Homo- und heterochirale kommensurate Molekülstrukturen in der Sexithiophen-Monolage auf einer Ag(001)-Oberfläche

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Phys. Klaus Duncker geb.: 15.02.1977 in Nürnberg

Gutachter:

1.	
2.	
3.	

Halle a.d. Saale, am 10.10.2008

Inhalt

1.	Ein	leitung	1				
2.	Gru	Grundlagen					
	2.1	Raster-Tunnel-Mikroskopie	5				
	2.2	Beschreibung geordneter Strukturen auf Oberflächen	8				
	2.3	Beugung langsamer Elektronen	9				
	2.4	Raster-Elektronen-Mikroskop	10				
	2.5	Sexithiophen	11				
3.	Exp	eriment	15				
	3.1	Vakuumapparaturen	15				
		3.1.1 HT-STM-Apparatur	15				
		3.1.2 Omicron-Apparatur	16				
	3.2	Probenpräparation	19				
		3.2.1 Reinigung der Ag(001)-Oberfläche	19				
		3.2.2 Präparation der 6T-Schichten	20				
4.	Sex	ithiophen in der ersten Lage auf $Ag(001)$	23				
	4.1	Dicht gepackte Monolage	23				
		4.1.1 Doppelpackstruktur	23				
		4.1.2 Zopfstruktur	27				
		4.1.3 Orthogonalstruktur	30				
		4.1.4 Diagonalstruktur	34				
	4.2	Locker gepackte Monolage	40				
	4.3	Bestimmung der Schichtdicke	47				
	4.4	Sexithiophenkonformationen auf der Oberfläche	54				
	4.5	Stabilität der Strukturen bei Raumtemperatur	57				
5.	The	ermisch induzierte Polymerisierung	63				
6.	Ver Ag(gleich von Sexithiophen-Strukturen auf Au (111) , Au (001) und $001)$	69				

7.	Spel	ktrosko	opie unbesetzter Zustände mit einem neuartigen Faser-	
	Lasersystem			
	7.1	Experi	menteller Aufbau	78
		7.1.1	Faserlaser	78
		7.1.2	Nicht kollinearer optisch parametrischer Verstärker	80
		7.1.3	Oberflächenanalysekammer	84
7.2 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an einer				
		Oberfl	äche	86
		7.2.1	Grundlagen der Methode	86
		7.2.2	Bildpotentialzustände	89
		7.2.3	Erste Messungen mit dem neuen Lasersystem	91
8.	Zusa	ammer	ıfassung	105
Lit	terat	urverz	eichnis	107

1. Einleitung

Das Zeitalter der Elektronik, wie wir es kennen, wurde im Jahr 1947 in den Bell Laboratories von William B. Shockley, John Bardeen und Walter Brattain eingeläutet. Dort wurde am 24. Dezember bei einer internen Laborvorführung der erste funktionsfähige Bipolartransistor (BJT) präsentiert [1]. Für ihre Erfindung erhielten die drei Forscher 1956 den Nobelpreis für Physik.

Schon bald wurden Bipolartransistoren in integrierten Schaltkreisen miteinander zu Funktionseinheiten verknüpft. Aufgrund ihres relativ hohen Leistungsbedarfs wurden sie im Laufe der Zeit jedoch von Feldeffekttransistoren (FET) ersetzt.

Traditionelle Grundbaustoffe für Transistoren sind die Halbleiter Silizium und Germanium. Später kamen dann Verbindungshalbleiter wie Galliumarsenid und andere hinzu. Mit dem wachsenden Verständnis über diese Materialien, das im Zuge der Entwicklung der Transistortechnologie gewonnen wurde, beschleunigte sich auch die Entwicklung von Leuchtdioden (LED) und Photozellen auf der Basis von Halbleitermaterialien. Vor allem die Möglichkeit einkristalline Halbleiterkristalle zu wachsen und auf der nm-Skala zu strukturieren ist für die heutzutage erzielte Effizienz von FETs und LEDs entscheidend. Jedoch machen die hohen Anforderungen an die Produktionsbedingungen und die Reinheit der verwendeten Materialien die Bauteile trotz automatisierter Massenanfertigung relativ teuer.

Entsprechend zahlreich sind die Bemühungen um alternative Baustoffe und Produktionsverfahren. So konnten Shirakawa, MacDiarmid und Heeger im Jahr 1977 zeigen, dass die Leitfähigkeit von Polyacetylenfilmen durch die Behandlung mit Halogengasen wie Chlor, Brom oder Iod um einen Faktor von bis zu 10⁹ steigern läßt [2]. Diese Entdeckung gilt als wegbereitend für die Entwicklung von leitenden und halbleitenden organischen Materialien und wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie belohnt. Im chemischen Sinne organisch ist ein Molekül, wenn es Kohlenstoffatome enthält. Halbleitenden Charakter haben Moleküle, die eine energetische Lücke von 0,5 bis 3 eV zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO highest occupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) aufweisen. Außerdem müssen die Moleküle eine feste Phase besitzen. Dies trifft z.B. auf viele Moleküle mit einem konjugierten π -Elektronensystem zu.

Ein Anreiz für die Entwicklung solcher Materialien ist die Aussicht auf kostengünstige Verarbeitungsverfahren. So wird zum Beispiel die mögliche Präparation dünner Filme mit Hilfe von Lösungsmitteln, die z.B. entsprechende Polymere enthalten, vorangetrieben. Die Idee dahinter ist es, mit Druckverfahren wie Offsetoder Tintenstrahldruck sehr billig Schaltkreise in großer Zahl zu produzieren. Ein zusätzlicher Vorteil der Polymermaterialien ist ihre Flexibilität. Mit ihnen sind verformbare elektronische Bauteile, die mit der konventionellen Halbleitertechnologie undenkbar waren, in den Bereich des Möglichen gerückt.

Eine weitere sehr interessante Eigenschaft der Polymermaterialien ist, dass die elektronischen Eigenschaften durch chemische Modifikationen relativ leicht und vielfältig den Erfordernissen angepasst werden können. Entscheidend ist dies auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz, d.h. für den Bau von LEDs. Während die Farbe herkömmlicher Halbleiter-LEDs nur über Umwege variiert werden kann, ist sie bei organischen LEDs (OLED), in denen halbleitende Polymere verwendet werden, nahezu beliebig einstellbar. Ein Hauptproblem der organischen Halbleitertechnologie ist jedoch die Anfälligkeit der Bauteile gegenüber Umwelteinflüssen. Dadurch wird die Lebensdauer herabgesetzt bzw. der eigentliche Kostenvorteil durch den Mehraufwand für die notwendige Kapselung der sensibelen Schichten z.T. aufgewogen.

Organische FETs (OFET) sind aufgrund der noch relativ langen Schaltzeiten bisher - und vermutlich auch in Zukunft - keine Konkurrenz für halbleiterbasierte FETs im prominenten Bereich des Prozessorbaus. Jedoch gibt zahlreiche Anwendungen mit niedrigeren Anforderungen an die Taktraten der Bauteile, in denen sie erfolgreich zur Kostensenkung eingesetzt werden können. Im Gegensatz dazu sind OLEDs den anorganischen mittlerweile mindestens ebenbürtig. Auch im Bereich der Bildschirmtechnologie spielen organische Bauelemente eine wichtige Rolle.

In den letzten Jahren wurde erkannt, dass die Grenzfläche zwischen den aktiven organischen Schichten und den Metallkontakten entscheidenden Einfluss für die Effizienz von OLEDs und OFETs ausübt. Der an der Grenzfläche entstehende Dipol beeinflußt die relative Anordnung der Energieniveaus in Metall und organischer Schicht zueinander und damit auch die Höhe der energetischen Barriere, die Elektronen und Löcher überwinden müssen, um in das aktive Halbleitermaterial zu gelangen. Diese Erkenntnis hat zahlreiche Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum dünner Schichten π -konjugierter Moleküle auf Metalloberflächen ausgelöst [3–5].

Ein weiterer Grund für das Interesse an an dünnen organischen Schichten auf Metalloberflächen ist, dass heutzutage im Bereich der organischen Elektronik in vielen Bauelementen die aktiven Schichten von unten her (bottom contact) kontaktiert werden. Dabei werden organische Schichten auf die Oberflächen der Metallkontakte aufgewachsen und die Ordnung in der ersten Moleküllage dient häufig als Vorlage für die in den folgenden Lagen. Hinzu kommt, dass der Trend zur Verkleinerung der Bauelemente auch in der organischen Elektronik für immer kleinere Dimensionen sorgt, wodurch die Eigenschaften der Grenzfläche im Vergleich zu denen des Volumenmaterials stetig an Bedeutung gewinnen. Obwohl bereits zahlreiche Untersuchungen zu diesem Themenkomplex existieren, gibt es dennoch viele offene Fragen die unter anderem die molekulare Ordnung in ultradünnen Filmen und deren Einfluss auf die elektronische Struktur und deren Dynamik betreffen.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit mit Strukturuntersuchungen an ultradünnen Schichten eines prototypischen Moleküls auf Edelmetalloberflächen an. Kombiniert werden diese Untersuchungen mit ersten zeitaufgelösten Experimenten zu Elektronendynamik an diesen Oberflächen.

Das untersuchte Sexithiophenmolekül (6T) ist eines der zahlreichen für organische Bauelemente verwendeten Moleküle. Es bildete die aktive Schicht in einem der ersten OFETs [6]. 6T-Einkristalle weisen im Vergleich zu anderen halbleitenden Molekülkristallen eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit auf. Lichtabsorbtion und Emission im sichtbaren Spektralbereich ermöglicht außerdem ihren Einsatz in optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. Photodioden, OLEDs oder Solarzellen. Zusammen mit den kürzeren Vertretern mit vier oder fünf Thiophenringen (4T und 5T) dient es ferner als Modellsystem zum Verständnis längerer Polythiophene. Das Monolagenwachstum von 4T, 5T und 6T wurde daher bereits vor Beginn der hier vorliegenden Arbeit auf verschiedenen Edelmetalloberflächen und hochorientiertem Graphit (HOPG - highly oriented graphite) untersucht [3, 7–16]. Parallel zu dieser Arbeit wurden weitere Arbeiten zu dem Thema veröffentlicht [5, 17–24].

Hier wird nun das Wachstum von 6T-Molekülen auf der unrekonstruierten Ag(001)- (1×1) -Oberfläche eingehend untersucht. Zur Charakterisierung der geordneten 6T-Überstrukturen in der ersten Moleküllage kommen Raster-Tunnel-Mikroskopie und niederenergetische Elektronenbeugung zum Einsatz. Das hier gesammelte Wissen über 6T-Strukturen auf Metalloberflächen bei Monolagenbedeckung soll auch als -Grundlage für zukünftige Experimente dienen, in denen unbesetzte elektronische Zustände an molekülbedeckten Oberflächen mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-photoemissions-Spektroskopie untersucht werden. Konzeption, Charakterisierung und Installation der für diese Experimente notwendigen Geräte sind ebenfalls Bestandteil der Arbeit. So wird anhand der Untersuchung von Bildpotentialzuständen vor der Ag(001)-Oberfläche die Leistungsfähigkeit des verwendeten neuartigen faserbasierten Kurzpuls-Lasersystems zusammen mit der des verwendeten energie- und winkelauflösenden Elektronenanalysators demonstriert.

2. Grundlagen

2.1 Raster-Tunnel-Mikroskopie

Für die Entwicklung der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM - scanning tunneling microscopy) 1982 erhielten Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis in Physik [25]. Inzwischen ist STM zur Standardmethode für Realraumuntersuchungen mit atomarer Auflösung an leitfähigen Oberflächen geworden. Die Abbildung der Topografie der Oberfläche erfolgt durch das punktweise Abrastern der Probe mit einer atomar spitzen Sonde. An jedem Punkt wird der Abstand zwischen Sonde und Probe gemessen und als Grauwert einem Bildpunkt zugeordnet. Für die Bestimmung bzw. Kontrolle des Abstands zwischen Sonde und Probe wird der quantenmechanische Tunneleffekt genutzt, der ausführlich in den Lehrbüchern zur Quantenmechanik behandelt wird. Er besagt, dass Elektronen eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer in der klassischen Physik unüberwindlichen Potentialbarriere besitzen.



Abb. 2.1: Verlauf der Wellenfunktion $\Psi(x)$ eines Elektrons an der eindimensionalen Vakuumbarriere zwischen zwei Metallelektroden, an die eine Spannung V angelegt ist [26].

Betrachtet man den einfachen Fall einer eindimensionalen Metall-Vakuum-Metall-Tunnelbarriere, wie er in Abb. 2.1 skizziert ist, so entspricht die Höhe der Tunnelbarriere gerade der Austrittsarbeit Φ . Für ein Elektron mit der Fermienergie in Elektrode eins ergibt sich folgende zu positiven z hin abklingende Wellenfunktion:

$$\Psi(z) = \Psi(0)2e^{-2\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \hbar^{-1}\sqrt{2m(\Phi)}. \tag{2.1}$$

Hierbei sind m die Masse des Elektrons und κ die reziproke Abklinglänge der Wellenfunktion im Vakuum. Wird nun eine kleine Spannung V $\ll \Phi$ zwischen beiden Metallen angelegt, so fließt ein Strom über die Vakuumbarriere von Elektrode eins zu Elektrode zwei. Dieser Strom ist proportional zur Summe über die Anzahl der Zustände $\Psi_n(0)$ an der Oberfläche von Elektrode eins im Energieintervall eV und hängt exponentiell vom Abstand z wie folgt ab:

$$I \propto \sum_{E_n = E_F - eV}^{E_F} |\Psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa z}$$
(2.2)

Unter Verwendung der lokalen Zustandsdichte $\rho_S(E, z)$ (LDOS), die für die Energie E an einer Position z gegeben ist durch

$$\rho_S(z, E) \equiv \epsilon^{-1} \sum_{E_n = E - \epsilon}^E |\Psi_n(z)|^2, \qquad (2.3)$$

kann Gl. 2.2 unter der zusätzlichen Annahme, dass V klein ist und sich ρ_S im Energieintervall eV nicht wesentlich ändert, wie folgt umgeschrieben werden:

$$I \propto V \rho_S(o, E_F) e^{-2\kappa x}$$
 oder mit Gl.2.1 $I \propto V \rho_S(x, E_F)$. (2.4)

Hier wird deutlich, dass STM-Bilder nicht zwangsläufig die reale Topografie der Probe oder die Positionen der Oberflächenatome wiedergeben. So erhält man in dem zumeist verwendeten Abbildungsmodus, in dem die z-Position der Spitze vor der Probe so geregelt wird, dass der Tunnelstrom beim Rastern über die Oberfläche konstant bleibt (konstant Strom Modus), ein Abbild der lokalen Zustandsdichte der Probe am Ferminiveau liefern.

Bisher wurde nur der elementare eindimensionale Tunnelprozess zwischen zwei planaren Metallen betrachtet. Will man aber die hohe laterale Aulösung des STMs verstehen, so bedarf es einer Theorie, die die tatsächliche Geometrie von Spitze und Probe mit einbezieht. Einer der grundlegenden und am häufigsten verwendeten Ansätze hierzu kommt von Tersoff und Hamann [27, 28]. Sie beschreiben die Tunnelspitze als Sommerfeld-Metall mit einer kugelförmigen Spitze mit dem Radius R. Unter den zahlreichen Lösungen der Schrödingergleichung für das sphärische Potential der Spitze wählen sie als massgeblichen Anteil die Wellenfunktion mit s-artigem Charakter aus. Aus diesem Ansatz leiten sie ab, dass für niedrige Tunnelspannung der Tunnelstrom, wie schon oben im eindimensionalen Modell dargestellt, proportional zur lokalen Zustandsdichte am Ferminiveau ρ_S ist, wobei deren Wert am Ort des Zentrums der Spitzenkrümmung \mathbf{r}_0 herangezogen wird. Damit ergibt sich für den Tunnelstrom

$$I \propto V \rho_S(\mathbf{r_0}, \mathbf{E_F}).$$
 (2.5)

Nach dem s-Wellenmodell von Tersoff und Hamann ist die STM-Abbildung also nicht von den Eigenschaften der Spitze abhängig, sondern repräsentiert einzig die elektronische Zustandsdichte der Probe im Abstand des Zentrums der Spitzenkrümmung. Die Kontur der lokalen Zustandsdichte am Ferminiveau in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche ist über ab-initio-Rechnungen und Streuexperimente mit Heliumatomstrahlen zugänglich. Ein Vergleich von Theorie und Experiment zeigt sehr gute Ubereinstimmung für die Korrugation Δz von Überstrukturen mit relativ großen Periodizitäten a gemessen im Abstand $z=\mathbf{r}_0$

$$\Delta z \approx \frac{2}{\kappa} e^{-2(\sqrt{\kappa^2 + \frac{\pi^2}{a^2}} - \kappa)z}.$$
(2.6)

Jedoch liefert die Theorie für periodische Strukturen mit atomaren Abständen auf einfachen Metalloberflächen Korrugationen der lokalen Zustandsdichte am Ferminiveau, die mit physikalisch realistischen Spitze-Probe-Abständen nicht messbar wären. Dies steht aber im Wiederspruch zu der tatsächlich auf allen untersuchten Metaloberflächen erziehlten atomaren Auflösung und den dort gemessenen Korrugationen, die um mehr als eine Größenordnung grösser sind, als vom s-Wellen-Modell und der lokalen Zustandsdichte her erwartet wird.

Der mittlerweile etablierte Ansatz zur Erklärung des real erzielbaren Auflösungsvermögens des STM stammt von Baratoff aus dem Jahr 1984 [29], der vermutete, dass im Gegensatz zum s-Wellen-Model die elektronische Struktur der Spitze nicht vernachlässigt werden kann und ein einzelner an der Fermienergie lokalisierter Zustand, der am Apex der Tunnelspitze herausragt, für die hohe laterale Auflösung des STM verantwortlich ist. Ab-Initio-Rechnungen der elektronischen Zustände von Wolfram-Clustern und realistischen Wolfram-Spitzen zeigen die Existenz eines d_{z^2} artigen Zustands am Apexatom [30,31], der bei der Verwendung von Wolframspitzen höchstwahrscheinlich für die atomare Auflösung verantwortlich ist.



Abb. 2.2: Skizze für das Prinzip der Vertauschbarkeit von Spitzen und Probenzuständen aus [32]. Das Abrastern einer metallischen Oberfläche mit einem d_{z^2} -Orbital an der Tunnelspitze liefert die gleiche Korrugation wie eine Oberfläche mit herausragendem d_{z^2} -Orbital auf jedem Atom beim Rastern mit einer s-artigen Tunnelspitze.

In Abb. 2.2 ist schematisch dargestellt, dass die Abbildung einer Metalloberfläche mit einer Spitze mit d_{z^2} -Zustand equivalent ist zu einer Abbildung einer fiktiven Oberfläche mit einem d_{z^2} -Zustand auf jedem Atom und einer s-artigen Spitze [32]. Ursache hierfür ist die fundamentale Symmetrie zwischen Spitze und Probe nach dem Austauschbarkeitsprinzip [33]. Dieses besagt, dass sich das erhaltene Bild nicht verändern darf, wenn man den "aktiven" elektronischen Zustand der Spitze mit dem beobachteten Zustand der Probe austauscht.

2.2 Beschreibung geordneter Strukturen auf Oberflächen

Für die vollständige Charakterisierung einer Oberfläche ist es nicht ausreichend zu wissen aus welchen Atomen sie sich zusammensetzen. Vielmehr ist die konkrete Anordnung der Atome für einen großen Teil der oberflächenspezifischen Eigenschaften verantwortlich. Durch den Bruch der Gittersymmetrie des Festkörpers an seiner Oberfläche ist die Koordination der Oberflächenatome verglichen mit der von Volumenatomen reduziert. Im Zuge der notwendigen Optimierung der freien Energie der Oberfläche kommt es zur Reorganisation der Anordnung der Atome in den obersten Lagen. Für die eindeutige Beschreibung der Oberflächenrekonstruktionen können die primitiven Gittervektoren $\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$ der unrekonstruierten Kristallebene benutzt werden, um die Vektoren $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$ der Überstruktur-Einheitszelle zu beschreiben:

$$\vec{b_1} = m_{11}\vec{a_1} + m_{12}\vec{a_2} \tag{2.7}$$

$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a_1} + m_{22}\vec{a_2}. \tag{2.8}$$

Üblicherweise wird eine Überstruktur mit Hilfe der aus den Komponennten m_{ij} bestehenden Überstrukturmatrix M angegeben:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}.$$
 (2.9)

Sind alle Komponenten von M ganzzahlig, so spricht man von einer kommensuraten Überstruktur.

Analog können auch langreichweitig geordnete Strukturen von Adsorbaten auf einer Oberfläche beschrieben werden. Im Fall einer vorliegenden Oberflächenrekonstruktion des Substrats kann es sinnvoll sein, die primitiven Gittervektoren der rekonstruierten Oberfläche als Basisvektoren $\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$ zu verwenden.

Bei der Wahl von Einheitszellenvektoren für die Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten 6T-Molekül-Strukturen, wird die im Folgenden dargestellte Konvention eingehalten, die von Barlow und Raval in ihrem Übersichtsartikel zur Ordnung von organischen Molekülen auf Metalloberflächen zur besseren Vergleichbarkeit der gewonenen Überstrukturmatritzen eingefordert wird [34]: Die Vektoren der Einheitszelle $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$ sind so zu wählen, dass $|\vec{b_1}| \leq |\vec{b_1}|$ gilt, der eingeschlossene Winkel größer als 90° ist und die Vektoren $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$ sowie der Normalenvektor \vec{n} ein rechtshändiges Koordinatensystem bilden. Ferner sollen, wenn möglich, m_{11} und m_{22} positiv sein.

Analog zum dreidimensionalen Kristallgitter ist auch für die zweidimensionale geordnete Oberfläche ein reziprokes Gitter im Fourierraum mit den Basisvektoren $\vec{b_1}^*$ und $\vec{b_2}^*$ definiert:

$$\vec{b_1}^* = 2\pi \frac{\vec{b_2} \times \vec{n}}{|\vec{b_1} \times \vec{b_2}|}, \quad \vec{b_2}^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{b_1}}{|\vec{b_1} \times \vec{b_2}|}.$$
(2.10)

2.3 Beugung langsamer Elektronen

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED - low-energy electron diffraction) an Oberflächen stellt ein weitverbreitetes Werkzeug zur direkten Abbildung des reziproken Gitters einer langreichweitig, periodisch geordneten Oberfläche dar. Für eine umfassende Beschreibung der LEED-Technik wird hier, wie schon beim STM, auf einschlägige Lehrbücher der Oberflächenphysik verwiesen [35, 36], in denen die Methode ausführlich behandelt wird. Im Folgenden sollen nur die Grundlagen dargestellt werden, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind.



Abb. 2.3: (a) LEED Anordnung bestehend aus Elektronenkanone, Fluoreszenzschirm mit davor liegenden Filtergittern und Probe. (b) Konstruktion der möglichen Streuvektoren mit Hilfe der Ewaldkugel.

Durch die Verwendung von Elektronen mit typischen kinetischen Energien im Bereich von 15 - 500 eV wird eine große Oberflächenempfindlichkeit der Messung erreicht, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen bis zum inelastischen Verlust bei diesen Energien sehr kurz ist. Weiterhin ist festzustellen, dass die de Broglie-Wellenlänge bei diesen Energien im Bereich typischer Oberflächen-Gitterkonstanten liegt, was die Voraussetzung für die Abbildung des reziproken Oberflächengitters mittels Frauenhofer-Beugung ist. Abbildung 2.3 (a) zeigt eine typische LEED-Anordnung mit rückseitiger Ansicht (back-view-LEED), wie sie in der genutzten Omicron-Kammer installiert ist. Die Oberfläche der Probe befindet sich im Krümmungszentrum des kalottenförmigen Fluoreszenzschirms. Diesem vorangestellt und in der Abbildung gestrichelt eingezeichnet ist eine Anordnung von Gittern zur Filterung inelastisch gestreuter Elektronen. Die Elektronenkanone ist zentrisch von hinten durch den Fluoreszenschirm hindurch gesteckt. Dadurch ist der elastisch zurückgestreute (00)-Reflex nicht sichtbar, wenn die Oberflächennormale der Probe in Richtung der Symmetrieachse des LEED-Schirms zeigt. Im rechten Teil der Abb. 2.3 ist die Ewaldkonstruktion für die Streuvektoren im reziproken Raum dargestellt. In den Schnitt der Ewaldkugel, die als Radius die Länge des Wellenvektors der einfallenden Elektronen besitzt, sind ausgehend vom Mittelpunkt der Wellenvektor der einfallenden Elektronen k_0 und die der gestreuten Elektronen k_{hk} eingezeichnet. Die Gitterplätze hk im reziproken Bravaisgitter sind durch den Symmetriebruch an der Oberfläche zu Stäben entartet. Die möglichen Streuvektoren ergeben sich aus den Schnittpunkten der Stäbe mit der Ewaldkugel, da für diese die beiden Laue-Bedingungen

$$(\vec{k_0} - \vec{k}_{hk}) \bullet \vec{b_1}^* = 2\pi h \text{ und } (\vec{k_0} - \vec{k}_{hk}) \bullet \vec{b_2}^* = 2\pi k$$
 (2.11)

gelten, wobei $\vec{b_1}$ * und $\vec{b_2}$ * die Basisvektoren des Bravaisgitters sind. Gleichung 2.11 bedeutet demnach, dass die Änderung des Parallelanteils des Wellenvektors der Elektronen bei der Streuung einem Gittervektor des Bravaisgitters entsprechen muss. Die Änderung des senkrechte Anteils des Wellenvektors bei der Streuung ist beliebig, da die Symetrie des Festkörpers in dieser Richtung an der Oberfläche gebrochen ist. Aus dem Ort eines Reflexes auf dem LEED-Schirm kann der Beugungswinkel ϕ und zusammen mit der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} der Parallelanteil des Wellenvektors $\vec{k_{\parallel}}$, d. h. der zugehörige Vektor des reziproken Gitters, berechnet werden mit

$$|\vec{k_{\parallel}}|[nm^{-1}] \approx 0,0512\sqrt{E_{kin}[eV]} \times sin(\phi).$$
 (2.12)

Bei Strukturen mit einer N-atomaren Basis mit Atomen an den Positionen (x_n, y_n) , wie sie im Falle von molekularen Überstrukturen vorliegt, kann es zur Auslöschung von Reflexen kommen, wenn der Strukturfaktor F für einen bestimmten Reflex verschwindet.

$$F = \sum_{n=1}^{N} f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n)} = 0.$$
(2.13)

In dieser Beziehung stellen die f_n die atomspezifischen Streufaktoren dar. Im Rahmen der dynamischen Streutheorie können über die Energieabhängigkeit der Intensität der einzelnen LEED-Reflexe (I(V)-LEED) die Abstände der obersten Atomlagen bestimmt werden. Die Auswertung des Profils der Reflexe (SPA-LEED) gibt Aufschluss über Terassenbreiten, Inselform und andere Oberflächendefekte.

Da LEED eine integrale Methode ist, bei der über einen größeren Bereich der Oberfläche gemittelt wird, erhält man die Überlagerung aller Reflexe der in dem untersuchten Oberflächenbereich befindlichen Domänen. Die direkte Rücktransformation des aus einem LEED-Experiment erhaltenen Bravaisgitters in das erzeugende Realraumgitter ist nicht möglich, da die Information über die Streuphase bei dem Experiment verloren geht. Zur Deutung des Beugungsbildes muß statt dessen ein Realraum-Gitter entworfen werden, dessen Reziprokes Gitter mit dem Bravaisgitter aus dem LEED-Experiment übereinstimmt.

2.4 Raster-Elektronen-Mikroskop

Das Raster-Elektronen-Mikroskop (SEM - scanning electron microscope) arbeitet mit einem fokusierten Elektronenstrahl. Die hochenergetischen Elektronen erzeugen durch Wechselwirkung mit dem Probenmaterial Sekundärelektronen mit niedrigerer Energie und damit relativ kurzer mittlerer freier Weglänge. Danach ist es vor allem oberflächennah erzeugten Sekundärelektronen möglich, aus der Probe auszutreten. Die Intensität des Sekundärelektronenstroms wird detektiert. Sie hängt stark von der Topographie der Oberfläche ab, hat aber auch elementspezifischen Charakter. Das SEM-Bild entsteht, indem der Elektronenstrahl über die Probe gerastert und der gemessene Elektronenstrom dem entsprechenden Bildpunkt als Grauwert zugeordnet wird. Prinzipiell gilt, dass die Proben eine ausreichend hohe Leitfähigkeit besitzen müssen, um störende Aufladungseffekte zu vermeiden. Die Auflösung der Methode ist zum einen durch die Fokusgröße des Elektronenstrahls limitiert, zum anderen wird sie stark von mechanischen Schwingungen im System beeinflußt. Steht zur Detektion der Sekundärelektronen ein Elektronen-Energie-Analysator zur Verfügung, so ist über die Raster-Auger-Elektronen-Mikroskopie auch eine ortsaufgelöste Elementanalyse möglich.

2.5 Sexithiophen

 α -Sexithiophen (α -6T) ist ein Oligomer aus sechs Thiophenringen. Das Thiophen, auch als Thienyl bezeichnet, ist ein heteroaromatischer Fünfring mit Schwefel als Heteroatom. In seinem chemischen Verhalten und seinen physikalischen Eigenschaften ist Thiophen vom Benzol kaum zu unterscheiden.



Abb. 2.4: Darstellung des Thiophenmoleküls mit Berücksichtigung des Bindungscharakters. Im Polythiophen sind die einzelnen Ringe an den rot markierten Bindungen zusammengefügt.

In Abb. 2.4 ist das Strukturmodell des Thiophenmoleküls gezeigt. Die beiden unterschiedlichen Positionen der Kohlenstoff-Atome im Molekül sind mit α und β gekennzeichnet. Im Oligomer werden die einzelnen Ringe über die α -Kohlenstoffe miteinander verbunden, was durch das vorangestellte α betont wird. Bei der Oligomerbildung werden die im einzelnen Thiophen an die C_{α}-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome, deren Bindungen sind in Abb. 2.4 rot markiert, abgespalten und durch eine C_{α}-C_{α} Bindung zwischen zwei Thiophenringen ersetzt. Die sechs π -Elektronensysteme der einzelnen Thiophenringe verbinden sich im Oligomer zu einem über das ganze Molekül ausgedehnten π -Orbital und sind somit unter anderem Ursache für die annähernd planare Anordnung der Ringe im Molekül. Im α -6T-Einkristall liegt die Rotation der Ringe gegeneinander bei nur etwa 1° [37]. Die energetische Lücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO - highest ocupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) verringert sich mit zunehmender Ringanzahl im Oligomer und beträgt im Falle des α -6T ca. 2.6 eV [38].



Abb. 2.5: (a) Gittermodelle des rechtshändig und linkshändig adsorbierten α -Sexithiophenmoleküls. Durch gelb und blau eingefärbte Schwefelatome wird die Händigkeit verdeutlicht. (b) Kalottenmodell zur Veranschaulichungn der Van-der-Waals-Dimensionen des Moleküls. (c) Einheitszelle des 6T-Festkörpers [37].

Der energetische Grundzustand des α -6T-Moleküls ist in Abb. 2.5 (a) und (b) dargestellt. Alle Schwefel-Atome liegen abwechselnd rechts und links der Längsachse in trans-Konfiguration, wodurch sich ein gerades, stäbchenförmiges Molekül ergibt. Die in (a) dargestellten Van-der-Waals-Dimensionen des Moleküls sind 2,61 nm Länge und 0,6 nm Breite. Der Abstand der Zentren der einzelnen Thiophenringe beträgt 0,39 nm. Adsorbiert das 6T-Molekül flach liegend auf einer Oberfläche, so erlangt es chiralen Charakter. Dieser ist in den Gittermodellen in Abb. 2.5 (b) durch die blau und gelb eingefärbten Schwefel Atome verdeutlicht. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur liegt im rechtshändigen Enantiomer (gelbe Schwefelatome) der erste Schwefel rechts der Molekül-Längsachse und im linkshändigen (blaue Schwefelatome) links davon. Die Farbgebung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit beibehalten, um die beiden Enantiomere in den jeweiligen Abbildungen zu unterscheiden.

Für den α -6T-Einkristall existieren zwei eng verwandte Phasen, die von der Art der Präparation abhängen. Werden die Moleküle aus der Schmelze heraus kristallisiert, so erhält man die Hochtemperaturphase mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Entsteht der Kristall hingegen durch Sublimation der Moleküle aus der Gasphase heraus, so bildet sich die Tieftemperaturphase mit vier Molekülen in der Einheitszelle aus. Ein Strukturmodell der Tieftemperaturphase ist in Abb. 2.5 (c) dargestellt. In beiden Fällen bildet sich eine monokline Fischgrätenstruktur aus, die ihre Ursache in der Abstoßung der π -Orbitale hat. Jedoch unterscheiden sich beide Strukturen geringfügig in Position und Ausrichtung der Moleküle in der Einheitszelle.



Abb. 2.6: Möglichen Konfigurationen des α -6T-Moleküls. (a) Energetisch günstigste Konformation des 6T-Moleküls in all-Trans-Konfiguration. (b) Molekül mit der mittleren Bindung in Cis-Konfiguration, energetisch etwa 35 meV über dem Grundzustand, (c) Molekül mit den drei mittleren Bindungen in Cis-Konfiguration, etwa 105 meV über dem Grundzustand [24, 39].

Zusätzlich zu der in Abb. 2.5 dargestellten all-trans-Konfiguration des α -6T-Moleküls gibt es auch die Möglichkeit zwei oder mehr Thiophenringe in *cis*-Konfiguration anzuordnen, bei der die Schwefelatome auf der gleichen Seite der Bindungsachse liegen. Einige Beispiele für solche Isomere sind in Abb. 2.6 dargestellt. Teilbild (a) zeigt das Molekül im Grundzustand. In (b) ist die mittlere Bindung im Molekül um 180° gedreht. In (c) ist ein Molekül mit den drei mittleren Bindungen in *cis*-Stellung dargestellt. Offensichtlich haben die Isomere nicht mehr die gerade Kontur des Grundzustands, behalten jedoch ihren planaren Charakter bei. Dichte-Funktional-Rechnungen (DFT) ergaben, dass für jede von Trans nach Cis gedrehte Bindung die Energie des Systems um etwa 35 meV ansteigt [24, 40]. Die aus diesen Rechnungen resultierenden Energien sind neben den Molekülmodellen in Abb. 2.6 angegeben.

2. Grundlagen

3. Experiment

3.1 Vakuumapparaturen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Vakuumapparaturen durchgeführt. Zum einen kam ein in der Fachgruppe gebautes Hochtemperaturtunnelmikroskop (HT-STM) zum Einsatz, zum anderen wurden Tunnelmikroskopiemessungen bei Raumtemperatur (RT-STM) und niederenergetische Elektronenbeugungsmessungen in einer kommerziellen Anlage der Firma Omicron durchgeführt.

3.1.1 HT-STM-Apparatur

Die HT-STM-Apparatur besteht aus einer Vakuumkammer, in der sowohl die Probenpräparation als auch die STM-Messungen stattfinden. Sie wurde speziell für STM-Messungen bei Probentemperaturen bis 1000 K eingerichtet [41]. Jedoch wurde das ursprüngliche Tunnelmikroskop durch eine Neukonstruktion ersetzt mit der nun bei Temperaturen bis 1200 K gemessen werden kann [42]. Zur Erzeugung des Vakuums stehen eine Kombination aus Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe sowie eine Titanverdampferpumpe und eine Ionengetterpumpe zur Verfügung. Nach Ausheizen der Kammer bei 420 K für mindestens 24 h stellt sich ein Basiskammerdruck von 1×10^{-10} mbar ein. Im Messbetrieb werden die Turbomolekularpumpe und die Drehschieberpumpe mit einem pneumatischen Plattenventil abgekoppelt und zur Vermeidung von störenden mechanischen Schwingungen abgeschaltet.

Über eine Probenschleuse können Probenträger in die Kammer hinein oder aus ihr heraus transferiert werden. Für deren Lagerung in der Kammer ist ein Probenmagazin vorhanden. Sie werden über einen dreiteiligen Bajonettverschluss im STM, dem Magazin oder dem Präparationshalter arretiert und kontaktiert. Im Präparationshalter wird die Frontplatte des Probenträgers nahe der Probe zur Temperaturmessung mit einem Typ K Thermoelement in Kontakt gebracht. An den für die Messungen dieser Arbeit genutzten Silberkristall ist ein zusätzliches Typ-K-Thermoelement fest angeschweißt. Dadurch wird die Genauigkeit der Temperaturmessung verbessert und die Temperatur des Kristalls ist auch im STM bekannt. Im Probenträger integriert sind ein Filament hinter der Probe für die Heizung mittels Strahlungswärme und eine Abschirmung mit der aus dem Filament austretende Elektronen abgefangen werden. Für die Reinigung der Probenoberflächen wurde die ursprünglich installierte Ionen-Kanone gegen ein Modell mit direktem Gaseinlass ausgetauscht, wodurch der Hintergrunddruck bei der Probenpräparation mittels Ar⁺-Ionen Sputtern um mehr als eine Grössenordnung auf etwa $3 \times 10^{-6} mbar$ reduziert werden konnte. Das ursprünglich installierte LEED-System mußte aus der Kammer entfernt werden, um Platz für einen Molekülverdampferofen, befüllt mit α -Sexithiophen Pulver (Syncom), zu schaffen. Dieser wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und gebaut. Ein weiterer kommerzieller Elektronenstoßmetallverdampferofen (Fokus) ist mit Cobalt bestückt und direkt auf die Probe im STM ausgerichtet, so dass das Wachstum dünner Cooder CoO-Schichten direkt mit dem Tunnelmikroskop beobachtet werden kann.



Abb. 3.1: Darstellung des HT-STM [42].

Das in Abb. 3.1 abgebildete HT-STM ist in der Lage, bei Temperaturen bis zu 1500 K mit atomarer Auflösung zu messen. Konzept und Aufbau sind in der Dissertation von A. Krauss ausführlich beschrieben [42]. Bei Messtemperaturen oberhalb von Raumtemperatur wird der Mikroskopkörper über die Strahlungswärme der Probe geheizt. Durch den zentrosymmetrischen Aufbau des Instruments und die verwendeten Materialien wird die Drift durch thermische Ausdehnung minimiert. Auch bedingt durch die geringe Masse des Instruments kann nach einer Temperaturänderung von 100 K bereits nach ca. einer Stunde wieder stabil gemessen werden. Komplett termalisiert ist das System jedoch erst einige Stunden später. Als Tunnelspitzen werden elektrochemisch geätzte Wolframspitzen mit einem typischen Krümmungsradius des Spitzenapex von 30-60 nm eingesetzt [42].

3.1.2 Omicron-Apparatur

In Abb. 3.2 ist die kommerzielle multifunktionale Oberflächenanalysekammer der Firma Omicron schematische dargestellt. Die einzelnen Komponenten der Anlage

3.1. Vakuumapparaturen



Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Vakuum-Apparatur der Firma Omicron mit separater Präparations- und Ananlysekammer [43].

sind in der Diplomarbeit von T. Doege und der Doktorarbeit von Ch. Hagendorf ausführlich beschrieben und charakterisiert [43,44]. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit relevanten Teile des Systems näher erläutert.

Die Apparatur ist in zwei von einander unabhängige Teile unterteilt, eine Präparations- und eine Analysekammer, wobei die standardisierten Probenträger über ein Transfersystem unter UHV-Bedingungen zwischen den beiden Kammern ausgetauscht werden können. Mit einer Probenschleuse ist es möglich, Proben und Tunnelspitzen in die Präparationskammer einzubringen oder aus ihr heraus zu nehmen. Proben und Spitzen können in der Analysekammer in einem Probenkarussel aufbewahrt werden.

Wie bei der zuvor beschriebenen HT-STM-Kammer sorgen auch hier jeweils eine Kombination aus Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe sowie eine Ionengetter- und eine Titanverdampferpumpe nach dem Ausheizen für einen Basiskammerdruck von 5×10^{-10} mbar in der Präparationskammer und 1×10^{-10} mbar in der Analysekammer. Zur Messung des Kammerdrucks stehen Pirani-, Kaltkathoden- und Ionisationsmanometer sowie zur Restgasanalyse in der Präparationskammer ein Massenspektrometer zur Verfügung. Analog zur HT-STM-kammer werden auch hier im Messbetrieb die Turbomolekularpumpen durch pneumatische Plattenventlie abgetrennt und ausgeschaltet. Zusätzlich zu den in Abb. 3.2 gezeigten originalen Anbauteilen ist ein Molekülverdampferofen, befüllt mit α -6T (Syncom), an die Präparationskammer angebracht. Die Temperaturmessung in Präparations- und Analysekammer erfolgt bei niedrigen Temperaturen jeweils über ein Typ-K-Thermoelement, das mit der Probenträgerplatte in Kontakt steht. Die Probe kann über eine Elektronenstoßheizung auf Temperaturen von max. 1500 K geheizt werden, wobei Temperaturen oberhalb von 900 K mit einem Pyrometer (Cyclops 72/Minolta) bestimmt werden. In die Präparationskammer können über einen separat gepumpten Gasbahnhof und ein Feindosierventil gezielt Gase eingelassen werden. Standartmässig stehen Sauerstoff, Argon und Helium zur Verfügung. Die Gase, in erster Linie das Argon, können auch über eine Ionen-Kanone mit direktem Gaseinlass in die Kammer eingeleitet werden, die üblicherweise zur Oberflächenreinigung mittels Ionen-Beschuss verwendet wird.

Von den verschiedenen Analysemethoden der Hauptkammer wurde für diese Arbeit hauptsächlich das Raster-Tunnel-Mikroskop genutzt. Es handelt sich dabei um ein kombiniertes Raumtemperatur-STM/AFM (Omicron). Jedoch wird hier der AFM-Teil nicht weiter behandelt, da er in dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Anders als bei dem zuvor beschriebenen HT-STM, wird in diesem STM nicht die Spitze über eine feststehende Probe bewegt. Statt dessen wird die Position der gesamten Probe mit Hilfe eines Röhrchenscanners relativ zur feststehenden Spitze mit einer maximalen lateralen Amplitude von 6 μ m und einem maximalen Hub von 1 μ m variiert. Die horizontale Positionierung der Probe vor der Spitze kann zusätzlich über den Piezoantrieb der Probenträgerlaus in einem Bereich von ± 2 mm eingestellt werden. Analog zum HT-STM werden geätzte Wolframspitzen für den Tunnelprozess genutzt. Sie sind unter Vakuum-Bedingungen austauschbar gehaltert und können durch frisch geätzte Spitzen ersetzt oder außerhalb des STM/AFMs in der Präparationskammer, z.B. durch Sputtern und Heizen, präpariert werden. Das gesammte STM ist durch verschiedene Dämpfungssysteme von mechanischen Schwingungen entkoppelt [43].

Neben dem STM steht für die Charakterisierung periodischer Oberflächenstrukturen ein back-view-LEED-System (Omicron) zur Verfügung. Durch Positionierung der Probe vor dem LEED-Schirm mit dem Probenmanipulator kann der Elektronenstrahl des LEED-Systems mit einer lateralen Auflösung von ca. 0,5 mm über die Oberfläche geführt werden. Der Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe beträgt etwa 1 mm. Das Beugungsbild wird mit einer rauscharmen digitalen 12 bit Kamera (Pixelfly/PCO) zur weiteren Anylyse aufgezeichnet.

Die Kombination einer rasterbaren, scharf fokussierenden Elektronenkanone (FEI) mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Physical Electronics) wird zur Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM) eingesetzt. Hauptsächlich bedingt durch Schwingungen des Probenmanipulators, auf dem die Probe bei SEM-Messungen gehaltert ist, ist die maximale laterale Auflösung auf \approx 70 nm begrenzt. In der kleinsten Vergrößerungsstufe können Übersichtsaufnahmen der Probe mit etwa 10 × 10 mm² aufgenommen werden. Durch die computerbasierte Steuerung und Auslesung von Elektronenkanone und Elektronenverfielfacher stehen die gewonnenen Bilddaten digital zur Verfügung.

3.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stammen von zwei unterschiedlichen Ag(001)-Kristallsubstraten. Für die Messungen im HT-STM kam ein runder ca. 4 mm dicker Kristall, mit 5-6 mm Durchmesser und einer Krempe zur Halterung, zum Einsatz. Der Kristall wird mit zwei Federblechen auf die Probenträgerplatte fixiert. In der Omicron-Anlage wurde auf einem 2 mm dicken ebenfalls runden Kristall mit ca. 10 mm Durchmesser gemessen. Die Halterung erfolgt hier über eine Kerbe in der Seitenwand des Kristalls und zwei Stäbe, die in die Kerbe einrasten und den Kristall auf die Trägerplatte drücken.

3.2.1 Reinigung der Ag(001)-Oberfläche

Die Reinigung der Ag-Oberfläche erfolgte durch zyklische Wechsel aus Sputtern mit Ar⁺-Ionen (unter 45° Einfallswinkel), um Fremdatome von der Oberfläche zu entfernen, und anschließendem Heizen der Probe, um die beim Sputtern eingestellten Defekte an der Kristalloberfläche auszuheilen. Die beim Sputtern eingestellten Probenströme lagen im Bereich von 2-3 μ A bei 1 keV Beschleunigungsspannung. Dabei stellte sich ein Kammerdruck von 2 – 3 × 10⁻⁶mbar ein. Das Ausheilen der Probe fand bei Temperaturen um 600 K statt. Typischerweise wurden 5 Sputter-Heiz-Zyklen zur Reinigung durchgeführt und das Ergebniss anschliessend durch STM-Aufnahmen der Oberfläche überprüft. Abbildung 3.3 zeigt eine typische STM-Übersichtsaufnahme mit 300 x 250 nm² der gesäuberten Oberfläche des Ag(100)-Kristalls in der HT-STM Kammer. Zu sehen sind sieben aufeinander folgende Terassen. Ihre Höhe im Bild



Abb. 3.3: STM-Abbildung der Ag(001)-Probe nach 5 Sputter/Heiz Zyklen. An den Stufenkannten sind Pinningzentren (A) zu sehen, die Terassen sind bis auf wenige Ausnahmen (B) frei von Adsorbaten.

fällt von links oben nach rechts unten ab. Die Terassen selbst sind nahezu defektfrei. Nur wenige Fremdkörper wie die in Abb. 3.3 mit (B) markierten Punkte sind darauf auszumachen. Da die Verunreinigung auf den Terassen häufig im Zuge der STM-Aufnahmen zunimmt, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Material handelt, das beim Annähern oder während der Abbildung von der Tunnelspitze auf die Probe übertragen wird. An den Stufenkanten erscheinen vereinzelt sehr helle Punkte. Diese sind vermutlich kleine Cluster aus metallischem Co, das während dem Ausheilen der Sputterdefekte aus dem oberflächennahen Volumen an die Oberfläche segregiert. Das Co stammt von früheren CoO-Wachstumsexperimenten, die mit diesem Kristall durchgeführt wurden. Diese Cluster sorgen für das sogenannte Stufenpinning und die gebogene Form der Ag-Stufenkanten [45]. Ein einzelner Cluster kann auch mehrere Stufen anheften, so ist z.B. der Cluster in der Mitte der Abb. 3.3 Ausgangspunkt für drei unterschiedliche Terassen. Die Cluster sind auch Ausgangspunkt für Instabilitäten der Spitze, aus denen das streifige Erscheinungsbild der Aufnahme resultiert. Die Anwesenheit der Co-Cluster ist für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen akzeptabel, da die Dichte der Co-Cluster sehr gering ist und vor allem die Ordnung der 6T-Moleküle auf großen Terassen, d.h. weit weg von möglichen Clustern, untersucht wird. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass sich auf dem anderen Ag-Kristall in der Omicron-Kammer, der bisher nicht in Kontakt mit anderen Metallen war und im gereinigten Zustand keine Pinning Zentren zeigt, die identischen 6T-Uberstrukturen ausbilden.

Die Terassengröße sowie die Ausrichtung der Stufen variiert stark mit der aktuellen Messposition, da Schraubenversetzungen im Kristall, ihre Dichte beträgt etwa zwei Versetzungen pro 100 μ m², die Struktur der Oberfläche prägen. Durch die geeignete Wahl der Messposition auf der Probe ist es möglich, Bereiche mit unterschiedlicher Stufendichte, angefangen von dichten Stufenstapeln bis hin zu großen Terassen mit vielen 100 nm Ausdehnung, zur Beobachtung auszuwählen.

3.2.2 Präparation der 6T-Schichten

Das 6T wird bei Raumtemperatur mittels Molekularstrahlepitaxie auf die gereinigten Ag-Proben aufgedampft. Dazu steht in der HT-STM- und der Omicron-Kammer jeweils ein Verdampferofen zur Verfügung. In diesen wird das pulverförmige 6T bei Temperaturen um 500 K aus Keramiktiegeln sublimiert. Das 6T (Syncom) wird verwendet wie es geliefert wurde, eine spezielle Reinigung des Materials, etwa durch Umkristallisieren, wird nicht vorgenommen. Beide Öfen sind als Knutsenzellen konzipiert und wurden in der Arbeitsgruppe entwickelt und gebaut. Details zu Konstruktion und Funktion des zweiten, leicht überarbeiteten Modells sind in der Diplomarbeit von Kiel dargestellt [46]. Ein keramische Verdampfertiegel in einen Kupferblock eingelassen, der durch die Strahlungswärme einer 50W-Halogenlampe geheizt wird.

In Abb. 3.4 (a) ist der mit Thermoelementen gemessene Temperaturverlauf im Kupferblock und im Tiegel des Ofens am HT-STM bei einer Heizleistung von 37 W bis zu einer Temperatur von 570 K dargestellt. Dem gegenüber steht in Abb. 3.4 (b) der Temperaturverlauf in Ofen-2. Jedoch wurde hier der Kupferkörper auf der niedrigeren Temperatur von 500 K konstant gehalten. Aus den Graphen liest man



Abb. 3.4: Vergleich der Temperaturen des Kupferblocks und des Tiegels beim Hochheizen der beiden verwendeten 6T-Öfen am HT-STM (oven-1) und an der Omicron-Apparatut (oven-2).

ab, dass der Temperaturunterschied zwischen dem Kupferblock und dem Inneren des Tiegels beim Hochheizen des Ofens von über 100 K bei Ofen-1 auf ca. 25 K bei Ofen-2 durch Verbesserung der thermischen Ankopplung und Reduzierung der geheizten Masse gesenkt werden konnte. Nach Erreichen der gewünschten Ofentemperatur ist der Ausgleich beider Temperaturen in Ofen-2 bereits nach etwa 10 Minuten abgeschlossen. Dagegen sind in Ofen-1 hierfür über 40 Minuten notwendig.

Bei der Präparation mit Ofen-1 kann der Molekülfluss sehr gut mit dem in dem Ofen integrierten Flussmonitor überwacht werden, der analog zu einem Ionisationsmanometer aufgebaut ist. Bei geschlossenem Shutter mißt man hier einen Ionenstrom (Dunkelstrom) von etwa 3×10^{-8} A und erhält bei einer typischen Präparation direkt nach dem Öffnen des Shutters etwa das Vierfache dieses Wertes. Aufgrund der in Abb. 3.4 (a) dokumentierten Trägheit der Tiegeltemperatur wird dieser Ofen dynamisch betrieben, das heißt der Kupferblock wird auf eine Temperatur einige Grad oberhalb der gewünschten Tiegeltemperatur stabilisiert. Dadurch wird die für die gewünschte Verdampfungsrate notwendige Temperatur sehr viel schneller erreicht, als wenn man auf den termischen Ausgleich zwischen Kupferblock und Tiegel warten würde. Durch den dynamischen Betrieb steigt aber während des Aufdampfprozesses die Temperatur des Tiegels und damit der Molekülfluss in Richtung Probe an. Als Maß für die aufgedampfte Molekülmenge wird der mittlere Ionenstromzuwachs, der sich als Mittelwert aus den Zuwächsen zu Beginn und nach Beendigung der Präparation ergibt, für die Mengenbestimmung heran gezogen. Der Ionenstromzuwachs ist die Differenz aus dem gemessenen Ionenstrom bei geöffnetem und geschlossenem Shutter.

In der Omicron-Kammer ist, vermutlich aufgrund der leicht abgewandelten Konstruktion des Flussmonitors, die Bestimmung der aufgedampfen Molekülmenge über den Ionenstrom nicht parktikabel. Jedoch erlauben die verbesserten thermischen Eigenschaften des Ofen-2 das thermische Gleichgewicht im Ofen abzuwarten und so den Molekülfluss reproduzierbar über die gewählte Temperatur, in der Regel 496 K, einzustellen.

Die Zuordnung der aufgedampften Molekülmenge zu erzielten Schichtdicken erfolgt mit Hilfe der STM-Beobachtungen bei unterschiedlichen Präparationen. Einzelheiten hierzu werden zu Beginn von Kap. 4 diskutiert. Für eine absolute Kalibrierung wäre eine temperaturstabilisierte Quarzwaage sehr hilfreich. Jedoch stand ein solches Instrument bisher nicht zur Verfügung.

4. Sexithiophen in der ersten Lage auf Ag(001)

In diesem Kapitel werden die unterschiedliche geordneten zweidimensionalen 6T-Strukturen, die in der ersten Moleküllage auf der Ag(001)-Oberfläche beobachtet werden konnten, dargestellt und erklärt. Dabei werden zunächst auf die dicht gepackten Molekülstrukturen mit einer Dichte über 0,5 nm⁻² behandelt. Anschließend wird eine lockerere Anordnung der Moleküle vorgestellt. Im dritten Unterkapitel wird dann auf das Wachstumsverhalten von 6T-Molekülen auf der Ag(001)-Oberfläche eingegangen und die Bestimmung der Schichtdicke erläutert.

4.1 Geordnete Molekülstrukturen in der dichter gepackten 6T-Monolage

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus STM- und LEED-Messungen zu 6T-Überstrukturen auf der Ag(001)-Oberfläche beschrieben und die in der dichter gepackten ersten Moleküllage (Moleküldichte $\rho > 0,5 \text{ nm}^{-2}$) gefundenen Strukturen erklärt. Insgesamt werden vier unterschiedliche Strukturen in der nahezu gefüllten Monolage beobachtet, die alle kommensurat zum Substrat aufwachsen und sich nur geringfügig in der erzielten Packungsdichte der Moleküle unterscheiden. Alle Strukturen haben gemeinsam, dass bei ihrer Ausbildung die Chiralität der adsorbierten Moleküle eine wichtige Rolle spielt.

4.1.1 Doppelpackstruktur

Das bei Raumtemperatur aufgenommene STM-Bild in Abb. 4.1 zeigt eine dicht gepackte 6T-Monolage auf einer Ag(001)-Oberfläche. Die Moleküle wurden aus einem Molekularstrahl heraus auf der Oberfläche adsorbiert, nachdem sie zuvor bei ca. 500 K in einer Knutsenzelle aus der kristallinen Phase sublimiert worden waren (siehe auch Kap. 3.2.2). In dem STM-Bild sind zwei unterschiedlich hohe Terassen zu sehen, die Stufenkante verläuft diagonal von links oben nach rechts unten. Die einzelnen 6T-Moleküle sind als Stäbe mit 6 Verdickungen zu erkennen. Diese Verdickungen können den sechs Thiophenringen zugeordnet werden, aus denen die Moleküle zusammengesetzt sind (siehe Abb. 2.5). Das Verhältnis zwischen Länge und Breite der Moleküle zeigt, dass diese flach auf der Oberfläche liegen, d.h. ihr π -System ist parallel zur Oberfläche ausgerichtet, wie es für 6T auch auf zahlreichen anderen Metalloberflächen gefunden wurde [12, 20, 24, 34, 47]. In der oberen rechten Ecke sind einige Moleküle zu sehen, die von der sonst vorherrschenden geraden Form abweichen. Diese werden weiter unten in Abschnitt 4.1.2 diskutiert.

Abb. 4.1: STM-Detailaufnahme der 6T-Monolage auf Ag(001). Submolekular aufgelöst sind Moleküle in der *Doppelpackstruktur* zu sehen. Die Daten wurden fourriergefiltert um eine überlagerte Schwingung zu entfernen ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, -0,23 V, 0,3 nA).



Im Zentrum der Abb. 4.1 befinden sich regelmäßig angeordnete Moleküldimere, die von zwei dicht zusammengedrängte Moleküle gebildet werden. In Anlehnung an diese Dimere wird die Struktur im folgenden Doppelpackstruktur oder kurz 2P genannt. Der Abstand benachbarter Moleküle in einem Dimer beträgt gemäß der Profillinie dp2 in Abb. 4.2 6,13 Å. Die Molekülachse ist hier, wie auch bei allen anderen dicht gepackten Strukturen, parallel zu den dichtgepackten Ag-Reihen ausgerichtet, d. h. in [110]- bzw. [110]-Richtung. In Moleküllängsrichtung sind die Dimere in Reihen angeordnet. Die Periodizität entlang dieser Reihen kann aus der Profillinie dp1 in Abb. 4.2 bestimmt werden, deren Verlauf in Abb. 4.1 durch einen schwarzen Kasten gekennzeichnet ist. Die Längenachse der Profillinie ist auf den Abstand der Thiophenringe im Molekül kalibriert, der aus der Literatur bekannt ist [37]. Die Thiophenringe sind in dem Höhenprofil als Nebenmaxima auf den breiten Erhebungen der Moleküle klar zu erkennen. Durch diesen intrinsischen Maßstab wird bei der Auswertung Linienprofile eine Genauigkeit von ca. 5% erreicht. Die aus dem Linienprofil bestimmte Translation der Dimere in [110]-Richtung beträgt 25.9 ± 0.7 Å. Die Periodizität senkrecht zu den Dimerreihen ist 14.5 ± 0.4 Å. Dies geht aus der Profillinie dp2 in Abb. 4.2 hervor, deren Längenachse ebenfalls mit dem für die Profillinie dp1 ermittelten Faktor skaliert ist. Die Dimerreihen sind in Längsrichtung gegeneinander versetzt. Dadurch ergiebt sich die in Abb. 4.1 eingezeichnete, schiefwinklige Einheitszelle, die zwei Moleküle enthält. Der beobachtete Winkel zwischen den Einheitsvektoren ist 111°. In sehr seltenen Fällen werden auch Domänen mit einem größeren Längsversatz der Molekülreihen beobachtet. Aufgrund des seltenen Auftretens werden diese hier jedoch nicht weiter betrachtet.

Abbildung 4.3 zeigt die *Doppelpackstruktur* in starker Vergrößerung. Man erkennt, dass die einzelnen Verdickungen auf den Molekülen abwechselnd oberhalb und unter-



Abb. 4.2: Breite Profillinien der *Doppelpackstruktur* gemessen entsprechend der Kästen in Abb. 4.1 entlang der Dimerreihen (dp1) und senkrecht dazu (dp2).

halb der Längsachse der Moleküle angeordnet sind. Erklären kann man diese alternierende Anordnung mit einem Blick auf die Molekülstruktur (siehe Abb. 2.5). Die einzelnen Thiophenringe sind im energetischen Grundzustand des α -6T-Moleküls abwechselnd um 180° gegeneinander verdreht. Das Zentrum der Ringe ist dadurch relativ zur Molekülachse abwechselnd nach oben oder unten versetzt. Dieser Versatz ist bei einigen Molekülen durch eine Zickzacklinie verdeutlicht. Bei allen Molekülen wird die Versetzung durch die gleiche Zickzacklinie beschrieben, d.h. es handelt sich um eine homochirale Struktur. Würden rechts- und linkshändigen Moleküle in der 2P eingebaut, wären zueinander spiegelsymmetrische Linien zu finden.

Mit Bezug auf die primitiven Gittervektoren der Ag(001)-Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ und [110]-Richtung kann für die *Doppelpackstruktur* folgende auf den STM-Daten basierende Überstrukturmatrix angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} 1,92 & 5,02 \\ -8,96 & 0 \end{pmatrix}.$$

Innerhalb der Genauigkeit von $\pm 0, 2$ Ag-Nächstenachbarabstände (NN) der experimentell ermittelten Werte ergibt sich eine zum Ag(001)-Substrat kommensurate Einheitszelle mit der ganzzahligen Überstrukturmatrix

$$\begin{pmatrix} 2 & 5 \\ -9 & 0 \end{pmatrix}$$

Das Modell dieser kommensuraten Struktur ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Moleküldichte beträgt 0.53 nm^{-2} . Sie ist damit weit entfernt vom Kehrwert der Grundfläche des 6T-Moleküls in Kalottendarstellung (siehe Abb. 2.5), der ca. 0.68 nm^{-2} beträgt und als obere Grenze für die erreichbare Moleküldichte von flachliegenden 6T-Molekülen auf der Oberfläche angesehen werden kann.

Erklären kann man die Molekülanordnung in der 2P mit dem Zusammenspiel dreier konkurierender Mechanismen. Zum einen sorgen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dafür, dass diese sich zu dicht gepackten Stapeln mit einem Abstand von 6,13 Å bzw. 2,12 Ag-Atomabständen (NN) zusammenschließen möchten. Die Wechselwirkunslänge und damit der Energiegewinn wird durch die zur Längsachse orthogonale Packung erreicht. Das Auftreten einer attraktiven Wechselwirkung wird in Abschnitt 4.5 im Zusammenhang mit Moleküldiffusion und dem Verhalten der Moleküle auf der Oberfläche allgemein noch genauer diskutiert. Der gegenseitigen Attraktion der Moleküle steht die Wechselwirkung mit dem Substrat entgegen, die eine

Abb. 4.3: 6T-Monolage auf Ag(001). Hochauflösende STM-Aufnahme der Doppelpackstruktur mit submolekularer Auflösung ($6 \times 10 \text{ nm}^2$, -0,23 V, 0,3 nA). Durch die Zickzacklinien wird die bei allen Molekülen gleiche Chiralität betont. Zur Rauschunterdrückung wurden die Daten fouriergefiltert.



Abb. 4.4: Modell für die *Doppelpackstruktur* mit darunter liegender Ag(001)-Oberfläche. Die Moleküle sind entsprechend der kommensuraten Überstrukturmatrix angeordnet. Die Einheitszelle ist in rot eingezeichnet.

kommensurate Packung der 6T-Moleküle favorisiert. Aufgrund ihrer Breite können immer nur zwei Moleküle in einem Dimer zusammengefaßt werden, da die sterische Abstoßung zwischen benachbarten Molekülen diese von der energetisch günstigsten Adsorbtionsposition auf dem Substrat abdrängt. Bei einem Molekülpaket mit drei Molekülen wäre wohl der Verlust an potentieller Energie durch die suboptimale Bindungsposition der Moleküle größer, als der Gewinn durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Der Druck innerhalb der Molekülschicht sorgt schließlich für die dichtest mögliche, kommensurate Packung von Dimeren. Dies führt zu den beobachteten Dimerreihen mit einer Periode von 9 NN und einem Abstand von 5 NN. Der über die gesammte Domäne gleiche Versatz der Reihen gegeneinander um 2 NN und die Homochiralität der Domänen können durch den äußeren Druck auf die geordnete Domäne jedoch nicht erklärt werden. Denn der Versatz der Dimerreihen in Längsrichtung beeinflusst die Moleküldichte in der Struktur nicht. Ebenso sind die Abstände zwischen den Dimeren ausreichend groß, um die Bildung heterochiraler Strukturen oder beliebige Verschiebungen der Dimerreihen entlang des Ag(001)-Gitters zuzulassen. Möglicherweise sind Wasserstoff-Schwefel- Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen die Ursache für die bisher nicht erklärbare langreichweitige Ordnung und die Homochiralität, hinweise hierauf konnten jedoch nicht gefunden werden.

4.1.2 Zopfstruktur



Abb. 4.5: STM-Aufnahme der 6Tbedeckten Ag(001)-Oberfläche mit Zopfstruktur. Die Daten wurden zur Unterdrückung einer externen Schwingung fouriergefiltert ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, -0,17 V, 3 nA).

Die STM-Ubersichtsaufnahme in Abb. 4.5 zeigt eine Domäne der zweiten in der dichtgepackten 6T-Monolage beobachteten Molekülstruktur. Alle in diese Ordnung eingebundenen Moleküle zeigen in den STM-Bildern eine gebogene Form. Es gibt nach rechts und nach links gebogene Moleküle. Jeweils zwei in die gleiche Richtung gebogene Moleküle bilden einen Moleküldimer. Dimere mit der gleichen Biegungsrichtung sind in Reihen zusammengepackt, die in der STM-Aufnahme von oben nach unten in [010]-Richtung verlaufen. Dabei wechselt die Molekülbiegung von Reihe zu Reihe. Durch die gebogene Molekülform und die Anordnung in Reihen erinnert die Struktur an ein Zopfmuster. Sie wird daher im folgenden als *Zopfstruktur* oder kurz PL (engl. plait structure) bezeichnet.

Die Details der Struktur werden deutlicher, wenn man sich eine Detailaufnahme wie Abb. 4.6 betrachtet. In der linken unteren Bildhälfte ist eine Domäne der 2P zu sehen, rechts darüber sind die Moleküle in der PL angeordnet. Innerhalb der einzelnen Moleküle sind die Thiophenringe in Form von sechs Verdickungen sichtbar. Bei dieser Vergrößerung wird sichtbar, dass die Moleküle nicht gleichmäßig über die ganze Länge gebogen sind, sondern ein längeres gerades und ein kürzeres gebogenes Ende aufweisen. Das längere gerade Ende der Moleküle ist parallel zur $[1\overline{10}]$ - oder [110]-Richtung ausgerichtet.

Der Knick in den Molekülen kann mit einer *trans-cis*-Isomerisierung der Bindung zwischen dem vierten und fünften Thiophenring erklärt werden. Diese Isomerisierung ist in Abb. 4.7 (a) in einem Modell veranschaulicht. Auf die isomerisierte Bindung wird mit einem roten Pfeil hingewiesen. In Teil (b) der Abbildung ist ein Moleküldimer in Kalottendarstellung gezeigt. Diese Darstellung kommt dem Erscheinungsbild der Moleküle in den STM-Bildern am nächsten. Entscheidend bei der Isomerisierung ist, 4. Sexithiophen in der ersten Lage auf Ag(001)

Abb. 4.6: 6T-Monolage auf Ag(001). STM-Detailansicht der *Zopfstruktur* mit submolekularer Auflösung. Die Daten wurden zur Unterdrückung einer externen Schwingung fouriergefiltert. Profillinien wurden gemäß der schmalen schwarzen Kästen erstellt ($25 \times 20 \text{ nm}^2$, -0,17 V, 6 nA).



dass die Knickrichtung von der Chiralität des geraden Teils des Moleküls abhängt. Rechtshändige Moleküle knicken nach links ab, linkshändige nach rechts. Diese Feststellung führt auf den zweiten wichtigen Unterschied zwischen der Zopfstruktur und den übrigen auf der Ag(001)-Oberfläche beobachteten Strukturen. Im Gegensatz zu den homochiralen Anordnungen ist die PL eine heterochirale Struktur. Dimerreihen aus linkshändigen Molekülen wechseln sich mit aus rechtshändigen Molekülen zusammengesetzten ab. Damit konnte mit der Zopfstruktur erste langreichweitig geordnete 6T-Struktur beobachtet werden, die aus trans-cis-Isomerisierten 6T-Molekülen aufgebaut ist. In allen andern Studien zur 6T-Strukturbildung auf Metalloberflächen wird in geordneten Domänen ausschließlich von Molekülen in All-trans-Konfiguration berichtet [12, 20, 24, 34, 47].



Abb. 4.7: (a) Trans-Cis-Isomerisierung (roter Pfeil) der α -6T-Moleküle zwischen 4-tem und 5-tem Thiophenring. (b) α -6T-Dimer aus der *Zopfstruktur* in Kalottendarstellung.

In Abb. 4.6 ist die Einheitszelle der PL mit den dazu gehörenden Basisvektoren eingezeichnet. Die Einheitszelle ist rechtwinklig, erstreckt sich über zwei Dimerreihen und ihre Vektoren **a** und **b** sind entlang der [010]- und [$\overline{1}$ 00]-Richtung auf der Ag(001)-Oberfläche ausgerichtet. Des Weiteren sind in der Abbildung Bereiche durch schmale schwarze Kästen markiert, an denen Linienprofile zur Bestimmung der Größe der Einheitszelle aufgenommen wurden. Diese Linienprofile sind in Abb. 4.8 dargestellt. Der



Abb. 4.8: Profillinien der *Zopfstruktur* entlang der [100]- und [010]-Richtung der Ag-Probe, entnommen aus Abb. 4.6 entlang der markierten schmalen Kästen.

Einheitszellenvektor **a**, der in [010]-Richtung zeigt, ist 15.9 ± 0.5 Å lang. Der in [$\overline{1}00$]-Richtung zeigende Vektor **b** hat die Länge 45.2 ± 1.2 Å. Bezogen auf die primitiven Gittervektoren der (001)-Oberfläche haben die Vektoren **a** und **b** die Komponenten (4,2/4,2) und (-11,09/11,09). Damit entspricht die PL innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,2$ NN einer kommensuraten Ordnung mit der Überstrukturmatrix

$$\begin{pmatrix} 4 & 4 \\ -11 & 11 \end{pmatrix}.$$



Abb. 4.9: Modell für die kommensurate und heterochirale *Zopfstruktur* mit der Überstrukturmatrix.

Ein Modell dieser kommensuraten Struktur ist in Abb. 4.9 dargestellt. Auf den durch hellgraue Kugeln symbolisierten Atomen der Ag(001)-Oberfläche, liegen die abgewinkelten 6T-Moleküle, dabei werden rechts- und linkshändige Moleküle durch gelbe bzw. blaue Schwefelatome unterschieden. Die Struktur zeigt keine Überlappungen zwischen den Molekülen in Kalottendarstellung, auch wenn die Moleküle an vielen Stellen sehr dicht zusammengedrängt sind. Die Moleküldichte in der PL beträgt 0.55 nm^{-2} und ist damit etwas größer als die der Doppelpackstruktur. Entsprechend ihrer größeren Dichte wurde sie zumeist bei etwas größerer 6T-Bedeckung der Oberfläche gefunden. Der Unterschied ist jedoch klein genug, um ein Nebeneinander beider Strukturen auf der gleichen Terasse zuzulassen, wie es z. B. in Abb. 4.6 beobachtet wurde. Die sehr gute Ubereinstimmung des Modells mit den Daten zeigt sich auch in der Uberlagerung der Daten mit dem Modell, die in Abb. 4.10 durchgeführt ist. Über die in gelb/rot Tönen dargestellten driftkorrigierten Messdaten ist hier das Kalottenmodell der Zopfstruktur gelegt, wobei die Transparenz des Modells von oben nach unten hin zunimmt. Für eine bessere Übersicht wird in dieser Abbildung auf den Farbcode für rechts- und linkshändige Moleküle verzichtet. Sehr deutlich ist auch die nahezu perfekte Ubereinstimmung der abgeknickten Form der Moleküle in den STM-Daten mit den isomerisierten Molekülen aus dem Modell zu sehen.

4. Sexithiophen in der ersten Lage auf Ag(001)



Abb. 4.10: Überlagerung einer STM-Aufnahme der *Zopfstruktur* mit dem in Abb. 4.9 dargestellten Modell.

Wie auch bei der Doppelpackstruktur führt bei der Zopfstruktur das Zusammenspiel von attraktiver Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen mit der Bindung der Moleküle an das Substrat, die durch bevorzugte Bindungsgeometrien eine kommensurate Packung bevorzugt, zu den beobachteten Dimerreihen. Insgesammt sind die Moleküle um ca. 4 % dichter gepackt als in der 2P, dadurch wird die zusätzliche Energie, die in die isomerisierten Moleküle investiert werden muss, kompensiert. Die heterochirale PL ermöglicht folglich eine dichtere kommensurate Anordnung von Moleküldimeren als die 2P. Abhängig von Strukturbildungsmechanismus kann eine heterochirale Ordnung auch Vorteile bei der Entstehung der Domänen haben, hierauf wird in Abschnitt 4.4 zusammen mit weiteren grundlegenden Messungen und Überlegungen zum Auftreten der 6T-Konformationsisomere eingegangen.

4.1.3 Orthogonalstruktur

Die dritte 6T-Molekülüberstruktur, die sich in der dicht gepackten Monolage auf Ag(001) ausbildet, ist in der STM-Aufnahme in Abb. 4.11 gezeigt. Hier sind die Moleküle in ihrer geraden All-*trans*-Grundkonformation adsorbiert und als Stäbchen zu erkennen. Die Längsachse der Moleküle ist wie in der 2P parallel zu einer der [110]-Hochsymmetrierichtungen der Oberfläche ausgerichtet. In dichter Packung sind die Moleküle mit ihren Längsseiten aneinandergereiht. Der Molekülabstand ist etwa 5% größer als der innerhalb der Dimere in der Doppelpackstruktur. Jedoch bleibt es hier nicht bei Dimeren. Vielmehr kommt es zur Ausbildung langer Reihen, deren Richtung orthogonal zur Molekülachse verläuft. Daher wird sie im Folgenden als Orthogonalstruktur oder kurz OR (engl. orthogonal row) bezeichnet.

Auffällig ist in Abb. 4.11 neben den regelmäßigen Molekülreihen vor allem die Modulation derselben. Mit einer Periode von 4 Molekülen wechselt der Kontrast zwi-



Abb. 4.11: 6T-Monolage auf Ag(001). STM-Aufnahme der Orthogonalstruktur. Die zugrundeliegenden Daten wurden entzerrt und zur Verstärkung des Kontrastes differenziert $(50 \times 50 \text{ nm}^2, -0.34 \text{ V}, 2 \text{ nA}).$

schen hellen und dunklen Molekülen. Verfolgt man die Maxima dieses Moiré-Musters von Reihe zu Reihe, so findet man zwischen den Molekülreihen und den Reihen der Moiré-Maxima die in Abb 4.11 markierten Winkel 66° und 71°. Die submolekulare Auflösung der STM-Aufnahme ist nur schwach erkennbar. Entnimmt man jedoch Linienprofile, die über eine Molekülbreite mitteln, so tritt sie recht deutlich hervor. Ein solches Linienprofil ist in Abb. 4.12 dargestellt. Es wurde entlang der Linie *OR 1* in Abb. 4.11 entnommen. Der linke Teil überstreicht orthogonal vier Molekülreihen, während der rechte Teil entlang einer Reihe über 14 Moleküle hinweg führt. Indem die Profillinie über die Grenze zweier orthogonaler Domänen hinweg gelegt wurde, sind die Perioden entlang und senkrecht zu den Reihen in einem gemeinsamen Datensatz zugänglich. Der Vorteil hierbei ist, dass die so über die Struktur gewonnenen Daten unabhängig von eventuell nicht korrigierten Verzerrungen des Bildes sind. Als Kalibrierung für die Längenachse dient erneut die Korrugation auf den Molekülen im linken Teil der Profillinie. Die sechs Maxima pro Molekül entsprechen auch hier den sechs Thiophenringen.



Abb. 4.12: Höhenprofil aus der in Abb. 4.11 dargestellten STM-Aufnahme entlang der dort mit OR1 markierten Linie.

Der Abstand der Reihen beträgt 2.6 ± 0.13 nm und die Periode entlang der Reihen

ist 0.65 ± 0.03 nm. Da die Reihen exakt in [110]- und [110]-Richtung ausgerichtet sind, ist es wie schon bei der 2P und PL sinnvoll, diese Abstände in Ag-Atomabständen auszudrücken. Die Reihen haben dann einen Abstand von 9 NN während die Periode entlang der Reihen 2,25 NN beträgt. Der Abstand in Längsrichtung der Moleküle ist der Gleiche wie in der kommensuraten 2P. Der Abstand der Moleküle innerhalb der Reihen ist hingegen etwas größer als der in den Dimeren der 2P, mit 2,25 NN passt er jedoch exakt zu dem beobachteten Moiréstruktur entlang der Reihen mit einer Periode von vier Molekülen. Die Einheitszelle der Struktur ist nicht rechtwinklig, was sich aus den beobachteten Winkeln des Moirèmusters mit den Molekülreihen ergibt. Legt man einen Abstand zwischen den Reihen von 9 NN zugrunde, so erhält man aus dem beobachteten Winkel über $9 \times tan^{66^{\circ}} = 4,007$ einen Versatz der äquivalenten Adsorptionsplätze in benachbarten Reihen um 4 NN. Der zweite beobachtete Winkel ergibt über $9 \times tan(71^\circ) = 3,099$ einen Versatz um 3 NN. Die experimentell ermittelten Parameter legen folglich für die beiden beobachteten Ausprägungn der OR zwei geringfügig unterschiedliche kommensurate Einheitszellen nahe, die entsprechend der Moiré-Struktur entlang der Reihen 4 Moleküle enthält:

$$\begin{pmatrix} 0 & 9 \\ -9 & -4 \end{pmatrix}$$
 und $\begin{pmatrix} 0 & 9 \\ -9 & -3 \end{pmatrix}$.



Abb. 4.13: Sechs verschiedene Modelle für die Orthogonalstruktur. (a), (b) und (c) sind drei Varianten der um vier Ag-Atomabstände gegeneinander versetzten Reihen mit einem Winkel von 66° zwischen dem Moiré-Muster und den Molekülreihen. Die Unterschiede liegen in der Chiralität der eingebauten Moleküle. (d), (e) und (f) sind drei entsprechende Varianten der um drei Atomabstände versetzten Reihen mit einem Winkel von 71°.

In Abb. 4.13 sind zweimal drei Modelle für die beiden Varianten der OR dargestellt.
Die rot eingezeichnete Zelle überspannt jedoch in Reihenrichtung nur 1/4 der kommensuraten Einheitszelle. An dem Modell wird deutlich, dass der Abstand der Moleküle innerhalb der Reihen so klein ist, dass Homochiralität unter den Molekülen in einer Reihe erzwungen wird. In heterochiralen Reihen würden die Orbitale der Wasserstoffatome benachbarter Moleküle stark überlappen. Der Abstand zwishen den Reihen ist jedoch ausreichend groß, um prinzipiell einen Wechsel der Chiralität zwischen den Reihen zuzulassen, ohne dass es zu Überlappungen der Van-der-Waals-Oberfläche der Moleküle kommt. Entsprechend sind in Abb. 4.13 (a), (b), (d) und (e) homochirale Domänen beider Händigkeiten dargestellt, wärend Abb. 4.13 (c) und (f) heterochirale Domänen wiedergeben. Aus den sechs unterschiedlichen Modellen sind zwei, nämlich Abb. 4.13 (a) und (d), hervorzuheben. Sie zeigen die gleichmäßigsten Abstände zwischen den Reihen sowie eine sehr ähnliche Positionierung der Molekülenden zueinander. Dies kann als Hinweis darauf gesehen werden, dass rechtshändige Moleküle in 66°-Domänen und linkshändige in 71°-Domänen eingebaut werden. Dafür spricht auch, dass genau zwei unterschiedliche Domänen, eine für rechts- und eine für linkshändige Moleküle, beobachtet werden. Keine der drei weiteren prinzipiell möglichen kommensurate OR-Domänen konnte in den STM-Messungen beobachtet werden. In diesen in Abb 4.13 nicht gezeigten Strukturen würde der Versatz zwischen den äquivalenten Adsorbtionspositionenen 0,1 und 2 NN betragen. Entsprechend wären in STM-Aufnahmen Winkel zwischen der Moiré-Struktur und der Reihenrichtung von 90°, 83,7° und 77,5° zu beobachten. In der linken oberen Ecke von Abb. 4.11 ist in der um 90° gedrehten Domäne ein Winkel von -71° zu beobachten. Es handelt sich dabei um eine Spiegeldomäne zu der bisher diskutierten Anordnung, in der die benachbarten Reihen um drei Ag-Atome in die andere Richtung versetzt sind. Die Spiegelsymmetrie zu der in dem Modell in Abb. 4.13 (d) vorgestellten Domäne bedeutet gleichzeitig, dass hier rechtshändige Moleküle eingebaut sind.

Die vorangegangene Diskussion ist jedoch nur ein relativ schwaches Argument für die Modelle (a) und (d), da bisher keine STM-Daten mit submolekularer Auflösung zur Orthogonalstruktur vorliegen. Weiterhin scheidet keine der dargestellten Varianten z.B. durch Überlappungen der Van-der-Waalsoberflächen an den Molekülenden benachbarter Moleküle aus. Gestärkt wird die Bevorzugung der Modelle (a) und (d) jedoch durch die Analogie zur Doppelpackstruktur, die ebenfalls homochirale Domänen hervorbringt, ohne dass sich diese direkt aus dem Modell ableiten lassen.

Die Dichte der Moleküle in der Orthogonalstruktur beträgt 0,6 mol/nm² und ist damit größer als die der beiden Dimerstrukturen. Weiterhin ist festzuhalten, dass der Abstand zwischen den Molekülen größer ist als der Abstand in den Dimeren. Da die Bindungsenergie zum Nachbarmolekül umgekehrtproportional zum Abstand in sechster Potenz ist, bedeutet das für die Wechselwirkung mit dem näheren Nachbarn zunächst eine Reduktion um ca. 30 %. Dies wird jedoch dadurch überkompensiert, dass jedes Molekül nun mit beiden Nachbarn gleich stark wechselwirkt. Dies steht im Gegensatz zur 2P, wo die Wechselwirkung mit dem weiter entfernten Nachbarmolekül um 84 % schwächer ist. Ein zusätzlicher Energiegewinn der Struktur kommt durch einen Anstieg der Bindungsenergie in Molekül-Substrat-Bindungen zustande, der durch die größere Moleküldichte erzielt wird. Dem entgegen steht die schlechtere Besetzung der bevorzugten Bindungsposition durch die einzelnen Moleküle, die in der OR nur durch jedes vierte Molekül besetzt wird, verglichen mit jedem zweiten bei der 2P.

4.1.4 Diagonalstruktur

Die vierte in der dicht gepackten Monolage beobachtete Struktur ist bei den größten 6T-Bedeckungen der Ag(001)-Oberfläche zu beobachten. In Abb. 4.14 (a) ist eine STM-Aufnahme einer Detailansicht dieser Struktur zu sehen. In (b) ist ein Übersichtsbild gezeigt. Die dort abgebildeten Domänen sind größer als der aufgenommene Ausschnitt der Oberfläche. Ihr Durchmesser liegt häufig über Werten von 200 nm. Oft werden die Domänen nur durch Stufenkanten begrenzt.

 a
 (10)

 50 nm
 (10)

Abb. 4.14: 6T auf Ag(001). (a) STM-Aufnahme der *Diagonalstruktur*. Die eingezeichneten Kästen markieren die Positionen für entnommene Linienprofile (25 \times 12 nm², -0.28 V, 2.2 nA). (b) STM-Übersichtsbild mit weit ausgedehnten Domänen (200 \times 75 nm², -0.23 V, 1 nA).

In der Detailaufnahme in Abb. 4.14 (a) erkennt man deutlich die geraden Moleküle mit ihren Achsen parallel zur $[1\bar{1}0]$ - und [110]-Richtung. Die Moleküle sind, wie bei der Orthogonalstruktur, mit ihren Längsseiten aneinander gestapelt. Jedoch sind sie gegenüber den Nachbarmolekülen in Längsrichtung gegeneinander versetzt angeordnet. Dadurch ergeben sich keine orthogonal zur Molekülachse ausgerichteten Reihen, sondern solche mit einem Winkel von ca. 34°. Die Struktur im Folgenden als Diagonalstruktur oder kurz DR (engl. diagonal row) bezeichnet. Die beiden Domänen mit gleichem Molekülversatz in Richtung der unterschiedlichen Molekülenden sind, bis auf eine Spiegelung an der [110]-Richtung, äquivalent zueinander. Theoretisch erwartet man aufgrund der vierzähligen Symmetrie des Substrats vier unterschiedliche Domänen, die durch Rotation um 90° und/oder Spiegelung an der [110]-Achse entstehen. Alle 4 Domänen wurden in STM-Messungen beobachtet.



Abb. 4.15: Profilinien der Diagonalstruktur entsprechend der in Abb. 4.14 markierten Positionen.

In Abb. 4.14 a) sind auf den Molekülen sechs Verdickungen zu sehen, die den einzelnen Thiophenringen entsprechen. Sie zeigen sich ebenfalls in den Profillinien, die in Abb. 4.15 abgebildet sind. Diese sind an den mit Rechtecken markierten Positionen aus Abb. 4.14 (a) entnommen und entsprechend farbig kodiert. Die Verdickungen erscheinen in den Profillinien als sechs Maxima auf den einzelnen Molekülen und dienen abermals zur Kalibrierung der Längenachse. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 4.15 von der blauen und der schwarzen Profillinie nur die höchsten Bereiche mit der durch die Thiophenringe hervorgerufenen Korrugation gezeigt.

Die Auswertung der in [110]-Richtung orientierten Linienprofile ergibt einen Längsabstand der Moleküle in dieser Richtung von $2,99 \pm 0,15$ nm. Eine zuverlässige Korrektur der Bildverzerrungen, die durch temperaturinduzerte Drift und nichtlineares Verhalten des Scanners hervorgerufen werden, war für keinen der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Datensätze mit submolekularer Auflösung möglich. Daher wird der Abstand zwischen den Molekülen senkrecht zu ihrer Achse aus den in Abb. 4.16 (a) dargestellten STM-Daten gewonnen. In dieser sind zwei Domänen der DR, die um 90° gegen einander gedreht sind, zu sehen. Durch Spitzeneffekte ist die Auflösung in dieser Aufnahme in vertikaler Richtung besser als in horizontaler. Deutlich wird dies an der Substruktur der Moleküle. Im rechten Teil des Bildes sind auf den vertikal liegenden 6T-Molekülen die sechs Thiophenringe zu erkennen, während bei den horizontal angeordneten Molekülen im linken Teil keine submolekulare Struktur zu beobachten ist. Das in Abb. 4.16 (b) abgebildete Linienprofil verläuft in der linken Hälfte entlang der Längsachse der Moleküle. Die Längenachse der Profillinie wird so kalibriert, dass der Abstand der Moleküle in dieser Richtung dem aus Abb. 4.15 ermittelte Abstand der Moleküle entspricht. Die rechte Hälfte der Profillinie erstreckt sich über die um 90° gedrehte Domäne und verläuft hier somit orthogonal zu den Molekülen. Analog zum Vorgehen bei der OR kann so, unabhängig von evtl. vorhandenen Bildverzerrungen, der Abstand der Moleküle senkrecht zu ihrer Achse bestimmt werden. Die Messung ergibt einen Wert von 0.59 ± 0.05 nm.

In Abb. 4.17 ist eine STM-Aufnahme eines Probenbereichs gezeigt, in dem ver-



Abb. 4.16: 6T-Monolage auf Ag(001). (a) STM-Aufnahme der *Diagonalstruktur* mit zwei um 90° gegeneinander gedrehten Domänen ($25 \times 7 \text{ nm}^2$, -0,25 V, 3,11 nA). (b) Linienprofil gemäß dem schmalen weißen Kasten in Teil (a) der Abbildung.

Abb. 4.17: STM-Aufnahme mehrerer Terassen mit Domänen der *Diagonalstruktur*. Durch gelbe und blaue Einfärbung werden Domänen mit nach rechts bzw. links versetzten Molekülen unterschieden. Grün markiert sind eine Domäne der PL und eine Domänengrenze zwischen zwei DR-Domänen.



schiedene Domänen der DR aufeinandertreffen. Diese sind in der Abbildung gelb und blau eingefärbt. Zusätzlich ist der Bereich um die Domänengrenze zwischen einer gelb und einer blau eingefärbten DR-Domäne grün hervorgehoben. Ebenfalls grün markiert ist eine Domäne der PL. An dieser Domänengrenze ist zu erkennen, dass das Ende des letzten Moleküls in jeder diagonalen Reihe zur gleichen Seite hin abgeknickt ist. In den blauen Domänen knicken die Moleküle nach rechts ab, in den gelben nach links. Wie bereits weiter oben bei der PL erklärt (siehe Abb. 4.7), kann aus der Knickrichtung auf die Chiralität der Moleküle rückgeschlossen werden. Abbildung 4.17 liefert folglich nicht nur einen Nachweis der Homochiralität der DR-Domänen, sondern erlaubt auch die konkrete Zuordnung einer bestimmten Chiralität zu den einzelnen Domänen. So enthalten die gelb eingefärbten DR-Domänen, in denen die Molekülachse mit der Reihenrichtung einen Winkel von 34° einschließt, rechtshändige Molekülachse und Reihenrichtung -34° beträgt, sind aus linkshändigen Molekülen aufgebaut.

In Ergänzung zu den STM-Daten konnte die *Diagonalstruktur* auch in LEED-Messungen identifiziert werden. Dabei wurde das Ausbleichen des LEED-Musters bei 20 eV Elektronenenergie nach zwei bis drei Minuten Messzeit festgestellt. Bei Versuchen mit einer Elektronenenergien von 50 eV, bei denen auch die (10) Reflexe der Ag(001)-Oberfläche zu sehen sind, war die Anfangsintensität der Reflexe der *Diagonalstruktur* schwächer und ein Ausbleichen war bereits nach 20 - 30 Sekunden zu erkennen.

In Abb. 4.18 (a) ist das LEED-Muster der *Diagonalstruktur* bei einer Elektronenenergie von 20 eV dargestellt. Zur Kontrastverbesserung ist von den Originaldaten eine LEED-Aufnahme des diffus gestreuten Elektronenhintergrundes abgezogen. Dominiert wird das Beugungsmuster von den (10)- und (11)-Reflexen der beiden im STM identifizierten spiegelsymmetrischen Domänen. Die (10)-Reflexe der Spiegeldomänen fallen zusammen, da sie exakt auf der Spiegelebene in [110]-Richtung liegen. Daneben sind noch zentral sehr schwach die (01)-Reflexe zu sehen, wobei diese vom Schatten der Elektronenkanone z.T. verdeckt werden. Zusätzlich zu diesen drei Reflexen der niedrigsten Ordnung zeigt sich noch der (03)-Reflex sehr deutlich. Er tritt als Paar mit dem (03)-Reflex der gespiegelten und um 90° gedrehten Domäne auf. Weitere Reflexe sind in der LEED-Aufnahme nicht zu erkennen.

Zur Kalibrierung der reziproken Längen stehen zwei Optionen zur Verfügung. Bei der einen verwendet man eine LEED-Aufnahme, in der sowohl die (10)-Reflexe des Ag-Substrats als auch die der *Diagonalstruktur* zu sehen sind. Eine solche Aufnahme ist in Abb. 4.18 (b) dargestellt. Bei 50 eV Elektronenenergie sind die Ag(10)-Reflexe gerade am Rand des LEED-Schirms zu erkennen, wobei die DR-Reflexe noch nicht im Schatten der Elektronenkanone verschwunden sind. Das LEED-Bild weist aber speziell in den Randbereichen des Schirms starke Verzerrungen auf. Dadurch liegen die Ag-Reflexe im Verhältnis zu den DR-Reflexen zu weit innen, so dass zu lange reziproke Vektoren und entsprechend eine zu kleine Einheitszelle im Realraum bestimmt würde.

Probleme mit Verzerrungen können zum Teil durch einen alternativen Ansatz



Abb. 4.18: a) LEED-Aufnahme der *Diagonalstruktur* bei 20 eV Elektronenenergie. Die magenta und grünen Punkte im unteren Teil der Abbildung zeigen die Positionen der Beugungsreflexe zweier simulierter Domänen der kommensuraten Struktur, deren Einheitszelle rot eingezeichnet ist. (b) LEED-Aufnahme an ähnlicher Probenposition wie im linken Bild, jedoch aufgenommen bei 50 eV Elektronenenergie.

umgangen werden. Dabei werden Aufnahmen bei 50 eV und 20 eV Elektronenenergie direkt miteinander verglichen. Das ist möglich, da die Längen der in LEED-Bildern bestimmten Gittervektoren a^* proportional zur Wellenlänge λ der Elektronen und damit umgeekehrt proportional zur Quadratwurzel der kinetischen Energie E_{kin} sind:

$$a^* \propto \lambda \propto \frac{1}{\sqrt{E_{kin}}}.$$
 (4.1)

Man kann also die Länge eines Gittervektors aus einem LEED-Bild bei 50 eV Elektronenenergie in ein Bild, das mit $E_{kin} = 20$ eV aufgenommen wurde, wie folgt übertragen:

$$a_2^* = a_1^* \times \sqrt{\frac{E_1}{E_2}}.$$
(4.2)

In der Gleichung ist a_2^* die berechnete Länge des reziproken Gittervektors \mathbf{a}^* bei $E_{kin} = 20 \text{ eV}$ und a_1^* die bekannte Länge bei $E_{kin} = 50 \text{ eV}$. Bei 20 eV sind sich die radiale Position des (10)-Reflexes der DR des Ag(10)-Reflexes bei 50 eV Elektronenenergie sehr ähnlich. Entsprechend sind beide Längen ähnlich großen Verzerrungen unterworfen. Die gewonnenen reziproken Längen sind in diesem Fall genauer als bei der zuerst dargestellten Bestimmung in einem Bild. Die Auswertung der Winkel und Abstände in der LEED-Aufnahme liefert für die Realraum-Einheitszelle einen kurzen Vektor mit der Länge $1,02 \pm 0,05$ nm und einen langen Vektor mit der Länge $2,88 \pm 0,15$ nm. Sie schließen einen Winkel von 147° ein. Der lange Vektor zeigt in $[1\bar{1}0]$ - oder [110]-Richtung. Die Breite der Einheitszelle ist sin $(146, 5^{\circ}) \ge 1,02$ nm = 0,56 nm. Diese Werte stimmen im Rahmen der Genauigkeit mit den aus den STM-Messungen gewonnenen überein und man erhält folgende Überstrukturmatrix:

$$\begin{pmatrix} 2,94 & 1,95 \\ -9,97 & 0 \end{pmatrix}.$$

Im Rahmen der Messgenauigkeit liegt demnach auch für die *Diagonalstruktur* eine kommensurate Struktur vor:

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ -10 & 0 \end{pmatrix}.$$



Abb. 4.19: Modell für die kommensurate Diagonalstruktur. Dargestellt ist eine homochirale Domäne linkshändiger Moleküle in Kalottendarstellung. Die hellgrauen Kugeln zeigen die Position der Ag-Atome.

Abbildung 4.19 (a) zeigt ein Modell für die kommensurate DR. Auf den hellgrau dargestellten Ag-Atomen sind die Moleküle parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet. Der geringe Abstand zwischen den Molekülen senkrecht zu ihrer Achse erzwingt, zusammen mit dem Versatz in Längsrichtung, die homochirale Packung entlang der Reihen. Er ist mit 2 NN um ca. 5% kleiner als in den Dimeren der *Doppelpackstruktur*. Gibt man jedoch die Annahme auf, dass die Moleküle exakt entlang der $[1\bar{1}0]$ -Hochsymmetrierichtung ausgerichtet sind, so ist ein kleiner Winkel von 2,4° ausreichend, um einen Molekülabstand senkrecht zur Längsachse von 2,12 NN wie in der 2P zu erreichen. Dieser Winkel ist im Modell in Abb. 4.19 (b) berücksichtigt. In STM-Messungen konnte diese Verkippung bisher jedoch nicht nachgewiesen werden. Mit der Drehung der Moleküle reduziert sich auch der Überlapp der Wasserstoffatome von benachbarten Molekülen, der in Abb. 4.19 durch die gelben Kreise hervorgehoben wird. Bei den parallel ausgerichteten Molekülen käme es zu diesem Überlapp,

da der Längsversatz von 3 NN geringfügig länger ist als 1/3 der Moleküllänge. In den STM-Daten ist ein Verkippung der Molekülachse um 2,4° jedoch nicht eindeutig nachzuweisen. Die Drehung der Moleküle in der Einheitszelle würde im Gegenzug jedoch bedingen, dass sich die Schwefelatome an den Molekülenden auf weniger als zwei Van-der-Waals-Radien aneinander annähern. Auch hier sind die kritischen Punkte in Abb. 4.19 durch gelbe Kreise gekennzeichnet.

Unabhängig davon, ob die Moleküle in der Einheitszelle gedreht sind oder nicht, führt der geringe Querabstand dazu, dass der Abstand in Längsrichtung größer ist als bei den anderen beiden Strukturen mit geraden Molekülen. Der Abstand beträgt 10 NN statt den 9 NN bei 2P und OR. Dennoch weist die DR mit 0,6 nm⁻² die größte Dichte aller beobachteten Strukturen auf, wenn auch der Unterschied zur OR, die eine Dichte von 0,59 nm⁻² besitzt, sehr gering ist. Die zusätzliche Energie, die benötigt wird, um die Moleküle entweder dichter aneinander zu rücken als dies in Hinblick auf die Van-der-Waals-Konturen möglich erscheint (siehe Überlappungen in Abb. 4.19 (a)), oder sie aus der bevorzugten Adsorptionsposition um wenige Grad heraus zu drehen, wird vermutlich durch die kommensurate Packung und die größere Anzahl an Molekül-Substrat-Bindungen pro nm² im Molekülteppich ausgeglichen.

4.2 Locker gepackte Monolage



Abb. 4.20: Hochauflösende STM-Aufnahme mit submolekularer Auflösung der 6T-bedeckten Ag-Oberfläche (20 x 20 nm^2 , 0,24 V, 0,8 nA).

Die erste Molekulare Ordnung, die bei minimaler Moleküldichte auf der Ag(001)-Oberfläche beobachtet wird, ist die in Abb. 4.20 gezeigte Anordnung der 6T-Moleküle. Die hochaufgelöste STM-Aufnahme zeigt die einzelnen Moleküle auf der Oberfläche als lineare Aneinanderreihung von sechs Verdickungen, die den sechs Thiophen Ringen im Molekül entsprechen (vergleiche Abb. 2.5 und Abb 4.1). Die Längsachse der Moleküle ist entlang der [100]-Richtung des Ag-Substrats ausgerichtet. Die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche ist folglich um 45° gegenüber den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen 6T-Strukturen gedreht. Weiterhin sind Freiräume zwischen den einzelnen Molekülen in der STM-Abbildung zu erkennen. Im Folgenden wird diese molekulare Ordnung als *lockere Struktur* bezeichnet. Für benachbarte Moleküle findet man im wesentlichen drei Konfigurationen, die in der Abbildung durch die hellblauen Ellipsen (a), (b) und (c) gekennzeichnet sind. In Konfiguration (a) sind die benachbarten Moleküle lediglich orthogonal zu ihrer Längsachse versetzt, hingegen sind sie in Konfiguration (b) zusätzlich um einen halben und in (c) um einen ganzen Thiophenring in Moleküllängsrichtung gegeneinander verschoben.

Die am häufigsten beobachtete Anordnung benachbarter Moleküle ist der Versatz um einen halben Thiophenring. Insgesamt ergibt sich dadurch das Bild in schräg verlaufenden Reihen angeordneter Moleküle. Den durchschnittlichen Abstand der Moleküle entlang ihrer Längsachse kann man aus dem Linienprofil in Abb. 4.21 bestimmen. Der Bildausschnitt stammt aus Abb. 4.20 und ist dort durch das blaue Rechteck markiert.



Abb. 4.21: Linienprofil und zugehöriger Bildausschnitt entsprechend dem blauen Rechteck in Abb. 4.20. Für eine gute Statistik ist die Höheninformation in vertikaler Richtung über den gesamten Ausschnitt gemittelt.

Um das Linienprofil zu glätten, ist die über die Breite des gewählten Bildausschnitts gemittelte Höheninformation dargestellt. Zu sehen sind sieben breite Maxima, die von sieben hintereinander angeordneten Molekülen herrühren. Die parallel angeordneten Moleküle an zweiter, vierter und sechster Stelle führen im Vergleich mit den Einzelmolekülen durch die Mittelung senkrecht zur Profillinie zu einer Überhöhung des Profils. Mit Ausnahme des mittleren Molekülpaars sind auf den Einzelmolekülen und Molekülpaaren jeweils sechs Maxima deutlich ausgeprägt. Diese korrelieren mit den sechs Verdickungen auf den Molekülen und zeigen die Positionen der einzelnen Thiophenringe im Molekül an. Die Längenachse in dem Linienprofil wurde mit Hilfe des bekannten Thiophenringabstands im 6T-Molekül kalibriert. Die im Vergleich mit den Einzelmolekülen nicht veränderte Korrugation auf dem ersten und dritten Molekülpaar zeigt deutlich, dass es keinen Versatz in Längsrichtung zwischen den benachbarten Molekülen gibt. Bei dem mittleren Paar hingegen ist die Korrugation deutlich schwächer ausgeprägt, da die Moleküle um einen halben Ringabstand gegeneinander versetzt sind, was eine teilweise Auslöschung der Maxima und Minima der beiden Einzelmoleküle zur Folge hat.

Aus dem Linienprofil erhält man den mittleren Molekülabstand in Längsrichtung, dieser beträgt 2,65 \pm 0,03 nm. Dieser Abstand entspricht ziemlich genau der Van-der-Waals-Länge des Moleküls (siehe Abb. 2.5). Bei dem dominierenden Längsversatz der Moleküle um einen halben Thiophenringabstand misst man in den STM-Abbildungen einen Winkel zwischen der Molekülachse und der Reihenrichtung von 80° \pm 2°. Hieraus kann man den Abstand der Moleküle senkrecht zu ihrer Längsachse zu 0,92 \pm 0,15 nm abschätzen. In guter Übereinstimmung ergibt die Auswertung von Höhenprofilen senkrecht zur Molekülachse einen mittleren Abstand der Moleküle von 0,96 \pm 0,1 nm, wobei hier die Längenachse mit dem gleichen Faktor wie im vorangegangenen Linienprofil aus Abb. 4.21 skaliert ist. Der relativ große Fehlerbereich ist durch Abbildungsfehler im STM begründet, die auf thermisch induzierter Drift und unterschiedlicher Auslenkung des Scanners in x- und y-Richtung beruhen. Bei den zur Verfügung stehenden Daten können diese Effekte nicht vollständig korrigiert werden.

Abb. 4.22: Strukturmodel für die locker gepackten 6T-Moleküle auf Ag(001) entworfen nach der Geometrie der aus den STM-Daten ermittelten Einheitszelle. Die grauen Kugeln unter den Molekülen zeigen die Atome des Ag-Oberfläche.



Die aus den STM-Abbildungen abgeleitete Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und die gewonnenen Molekülabstände sind in dem in Abb. 4.22 gezeigten Strukturmodell zusammengefasst. Die grauen Kugeln im Untergrund stellen die Atome in der Toplage des Ag(001)-Substrats dar. Darauf sind die 6T-Moleküle angeordnet. Das rote Rechteck verdeutlicht die Einheitszelle. Das Modell zeigt die am häufigsten beobachtete kurzreichweitige Ordnung, bei der die Moleküle in Längsrichtung um einen halben Thiophenring gegeneinander verschoben sind. Die zugehörige Überstrukturmatrix, ausgedrückt durch die [110]- und [$\overline{1}10$]-Einheitsvektoren der Ag(001)-Oberfläche, ist

$$\begin{pmatrix} 2, 61 & 1, 83 \\ -5, 18 & 7, 4 \end{pmatrix}.$$

Zur Vereinfachung wurden in der Abbildung ausschließlich rechtshändige Moleküle platziert, auch wenn weder die STM-Daten Aussagen über die Chiralität der beobachteten Moleküle zulassen, noch aus der Anordnung selbst Rückschlüsse auf die Chiralität der beteiligten Moleküle gezogen werden können. Die molekulare Dichte auf der Oberfläche in dieser Anordnung beträgt 0,41 Moleküle/nm². Diese Dichte ist um etwa 30 % geringer als maximal möglich, wenn man die Van-der-Waals-Dimensionen (siehe Abb. 2.5) für flachliegende Moleküle zugrunde legt.



Abb. 4.23: Überlagerung von zwei Schwellenwertbildern aufeinanderfolgender STM-Aufnahmen mit 6T-Molekülen in *lockerer Packung* auf der Ag(001)-Oberfläche. Bei der ersten Aufnahme sind die Moleküle schwarz, bei der zweiten türkis eingefärbt. Die Vergrößerungen (a-c) zeigen Bereiche, in denen sich Moleküle zwischen beiden Abbildungen um exakt einen Thiophenring in Längsrichtung bewegt haben (20 x 20 nm², -0,24 V, 0,8 nA).

In Abb. 4.23 sind zwei aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen übereinander gelegt, in denen die 6T-Moleküle in *lockerer Packung* mit submolekularer Auflösung zu sehen sind. Dabei sind die Moleküle der ersten Aufnahme schwarz und die der zweiten türkis eingefärbt. Die ursprünglichen STM-Daten wurden in Schwellenwertbilder umgewandelt, wodurch eine Kontrastkonzentration auf den Umriss der Moleküle erreicht wird. Der Schwellenwert ist in beiden Bildern unterschiedlich gesetzt. Dadurch erscheinen die schwarz gefärbten Moleküle größer als die türkis eingefärbten. Der Kontur der Moleküle zeigt klar die sechs Thiophenringe, aus denen sie aufgebaut sind. Die Detailvergrößerungen (a), (b) und (c) zeigen Beispiele für Moleküle, die während oder zwischen den beiden Aufnahmen einen Sprung in Längsrichtung um exakt einen Thiophenring gemacht haben. Das oberste türkise Molekül in der Vergrößerung (a) scheint nur aus fünf Thiophenringen zu bestehen. Im vorher aufgenommenen Bild erkennt man bei dem schwarzen Molekül jedoch eindeutig sechs Thiophenringe. Der Eindruck des verkürzten Moleküls entsteht dadurch, dass dieses nach der ersten Aufnahme einen Sprung nach rechts gemacht hat und in der zweiten Aufnahme, nachdem sein linkes Ende bereits abgebildet war, d.h. während der zweite, dritte oder vierte Thiophenring abgebildet wurde, wieder um einen Ring nach links zurück gesprungen ist. Der umgekehrte Effekt ist in der Vergrößerung (b) zu sehen, dort scheint das schwarze Molekül aus sieben Ringen zu bestehen, während das türkise die erwarteten sechs Ringe zeigt. In der Vergrößerung (c) ist eine Gruppe von mehreren Molekülen zu sehen, die gemeinsam um einen Ring nach links gesprungen sind. Aus den bisher zusammengetragenen Daten läßt sich nicht zweifelsfrei klären, ob die Bewegung der Moleküle zufällig d. h. thermisch induziert stattfindet. Möglich ist auch, dass Wechselwirkungen mit der Tunnelspitze oder Anregungen des Elektronensystems der Moleküle verantwortlich sind. Aufschluss über diese Frage könnten Experimente bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen und unterschiedlichen Zeitabständen zwischen aufeinanderfolgenden Bildern sowie temperaturabhängige Messungen liefern.

Aus der Uberstrukturmatrix und dem beobachteten Springen der Moleküle lassen sich Rückschlüsse auf die strukturbildenden Mechanismen ziehen. Die aus den STM-Daten bestimmte Einheitszelle ist inkommensurat zur Ag(001)-Oberfläche, d.h. die Struktur sollte hauptsächlich durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt werden. Dennoch sind alle Moleküle parallel zur [100]- oder [010]-Richtung des Ag(001)-Einkristalls ausgerichtet. Möglicherweise ist diese Bindungsgeometrie auf den geringen Unterschied zwischen dem Abstand der Ag-Atome in der [100]-Richtung und dem Abstand der Thiophenringe im Molekül von nur 4,4 % zurückzuführen. In diesem Fall würde man eine Korrelation zwischen der Positionierung der Moleküle in Längsrichtung und dem Ag-Atomabstand erwarten. Eine solche wird jedoch nicht beobachtet. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den 6T-Molekülen sind hauptsächlich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen, da 6T kein intrinsisches Dipolmoment besitzt und keine nach außen gerichteten Orbitale hat, die zu Bindungen mit kovalentem Charakter führen könnten.

Die oben getroffenen Annahmen sind jedoch nicht ausreichend, um die beobachteten Molekülsprünge in Längsrichtung um einen Thiophenringabstand und die um einen halben Ringabstand versetzte Anordnung benachbarter Moleküle vollständig zu verstehen, da die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen keinen gerichteten Charakter haben. Eine mögliche Erklärung könnten Wasserstoffbrükkenbindungen zu den Schwefelatomen sein, die die relative Position zwischen den Molekülen festlegen. Alternativ könnte eine kommensurate Struktur mit einer über mehrere Moleküle hinweg reichenden Einheitszelle die Beobachtung erklären. Ein Sprung um einen Ag-Atomabstand kann, bei der in den STM-Experimenten realisierten Ortsauflösung, nicht von einem Sprung um einen Thiophenringabstand unterschieden werden. Für die eindeutige Identifizierung einer kommensuraten Überstruktur mit großer Einheitszelle, ist jedoch die Defektdichte der betrachteten Strukturen in den STM-Aufnahmen zu hoch und die langreichweitige Ordnung nicht ausreichend. Ein Moiré-Muster, das bei der Bestimmung helfen würde, wird auch nicht beobachtet.



Abb. 4.24: LEED-Aufname von 6T auf Ag(001) bei geringer 6T-Bedeckung ($E_{kin} = 20 \text{ eV}$). Reflexe die der der *lockeren Packung* von 6T-Molekülen zugeordnet werden sind hier durch schwarze Kreise markiert. Durch die vierzählige Symmetrie des Substrats kann die Aufnahme in vier äquivalente Sektoren unterteilt werden. In der Tabelle sind Entfernungen in willkürlichen Einheiten zwischen den einzelnen Reflexen nach Sektoren geordnet aufgeführt.

Abbildung 4.24 zeigt eine LEED-Aufnahme einer Oberflächenregion, in der die lockere Packung der Moleküle dominiert. Die Reflexe, die der lockeren Packung zugeordnet werden sind in der Aufnahme mit schwarzen Kreisen markiert. Zusätzlich zu diesen sind schwach Reflexe von der DR und weitere nicht zuzuordnende Reflexe zu erkennen. Die vierzählige Substratsymmetrie findet sich in dem LEED-Bild wieder, das in vier äquivalente Sektoren unterteilt werden kann. Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass die Abstände zwischen den einzelnen Reflexen in den vier Sektoren nicht identisch sind, wie es eigentlich zu erwarten wäre. Zur Verdeutlichung sind die relativen Abstände zwischen einigen mit Buchstaben gekennzeichneten Reflexen für die unterschiedlichen Sektoren in der Tabelle neben dem LEED-Bild zusammengestellt. Die lokalen Verzerrungen betragen bis zu zehn Prozent. Sie sind nicht durch Linsenfehler der Kamera oder falsche Positionierung der Probe zu erklären, die zu einer Tonnen- oder Kissenverzeichnung des Bildes führen würden. Vergleichsmessungen an anderen Proben (z.B. an Si(111)) zeigen diese starken lokalen Verzerrungen nicht. Die Ursachen sind folglich in bzw. auf der 6T-bedeckten Ag(001)-Probe selbst zu suchen. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Verzerrungseffekte ist die Annahme von elektrischen Feldern innerhalb der 6T-Schicht. Solche Felder könnten entstehen, wenn es auf der Oberfläche zusätzlich zu der beobachteten 6T-Monolage auch 6T-Kristallite gäbe. Diese Möglichkeit wird im Abschnitt 4.3, der die experimentelle Bestimmung der präparierten 6T Schichten behandelt, ausführlich erörtert. 6T-Kristallite sind halbleitend, was ab einer bestimmten Größe zu lokalen Aufladungseffekten der 6T-Schicht führt. Eine weitere Beobachtung, die bei den ortsabhängigen LEED-Messungen gemacht wurde, ist, dass sich die Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Probenposition verschieben. Diesen Effekt kann man ebenfalls durch eine bedekkungsabhängige Zunahme der Schichtaufladung weiter rechts auf der Probe, wo sich möglicherweise größere Kristallite befinden, erklären.



Abb. 4.25: Zwei mögliche 6T-Überstrukturen, die die meisten Reflexe des LEED-Bildes in Abb. 4.24 erklären. Die grünen Kreise zeigen die Positionen der LEED-Reflexe, die kleineren leeren und gefüllten grauen und schwarzen Kreise unterscheiden die unterschiedlichen Domänen. Die Einheitszelle ist jeweils durch ein rotes Parallelogramm markiert, blau gestrichelt ist die aus den STM-Daten bestimmte Einheitszelle eingezeichet.

Aufgrund der starken Verzerrungen des Beugungsbildes, der geringen Anzahl an sichtbaren Reflexen und der schwierigen Zuordnung derselben zu den Molekülen in *lockerer Packung* läßt sich kein endgültiger Strukturvorschlag zur Erklärung der LEED-Reflexe abgegeben. Im Folgenden werden jedoch zwei Simulationen vorgestellt, die die meisten Reflexe recht gut erklären. Sie verbessern nicht die Genauigkeit der mit dem STM bestimmten Parameter der Einheitszelle für 6T-Moleküle in *lockerer Pak-kung*, können aber als Grundlage für die Deutung zukünftiger LEED-Experimente dienen. Bei diesen wird aufbauend auf die hier gewonnenen Erfahrungen zur 6T-Schichtpräparation eine gleichmäßige Bedeckung der Ag(001)-Oberfläche mit 6T ange-

strebt, wodurch lokale Aufladungseffekte ausgeschaltet wären. Zudem ist zu erwarten, dass sich bei einheitlicher Substratbedeckung die Zahl der koexistierenden Strukturen reduziert, was die Interpretation der LEED-Bilder erleichtert.

In Abb. 4.25 sind zwei Interpretationen des Beugungsbildes aus Abb. 4.24 dargestellt. Die Grünen Kreise in der Abbildung zeigen die Positionen der LEED-Reflexe, die grauen bzw. schwarzen Symbole die der simulierten Strukturen. Die schwarz gestrichelten Linien markieren die [110]- bzw. $[\overline{1}10]$ -Richtung der Ag(001)-Oberfläche. In beiden Modellen wird von vier Domänen ausgegangen, die folgendermaßen begründet sind: Der experimentell beobachtete Versatz in Längsrichtung benachbarter Moleküle kann sowohl nach vorne als auch nach hinten erfolgen, was zu einem Paar spiegelsymmetrischer Domänen führt. Das zweite Domänenpaar erhält man durch Drehung der Molekülstruktur um 90° auf dem quadratischen Gitter der Ag(001)-Oberfläche. Das gestrichelte blaue Rechteck zeigt die aus den STM-Daten gewonnene Einheitszelle, die roten Parallelogramme (94°) markieren die simulierte Einheitszelle. Die gestrichelten roten Linien verdeutlichen die Konstruktion der im Beugungsbild sichtbaren Reflexe aus den Einheitsvektoren. Aufgrund der vielen Atome in der Einheitszelle (jedes 6T-Molekül besteht aus 44 Atomen) sind die Strukturfaktoren vieler Beugungsreflexe annähernd Null. Folglich sind diese Reflexe nicht im Beugungsbild sichtbar (siehe Gl. 2.13). Die in Abb. 4.25 (a) gezeigte Simulation basiert auf einer Einheitszelle, die nur geringfügig von der mit STM gefundenen abweicht. Die simulierten Beugungsreflexe (10), (14), (21) und (23) decken sich relativ gut mit den experimentell beobachteten. Durch die beiden roten Pfeile in der Abbildung werden LEED-Reflexe markiert, die nicht mit einem simulierten Reflex zusammenfallen. Das Auftreten solcher Reflexe bedeutet entweder, dass die Reflexe einer anderen Überstruktur zuzuordnen sind, oder, dass die simulierte Struktur nicht mit der gemessenen übereinstimmt. Für die in Abb. 4.25 (b) dargestellte Simulation wurde von einer anderen Zuordnung der sichtbaren Reflexe ausgegangen. Die so ermittelte reziproke Einheitszelle ist vor allem schmaler als die im STM gefundene. Für den Realraum würde dies einen ca. 20 %größeren Abstand der Moleküle in Längsrichtung bedeuten. Auch bei der zweiten simulierten Struktur bleibt ein experimentell beobachteter Reflex unberücksichtigt (roter Pfeil in Abb. 4.25 (b).

4.3 Bestimmung der Schichtdicke

Von vielen planaren Molekülen mit delokalisiertem π -System ist bekannt, dass sich auf dichtgepackten Metalloberflächen in der ersten Lage eine geschlossene Schicht flach liegender Moleküle ausbildet [3, 5, 7–15, 17–23]. Bei einigen kommt es bei Raumtemperatur und Aufdampfmengen über einer Monolage zur Entnetzung in der zweiten Lage und der Ausbildung von Kristalliten, so dass sich eine Stranski-Krastanov-Morphologie entwickelt. Dieses Verhalten wurde z.B. für Pentacen auf Au(111) durch Beernink et al. demonstriert, wobei der Entnetzungsprozess der zweiten Lage innerhalb von Stunden abläuft [48]. Für 6T ist ein solches Stranski-Krastanov-Wachstum bisher nicht dokumentiert. Dennoch deutet vieles darauf hin, dass auch das Wachstum von 6T auf Ag(001) nach dem Stranski-Krastanov-Schema abläuft. Dieser Wachstumsmechanismus würde zwanglos viele der scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse erklären, die eine exakte Kalibrierung des Verdampferofens bisher nicht zugelassen haben. Auch die Beobachtung, dass STM-Aufnahmen mit molekularer Auflösung oft erst am Tag nach der Präparation möglich waren, passt gut zur Entnetzung der zweiten Lage, wenn man davon ausgeht, dass in diesen Fällen deutlich mehr als eine Monolage aufgedampft worden ist und erst nach vollendeter Entnetzung Tunneln mit molekularer Auflösung auf der verbleibenden Monolage zwischen den dreidimensionalen Inseln möglich war. Die im Zuge der Entnetzung entstandenen 6T-Kristallite können, wie bereits angesprochen, aufgrund von Aufladungsproblemen nicht mittels STM abgebildet werden. Somit sieht man auch bei steigender Aufdampfmenge stets nur die Struktur der komplett das Substrat bedeckenden zweidimensionalen ersten Lage. Mit zunehmender Aufdampfmenge wird es jedoch immer schwieriger zwischen den wachseden Kristalliten ausreichend große freie Flächen für stabile STM-Messungen zu finden. Eine vollständige Aufklärung dieses Wachstumsverhaltens wäre z.B. mit Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) oder Photoelektronen-Mikroskopie (PEEM) möglich und ist für die Zukunft geplant.



Abb. 4.26: Profillinien aus STM-Daten über mehrere Stufen hinweg: (rot) reine Ag(001)-Oberfläche; (dunkelblau) 6T auf Ag(001) in *Doppelpackstruktur*; (grün) 6T auf Ag(001) in *lockerer Packung*; (hellblau) 6T auf Ag(001) in *Diagonalstruktur*. Die schwarz gestrichelten Linien markieren die Höhen der Terrassen im roten Ag-Profil.

Die Annahme aus den vorangegangenen Abschnitten 4.1 und 4.2, dass sämtliche diskutierten geordneten 6T-Strukturen in der mehr oder weniger dicht gepackten Monolage angesiedelt sind, wird durch mehrere experimentelle Befunde gestützt. So werden in den STM-Aufnahmen ausschließlich Stufenkanten mit der Höhe des Ag-Substrats beobachtet, unabhängig davon, welche Struktur der Molekülfilm aufweist. Ein Vergleich von Profillinien aus STM-Aufnahmen aus unterschiedlichen 6T-Schichtpräparationen ist in Abb. 4.26 dargestellt. Die zugrundeliegenden STM-Aufnahmen wurden alle mit dem Omicron-Tunnelmikroskop aufgenommen. Verglichen werden die Stufenhöhen von Doppelpackstruktur, Molekülen in lockerer Packung und Diagonalstruktur mit der auf der reinen Ag(001)-Oberfläche gemessenen. Im Falle der Doppelpackstruktur verlaufen die einzelnen Terrassen aufgrund einer variabelen Drift in z-Richtung während der Messung nicht horizontal, sondern haben jeweils unterschiedliche von Null verschiedene Steigungen. Der Vergleich zeigt, dass alle Profillinien die gleiche Stufenhöhe aufweisen wie die unbedeckte Ag(001)-Oberfläche. Dies kann als deutliches Zeichen für monolagenartige Bedeckungen gewertet werden. Denn bei einer Stufenkante aufgrund einer unterschiedlichen Anzahl an 6T-Lagen, würde man eine größere Stufenhöhe erwarten. Eine untere Grenze für solche Stufenhöhe erhält man ausgehend davon, dass die Moleküllagen untereinander wie im 6T-Einkristall, mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden sind. Die Moleküle können sich in diesem Fall nicht näher kommen als die Van-der-Waals-Radien von Schwefel oder Kohlenstoff zulassen. Beide liegen im Bereich von ca. 3 Å und würden folglich mehr als 30% höhere Stufenhöhen nach sich ziehen, als beobachtet werden.



Abb. 4.27: STM-Aufnahme von 6Tauf Ag(001). In der oberen bzw. unteren Bildhälfte befinden sich zwei benachbarte Terrassen mit Doppelpackstruktur. Zur Kontrastoptimierung auf beiden Terassen ist das Histogramm auf halber Stufenhöhe geteilt. Zur besseren Sichtbarkeit der sich überlagernden Punktgitter, ist die Stufenkante mit einem weißen Balken überdeckt. Die Gitter, grün auf der oberen und blau auf der unteren Terrasse, zeigen mögliche Positionen der unter den Molekülen liegenden Ag-Atome.

Ein weiteres Indiz für die Monolagenbedeckung findet sich in Abb. 4.27. Hier sind zwei benachbarte Terrassen mit Molekülen in der *Doppelpackstruktur* zu sehen. Das über die STM-Daten gelegte Punktgitter, grün auf der höher gelegenen und blau auf der tiefergelegenen Terrasse, gibt die Positionen der unter den Molekülen verborgenen Ag-Atome an. Der Anordnung ist das in Abschnitt 4.1.1 erläuterte kommensurate Model für die *Doppelpackstruktur* zugrunde gelegt. Die Beziehung zwischen Ag-Oberfläche und Molekülschicht ist auf beiden Terassen identisch so gewählt, dass die kommensurate Molekülordnung deutlich sichtbar ist, indem einige Ag-Atome exakt in den dunklen Bereichen zwischen den Molekülen liegen. Es soll hier jedoch keine Aussage über den tatsächlichen Bindungsplatz der Moleküle getroffen werden. An der Stufenkante sind beide Punktgitter überlappend dargestellt, sie erscheinen hier diagonal um eine halbe Einheitszelle gegeneinander versetzt. Die beobachtete Versetzung entspricht der an einatomaren Stufen auf der Ag(001)-Oberfläche aufgrund der Kristallstruktur erwarteten und spricht somit ebenfalls für die Monolagenbedeckung.

Obwohl eine exakte Angabe der 6T-Bedeckung bei den Präparationen nicht möglich war, können die gefundenen unterschiedlichen Strukturen eindeutig in einer Reihenfolge aufgestellt werden, deren Ordnungsparameter die zunehmende 6T-Bedeckung der Ag-Oberfläche ist. Dies wurde durch die Präparation eines 6T-Films mit keilförmigem Aufdampfprofil erreicht, der in der Omicron-Apparatur mit LEED und dem dort lateral positionierbaren STM vermessen wurde.



Abb. 4.28: (a) Schema der Präparation der keilförmigen 6T-Schicht mittels bewegter Verdampferquelle. (b) SEM-Aufnahme des Ag(001)-Kristalls nach Aufdampfen eines keilförmigen 6T-Profils. Der hellgraue Streifen in der Mitte zeigt Messbereiche von LEED-Messungen, der schwarze Strich die mit STM zugänglichen Probenbereiche.

Abbildung 4.28 (a) zeigt schematisch die Präparation der 6T-Schicht mit keilförmigem Höhenprofil. Dieses entsteht durch die laterale Verschiebung der Probe während der Präparation. Dadurch wandert der Aufdampffleck (Ø5 mm) während des Bedampfens über die Ag-Oberfläche und sorgt so für die räumlich ansteigende 6T-Bedeckung auf der Probe. In Teil (b) von Abb. 4.28 ist eine SEM-Aufnahme der Probe nach der Präparation gezeigt. Der runde Ag-Kristall, bei dem links ein Teil abgetrennt ist, füllt die Aufnahme beinahe komplett aus. Die linke obere Ecke liegt ausserhalb des Bildbereichs der SEM-Aufnahme. Auf rechten Teil der Probe ist der mit 6T bedampfte Bereich mit seiner kreisförmigen Begrenzung zu sehen, die durch die runde Ofenblende verursacht wird. Dem 6T-Kernbereich ist ein schmaler Streifen vorgelagert. Der Ofen wurde beim Aufdampfen von rechts nach links über die Probe bewegt, d.h. am rechten Bildrand ist die nominelle 6T-Bedecknug am größten. Das Anwachsen der Bedeckung von links nach rechts ist jedoch in der SEM-Aufnahme nicht zu erkennen. Die Schicht scheint im Kernbereich homogen zu sein.



Abb. 4.29: Analyse der keilförmigen 6T-Schicht auf Ag(001) mittels LEED. LEED-Aufnahme (a) der reinen Ag(001)-Oberfläche (linker Probenbereich) und (b) an einer Position, die von Molekülen bedeckt ist (rechter Probenbereich). Im Vergleich zu (a) ist der Tonwert von (b) aus Kontrastgründen stark angehoben. (c) Intensitätsverlauf der (10)-Reflexe der Ag(001)-Oberfläche entlang des 6T-Keils. Der hinterlegte Farbverlauf deutet das keilförmige Aufdampfprofil der Molekülschicht auf der Probe an. ($E_{kin} = 50 \text{ eV}$)

Zur Charakterisierung der 6T-Bedeckung und der geordneten 6T-Strukturen innerhalb der keilförmigen 6T-Schicht wurde, zusätzlich zu den in den vorangegangenen Abschnitten 4.1 und 4.2 gezeigten STM-Messungen, auch LEED genutzt. Die Abbildungen 4.29 (a) und (b) zeigen LEED-Bilder der sauberen Ag(001)-Oberfläche (linker Probenbereich) und der mit 6T-bedeckten im rechten Probenreich. Kontrast und maximale Intensität der rechten Aufnahme sind im Vergleich zur linken Aufnahme geändert und so gewählt, dass die Reflexe der geordneten 6T-Struktur zu erkennen sind. Verfolgt man die Intensität der (10)-LEED-Reflexe des Ag(001)- Substrats während man den Primärelektronenstrahl von links nach rechts über die Probenoberfläche, d.h. über den 6T-Keil, bewegt, so erhält man den in Abb. 4.29 (c) dargestellten Intensitätsverlauf. Die kinetische Energie der Elektronen bei den in Abb. 4.29 dargestellten Aufnahmen war 50 eV. Bei den Messungen war bereits nach etwa 20 - 30 Sekunden ein Verblassen der 6T-Strukturreflexe zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass der Elektronenbeschuss die 6T-Schicht innerhalb kurzer Zeit beträchtlich verändert hat. Daher wurde der Primärelektronenstrahl bei den LEED-Messungen jeweils nur für wenige Sekunden auf die gleiche Probenposition geschickt. Die zunächst konstant hohe Intensität der (10)-Reflexe auf den Probenbereichen, die nicht mit 6T bedeckt sind, nimmt stark ab, sobald der Rand des mit 6T-bedeckten Bereichs erreicht wird. Dieser ist durch den rotbraunen Farbverlauf in der Abbildung markiert. Nach dem ersten Abfall bleibt die Intensität annähernd konstant bei ca. 1/10 des Ausgangswertes, obwohl die aufgedampfte 6T-Menge weiter zunimmt. Die Konstanz der Intensität der Ag-Reflexe trotz nominell zunehmender Schichtdicke kann als weiteres Indiz für ein Stranski-Krastanov-Wachstum der 6T-Schicht gewertet werden, da die Abschwächung der Substratreflexe durch dreidimensional wachsende Kristallite deutlich geringer ausfällt, als bei einem Lage-für-Lage-Wachstum bei gleicher aufgebrachter Materialmenge.

Abbildung 4.30 zeigt die Ergebnisse von LEED-Messungen mit 20 eV Primärelektronenenergie, die entlang des 6T-Keils von links nach rechts gemessen wurden (heller Streifen durch die Mitte von Abb. 4.28 (b)). Anders als bei 50 eV Elektronenenergie ist bei diesen Messungen auch nach über 60 Sekunden kein Ausbleichen der Reflexe zu beobachten. Man erkennt in (a) ein im mittleren Probenbereich, etwa auf Höhe des dem Kernbereich vorgelagerten Streifens in Abb. 4.28 beobachtetes komplexes Beugungsbild. Es ist das Resultat der Uberlagerung verschiedener Beugungsstrukturen. Deren Reflexe werden in der schematischen Abbildung in (b) durch die Farben blau, grün, gelb und rot hervorgehoben. Die Punktweise Messung entlang des 6T-Keils zeigt, dass die Strukturen in verschiedenen Keilbereichen, d.h. bei unterschiedlicher lokaler 6T-Bedeckung, maximale Ausprägung zeigen. Die räumliche Auflösung der Messung ist durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahls von ca. 1 mm gegeben. In Abb. 4.30 (c) ist der Intensitätsverlauf der einzelnen Reflexe abgebildet. Durch die Korrelation der LEED-Aufnahmen mit STM-Messungen an der gleichen Schicht können den einzelnen Reflexe den in den entsprechenden Probenbereichen mit dem STM gefundenen 6T-Strukturen zugeordnet werden. Demnach gehen die "grünen" Reflexe auf Moleküle in lockerer Packung und die "blauen" Reflexe auf die Diagonalstruktur zurück. Aus den Intensitätsverläufen in Abb. 4.30 (c) ist ersichtlich, dass die Moleküle in lockerer Packung bei niedrigerer 6T-Bedeckung auftreten als die DR. Im Übergangsbereich zwischen den beiden liegen die "gelben" und "roten" Reflexe. Auch wenn diese nicht eindeutig zugeordnet werden können ist zu vermuten, dass sie zu den bei STM-Messungen in diesem Probenbereich gefundenen Strukturen 2P und PL gehören. Die Reflexe der blauen Struktur behalten



Abb. 4.30: (a) LEED-Aufnahme der 6T-bedeckten Ag(001)-Oberfläche aus dem Übergangsbereich zwischen den beiden im LEED dominierenden 6T-Strukturen ($E_{kin} = 20 \text{ eV}$). (b) Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Strukturen sind die Reflexe aus dem nebenstehenden LEED-Bild durch farbige Ringe ersetzt. (c) Die relative Intensität der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit von der Position des Elektronenstrahls auf der Probe.

trotz weiter zunehmender Bedeckung weiter rechts auf der Probe ihre maximale Intensität. Da in den STM-Messungen keine Hinweise auf 6T-Multilagen mit komplanar ausgerichteten Molekülen zu finden waren, ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass die größere Bedeckung im rechten Probenbereich zum Wachstum von 6T-Kristalliten führt, die aufgrund ihrer geringen Gesamtoberfläche nicht zum Beugungsbild beitragen. Es ist auch ein Beleg dafür, dass die DR tatsächlich die dichtest mögliche Molekülstruktur in der 6T-Monolage auf Ag(001) ist, da ihre Beugungsreflexe trotz zunehmender Molekülbedeckung der Oberfläche kaum an Intensität verlieren.

Der Vergleich von LEED- und STM-Messungen an einer 6T-Schicht mit keilförmigem Aufdampfprofil zeigt, dass die in den Abschnitten 4.1 und 4.2 charakterisierten geordneten 6T-Strukturen, bei zunehmender 6T-Belegung tatsächlich in der Reihenfolge auftreten, die aufgrund ihrer jeweiligen Moleküldichten erwartet werden kann.

4.4 Sexithiophenkonformationen auf der Oberfläche

In allen dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen von 6T-Molekülen auf Metalloberflächen wird von langreichweitig geordneten Domänen berichtet, die ausschließlich aus geraden Molekülen bestehen. Wie in der kristallinen Phase befinden sie sich stets in der *all-trans*-Konfiguration. Dies ist erstaunlich, da die Moleküle nach der thermisch induzierten Sublimation bei ca. 500 K in der Gasphase alle möglichen Konformationen einnehmen sollten. Die Begründung hierfür ist, dass die Energieunterschiede zwischen den 6T-Isomeren, die das Mengenverhältnis in dem sie auftreten bestimmen, mit ca. 35 meV pro *cis*-Bindung nicht sehr groß sind (siehe Abb. 2.6) [24,40].

Für Bithiophen (2T), ein Molekül das nur aus zwei Thiophenringen besteht, finden Samdal et al. bei Elektronenbeugungsmessungen in der Gasphase einen Überschuss an Molekülen in trans-Konfiguration [49], deren Molekülanteil beträgt 56 %. Daraus errechnen die Autoren eine Energiedifferenz zwischen trans- und cis-Konfiguration von 0,75 kJ/mol bzw. 6,6 meV pro Molekül. DFT-Rechnungen finden für 6T-Moleküle, bei denen eine Bindung in cis-Konfiguration vorliegt, eine Energieerhöhung gegenüber dem Grundzustand von 35 meV bzw. 4 kJ/mol [24, 40]. Dieser Wert ist etwa fünf mal größer als beim 2T, d.h., der Anteil von Molekülen in all-trans-Konfiguration in der Gasphase wird ebenfalls deutlich größer sein. Dennoch erwartet man etliche Moleküle in anderen Molekülkonfigurationen anzutreffen. Die Verteilung aus der Gasphase sollte sich auch bei den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen wiederspiegeln. Dem entgegen stehen die bisherigen Beobachtungen sehr großer defektfreier 6T-Domänen auf Metalloberflächen, in denen die Moleküle ausschließlich in der alltrans-Konfiguration vorliegen [3, 7, 12, 15, 16, 20, 24, 47]. Auch bei der Zopfstruktur, der ersten beobachteten langreichweitig geordneten 6T-Struktur, in der die Moleküle nicht in all-trans-Konfiguration auftreten, ist die Verteilung aus der Gasphase nicht wiederzufinden.

Moleküle in anderen Konfigurationen als *all-trans* finden sich nur an den Domänengrenzen. Jedoch ist ihre Anzahl verglichen mit der der *all-trans*-Moleküle gering. Auch wenn man über große Probenbereiche mittelt wird niemals die vermutete Konformationsverteilung aus der Gasphase erreicht. Das Übergewicht der *all-trans*-Moleküle ist auch in dem STM-Bild in Abb. 4.31 zu sehen, das von relativ kleinen Domänen der DR dominiert wird. An einigen Domänengrenzen kommt es zum kollektiven Abknicken der Moleküle, wie es bereits im Zusammenhang mit der DR beschrieben wurde. An anderen Stellen sind die Moleküle dicht aber ungeordnet zusammengedrängt und zeigen dabei unterschiedlichste Konturen.



Abb. 4.31: Zur Kontrastverstärkung differenzierte STM-Abbildung einer 6T-Monolage auf Ag(001). Zu sehen sind relativ kleine DR-Domänen und unterschiedlich gebogene Moleküle an den Domänengrenzen $(50 \times 50nm^2, -0.26 \text{ V}, 2.2 \text{ nA}).$

Die Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass ein Mechanismus existiert, der die Konformation der Moleküle bei oder nach der Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche verändert. Für die erste Annahme, dass die Veränderung bei der Adsorption geschieht, spricht, dass die Moleküle zu diesem Zeitpunkt noch eine erhöhte thermische Energie besitzen, die den Übergang zwischen unterschiedlichen Konformationen ermöglicht. Die Höhe der Aktivierungsbarriere für eine *cis-trans*-Isomerisierung von Bithiophen in der Gasphase wurde von Duarte et al. berechnet und liegt bei 45 bis 90 meV bzw. 5 bis 10 kJ/mol [50]. Für 6T sollte die Barrierehöhe ähnlich sein, jedoch erwartet man durch die größere Anzahl an Elektronen im delokalisierten π -System einen etwas größeren Wert. Die thermische Energie der Moleküle bei der Adsorption entspricht in etwa der, die sie bei der Sublimation in der Knutsenzelle erhalten. Die Temperatur dort liegt bei ca. 510 K was einer thermischen Energie von ca. 43 meV Entspricht. Ist ein Molekül fest auf der Oberfläche adsorbiert, so thermalisiert es rasch mit der Unterlage, die in den vorliegenden Messungen stets eine Temperatur von 300 K hatte. Bei Raumtemperatur liegt die thermische Energie der Moleküle bei etwa 25 meV, Isomerisierungsvorgänge der 6T-Moleküle sind dann sehr viel weniger wahrscheinlich. Außerdem sollte die Schwelle für einen Isomerisierungsprozess bei einem flach auf der Oberfläche liegenden Molekül größer sein als in der Gasphase. Die Ursache hierfür ist, dass der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche entgegen der bindenden Wechselwirkung mit dem Substrat zwischenzeitlich vergrößert werden muß, um die Isomerisierung zu ermöglichen.

Die Auswertung einer STM-Messreihe, in der über mehrere Stunden der gleiche Ausschnitt einer mit 6T-bedeckten Ag(001)-Oberfläche beobachtet wurde, zeigt jedoch, dass auch nach der Adsorption auf der Oberfläche Konformationswechsel bei den Molekülen stattfinden. In Abb. 4.32 sind zwei aufeinanderfolgende Ausschnitte aus dieser Messreihe gezeigt. Zu sehen STM-Bilder mit submolekularer Auflösung, die 4. Sexithiophen in der ersten Lage auf Ag(001)



Abb. 4.32: Zwei aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen von 6T-Molekülen in der *lockeren* Struktur. Die Abbildungen liegen ca. 7 min. auseinander. Der rote Pfeil weist auf ein Molekül hin, das in (a) geknickt und in (b) gerade ist $(4 \times 9 nm^2, -0.13 \text{ V}, 0.28 \text{ nA}).$

in der lockeren Struktur angeordnete Moleküle zeigen. In Teil (a) der Abb. wird durch den roten Pfeil auf ein Molekül hingewiesen, das eine Bindung in cis-Konfiguration aufweist. In den vorangegangenen und in der nachfolgenden Aufnahme, die in Teil (b) der Abb. zu sehen ist, befindet sich das Molekül in der all-trans-Konfiguration. Das Umschalten zwischen geradem und abgewinkeltem Molekül ist ein Beweis dafür, dass es sich bei den beobachteten gebogenen Molekülen, z.B. in der PL, nicht um Verunreinigungen handelt. Die Rastergeschwindigkeit bei diesen Aufnahmen war so eingestellt, dass alle 7 Minuten die gleiche Stelle abgebildet wurde. Daraus kann man abschätzen, dass für die Aufnahme des abgewinkelten Moleküls etwa 26 Sekunden benötigt wurden. Ein während der Molekülabbildung durch den Tunnelvorgang ausgelöstes Umklappen der Bindung kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da in den STM-Bildern in diesem Fall abrupte Sprünge zwischen den einzelnen Rasterlinien zu sehen sein müßten. Aus den Zeiten können untere und obere Grenzen für die Lebensdauer τ_{cis} des beobachteten cis-Zustands, bei dem sich wie in der PL der zweite und dritte Thophenring in cis-Stellung befinden, abgeleitet werden

$$26s < \tau_{cis} < 420s.$$
 (4.3)

Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht, so kann man die Lebensdauer des all-trans-Zustands τ_{trans} mit folgendem Ratengleichungs-Ansatz

$$\frac{N_{trans}}{\tau_{trans}} = \frac{N_{cis}}{\tau_{cis}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\tau_{cis}}{\tau_{trans}} = \frac{N_{cis}}{N_{trans}} \tag{4.4}$$

bestimmen, wobei N_{cis} und N_{trans} die Anzahl der beobachteten Moleküle in abgewinkelter bzw. gerader Form sind.

Die Auswertung der Messreihe ergab, dass sich von den 184 Molekülen pro Aufnahme durchschnittlich 0,7 Moleküle in der abgewinkelten Konfiguration befanden. Dies entspricht einem Verhältniss zwischen Molekülen in *cis*- und *trans*-Konformation von $\frac{N_{cis}}{N_{trans}} = 0,004$. Mit einer Abschätzung gemäß Gl. 4.3 kann man $\tau_{cis} \approx 100s$ annehmen. Dies führt zu einer groben Abschätzung für die Lebensdauer des all-trans-Zustands von $\tau_{trans} \approx 25000 s$. Dabei ist zu erwarten, dass der tatsächliche Wert stark von der jeweiligen Umgebung der Moleküle abhängt. So wurden z.B. keine Konformationswechsel von Molekülen beobachetet, die zentral in einer der dicht gepackten Strukturen positioniert sind. Insgesamt bedeuten die sehr unterschiedlichen Lebensdauern, dass die Moleküle in einer beliebigen Konformation adsorbieren und anschließend in den bevorzugten all-trans-Zustand relaxieren könnten.

Ausgehend von der Möglichkeit einzelne Bindungen im Molekül von *trans* nach *cis* zu drehen, ist auch ein komplettes Wenden des Moleküls durch eine Aneinanderreihung mehrerer Einzelschritte möglich. Das bedeutet, dass die Händigkeit der Moleküle auf der Oberfläche nicht mit der Adsorption festgelegt ist, sondern sich auch später noch ändern kann.

Eine derartige Flexibilität der Moleküle nach der Adsorption könnte nicht nur den sehr hohen Anteil von *all-trans*-Molekülen auf der Oberfläche erklären, sie würde auch einen neuen Kanal für die Bildung geordneter chiraler Überstrukturen eröffnen. Zu dem bisher angenommenen diffusionsbestimmten Bildungsprozess könnte die Möglichkeit hinzu kommen, dass benachbarte Moleküle ihre Händigkeit oder Konformation derjenigen der sie umgebenden Moleküle anpassen. Dies könnte vor allem bei großen Moleküldichten auf der Oberfläche, bei denen die Diffusion der Moleküle durch gegenseitige Wechselwirkung stark eingeschränkt ist, die Bildung der großen zumeist homochiralen Domänen erleichtern bzw. erklären.

4.5 Stabilität der Strukturen bei Raumtemperatur

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden die unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle auf der Ag-(001)-Oberfläche im Detail vorgestellt. Hier wird nun auf Diffusionsprozesse der Moleküle auf der Oberfläche und die Stabilität der geordneten Strukturen bei Raumtemperatur eingegangen.

In den Abbildungen 4.23 und 4.32 ist bereits zu erkennen, dass die lokale Ordnung der Moleküle in der *lockeren* Struktur bei 300 K permanenten Änderungen unterworfen ist. Die einzelnen Moleküle können sich in Längsrichtung relativ zu ihren Nachbarn um ganzzahlige Vielfache eines Thiophenringabstands verschieben. Geschieht dies gleichzeitig für eine ganze Gruppe von Molekülen kann sich eine dauerhafte Strukturveränderung einstellen.

In Abb. 4.33 ist nun eine sehr viel weitreichendere Umordnung der Oberfläche dokumentiert. Gezeigt sind drei STM-Bilder der gleichen Probenposition, jeweils mit einem Zeitabstand von ca. 68 Minuten. Die schwarzen Linien, die den STM-Bildern überlagert sind, markieren die Position der Stufenkannten in Teilbild (a). Trotz der relativ geringen Auflösung der STM-Bilder is zu erkennen, dass etwa 30



Abb. 4.33: 6T auf Ag(001). STM-Aufnahmen des gleichen Probenbereichs, aufgenommen mit jeweils ca. 68 min. Zeitabstand. Für bestmöglichen Kontrast auf den verschiedenen Terrassen wurden die Bilder differenziert. Die größtenteils in *lockerer Packung* angeordneten 6T-Moleküle sind hier nur schwer zu erkennen. Die schwarzen Linien markieren die Position der Stufen aus Teilbild (a). Der schwarze Pfeil oben rechts in (a) und (c) verdeutlicht die Drehung der Ausrichtung der Moleküle in diesem Bereich ($60 \times 60 \text{ nm}^2, -0.25 \text{ V}, 2.55 \text{ nA}$).

% der Fläche in Bild (a) von Molekülen in *lockerer Packung* besetzt werden. Die Längsachsen der Moleküle sind vertikal ausgerichtet, wie der schwarze Pfeil rechts oben andeutet. In Teilbild (b) sind keine geordneten Molekülstrukturen mehr zu erkennen. Die Oberfläche zeigt die für diffundierende 6T-Moleküle typische leicht körnige Struktur. In Teilbild (c) haben sich teilweise wieder Doomänen mit Molekülen in *lockerer Packung* etabliert. Um das Loch (h) herum sind die Molekülachsen wie in Bild (a) vertikal orientiert. Der schwarze Pfeil rechts oben befindet sich hingegen in einer Domäne, in der die Molekülachse in horizontaler Richtung ausgerichtet ist. Die Ausrichtung der Moleküle hat sich also im Vergleich mit Bild (a) kollektiv um 90° gedreht.

Weiterhin sind an allen Stufenkanten mit fortschreitender Zeit deutliche Veränderungen zu erkennen. Ferner ist von Bild (a) bis Bild (c) das Verschwinden der Insel (i) zu beobachten. Gleichzeitig reduziert sich auch die Größe des Loches (h) in der Mitte der Abbildung. In anbetracht dieser weitreichenden Umstrukturierung der Oberfläche ist zu beachten, dass die Aufnahmen erst ca. 96 h nach der Präparation der 6T-Schicht aufgenommen wurden. Höhenprofile über die Stufenkanten hinweg zeigen glatte Terrassen und Stufenhöhen von ca. 2 Å. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die beobachteten Stufenkanten dem Ag-Substrat zugeordnet werden müssen. Entsprechend sind die sich bewegenden Stufenkanten in Beleg für Veränderungen der Ag(001)-Oberfläche unter der 6T-Schicht. D.h., die Ag-Atome auf der Oberfläche haben trotz des bedeckenden Molekülfilms eine nicht zu vernachlässigende Mobilität. Dabei findet die Diffusion nicht nur entlang der Stufenkanten statt, sondern auch über die Terrassen hinweg. Dies geht aus dem Verschwinden der Insel (i) und der Verringerung der Größe des Loches (h) hervor.

Ungeordnete Oberflächenbereiche mit diffundierenden 6T-Molekülen sind auch



Abb. 4.34: Zwei STM-Aufnahmen bei geringer 6T-Bedeckung. (a) *Doppelpackstruktur* und (b) *Diagonalstruktur*, jeweils umgeben von diffundierenden Molekülen. Die STM-Aufnahme in (b) ist zur Kontrastverstärkung differenziert.

in Verbindung mit den dichter gepackten Strukturen zu beobachten. Die STM-Aufnahmen in Abb. 4.34 (a) und (b) zeigen Bereiche mit 6T-Molekülen in Doppelpackund Diagonalstruktur. In beiden Fällen sind die geordneten Domänen von schnell diffundierenden Molekülen umgeben, die nicht abgebildet werden konnten. Nur vereinzelt finden sich in diesen Bereichen zwei oder drei dicht gepackte Moleküle, die für die Dauer der STM-Aufnahme stationär bleiben. In diesen Fällen scheint eine attraktive Wechselwirkung die Moleküle aneinander zu binden und so durch die größere Masse und Gesamtwechselwirkung des Molekülpakets mit der Oberfläche die Diffusion einzuschränken. Man kann davon ausgehen, dass die Moleküldichte in diesen Bereichen niedriger ist, als in den geordneten Strukturen, da die beweglichen Moleküle mehr Platz benötigen. Innerhalb der ungeordneten Bereiche sind einzelne Moleküle sichtbar, d.h. diese waren für den Zeitraum der Aufnahme stationär. Die Anzahl der festliegenden Moleküle innerhalb der ungeordneten Bereiche ist in Teil (b) größer als in (a). Legt man die Annahme zugrunde, dass die Beweglichkeit der Moleküle mit wachsender Moleküldichte auf der Oberfläche abnimmt, deutet dies darauf hin, dass die Moleküldichte in den ungeordneten Bereichen in Abb. 4.34 (b) größer ist als in (a). Dafür spricht auch, dass die Moleküldichte in der DR größer ist als in der 2P, und so die Bildung der DR durch die größere mittlere Moleküldichte bevorzugt wird. Unklar ist jedoch, warum sich überhaupt die dicht gepackten Strukturen 2P und DR ausbilden, während sie von Bereichen mit deutlich geringerer Moleküldichte umgeben sind. Erwartet hätte man naiverweise nur Moleküle in lockerer Packung von diffundierenden Molekülen umgeben zu finden. Mit zunehmender Moleküldichte sollte diese dann durch die anderen Strukturen verdrängt werden. Da keine quantitative Aussage über

die Moleküldichte in den diffundierenden Bereichen getroffen werden kann, bleibt offen, ob diese dort größer als in Bereichen mit *lockerer Packung* und deren Bildung aufgrund unbekannter Randbedingungen unterbunden ist, oder ob die Moleküldichte in den ungeordneten Bereichen kleiner ist und sich die Moleküle dennoch in den deutlich dichter gepackten Strukturen 2P und DR organisieren. Eine Klärung dieser Fragen versprechen STM-Untersuchungen derartiger Schichten bei tiefen Temperaturen, bei denen die Diffusion der Moleküle reduziert bzw. ganz eingefrohren ist.



Abb. 4.35: Zwei STM-Aufnahmen mit Molekülen in der DR und PL. Der Zeitabstand zwischen den Aufnahmen ist 15 min. An fast allen Domänengrenzen zu ungeordneten Bereichen sind Umordnungen zu beobachten $(40 \times 40 \text{ nm}^2, -0.25 \text{ V}, 1.0 \text{ nA})$.

In Abb. 4.35 sind zwei aufeinander folgende STM-Aufnahmen mit 15 Minuten Zeitabstand gezeigt, in denen Domänen mit *Diagonal-* und *Zopfstruktur* von diffundierenden Molekülen umgeben sind. Vergleicht man die Domänengrenzen zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen in beiden Aufnahmen, so fällt auf, dass es an beinahe allen zu Verschiebungen kommt. An einigen Stellen wachsen die geordneten Domänen, an anderen gehen Moleküle in die diffundierende Phase über. Die DR-Domäne oben rechts verschwindet komplett zwischen den beiden Aufnahmen. Im Gegensatz zu diesen regelmäßig beobachteten Umstrukturierungen an Domänengrenzen sind innerhalb der DR- und PL-Domänen keine Molekülbewegungen beobachtet worden. Wenn die Oberfläche komplett mit DR- oder PL-Domänen belegt ist, d.h. wenn keine diffundierenden Moleküle beobachtet werden, sind auch die Domänengrenzen stabil.

Im Gegensatz dazu steht das Verhalten der 6T-Moleküle in der Doppelpackstruktur. Hier sind auch innerhalb der geordneten Domänen Übergänge zu einer diffundierenden Phase möglich. Die in Abb. 4.36 gezeigte Sequenz aus drei aufeinander folgenden STM-Abbildungen, die einen zeitlichen Abstand von jeweils 10 Minuten haben, zeigt einen solchen Restrukturierungsprozess. Die drei Abbildungen zeigen



Abb. 4.36: Serie von drei STM-Aufnahmen mit Molekülemn in der 2P. Der Zeitabstand zwischen den Aufnahmen ist 10 min. Zu sehen ist die teilweise Umordnung der Struktur in der Nähe des gelben Pfeils $(20 \times 50 \text{ nm}^2, -0.25 \text{ V}, 0.26 \text{ nA}).$

alle denselben Probenbereich mit vier 6T-bedeckten Ag-Terrassen. Die STM-Daten sind kontrastverstärkt dargestellt, um die molekulare Ordnung auf allen Terrassen möglichst klar zu zeigen. Der gelbe Pfeil in der Abbildung weist auf einen Bereich auf der untersten Terrasse hin, in dem sich Moleküle zunächst aus der wohlgeordneten 2P-Struktur lösen und nach einiger Zeit in der diffundierenden Phase wieder in der 2P-Struktur zusammenfinden. Zu beachten ist dabei die in Abb. 4.36 (c) um 90° gedrehte Anordnung der Moleküle. Zwar hat sich hier keine perfekte 2P ausgebildet, jedoch sind die Moleküle in den typischen 2P-Dimeren zusammengepackt. Auch auf den anderen Terrassen am linken unteren Bildrand sind Änderungen in der Molekülanordnung zwischen den einzelnen Aufnahmen zu erkennen.

Zusammenfassend läßt sich das Verhalten der 6T-Moleküle bei Raumtemperatur in der ersten Moleküllage auf der Ag(001)-Oberfläche wie folgt beschreiben. Unterhalb einer bestimmten Moleküldichte auf der Oberfläche kommt es nicht zur Ausbildung geordneter Strukturen und die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle ist zu hoch, so dass sie mit den eingesetzten Tunnelmikroskopen nicht beobachtet werden können. Ab einer bestimmten Moleküldichte bilden sich Inseln aller auf der Ag(001)-Oberfläche beobachteten 6T-Strukturen. Sind die 6T-Domänen von diffundierenden Molekülen umgeben, kommt es zu einer permanenten Verschiebung der Domänengrenzen. Dabei bleibt die Größe der Domänen jedoch annähernd konstant. Während es bei Molekülen in *lockerer Packung* und der 2P auch innerhalb der geordneten Domänen zu einem Übergang zur diffundierenden Phase kommen kann, wird dies für die anderen drei Strukturen, PL, OR und DR nicht beobachtet. Möglicherweise ist dies durch die größere Moleküldichte in der PL, OR und DR begründet, durch die die Diffusion der Moleküle bei Raumtemperatur unterbunden wird. 4. Sexithiophen in der ersten Lage auf Ag(001)

5. Thermisch induzierte Polymerisierung

Ein alternativer Präparationsansatz um exate Monolagenbedeckung zu erreichen führte zu unerwarteten Ergebnissen. Angelehnt an programmierte Thermodesorptionsmessungen (temperature programmed desorption - TPD) von 6T-Molekülen mit Endgruppen (EC6T) auf Ag(111), die von Soukopp *et al.* durchgeführt wurden [12], sollte eine Monolage präpariert werden, indem die Probe mit einer mehrlagigen 6T-Schicht belegt wird und anschließend die zweite und höhere Lagen thermisch desorbiert werden.



Abb. 5.1: STM-Aufnahmen nach fünf Minuten Tempern einer 6T-Monolage auf Ag(001) bei 420 K. Die in (a) und (b) gezeigten STM-Aufnahmen haben einen Zeitabstand von ca. sieben Minuten. In (c) ist die Überlagerung beider Bilder dargestellt. Aufgrund der Farbkodierung der Ausgangsbilder erscheinen unbewegte Moleküle gelb hervorgehoben (12 \times 12 nm², -0,82 V, 3,11 nA).

Das Tempern der 6T-bedeckten Ag(001)-Probe führte jedoch nicht nur zu der erwarteten Desorption der Moleküle aus den höheren Lagen. Vielmehr traten drastische Veränderungen in der ersten Moleküllage auf der Ag(001)-Oberfläche auf.

In Abb. 5.1 sind STM-Aufnahmen einer 6T-Schicht nach fünf Minuten Tempern bei 420 K zu sehen. In Teil (a) und (b) der Abbildung sind zwei aufeinanderfolgende Bilder dargestellt, deren zeitlicher Abstand ca. sieben Minuten beträgt. Die Bilder sind rot und grün eingefärbt, so dass in der in (c) gezeigten Uberlagerung beider Aufnahmen unbewegte Strukturen gelb erscheinen und so deutlicher zu erkennen sind. Von Bild zu Bild stationär sind zum Einen die dicht zusammengepackten Moleküle in der weißen Ellipse, zum Anderen die größeren zusammenhängenden Gebilde in den blauen Ellipsen, in denen langgestreckte molekülartige Strukturen in Knotenponkten miteinander verbunden sind. Bei letzteren handelt es sich nicht um eine besonders dichte Zusammendrängung einzelner 6T-Moleküle, die aufgrund zu geringer lateraler Auflösung nicht voneinander getrennt werden können, sondern tatsächlich um ein einziges neues Molekül. Dies erkennt man daran, dass sie ihre Zusammensetzung sehr viel später folgenden STM-Aufnahmen nicht verändert haben, während Strukturen wie die in der weißen Ellipse dann wieder verschwunden sind. Die meisten der übrigen Moleküle auf der Oberfläche sind zwar in ihrer Beweglichkeit soweit eingeschränkt, dass sie in den STM-Aufnahmen in (a) und (b) deutlich als stäbchenförmige Moleküle zu erkennen sind. Sie haben jedoch ihre Position zwischen den Einzelbildern verändert.



Abb. 5.2: (a) STM-Aufnahme der Probe nach drei Minuten Tempern einer 6T-Monolage auf 440 K ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, -0,94 V, 1,17 nA). (b) Die Oberfläche nach weiteren zehn Minuten Tempern bei 480 K ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, -0,3 V, 0,8 nA). (c) Die gleiche Oberfläche nach dem dritten Temperschritt, 10 Minuten bei 530 K ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, -0,44 V, 1,44 nA).

Abbildung 5.2 zeigt STM-Aufnahmen, die die Entwicklung der Vernetzung der Moleküle mit zunehmender Probentemperatur dokumentiert. Alle drei Aufnahmen sind zur Kontrastverstärkung teilweise differenziert. In Teil (a) ist eine Aufnahme der 6T bedeckten Oberfläche zu sehen, nachdem diese für drei Minuten bei 440 K getempert wurde. Anders als in Abb. 5.1 hat das Heizen der Probe die Moleküldichte auf der Oberfläche diesmal soweit verringert, dass die Diffusion der 6T-Moleküle zu schnell ist, als dass sie mit dem STM aufgelöst werden könnten. An einigen Stellen zeigen sich jedoch größere Molekülverbände. Diese sind, wie bereits in Abb. 5.1 zu beobachten ist, in ihrer Bewegung eingeschränkt und können daher mit dem STM abgebildet werden. Die 6T-Schicht wurde erneut für 10 Minuten bei 480 K getempert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 (b) zu sehen. Das Erscheinungsbild der Oberfläche wird von einem Netzwerk verästelter Strukturen geprägt. Diese bestehen aus einer Aneinanderreihung einzelner Verdickungen, die der bei den ursprünglichen 6T-Molekülen beobachteten submolekularen Struktur ähnlich erscheinen. In den Räumen zwischen den Molekülen werden keine weiteren Strukturen aufgelöst. Hier zeigen sich nur die typische Streifen für sehr schnell diffundierende Atome oder Moleküle. Erhitzt man die Probe ein weiteres Mal für zehn Minuten auf diesmal 530 K, so führt das zu dem in Abb. 5.2 (c) gezeigten Ergebnis. Das prinzipielle Erscheinungsbild der Probe ändert sich nicht. Lediglich in den Zwischenräumen sind die Diffusionsstreifen verschwunden. Statt dessen sind kleine runde Objekte zu sehen, die sich zum Teil an die Moleküle anlagern.

In der Tabelle 5.1 sind die Zahlenwerte der quantitativen Auswertung der beiden STM-Bilder in Abb. 5.2 (b) und (c) zusammengefasst.

	Abb. 5.2 (b)	Abb. 5.2 (c)
Oberflächenanteil	44 %	43~%
Polymeranzahl	36	24
Polymerlänge	31 Verdickungen	45 Verdickungen
Verzweigungen	36	56

Tab. 5.1: Quantitative Auswertung der STM-Bilder in Abb. 5.2 (b) und (c).

Es zeigt sich, dass der dritte Heizschritt mit einer um 40 K höheren Temperaturen von 480 K den von Molekülen besetzten Oberflächenanteil von 44 % auf 43 % reduziert. Im Rahmen eines abgeschätzten Fehlers von \pm 5% bedeutet dies, das keine nennenswerte Änderung der Bedeckung stattfindet. Jedoch reduziert sich die Anzahl der voneinander getrennten Polymere um ein Drittel von 36 auf 24 pro 400 nm². Gleichzeitig wachsen die durchschnittliche Polymergröße und die Anzahl der insgesamt auf der Fläche von 400 nm² gezählten Verzweigungen der Polymere jeweils um die Hälfte an und zwar von 31 auf 45 Verdickungen pro Polymer sowie von 36 auf 56 Verzweigungen. Zusammengefaßt bedeuted dies, dass der Vernetzungsgrad mit steigender Temperatur zu nimmt, ohne dass nennenswerte Desorption von polymerisierten Molekülen oder Molekülteilen beobachtet wird.

Beobachtet man ein solches Molekülnetzwerk über einen längeren Zeitraum, so fällt auf, dass nur die Knotenpunkte der verästelten Moleküle wirklich ortsgebunden sind. Hingegen sind die Ketten dazwischen und die losen Enden auf der Minutenzeitskala beweglich. Dies ist in Abb. 5.3 an zwei aufeinanderfolgenden STM-Aufnahmen verdeutlicht. Beide zeigen die ursprünglich 6T-bedeckte Ag(001)-Oberfläche nach zehn Minuten Tempern bei 480 K. Das Resultat ist mit der in Abb. 5.2 (b) gezeigten Schicht vergleichbar. Die Aufnahmen zeigen die Probe bei Raumtemperatur. Der Abstand zwischen beiden Bildern beträgt ca. 8 Minuten. Die roten Pfeile in den Bildern weisen exemplarisch auf Verbindungsketten zwischen Knoten oder Endstücke hin, deren Form sich zwischen den beiden STM-Aufnahmen geändert hat. Bewegungen von Knoten sind weder in Abb. 5.3 (a) und (b) noch in anderen STM-Aufnahmen



Abb. 5.3: Zwei aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen eines Molekülnetzwerks bei Raumtemperatur. Zwischen den Aufnahmen (a) und (b) liegen ca. 8 Minuten. Die roten Pfeile weisen auf Molekülbewegung zwischen den Aufnahmen hin.

beobachtet worden. Insgesamt deutet dies auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat an den Knotenpunkten hin. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass sich die Knoten chemisch von den Verbindungs- und Endstücken unterscheiden. Jedoch könnte auch die Ersetzung einer C-H-Bindung durch eine C-C-Bindung zwischen zwei intakten Thiophenringen aufgrund der lokalen Änderung der elektronischen Struktur die Wechselwirkung des Knotenringes mit der Obefläche erhöhen.



Abb. 5.4: Serie von STM-Aufnahmen einer bei 480 K getemperten 6T-Schicht. Zwischen den einzelnen Aufnahmen wurde die Tunnelspannung variiert ($5 \times 5 \text{ nm}^2$, 2,0 nA).

Bei den STM-Messungen an netzwerkartigen 6T-Schichten war auffällig, dass der erzielte Kontrast zwischen dem Molekülnetzwerk und den Zwischenräumen stark von der gewählten Tunnelspannung abhängt. Diese Abhängigkeit wird in Abb. 5.4 anhand einer Serie von STM-Bildern veranschaulicht. Die Bildausschnitte mit einer Größe von ca. $5 \times 5 \text{ nm}^2$ wurden alle im gleichen Probenbereich bei einem Tunnelstrom von 2 nA aufgenommen. Über den einzelnen Bildausschnitten ist die jeweils verwendete Tunnelspannung vermerkt. Bei einer Tunnelspannung zwischen 0,5 V und -0,9 V erscheinen die verästelten Strukturen deutlich höher, als die Zwischenräume. In letzteren sind punktförmige Erhebungen auszumachen. Nach einer Übergangsphase, in der die Zwischenräume weitgehend konturlos erscheinen und etwa die gleiche Höhe zeigen wie die Moleküle, erscheint das molekulare Netzwerk bei U_{tunnel} < -1 V und U_{tunnel} > 1 V niedriger als das in den Zwischenräumen abgelagerte Material. Zusammen mit dem Höhenkontrast variiert auch der Querschnitt der Moleküle. Sie erscheinen bei betragsmäßig kleiner Tunnelspannungen schmaler als bei großer Spannung.

In systematischen Untersuchungen wie der in Abb. 5.2 gezeigten konnten erste Polymerisierungsprozesse ab einer Temperatur von 430 K beobachtet werden. Die Vernetzung der Moleküle nimmt mit zunehmender Temperatur stetig zu, während der besetzte Oberflächenanteil geringer wird. Nach Heizperioden bei 470 K sind keine einzelnen 6T-Moleküle mehr auf der Oberfläche zu beobachten. Höhere Temperaturen bis 530 K führen zu einer zunehmenden Verästelung der Strukturen. Ihre Anzahl pro Fläche nimmt dabei ab. Gleichzeitig wächst ihre durchschnittliche Größe. Der von Polymeren bedeckte Oberflächenanteil verändert sich bei Temperaturen oberhalb von 470 K dann kaum noch.

Ausgehend davon, dass die verästelten Strukturen durch Erhitzen von 6T-Schichten auf der Ag(001)-Oberfläche entstehen, liegt die Annahme nahe, dass es sich bei diesen um Thiophenpolymere handelt. Dafür spricht, dass das Erscheinungsbild im STM dem des 6T ähnelt. So zeigen sich die verästelten Moleküle in hochauflösenden STM-Aufnahmen als Aneinanderreihung einzelner Verdickungen. Ein Beispiel hierfür ist Abb. 5.2 (b). Vergleichbare submolekulare Strukturen werden in STM-Aufnahmen von 6T den einzelnen Thiophenringen im Molekül zugeordnet (siehe z.B. Abb. 4.1). Bisher konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob die neuen Moleküle ausschließlich aus Thiophenringen zusammengesetzt sind, oder ob die an der Bindung beteiligten Thiophenringe bei dem Bildungsprozess chemisch verändert werden. Sollten die Thiophenringe erhalten bleiben, so könnte die Verbindung zweier 6T-Moleküle durch die Abspaltung jeweils eines Wasserstoffatoms und die Verbindung der so frei werdenden Kohlenstofforbitale entstehen. Um der Frage nach dem Bildungsmechanismus auf den Grund zu gehen ist die Untersuchung der elektronischen Struktur der Moleküle u.a. mit UPS und XPS geplant. Auch TPD-Messungen von freiwerdendem Wasserstoff könnten wichtige Hinweise zur Polymerbildung liefern.

Einige Hinweise auf die Natur der Knotenpunkte sind jedoch auch in den STM-Messungen zu finden. So ist es z.B. aufschlussreich zu erfahren, was sich nach Heizen über 470 K auf den Flächen zwischen den Polymeren befindet. Informationen hierzu sind in der in Abb. 5.4 gezeigten STM-Bilderserie enthalten. Dort ist zu sehen, dass das Höhenverhältnis zwischen Polymeren und den Zwischenbereichen stark von der angelegten Tunnelspannung abhängt. Es gibt folglich große Unterschiede in der elektronischen Struktur der Materialien. Ausgehend von der Annahme, dass die Polymere zu großen Teilen aus Polythiophenen bestehen, bedeutet dies, dass die Zwischenräume nicht mit schnell diffundierenden 6T-Molekülen gefüllt sind. Derart starke Kontrastunterschiede wären in diesem Fall nicht zu erwarten. Gleiches gilt auch für kürzere Polythiophene mit weniger als sechs Thiophenringen. Folglich sind die Zwischenräume mit Thiophenbruchstücken aufgefüllt, die als Reste bei der Polymerisierung entstanden sind. Das bedeutet, dass die an der Polymerisierung beteiligten Thiophenringe bei dieser entweder eingebaut oder zerstört werden. In Abb. 5.2 (b) und (c) ist zu sehen, dass beim Tempern auf 530 K lediglich die kleinen runden Strukturen in den Zwischenräumen verblieben sind. Das restliche Material, das vor dem Tempern für das körnige und streifige Erscheinungsbild in den Zwischenräumen gesorgt hat, ist bei den höheren Temperaturen desorbiert. Die runden Strukturen sind mit Sicherheit keine einzelnen Thiophenringe, denn für diese liegt die Desorptionstemperatur auf Edelmetalloberflächen deutlich unterhalb von Raumtemperatur [51].

Es stellt sich nun die Frage, auf welche Weise die Thiophenringe bei der Polymerisierung zerbrechen könnten. Die thermische Energie bei 450 K allein reicht nicht aus, um C-H-, C-S- oder C-C-Bindungen im Thiophen aufzutrennen. Des weiteren liegt die Temperatur in der Knutsenzelle, bei der die Moleküle aus der kristallinen Phase heraus verdampft werden, um 50 K oberhalb von der Starttemperatur für die Polymerisierung. In STM-Messungen konnten jedoch in frisch präparierten 6T-Schichten keine 6T-Bruchstücke oder Polymere nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass es sich höchstwahrscheinlich um einen oberflächenkatalytischen Prozess handelt. Es wird zu klären sein, ob der Ladungstransfer im Molekül, der im Zuge der Bindung an die Oberfläche auftritt, ausreicht, um die Polymerisierung der 6T-Moleküle möglich zu machen, oder ob beispielsweise frei diffundierende Ag-Adatome an der Reaktion beteiligt sind. Eine Verunreinigung der Probe mit oxidierenden Coadsorbaten kann aufgrund der langreichweitig und fehlerfrei geordneten 6T-Strukturen, die im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden, weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die beobachtete geringere Beweglichkeit der Molekülverbände auf der Ag(001)-Oberfläche ist plausibel, wenn man die stark angewachsene Größe der neuen Moleküle und die damit verbundene stärkere Wechselwirkung mit der Unterlage berücksichtigt. In den STM-Messungen konnten keine Bewegungen der Knotenpunkte festgestellt werden. Zusammen mit der in Abb. 5.3 dokumentierten Beweglichkeit von Verbindungsund Endstücken der Thiophenpolymere spricht dies für eine zusätzliche stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat an den Verzweigungspunkten. Die verstärkte Wechselwirkung kann als weiterer Hinweis auf das Aufbrechen der Thiophenringe an den Verbindungsstellen gewertet werden.
6. Vergleich von Sexithiophen-Strukturen auf Au(111), Au(001) und Ag(001)

Aufbauend auf den in dieser Arbeit vorgestellten STM-Untersuchungen zu 6T-Strukturen auf der Ag(001)-Oberfläche, wurde in zwei Diplomarbeiten gezielt die Strukturbildung in 6T-Monolagen auf unterschiedlich orientierten Au-Oberflächen untersucht [46,52]. In diesem Kapitel werden die dort gefundenen 6T-Molekülstrukturen kurz dargestellt und mit denen, die 6T-Moleküle auf der Ag(001)-Oberfläche ausbilden, verglichen.



Abb. 6.1: Modelle der drei unterschiedlichen Metalloberflächen, auf denen das 6T-Wachstum untersucht wurde. (a) Quadratische Ag(001)-Oberfläche, (b) hexagonale Au(111)-Oberfläche, (c) quadratische Au(001)-Oberfläche mit hexagonal rekonstruierten Toplagenbereich.

In Abb. 6.1 sind vereinfachte Strukturmodelle der drei verwendeten Metalloberflächen dargestellt. In (a) ist die quadratische Symmetrie der Ag(001)-Oberfläche zu sehen. Teil (b) zeigt die hexagonale Ordnung der Au(111)-Oberfläche. Die in (c) abgebildete Au(001)-Oberfläche schlägt eine Brücke zwischen den anderen beiden, da auf dieser bei geeigneter Präparation und 6T-Bedeckung sowohl eine quadratische Ordnung der Au-Atome als auch rekonstruktionsbedingt eine hexagonale Atomanordnung der Au-Toplage existiert. So kann direkt der Einfluss der unterschiedlich dicht gepackten Metalloberflächen auf die 6T-Molekülschichten untersucht werden.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die hexagonalen Toplagen der Au(111)- und Au(001)-Oberflächen lateral verspannt sind, so dass für beide Oberflächenorientierungen charakteristische Rekonstruktionsstrukturen existieren.

Die Umstrukturierung der Au(111)-Oberfläche ist unter dem Namen Fischgrätenrekonstruktion (heringbone reconstruction) bekannt. Bei dieser kommensuraten $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion bilden sich in der uniaxial in $[1\overline{1}0]$ -Richtung komprimierten Toplage der Au(111)-Oberfläche typische im Zickzack entlang der äquivalenten $[11\overline{2}]$ -Richtungen verlaufende Doppelstreifen aufgrund von wechselnden Top- und Muldenplätzen der Atome in der Obersten Lage aus [53-56].

Die eigentlich quadratisch geordnete Au(001)-Oberfläche minimiert ihre Energie durch Ausbildung einer quasihexagonalen Toplage [57]. In guter Näherung kann diese mit einer (20×5) -Rekonstruktion beschrieben werden. Der Wechsel zwischen Topund Muldenplätzen der Atome in der Obersten Lage sorgt für die typischen, in den äquivalenten [110]-Richtungen verlaufenden, parallelen Streifen. Jedoch stellt die kommensurate (20×5) -Einheitszelle lediglich eine Vereinfachung der realen Überstruktur dar. Tatsächlich ist die Rekonstruktion vermutlich inkommensurat. Sie hängt stark von lokalen Defekten ab und ist trotz zahlreicher Veröffentlichungen zu dem Thema noch nicht endgültig aufgeklärt [57–72].

STM-Daten zur Strukturbildung in der ersten 6T-Lage auf der Au(111)-Oberfläche wurden von M. Kiel in seiner Diplomarbeit aufgenommen und ausgewertet [46,47]. In diesen Messungen wird die 6T-Monolage von einer einzigen dicht gepackten Molekülanordnung dominiert.



Abb. 6.2: STM-Aufnahmen einer 6T-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche. (a) Übersichtsaufnahme (100 × 100 nm², -1,5 V, 0,3 nA), (b) Bildausschnitt aus (a) (schwarzes Quadrat)(38 × 38 nm²) und (c) Aufnahme mit submolekularer Auflösung (10 × 10 nm², -0,18 V, 0,6 nA) (aus [47]).

Abbildung 6.2 zeigt die 6T-bedeckte Au(111)-Oberfläche in drei STM-Aufnahmen mit unterschiedlicher Vergrößerung [47]. Die Moleküle liegen dicht gepackt in parallel verlaufenden Reihen, die orthogonal zur Molekülachse verlaufen. In der Ubersichtsaufnahme Abb. 6.2 (a) ist zu sehen, dass die Fischgrätenrekonstruktion der Au-Oberfläche unter dem Molekülfilm erhalten bleibt. In der Vergrößerung (b) ist der Winkel von 7° zwischen der Molekülreihenrichtung und der [11 $\overline{2}$]-Richtung durch zwei Pfeile verdeutlicht. Teilbild (c) zeigt eine STM-Aufnahme der 6T-Schicht in der die submolekulare Struktur der 6T-Moleküle aufgelöst ist (siehe auch Abb. 4.1). Die schiefwinklige Einheitszelle der Struktur ist in Abb. 6.2 (c) zusammen mit den Einheitsvektoren **a** und **b** eingezeichnet. Vektor **a** zeigt entlang der Reihenrichtung und hat eine Länge von 0, $61 \pm 0, 06$ nm. Vektor **b** ist $2, 5 \pm 0, 2$ nm lang und schließt mit **a** einen Winkel von 99, $3 \pm 0, 5^{\circ}$ ein. In STM-Aufnahmen wurden auch zur [11 $\overline{2}$]-Richtung spiegelsymmetrische sowie um 90° oder 120° gedrehte Domänen beobachtet.



Abb. 6.3: Strukturmodell der geordneten 6T-Struktur auf Au(111) und Verdeutlichung der point-on-line-Beziehung zwischen Substrat und Moleküllage (aus [47]).

Das in Abb. 6.3 dargestellte Strukturmodell zeigt 6T-Moleküle in Kalottendarstellung, die anhand der experimentell ermittelten primitiven Gittervektoren **a** und **b** auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche angeordnet sind. Aufgrund der sehr dichten Packung der Moleküle ergibt sich zwingend die Homochiralität der Moleküle innerhalb der Domäne. Durch den Winkel zwischen den Einheitsvektoren ist auch die Händigkeit der Moleküle festgelegt. In der gezeigten Domäne wird das perfekte Ineinandergreifen der Molekülenden nur erreicht, wenn linkshändige Moleküle verwendet werden. Die rechtshändigen Moleküle finden ihren Platz in den an den [112]-Achse gespiegelten Domänen. Bezogen auf die Basisvektoren der unrekonstruierten Au(111)-Fläche, kann für diese 6T-Struktur folgende inkommensurate Überstrukturmatrix angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} 2, 4 & 1, 5 \\ -2, 8 & 6, 8 \end{pmatrix}$$

Die Moleküldichte auf der Oberfläche liegt mit $0,67 \pm 0,06$ nm⁻² sehr dicht an der maximal möglichen Moleküldichte von 0,68 nm⁻² von flachliegenden 6T-Molekülen (siehe Abschn. 4.1.1). Aus der Inkommensurabilität der Struktur folgt die Annahme, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat eine untergeordnete Rolle bei der Strukturbildung spielt. Der ausschlag gebende Faktor scheint die Maximierung der Packungsdichte der 6T-Moleküle zu sein. Die einheitliche Ausrichtung der Molekülreihen 72

in einem Winkel von $\pm 7^{\circ}$ zur $[11\overline{2}]$ -Richtung, kann mit einer Linie-auf-Linie-Beziehung (lini-on-line arrangement) zwischen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche und dem Molekülfilm erklärt werden [73]. Dieses Kriterium ist erfüllt, wenn Punkte der reziproken Gitter von Oberfläche und Adsorbatstruktur zusammen fallen. In diesem Fall sind das der (1 $\overline{1}$)-Gitterpunkt der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche und der (1 $\overline{10}$)-Gitterpunkt der 6T-Struktur. Die den Gitterpunkten im reziproken Raum entsprechenden Braggebenen im Realraum, sind in Abb. 6.3 links oben für die Au(111)-Oberfläche und mittig für die Molekülschicht eingezeichnet. Definitionsgemäß verlaufen sie in der gleichen Richtung und haben den gleichen Abstand zueinander. In dem Modell wird deutlich, dass alle Schwefelatome der 6T-Moleküle auf diesen Gitterebenen liegen. Ein Linie-auf-Linie Wachstum von 6T auf Au(111) würde gut die experimentellen Beobachtungen erklären. Allerdings gibt es bisher keine Rechnungen zur potentiellen Energie der 6T-Schichten, die dies bestätigen könnten.

Als Bindeglied zwischen den dichtgepackten (111)-Oberflächen und den lockereren (001)-Oberflächen besitzt die Au(001)-Oberfläche eine herausgehobene Stellung. Anke Höfer hat die 6T-Adsorption auf dieser Oberfläche in ihrer Diplomarbeit mit dem STM detailliert untersucht [52]. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die molekulare Ordnung auf rekonstruierten Bereichen der Oberfläche stark von der auf unrekonstruierten Bereichen unterscheidet.



Abb. 6.4: STM-Abbildungen der 6T-Monolage auf Au(100). (a)Übersichtsaufnahme mit 6T-Domänen auf rekunstierten (R) und unrekonstruierten (U) Bereichen der Au(001)-Oberfläche ($45 \times 43 \text{ nm}^2$, -0,24 V, 0,7 nA), (b) molekulare Ordnung auf der rekonstruierten Oberfläche ($14 \times 14 \text{ nm}^2$, -0,36 V, 2,2 nA) und (c) molekulare Ordnung auf der unrekonstruierten Oberfläche ($14 \times 14 \text{ nm}^2$, -0,37 V, 1,7 nA) (aus [52]).

In Abb. 6.4 sind drei STM-Bilder zusammengefasst, anhand derer die wesentlichen Strukturen auf der Au(001)-Oberfläche erörtert werden können [52]. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt einen Probenbereich, in dem die Rekonstruktion der Au-Oberfläche teilweise aufgehoben ist (U). Ein hier nicht gezeigtes Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in der Abb. läßt erkennen, dass dieser Bereich in der STM-Abbildung um 0,75 \pm 0,05 Å tiefer liegt als die Bereiche mit Rekonstruktion (R). Diese Höhendifferenz liegt in der selben Größenordnung wie der Unterschied zwischen dem vierfach Muldenplatz der Atome in der unrekonstruierten und dem Topplatz der Atome in der rekonstruierten Oberfläche. Die stäbchenförmigen 6T-Moleküle sind in der Übersichtsaufnahme nur schwer zu erkennen. Zu sehen ist jedoch die Modulation der Molekülstruktur auf den mit (R) gekennzeichneten Bereichen, die von den darunter liegende Rekonstruktionsreihen (schwarze Linien in Abb. 6.4 (a) und (b)) der Au-Oberfläche verursacht wird. Detailaufnahmen der 6T-Strukturen auf der rekonstruierten und der unrekonstruierten Au(001)-Oberfläche befinden sich in Abb. 6.4 (b) und (c).

Auf der rekonstruierten Au(001)-Oberfläche sind die Moleküle dicht gedrängt in parallelen Reihen angeordnet. Diese Reihen verlaufen annähernd orthogonal zur Molekülachse. Insgesamt wurden in den STM-Messungen fünf sehr ähnliche Strukturen (dichte Struktur 1-5) gefunden. Die Länge der dort bestimmten Einheitszellenvektoren variiert für Vektor **a** von 0,58 bis 0,72 ± 0,07 nm und für **b** von 2,37 bis 2,53 ± 0,02 nm. Der Winkel zwischen beiden Vektoren beträgt zwischen 101,4° und 90°. Die gefundene Moleküldichte innerhalb dieser Strukturen bewegt sich zwischen 0,6 und 0,7 ± 0,06 nm⁻².

Auf der unrekonstruierten 6T-bedeckten Au(001)-Oberfläche, die in Abb. 6.4 (c) zu sehen ist, sind die Moleküle ebenfalls mit ihren Längsseiten aneinander gereiht, die sich ergebenden Molekülreihen verlaufen jedoch nicht orthogonal zur Moleküllängsachse, sondern schließen einen Winkel von ca. 33° mit dieser ein. Die aus den Messdaten ermittelte Einheitszelle weist Basisvektoren den Längen 2, $85 \pm 0, 14$ nm und 0, $96 \pm 0, 07$ nm auf.

Bei der Beschreibung der auf der Au(001)-Oberfläche gefundenen 6T-Strukturen fällt die Ähnlichkeit zu den dominanten Strukturen auf Au(111) und Ag(001) auf. Die in Abb. 6.4 (c) gezeigte 6T-Struktur auf der unrekonstruierten Au(001)-Oberfläche kann innerhalb der Fehlergrenzen wie die *Diagonalstruktur* auf der Ag(001)-Oberfläche, durch die kommensurate Überstrukturmatrix

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ -10 & 0 \end{pmatrix}$$

beschrieben werden. Auf der (111)-artig rekonstruierten Au(001)-Oberfläche finden sich Strukturen, deren Einheitszellen der auf der Au(111)-Oberfläche gefundenen Einheitszelle sehr ähnlich sind. Abweichungen zu dieser lassen sich möglicherweise auf das unterschiedlich verzerrte hexagonale Gitter der Au-Oberfläche zurückführen. Zudem sind Auswirkungen der Rekonstruktionsreihen auf der Au(001)-Oberfläche auf die Ausrichtung und Anordnung der Moleküle möglich. Auch können Probleme bei der Korrektur der STM-Rohdaten bezüglich thermisch induzierter Drift und Nichtlinearitäten des STM-Scanners für gefundene kleine Unterschiede verantwortlich sein.

Die wichtigsten Parameter der auf Ag(001), Au(001) und Au(111) gefundenen 6T-Strukturen sind in der folgenden Tabelle zusammengetragen. Aufgrund der Annahme der Kommensurabilität und damit des Einrastens auf das sehr genau bekannte Substratgitter werden für die Werte der 2P, PL, OR und DR keine Messfehler angegeben.

	Länge \mathbf{a} [nm]	Länge \mathbf{b} [nm]	Winkel \mathbf{a}, \mathbf{b}	Dichte $[nm^{-2}]$
Ag(001)				
lockere St.	$2,\!65\ \pm 0,1$	$0,\!92\pm0,\!15$	$90^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$0{,}41\pm0{,}06$
2P	1,56	$2,\!61$	$111,8^{\circ}$	$0,\!53$
PL	$1,\!63$	4,50	90°	$0,\!55$
OR	2,85 bzw. 2,75	$0,\!65$	114° bzw. 109°	$0,\!59$
DR	1,04	$2,\!89$	$146,3^{\circ}$	0,60
Au(000)				
DR	1,04	$2,\!88$	$146,3^{\circ}$	$0,\!60$
dichte St. 1	$0{,}58\pm0{,}05$	$2{,}47\pm0{,}2$	$90^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$0{,}70\pm0{,}07$
dichte St. 2	$0,\!65 \pm 0,\!05$	$2{,}53\pm0{,}2$	$94^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$0{,}61\pm0{,}07$
dichte St. 3	$0,\!67\pm0,\!05$	$2{,}52\pm0{,}2$	$98^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$0{,}60\pm0{,}07$
dichte St. 4	$0{,}72\pm0{,}05$	$2{,}37\pm0{,}2$	$101^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$0{,}60\pm0{,}07$
dichte St. 5	$0{,}64\pm0{,}05$	$2{,}42\pm0{,}2$	$91^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$0{,}65\pm0{,}07$
Au(111)				
dichte St.	$0,61 \pm 0,06$	$2,5\pm0,2$	$99,3^\circ\pm0,5^\circ$	$0,\!67\pm0,\!06$

Tab. 6.1: Auflistung der grundlegenden Parameter der auf Ag(001), Au(001) und Au(111) gefundenen geordneten 6T-Strukturen.

Ob alle auf der rekonstruierten Au(001)-Oberfläche gefundenen 6T-Strukturen, die sämtlich inkommensurat sind, sich tatsächlich voneinander unterscheiden, ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig zu beantworten.

In Abb. 6.5 sind die Moleküldichten aller auf Ag(001), Au(001) und Au(111) gefundenen 6T-Strukturen zusammengestellt. Hier wird deutlich, dass die dichtesten Molekülpackungen auf den hexagonalen (111)-artigen Oberflächen beobachtet werden. Keine der dort gefundenen 6T-Strukturen ist kommensurat zur Unterlage. Im Gegensatz dazu werden auf den quadratischen (001)-Oberflächen nahezu ausschließlich kommensurate 6T-Strukturen gefunden. Die Ausnahme bilden die Moleküle in *lockerer Packung*. Für diese kann jedoch aufgrund der Datenlage noch kein endgültiger Strukturvorschlag abgegeben werden (siehe Abschnitt 4.2).

Die klare Unterteilung in inkommensurate 6T-Strukturen auf (111)-artigen Oberflächen und kommensuraten 6T-Strukturen auf (001)-artigen Oberflächen, die sich bei den hier vorgestellten Experimenten herauskristallisiert hat, legt die Vermutung nahe, dass es auf der dicht gepackten und relativ glatten (111)-Fläche keine stark bevorzugte Bindungsposition für die 6T-Moleküle gibt. Der entscheidende Faktor bei der Strukturbildung scheint hier zu sein, die potentielle Energie der Molekülschicht dadurch zu optimieren, dass eine möglichst große Anzahl an Molekülen an die Unterlage gebunden ist. Angestrebt wird folglich die dichtest mögliche Molekülpackung. Die Molekülschicht wird dabei vermutlich durch Linie-auf-Linie-Wachstum stabil-



Abb. 6.5: Zusammenfassende Darstellung der Moleküldichte in den unterschiedlichen 6T-Strukturen auf Ag(001), Au(001) und Au(111).

isiert. Im Gegensatz dazu scheint die offenere und relativ rauhe (001)-Oberfläche bevorzugte Bindungsgeometrien für die 6T-Moleküle bereit zu halten. Durch diese wären die weniger dichtgepackten, dafür aber kommensuraten 6T-Ordnungen auf den (001)-Flächen gegenüber der dichtest möglichen Molekülpackung bevorzugt. Über die genaue Bindungsgeometrie von 6T-Molekülen in kommensuraten Strukturen in Bezug auf das (001)-Oberflächengitter kann jedoch bisher keine Aussage getroffen werden.

Auf der Au(001)-Oberfläche konnte bei erhöhten Temperaturen auch die Polymerisierung der 6T-Moleküle beobachtet werden. Eine Serie von STM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Probentemperaturen ist in Abb. 6.6 zu sehen [52]. Teilbild (a) zeigt eine 6T-Schicht bei einer Probentemperatur von 450 K. Eine Au-Stufenkante verläuft im Bild diagonal nach rechts oben. Auf dem unrekonstruierten Teil der Probe in der oberen Hälfte finden sich erste kleine Polymere. Jedoch ist ein großer Teil der 6T-Moleküle noch intakt. Die Starttemperatur für den Polymerisierungsprozess ist dort offenbar der auf der Ag(001)-Oberfläche sehr ähnlich (siehe Abb. 5.2). Im unteren Drittel des STM-Bildes ist ein rekonstruierter Probenbereich zu sehen. Außer den Rekonstruktionsreihen sind keine Strukturen, weder polymerisierte noch intakte 6T-Moleküle, zu erkennen. Aus Höhenprofilen geht jedoch hervor, dass die Bereiche von schnell diffundierenden Molekülen bedeckt sein müssen. Offensichtlich hat



Abb. 6.6: STM-Bilder von 6T auf Au(001) unter Polimerisierungsbedingungen bei Probentemperaturen von (a) 450 K ($50 \times 50 \text{ nm}^2$, -0,61 V, 1,0 nA), (b) 540 K ($75 \times 75 \text{ nm}^2$, -0,32 V, 0,6 nA) und (c) 608 K ($30 \times 30 \text{ nm}^2$, -0,22 V, 2,4 nA). (U) und (R) benennen Probenbereiche ohne und mit Obreflächenrekonstruktion (aus [52]).

die Polymerisierung, die die Moleküle in ihrer Beweglichkeit einengt, hier noch nicht eingesetzt. Teilbild (b) zeigt eine STM-Aufnahme der selben Probe bei einer Temperatur von 540 K. Insgesamt sieben Au-Terrassen sind in dem Bildausschnitt zu sehen. Die Polymerisierung ist auf den unrekonstruierten Bereichen weit fortgeschritten. Es zeigen sich ähnliche netzwerkartige Strukturen wie auf der Ag(001)-Oberfläche bei ähnlichen Temperaturen (vgl. Abb. 5.2). Auf den rekonstruierten Bereichen sind nun ebenfalls einige wenige Strukturen zu erkennen, die vermutlich in ihrer Beweglichkeit eingeschränkten Thiophenpolymeren zuzuordnen sind. Sie sind von einer konturlosen Fläche umgeben, die wiederum durch schnell diffundierende Moleküle auf der rekonstruierten Oberfläche hervorgerufen wird. In Teilbild (c) ist die Probentemperatur auf 608 K angehoben. Eine Au-Stufenkante verläuft etwa horizontal durch die Bildmitte. Bei dieser Temperatur kann nicht mehr zwischen rekonstruierten und unrekonstruierten Bereichen unterschieden werden. Die Oberfläche ist einheitlich von einem dichten Polymernetzwerk bedeckt.

Offensichtlich setzt die Polymerisierung auf der (111)-artigen Oberfläche erst bei 90 bis 100 K höherer Temperatur ein als auf der (001)-Oberfläche. Unterschiedliche Starttemperaturen auf der Ag(001)- und der Au(001)-Oberfläche können nicht festgestellt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass eine stärkere Wechselwirkung der Moleküle mit der (001)-Oberfläche, die dort auch zu der beobachteten Ausbildung kommensurater Molekülstrukturen führt, eine im Vergleich mit der (111)-Fläche niedrigere Polymerisierungstemperatur bewirkt. Dies ist denkbar, wenn die Molekülstruktur durch die Bindung an die Unterlage auf den offeneren (001)-Flächen in größerem Maße geschwächt wird als dies auf der (111)-Fläche geschieht. Das gleiche Argument könnte somit sowohl die auf den (111)-Flächen bei höheren Temperaturen einsetzende Polymerisierung, als auch die unterschiedliche Ausbildung von kommensuraten und inkommensuraten 6T-Strukturen auf den (001)- und (111)-Flächen der untersuchten Au- und Ag-Oberflächen erklären.

7. Spektroskopie unbesetzter Zustände mit einem neuartigen Faser-Lasersystem

Für oberflächensensitive Untersuchungen an thermisch unbesetzten elektronischen Zuständen oberhalb des Ferminiveaus stehen dem Experimentator eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Wichtige Vertreter sind inverse Photoelektronen-Spektroskopie (IPS - inverse photoemission spectroscopy), Tunnel-Spektroskopie (STS - scanning tunneling spectroscopy), Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS electron energy loss spectroscopy) und Zweiphotonenphotoemissions Spektroskopie (2PPE - two-photon photoemission spectroscopy).

Die Tunnel-Spektroskopie ist in der Lage mit einer Ortsauflösung im sub Nanometerbereich die elektronische Zustandsdichte an Oberflächen zu bestimmen. Jedoch ist bei der Auswertung zu beachten, dass das elektrische Feld zwischen Tunnelspitze und Probe starken Einfluss auf das untersuchte System hat. Außerdem ist die Dynamik der untersuchten Zustände nicht direkt messbar, sondern kann im besten Fall nur über die gemessene Linienbreite abgeschätzt werden.

Dem gegenüber stehen ortsintegrierenden Messungen wie IPS und 2PPE. Bei der IPS wird ein Elektronenstrahl mit scharf definierter Energie auf die Oberfläche der Probe gerichtet und die Photolumineszenz gemessen. Üblicherweise wird zur Aufnahme eines Energiespektrums nur eine Photonenenergie nachgewiesen und statt dessen die kinetische Energie der Elektronen variiert. Aus der Energie der Photonen und der bekannten kinetischen Energie der Elektronen kann man die Lage des Zustands, der durch die Elektronen besetzt wurde, relativ zum Vakuumniveau bestimmen. Entscheidender Nachteil der Methode ist die relativ schlechte Energieauflösung, die aus der detektierten Photonenbandbreite resultiert. Diese kann aufgrund der geringen Zählraten nicht beliebig reduziert werden.

Seit der Entwicklung gepulster Laser wurde die IPS mittlerweile beinahe komplett durch die 2PPE verdrängt. Ursache hierfür ist neben der potentiell sehr hohen Energieauflösung von einigen meV die Möglichkeit, die Dynamik der Systeme auf der Femtosekundenzeitskala zu untersuchen. Traditionell werden Titan-Saphir-Oszillatoren mit einer Repetitionsrate von typischerweise 80 MHz und einer zentralen Wellenlänge um die 800 nm eingesetzt, wobei die Pulslänge solcher Systeme bis zu 15 fs kurz sein kann und Pulsenergien um die 13 nJ erreicht werden. Die hohe Repetitionsrate des Lasers führt zu hohen Elektronenzählraten im Spektrometer. Nachteil dieser reinen Oszillatoren ist die geringe Abstimmbarkeit der Photonenenergie auf das jeweilige Experiment. Mit regenerativen Verstärkern ist es möglich die Pulsenergien auf ca. 4 μ J zu steigern und so mittels optisch parametrischer Verstärker frei einstellbare Wellenlängen im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich nutzbar zu machen. Dies geht allerdings zu Lasten der Repetitionsrate des Gesamtsystems, die auf maximal 300 kHz begrenzt ist und somit erhebliche Einbußen in der Zählstatistik oder stark verlängerte Messzeiten mit sich bringt.

Die Entwicklungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der glasfaserbasierten Lasersysteme verspricht nun die Lücke in Bezug auf die Repetitionsrate zwischen reinem Oszillator auf der einen und nachverstärktem System auf der anderen Seite deutlich zu verkleinern [74,75].

In diesem Kapitel werden die ersten Experimente hierzu mit einem kommerziell erhältlichen komplett faserbasierten Lasersystem vorgestellt. Der eingesetzte Laser (IMPULSETM, Clark MXR) liefert bei Repetitionsraten bis zu 2 MHz eine Wellenlänge von 1035 nm mit Pulsenergien bis zu 11 μ J. Mit einer Länge von ca. 230 fs sind die Pulse aussreichend stark, um einen in der Arbeitsgruppe von Prof. Riedle (LMU München) entwickelten nicht kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA - non collinear optical parametric amplifier) zu pumpen und erschließt so den gesamten Wellenlängenbereich zwischen 450 und 1000 nm. Durch die parametrische Verstärkung werden die relativ langen Ausgangspulse des IMPULSETM auf typischerweise 20-30 fs verkürzt, wobei die Pulsenergie je nach Wellenlänge zwischen 50 und 200 nJ liegt.

7.1 Experimenteller Aufbau

Die Beschreibung des experimentellen Aufbaus für die in diesem Kapitel dargestellten Zweiphotonen-Photoemissions-Experimente kann in zwei voneinander unabhängige Teile gegliedert werden. Die Grundbausteine sind auf der einen Seite der Laser in Verbindung mit dem NOPA als Lichtquelle für die Photoemission, auf der anderen die Vakuumkammer mit dem Elektronenenergie-Analysator und weiteren Modulen zur Oberflächenanalyse und Präparation. Die explizite Strahlführung auf dem optischen Tisch wird später in Verbindung mit der Präsentation der ersten Experimente erörtert.

7.1.1 Faserlaser

Die erste Demonstration eines komplett faserbasierten fs-Lasersystems mit Pulsenergieen im μ J Bereich gelang 2001 [76]. Der hier eingesetzte Laser (IMPULSETM, Clark MXR) ist der erste kommerziell erhältliche hoch repetierende Ultrakurzpulslaser, der in allen wesentlichen Baugruppen Glasfasertechnologie einsetzt. Er wurde in dieser Arbeit weltweit erstmals für spektroskopische Messungen verwendet. Abbildung 7.1



zeigt ein Blockdiagramm der zentralen Baugruppen des Lasers. Der Oszillator ist ein

Abb. 7.1: Blockdiagramm der unterschiedlichen Baugruppen im faserbasierten IMPULSE Oszillator-Verstärker. Mit LD sind die unterschiedlichen Laserdioden bezeichnet.

Ringlaser, in dem eine Yb-dotierte Glasfaser eingesetzt wird um das kontinuierliche 980 nm Pumplicht einer cw-Laserdiode in einen Zug ultrakurzer Pulse mit einem Spektrum von etwa 1010 - 1060 nm umzuwandeln. Die Repetitionsrate des Oszillators ist abhängig von der Länge der Faser und liegt bei etwa 26 MHz. Um zu hohe Energiedichten und die daraus resultierende Zerstörung der Komponenten in den nachfolgenden Verstärkerstufen zu verhindern, werden die fs-Pulse des Oszillators in einem aus Reflexionsgittern aufgebauten Strecker durch das zeitliche Auseinanderziehen der spektralen Komponenten in den Pikosekundenbereich verlängert. Die so entstehende zeitlich-spektrale Struktur der Pulse bezeichnet man als Chirp. Die Verstärkung gechirpter Pulse wird auch bei regenerativen Festkörper-Verstärkern eingesetzt, um die Spitzenintensität in den Pulsen bei hoher mittlerer Leistung unter der Zerstörschwelle der eingesetzten Materialien zu halten und wird "chirped pulse amplification" genannt [77].



Abb. 7.2: Schematische Darstellung einer Doppelkern-Faser sowie des anregenden Lichts in rot und der im inneren Kern erzeugten oder verstärkten Strahlung in blau (Abb. aus Ref. [75]).

Die Verstärkung der Pulse in den beiden Vorverstärkern und im Hauptverstärker erfolgt jeweils in einer Glasfaser mit zweischichtigem Aufbau wie sie in Abb. 7.2 dargestellt ist. Der undotierte äußere Kern der Glasfaser ist in seinen optischen Eigenschaften auf den Pumplaser abgestimmt. Er umgibt den mit Yb dotierten inneren aktiven Kern. Stark vereinfacht dargestellt, wird das cw-Laserlicht der Pumpdioden mit einer Wellenlänge von 980 nm in den äußeren Kern eingekoppelt und erzeugt im inneren optisch aktiven Kern eine Inversion im Elektronensystem. Der im Oszillator generierte Pulszug mit einer zentralen Wellenlänge von 1035 nm dient als Signal und wird in den inneren Kern der Faser eingekoppelt, wo es während seiner Propagation entlang der Faser zur stimulierten kohärenten Abregung der Inversion kommt, so dass der zunächst schwache Signalpuls die Faser verstärkt verlässt. Die Energie der im Strecker verlängerten Pulse wird in den beiden Vorverstärkern soweit erhöht, dass die in der Hauptverstärkerfaser durch das Pumplicht erzeugte Inversion zuverlässig von jedem Puls abgeregt wird. Andernfalls bestünde die Gefahr, dass die Energiedichten in der Verstärkerfaser bei spontan induzierter kollektiver Abregung die Zerstörschwelle überschreiten.

Zwischen dem ersten und dem zweiten Vorverstärker sitzt ein akusto-optischer Modulator (AOM), der mit dem Oszillator synchronisiert betrieben wird. Über diesen wird die Repetitionsrate des Gesamtsystems eingestellt, indem nur jeder n-te Puls, mit n = 1,2,3,..., den AOM passieren kann während die übrigen geblockt werden. Die Frequenz des Gesamtsystems ist also auf einen ganzzahligen Bruchteil der Oszillatorfrequenz einstellbar, wobei die untere Grenze bei 200 kHz liegt.

Zwischen dem zweiten Vorverstärker und der Hauptverstärkerfaser ist ein Modul installiert, in dem die Polarisation und die Richtung der Einkopplung des Signals in die Hauptverstärkerfaser eingestellt werden. Die Komponenten sind motorisiert und ihre Stellung wird im Betrieb über einen computergesteuerten Algorithmus permanent optimiert.

Nach der endgültigen Verstärkung der Pulse in der Hauptverstärkerfaser auf eine maximale Pulsenergie von ca. 11 μ J (bei Repetitionsraten bis zu 2 MHz), werden ihre bis dahin zeitlich auseinander gezogenen Frequenzkomponenten durch die Weglängenunterschiede im abschließenden Gitterkompressor übereinander gelegt und damit die Pulslänge stark verkürzt. Durch die Verwendung von Transmissionsgittern sind die Verluste im Kompressor sehr gering und es werden Pulslängen um die 250 fs erzielt. Die zentrale Wellenlänge am Ausgang des Faserlasers ist 1035 nm, wobei die spektrale Bandbreite etwa 15 nm beträgt.

7.1.2 Nicht kollinearer optisch parametrischer Verstärker

Optisch parametrische Verstärker (OPA) bieten über die gezielte partielle Verstärkung eines gechirpten Weißlicht-Kontinuums die Möglichkeit, die Wellenlänge eines Ultrakurzpuls-Verstärkersystems, die üblicherweise bei 800 bis 1000 nm liegt, in den sichtbaren oder tiefer in den infraroten Wellenlängenbereich zu konvertieren [78]. Durch die nichtlineare Antwort eines doppelbrechenden Kristalls mit großer nichtlinearer Suszep-



Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Entwicklung von Signal (grün), Pumplicht (blau) und Differenzfrequenzsignal (rot) in einem nichtlinearen Kristall. (a) Kollineare Geometrie, (b) nichtkollineare Strahlführung.

tibilität kommt es durch die hohe Feldstärke des Pumplichts zur Energieübertragung vonm Pumplicht in einen Teil des Weißlicht-Kontinuums, der im Folgenden als Signal bezeichnet wird. Gleichzeitig wird die Differenzfrequenz aus Pumplicht und Signal erzeugt, die im OPA-Prozess als Idler bezeichnet wird. Für eine hohe Effizienz des Verstärkungsprozesses ist es erforderlich, den Winkel zwischen der optischen Achse des doppelbrechenden Kristalls und der Strahlrichtung so einzustellen, dass die so genannte Phasenanpassungsbeziehung (phase matching) erfüllt wird. Sie entspricht der Erhaltung des Impulses des Pumpphotons bei der Erzeugung von Signal- und Idlerphoton:

$$\hbar \mathbf{k_{Pumpe}} = \hbar \mathbf{k_{Signal}} + \hbar \mathbf{k_{Idler}}.$$
(7.1)

Dabei sind $\mathbf{k_{Pumpe}}$, $\mathbf{k_{Signal}}$ und $\mathbf{k_{Idler}}$ die Wellenvektoren von Pumplicht, Signal und Idler. Durch die Differenzfrequenz-Erzeugung aus Idler und Pumpe wiederum wird das Signal zusätzlich verstärkt.

Nicht kollineare optisch parametrische Verstärker (NOPA) sind eine Weiterentwicklung der kollinearen optisch parametrischen Verstärker [79]. Die Unterscheidung zwischen kollinear und nicht kollinear bezieht sich auf die Strahlführung von Signal und Pumplicht im verstärkenden Kristall. In Abb. 7.3 ist der Unterschied zwischen beiden Konzepten grafisch dargestellt. In den Abbildungsteilen (a) und (b) sind Momentaufnahmen der von links nach rechts durch einen Kristall propagierenden Pulse skizziert. Die Breite der Rechtecke symbolisiert die unterschiedliche Länge der jeweiligen Pulse, ihre Farbe deutet die Wellenlänge an. Durch den vertikalen Versatz in (a) werden die gleichzeitig auftretenden Prozesse von Ausbreitung und Erzeugung verdeutlicht. Bei sehr kurzen Pulsen in der Größenordnung von 100 fs wird die kollineare Anordnung, wie sie in Abb. 7.3 (a) skizziert ist, problematisch, da Signal und Idler durch die unterschiedliche Gruppengeschwindigkeit (GVM - group velocity mismatch) auseinanderlaufen (das kurzwellige Signal \mathbf{v}_{g1} bewegt sich langsamer als der langwellige Idler \mathbf{v}_{q2}). Aufgrund der wechselseitige Erzeugung während der Propagation durch den Kristall kommt es zur Verlängerung von Signal- und Idlerpuls. Dies geschieht dadurch, dass der vorauseilende rote Idlerpuls mit dem Pumplicht zusammen vor der Pulsfront des ursprünglichen Signalpulses neue Signalphotonen erzeugt. Gleichzeitig wird durch Signal und Pumplicht der Idler an seinem hinteren Ende verlängert. Beide Prozesse und die dadurch bedingte Verlängerung des Signalpulses sind in Abb. 7.3 durch die schraffierten Bereiche gekennzeichnet.

In Abb. 7.3 (b) ist die nicht kollineare Anordnung skizziert, bei der Signal und Idler einen Winkel Ω miteinander einschließen. Er ergibt sich aus der Wellenlängendifferenz von Signal und Pumplicht und dem von diesen eingeschlossenen Winkel und wird so gewählt, dass für die Gruppengeschwindigkeiten die Beziehung $V_{g1} = V_{g2}cos(\Omega)$ gilt. Diese Anordnung verhindert so das Auseinanderlaufen der Signal- und Idlerpulse entlang der Ausbreitungsrichtung des Signals und somit auch die nicht komprimierbare Verlängerung der Pulse wie sie in der kollinearen Geometrie auftritt. Gleichzeitig ist in dem Winkel zwischen Signal und Idler auch die Ursache für die sehr große gleichzeitig verstärkbare Bandbreite im nicht kollinearen Prozess begründet. Während im kollinearen Fall die Phasenanpassungsbeziehung die Verstärkung nur in einem sehr engen Spektralbereich zulässt, ergibt sich aus dem Winkel zwischen Signal und Idler die Möglichkeit, gleichzeitig für ein breites Spektrum an Signalwellenlängen die Phasenanpassungsbedingung zu erfüllen.

In einem OPA oder NOPA wird sehr häufig ein gechirptes Weißlichtkontinuum als Signal verwendet, so dass über die zeitliche Verzögerung zwischen Pumpe und Signal der zu verstärkende Teil des Spektrums ausgewählt werden kann.

Um die relativ langen IR-Pulse des IMPULSETM optimal für zeitlich hochaufgelöste Photoemissionis-Spektroskopie verwenden zu können und um maximale Flexibilität in der Wahl der Wellenlänge zu erhalten, kommt in dieser Arbeit erstmals ein neues, auf den Faserpumplaser abgestimmtes Doppel-NOPA-Konzept (*i-NOPAduo*) zum Einsatz. Dieses wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Riedle in München entwickelt [80]. Dabei handelt es sich um zwei unabhängig voneinander durchstimmbare NOPAs. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 7.4 skizziert. Die ca. 250 fs langen und 11 μ J starken Pulse des IMPULSE_{TM} Lasers (Wellenlänge 1035 nm) werden im Verhältnis von etwa eins zu vier auf die Erzeugung von Weißlicht und Pumplicht aufgeteilt. Das Weißlichtkontinuum wird durch scharfes Fokussieren in



Abb. 7.4: Schematischer Aufbau des verwendeten NOPA (aus Ref. [80]). In der Abbildung sind folgende Abkürzungen verwendet: $\lambda/2$ - Halbwellenplatte zur Polarisationsdrehung; PBS - Polarisationsstrahlteiler; L₁- L₅ - Linsen; DM - dichroitische Spiegel; BS - Strahlteiler mit dichroitischer Beschichtung.

eine Saphirscheibe generiert, die zur Vermeidung von störenden thermisch induzierten Effekten und Defekten um die Oberflächennormale rotiert. Durch die Dicke der Saphirscheibe und die dahinter befindliche Kollimierlinse ist das Weißlicht gechirpt, was später bei der Wahl der zu verstärkenden Wellenlänge ausgenutzt wird. Um mit dem NOPA Wellenlängen am blauen Ende des sichtbaren Spektralbereichs verstärken zu können, werden die fundamentalen 1035nm-Pulse in zwei linear hintereinander angeordneten β -Bariumborat-Kristallen (BBO) frequenzverdreifacht. Nach der Frequenzverdopplung im ersten Kristall wird durch Summenfrequenzerzeugung aus der im ersten Schritt nicht konvertierten Fundamentalen und der dort erzeugten zweiten Harmonischen im zweiten Kristall die dritte Harmonische zu den fundamentalen 1035 nm erzeugt. Mittels zweier dielektrischer Spiegel werden zweite und dritte Harmonische voneinander und von der Fundamentalen getrennt und separat in zwei 2mm starke BBO-Kristalle fokussiert. Das Weißlichtkontinuum wird mit einem Frequenzfilter bei ca. 690 nm Wellenlänge geteilt. Anschließend wird der kurzwellige Anteil zusammen mit der dritten Harmonischen in einen und der langwellige Anteil zusammen mit der zweiten Harmonischen in einen weiteren BBO-Kristall fokussiert. Auf diese Weise wird dafür gesorgt, dass das Signal in den jeweils vonm Pumplicht verstärkbaren Wellenlängenbereichen maximale Intensität besitzt. Der zeitliche Überlapp zwischen Signal und Pumplicht und damit die verstärkte Wellenlänge wird nach dem Frequenzfilter jeweils über einen Spiegel im Weißlichtstrahlengang eingestellt, der auf einem Mikrometertisch montiert ist.

In dieser Anordnung erschließt der NOPA-Arm, der durch die dritte Harmonische gepumpt wird, den Wellenlängenbereich zwischen 500 und 700 nm bei erzielbaren Pulsenergien zwischen 50 und 100 nJ. Unabhängig von diesem werden in dem von der zweiten Harmonischen gepumpten NOPA-Arm Pulse mit einer zentralen Wellenlänge zwischen 730 und 980 nm bei Pulsenergien zwischen 100 und 200 nJ erzeugt. Da die Frequenzkomponenten der Pulse im NOPA fast ausschließlich linear gegeneinander verschoben werden, sind Pulslängen, die an das theoretische Transformationslimit zu 90 - 95 % herankommen, relativ einfach zu erzielen. Das Transformationslimit ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen der Frequenz- und der Zeitdomäne eines Pulses, die über die Fouriertransformation miteinander verknüpft sind. Nimmt man als Maß für die Pulslänge τ und die spektrale Breite $\Delta \nu$ jeweils die Breite bei halber Höhe (FWHM), so gilt für gaussförmige Pulse die Beziehung:

$$\Delta \nu \times \tau \ge 0,441. \tag{7.2}$$

Die im NOPA verstärkbare Bandbreite hängt von der jeweiligen zentralen Wellenlänge ab und ermöglicht typischerweise nach der Kompression der Pulse in den Prismenkompressoren hinter dem NOPA Pulslängen zwischen 20 und 30 fs.

7.1.3 Oberflächenanalysekammer

Zusammen mit dem Lasersystem wurde auch eine neue Vakuumkammer speziell für die energie- und winkelaufgelöste Spektroskopie langsamer Elektronen entworfen. Die Inbetriebnahme und Charakterisierung der Komponenten dieser neuen Kammer sind Teil einer anderen Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe und werden in der Dissertation von Kiel ausführlich behandelt werden [81]. Analog zu den beiden STM-Apparaturen wird hier nur der prinzipielle Aufbau vorgestellt.



Abb. 7.5: Schemazeichnung der 2PPE Kammer. Angedeutet sind die ungefähren Positionen der wesentlichen Elemente der Kammer.

Die Vakuumkammer mit ihren Hauptkomponenten ist in Abb. 7.5 schematisch dargestellt. Die Kammer ist ein auf der flachen Seite stehender Edelstahlzylinder mit einer Höhe von etwa 0,4 m und einem Durchmesser von 0,6 m. Der obere Abschluss der Kammer wird durch einen zweistufig differenziell gepumpten Drehflansch mit einem Innendurchmesser von ca. 0,4 m gebildet. Das Vakuum wird von zwei in Reihe geschalteten Turbomolekularpumpen und einer Scrollpumpe erzeugt. Dabei wird nach dem Ausheizen bei 420 K ein Basisdruck von 1×10^{-10} mbar erreicht. Zur Druckmessung und Restgasanalyse stehen ein Ionisationsmanometer und ein Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung.

Der obere Abschluss der Kammer wird von einem Drehflansch gebildet auf dem exzentrisch der Probenmanipulator montiert ist. Diese Anordnung ermöglicht es die Probe exakt vor den starr eingebauten Analysatoren und Präparationseinheiten in der Kammer zu positionieren. Der Aufbau des Manipulators erlaubt die Variation der Probenposition in der horizontalen x- bzw. y-Richtung jeweils um ca. ± 10 mm. Der maximale vertikale Hub in z-Richtung beträgt 500 mm. Außerdem ist die Probe um eine vertikale Achse drehbar, die mit Hilfe des im Manipulator integrierten Taumelausgleichs exakt in die Probenoberfläche gelegt werden kann. Durch seinen speziellen Aufbau ermöglicht der Manipulator auch eine Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff oder Helium. Er kann als Badkryostat eingesetzt werden, ermöglicht aber in Kombination mit einem speziellen Heber und einer Membranpumpe auch Stickstoff und Helium mittels Unterdruck genau dosiert am Kühlkörper zu verdampfen. Mit Stickstoffkühlung werden Temperaturen um 90 K erreicht, Helium wurde als Kühlmittel bisher nicht eingesetzt. In den Probenhalter am Ende des Manipulators ist ein Typ-K-Thermoelement zur Temperaturmessung und ein Wolframfilament zur Strahlungsund Elektronenstoßheizung integriert.

Uber eine Probenschleuse können Proben ein- und ausgeschleust werden, ohne das Vakuum der Hauptkammer langfristig zu beeinträchtigen. Die Probenträgerplatten sind identisch mit den in der Omicron-Kammer verwendeten und können über einen Probentransportkoffer unter UHV-Bedingungen zwischen allen mit diesem System kompatibel ausgerüsteten Kammern mit Probenschleuse ausgetauscht werden. Zur Lagerung der Probe steht in der Kammer ein Probenkarussell zur Verfügung. Die Schleuse wird separat von der Hauptkammer über eine Scrollpumpe und eine Turbomolekularpumpe evakuiert und erreicht im ausgeheizten Zustand einen Basisdruck von 1×10^{-8} mbar. Die Druckmessung in der Schleuse erfolgt mit einem Kaltkathoden-Messkopf. Zur Präparation der Probenoberfläche steht eine Ionenkanone mit direktem Gaseinlass und Argon zum Sputtern der Oberflächen zur Verfügung.

Zur Analyse der Ordnung der Oberfläche nach der Präparation und zur Untersuchung von Adsorbaten und dünnen Schichten dient ein Erlangen-LEED-System. Das Kernstück der in der Kammer installierten Analysegeräte ist der hemisphärische Elektronenenergieanalysator (Phoibos-150, Specs GmbH) mit einem Hemisphärenradius von 150 mm. Die zweidimensionale Detektion der Elektronen am Ausgang des Analysators geschieht über eine Vielkanalplatte vor einem Fluoreszenzschirm, dessen Leuchtintensität von einer gekühlten hochauflösenden CCD-Kamera (Sensicam, PCO) aufgezeichnet wird. Die vom Hersteller angegebene maximale Energieauflösung des Analysators beträgt 5 meV. Bei Testmessungen im Labor an der Fermikante einer Au(111)-Probe bei 90 K wurde bei 2,5 eV Passenergie eine Energieauflösung von 17 meV erreicht. Durch spezielle Linsenmodi und Blenden ist es mit dem 2D-Detektor möglich, die Energie der Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Eintrittswinkel in den Analysator simultan aufzunehmen. Maximal kann man so die Energieverteilung über einen Eintrittswinkelbereich von $\pm 13^{\circ}$ beobachten. Die Größe des betrachteten Energieintervalls ist von der Passenergie abhängig und reicht von einigen 100 meV bis hin zu wenigen eV. Als Strahlquellen für photoelektronenspektroskopische Messungen steht eine Röntgenquelle mit einer kombinierten Aluminium- und Magnesiumanode bereit (Al K_{α} h ν = 1486,6 eV, Mg K_{α} h ν = 1253,6 eV). Zudem kann eine Heliumgas-UV-Lichtquelle genutzt weden, die abhängig vom He-Druck Photonen mit h ν = 21,2 eV oder 40,8 eV liefert. Durch ein UV-transparentes Vakuumfenster kann außerdem Laserlicht zur Anregung von Ein- und Mehrphotonenphotoemissions-Prozessen auf die Probe eingestrahlt werden.

Um magnetische Felder, die den Lauf der Elektronen stören würden, im Bereich um Probe und Eintrittsblende des Detektors so weit wie möglich zu unterdrücken, wird dieser Raum von einen Zylinder aus μ -Metall eingeschlossen, der direkt an die magnetische Abschirmung des Detektors ankoppelt. Die Probe wird dabei mit dem Manipulator durch eine Öffnung im Deckel des Zylinders von oben in die Messposition abgesenkt.

7.2 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an einer Ag(100)-Oberfläche

7.2.1 Grundlagen der Methode

Die Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) ermöglicht die Untersuchung unbesetzter, oberflächennaher, elektronischer Zustände oberhalb des Ferminiveaus. Die untersuchten Proben müssen eine ausreichend hohe Leitfähigkeit besitzen, um störende Aufladungseffekte zu vermeiden. Die üblicherweise verwendeten Photonen-Energien liegen im Bereich von einigen eV. Dies führt über die sehr kurze mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen zu einer starken Oberflächensensitivität der Methode.

Das Funktionsprinzip der 2PPE ist in Abb. 7.6 dargestellt. Ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ regt ein Elektron aus einem besetzten Zustand unterhalb des Ferminiveaus $|i\rangle$ in einen unbesetzten Zustand $|n\rangle$ an. Mit einem zweiten Photon der Energie $\hbar\omega_2$ kann nun das angeregte Elektron analog zur normalen Photoemission in einen freien elektronischen Zustand $|f\rangle$ oberhalb des Vakuumniveaus angehoben werden. Die kinetische Energie des freien Elektrons ergibt sich aus der Bindungsenergie des Zustands gegenüber dem Vakuumniveau $E_B = E_{vac} - E_n$ zu:

$$E_{kin} = \hbar\omega_2 - E_B. \tag{7.3}$$

Bei bekannter Photonenenergie kann demnach aus dem Photoelektronenemissions-Spektrum die Bindungsenergie E_B des Zustands $|n\rangle$ gewonnen werden, falls die Potentialdifferenz zwischen Probe und Detektor bekannt ist. Letztere kann aus der nieder-



Abb. 7.6: Schemazeichnung für die 2PPE an einer leitenden Oberfläche. Besetzte Zustände der Probe sind dunkelgrau, unbesetzte oberhalb des Ferminiveaus hellgrau markiert. $|i\rangle$, $|n\rangle$ und $|f\rangle$ sind die an dem Prozess beteiligten elektronischen Zustände. E_{Fermi} markiert die Lage des Ferminiveaus und E_{vac} die des Vakuumniveaus.

energetischen Abschneidekante in einem Einphotonen-Photoemissions-Experiment bestimmt werden.

Da bei typischen 2PPE-Messungen die verfügbaren Photonenenergien 5 eV nicht überschreiten, handelt es sich bei den detektierten Elektronen stets um langsame Elektronen mit wenigen eV kinetischer Energie, die extrem sensibel auf elektrische und magnetische Felder reagieren. Neben der gründlichen Abschirmung des Detektors und des Messvolumens gegen äußere Felder müssen auch Raumladungseffekte, die durch die gleichzeitige Photoemission mehrerer Elektronen entstehen, unterbunden werden. Dies bedeutet, dass die maximale Elektronenausbeute durch die Repetitionsrate des Lasersystems gegeben ist, da nicht mehr als ein Elektron pro Puls emittiert werden sollte.

Bei der bichromatischen 2PPE, wie sie auch in den hier vorgestellten Experimenten eingesetzt wurde, gilt $\omega_1 \neq \omega_2$. Es werden also für Anregung und Abfrage Photonen mit unterschiedlicher Energie verwendet. Dies wird in Abb. 7.6 durch die unterschiedlichen Farben und Längen der Pfeile ausgedrückt. Indem die Wellenlängen der beteiligten Photonen so gewählt werden, dass $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ kleiner als die Austrittsarbeit der Probe sind, kann der störende Einphotonen-Untergrund in den Messungen meist vollständig unterdrückt werden. Abhängig von der Lage der untersuchten Zustände zwischen Fermi- und Vakuumniveau kann mitunter auch der durch nichtresonante Zweiphotonen-Prozesse entstehende Untergrund reduziert werden, indem die Intensitäten des anregenden und abfragenden Impulses geeignet gewählt werden. Da die 2PPE eine Zusammensetzung aus zwei optischen Anregungsprozessen erster Ordnung ist, hängt die Zahl der emittierten Elektronen $N_{Elektron}$ jeweils linear von der Intensität des anregenden und abfragenden Pulses ab

$$N_{Elektron} \propto I_1 \times I_2. \tag{7.4}$$

Wird die Intensität des einen Pulses verringert, so bleibt das Photoemissions-Signal

dennoch konstant, falls die Intensität des anderen Pulses um den gleichen Faktor erhöht wird. Bei Experimenten, bei denen die eine Photonenenergie kleiner als die Hälfte der Austrittsarbeit ist, $\hbar\omega < 1/2E_{vac}$, kann die Intensität dieses Pulses ohne negativen Einfluss auf den Untergrund erhöht werden bis nichtresonante Dreiphotonenprozesse an Bedeutung gewinnen. Im Gegenzug reduziert man die Intensität des anderen Pulses bis zum Verschwinden des nichtresonanten Zweiphotonen-Untergrunds und optimiert so das Verhältnis zwischen Signal und Untergrund. In Abb. 7.6 sind die unterschiedlichen Intensitäten durch verschieden dicke Pfeile berücksichtigt.

Ein weiterer Vorteil derartiger Zweifarben-Experimente mit kurzen Laserpulsen ist die Möglichkeit, die Dynamik von unbesetzten Zuständen zu untersuchen, indem die Zeitverzögerung zwischen anregendem und abfragendem Puls kontrolliert und das 2PPE-Signal in Abhängigkeit von dieser Verzögerung aufgezeichnet wird. Auf diese Weise erhält man Informationen über die zeitliche Entwicklung der Besetzung eines Zustands oberhalb des Ferminiveaus. Population und Zerfall können so direkt beobachtet werden. Die erzielbare Zeitauflösung wird dabei durch die Pulslänge der verwendeten Laserpulse und das Rauschen der 2PPE-Daten limitiert. Allerdings ist dabei zu beachten, dass Aufgrund der quantenmechanischen Unschärferelation kurze Laserpulse im Bereich von einigen zehn fs eine Energieunschärfe von einigen zehn bis hundert meV besitzen und so die Verbesserung der Zeitauflösung unweigerlich auch die Energieauflösung verschlechtert.



Abb. 7.7: Schematische Darstellung der Erhaltung des parallelen Anteils k_{\parallel} des Wellenvektors bei der Photoemission.

Bei der Photoemission der Elektronen aus dem angeregten Zustand bleibt wie bei der normalen Photoemission der Elektronenimpuls parallel zur Oberfläche $p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel}$ erhalten, während der Impuls senkrecht zur Oberfläche beliebige Werte annehmen kann. Dies ist in Abb. 7.7 schematisch dargestellt. Analog zur winkelaufgelösten Photoemissions-Spektroskopie mit UV-Strahlung (ARUPS) kann also auch mit der 2PPE die Energiedispersion der Zustände in Abhängigkeit von ihrem Parallelimpuls bestimmt werden:

$$k_{\parallel} = k_{\parallel}^{ext} = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \sin\Theta \quad \text{bzw.}$$
(7.5)

$$k_{\parallel}[\text{\AA}^{-1}] = 0.5123 \text{\AA}^{-1} \sqrt{\frac{E_{kin}}{eV}} sin\Theta .$$
(7.6)

Dabei sind m
 die freie Elektronenmasse, $E_{kin} = \hbar^2 k_{ex}^2/2m$ die kinetische Energie der Elektronen nach der Photoemission und Θ der Winkel unter dem die Elektronen die Oberfläche verlassen.

7.2.2 Bildpotentialzustände

Die Existenz von Bildpotentialzuständen vor Metalloberflächen wurde 1978 theoretisch von P. Echenique und J. Pendry vorhergesagt [82]. Der experimentelle Nachweis gelang 1984 mit inverser Photoemission, zum einen in der Gruppe von F. Himpsel [83] und zum anderen durch V. Dose *et al.* [84]. Drei Jahre später gelang der Nachweis auch mittels 2PPE durch Giesen *et al.* [85].



Abb. 7.8: Oben: Eine negative Ladung vor einer Metalloberfläche generiert eine gleichgroße positive Bildladung im Volumen.

Unten: Wahrscheinlichkeitsdichten senkrecht zur Oberfläche für den n=1,2 und 3 Bildpotentialzustand vor der Cu(100)-Oberfläche (aus Ref. [86]).

Bringt man ein Elektron in einen Abstand z vor eine leitfähige Oberfläche, so kommt es im Material zu einer Polarisierung der Oberflächenladungsdichte. Das resultierende elektrische Feld vor der Oberfläche kann mit Hilfe einer im Volumen platzierten Bildladung mit entgegengesetztem Vorzeichen und Abstand -z zur Oberfläche beschrieben werden, wie es im oberen Teil der Abb. 7.8 dargestellt ist. Die Symmetrie erlaubt die Reduktion des Problems auf die eine Dimension senkrecht zur Oberfläche. Das Elektron wird von der virtuellen positiven Ladung angezogen und seine potentielle Energie im Abstand z vor der Oberfläche beträgt

$$V(z) = E_{vac} - \frac{e^2}{4z}.$$
(7.7)

Befindet sich nun das Vakuumniveau in der Bandlücke der auf die Oberfläche projizierten Bandstruktur, so kann das Elektron nicht in das Volumen eindringen und ist vor der Oberfläche im Bildpotential gefangen. In diesem Fall entsteht eine Serie wasserstoffähnlicher Zustände, die gegen das Vakuumniveau gebunden sind und deren maximale Bindungsenergie ein sechzehntel der Rydbergenergie ist, da das Coulombpotential des Wasserstoff-Atoms 4 mal stärker ist als das Bildpotential:

$$E_n = E_{vac} - \frac{0,8504eV}{(n+a)^2}.$$
(7.8)

In dieser Beziehung ist n die Hauptquantenzahl und a steht für eine Größe, die als Quantendefekt bezeichnet wird. Dieser Quantendefekt hat seine Ursache in der Anpassung des wasserstoffartigen Anteils der Wellenfunktionen im Vakuum an die exponentiell gedämpften Bloch-Wellenfunktionen im Metall. Die dimensionslose Größe a variiert kontinuierlich mit der Position des Zustands in der Bandlücke und nimmt typischerweise Werte zwischen 0 an der Oberkante und 0,5 an der Unterkante an [87].

Die Stärke der Dämpfung der Blochwellen ist ebenfalls von der relativen Lage in der Bandlücke abhängig. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Bildpotentialelektronen in verschiedenen Metallen. Diese hängen zudem stark von der Orientierung der Oberfläche ab. Der dominante Zerfallskanal für Elektronen im Bildpotential sind inelastische Stöße mit Volumenelektronen, die zur Folge haben, dass das Bildpotentialelektron in einen unbesetzten Volumenzustand relaxiert. Die Wahrscheinlichkeit für solche inelastischen Stöße ist abhängig von dem Überlapp der Wellenfunktionen der am Stoß beteiligten Elektronen, so dass die Lebensdauer τ häufig sehr gut mit dem Modell der so genannten "bulk penetration" abgeschätzt werden kann [88]:

$$\tau^{-1} \simeq p \times \Gamma_b, \quad \text{mit} \ p = \int_{-\inf}^0 dz |\Psi(z)|^2.$$
 (7.9)

Dabei liefert das Integral p die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons mit der Wellenfunktion Ψ im Volumen und Γ_b ist die Lebensdauer der Volumenzustände mit der Energie des Bildpotentialzustands. Nach Gl. 7.9 ist also die Lebensdauer eines Zustands umgekehrt proportional zu seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Metall. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Bildpotentialelektronen im Metallvolumen, wie in Abb. 7.8 dargestellt, sehr klein ist, hat dies verglichen mit elektronischen Anregungen im Metallvolumen eine sehr lange Lebensdauer der Bildpotentialzustände zur Folge. Sie liegt für den n=1 Zustand typischerweise bei 10 - 50 fs. Mit zunehmender Quantenzahl n verringert sich der im Metall befindliche Teil der Wellenfunktion und führt so zu einem starken Anwachsen der Lebensdauer mit zunehmender Quantenzahl. Abgeleitet aus der klassischen Umlaufperiode der Elektronen im Bildpotential erwartet man im Grenzfall sehr großer n ein Anwachsen der Lebensdauer mit n^3 [82].

Das Bildpotential schließt die Elektronen nur in der Richtung senkrecht zur Oberfläche ein. Parallel dazu können sie sich annähernd frei bewegen. Einschränkungen dieser Bewegung sind durch den Anteil der Wellenfunktion im periodischen Potential des Metalls möglich und werden in Gleichung 7.10, die die parabolische Energiedispersion in Abhängigkeit vom Parallelimpuls beschreibt, durch die Verwendung einer effektiven Elektronenmasse m_{eff} berücksichtigt:

$$E(p_{\parallel}) = E_0 + \frac{p_{\parallel}^2}{2m_{eff}}.$$
(7.10)

Dabei ist E_0 die Bindungsenergie, die sich aus der oben beschriebenen Lösung des eindimensionalen Problems ergibt. Die effektive Masse wird in Einheiten der freien Elektronenmasse angegeben. Ihr Wert ist der Quotient aus der Krümmung der Dispersionsparabel des Bildpotentialelektrons und des freien Elektrons am $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Für Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen konnte experimentell bisher keine signifikante Abweichung von $m_{eff} = m_{Elektron}$ festgestellt werden.

Die oben getroffene Aussage, dass ein Bildpotentialelektron am Ende des maßgeblichen Zerfallsprozesses einen Volumenzustand besetzt, gilt bei strengerer Betrachtung nur für Elektronen im n=1 Zustand mit kleinem k_{\parallel} , die sich nahe am energetischen Minimum der Dispersionsparabel, das im Folgenden als Bandboden bezeichnet wird, befinden. Für Elektronen mit einem größeren Parallelimpuls tritt neben dem bisher beschriebenen Interband-Zerfall auch Intraband-Zerfall auf, bei dem das Elektron ebenfalls durch inelastische Stöße Energie und Impuls an ein Volumenelektron überträgt. Jedoch nimmt es am Ende des Zerfallsprozesses einen energetisch nur wenig tiefer liegenden Zustand mit gleicher Quantenzahl n näher am Bandboden ein [89]. Darüber hinaus können Zustände mit n > 1 über Interband-Zerfälle auch Zustände mit niedrigeren Quantenzahlen besetzen [90].

7.2.3 Erste Messungen mit dem neuen Lasersystem

In diesem Abschnitt werden die ersten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen mit dem neuen Experiment beschrieben. Es sind weltweit die ersten 2PPE-Messungen mit zwei unabhängig voneinander beliebig durchstimmbaren Farben bei einer Repetitionsrate oberhalb von 300 kHz. Der Abschnitt ist in zwei Teile gegliedert. Zunächst werden anhand der bekannten Eigenschaften der Bildpotentialzustände auf der Ag(001)-

92 7. Spektroskopie unbesetzter Zustände mit einem neuartigen Faser-Lasersystem

Oberfläche wie Bindungsenergie, Dispersion und Lebensdauer am $\overline{\Gamma}$ -Punkt die Leistungsfähigkeit des experimentellen Aufbaus getestet. Anschließend werden im zweiten Teil neue Ergebnisse zur Abhängigkeit der Lebensdauer vom Parallelimpuls der Elektronen gezeigt.



Abb. 7.9: Darstellung der Positionierung der optischen Komponenten und des Strahlenverlaufs auf dem optischen Tisch. Die unterschiedlichen Farben der Lichtwege verdeutlichen die verschiedenen Wellenlängen. Prismen sind durch hellblaue Dreiecke, Spiegel durch dunkelblaue Balken angedeuet. Die wesentlichen Komponenten sind: A, B und C: Prismenkompressoren für die unterschiedlichen Wellenlängen; D: Frequenzverdopplungseinheit zur UV-Licht-Erzeugung; E: Linearverschiebetisch zur Einstellung des zeitlichen Überlapps auf der Probe.

In Abb. 7.9 ist die Strahlführung auf dem optischen Tisch für die zeitaufgelösten Zweifarben-Experimente dargestellt. Im linken Teil des Tisches befinden sich der IMPULSETM und der i-NOPAduoTM. Die rechte Hälfte wird durch den optischen Aufbau belegt. Da die Laserstrahlung den NOPA divergent verlässt, müssen der rote und der grüne Strahl zunächst durch einen sphärischen Spiegel wieder kollimiert werden. Anschließend werden in den Prismenkompressoren A und B die gechirpten Pulse zeitlich komprimiert, wobei zur Minimierung von Nichtlinearitäten höherer Ordnung und Leistungsverlusten Fused-Silica-Brewsterprismen verwendet werden. Die Anordnung zweier sphärischer Spiegel mit f = 150 mm um einen 100 μ m dicken BBO-Kristall im Brennpunkt des ersten Spiegels (Bereich D in Abb. 7.9) dient der Frequenzverdopplung des grünen Strahls und erschließt so Wellenlängen im nahen UV-Bereich zwischen 340 und 250 nm. Die UV-Pulse werden anschließend im Prismenkompressor C vorkomprimiert, um nach dem Durchgang durch das Vakuumfenster auf der Probe optimal komprimierte Pulse zu erzielen. Verwendet werden hier breitbandig entspiegelte Fused-Silica-Prismen mit einem Apexwinkel von 37°, da die Polarisation

des Lichtes nach der Verdopplung senkrecht zur Tischebene liegt und daduch die Verwendung von Brewsterprismen nicht sinnvoll ist. Vor dem Strahlteiler F wird die Polarisation mit einem $\lambda/2$ -Wellenplättchen wieder in die Tischebene gedreht. Der Strahlteiler F reflektiert das UV Licht und transmittiert den roten Strahl. Von hier an laufen beide Strahlen kollinear. Gemeinsam werden sie von einem sphärischen Spiegel mit f = 500 mm auf die Probe fokussiert. Der zeitliche Versatz zwischen den Pulsen im roten und im UV-Strahl kann über den automatisierten Linearverstelltisch (M-410.CG, PI) mit einer minimalen Schrittweite von ca 0.1 μ m eingestellt werden. In der Zeitdomäne entspricht dies ca. 0,66 fs. Der maximale Verstellweg sind 100 mm, was einer Verzögerung von etwa 700 ps entspricht.

Aus Übersichtlichkeitsgründen sind in Abb. 7.9 alternative Strahlführungen zur Analyse der Laserpulse außerhalb der Kammer nicht dargestellt. So steht zur Pulslängenbestimmung für Wellenlängen zwischen 500 und 1100 nm ein Autokorrelator zur Verfügung (NOPA-Pal, Horiba-Jobin-Ivon), in den die Strahlen über Klappspiegel eingekoppelt werden können. Um die tatsächliche Pulslänge auf der Probe bestimmen zu können, wird der rote Strahl vor Eintritt in den Autokorrelator durch ein auf dem Tisch montiertes Vakuumfenster geleitet, das baugleich zu dem Einkoppelfenster in die UHV-Kammer ist. Der zeitliche Uberlapp zwischen den roten und den UV-Pulsen wird durch die Erzeugung der Differenzfrequenz in einem weiteren 100 μ m dicken BBO-Kristall eingestellt, der im gleichen Abstand wie die Probe in den Strahlengang hinter den Fokussierspiegel gebracht wird. Auch hier wird zur Simulation der Verhältnisse im echten Experiment ein UHV-Fenster in den Strahlengang gebracht. Die Differenzfrequenz wird mit einem Prisma und/oder einem Farbfilter von den Ausgansstrahlen getrennt und mit einer Fotodiode detektiert. Durch die Messung der Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerung der roten gegen die UV-Pulse kann hier auch die Kreuzkorrelation zwischen roten und UV-Pulsen aufgenommen und somit die Pulslänge der UV-Pulse auf der Probe bestimmt und die Position der Prismen im UV-Kompressor optimiert werden. Außerdem steht ein computergestütztes Gitterspektrometer für die spektrale Analyse der Pulse zwischen 350 und 950 nm zur Verfügung, in das das Licht über eine Glasfaser eingekoppelt wird.

Den in diesem Kapitel vorgestellten zeit- und winkelaufgelösten 2PPE-Experimenten liegen folgende Parameter für die verwendete Laserstrahlung zu Grunde: ein NOPA-Zweig wird bei einer zentralen Wellenlänge von 790 nm betrieben, während im anderen 565 nm verstärkt werden. Dies entspricht Photonenenergien von 1,57 eV bzw. 2,19 eV. Im Autokorrelator ergibt sich für die roten Pulse eine Länge von 36 fs, für die grünen werden 25 fs gemessen. Nach der Verdopplung des grünen Strahls erhält man UV-Pulse mit der Wellenlänge 282 nm, was einer Energie von 4,38 eV entspricht. In den ersten Experimenten hat sich heraus gestellt, dass die maximal zur Verfügung stehenden Pulsenergien, vor allem die der UV-Pulse, reduziert werden müssen, um den störenden Einphotonen-Photoemissions-Untergrund in der Messung niedrig zu halten und die Ausbeute an Photoelektronen auf wenige Elektronen pro Laserpuls zu beschränken. Raumladungseffekte, die sonst zu einer Verbreiterung und Verschiebung der gemessenen Zustände führen, können so verhindert werden. So werden schließlich zur Photoemission UV-Pulse mit einer Energie von ca. 0,2 nJ und IR-Pulse mit ca. 40 nJ auf die Probe fokussiert.



Abb. 7.10: (a) Winkelaufgelöstes Photoelektronen-Spektrum im Bereich der Bildpotentialzustände einer Ag(001)-Oberfläche, aufgenommen mit 15 eV Passenergie und 4 s Messzeit. Die Bindungsenergie ist der energetische Abstand der Elektronen zur Vakuumenergie. Die Elektronenzählrate ist farbig kodiert und nimmt von rot nach violett logarithmisch zu. (b) Linienprofil durch den nebenstehenden Datensatzbei einem Emissionswinkel $\Theta = 0^{\circ}$ zeigt die Bindungsenergien der Elektronen am Minimum der Dispersionskurve.

In Abb. 7.10 (a) ist ein winkelaufgelöstes 2PPE-Spektrum zu sehen. Die Oberflächennormale der Probe ist bei dieser Messung um 5° relativ zur Analysatorachse gedreht. Die Messzeit beträgt 4 s. Die Passenergie der Elektronen im Analysator ist auf 15 eV eingestellt. Der abfragende IR-Puls ist gegenüber dem Zeitpunkt, zu dem die Zählrate im n = 1 Zustand maximal ist, um 75 fs verzögert. Der Eintrittswinkel der Elektronen in den Analysator ist auf der horizontalen Achse aufgetragen. Vertikal ist die Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau dargestellt. Da bisher keine Messung der exakten Lage der niederenergetischen Abschneidekante der Elektronen im Energiespektrum vorliegt, wird hier als Fixpunkt der Energieachse die in den Messungen von Schuppler et al. bestimmte Bindungsenergie des n = 2 Zustands festgesetzt [91]. Durch den Farbton im Bild wird die Zählrate der Elektronen wiedergegeben, sie nimmt von rot über gelb, grün und blau bis zu violett kontinuierlich zu. Durch die UV-Photonen mit ihrer Energie von 4,38 eV werden Zustände bis knapp unterhalb der Vakuumkante besetzt, da die Austrittsarbeit der Probe bei 4,43 eV liegt [91]. In der Abbildung erkennt man deutlich die nach oben geöffneten und parabelähnlich geformten Intensitätsmaxima des n = 1 und n = 2 Bildpotentialzustands. Abbildung 7.10 (b) zeigt ein vertikales Linienprofil durch den Bandboden der Parabeln und in

blau eine Fitkurve mit drei gaussförmigen Maxima. Für eine gute Zählstatistik sind die Daten über einen Winkelbereich von $\pm 0, 5^{\circ}$ gemittelt. In dem Linienprofil sind die Maxima, die dem n = 1 und dem n = 2 Bildpotentialzustand zugeordnet werden können, klar voneinander getrennt. Der n = 3 Zustand ist als Schulter am n = 2 bei niedrigeren Bindungsenergien klar zu erkennen. Das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Maxima ist aufgrund des verzögert eintreffenden Abfragepulses zugunsten der langsamer zerfallenden Zustände n = 2 und n = 3 verschoben. Die Halbwertsbreiten der angepassten Gausskurven sind 87, 74 und 95 meV für die drei Zustände. Der energetische Abstand zwischen dem n = 1 und dem n = 2 Zustand beträgt 381 meV, der zwischen n = 2 und n = 3 ist 91 meV. Tabelle 7.1 zeigt eine Gegenüberstellung der hier erzielten Ergebnisse mit den Messungen der Bindungsenergien der ersten drei Bildpotentialzustände von Schuppler *et al.* [91] und den dort abgeleiteten theoretisch erwarteten Werten.

	$\Delta E_B \ (\mathrm{meV})$			
n	(1)	(2)	(3)	
1 - 2	381	371	369	
2 - 3	91	87	86	
3 - 4	35.1	44	33.2	

Tab. 7.1: Gegenüberstellung der Bindungsenergiedifferenzen der ersten drei Bildpotentialzustände auf Ag(001); (1) diese Arbeit, (2) Schuppler *et al.* [91] und (3) theoretisch erwartet bei konstantem Quantendefekt a = 0.26 [91].

Die Ubereinstimmung der theoretisch nach Gl. 7.8 mit a = 0,26 erwarteten Werte mit den experimentell ermittelten Daten von Schuppler *et al.* ist sehr gut. Hingegen fallen die mit dem neuen System gemessenen Abstände beide um ca. 4 % größer aus. Die Überprüfung der Kalibrierung der Energieachse des Detektors wird zeigen, ob die Abweichung auf eventuell eine fehlerhafte werkseitige Kalibrierung zurückgeführt werden kann.

Durch die Analyse weiterer vertikaler Linienprofile kann die Energiedispersion der Zustände in Abhängigkeit vom Parallelimpuls bestimmt werden. In Abb. 7.11 (a) sind vertikal gegeneinander verschoben 25 Linienprofile aus Abb. 7.10 (a) dargestellt. Daneben ist in Abb. 7.11 (b) ist die Energie des n = 1 Zustands relativ zum Vakuumniveau in Abhängigkeit vom Wellenvektor parallel zur Oberfläche k_{||}, welcher aus dem Detektionswinkel und der kinetischen Energie gemäß Gl. 7.6 berechnet wurde, aufgetragen. Entsprechend der erwarteten parabolischen Dispersion (Gl. 7.10) ist eine Parabel an die Daten angepasst, aus deren Krümmung eine effektive Masse der Elektronen im Bildpotentialzustand von $1, 4 \times m_e$ hervorgeht. In frühen 2PPE-Messungen wurde von Giesen *et al.* ein Wert von $m_{eff} = (1, 15 \pm 0, 1) \times m_e$ ermittelt [85]. Neuere Messungen von Ferrini *et al.* finden mit hoher Genauigkeit und in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie $m_{eff} = (0, 99 \pm 0, 02) \times m_e$ [92]. Die große Ab96



Abb. 7.11: (a) Vertikal gegeneinander verschobene Linienprofile aus Abb. 7.10 (a) bei Detektionswinkeln von -7° bis 17° . (b) Bindungsenergie des n = 1 Zustands in Abhängigkeit vom Parallelimpuls der Elektronen, wobei die durchgezogene Linie eine angepaßte Parabel zur Bestimmung der effektiven Masse des Zustands ist.

weichung von den Literaturwerten kann vermutlich auf Aufladungseffekte oder magnetische Streufelder im Probenbereich zurückgeführt werden.

In Abb. 7.12 (a) sind analog zu Abb. 7.11 (b) die Ergebnisse einer Serie von vier winkelaufgelösten Energiespektren zusammengefasst, die bei den Probenwinkeln 5°, -5° , -20° und $-34,6^{\circ}$ aufgenommen wurden. Auffällig ist der starke Versatz zwischen den einzelnen Messungen. Abbildung 7.12 (b) zeigt einen Versuch durch Normierung und Verschiebung der Winkelachse der einzelnen Messungen den Einfluss der vermuteten Störfelder herauszurechnen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass $m_{eff} = m_e$ gilt [92]. Vorallem bei größeren Emissionswinkeln zeigt sich jedoch anhand der erheblichen Abweichungen der einzelnen Datensätze voneinander, dass die angewandten Korrekturen die tatsächlichen Verzerrungen der Daten nicht korrekt berücksichtigen. Da eine effektive Kalibrierung der Daten scheinbar nicht möglich ist können bisher keine quantitativen Aussagen zur Dispersion der Zustände gemacht werden. Es ist jedoch absehbar, dass nach der Beseitigung der störenden Einflüsse ein effizientes Werkzeug zur quantitativen Analyse der k_{||}-Abhängigkeit von besetzten und unbesetzten Zuständen zur Verfügung stehen wird.

Neben der energetischen Position und der Dispersion von unbesetzten Zuständen oberhalb des Ferminiveaus ist die Dynamik solcher Zustände von großem Interesse. Die zeitaufgelöste 2PPE bietet hervorragende Möglichkeiten, diese Dynamik bis hin-



Abb. 7.12: (a) Bindungsenergie des n = 1 Zustands in Abhängigkeit vom Photoemissionswinkel, dargestellt für vier Messungen bei unterschiedlichem Probenwinkel. (b) Die Winkelachse des Detektors wurde so umskaliert, dass die Krümmung der Dispersionskurve in der Messung bei 5° Probenwinkel $m_{eff} = m_e$ ergibt. Gleichzeitig wurden die Spektren auf der Winkelachse gegeneinander verschoben.



Abb. 7.13: Stapel vertikal angeordneter Bindungsenergiespektren am $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Die Farbe zeigt die Elektronenzählrate bei der jeweiligen Energie. Die einzelnen Spektren wurden mit unterschiedlichem Zeitversatz zwischen Pump- und Abfragepuls aufgenommen. Der Zeitunterschied zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren beträgt 5 fs.

unter zur fs-Zeitskala zu studieren. In Abb. 7.13 sind Linienprofile durch den Bandboden der Dispersionsparabeln in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls dargestellt. Auf der vertikalen Achse ist die Bindungsenergie aufgetragen, horizontal die Zeitverzögerung. Die Elektronenzählrate wird, wie in den winkelaufgelösten Energiemessungen in Abb. 7.10, durch die Farbe in der Abbildung berücksichtigt. Die einzelnen Linienprofil stammen aus einer Serie winkelaufgelöster Spektren, in der die Zeitverzögerung Δt zwischen Pump- und Abfragephoton in 5f-Schritten zwischen -200 und 1000 fs variiert wurde. Um laserbedingte Intensitätsschwankungen zu korrigieren, sind die einzelnen Linienprofile auf die Intensität in einem Bereich ohne Zweiphotonen-Photoelektronen oberhalb des n = 3 Zustands normiert. Zu Beginn, bzw. solange der abfragende Puls vor dem anregenden Puls auf der Probe auftrifft, ist nur der konturlose, durch inelastisch gestreute Elektronen hervorgerufene Untergrund zu sehen. Mit wachsendem Uberlapp zwischen Abfrageund Pumppuls ist dann das Anwachsen der Signale von den n = 1,2 und n = 3 Bildpotentialzuständen zu sehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Lebensdauern der Zustände erreicht der n = 1 Zustand seine maximale Intensität etwas eher als der n = 2 Zustand. Der n = 3 Zustand ist zunächst nur als Schulter am n = 2 zu erkennen. Das Verhältnis zwischen den Intensitäten von n = 1 und 2 ist bei der maximalen Intensität des n = 1 Zustands mit ca. 10 : 1 am größten und nimmt von da an mit wachsendem Δt stetig ab. Dies liegt daran, dass aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern die Population im n = 1 Zustand sehr viel schneller abnimmt als im n = 2. Das gleiche Verhalten kann auch für n = 2 und n = 3 beobachtet werden. Aufgrund der langen Lebensdauer des n = 3 ist dieser für große Verzögerungen als eigenständiges Maximum in den Kurven zu erkennen.



Abb. 7.14: Darstellung der Intensität der Signale der n = 1, 2 und 3 Bildpotentialzustände in Abhängigkeit von der Pump-Abfrage-Zeitverzögerung auf einer logarithmischen Intensitätsachse (rote, blaue und grüne Rauten). Die schwarzen Kurven sind Fitkurven bestehend aus einer gaussförmigen Gerätefunktion (Kreuzkorrelation von Pump- und Abfragepuls) gefaltet mit einem exponentiellen Zerfall. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die im Fit ermittelte Kreuzkorrelation mit einer Halbwertsbreite von 70 fs.

Trägt man die aus Fitkurven bestimmten Intensitäten der drei Bildpotentialzustände in Abhängigkeit von der Verzögerung auf, so erhält man den in Abb. 7.14 dargestellten Zusammenhang. Dabei wurden unterschiedliche Farben für die drei Zustände verwendet. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven, in denen eine Gausskurve mit einem exponentiellen Zerfall gefaltet ist. Die Gausskurve berücksichtigt die Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragepuls und der exponentielle Zerfall gibt die zeitliche Entwicklung der Population der Bildpotentialzustände wieder. Die Auswertung wird erschwert durch relativ starkes Rauschen auf den Daten von 10 - 20 %. Ursache hierfür sind zum Einen Intensitätsschwankungen von Pump- und Abfragestrahl und zum Anderen die teilweise instabile Strahllage, durch die der räumliche und zeitliche Überlapp auf der Probe schwankt. Aus den Daten in Abb. 7.14 ergeben sich Lebensdauern für n = 1, 2 und 3 von 57 ± 10 fs, 165 ± 10 fs und 380 ± 20 fs. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Experimenten von Shumay *et al.* [93].

	au (fs)			
n	(1)	(2)		
1	57 ± 10	55 ± 5		
2	165 ± 10	160 ± 10		
3	380 ± 20	360 ± 15		

Tab. 7.2: Gegenüberstellung der Lebensdauern der ersten drei Bildpotentialzustände auf Ag(001), bestimmt (1) in dieser Arbeit und (2) bei Shumay *et al.* [93].

Die in der Fitroutine ebenfalls bestimmte Breite der Kreuzkorrelation von Pumpund Abfragepuls beträgt in dieser Messung 73 ± 5 fs. Setzt man für den IR-Puls die im Autokorrelator gemessenen 36 fs und gaussförmige Pulsformen an, so ergibt sich daraus die UV-Pulslänge von ca. 70 fs. An anderen Messtagen wurden aus den Lebensdauermessungen Kreuzkorrelationsbreiten bis hinunter zu 55 fs bestimmt, was der minimal realisierten UV-Pulslänge von ca. 44 fs entspricht.

Bei genauer Betrachtung der Daten des n = 3 Zustands fallen die regelmäßigen Oszillationen der 2PPE-Intensität auf, die bei den anderen beiden Zuständen nicht zu beobachten sind. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 7.15 (a) die Abweichung der Intensität von der Fitkurve in Abb. 7.14 gezeigt. Die schwarze durchgängige Kurve ist eine Kosinusfunktion mit 118±1 fs Periodendauer, die an die Oszillation angepasst ist. Die Ursache für diese Schwingung ist in der Evolution der koherent angeregten Superposition der Bildpotentialzustände n = 3 und 4 zu suchen.

$$\Psi(t=0) = c_1 \Psi_1(0) + c_2 \Psi_2(0). \tag{7.11}$$

Die koherente Anregung ist möglich, wenn die Energieunschärfe des anregenden Laserpulses größer ist als der energetische Abstand der Zustände. Bei ungestörter Kohärenz zwischen den Zuständen ergibt sich die zeitabhängige Wellenfunktion des Superposi-

Abb. 7.15: (a) Abweichungen der logarithmierten Lebensdauerdaten des n =3 Zustands von einem reinen exponentiellen Zerfall, der in Abb. 7.14 an die Daten angefittet wurde. An die periodischen Abweichungen ist eine Kosinusfunktion angepaßt worden. (b) Der Vergleich der Daten mit einer Fitkurve, die die koherente Anregung von n = 3 und 4 gemäß Gl. 7.13 berücksichtigt, zeigt eine hervorragende Übereinstimmung.



tionszustands mit

$$\Psi(t) = \sum_{k=3}^{4} c_k \Psi_k(0) e^{-(i\omega_k + \frac{1}{\tau_k})t}.$$
(7.12)

Dabei ist $\omega_k = E_k - E_m/\hbar$ mit der Energie E_m des Zustands, in den der angeregte Zustand mit der Lebensdauer τ_k zerfällt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Superpositionszustands oszilliert in senkrechter Richtung zur Oberfläche mit der Frequenz $\omega_{43} = (E_4 - E_3)/\hbar$. Da ein Elektron bei der Photoemission seinen Impuls vom Festkörper erhält ist die Photemissionswahrscheinlichkeit von Elektronen aus einem solchen oszillierenden Superpositionszustand von der aktuellen Position vor der Oberfläche abhängig. Entsprechend oszilliert die Photoemissionsintensität ebenfalls mit der Frequenz ω_{43} :

$$I(t) = Ce^{-\frac{\iota}{\tau}} (A + B\cos(\omega_{43}t)) \tag{7.13}$$

Der beobachtete exponentielle Zerfall des Zustands ist demnach von einer Kosinusschwingung mit der Frequenz ω_{43} überlagert. A, B und C sind experimentspezifische Vorfaktoren. In Abb. 7.15 (b) ist eine Kurve gemäß Gl. 7.13 an die Zerfallskurve des n = 3 Zustands angepasst worden. Die Intensitätsschwankungen werden durch den Verlauf der Fitkurve hervorragend wiedergegeben.

Die Methode, über diese Quantenoszillationen den energetischen Abstand von benachbarten Energieniveaus zu bestimmen, ist als "Quantum-Beat Spectroscopy" bekannt [94]. Diese Art der Spektroskopie wurde in der zeitaufgelösten 2PPE zum erstenmal bei der Untersuchung von Bildpotentialzuständen auf Cu(001) durch Höfer *et al.* realisiert [95].

7.2. Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an einer Ag(100)-Oberfläche 101

Mit dem zu Begin dieses Abschnitts dargestellten experimentellen Aufbau konnte bisher eine minimale UV-Pulslänge von ca. 45 fs erreicht werden, wobei die Analyse der Pulslänge auf der Auswertung von Lebensdauermessungen des ersten Bildpotential-Zustands und der darin enthaltenen Kreuzkorrelation aus Pump- und Abfragepuls beruht. Nach dem Zeit-Bandbreite-Produkt haben Gausspulse dieser Länge eine minimale Energieunschärfe von etwa 40 meV. Dies kann als untere Grenze für die Anregungsbandbreite der im vorliegenden Experiment verwendeten und mit 70 fs etwas längeren UV-Pulse angesehen werden, da die wesentlichen Parameter des zugrunde liegenden grünen Strahls vergleichbar sind und die größere Pulslänge folglich hauptsächlich auf nicht optimale Komprimierung der UV-Pulse zurückzuführen ist.

Nach Gleichung 7.8 liegt für a = 0,26 der energetische Abstand zwischen n = 3 und n = 4 auf der Ag(001)-Oberfläche bei 33,2 meV. Die kohärente Anregung durch den UV-Puls ist demnach möglich. Die in Abb. 7.15 dargestellten oszillierenden Abweichungen vom rein exponentiellen Zerfall des n = 3 Zustands haben eine Periodendauer von 118 fs. Daraus folgt in sehr guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage eine Bindungsenergiedifferenz von $35, 3 \pm 0, 3$ meV. Das exponentielle Abklingen der Oszillationen mit der Zerfallskonstanten $1/\tau_{n=3}$ bei zunehmender Zeitverzögerung Δt , wie es nach Gl. 7.12 erwartet wird, ist in dieser Darstellung der Daten nicht sichtbar, da die Abweichungen der logarithmierten Daten aufgetragen sind. Auf der sehr ähnlichen Cu(001)-Oberfläche konnten von Reuß *et al.* Quantenoszillationen zwischen den n = 3 und n = 4 Bildpotentialzuständen mit 75 fs langen UV-Pulsen angeregt werden [96]. Die in diesem Experiment ermittelte Schwingungsperiode der Quantenoszillationen ist 115 fs.



Abb. 7.16: Die Zerfallsrate des n = 1 Bildpotentialzustands $\Gamma = \hbar/\tau$ in Abhängigkeit von der Parallelenergie der Elektronen. Analog zur Bestimmung der Lebensdauer am $\overline{\Gamma}$ -Punkt wurden aus der gleichen zeitaufgelösten Spektrenserie die Lebensdauern der Bildpotentialelektronen in Abhängigkeit von k_{\parallel} bestimmt.

Trägt man die Zerfallsrate $\Gamma = \hbar/\tau = 635 \text{ meVfs}/\tau$ des n = 1 Zustands in Abhängigkeit von der Parallelenergie $E_{\parallel} = E(k_{\parallel}) - E(k_{\parallel}=0)$ auf, so erhält man den in Abb. 7.16 punktiert dargestellten Verlauf. Aufgrund der weiter oben im Zusammenhang mit der Dispersion der Zustände beschriebenen Probleme mit elektrischen bzw. magnetischen Restfeldern wachsen die Fehlerbalken für die Energie mit zunehmenden Parallelimpuls und sind deutlich größer als die im Experiment erreichte Energieauflösung. Trotz dieser Fehlereinflüsse ist gut zu erkennen, dass die Zerfallsrate mit wachsendem k_{\parallel} in guter Näherung linear mit der Energiedifferenz zum Bandboden zunimmt. Die aus den Daten ermittelte Steigung beträgt 34 meV/eV. Auf der verwandten Cu(001)-Oberfläche wurde von Berthold *et al.* ebenfalls in winkelaufgelösten 2PPE Messungen eine Steigung von 47 meV/eV und damit eine vergleichbare Abhängigkeit des n = 1 Bildpotentialzustands vom Parallelimpuls gefunden [89].

Die gute Übereinstimmung der hier am Ag(001) gewonnenen Ergebnisse mit den Cu(001)-Daten steht im Widerspruch zu Untersuchungen von Ferrini *et al.* und Giannetti *et al.* [92,97]. Dort finden die Experimentatoren bei der k_{||}-abhängigen Auswertung der Linienbreite des n = 1 Zustands in Einfarben-2PPE-Experimenten einen Proportionalitätsfaktor zwischen Zerfallsrate und Parallelenergie von 120 meV/eV, d.h. einen etwa drei mal so großen Wert wie auf Cu(001). Die Existenz eines weiteren maßgeblichen Zerfallskanals für Bildpotentialelektronen auf der Ag(001)-Oberfläche, wie sie von Gianetti *et al.* vermutet wird, kann aufgrund der guten Übereinstimmung der in dieser Arbeit gefundenen Lebensdauern mit theorethischen Vorhersagen und Experimenten auf der sehr ähnlichen Cu(001)-Oberfläche nicht bestätigt werden.

Abb. 7.17: Beschreibung der beiden dominierenden Zerfallskanälen der Bildpotentialzustände an der der Ag(001)verwandten Cu(001)-Oberfläche nach Ref. [89]. (a) Intraband-Zerfall, (b) Interband Zerfall. Dunkelgrau sind die besetzten Zustände unterhalb der Fermienergie E_F , hellgrau die unbesetzten Zustände oberhalb von E_F dargestellt.



Hieraus ergibt sich für die Ag(001)-Oberfläche ein analoges Bild mit zwei wesentliche Zerfallskanälen, die von Berthold *et al.* identifiziert werden konnten. Sie sind in Abb. 7.17 schematisch dargestellt. Der eine Kanal, siehe Abb. 7.17 (b), beschreibt die Rückkehr des Elektrons in das Volumenmaterial und wird als Interband-Zerfall bezeichnet. Der andere Kanal beschreibt den Übergang in einen Bildpotentialzustand gleicher Quantenzahl mit niedrigerem Parallelimpuls, siehe Abb. 7.17 (a). Dieser wird als Intraband-Zerfall bezeichnet. Bei beiden Prozessen müssen Energie und Impuls des zerfallenden Elektrons in einem inelastischen Stoß an ein Volumenelektron

übertragen werden. Der Überlapp der Wellenfunktionen der am Stoß beteiligten Elektronen ist also entscheidend für die Effizienz der Prozesse. Weiterhin ist der Überlapp der Wellenfunktionen zwischen Anfangs- und Endzustand ein maßgeblicher Faktor in der Berechnung der Zerfallsrate. Die Zerfallsrate im Interband-Kanal nimmt mit zunehmendem k_{\parallel} vor allem aufgrund der dort schmaler werdenden Oberflächenband-lücke und dem dadurch verursachten größeren Überlapp der Wellenfunktionen der gestreuten Elektronen zu. Gleichzeitig verstärkt sich der Intraband-Zerfall durch die größere Anzahl möglicher Endzustände im Bildpotential mit, im Vergleich zum Anfangszustand, geringerer Energie und Parallelimpuls. Im Falle des n = 1 Bildpotential-Zustands auf Cu(001) ergeben die Simulationen, dass beide Prozesse zu etwa gleichen Teilen zum Anwachsen der Zerfallsrate mit steigendem Parallelimpuls der Bildpotentialektronen beitragen.

104 7. Spektroskopie unbesetzter Zustände mit einem neuartigen Faser-Lasersystem
8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind die Grundlagen für zeitaufgelöste Untersuchungen der Elektronendynamik an dünnen hochgeordneten Molekülschichten auf leitfähigen Oberflächen gelegt worden. So konnte zum einen ein neuartiges faserbasiertes Lasersystem als Lichtquelle für zeitaufgelöste Zweiphotonenphotoemissions-Spektroskopie in Betrieb genommen und dessen Leistungsfähigkeit demonstriert werden. Zum anderen wurde das Wachstum geordneter Molekülstrukturen in der ersten 6T-Moleküllage auf der Ag(001)-Oberfläche umfassend mit STM und LEED untersucht.

In STM- und LEED-Experimenten konnten insgesamt fünf unterschiedliche 6T-Strukturen bei Monolagenbedeckung auf der Ag(001)-Oberfläche charakterisiert werden, die alle aus flach auf der Oberfläche liegenden Molekülen aufgebaut sind. Dabei konnten starke Hinweise auf ein bisher für 6T-Moleküle nicht dokumentiertes Stranski-Krastanov-Wachstum auf der Ag(001)-Oberfläche gesammelt werden. Die unterschiedlichen Molekülstrukturen unterscheiden sich unter anderem in ihrer Moleküldichte. Dies sorgt für das weitgehend separate Auftreten der einzelnen Strukturen bei unterschiedlichem Bedeckungsgrad der Oberfläche. Die erste geordnete, noch locker gepackte, Phase wird bei einer Dichte von $0, 41 \pm 0, 06$ Molekülen/nm² beobachtet. Im Bereich der nahezu vollständig gefüllten Monolage werden vier langreichweitig geordnete 6T-Strukturen beobachtet, die sich mit 0,53, 0,55, 0,59 und 0,6 Molekülen/nm² geringfügig in der Moleküldichte unterscheiden. Es handelt sich dabei um Strukturen, die aufgrund ihrer charakteristischen Strukturelemente als Doppelpackstruktur, Zopfstruktur, Orthogonalstruktur und Diagonalstruktur bezeichnet werden.

In der Molekülanordnung mit der niedrigsten Moleküldichte ist die Moleküllängsachse entlang einer der [100]-Hochsymmetrierichtungen ausgerichtet. Die Einheitszelle ist inkommensurat zur Ag-Oberfläche. Alle anderen beobachteten 6T-Strukturen sind kommensurat zur Ag(001)-Oberfläche und die 6T-Moleküle sind entlang der dichtgepackten [110]-Richtungen ausgerichtet.

Im Gegensatz zur Gasphase sind flach auf einer Oberfläche adsorbierte 6T-Moleküle chiral. Die Händigkeit der Moleküle und ihre Konturen spielen aufgrund des geringen Molekülabstands innerhalb der kommensuraten Strukturen eine fundamentale Rolle bei der Strukturbildung. So sind Doppelpack-, Orthogonal- und Diagonalstruktur homochiral, hingegen ist die Zopfstruktur eine heterochirale Molekülanordnung. Bei Doppelpack- und Zopfstruktur wird eine Dimerbildung der 6T-Moleküle beobachtet. Diese führt dazu, dass die Einheitszelle der Doppelpackstruktur zwei und die der Zopfstruktur vier 6T-Moleküle enthält. Die Einheitszellen von Orthogonal- und Diagonalstruktur enthalten jeweils nur ein 6T-Molekül.

Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal der Zopfstruktur ist, dass sich bei allen eingebauten 6T-Molekülen die Schwefelatome im vierten und fünften Thiophenring nicht in trans- sondern in cis-Stellung befinden. Damit ist dies die erste dokumentierte langreichweitig geordnete 6T-Struktur überhaupt, in der die 6T-Moleküle einheitlich in der gleichen, von der energetisch günstigsten all-trans-Konfiguration verschiedenen, Molekülkonformation vorliegen. In STM-Messungen an Molekülen in lockerer Packung konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur auch nach der Adsorption der 6T-Moleküle auf der Ag(001)-Oberfläche trans-cis-Isomerisierungsprozesse stattfinden. Der cis-Zustand ist jedoch scheinbar nur innerhalb der Zopfstruktur und in dichtgedrängten ungeordneten Bereichen stabil.

Zusätzlich zur Charakterisierung der Molekülstrukturen wurde auch das Verhalten der Schichten bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Erhitzen der Probe auf eine Temperatur von 480 K zur Verschmelzung der 6T-Moleküle miteinander und so zu verzweigten Molekülstrukturen führt. Auf der getemperten Probe sind keine einzelnen 6T-Moleküle mehr auf der Oberfläche zu finden und zwischen den verästelten Thiophenpolymeren, die dann 40 - 45 % der Oberfläche bedecken, befinden sich bei der Verschmelzung der Moleküle anfallende Bruchstücke. Die Starttemperatur für den Polymerisierungsprozess liegt bei etwa 430 K.

Mit dem Ziel die Elektronendynamik unbesetzter elektronischer Zustände mit hoher Energie und Zeitauflösung zu studieren wurde ein neues Zweiphotonen-Photoelektronenspektroskopie-Experiment konzeptioniert und aufgebaut. Als Lichtquelle wird ein neuartiger kommerziell erhältlicher Faserlaser eingesetzt, der zwei nichtkollineare optisch parametrische Verstärker pumpt. Verglichen mit den bisher erhältlichen durchstimmbaren und für Photoemissions-Experimente einsetzbaren Lasersystemen stellt dies eine Verbesserung bei der Pulsrepetitionsrate um eine Größenordnung dar. Zur parallelen Detektion von kinetischer Energie und Emissionswinkel der Photoelektronen steht ein Halbkugelanalysator mit CCD-Detektor zur Verfügung. Anhand von zeitaufgelösten Zweiphotonenphotoemissions-Messungen an Bildpotentialelektronen vor einer Ag(001)-Oberfläche konnte die Leistungsfähigkeit des neuen Systems demonstriert werden. Bindungsenergieen und Lebensdauern für die ersten drei Bildpotentialzustände wurden bestimmt. Die gewonnen Werte stimmen sehr gut mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen ähnlicher Experimente überein. Die Abhängigkeit der Lebensdauer (n=1) von dem Parallelimpuls $\hbar k$ zeigt in guter Näherung einen linearen Anstieg der inversen Lebensdauer mit steigender Energiedifferenz zum $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Die Steigung des Anstiegs ist mit Daten aus der Literatur zum n=1 Zustand auf der verwandten Cu(001)-Oberfläche vergleichbar. Damit können die Ergebnisse zur Aufklärung einer Kontroverse in der Literatur über mögliche zusätzliche Zerfallskanäle der Bildpotentialelektronen auf der Ag(001)-Oberfläche im Vergleich zu denen auf der Cu(001)-Oberfläche beitragen und solche weitgehend ausschließen.

Abkürzungsverzeichniss

- STM scanning tunneling microscopy
- LEED low energy elektron diffraction
 - 6T Sexithiophen
 - BJT bipolar junction transistor
 - FET fieldeffekt transistor
- LED light emitting diode
- OFET organic fieldeffect transistor
- OFET organic light emitting diode
- HOMO highest occupied molecular orbital
- LUMO lowest unoccupied molecular orbital
- HOPG highly oriented pyrolytic graphite
- LDOS local density of states
- SPA-LEED spot profile analysis LEED
 - SEM scanning electron microscopy
 - HT-STM high temperature STM
 - RT-STM room temperature STM
 - UHV ultra high vakuum
 - AFM atomic force microscopy
 - 2P pair structure
 - PL plait structure
 - OR orthogonal row structure
 - DR diagonal row structure
 - NN next neighbour distance

8. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

- [1] Walter H. Brattain. Laboraufzeichnungen vom 24.12.1947. Bell Labs, 1947.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, page 579, 1977.
- [3] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink. Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, 63(6):565–576, 1996.
- [4] G. Witte and C. Wöll. Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. *Journal of Materials Research*, 19(7):1889– 1916, 2004.
- [5] P. Leclere, M. Surin, P. Viville, R. Lazzaroni, A.F.M. Kilbinger, O. Henze, W.J. Feast, M. Cavallini, F. Biscarini, A.P.H.J. Schenning, and E.W. Meijer. About Oligothiophene Self-Assembly: From Aggregation in Solution to Solid-State Nanostructures. *Chem. Mater.*, 16(23):4452–4466, 2004.
- [6] G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, and F. Garnier. A Field-Effect Transistor Based on Conjugated Alpha-Sexithienyl. *Solid State Communications*, 72(4):381–384, 1989.
- [7] A. Soukopp, C. Seidel, R. Li, M. Bässler, M. Sokolowski, and E. Umbach. Highlyordered ultrathin films of quaterthiophene on a Ag(111) surface. *Thin Solid Films*, 285:343–346, 1996.
- [8] A. Soukopp, K. Glöckler, P. Bäuerle, M. Sokolowski, and E. Umbach. High order and submolecular imaging of end-capped quinquethiophene on Ag(111). *Advanced Materials*, 8:902, 1996.
- [9] M. B. Nardelli, D. Cvetko, V. DeRenzi, L. Floreano, R. Gotter, A. Morgante, M. Peloi, F. Tommasini, R. Danieli, S. Rossini, C. Taliani, and R. Zamboni. Ordering of a prototypical conjugated molecular system during monolayer growth on the (1x2)-Au(110) surface. *Physical Review B*, 53(3):1095–1098, 1996.

- [10] T. Okajima, S. Tanimura, K. Hamano, T. Kurata, Y. Uehara, T. Ogama, H. Koezuka, S. Narioka, T. Araki, and Y. Ouchi. NEXAFS spectroscopic studies of molecular orientation in [alpha]-sexithienyl evaporated thin films on metal films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78(1-3):379–382, 1996.
- [11] W. Gebauer, C. Väterlein, A. Soukopp, M. Sokolowski, R. Hock, H. Port, P. Bäuerle, and E. Umbach. Unusual luminescence of thin vapour-deposited oligothiophene films. *Synthetic Metals*, 87(2):127–135, 1997.
- [12] A. Soukopp, K. Glöckler, P. Kraft, S. Schmitt, M. Sokolowski, E. Umbach, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, and E. Hadicke. Superstructure formation of large organic adsorbates on a metal surface: A systematic approach using oligothiophenes on Ag(111). *Physical Review B*, 58(20):13882–13894, 1998.
- [13] S. Prato, L. Floreano, D. Cvetko, V. De Renzi, A. Morgante, S. Modesti, F. Biscarini, R. Zamboni, and C. Taliani. Anisotropic ordered planar growth of alphasexithienyl thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(37):7788–7795, 1999.
- [14] M. Rei Vilar, G. Horowitz, P. Lang, O. Pellegrino, and A. M. Botelho do Rego. Surface analysis of oligothiophene films using HREELS: molecular orientation effects. Advanced Materials for Optics and Electronics, 9(5):211–218, 1999.
- [15] L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. L. Meyerheim, H. Maltor, B. C. C. Cowie, T. Lee, and P. Bäuerle. Adsorption site determination of a large pi-conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: Endcapped quaterthiophene on Ag(111). *Physical Review B*, 66(7):075412, 2002.
- [16] M. Kiguchi, G. Yoshikawa, and K. Saiki. Temperature and thickness dependence of molecular orientation of alpha-sexithienyl on Cu(111). *Journal of Applied Physics*, 94(8):4866–4870, 2003.
- [17] M. Kiguchi, S. Entani, K. Saiki, and G. Yoshikawa. One-dimensional ordered structure of alpha-sexithienyl on Cu(110). *Applied Physics Letters*, 84(18):3444– 3446, 2004.
- [18] M. Kiguchi, G. Yoshikawa, S. Ikeda, and K. Saiki. Molecular orientation control of sexithienyl thin film on Cu substrates. *Surface Science*, 566:603–607, 2004.
- [19] G. Yoshikawa, M. Kiguchi, S. Ikeda, and K. Saiki. Molecular orientations and adsorption structures of alpha-sexithienyl thin films grown on Ag(110) and Ag(111) surfaces. *Surface Science*, 559(2-3):77–84, 2004.
- [20] A. J. Mäkinen, J. P. Long, N. J. Watkins, and Z. H. Kafafi. Sexithiophene adlayer growth on vicinal gold surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(12):5790– 5795, 2005.

- [21] F. Cicoira, J.A. Miwa, M. Melucci, G. Barbarella, and F. Rosei. Ordered assembly of alpha-quinquethiophene on a copper oxide nanotemplate. *Small*, 2:1366–1371, 2006.
- [22] H. Inoue, G. Yoshikawa, and K. Saiki. Molecular chain structure of alphasexithienyl on Ag(110) observed by scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(3A):1794–1796, 2006.
- [23] J. Ivanco, T. Haber, R. Resel, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey. Electronic and geometric structure of electro-optically active organic films and associated interfaces. *Thin Solid Films*, 514(1-2):156–164, 2006.
- [24] H. Glowatzki, S. Duhm, K. F. Braun, J. P. Rabe, and N. Koch. Molecular chains and carpets of sexithiophenes on Au(111). *Physical Review B*, 76(12):-, 2007.
- [25] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. Applied Physics Letters, 40(2):178–180, 1982.
- [26] C. J. Chen. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press, NewYork, 1993.
- [27] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 50(25):1998–2001, 1983.
- [28] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review B*, 31(2):805–813, 1985.
- [29] Baratoff. Theory of scanning tunneling microscopy Methods and approximations. Physica B+C, 127:143, 1984.
- [30] S. Ohnishi and M. Tsukada. Molecular-Orbital Theory for the Scanning Tunneling Microscopy. Solid State Communications, 71(5):391–394, 1989.
- [31] G. Doyen, E. Koetter, J. P. Vigneron, and M. Scheffler. Theory of Scanning Tunneling Microscopy. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 51(4):281– 288, 1990.
- [32] C. J. Chen. Origin of Atomic Resolution on Metal-Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 65(4):448–451, 1990.
- [33] C. J. Chen. Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy. Journal of Vacuum Science and Technology A, 6(2):319–322, 1988.
- [34] S. M. Barlow and R. Raval. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. *Surface Science Reports*, 50(6-8):201–341, 2003.

- [35] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.
- [36] M. Henzler and W. Göpel. Oberflächenphysik des Festkörpers. B. G. Teubner Stuttgart, 1991.
- [37] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave, and F. Garnier. Growth and Characterization of Sexithiophene Single-Crystals. *Chemistry* of Materials, 7(7):1337–1341, 1995.
- [38] S. S. Zade and M. Bendikov. Twisting of conjugated oligomers and polymers: Case study of oligo- and polythiophene. *Chemistry-a European Journal*, 13(13):3688–3700, 2007.
- [39] C. E. Heiner, J. Dreyer, I. V. Hertel, N. Koch, H.-H. Ritze, W. Widdra, and B. Winter. Anisotropy in ordered sexithiophene thin films studied by angleresolved photoemission using combined laser and synchrotron radiation. *Applied Physics Letters*, 87(9):093501–3, 2005. Times cited: 5.
- [40] C. E. Heiner. Order and Symmetries of Sexithiophene within Thin Films Studied by Angle-Resolved Photoemission. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- [41] G. Wilhelmi. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1995.
- [42] A. Krauss. Präparation und Charakterisierung von Nanostrukturen mittels Rastertunnelmikroskopie auf Si(111). Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [43] T. Doege. Rastersondenmikroskopie an ein- und polykristallinem BaTiO₃. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [44] Ch. Hagendorf. Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem BaTiO₃. Morphologie, atomare und elektronische Struktur. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [45] I. Sebastian. Rastertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111). Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [46] M. Kiel. Wachstum von α -Sexithiophen auf Au(111) und BaTiO₃(111). Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [47] M. Kiel, Ch. Duncker, K.and Hagendorf, and W. Widdra. Molecular structure and chiral separation in α-Sexithiophene ultrathin films on Au(111): Lowenergy electron diffraction and scanning tunneling microscopy. *Physical Review* B, 75(0):195439–1, 2007.

- [48] G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte, and C. Wöll. Importance of dewetting in organic molecular-beam deposition: Pentacene on gold. *Applied Physics Letters*, 85(3):398–400, 2004.
- [49] S. Samdal, E. J. Samuelsen, and H. V. Volden. Molecular-Conformation of 2,2'-Bithiophene Determined by Gas-Phase Electron-Diffraction and Ab-Initio Calculations. *Synthetic Metals*, 59(2):259–265, 1993.
- [50] H. A. Duarte, H. F. Dos Santos, W. R. Rocha, and W. B. De Almeida. Improved quantum mechanical study of the potential energy surface for the bithiophene molecule. *Journal of Chemical Physics*, 113(10):4206–4215, 2000.
- [51] K. M. Baumgartner, M. Volmeruebing, J. Taborski, P. Bäuerle, and E. Umbach. Adsorption and Polymerization of Thiophene on a Ag(111) Surface. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 95(11):1488–1495, 1991.
- [52] A. Höfer. Wachstum von α -Sexithiophen auf Au(001). Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [53] M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, and G. A. Somorjai. The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold : I. Experimental observations and possible structural models. *Surface Science*, 103(1):189–217, 1981.
- [54] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll. Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction. *Physical Review Letters*, 54(24):2619–2622, 1985.
- [55] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel. Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review B*, 39(11):7988–7991, 1989.
- [56] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Physical Review B*, 42(15):9307–9318, 1990.
- [57] D. G. Fedak and N. A. Gjostein. On Anomalous Surface Structures Of Gold. Surface Science, 8(1-2):77, 1967.
- [58] K. H. Rieder, T. Engel, R. H. Swendsen, and M. Manninen. A Helium Diffraction Study Of The Reconstructed Au(100) Surface. Surface Science, 127(2):223–242, 1983.

- [59] G. K. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Stoll. Real-Space Observation Of The Reconstruction Of Au(100). Surface Science, 144(2-3):321–335, 1984.
- [60] F. Ercolessi, E. Tosatti, and M. Parrinello. Au (100) Surface Reconstruction. *Physical Review Letters*, 57(6):719–722, 1986.
- [61] K. Yamazaki, K. Takayanagi, Y. Tanishiro, and K. Yagi. Transmission Electron-Microscope Study Of The Reconstructed Au(001) Surface. Surface Science, 199(3):595–608, 1988.
- [62] S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, B. M. Ocko, and D. Gibbs. Structure And Phases Of The Au(001) Surface - X-Ray-Scattering Measurements. *Physical Review Letters*, 64(24):2925–2928, 1990.
- [63] D. G. Fedak and N. A. Gjostein. Structure And Stability Of (100) Surface Of Gold. *Physical Review Letters*, 16(5):171, 1966.
- [64] M. A. Van Hove, R. J. Köstner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, and G. A. Somorjai. The Surface Reconstructions Of The (100) Crystal Faces Of Iridium, Platinum And Gold .1. Experimental-Observations And Possible Structural Models. *Surface Science*, 103(1):189–217, 1981.
- [65] B. W. Dodson. Simulation Of Au(100) Reconstruction By Use Of The Embedded-Atom Method. *Physical Review B*, 35(2):880–882, 1987.
- [66] H. Melle and E. Menzel. Superstructures On Spherical Gold Crystals. Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal Of Physical Sciences, 33(3):282–289, 1978.
- [67] D. L. Abernathy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grubel, and D. Gibbs. Orientational Epitaxy And Lateral Structure Of The Hexagonally Reconstructed Pt(001) And Au(001) Surfaces. *Physical Review B*, 45(16):9272–9291, 1992.
- [68] D. L. Abernathy, D. Gibbs, G. Grubel, K. G. Huang, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy, and D. M. Zehner. Reconstruction Of The (111) And (001) Surfaces Of Au And Pt Thermal-Behavior. *Surface Science*, 283(1-3):260–276, 1993.
- [69] D. Gibbs, B. M. Ocko, D. M. Zehner, and S. G. J. Mochrie. Absolute X-Ray Reflectivity Study Of The Au(100) Surface. *Physical Review B*, 38(11):7303– 7310, 1988.
- [70] Y. Samson, S. Rousset, S. Gauthier, J. C. Girard, and J. Klein. Stm Study Of Vicinal Structures On Au(100). Surface Science, 315(1-2):L969–L972, 1994.
- [71] D. N. Dunn, J. P. Zhang, and L. D. Marks. Uhv Microscopy Of The Reconstructed Au(001) Surface. Surface Science, 260(1-3):220–228, 1991.

- [72] Gai, Z. and He, Y. and Li, X. W. and Jia, J. F. and Yang, W. S. Application of moire fringes in investigations of subsurface imperfections - A study of dislocations and strain fields under the reconstructed surface layer of Au(001) by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 365(1):96–102, 1996.
- [73] S. C. B. Mannsfeld, K. Leo, and T. Fritz. Line-on-line coincidence: A new type of epitaxy found in organic-organic heterolayers. *Physical Review Letters*, 94(5):056104, 2005.
- [74] J. Limpert, T. Clausnitzer, A. Liem, T. Schreiber, H. J. Fuchs, H. Zellmer, E. B. Kley, and A. Tunnermann. High-average-power femtosecond fiber chirped-pulse amplification system. *Optics Letters*, 28(20):1984–1986, 2003.
- [75] H. Zellmer, S. Nolte, and A. Tünnermann. Kurzpulsfaserlaer: Neue Quellen für die Präzisions-Materialbearbeitung. *Photonik*, 6(6032):40 – 43, 2004.
- [76] A. Galvanauskas, G. C. Cho, A. Hariharan, M. E. Fermann, and D. Harter. Generation of high-energy femtosecond pulses in multimode-core Yb-fiber chirpedpulse amplification systems. *Optics Letters*, 26(12):935–937, 2001.
- [77] D. Strickland and G. Mourou. Compression of Amplified Chirped Optical Pulses. Optics Communications, 56(3):219–221, 1985.
- [78] F. Seifert, V. Petrov, and F. Noack. Sub-100-Fs Optical Parametric Generator Pumped by a High-Repetition-Rate Ti-Sapphire Regenerative Amplifier System. *Optics Letters*, 19(11):837–839, 1994.
- [79] T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle. Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. Optics Letters, 22(19):1494–1496, 1997.
- [80] C. Homann, C. Schriever, P. Baum, and E. Riedle. Octave wide tunable UVpumped NOPA: pulses down to 20 fs at 0.5 MHz repetition rate. *Optics Express*, 16(8):5746–5756, 2008.
- [81] M. Kiel. Persönliche Mitteilung. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [82] P. M. Echenique and J. B. Pendry. Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces. Journal of Physics C-Solid State Physics, 11(10):2065–2075, 1978.
- [83] D. Straub and F. J. Himpsel. Identification of Image-Potential Surface-States on Metals. *Physical Review Letters*, 52(21):1922–1924, 1984.

- [84] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik. Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission. *Physical Review Letters*, 52(21):1919– 1921, 1984.
- [85] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann. Binding-Energy of Image-Potential States - Dependence on Crystal-Structure and Material. *Physical Review B*, 35(3):971–975, 1987.
- [86] W. Berthold. Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an den Bildpotentialzuständen der sauberen und edelgasbedeckten Cu(100)-und Ru(0001)-Oberfläche. Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [87] N. V. Smith. Phase-Analysis of Image States and Surface-States Associated with Nearly-Free-Electron Band-Gaps. *Physical Review B*, 32(6):3549–3555, 1985.
- [88] T. Fauster and W. Steinmann. Two-photon photoemission spectroscopy of image states. In P. Halevi, editor, *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, volume 2: Photonic Probes of Surfaces. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [89] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique. Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100). *Physical Review Letters*, 88(5):-, 2002.
- [90] W. Berthold, J. Güdde, P. Feulner, and U. Höfer. Resonant interband scattering of image-potential states. Applied Physics B-Lasers and Optics, 73(8):865–868, 2001.
- [91] S. Schuppler, N. Fischer, T. Fauster, and W. Steinmann. Bichromatic 2-Photon Photoemission Spectroscopy of Image Potential States on Ag(100). Applied Physics a-Materials Science and Processing, 51(4):322–326, 1990.
- [92] G. Ferrini, C. Giannetti, D. Fausti, G. Galimberti, M. Peloi, G. Banfi, and F. Parmigiani. Effective mass and momentum-resolved intrinsic linewidth of image-potential states on Ag(100). *Physical Review B*, 67(23):-, 2003.
- [93] I. L. Shumay, U. Höfer, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster. Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond timeresolved two-photon photoemission. *Physical Review B*, 58(20):13974–13981, 1998.
- [94] W. Demtröder. Laser Spectroscopy. Springer-Verlag, 2003.
- [95] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster. Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces. *Science*, 277(5331):1480–1482, 1997.

- [96] Ch. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, Th. Fauster, and U. Höfer. Control of the Dephasing of Image-Potential States by CO Adsorption on Cu(100). *Physical Review Letters*, 82(1):153 LP – 156, 1999.
- [97] C. Giannetti, G. Galimberti, S. Pagliara, G. Ferrini, F. Banfi, D. Fausti, and F. Parmigiani. Measurements of intrinsic linewidth versus parallel momentum of image-potential states on Ag(100). *Surface Science*, 566:502–507, 2004.

DANKSAGUNG

Mit der Vollendung dieser Arbeit geht etwas zu Ende, was mich die letzten Jahre auf Schritt und Tritt begleitet hat. Eine gewisse Wehmut ist dabei, aber vorallem auch Freude über das Erreichte. Dass ich diese Freude nun verspüre, ist mit Sicherheit nicht allein mein Verdienst, viele haben mich in den Vergangenen Jahren unterstützt.

Entscheidenden Anteil hat sicherlich Prof. Widdra. Er hat mir vor fünf Jahren den Weg nach Halle bereitet und ich habe diesen Schritt nie bereut. Die Unterstützung die ich bei allen großen und auch kleinen Problemen von ihm erfahren habe, hat nicht nur zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die tolle Zusammenarbeit möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe bedanken, vor allem auch für die Momente in denen wir vielleicht mal nicht (nur) gearbeitet haben. Die Hilfsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre werde ich vermissen, wenn ich irgendwann die AG-Oberflächenphysik verlassen muss.

An dieser Stelle hoffe ich, dass vielleicht auch die Kollegen aus Mechanik- und Elektronikwerkstatt das hier lesen können, denn sie sollen nicht unerwähnt bleiben. Durch ihr Geschick und den freundlichen und direkten Umgang miteinander konnten viele interessante Projekte verwirklicht werden.

Aber mein größter Rückhalt in den letzten Jahren, und durch diese Bevorzugung wird sich hoffentlich niemand auf den Schlips getreten fühlen, war auch der Hauptgrund, aus dem ich nach Halle gekommen bin. Mittlerweile habe ich Mareen geheiratet und ich freue mich, Mareen, dass ich Dir hier auch mal ganz öffentlich sagen kann, so dass es alle hören (bzw. lesen), wie wichtig Du für mich bist. Und natürlich Lena, unsere kleine Tochter, die mich nach getaner Arbeit zu Hause sofort auf andere Gedanken bring!

Die letzten Dankesworte gehen an alle anderen Familienmitglieder, die immer als fester Rückhalt da sind, wenn es mal nicht so gut läuft!

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß §5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 09.11.2004, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht genutzt und die den genutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ferner erkläre ich, dass ich bisher keinen Versuch unternommen habe den akademischen Doktorgrad zu erreichen.

Halle a.d. Saale, 10.10.2008

Klaus Duncker

Lebenslauf

Name:	Klaus Duncker
Geburtsdatum:	15.02.1977
Geburtsort:	Nürnberg
Familienstand:	Verheiratet
1983 - 1994	Grundschule und Gymnasium in Alzenau i. Ufr.
1994 - 1996	Gymnasium in Rendsburg
1996	Abitur, Helene-Lange-Gymnasium Rendsburg
1996 - 1997	Zivildienst an der Schule Hochfeld,
	Schule für geistig Behinderte
1997 - 1998	Physikstudium, Christian-Albrechts-Universität Kiel
1998-2003	Physikstudium, Philipps-Universität Marburg
Juni 2003	Abschluss des Physikstudiums als Diplom-Physiker
	Titel der Arbeit: Untersuchung der Dispersion
	von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen
	mit Zweiphotonen-Photoemission an den Systemen
	Ar/Cu(100) und $Co/Cu(100)$
seit Okt. 2003	Angestellt als Wissenschaftlicher Mitarbeiter
	an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
	Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik
	geleitet von Prof. Widdra

Halle a.d. Saale, 10.10.2008