozess augenscheinlich sehr langsam abläuft, setzt die Durchsetzung einer mehrere 100 nm dicken KCl- bzw. TCNQ-Schicht erheblichen Massentransport voraus, woraus die lange Reaktionszeit bis zur optisch sichtbaren, blauen Färbung folgt. Es stellt sich damit die Frage, ob eine Austauschreaktion an der TCNQ-KCl-Grenzfläche auf molekularer Ebene bereits auf sehr viel kleineren Zeitskalen erfolgt und damit ein unvermeidbarer Effekt bei der Herstellung von TCNQ-Dünnschichten wäre. Um dies zu überprüfen, wurden TCNQ-Kristallite in kurzer Präparationszeit auf KCl abgeschieden und nachträglich wieder desorbiert. Abbildung A.22 illustriert dies. Da die Formation von K-TCNQ mit einem Energiegewinn verbunden zu sein scheint, sollten oberflächliche K-TCNQ-Komplexe thermisch stabiler sein und den TCNQ-Desorptionsprozess überdauern. Tatsächlich offenbart eine AFM-Messung des Ortes, an dem ein TCNQ-Kristall desorbiert wurde, eine Modifikation der Oberfläche. Diese besteht jedoch weniger aus kristallinen Strukturen, sondern vielmehr aus einer deutlichen Aufrauung der Oberfläche. Die chemische Zusammensetzung dieser Oberfläche kann mit den zur Verfü-




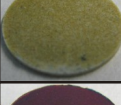
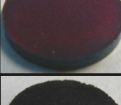

	Gitter Energie [kJ/mol]	Farbe			
		gemörsert	gepresst	geheizt	
NaCl	766	gelblich	gelblich	gelblich	
NaBr	731	gelblich	gelblich	gelblich	
KCl	692	gelblich	gelblich	blau	
KBr	666	gelblich	gelblich	gelblich	
KI	631	grünlich	grünlich	violett	
CsI	582	gelblich	grau	schwarz	

Abbildung A.23: Farbvergleich und Gitterenergien nach [251] verschiedener Alkali-TCNQ Presslinge. Der Trend zu stärkerer Verfärbung bei kleinerer Gitterenergie ist erkennbar.

gung stehenden Methoden nicht erörtert werden. Als Fazit dieser Untersuchung bleibt damit, dass die Grenzfläche zwischen TCNQ und KCl überraschende Interaktionen zeigt. Mikroskopischen, oder gar theoretischen Betrachtungen dieser Grenzfläche muss eine ausgiebige Charakterisierung dieser Grenzfläche vorausgehen.

A.4.7 Formation von Alkali-TCNQ Verbindungen

Die Formation von K-TCNQ-Verbindungen ist kontraintuitiv. Im Folgenden wird die Frage adressiert, ob TCNQ (und damit potentiell auch TTF-TCNQ) auch mit anderen Alkali-Halogeniden eine Kostruktur eingeht. Dazu wurde TCNQ-Pulver zusammen mit verschiedenen Alkali-Halogeniden vermengt und gemörsert. In Abbildung A.23 ist die optische Erscheinung des gemörserten Pulvers aufgetragen. Anschließend wurde das Pulver zu einem Pressling gepresst

(15 Minuten @ 400 bar) und die entsprechende Farbe eingetragen. Danach wurde der Pressling mehrere Stunden im Vakuum bei Temperaturen nahe der Sublimationstemperatur von TCNQ (~ 400 K) für mehrere Stunden geheizt. Die sich dadurch ergebende Farbe und ein Foto des Presslings (nach dem Heizen) ist ebenfalls in Abbildung A.23 zu sehen. Außerdem sind literaturbekannte Gitterenergien für die Alkali-Halogenide angegeben [251].

Es zeigt sich ein deutlicher Trend stärkerer Farbveränderung bei kleinerer Gitterenergie des beteiligten Alkali-Halogenids. Während ein NaCl-Pressling praktisch keine Veränderung durch die Anwesenheit des TCNQ erfährt (die Aufhellung ergibt sich durch die Sublimation von TCNQ), verfärbt sich ein KI-TCNQ-Gemisch bereits beim Mörsern. Ein CsI-TCNQ-Pressling zeigt nach dem Heizen gar eine tiefschwarze Verfärbung, die auf massive Cs-TCNQ-Bildung zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass insbesondere bei der Herstellung von TCNQ und auch TTF-TCNQ-Dünnschichten bei erhöhten Substrattemperaturen von der Entstehung von Alkali-TCNQ-Verbindungen ausgegangen werden muss. Im folgenden Abschnitt wird dies detaillierter erläutert.

A.4.8 Diskussion der K-TCNQ-Formation als Grenzflächenprozess

Die Entstehung eines K-TCNQ-Komplexes verwundert auf den ersten Blick, da das Kristallgitter eines „harten“ Substrats stets als stabiler angesehen wird, als das eines „weichen“ organischen, molekularen Materials. Dass ein organisches Molekül die ionische Bindung eines Alkali-Halogenids aufbrechen kann und über mehrere 100 nm in das Material hineindiffundiert, ist bemerkenswert und unerwartet. Bei ausschließlich van-der-Waals-gebundenen Kohlenwasserstoffen mag die obige Annahme berechtigt sein, dass die intermolekularen Wechselwirkungen deutlich kleiner ausfallen als die Kräfte innerhalb eines ionisch oder gar kovalent gebundenen, anorganischen Kristalls. Für die Betrachtung von Grenzflächenphänomenen sollte eine gegenseitige Beeinflussung jedoch nicht ausgeschlossen werden, insbesondere, wenn neben van-der-Waals-Wechselwirkungen auch starke elektrostatische Kräfte (bspw. durch Ladungstransfer einer bimolekularen Kostruktur oder polare Liganden) wirken. Im hier dargelegten Fall führt die ungewöhnlich starke Elektronenaffinität des TCNQ dazu, dass ein Aufbrechen der K-Cl-Bindung zur Begünstigung einer K-TCNQ-Bindung zum energetisch günstigeren Kristall führt und somit als thermodynamischer Prozess konkurrierend zum phasenreinen Wachstum ist. Da die Abscheidung zu TTF-

TCNQ bei erhöhten Temperaturen unweigerlich eine Phasenseparierung mit sich bringt, treffen alle oben genannten Argumente auch für die Absorption von TTF–TCNQ auf Alkali-Haliden zu.

Der analoge Prozess an Organik-Organik-Grenzflächen (z.B. Diels-Alder-Addukt-Formation an der Pen/C₆₀-Grenzfläche [18]) ist hinlänglich bekannt und verständlich. Die Gitterenergien der beteiligten Materialien sind auch in diesem Fall sehr ähnlich, eine Vermischung ist damit nicht mit energetischen Einbußen verbunden. Außerdem sind die Wechselwirkungen insgesamt deutlich niederenergetischer, was die thermische Diffusion an der Grenzfläche erhöht und damit zu einer statistischen Durchmischung führt. Diese wiederum verkompliziert die Grenzflächen zwischen stark wechselwirkenden Materialien, beispielsweise in organischen Solarzellen, in welchen das extrem elektronenaffine F₄TCNQ als Akzeptor genutzt wird [100].

A.4.9 Transfer von epitaktisch gewachsenen organischen Dünnschichten auf andere Substrate

Das Wachstum von TTF–TCNQ-Dünnschichten auf KCl Substraten ermöglicht zwar hochgeordnetes und epitaktisches Wachstum und polarisationsaufgelöste optische Analyse, jedoch werden gleichzeitig elektronische Messungen (z.B. Elektronenspektroskopie oder temperaturabhängige Leitfähigkeit) unterbunden. Die oben dargelegte Entdeckung einer Dünnschichtphase macht elektronische Analysen von TTF–TCNQ-Dünnschichten attraktiv, da viele bisherige Studien an Dünnschichten von einer falschen Struktur ausgegangen sein dürften und eine Überprüfung, inwieweit sich die geänderte Struktur auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt, für die Relevanz der bisher gezeigten Ergebnisse wesentlich ist. Um Studien in diesem Forschungsfeld zu ermöglichen, wurden TTF–TCNQ-Dünnschichten auf SiO₂ Substrate übertragen.

Der Transfer orientierte sich dabei an der von Karthäuser [252] entwickelten Prozedur zum Übertrag organischer Dünnschichten von wasserlöslichen Substraten auf oxidierte Siliziumwafer. Dabei wird ein Behälter so weit mit (destilliertem) H₂O aufgefüllt, dass das KCl Substrat mit Ausnahme der organisch beschichteten Oberseite von Wasser umgeben ist. Die zu vernachlässigende Löslichkeit von TTF–TCNQ in H₂O führt dazu, dass sich der Dünnschicht vom sich im Wasser auflösenden KCl ablöst und auf der Wasseroberfläche schwimmt. Nach mehrfa-

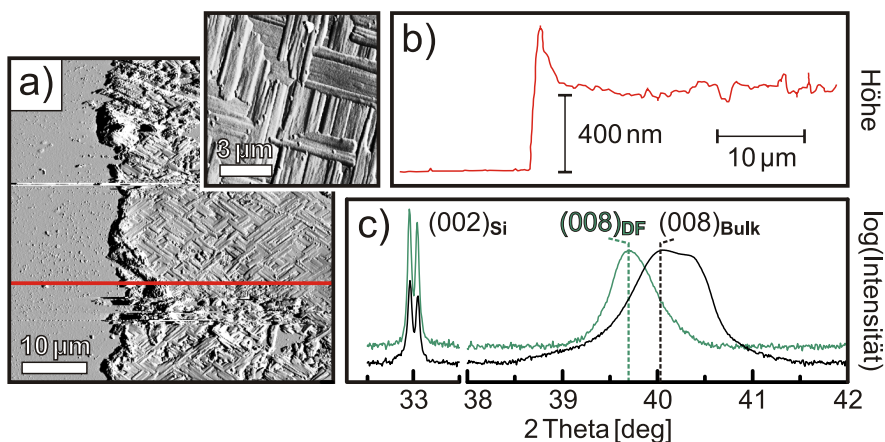


Abbildung A.24: a) AFM (Amplitude) des Rands des übertragenen (Bulk-)Dünnsfilms. Teilbild: vergrößerter Bereich aus dem Zentrum des Films.
 b) Linienprofil über die Kante hinweg zeigt eine Filmdicke von ca. 500 nm.
 c) Röntgenbeugung eines auf SiO₂ übertragenen Films in Dünnsfilm- (grün) und Bulk-Phase (schwarz), normiert auf (008)_{TTF-TCNQ}.

chem Austausch des Wassers zur Verringerung des Salzgehaltes wird ein SiO₂ Substrat in das Wasser gelegt und der Dünnsfilm durch Ablassen des Wassers auf das Substrat gebracht. Zwischen Dünnsfilm und Substrat befindliches Wasser verdunstet nach wenigen Minuten. XRD Messungen zeigen geringe Spuren des ursprünglichen Substrats auf der SiO₂ Oberfläche, stellen aber vor allem die Unversehrtheit und Reinheit der in Dünnsfilm- oder Bulk-Phase präparierten Filme fest. Das gleiche Prinzip wurde genutzt um Filme auf Polypropylen (PP) zu übertragen. Da PP deutlich stärker wasserabweisend ist als SiO₂, wurde der Boden des Wasserbehälters mit PP ausgelegt und anschließend die Stelle, auf der der Dünnsfilm zum Liegen gekommen ist, ausgeschnitten.

Für die transferierten Schichten wurde nachfolgend mittels XRD sichergestellt, dass die Exklusivität der Dünnsfilm- und Bulkphase bestehen bleibt und die diskrete azimutale Orientierung übertragen wird. Auch nach dem Transfer auf die unsymmetrischen Substrate zeigte der Dünnsfilm eine vierzählige Symmetrie der *in-plane* Beugungsreflexe. Die Halbwertsbreite dieser Reflexe verändert sich im Rahmen weniger Prozent. AFM-Bilder einer übertragenen Bulk-Schicht (→ Abb. A.24) zeigen eine unveränderte Morphologie.

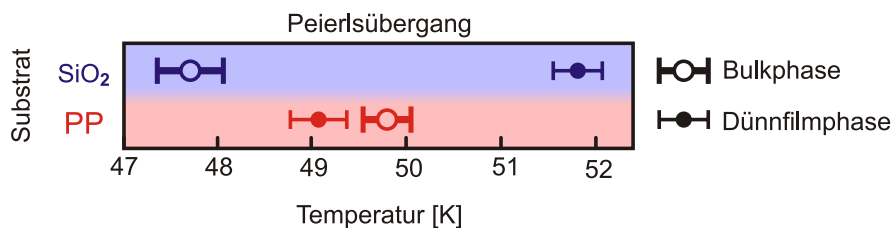


Abbildung A.25: Vergleich der Maxima der temperaturabhängigen Leitfähigkeit von TTF-TCNQ-Phasen, transferiert von KCl auf SiO₂ und PP Substrate.

A.4.10 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von TTF-TCNQ Dünnschichten

Durch die in [155] und [236] beschriebene, exklusive Präparation von Schichten in Dünnschicht- oder Bulk-Phase, kann eine weitergehende Charakterisierung der beiden Phasen selektiv erfolgen. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Huth an der Goethe-Universität in Frankfurt am Main wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an TTF-TCNQ Dünnschichten beider Phasen auf SiO₂- und PP-Substraten vorgenommen. Wie in [155] näher erläutert, zeigt TTF-TCNQ einen Peierls-Übergang bei etwa 50 K, weswegen bereits zahlreiche elektronische Grundlagenstudien an diesem Material durchgeführt wurden [253–255]. Der Peierls-Übergang beschreibt das Phänomen, dass sich ein eindimensionales Kristallgitter (wie es im Falle der gestapelten TTF-TCNQ-Moleküle entlang der kristallographischen b-Achse vorliegt) bei Abkühlung mechanisch verformt und eine neue, periodische Überstruktur bildet. Ursache hierfür ist die thermische Ausdehnung, die ein Zusammenrücken bei Abkühlung der in diesem Fall konjugierten Moleküle nur solange erlaubt, bis die sich prinzipiell abstoßenden Orbitale überlappen und dadurch eine seitliche Verschiebung vollziehen. Ist die Periodizität dieser Störung doppelt so groß wie die ursprüngliche Einheitszelle, halbiert sich die Brillouin-Zone, was zu einer Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen führt. Die vormals metallische Leitfähigkeit geht somit bei der Peierls-Übergangstemperatur verloren. Diese Temperatur ist damit gleichzeitig Indikator für eine durch thermische Ausdehnung induzierte Gitterverzerrung und sollte damit kritisch vom Ausdehnungskoeffizienten des Materials und der Kristallstruktur abhängen.

	$\alpha [\times 10^{-6} / \text{K}]$	Quelle
SiO ₂	2.6	[46]
TTF–TCNQ	65	[256]
PP	165	[257, 258]

Tabelle A.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α (linear) von SiO₂, TTF–TCNQ (|| *b*-Achse) und PP.

Im Falle von TTF–TCNQ sollte der Unterschied zwischen Dünnsfilm- und Bulk-Phase also zu unterschiedlichen Übergangstemperaturen führen. Dies ist, wie in Abbildung A.25 gezeigt, tatsächlich der Fall. Für Dünnsfilme, welche auf SiO₂-Substrate übertragen wurden, zeigen die beiden Phasen einen Unterschied in der Übergangstemperatur von etwa 4 K. Dabei findet der Übergang für die Dünnsfilmphase bei höherer Temperatur statt, was insofern stimmig mit den bisherigen Überlegungen ist, als dass der in dieser Phase verringerte Molekül- abstand entlang der Stapelrichtung (*b*-Achse) von 1.3% schon bei geringerer thermischer Kompression zu einer Störung der Stapelstruktur führt. Im Falle von dünnen Filmen ist dabei jedoch nicht nur die intrinsische thermische Ausdehnung des Films ausschlaggebend, sie ist auch maßgeblich durch die Ausdehnung des zugrunde liegenden Substrats beeinflusst. Um dies zu überprüfen wurden TTF–TCNQ-Dünnsfilme neben SiO₂ auch auf Polypropylen-Folie übertragen. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α sind in Tabelle A.2 zu finden. Polypropylen (PP) wurde als Substratmaterial gewählt, da es eine ausgesprochen starke thermische Ausdehnung aufweist und damit den Konterpart zu SiO₂ einnimmt, welches eine sehr viel kleinere Ausdehnung als TTF–TCNQ aufweist. Im Falle einer prinzipiell gehemmten thermischen Ausdehnung auf SiO₂ zeigt sich somit das erwartete Gefälle der Übergangstemperatur von Dünnsfilm- zu Bulk-Phase. Für Filme auf PP zeigt sich ein sehr viel kleinerer Unterschied in der Übergangstemperatur (< 1 K), wobei der Übergang der Bulk-Phase bei der höheren Temperatur liegt. Dieser Aspekt wirft Fragen auf, denn die Argumentation, dass eine höhere Übergangstemperatur für kleinere Gitterabstände der Dünnsfilmphase zu erwarten ist, ist unabhängig von der Stärke der thermischen Ausdehnung. Die hier beobachtete Umkehrung der Reihenfolge (bei Abkühlung erst Bulk- dann Dünnsfilmphasen-Übergang) zeigt, dass diese Betrachtung zu sehr vereinfacht. Es ist durchaus denkbar, dass der Übertrag der Ausdehnung von PP auf den organischen Dünnsfilm aufgrund der größeren Rauigkeit sehr viel stärker ist, als der des mikroskopisch glatten SiO₂. Zweifelsfrei kann konstituiert werden, dass der Mittelwert der Übergangstemperaturen für beide Substrate mit 49.44 K für PP- und 49.77 K für SiO₂-Substrate relativ ähnlich ist. Prinzipiell sind die Messungen damit erfolgreich verlaufen.

Die Möglichkeit einer selektiven und substratunabhängigen Untersuchung der Dünnschicht- und Bulk-Phase eröffnet vielfältige elektronische und spektroskopische Untersuchungen der metallischen, eindimensionalen Leitfähigkeit von TTF-TCNQ.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Franklin, W. Brownrigg und M. Farish. „Of the Stilling of Waves by means of Oil. Extracted from Sundry Letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 64 (1774), S. 445–460 (zitiert auf Seite 1).
- [2] J. R. Groza. *Organic field-effect transistors*. Optical science and engineering series. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007 (zitiert auf Seite 2).
- [3] J. C. Scott. „Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices“. In: *J. Vac. Sci. Technol., A* 21.3 (2003), S. 521–531 (zitiert auf Seite 2).
- [4] W. Warta, R. Stehle und N. Karl. „Ultrapure, high mobility organic photoconductors“. In: *Appl. Phys. A* 36.3 (1985), S. 163–170 (zitiert auf Seite 2).
- [5] S. Braun, W. R. Salaneck und M. Fahlman. „Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces“. In: *Adv. Mater.* 21.14-15 (2009), S. 1450–1472 (zitiert auf den Seiten 2, 4, 10).
- [6] S. R. Forrest. „The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic“. In: *Nature* 428.6986 (2004), S. 911–918 (zitiert auf den Seiten 2, 3).
- [7] A. Pais, A. Banerjee, D. Klotzkin und I. Papautsky. „High-sensitivity, disposable lab-on-a-chip with thin-film organic electronics for fluorescence detection“. In: *Lab Chip* 8.5 (2008), S. 794 (zitiert auf Seite 3).
- [8] D. A. Bernards, G. G. Malliaras und R. M. Owens, Hrsg. *Organic Semiconductors in Sensor Applications*. Materials Science. Berlin und Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008 (zitiert auf Seite 3).
- [9] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu und D. Zhu. „Semiconducting Pi-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics“. In: *Chem. Rev.* 112.4 (2012), S. 2208–2267 (zitiert auf den Seiten 3–5).
- [10] N. Karl. „Charge carrier transport in organic semiconductors“. In: *Synth. Met.* 133-134 (2003), S. 649–657 (zitiert auf den Seiten 4, 37, 92).

- [11] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger und S. R. Forrest. „Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching“. In: *J. Appl. Phys.* 105.5 (2009), S. 053711 (zitiert auf Seite 4).
- [12] F. Schreiber. „Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer“. In: *phys. stat. sol. (a)* 201.6 (2004), S. 1037–1054 (zitiert auf Seite 4).
- [13] T. Breuer und G. Witte. „Thermally activated intermixture in pentacene-perfluoropentacene heterostructures“. In: *J. Chem. Phys.* 138.11 (2013), S. 114901 (zitiert auf den Seiten 4, 135).
- [14] A. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. Carstanjen und H. Dosch. „Morphology and Thermal Stability of Metal Contacts on Crystalline Organic Thin Films“. In: *Adv. Mater.* 14.13-14 (2002), S. 961–963 (zitiert auf Seite 4).
- [15] I. C. Lewis und L. S. Singer. „Electron spin resonance study of the reaction of aromatic hydrocarbons with oxygen“. In: *J. Phys. Chem.* 85.4 (1981), S. 354–360 (zitiert auf Seite 4).
- [16] M. Yamada, I. Ikemoto und H. Kuroda. „Photooxidation of the Evaporated Films of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy“. In: *BCSJ* 61.4 (1988), S. 1057–1062 (zitiert auf Seite 4).
- [17] C. Schmidt, T. Breuer, S. Wippermann, W. G. Schmidt und G. Witte. „Substrate Induced Thermal Decomposition of Perfluoro-Pentacene Thin Films on the Coinage Metals“. In: *J. Phys. Chem. C* 116.45 (2012), S. 24098–24106 (zitiert auf den Seiten 4, 106, 115).
- [18] T. Breuer, A. Karthäuser und G. Witte. „Effects of Molecular Orientation in Acceptor-Donor Interfaces between Pentacene and C 60 and Diels-Alder Adduct Formation at the Molecular Interface“. In: *Adv. Mater. Interfaces* 3.7 (2016), S. 1500452 (zitiert auf den Seiten 4, 37, 166).
- [19] A. Facchetti. „Pi-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications“. In: *Chem. Mater.* 23.3 (2011), S. 733–758 (zitiert auf Seite 4).
- [20] C. W. Tang und S. A. VanSlyke. „Organic electroluminescent diodes“. In: *Appl. Phys. Lett.* 51.12 (1987), S. 913–915 (zitiert auf Seite 4).
- [21] S. R. Forrest, M. A. Baldo und M. E. Thompson. „High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer“. In: *Nature* 403.6771 (2000), S. 750–753 (zitiert auf Seite 4).
- [22] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem und K. Leo. „White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency“. In: *Nature* 459.7244 (2009), S. 234–238 (zitiert auf Seite 4).
- [23] B. O'Regan und M. Grätzel. „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films“. In: *Nature* 353.6346 (1991), S. 737–740 (zitiert auf Seite 4).
- [24] M. Grätzel. „Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells“. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 8.1 (2000), S. 171–185 (zitiert auf Seite 4).

- [25] G. Horowitz. „Organic Field-Effect Transistors“. In: *Adv. Mater.* 10.5 (1998), S. 365–377 (zitiert auf Seite 4).
- [26] C. Dimitrakopoulos und P. Malenfant. „Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics“. In: *Adv. Mater.* 14.2 (2002), S. 99–117 (zitiert auf Seite 4).
- [27] M. O’Neill und S. M. Kelly. „Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics“. In: *Adv. Mater.* 23.5 (2011), S. 566–584 (zitiert auf Seite 4).
- [28] S. Dogo, J.-P. Germain, C. Maleysson und A. Pauly. „Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing“. In: *Thin Solid Films* 219.1-2 (1992), S. 251–256 (zitiert auf den Seiten 4, 32).
- [29] C. Liu, S. Wang, J. Hsieh und Y. Ju. „Gas sensing properties of vacuum-deposited titanyl phthalocyanine film“. In: *Sens. Actuators, B* 65.1-3 (2000), S. 371–374 (zitiert auf den Seiten 4, 32).
- [30] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han und M. Meyyappan. „Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection“. In: *Nano Lett.* 3.7 (2003), S. 929–933 (zitiert auf Seite 4).
- [31] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin et al. „Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks“. In: *Proc. Nat. Acad. Sci.* 98.9 (2001), S. 4835–4840 (zitiert auf Seite 4).
- [32] G. Witte und C. Wöll. „Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics“. In: *J. Mater. Res.* 19.07 (2004), S. 1889–1916 (zitiert auf den Seiten 5, 8, 21, 56, 90–92, 123).
- [33] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt und W.-D. Schneider. „Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)“. In: *Surf. Sci.* 405.1 (1998), S. 1–20 (zitiert auf Seite 5).
- [34] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi und N. Karl. „3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography“. In: *Acta Cryst Sect A Found Cryst* 55.1 (1999), S. 123–130 (zitiert auf Seite 5).
- [35] F. Tautz. „Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA“. In: *Prog. Surf. Sci.* 82.9-12 (2007), S. 479–520 (zitiert auf den Seiten 5, 90).
- [36] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R. Johnson, F. Schreiber und N. Koch. „PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance“. In: *Org. Electron.* 9.1 (2008), S. 111–118 (zitiert auf Seite 5).
- [37] M. B. Marks. *Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an metall-organischen Grenzschichten und in PTCDA-Monolagen*. Dissertation. Marburg, 2012 (zitiert auf Seite 5).
- [38] J. M. Gottfried. „Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines“. In: *Surf. Sci. Rep.* 70.3 (2015), S. 259–379 (zitiert auf den Seiten 5, 8, 10, 32, 34, 100, 104).

- [39] J. E. Anthony. „Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics“. In: *Chem. Rev.* 106.12 (2006), S. 5028–5048 (zitiert auf Seite 5).
- [40] D. J. Gundlach, T. N. Jackson, D. G. Schlom und S. F. Nelson. „Solvent-induced phase transition in thermally evaporated pentacene films“. In: *Appl. Phys. Lett.* 74.22 (1999), S. 3302 (zitiert auf Seite 5).
- [41] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki. „Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces“. In: *Adv. Mater.* 11.8 (1999), S. 605–625 (zitiert auf den Seiten 7, 8).
- [42] H. Lüth. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. 4. Aufl. Berlin und New York: Springer, ©2001 (zitiert auf den Seiten 8, 19, 21).
- [43] M. Kiguchi. „Atomic and Electronic Structures and Properties of Nanomaterials on Metal Substrates“. In: *BCSJ* 80.4 (2007), S. 637–648 (zitiert auf Seite 8).
- [44] W. R. Salaneck. *Conjugated polymer and molecular interfaces: Science and technology for photonic and optoelectronic applications*. New York: M. Dekker, ©2002 (zitiert auf den Seiten 9, 10).
- [45] I. G. Hill und A. Kahn. „Energy level alignment at interfaces of organic semiconductor heterostructures“. In: *J. Appl. Phys.* 84.10 (1998), S. 5583–5586 (zitiert auf den Seiten 9, 10).
- [46] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition*. 89. Aufl. CRC, 2008 (zitiert auf den Seiten 9, 25, 27, 169).
- [47] J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J. Woolley, Y. Cong, P. J. Moriarty, A. A. Caffolla, K. Schulte und V. R. Dhanak. „Theoretical and experimental comparison of SnPc, PbPc, and CoPc adsorption on Ag(111)“. In: *Phys. Rev. B* 81.7 (2010) (zitiert auf den Seiten 8, 107).
- [48] S. Thussing und P. Jakob. „Structural and Vibrational Properties of CuPc/Ag(111) Ultrathin Films“. In: *J. Phys. Chem. C* 120.8 (2016), S. 9904–9913 (zitiert auf den Seiten 10, 17, 34, 57, 62, 109, 122).
- [49] C. Sutton, C. Risko und J.-L. Brédas. „Noncovalent Intermolecular Interactions in Organic Electronic Materials: Implications for the Molecular Packing vs Electronic Properties of Acenes“. In: *Chem. Mater.* 28.1 (2016), S. 3–16 (zitiert auf den Seiten 10, 12).
- [50] J. Schwaben, N. Münster, M. Klues, T. Breuer, P. Hofmann, K. Harms, G. Witte und U. Koert. „Efficient Syntheses of Novel Fluoro-Substituted Pentacenes and Azapentacenes: Molecular and Solid-State Properties“. In: *Chem. Eur. J.* 21.39 (2015), S. 13758–13771 (zitiert auf Seite 11).
- [51] T. Breuer, T. Maßmeyer, A. Mänz, S. Zoerb, B. Harbrecht und G. Witte. „Structure of van der Waals bound hybrids of organic semiconductors and transition metal dichalcogenides: the case of acene films on MoS₂“. In: *phys. stat. sol. (RRL)* 10.12 (2016), S. 905–910 (zitiert auf den Seiten 11–13, 22, 124).
- [52] T. Breuer und G. Witte. „Epitaxial growth of perfluoropentacene films with predefined molecular orientation: A route for single-crystal optical studies“. In: *Phys. Rev. B* 83.15 (2011) (zitiert auf Seite 13).

- [53] T. Breuer, M. Klues, P. Liesfeld, A. Viertel, M. Conrad, S. Hecht und G. Witte. „Self-assembly of partially fluorinated hexabenzocoronene derivatives in the solid state“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.48 (2016), S. 33344–33350 (zitiert auf Seite 13).
- [54] S. R. Forrest. „Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques“. In: *Chem. Rev.* 97.6 (1997), S. 1793–1896 (zitiert auf Seite 13).
- [55] D. E. Hooks, T. Fritz und M. D. Ward. „Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates“. In: *Adv. Mater.* 13.4 (2001), S. 227–241 (zitiert auf den Seiten 13, 14, 16).
- [56] S. Barlow und R. Raval. „Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality“. In: *Surf. Sci. Rep.* 50.6-8 (2003), S. 201–341 (zitiert auf Seite 13).
- [57] L. Bergmann und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 6: Festkörper*. Berlin: Walter de Gruyter & Co. KG, Sept. 2005 (zitiert auf Seite 13).
- [58] L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, G. Witte, A. Brion-Rios, P. Cabrera-Sanfeliix, D. Sanchez-Portal und P. Jakob. „Structural and Vibrational Properties of the TiOPc monolayer on Ag(111)“. In: *J. Phys. Chem. C* 121.3 (2016), S. 1608–1617 (zitiert auf den Seiten 16, 33, 59, 61, 63, 64, 66, 70, 72, 122).
- [59] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske und E. Umbach. „Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic acid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag(111)“. In: *Chem. Phys. Lett.* 371.5-6 (2003), S. 548–552 (zitiert auf Seite 18).
- [60] B. Krause, A. C. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies. „Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111)“. In: *Phys. Rev. B* 66.23 (2002) (zitiert auf Seite 18).
- [61] G. Sazaki, T. Fujino, J. T. Sadowski, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, Y. Takahashi, E. Matsubara, T. Sakurai und K. Nakajima. „Epitaxial relation and island growth of perylene-3.4.9.10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film crystals on a hydrogen-terminated Si(111) substrate“. In: *J. Cryst. Growth* 262.1-4 (2004), S. 196–201 (zitiert auf Seite 18).
- [62] E. Bauer und H. Poppa. „Recent advances in epitaxy“. In: *Thin Solid Films* 12.1 (1972), S. 167–185 (zitiert auf Seite 19).
- [63] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen und M. S. Deleuze. „Nucleation of organic semiconductors on inert substrates“. In: *Phys. Rev. B* 68.19 (2003) (zitiert auf Seite 21).
- [64] A. A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao und N. Stingelin. „Organic Semiconductor Growth and Morphology Considerations for Organic Thin-Film Transistors“. In: *Adv. Mater.* 22.34 (2010), S. 3857–3875 (zitiert auf den Seiten 21, 87).
- [65] J. Halebian und W. McCrone. „Pharmaceutical Applications of Polymorphism“. In: *J. Pharm. Sci.* 58.8 (1969), S. 911–929 (zitiert auf Seite 21).

- [66] S. Byrn, R. Pfeiffer, M. Ganey, C. Hoiberg und G. Poochikian. „Pharmaceutical Solids: A Strategic Approach to Regulatory Considerations“. In: *Pharm. Res.* 12.7 (1995), S. 945–954 (zitiert auf Seite 21).
- [67] J. M. Zhang, F. Ma und K. W. Xu. „Calculation of the surface energy of fcc metals with modified embedded-atom method“. In: *Chin. Phys.* 13.7 (2004), S. 1082–1090 (zitiert auf Seite 25).
- [68] Y.-N. Wen und J.-M. Zhang. „Surface energy calculation of the fcc metals by using the MAEAM“. In: *Solid State Commun.* 144.3-4 (2007), S. 163–167 (zitiert auf Seite 25).
- [69] F. Liu, M. Hohage und M. G. Lagally. „Structure of Surfaces and Interfaces of Solids“. In: *Encyclop. Appl. Phys.* (1999) (zitiert auf Seite 26).
- [70] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm. „Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects“. In: *Phys. Rev. B* 42.15 (1990), S. 9307–9318 (zitiert auf den Seiten 26, 77).
- [71] F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson und K. Müllen. „LEED and STM investigations of organic–organic heterostructures grown by molecular beam epitaxy“. In: *Surf. Sci.* 478.1-2 (2001), S. 113–121 (zitiert auf den Seiten 26, 77).
- [72] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz. „Understanding organic–inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates: Experiment and theory“. In: *Phys. Rev. B* 71.23 (2005) (zitiert auf den Seiten 26, 36, 70, 77, 95).
- [73] J. Gimzewski, S. Modesti, C. Gerber und R. Schlittler. „Observation of a new Au (111) reconstruction at the interface of an adsorbed C60 overlayer“. In: *Chem. Phys. Lett.* 213.3-4 (1993), S. 401–406 (zitiert auf den Seiten 26, 77).
- [74] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz und K. Leo. „Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au(100) single crystals“. In: *Org. Electron.* 2.3-4 (2001), S. 121–134 (zitiert auf den Seiten 26, 77).
- [75] J. A. Gardener, G. A. D. Briggs und M. R. Castell. „Scanning tunneling microscopy studies of C60 monolayers on Au(111)“. In: *Phys. Rev. B* 80.23 (2009) (zitiert auf Seite 26).
- [76] D. Käfer und G. Witte. „Evolution of pentacene films on Ag(111): Growth beyond the first monolayer“. In: *Chem. Phys. Lett.* 442.4-6 (2007), S. 376–383 (zitiert auf Seite 27).
- [77] M. Pedio, B. Doyle, N. Mahne et al. „Growth of pentacene on Ag(111) surface: A NEXAFS study“. In: *Appl. Surf. Sci.* 254.1 (2007), S. 103–107 (zitiert auf Seite 27).
- [78] M. Stiddard. „Epitaxy of copper on muscovite mica“. In: *Thin Solid Films* 94.1 (1982), S. 1–6 (zitiert auf den Seiten 28, 29).
- [79] D. Winau, R. Koch, A. Führmann und K. H. Rieder. „Film growth studies with intrinsic stress measurement: Polycrystalline and epitaxial Ag, Cu, and Au films on mica(001)“. In: *J. Appl. Phys.* 70.6 (1991), S. 3081 (zitiert auf den Seiten 28, 29).

- [80] O. Rüdiger. „Strukturuntersuchungen an dünnen, orientiert aufgedampften Metallschichten“. In: *Ann. Phys.* 422.6 (1937), S. 505–526 (zitiert auf Seite 29).
- [81] D. W. Pashley. „The preparation of smooth single crystal surfaces of silver by an evaporation technique“. In: *Phil. Mag.* 4.39 (1959), S. 316–323 (zitiert auf Seite 29).
- [82] V. Starý. „Epitaxial growth of al thin films on mica and investigation of film structure“. In: *Czech J Phys* 26.8 (1976), S. 882–889 (zitiert auf Seite 29).
- [83] J. Allpress und J. Sanders. „The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica“. In: *Surf. Sci.* 7.1 (1967), S. 1–25 (zitiert auf Seite 29).
- [84] S. Buchholz. „Surface structure of thin metallic films on mica as seen by scanning tunneling microscopy, scanning electron microscopy, and low-energy electron diffraction“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 9.2 (1991), S. 857 (zitiert auf Seite 29).
- [85] H. d. Diesbach und E. v. d. Weid. „Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine“. In: *Helv. Chim. Acta* 10.1 (1927), S. 886–888 (zitiert auf Seite 30).
- [86] R. P. Linstead. „212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters“. In: *J. Chem. Soc.* (1934), S. 1016 (zitiert auf Seite 30).
- [87] C. E. Dent, R. P. Linstead und A. R. Lowe. „217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines“. In: *J. Chem. Soc.* (1934), S. 1033 (zitiert auf Seite 30).
- [88] C. E. Dent und R. P. Linstead. „215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines“. In: *J. Chem. Soc.* (1934), S. 1027 (zitiert auf Seite 30).
- [89] R. P. Linstead. „Discoveries among conjugated macrocyclic compounds“. In: *J. Chem. Soc.* (1953), S. 2873 (zitiert auf Seite 30).
- [90] N. B. McKeown. *Phthalocyanine materials: Synthesis, structure, and function*. Bd. 6. Chemistry of solid state materials. Cambridge, U.K und New York: Cambridge University Press, 1998 (zitiert auf den Seiten 30, 31).
- [91] W. Darwish, S. Schlecht, A. Schaper, M. Fröba, K. Harms, W. Massa und J. Sundermeyer. „Synthesis and Crystal Structures of Axially Substituted Titaniumphthalocyanines and Preparation of PcTi SBA-15 and PcTi&TiO_x SBA-15 Materials“. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 635.8 (2009), S. 1215–1224 (zitiert auf Seite 31).
- [92] M. Hanack und M. Lang. „Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds“. In: *Adv. Mater.* 6.11 (1994), S. 819–833 (zitiert auf Seite 31).
- [93] D. Hohnholz, S. Steinbrecher und M. Hanack. „Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices“. In: *J. Mol. Struct.* 521.1-3 (2000), S. 231–237 (zitiert auf Seite 32).
- [94] C. B. France, P. G. Schroeder, J. C. Forsythe und B. A. Parkinson. „Scanning Tunneling Microscopy Study of the Coverage-Dependent Structures of Pentacene on Au(111)“. In: *Langmuir* 19.4 (2003), S. 1274–1281 (zitiert auf Seite 32).

- [95] L.-L. Wang und H.-P. Cheng. „Density functional study of the adsorption of a C60 monolayer on Ag(111) and Au(111) surfaces“. In: *Phys. Rev. B* 69.16 (2004) (zitiert auf Seite 32).
- [96] B. Stadtmüller, I. Kröger, F. Reinert und C. Kumpf. „Submonolayer growth of CuPc on noble metal surfaces“. In: *Phys. Rev. B* 83.8 (2011) (zitiert auf den Seiten 32, 33, 68, 97, 98).
- [97] I. Kröger. *Adsorption von Phthalocyaninen auf Edelmetalloberflächen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich / Reihe Schlüsseltechnologien. Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2011 (zitiert auf den Seiten 33, 34, 36, 55, 57, 58, 63, 66, 68, 69, 95, 107).
- [98] C. Stadler. *Strukturuntersuchungen organischer Monolagen auf Ag(111)*. Dissertation. Würzburg, 2009 (zitiert auf den Seiten 33, 36, 55, 57, 122).
- [99] I. Kröger, B. Stadtmüller und C. Kumpf. „Submonolayer and multilayer growth of titaniumoxide-phthalocyanine on Ag(111)“. In: *New J. Phys.* 18.11 (2016), S. 113022 (zitiert auf den Seiten 33, 61–63, 66).
- [100] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied und C. J. Brabec. „Organic tandem solar cells: A review“. In: *Energy Environ. Sci.* 2.4 (2009), S. 347 (zitiert auf den Seiten 33, 166).
- [101] J. M. Assour. „On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines“. In: *J. Phys. Chem.* 69.7 (1965), S. 2295–2299 (zitiert auf Seite 34).
- [102] J.-Y. Grand, T. Kunstmann, D. Hoffmann, A. Haas, M. Dietsche, J. Seifritz und R. Möller. „Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on Ag(111)“. In: *Surf. Sci.* 366.3 (1996), S. 403–414 (zitiert auf den Seiten 34, 98).
- [103] B. P. Block und E. G. Meloni. „The Chemistry of Dichloro[phthalocyaninato(2-)]titanium(IV)“. In: *Inorg. Chem.* 4.1 (1965), S. 111–112 (zitiert auf Seite 34).
- [104] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira und N. Ueno. „Experimental estimation of the electric dipole moment and polarizability of titanyl phthalocyanine using ultraviolet photoelectron spectroscopy“. In: *Phys. Rev. B* 73.4 (2006) (zitiert auf den Seiten 34, 35, 58, 91).
- [105] W. Darwish, E. Seikel, R. Käsmarker, K. Harms und J. Sundermeyer. „Synthesis and X-ray crystal structures of imido and ureato derivatives of titanium(IV) phthalocyanine and their application in the catalytic formation of carbodiimides by metathesis from isocyanates“. In: *Dalton Trans.* 40.8 (2011), S. 1787 (zitiert auf Seite 34).
- [106] J. Silver, P. Lukes, P. Hey und M. T. Ahmet. „Electrochromism in titanyl and vanadyl phthalocyanine thin films“. In: *J. Mater. Chem.* 1.5 (1991), S. 881 (zitiert auf den Seiten 34, 62).
- [107] D. E. Barlow und K. W. Hipps. „A Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of Vanadyl Phthalocyanine on Au(111): the Effect of Oxygen Binding and Orbital Mediated Tunneling on the Apparent Corrugation“. In: *J. Phys. Chem. B* 104.25 (2000), S. 5993–6000 (zitiert auf den Seiten 34, 60).
- [108] W. Xie, J. Xu, J. An und K. Xue. „Correlation between Molecular Packing and Surface Potential at Vanadyl Phthalocyanine/HOPG Interface“. In: *J. Phys. Chem. C* 114.44 (2010), S. 19044–19047 (zitiert auf den Seiten 34, 58, 69).

- [109] T. Niu, J. Zhang und W. Chen. „Molecular Ordering and Dipole Alignment of Vanadyl Phthalocyanine Monolayer on Metals: The Effects of Interfacial Interactions“. In: *J. Phys. Chem. C* 118.8 (2014), S. 4151–4159 (zitiert auf den Seiten 34, 35).
- [110] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K. K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota und T. Tsuzuki. „Characterization of ultrathin films of titanyl phthalocyanine on graphite: PIES and UPS study“. In: *Thin Solid Films* 327-329 (1998), S. 278–282 (zitiert auf den Seiten 35, 36, 88).
- [111] S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn und N. Ueno. „Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy“. In: *Phys. Rev. B* 70.8 (2004) (zitiert auf Seite 35).
- [112] X. Liu, Y. Wei, J. E. Reutt-Robey und S. W. Robey. „Dipole–Dipole Interactions in TiOPc Adlayers on Ag“. In: *J. Phys. Chem. C* 118.7 (2014), S. 3523–3532 (zitiert auf Seite 35).
- [113] Y. Wei, S. W. Robey und J. E. Reutt-Robey. „Flux-Selected Titanyl Phthalocyanine Monolayer Architecture on Ag (111)“. In: *J. Phys. Chem. C* 112.47 (2008), S. 18537–18542 (zitiert auf den Seiten 35, 71).
- [114] Y. Wei, S. W. Robey und J. E. Reutt-Robey. „TiOPc Molecular Dislocation Networks as Nanotemplates for C 60 Cluster Arrays“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131.34 (2009), S. 12026–12027 (zitiert auf Seite 35).
- [115] T. Niu. „Surface strain mediated dipole alignment of ClAlPc on Au(111)“. In: *Appl. Phys. Lett.* 106.16 (2015), S. 161601 (zitiert auf Seite 36).
- [116] M. Lackinger und M. Hietschold. „Determining adsorption geometry of individual tin–phthalocyanine molecules on Ag(111) – a STM study at submonolayer coverage“. In: *Surf. Sci.* 520.1-2 (2002), S. L619–L624 (zitiert auf den Seiten 36, 58, 61).
- [117] W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel und M. Hanack. „Polymorphie, Leitfähigkeit und Kristallstrukturen von Oxo-phthalocyaninato-titan(IV)“. In: *Z. f. Krist.* 159.1-4 (1982) (zitiert auf den Seiten 36, 60, 78, 81, 83).
- [118] K. Oka, O. Okada und K. Nukada. „Study of the Crystal Structure of Titanyl-phthalocyanine by Rietveld Analysis and Intermolecular Energy Minimization Method“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31.Part 1, No. 7 (1992), S. 2181–2184 (zitiert auf den Seiten 36, 81, 83, 85).
- [119] T. L. Bluhm, J. D. Mayo, G. Hamer, T. I. Martin und J. Bares. „Application of Rietveld analysis to crystal structures of titanyl phthalocyanine“. In: *SPIE/IS&T 1992 Symposium on Electronic Imaging: Science and Technology*. SPIE Proceedings. SPIE, 1992, S. 160–171 (zitiert auf Seite 36).
- [120] O. Okada, K. Oka und M. Iijima. „Study of the Crystal Structure of Titanyl-phthalocyanine by Rietveld Analysis. II“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32.Part 1, No. 8 (1993), S. 3556–3560 (zitiert auf Seite 36).
- [121] H. Yanagi, T. Mikami, H. Tada, T. Terui und S. Mashiko. „Molecular stacking in epitaxial crystals of oxometal phthalocyanines“. In: *J. Appl. Phys.* 81.11 (1997), S. 7306 (zitiert auf Seite 36).

- [122] A. Yamashita, T. Maruno und T. Hayashi. „Phase-Selective Formation of Titanylphthalocyanine Thin Films by Organic Molecular Beam Deposition“. In: *J. Phys. Chem.* 98.48 (1994), S. 12695–12701 (zitiert auf Seite 36).
- [123] T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, H. Takiguchi und K. Yase. „Epitaxial Growth Mechanism of Titanyl-Phthalocyanine on Solid Substrates“. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 316.1 (1998), S. 171–174 (zitiert auf Seite 36).
- [124] H. Yonehara, H. Etori, M. K. Engel, M. Tsushima, N. Ikeda, T. Ohno und C. Pac. „Fabrication of Various Ordered Films of Oxotitanium(IV) Phthalocyanine by Vacuum Deposition and Their Spectroscopic Behavior“. In: *Chem. Mater.* 13.3 (2001), S. 1015–1022 (zitiert auf Seite 36).
- [125] K. Walzer, T. Toccoli, A. Pallaoro, R. Verucchi, T. Fritz, K. Leo, A. Boschetti und S. Iannotta. „Morphological and optical properties of titanyl phthalocyanine films deposited by supersonic molecular beam epitaxy (SuMBE)“. In: *Surf. Sci.* 573.3 (2004), S. 346–358 (zitiert auf Seite 36).
- [126] Y. Ueda, M. Watanabe und H. Yamaguchi. „Enhancement of Photoelectrochemical Properties of Phthalocyanine Thin Films by the Control of Molecular Orientation“. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 267.1 (1995), S. 175–180 (zitiert auf Seite 36).
- [127] M. Brinkmann, J.-C. Wittmann, M. Barthel, M. Hanack und C. Chaumont. „Highly Ordered Titanyl Phthalocyanine Films Grown by Directional Crystallization on Oriented Poly(Tetrafluoroethylene) Substrate“. In: *Chem. Mater.* 14.2 (2002), S. 904–914 (zitiert auf Seite 36).
- [128] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg und G. A. Thomas. „Enhanced Physical Properties in a Pentacene Polymorph“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40.9 (2001), S. 1732–1736 (zitiert auf Seite 38).
- [129] Campbell. „The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene“. In: *Acta Cryst* 15 (1962), S. 289–290 (zitiert auf Seite 38).
- [130] S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski und B. Nickel. „Determination of the Crystal Structure of Substrate-Induced Pentacene Polymorphs in Fiber Structured Thin Films“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129.34 (2007), S. 10316–10317 (zitiert auf den Seiten 38, 86, 154).
- [131] M. J. Panzer, C. R. Newman und C. D. Frisbie. „Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric“. In: *Appl. Phys. Lett.* 86.10 (2005), S. 103503 (zitiert auf Seite 37).
- [132] M. Oxborrow, J. D. Breeze und N. M. Alford. „Room-temperature solid-state maser“. In: *Nature* 488.7411 (2012), S. 353–356 (zitiert auf Seite 37).
- [133] T. Breuer und G. Witte. „Controlling Nanostructures by Templated Templates: Inheriting Molecular Orientation in Binary Heterostructures“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.36 (2015), S. 20485–20492 (zitiert auf Seite 38).
- [134] T. Siegrist, C. Besnard, S. Haas, M. Schiltz, P. Pattison, D. Chernyshov, B. Batlogg und C. Kloc. „A Polymorph Lost and Found: The High-Temperature Crystal Structure of Pentacene“. In: *Adv. Mater.* 19.16 (2007), S. 2079–2082 (zitiert auf Seite 38).

- [135] R. B. Campbell, J. M. Robertson und J. Trotter. „The crystal and molecular structure of pentacene“. In: *Acta Cryst* 14.7 (1961), S. 705–711 (zitiert auf Seite 38).
- [136] R. B. Campbell, J. M. Robertson und J. Trotter. „The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene“. In: *Acta Cryst* 15.3 (1962), S. 289–290 (zitiert auf Seite 38).
- [137] D. Käfer, L. Ruppel und G. Witte. „Growth of pentacene on clean and modified gold surfaces“. In: *Phys. Rev. B* 75.8 (2007), S. 085309 (zitiert auf den Seiten 38, 99, 112, 119, 126, 127).
- [138] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth und T. M. Klapwijk. „Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates“. In: *Synth. Met.* 104.3 (1999), S. 175–178 (zitiert auf den Seiten 38, 157).
- [139] Y. Chabal. „Surface infrared spectroscopy“. In: *Surf. Sci. Rep.* 8.5-7 (1988), S. 211–357 (zitiert auf Seite 39).
- [140] M. Henzler. „LEED studies of surface imperfections“. In: *Appl. Surf. Sci.* 11-12 (1982), S. 450–469 (zitiert auf Seite 39).
- [141] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler. „A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis“. In: *Surf. Sci.* 178.1-3 (1986), S. 441–451 (zitiert auf Seite 39).
- [142] M. P. Seah. „The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review“. In: *Surf. Interface Anal.* 2.6 (1980), S. 222–239 (zitiert auf Seite 39).
- [143] M. Seah. „A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS“. In: *Vacuum* 34.3-4 (1984), S. 463–478 (zitiert auf Seite 39).
- [144] R. Arnold. *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen: Dissertation*. Bochum, 2001 (zitiert auf den Seiten 39, 148).
- [145] U. T.C. P. Souto, M. J. C. Pontes, E. C. Silva, R. K. H. Galvão, M. C. U. Araújo, F. A. C. Sanches, F. A. S. Cunha und M. S. R. Oliveira. „UV-Vis spectrometric classification of coffees by SPA-LDA“. In: *Food Chem.* 119.1 (2010), S. 368–371 (zitiert auf Seite 39).
- [146] J. Frenkel. „On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors“. In: *Phys. Rev.* 36.11 (1930), S. 1604–1618 (zitiert auf Seite 39).
- [147] G. Binnig. „Tunneling through a controllable vacuum gap“. In: *Appl. Phys. Lett.* 40.2 (1982), S. 178 (zitiert auf den Seiten 40, 42).
- [148] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 49.1 (1982), S. 57–61 (zitiert auf Seite 40).
- [149] R. Wiesendanger. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Methods and applications*. Reprinted. Cambridge: Cambridge University Press, 2012 (zitiert auf Seite 42).

- [150] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), S. 930–933 (zitiert auf Seite 42).
- [151] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. 4. Aufl. De Gruyter Studium. München: Oldenbourg, 2014 (zitiert auf Seite 44).
- [152] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges und A. Ruocco. „Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels“. In: *J. Chem. Phys.* 126.12 (2007), S. 124709 (zitiert auf den Seiten 46, 98).
- [153] T. Breuer, M. Klues und G. Witte. „Characterization of orientational order in pi-conjugated molecular thin films by NEXAFS“. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 204 (2015), S. 102–115 (zitiert auf den Seiten 48, 53).
- [154] W. Stowasser. *Präparation und Charakterisierung epitaktischer Ag(111)-Schichten auf Mica*. Staatsexamensarbeit. Marburg, 21. Mai 2014 (zitiert auf Seite 49).
- [155] A. Mänz. *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer TTF-TCNQ-Dünnschichten auf Kaliumchlorid Substraten*. Masterarbeit. Marburg, 2013 (zitiert auf den Seiten 51, 133, 145, 149, 151, 153, 158, 160, 168).
- [156] A. Mänz, M. Klues und P. Rotter. *PyPlanes*. 2016 (zitiert auf Seite 54).
- [157] M. Lackinger. *Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop*. Dissertationsschrift. Chemnitz, 2003 (zitiert auf Seite 55).
- [158] S. C. B. Mannsfeld. *Ordering in weakly bound molecular layers: Organic-inorganic and organic-organic heteroepitaxy*. Dissertation. Dresden, 2004 (zitiert auf den Seiten 55, 60, 61, 70).
- [159] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler et al. „Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on Ag(111)“. In: *New J. Phys.* 12.8 (2010), S. 083038 (zitiert auf den Seiten 57, 59, 97, 98, 109, 124, 144).
- [160] F. Schiller. *Persönliches Gespräch*. 2016 (zitiert auf Seite 57).
- [161] F. Widdascheck. *Privates Gespräch*. 2017 (zitiert auf den Seiten 57, 132).
- [162] I. Kröger, P. Bayersdorfer, B. Stadtmüller, C. Kleimann, G. Mercurio, F. Reinert und C. Kumpf. „Submonolayer growth of H 2 -phthalocyanine on Ag(111)“. In: *Phys. Rev. B* 86.19 (2012) (zitiert auf den Seiten 58–60).
- [163] X. Lu, K. W. Hipps, X. D. Wang und U. Mazur. „Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d 7 and d 9 Cases“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118.30 (1996), S. 7197–7202 (zitiert auf Seite 60).
- [164] X. Lu und K. W. Hipps. „Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d 6 and d 8 Cases“. In: *J. Phys. Chem. B* 101.27 (1997), S. 5391–5396 (zitiert auf Seite 60).
- [165] H. Yanagi, K. Ikuta, H. Mukai und T. Shibusani. „STM-Induced Flip-Flop Switching of Adsorbed Subphthalocyanine Molecular Arrays“. In: *Nano Lett.* 2.9 (2002), S. 951–955 (zitiert auf den Seiten 60, 109, 111).

- [166] M. Lackinger, T. Müller, T. G. Gopakumar, F. Müller, M. Hietschold und G. W. Flynn. „Tunneling Voltage Polarity Dependent Submolecular Contrast of Naphthalocyanine on Graphite. A STM Study of Close-Packed Monolayers under Ultrahigh-Vacuum Conditions“. In: *J. Phys. Chem. B* 108.7 (2004), S. 2279–2284 (zitiert auf Seite 60).
- [167] T. G. Gopakumar, F. Müller und M. Hietschold. „Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Planar and Nonplanar Naphthalocyanines on Graphite (0001). Part 1: Effect of Nonplanarity on the Adlayer Structure and Voltage-induced Flipping of Nonplanar Tin–Naphthalocyanine“. In: *J. Phys. Chem. B* 110.12 (2006), S. 6051–6059 (zitiert auf den Seiten 60, 111).
- [168] Y. Bai, F. Buchner, M. T. Wendahl, I. Kellner, A. Bayer, H.-P. Steinrück, H. Marbach und J. M. Gottfried. „Direct Metalation of a Phthalocyanine Monolayer on Ag(111) with Coadsorbed Iron Atoms“. In: *J. Phys. Chem. C* 112.15 (2008), S. 6087–6092 (zitiert auf den Seiten 60, 109).
- [169] J. Zhang, Z. Wang, T. Niu, Z. Li und W. Chen. „Single molecule tunneling spectroscopy investigation of reversibly switched dipolar vanadyl phthalocyanine on graphite“. In: *Appl. Phys. Lett.* 104.11 (2014), S. 113506 (zitiert auf Seite 60).
- [170] K. W. Hipps, X. Lu, X. D. Wang und U. Mazur. „Metal d-Orbital Occupation-Dependent Images in the Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines“. In: *J. Phys. Chem.* 100.27 (1996), S. 11207–11210 (zitiert auf Seite 60).
- [171] R. Strohmaier. „Scanning tunneling microscope investigations of lead-phthalocyanine on MoS₂“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14.2 (1996), S. 1079 (zitiert auf den Seiten 61, 109).
- [172] S. Kawai. *Privates Gespräch*. 2016 (zitiert auf Seite 70).
- [173] N. Jiang, Y. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Deng, K.-H. Ernst und H.-J. Gao. „Polymorphism and chiral expression in two-dimensional subphthalocyanine crystals on Au(111)“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12.6 (2010), S. 1318–1322 (zitiert auf Seite 72).
- [174] K. M. Kadish, K. M. Smith und R. Guilard. *The porphyrin handbook: Structural characterization*. San Diego: Academic Press, ©2002 (zitiert auf Seite 72).
- [175] L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, J. Sundermeyer, G. Witte und P. Jakob. „The discrete nature of inhomogeneity: the initial stages and local configurations of TiOPc during bilayer growth on Ag(111)“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), S. 2495–2502 (zitiert auf den Seiten 74, 83).
- [176] T. Steiner. „The Hydrogen Bond in the Solid State“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41.1 (2002), S. 48–76 (zitiert auf Seite 75).
- [177] D. Käfer, C. Wöll und G. Witte. „Thermally activated dewetting of organic thin films: the case of pentacene on SiO₂ and gold“. In: *Appl. Phys. A* 95.1 (2009), S. 273–284 (zitiert auf den Seiten 83, 108, 141).

- [178] A. R. Ubbelohde und I. Woodward. „Structure and Thermal Properties of Crystals. V. Thermal Expansion of Phthalocyanines and Porphins“. In: *Proc. R. Soc. A* 181.987 (1943), S. 415–427 (zitiert auf Seite 84).
- [179] J. Wittmann, C. Straupé, S. Meyer, B. Lotz, P. Lang, G. Horowitz und F. Garnier. „Sexithiophene thin films epitaxially oriented on polytetrafluoroethylene substrates: Structure and morphology“. In: *Thin Solid Films* 311.1-2 (1997), S. 317–322 (zitiert auf den Seiten 86, 154).
- [180] I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, J. P. Rabe, N. Koch, M. Oehzelt, Y. Sakamoto und T. Suzuki. „Structural Order in Perfluoropentacene Thin Films and Heterostructures with Pentacene“. In: *Langmuir* 24.14 (2008), S. 7294–7298 (zitiert auf den Seiten 86, 154).
- [181] R. Resel. „Surface induced crystallographic order in sexiphenyl thin films“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20.18 (2008), S. 184009 (zitiert auf den Seiten 86, 154).
- [182] J. Götzen, D. Käfer, C. Wöll und G. Witte. „Growth and structure of pentacene films on graphite: Weak adhesion as a key for epitaxial film growth“. In: *Phys. Rev. B* 81.8 (2010), S. 085440 (zitiert auf Seite 88).
- [183] L. v. Helden. *Thermally Induced Structural Changes in Pentacene and Perfluoropentacene Thin Films*. Masterarbeit. Marburg, 2015 (zitiert auf Seite 89).
- [184] G. Witte, K. Hänel, S. Söhnchen und C. Wöll. „Growth and morphology of thin films of aromatic molecules on metals: the case of perylene“. In: *Appl. Phys. A* 82.3 (2006), S. 447–455 (zitiert auf den Seiten 90, 149).
- [185] F. Schreiber. „Structure and growth of self-assembling monolayers“. In: *Prog. Surf. Sci.* 65.5–8 (2000), S. 151–257 (zitiert auf Seite 93).
- [186] X.-Y. Zhu. „Charge Transport at Metal–Molecule Interfaces: A Spectroscopic View“. In: *J. Phys. Chem. B* 108.26 (2004), S. 8778–8793 (zitiert auf Seite 93).
- [187] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee und N. R. Armstrong. „Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV–Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols“. In: *J. Phys. Chem. B* 107.42 (2003), S. 11690–11699 (zitiert auf Seite 93).
- [188] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte und C. Wöll. „Improved morphology and charge carrier injection in pentacene field-effect transistors with thiol-treated electrodes“. In: *J. Appl. Phys.* 100.11 (2006), S. 114517 (zitiert auf Seite 93).
- [189] A. Bashir, D. Käfer, J. Müller, C. Wöll, A. Terfort und G. Witte. „Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47.28 (2008), S. 5250–5252 (zitiert auf den Seiten 93, 94).
- [190] S. Wang, Y. Liu, X. Huang, G. Yu und D. Zhu. „Phthalocyanine Monolayer-Modified Gold Substrates as Efficient Anodes for Organic Light-Emitting Diodes“. In: *J. Phys. Chem. B* 107.46 (2003), S. 12639–12642 (zitiert auf den Seiten 93, 94).

- [191] C. Schmidt, A. Witt und G. Witte. „Tailoring the Cu(100) Work Function by Substituted Benzenethiolate Self-Assembled Monolayers“. In: *J. Phys. Chem. A* 115.25 (2011), S. 7234–7241 (zitiert auf den Seiten 94, 127).
- [192] I. Chizhov, G. Scoles und A. Kahn. „The Influence of Steps on the Orientation of Copper Phthalocyanine Monolayers on Au(111)“. In: *Langmuir* 16.9 (2000), S. 4358–4361 (zitiert auf Seite 98).
- [193] J. Stöhr und D. A. Outka. „Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra“. In: *Phys. Rev. B* 36.15 (1987), S. 7891 (zitiert auf Seite 99).
- [194] J. Stöhr, D. A. Outka, K. Baberschke, D. Arvanitis und J. A. Horsley. „Identification of C—H resonances in the K -shell excitation spectra of gas-phase, chemisorbed, and polymeric hydrocarbons“. In: *Phys. Rev. B* 36.5 (1987), S. 2976–2979 (zitiert auf Seite 99).
- [195] E. Umbach, K. Glöckler und M. Sokolowski. „Surface “architecture” with large organic molecules: interface order and epitaxy“. In: *Surf. Sci.* 402-404 (1998), S. 20–31 (zitiert auf Seite 99).
- [196] S.-H. Chang, S. Kuck, J. Brede, L. Lichtenstein, G. Hoffmann und R. Wiesendanger. „Symmetry reduction of metal phthalocyanines on metals“. In: *Phys. Rev. B* 78.23 (2008) (zitiert auf Seite 100).
- [197] J. C. Buchholz und G. A. Somorjai. „The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study“. In: *J. Chem. Phys.* 66.2 (1977), S. 573 (zitiert auf den Seiten 100, 101).
- [198] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll und S. Chiang. „High-Resolution Imaging of Copper-Phthalocyanine by Scanning-Tunneling Microscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 62.2 (1989), S. 171–174 (zitiert auf den Seiten 100, 101).
- [199] T. J. Schuerlein. „Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): Low-energy electron diffraction and thermal desorption mass spectrometry studies“. In: *J. Vac. Sci. Technol., A* 12.4 (1994), S. 1992 (zitiert auf Seite 101).
- [200] C. D. Wagner. „Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter“. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975), S. 291 (zitiert auf Seite 105).
- [201] D. R. Penn. „Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function“. In: *Phys. Rev. B* 35.2 (1987), S. 482–486 (zitiert auf Seite 106).
- [202] M. Toader, P. Shukrynau, M. Knupfer, D. R. T. Zahn und M. Hietschold. „Site-Dependent Donation/Backdonation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface“. In: *Langmuir* 28.37 (2012), S. 13325–13330 (zitiert auf Seite 107).
- [203] A. Sperl, J. Kröger und R. Berndt. „Electronic Superstructure of Lead Phthalocyanine on Lead Islands“. In: *J. Phys. Chem. A* 115.25 (2011), S. 6973–6978 (zitiert auf Seite 107).
- [204] B. Stadtmüller, M. Gruenewald, J. Peuker, R. Forker, T. Fritz und C. Kumpf. „Molecular Exchange in a Heteromolecular PTCDA/CuPc Bilayer Film on Ag(111)“. In: *J. Phys. Chem. C* 118.49 (2014), S. 28592–28602 (zitiert auf Seite 107).

- [205] L. Sun, C. Liu, D. Queteschner, G. Weidlinger und P. Zeppenfeld. „Layer inversion in organic heterostructures“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13.29 (2011), S. 13382 (zitiert auf Seite 108).
- [206] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt und W. A. Hofer. „Pushing and Pulling a Sn Ion through an Adsorbed Phthalocyanine Molecule“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131.10 (2009), S. 3639–3643 (zitiert auf Seite 109).
- [207] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf und E. Umbach. „Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence x-ray standing wave study“. In: *New J. Phys.* 9.3 (2007), S. 50 (zitiert auf Seite 109).
- [208] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz und M. Sokolowski. „Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface“. In: *Phys. Rev. Lett.* 94.3 (2005) (zitiert auf Seite 109).
- [209] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Kleimann, P. Rajput und C. Kumpf. „Normal-incidence x-ray standing-wave study of copper phthalocyanine submonolayers on Cu(111) and Au(111)“. In: *Phys. Rev. B* 83.19 (2011) (zitiert auf Seite 109).
- [210] Y. Li Huang, Y. Lu, T. C. Niu, H. Huang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee und W. Chen. „Reversible Single-Molecule Switching in an Ordered Monolayer Molecular Dipole Array“. In: *Small* 8.9 (2012), S. 1423–1428 (zitiert auf Seite 111).
- [211] J. F. Moulder, J. Chastain und R. C. King. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie und Minn: Physical Electronics, ©1995 (zitiert auf Seite 115).
- [212] E. Umbach, M. Sokolowski und R. Fink. „Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates“. In: *Appl. Phys. A* 63.6 (1996), S. 565–576 (zitiert auf Seite 121).
- [213] Z. G. Soos. „Theory of π -Molecular Charge-Transfer Crystals“. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 25.1 (1974), S. 121–153 (zitiert auf den Seiten 122, 157).
- [214] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend et al. „Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers“. In: *Nature* 401.6754 (1999), S. 685–688 (zitiert auf Seite 122).
- [215] D. G. d. Oteyza, J. M. Garcia-Lastra, E. Goiri, A. El-Sayed, Y. Wakayama und J. E. Ortega. „Asymmetric Response toward Molecular Fluorination in Binary Copper–Phthalocyanine/Pentacene Assemblies“. In: *J. Phys. Chem. C* 118.32 (2014), S. 18626–18630 (zitiert auf den Seiten 123, 128, 135).
- [216] G. D’Avino, L. Muccioli, F. Castet, C. Poelking, D. Andrienko, Z. G. Soos, J. Cornil und D. Beljonne. „Electrostatic phenomena in organic semiconductors: fundamentals and implications for photovoltaics“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 28.43 (2016), S. 433002 (zitiert auf Seite 123).

- [217] B. Stadtmüller, T. Sueyoshi, G. Kichin, I. Kröger, S. Soubatch, R. Temirov, F. S. Tautz und C. Kumpf. „Commensurate Registry and Chemisorption at a Hetero-organic Interface“. In: *Phys. Rev. Lett.* 108.10 (2012) (zitiert auf den Seiten 124, 142).
- [218] R. Félix, T. Breuer, P. Rotter, F. Widdascheck, B. Eckhardt, G. Witte, K. Volz und K. I. Gries. „Microstructural Analysis of Perfluoropentacene Films on Graphene and Graphite: Interface-Mediated Alignment and Island Formation“. In: *Cryst. Growth Des.* 16.12 (2016), S. 6941–6950 (zitiert auf Seite 124).
- [219] B. Krause, A. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies. „On the coexistence of different polymorphs in organic epitaxy: a and b phase of PTCDA on Ag(1 1 1)“. In: *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2001), S. 332–336 (zitiert auf Seite 124).
- [220] L. Kilian, E. Umbach und M. Sokolowski. „Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111)“. In: *Surf. Sci.* 573.3 (2004), S. 359–378 (zitiert auf Seite 124).
- [221] D. B. Dougherty, W. Jin, W. G. Cullen, J. E. Reutt-Robey und S. W. Robey. „Variable Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Pentacene Monolayer and Bilayer Phases on Ag(111)“. In: *J. Phys. Chem. C* 112.51 (2008), S. 20334–20339 (zitiert auf Seite 124).
- [222] T. Kiyomura, T. Nemoto, K. Yoshida, T. Minari, H. Kurata und S. Isoda. „Epitaxial growth of pentacene thin-film phase on alkali halides“. In: *Thin Solid Films* 515.2 (2006), S. 810–813 (zitiert auf Seite 124).
- [223] S. Lukas, S. Söhnchen, G. Witte und C. Wöll. „Epitaxial Growth of Pentacene Films on Metal Surfaces“. In: *ChemPhysChem* 5.2 (2004), S. 266–270 (zitiert auf Seite 125).
- [224] N. J. Watkins, L. Yan und Y. Gao. „Electronic structure symmetry of interfaces between pentacene and metals“. In: *Appl. Phys. Lett.* 80.23 (2002), S. 4384–4386 (zitiert auf Seite 125).
- [225] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson und A. Elschner. „Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism“. In: *Appl. Phys. Lett.* 82.1 (2003), S. 70–72 (zitiert auf Seite 125).
- [226] H. Peisert, M. Knupfer und J. Fink. „Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential“. In: *Appl. Phys. Lett.* 81.13 (2002), S. 2400–2402 (zitiert auf den Seiten 125, 128).
- [227] Y. Wakayama, D. G. d. Oteyza, J. M. Garcia-Lastra und D. J. Mowbray. „Solid-State Reactions in Binary Molecular Assemblies of F 16 CuPc and Pentacene“. In: *ACS Nano* 5.1 (2011), S. 581–589 (zitiert auf den Seiten 128, 135).
- [228] A. Hinderhofer und F. Schreiber. „Organic–Organic Heterostructures: Concepts and Applications“. In: *ChemPhysChem* 13.3 (2012), S. 628–643 (zitiert auf Seite 135).

- [229] A. Opitz, A. Wilke, P. Amsalem et al. „Organic heterojunctions: Contact-induced molecular reorientation, interface states, and charge re-distribution“. In: *Sci. Rep.* 6 (2016), S. 21291 (zitiert auf Seite 135).
- [230] A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I. A. Vartanyants, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee und J. Zegenhagen. „Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study“. In: *Phys. Rev. B* 71.20 (2005) (zitiert auf Seite 137).
- [231] A. Hoshino, Y. Takenaka und H. Miyaji. „Redetermination of the crystal structure of alpha-copper phthalocyanine grown on KCl“. In: *Acta Crystallogr B Struct Sci* 59.3 (2003), S. 393–403 (zitiert auf Seite 142).
- [232] S. Tokito, J. Sakata und Y. Taga. „The molecular orientation in copper phthalocyanine thin films deposited on metal film surfaces“. In: *Thin Solid Films* 256.1-2 (1995), S. 182–185 (zitiert auf Seite 142).
- [233] J. Auerhammer, M. Knupfer, H. Peisert und J. Fink. „The copper phthalocyanine/Au(100) interface studied using high resolution electron energy-loss spectroscopy“. In: *Surf. Sci.* 506.3 (2002), S. 333–338 (zitiert auf Seite 142).
- [234] S. Thussing. *Privates Gespräch*. 2017 (zitiert auf Seite 142).
- [235] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-j. Lu, M. M. Kappes und J. A. Ibers. „The Structure of C60: Orientational Disorder in the Low-Temperature Modification of C60“. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31.5 (1992), S. 640–643 (zitiert auf Seite 144).
- [236] A. Mänz, T. Breuer und G. Witte. „Epitaxial Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane Thin Films on KCl(100): New Preparation Methods and Observation of Interface-Mediated Thin Film Polymorph“. In: *Cryst. Growth Des.* 15.1 (2015), S. 395–403 (zitiert auf den Seiten 145–148, 150–153, 155, 156, 158–160, 168).
- [237] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips und D. O. Cowan. „The crystal structure of the 1:1 radical cation–radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)“. In: *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* 30.3 (1974), S. 763–768 (zitiert auf den Seiten 146, 157).
- [238] K. Yase, O. Okumura, T. Kobayashi und N. Uyeda. „Epitaxial Growth of a Highly Conductive Charge Transfer Complex from Vapor Phase -TTF-TCNQ-“. In: *Bull. Chem. Res. Kyoto* 62.4 (1984), S. 242–250 (zitiert auf Seite 146).
- [239] D. Käfer und G. Witte. „Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7.15 (2005), S. 2850 (zitiert auf den Seiten 148, 159).
- [240] T. Wagner, H. Karacuban und R. Möller. „Analysis of complex thermal desorption spectra: PTCDAs on copper“. In: *Surf. Sci.* 603.3 (2009), S. 482–490 (zitiert auf Seite 148).
- [241] M. Nothaft und J. Pflaum. „Thermally and seed-layer induced crystallization in rubrene thin films“. In: *phys. stat. sol. (b)* 245.5 (2008), S. 788–792 (zitiert auf Seite 149).

- [242] A. M. Hiszpanski, S. S. Lee, H. Wang, A. R. Woll, C. Nuckolls und Y.-L. Loo. „Post-deposition Processing Methods To Induce Preferential Orientation in Contorted Hexabenzocoronene Thin Films“. In: *ACS Nano* 7.1 (2013), S. 294–300 (zitiert auf Seite 149).
- [243] K. Kawabata, K. Tanaka und M. Mizutani. „Superconducting organic thin films prepared using an evaporation technique“. In: *Adv. Mater.* 3.3 (1991), S. 157–159 (zitiert auf Seite 149).
- [244] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits und A. A. Saranin. *Surface Science: An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Berlin und Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003 (zitiert auf Seite 152).
- [245] G. Burns und J. N. Sherwood. „Self- and impurity diffusion in anthracene single crystals“. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 68.0 (1972), S. 1036 (zitiert auf Seite 152).
- [246] J. Laugier und B. Bochu. *LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments: 38042 Saint Martin d’Heres, France, WWW: <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>*. ENSP/Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique und BP 46 (zitiert auf Seite 156).
- [247] N. Uyeda, Y. Murata, T. Kobayashi und E. Suito. „Epitaxial growth of an organic semiconductor from the vapor phase — TCNQ on potassium chloride“. In: *J. Cryst. Growth* 26.2 (1974), S. 267–276 (zitiert auf den Seiten 157, 159).
- [248] R. M. Metzger. „The enthalpy of formation and the experimental crystal binding energy of tetrathiofulvalenium 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanide (TTF TCNQ)“. In: *J. Chem. Phys.* 66.6 (1977), S. 2525–2533 (zitiert auf Seite 159).
- [249] G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte und C. Wöll. „Importance of dewetting in organic molecular-beam deposition: Pentacene on gold“. In: *Appl. Phys. Lett.* 85.3 (2004), S. 398 (zitiert auf Seite 159).
- [250] J. Torrance, B. Scott und F. Kaufman. „Optical properties of charge transfer salts of tetracyanoquinodimethane (TCNQ)“. In: *Solid State Commun.* 17.11 (1975), S. 1369–1373 (zitiert auf den Seiten 160, 161).
- [251] J. E. Mayer und L. Helmholz. „Die Gitterenergie der Alkalihalogenide und die Elektronenaffinität der Halogene“. In: 75.1-2 (1932), S. 19–29 (zitiert auf den Seiten 164, 165).
- [252] A. Karthäuser. *Heterogrowth of Crystalline Organic Films: Preparation, Characterization and Interface Properties*. Masterarbeit. Marburg, 2015 (zitiert auf Seite 166).
- [253] L. Coleman, M. Cohen, D. Sandman, F. Yamagishi, A. Garito und A. Heeger. „Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid“. In: *Solid State Commun.* 12.11 (1973), S. 1125–1132 (zitiert auf Seite 168).
- [254] P. Bak und V. Emery. „Theory of the Structural Phase Transformations in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)“. In: *Phys. Rev. Lett.* 36.16 (1976), S. 978–982 (zitiert auf Seite 168).

- [255] V. Solovyeva und M. Huth. „Defect-induced shift of the Peierls transition in TTF-TCNQ thin films“. In: *Synth. Met.* 161.11-12 (2011), S. 976–983 (zitiert auf Seite 168).
- [256] D. Schafer, G. Thomas und F. Wudl. „High-resolution thermal-expansion measurements of tetrathiafulvalenetetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)“. In: *Phys. Rev. B* 12.12 (1975), S. 5532–5535 (zitiert auf Seite 169).
- [257] Kunststoffrohrverband e.V. *Thermische Längenausdehnung*. 30.06.2016 (zitiert auf Seite 169).
- [258] Häfner. *Polyethylen / Polypropylen: Materialdatenblatt* (zitiert auf Seite 169).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einleitung: Schema der untersuchten Systeme	5
2.1	Grundlagen: Oberflächendipole	7
2.2	Grundlagen: Elektronische Struktur an der Metall-Organik-Grenzfläche	9
2.3	Grundlagen: Ladungsträgerverteilung von Pen und PFP	11
2.4	Grundlagen: Einfluss des Substrats auf mol. Orientierung	11
2.5	Grundlagen: Lennard-Jones-Potential	12
2.6	Grundlagen: Beispiele für Überstrukturen	16
2.7	Grundlagen: Schematische Ansicht der Wachstumsmodi organischer Dünnschichten	18
2.8	Grundlagen: Schematische Ansicht relevanter Ebenen und Richtungen	23
2.9	Grundlagen: (001)- und (111)-Oberflächen eines fcc-Kristalls	24
2.10	Grundlagen: STM an Au(111)-Rekonstruktion. a) $I_T = 0.2 \text{ pA}, U_G = 1 \text{ V}$, b) $I_T = 1 \text{ nA}, U_G = 1.4 \text{ V}$	27
2.11	Grundlagen: Metalloberflächen auf Mica, AFM	28
2.12	Grundlagen: Strukturmodelle von CuPc, TiOPc und Pentacen	31
2.13	Grundlagen: Wachstumsphasen von Phthalocyaninen auf Ag(111)	33
2.14	Grundlagen: Kristallstrukturen von TiOPc: grafische Darstellung	35
2.15	Grundlagen: Kristallstrukturen von Pentacen	37
3.1	Experimentelles: STM, theoretisches Messprinzip	39
3.2	Experimentelles: STM, praktisches Messprinzip. $I_T = 150 \text{ pA}, U_G = 0.39 \text{ V}$	41
3.3	Experimentelles: AFM, praktisches Messprinzip	44
3.4	Experimentelles: XRD, Definition der Winkel	46
3.5	Experimentelles: NEXAFS, Schematisches Messprinzip	47
3.6	Experimentelles: Präparationsparameter der Metalloberflächen	50
3.7	Experimentelles: Skizze OMBD	50
3.8	Experimentelles: Skizze der Omicron UHV-STM-Apparatur	51
3.9	Experimentelles: Skizze der HE-SGM-Apparatur	53
4.1	TiOPc-ML/Ag(111): STM an TiOPc in g-Phase. $I_T = 2 \text{ V}, U_G = 50 \text{ pA}$	58
4.2	TiOPc-ML/Ag(111): STM an TiOPc in c_2 -Phase. $I_T = 0.39 \text{ V}, U_G = 150 \text{ pA}$	59
4.3	TiOPc-ML/Ag(111): IRAS an g-, c_2 - und POL-Phase	62
4.4	TiOPc-ML/Ag(111): Skizze der Packingsmotive in c- und POL-phase	64

4.5	TiOPc-ML/Ag(111): Aperiodisch kontrastierte TiOPc-Moleküle, STM. $I_T = 0.39 \text{ V}, U_G = 150 \text{ pA}$	65
4.6	TiOPc-ML/Ag(111): STM an POL-Phase. $I_T = 10 \text{ pA}, U_G = 0.43 \text{ V}$	67
4.7	TiOPc-ML/Ag(111): STM an ungeordneter Monolage nach Tempern. $I_T = -0.95 \text{ V}, -2 \text{ V}, U_G = 50 \text{ pA}$	67
4.8	TiOPc-ML/Au(111): STM an TiOPc-Monolagenstruktur. $I_T = 8-13 \text{ pA}, U_G = 0.5-0.9 \text{ V}$	69
4.9	TiOPc/Ag(111): STM und IRAS an Verunreinigungen in Pulver. $I_T = 0.35 \text{ V}, U_G = 380 \text{ pA}$	71
4.10	TiOPc-Pulver: QMS-Messung vor und nach Aufreinigung	72
4.11	TiOPc-BL/Ag(111): STM und IRAS an TiOPc-Bilage. $I_T = 0.57 \text{ V}, U_G = 30 \text{ pA}$	73
4.12	TiOPc-BL/Ag(111): Abhängigkeit der $Ti=O$ -Mode von der Bedeckung, IRAS.	75
4.13	TiOPc-BL/Ag(111): Schema der Anordnung von Bilagenmolekülen	76
4.14	TiOPc-BL/Au(111): STM an TiOPc-Bilage. $I_T = 0.5-0.9 \text{ V}, U_G = 8-20 \text{ pA}$	77
4.15	TiOPc-BL/Au(111): Darstellung der TiOPc-Bilage auf Au(111). $I_T = 0.5 \text{ V}, U_G = 20 \text{ pA}$	79
4.16	TiOPc-MuLa/Au(111): STM an dünnen Multilagenfilmen. $I_T = 20-50 \text{ pA}, U_G = 2-6 \text{ V}$	81
4.17	TiOPc-MuLa/Au(111),Ag(111): AFM-Messungen an Multilagenfilmen	82
4.18	TiOPc-Pulver: XRD-Pulverspektrum	84
4.19	TiOPc-MuLa: Röntgenbeugung an Dünnschichten	86
4.20	TiOPc-MuLa/KCl,HOPG: AFM-Messung von Dünnschichten	88
4.21	TiOPc-MuLa: Schema der Multilagenstruktur auf Metall, HOPG und KCl	91
5.1	CuPc: STM an CuPc-Monolagen auf Au(111) und Ag(111). $I_T = 30 \text{ pA}, 250 \text{ pA}, U_G = 0.27 \text{ V}, 0.6 \text{ V}$	96
5.2	CuPc: NEXAFS an CuPc-Multi- und -Monolagen auf Au(111) und Ag(111)	98
5.3	CuPc: STM an CuPc-Monolagen auf Cu(001). $I_T = 30 \text{ pA}, U_G = 0.33 \text{ mV}$	100
5.4	CuPc: Stabilität von CuPc-Monolagen bei Luftkontakt, STM. $I_T = 50-90 \text{ pA}, U_G = -0.6-0.3 \text{ V}$	102
5.5	CuPc: Stabilität von CuPc-Monolagen bei Luftkontakt, NEXAFS	103
5.6	CuPc: thermische Stabilität von CuPc-Multilagen, XPS und TDS	105
5.7	CuPc: thermische Stabilität von CuPc-Multilagen, NEXAFS und STM. $I_T = 30 \text{ pA}, U_G = -0.44 \text{ V}$	107
5.8	CuPc: STM, Kontraständerung von CuPc-Monolagenmolekülen. $I_T = 1 \text{ nA}, U_G = 0.3 \text{ V}$	110
5.9	CuPc: STM, Auswirkung eines z-Pulses. $I_T = 20 \text{ pA}, U_G = -0.4 \text{ V}$	111
5.10	CuPc-Pen: NEXAFS, STM und AFM an Pen auf CuPc auf Ag(111). $I_T = 10 \text{ pA}, U_G = -2 \text{ V}$	113
5.11	CuPc-Pen: XPS an CuPc-Monolage und Pen-Multilage.	115
5.12	CuPc-Pen: NEXAFS und AFM an Pentacen auf CuPc auf Au(111)	116
5.13	CuPc-Pen: AFM an Pen-Dünnschichten auf CuPc auf Cu(001), Au(poly)	118
5.14	CuPc-Pen: XRD an Pentacen-Dünnschichten auf CuPc auf Münzmetallen	120

5.15	CuPc-Pen: Zusammenfassung der Pentacen-Multilagenstruktur	127
A.1	F ₁₆ CuPc-Pen/Ag,Au(111): Schema des Systems	135
A.2	F ₁₆ CuPc: NEXAFS an F ₁₆ CuPc Pulver- und Monolagen	136
A.3	F ₁₆ CuPc: Einfluss von Luftkontakt, NEXAFS	137
A.4	F ₁₆ CuPc-Pen/Au(111): NEXAFS, AFM an Pen auf F ₁₆ CuPc	138
A.5	F ₁₆ CuPc-Pen/Ag,Au(111): XRD an Pen-Mula auf F ₁₆ CuPc	139
A.6	Pen-CuPc/Ag(111): AFM und XRD an CuPc-MuLa auf Pen-ML	141
A.7	CuPc-C ₆₀ /Au(111): STM an C ₆₀ -SubML auf CuPc-ML. <i>I_T</i> = 8–15 pA, <i>U_G</i> = 0.28 V	143
A.8	TTF-TCNQ: Schema von TTF-TCNQ auf KCl(001)-Oberflächen.	146
A.9	TTF-TCNQ: AFM an Dünnschichten auf KCl(001) via OMBD	147
A.10	TTF-TCNQ: TDS an Dünnschichten für verschiedene <i>T_{Sub}</i>	148
A.11	TTF-TCNQ: AFM an Dünnschichten auf KCl(001), via Seed-Layer	150
A.12	TTF-TCNQ: AFM an Dünnschichten auf KCl(001) via HW aufgebracht	151
A.13	TTF-TCNQ: Zusammenfassung der Kristallitgrößen	152
A.14	TTF-TCNQ: XRD an Schichten aufgebracht bei verschiedener <i>T_{Sub}</i>	153
A.15	TTF-TCNQ: XRD an Schichten auf SiO ₂	155
A.16	TTF-TCNQ: RSM der Dünnschichtphase	156
A.17	TTF-TCNQ: XRD und optische Mikroskopie an Verunreinigungen	158
A.18	TTF-TCNQ: Optische Mikroskopie von phasensepariertem TCNQ	159
A.19	TTF-TCNQ: Fotovergleich von OMBD-, HW-, und „blauen“ Proben	160
A.20	K-TCNQ: UV/Vis Spektren	161
A.21	TCNQ: AFM-Untersuchung der TCNQ/KCl Grenzfläche	162
A.22	TCNQ: AFM und opt. Mik. von TCNQ/KCl nach TCNQ-Desorption	163
A.23	TCNQ: Vergleich verschiedener Alkali-TCNQ-Presslinge	164
A.24	TTF-TCNQ: AFM und XRD an übertragenen Dünnschichten	167
A.25	TTF-TCNQ: Phasenabhängiger Vergleich der Peierlstemperatur	168

Tabellenverzeichnis

2.1	Grundlagen: Kommensurabilitäten von Überstrukturen	15
2.2	Grundlagen: Wachstumsmodi von dünnen Schichten in Abh. der Adhäsion	18
2.3	Grundlagen: Übersicht der verwendeten Metallsubstrate	25
2.4	Grundlagen: Metalle auf Mica	29
2.5	Grundlagen: Kristallstrukturen von TiOPc: Einheitszellenparameter .	36
2.6	Grundlagen: Kristallstrukturen von Pentacen: Einheitszellenparameter	38
4.1	TiOPc: Adsorptionsenergien auf Ag(111)	64
5.1	CuPc: Observierte Massen in TDS.	106
A.1	TTF-TCNQ: Kristallstruktur der Bulk- und Dünnschichtphase	157
A.2	TTF-TCNQ: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von SiO ₂ , TTF-TCNQ, PP	169

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

TiOPc	Titanyl-Phthalocyanin, CAS: 26201-32-1
CuPc	Kupferphthalocyanin, CAS: 147-14-8
Pen	Pentacen, CAS: 135-48-8
C ₆₀	Fulleren, CAS: 99685-96-8
F ₁₆ CuPc	Perfluoro-Kupferphthalocyanin, CAS: 14916-87-1
PFP	Perfluoro-Pentacen, CAS: 646533-88-2
HOPG	Synthetisches Graphit
HOMO, LUMO ...	höchstes besetztes und niedrigstens unbesetztes Molekülorbital
VL	Vakuumlevel
E _F	Fermi-Energie
Φ	Austrittsarbeit ($\Phi = VL - E_F$)
Δ	Energiedifferenz des Vakuumlevels durch Ladungsverschiebung
Θ	Bedeckung, meist in Einheiten einer (liegenden, dicht gepackten) Monolage
XRD-Winkel	s. Abb. 3.4, S. 46
α	Winkel zwischen Molekülebene und Substrat
ϑ, ω	Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probennormale (XRD, NEXAFS).
T,B	Adsorptionsplatz auf Top- & Brücken-Platz
d _{nom}	Nominelle Schichtdicke
T _{Sub}	Substrattemperatur während der Moleküldeposition
OMBD	Thermische Molekularstrahldeposition
STM	Rastertunnelmikroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung
NEXAFS	Röntgennahkantenabsorption
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
IRAS	Infrarot-Absorptionsspektroskopie (auch FTIR)
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
Kommensurabilität	} s. Kap. 2.3, S. 13
Koinzidenz	
Korrugation	} s. Kap. 2.5, S. 22
Rauigkeit	
A	Fläche der 2D-Einheitszelle

In Anlehnung an die englisch-sprachige Fachliteratur wird als Dezimaltrennzeichen ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.



Johannes Brahms
1. Sinfonie, 4. Satz, Takt 30ff, Horn 1 in C

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gregor Witte danken, welcher die vorliegende Arbeit möglich gemacht hat. Für seine stete Aufmerksamkeit, exzellente fachliche Betreuung und nicht zuletzt die Bereitstellung von nahezu perfekten Labor- und Lehrbedingungen bin ich sehr dankbar. Herrn Prof. Peter Jakob danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie für die wissenschaftlichen Kooperationen und fruchtbaren Gespräche bezüglich des TiOPc-Projektes. Angeschlossen sei ein Dank an Sebastian Thussing, der bei der Interpretation der IRAS-Daten großen Anteil hatte. Michael Kothe hat sowohl bei der Datenaufnahme, als auch bei der anschließenden Diskussion von TiOPc-Multilagenn wesentliche Inhalte beigesteuert. Das CuPc-Pen-Projekt hat sehr durch die Vorarbeit von Wolfgang Stowasser zur Präparation von Ag(111)-Oberflächen auf Mica profitiert. Für die Messungen der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten im Rahmen des TTF-TCNQ-Projektes danke ich Lukas Keller. Herrn Prof. Michael Huth danke ich für die Unterstützung bei der Interpretation der Daten.

Projektübergreifend sei an dieser Stelle der feinmechanischen Werkstatt, sowie der aus-kaputt-mach-wieder-ganz-Magier des Elektroniklabors $\overline{E\Phi MR}$ gedankt. Ich bin mir nicht sicher, ob diese wissen, wie unglaublich wichtig die unkomplizierte und omnipotent erscheinenden Arbeit dieser Institutionen für die Entstehung einer solchen Arbeit sind.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe MolFk gebührt ebenfalls ein großes Dankeschön für eine angenehm-intensive Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sei an dieser Stelle Michael Klues, welcher mich durch fachliche als auch zerstreute Diskussionen fast täglich beflügelte. Dr. Tobias Breuer unterstützte mich durch diverse Hilfestellungen unterschiedlichster Art. Des Weiteren wäre diese Arbeit ohne Peter Osswald nicht über die theoretischen Grundlagen hinausgekommen. Die Unterstützung von Gabriele Nau im Kampf gegen die Bürokratie möchte ich nicht gemisst haben. Auch dem Chemiker meines Vertrauens, Dr. Ruben Bartholomäus, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Vor den größten Typographischen Katastrophen bewahrten mich die eifrige Korrekturleser/-innen Josefine Neuhaus, Günter Mänz, Dehf, Andrea Karthäuser, Michael Klues, Maria Hagen und Alexandra Brill. Hezlichen Danke für eure Mühe und Gedult beim jäten meiner literarischen Unkrauts. Schließlich sei das Dankwort an meine Familie gerichtet, für ihre immerwährende Unterstützung während der Promotion, wie auch schon während des Studiums.

Wissenschaftlicher Werdegang

Alexander Mänz

geboren am 13.09.1987 in Aachen

- 08|1998 – 05|2006 Besuch des Städtischen Gymnasiums der Stadt Baesweiler mit Abschluss Allgemeine Hochschulreife
- 10|2007 – 08|2010 Physikstudium an der Philipps-Universität Marburg mit Schwerpunkt Allgemeine Physik mit Abschluss Bachelor of Science zum Thema: *Präparation und Charakterisierung einer gestuften Pt(111)-Oberfläche* in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik, betreut durch Prof. U. Höfer
- 10|2010 – 01|2013 Physikstudium an der Philipps-Universität Marburg mit Abschluss Master of Science zum Thema: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer TTF-TCNQ-Dünnschichten auf Kaliumchlorid Substraten* in der Arbeitsgruppe Molekulare Festkörperphysik, betreut durch Prof. G. Witte
- 02|2013 – 03|2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe Molekulare Festkörperphysik Doktorvater: Prof. G. Witte

Liste der Publikationen

A. Mänz, T. Breuer und G. Witte. „Epitaxial Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane Thin Films on KCl(100): New Preparation Methods and Observation of Interface-Mediated Thin Film Polymorph“. In: *Cryst. Growth Des.* 15.1 (2015), S. 395–403.

T. Breuer, T. Maßmeyer, A. Mänz, S. Zoerb, B. Harbrecht und G. Witte. „Structure of van der Waals bound hybrids of organic semiconductors and transition metal dichalcogenides: the case of acene films on MoS₂“. In: *phys. stat. sol. (RRL)* 10.12 (2016), S. 905–910.

L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, G. Witte, A. Brion-Rios, P. Cabrera-Sanfelix, D. Sanchez-Portal und P. Jakob. „Structural and Vibrational Properties of the TiOPc monolayer on Ag(111)“. In: *J. Phys. Chem. C* 121.3 (2016), S. 1608–1617

L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, J. Sundermeyer, G. Witte und P. Jakob. „The discrete nature of inhomogeneity: the initial stages and local configurations of TiOPc during bilayer growth on Ag(111)“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), S. 2495–2502

A. Mänz, G. Witte. „Copper Phthalocyanine as Contact Layers for Pentacene Films grown on Coinage Metals“. In *Vorbereitung*.

A. Mänz, M. Kothe, G. Witte. „Limits of Layer-by-Layer growth: Titanyl-Phthalocyanine thin films from Mono- to Multilayer“. In *Vorbereitung*.

