

Photoelektronenspektroskopie von Photoisomeren auf
Schichtkristalloberflächen sowie Herstellung und
Untersuchung des organischen MOP4-Kristalls

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Jaroslav Iwicki

Kiel 2009

Referent/in:

Koreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

gez. Prof. Dr. L. Kipp
Dekan

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die elektronische Struktur der auf der Oberfläche der Schichtkristalle $1T$ - TiTe_2 und $1T$ - HfS_2 adsorbierten Photoisomere Azobenzol, Disperse Orange 3 und Azo-TATA (Triazatriangulenium + Azobenzol) mit der Methode der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Das Filmwachstum der Moleküle sowie deren Charakterisierung auf den Oberflächen der Schichtkristalle konnte in impuls aufgelösten Photoemissionsmessungen untersucht werden. Der lichtinduzierte Schaltvorgang (Photoisomerisation) von Azobenzol auf HfS_2 konnte mit Hilfe von Photoemissionsspektren nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit ist zudem ein MOP4-Kristall (1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl) hergestellt worden, mit dessen Hilfe der Charakter der Fluoreszenz von adsorbierten MOP4-Molekülen auf Kristalloberflächen (wie z.B. Glimmer) näher untersucht werden kann.

Im apparativen Teil der Arbeit wurde eine Verdampferquelle zur Aufbringung von Molekülen auf die Oberflächen der Schichtkristalle unter Ultrahochvakuumbedingungen entwickelt und konstruiert. Mit diesem Aufbau ist es möglich Moleküle, intakt auf eine Kristalloberfläche aufzubringen. Weiterhin wurde eine Ofenvorrichtung zur Züchtung von organischen Kristallen aufgebaut, mit der es möglich ist, den Wachstumsvorgang visuell zu überwachen, um die gesuchten Wachstumsparameter schnellstmöglich zu ermitteln.

Im wissenschaftlichen Teil der Arbeit zeigen Untersuchungen von Azobenzol auf der Stickstoff gekühlten Oberfläche von TiTe_2 Stranski-Krastanov-Wachstum, während auf HfS_2 Volmer-Weber-Wachstum angenommen wird. Desweiteren zeigt die gemessene elektronische Struktur des adsorbierten Azobenzols eine hervorragende Übereinstimmung mit den zuvor beobachteten Photoemissionsspektren in der Gasphase. Die in den Spektren beobachteten Verschiebungen, welche mit zunehmender Bedampfungszeit sowie zunehmendem Emissionswinkel beobachtet werden, werden Polarisierungseffekten zugeordnet.

Die elektronische Struktur von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 zeigt Dispersion und darüber hinaus einen zusätzlichen Peak nach längeren Bedampfungszeiten. Dieser Peak deutet in Übereinstimmung mit berechneten Ionisationsenergien eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung an, wie bei Disperse-Orange-3-Dimeren beobachtet. Außerdem werden in dieser Arbeit erste Messungen der elektronischen Struktur von Azo-TATA auf den Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2 vorgestellt. Ein Photoisomerisationsversuch von Azobenzol auf HfS_2 ist erfolgreich durchgeführt worden, da die impuls aufgelösten Photoemissionsmessungen die erwarteten Änderungen in den Spektren zeigen.

Weiterhin konnten MOP4-Kristalle gezüchtet werden, die in der Raumgruppe $Pbca$ kristallisieren und folgende Einheitszelle aufweisen: $a = 7.4989(5) \text{ \AA}$, $b = 6.1544(3) \text{ \AA}$, $c = 40.359(2) \text{ \AA}$, $V = 1862.6(2) \text{ \AA}^3$. Im Kristallverbund sind die Moleküle in Schichten angeordnet, die in Richtung der c -Achse gestapelt werden. In Absorptionmessungen konnte die Bandlücke zu 3.22 eV bestimmt werden. Fluoreszenzmessungen zeigen, dass die auf Glimmer beobachtete Fluoreszenz der MOP4-Moleküle den intrinsischen Eigenschaften von MOP4 zugesprochen werden kann.

Abstract

In this thesis the electronic structure of the photoisomers azobenzene, disperse orange 3 and Azo-TATA (triazatriangulenium + azobenzene) on the surfaces of the layered compounds $1T$ - TiTe_2 and $1T$ - HfS_2 is investigated by means of angle-resolved photoelectron spectroscopy.

The film growth of the molecules on the layered compounds was characterized in investigations of the momentum resolved electronic structure. In addition the photoisomerization process of azobenzene on HfS_2 was identified in the photoemission spectra.

Furthermore, in this thesis a MOP4-crystal (1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1''':4'''-quaterphenyl) was successfully grown, affording the opportunity to investigate the character of the fluorescence of on crystal surfaces (e.g. mica) adsorbed MOP4-molecules.

In the technical part of this work an assembly for molecular film growth on the surfaces of layered crystals under UHV conditions was developed and built. This is a non destructive method for the molecular film growth. In addition a furnace for physical vapor growth of organic crystals was built. This construction allows the visual control of the crystal growth resulting in the quickest possible determination of the growth parameters.

In the scientific part of the thesis, the investigation of azobenzene on nitrogen cooled layered crystal surfaces by means of photoelectron spectroscopy has shown Stranski-Krastanov growth on TiTe_2 in contrast to HfS_2 where Volmer-Weber growth is expected. Furthermore an excellent accordance of the measured electronic structure of the adsorbed azobenzene with previously observed photoemission spectra in the gas phase is established. The evaporation time and emission angle dependent energy shifts in the measured spectra are attributed to polarisation effects.

The analysis of the electronic structure of disperse orange 3 on TiTe_2 has revealed a dispersive peak and an additional peak after longer evaporation time. The existence of the additional peak indicates an intermolecular interaction analog to disperse orange 3 dimers, that is confirmed by theoretical calculations and the dispersive peak. In addition in this thesis the electronic structure of Azo-TATA on the surfaces of TiTe_2 and HfS_2 is measured for the first time.

Moreover, the examination of the photoisomerisation process of azobenzene on HfS_2 is succeeded since the momentum resolved electronic structure shows results anticipated on the basis of theoretical calculations.

Furthermore, it was possible to grow MOP4-crystals, which crystalize in space group $Pbca$ with lattice constants $a = 7.4989(5) \text{ \AA}$, $b = 6.1544(3) \text{ \AA}$, $c = 40.359(2) \text{ \AA}$, $V = 1862.6(2) \text{ \AA}^3$. In the crystal structure the molecules are arranged in layers, which are stacked in the direction of the crystallographic c -axis. In absorption measurements a band gap of 3.22 eV was established. Fluorescence measurements show that the MOP4 fluorescence observed on the surface of mica can be classified as an intrinsic attribute of MOP4.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	Literatur	3
2	Experimentelle Messmethoden	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1	Theorie der Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.2	Aufbau des Experimentes zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie	9
2.2	Inverse Photoelektronenspektroskopie	13
2.2.1	Das Experiment	13
2.2.2	Der Detektor	14
2.2.3	Die Elektronenkanone	14
2.2.3.1	Strahlprofil	16
2.3	Kristallstrukturbestimmung	18
2.4	Absorption und Fluoreszenz	20
	Literatur	21
3	Substrate und Adsorbate	23
3.1	Übergangsmetaldichalkogenide	23
3.1.1	Elektronische Struktur von TiTe_2	25
3.1.2	Elektronische Struktur von HfS_2	26
3.2	Photoisomere	27
3.2.1	Azobenzol	27
3.2.2	Disperse Orange 3 und Azo-TATA	28
3.2.3	Ionisationsenergien der verwendeten Photoisomere	29
	Literatur	32
4	Wachstum und Struktur von MOP4-Kristallen	35
4.1	Einleitung	35
4.2	Ofenkonstruktion	35
4.3	Wachstumsprozess	37
4.4	Kristallstruktur des MOP4-Kristalls	39
4.5	Absorptions- und Fluoreszenzmessungen	44
4.6	Zusammenfassung	46
	Literatur	46
5	In-situ-Präparation der Photoisomere auf Kristalloberflächen	49
5.1	Einleitung	49
5.2	UHV-Molekül-Verdampferquelle	49
5.3	Ermittlung optimaler Wachstumsparameter für Stilben auf TiTe_2	52
5.4	Thermische Desorptionsspektroskopie	58
5.5	Filmwachstum	60

5.6 Zusammenfassung	62
Literatur	63
6 Photoisomere auf den Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2	65
6.1 Elektronische Struktur von Azobenzol auf TiTe_2 und HfS_2	65
6.1.1 Azobenzol auf HfS_2	66
6.1.2 Azobenzol auf TiTe_2	73
6.2 Disperse-Orange-3- und Azo-TATA-Adsorbatschichten auf Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2	78
6.2.1 Disperse Orange 3 auf TiTe_2	78
6.2.2 Azo-Tata auf TiTe_2 und HfS_2	83
6.3 Photoisomerisierung von Azobenzol auf HfS_2	86
6.4 Zusammenfassung	94
Literatur	94
7 Zusammenfassung und Ausblick	98
Publikationsliste	100

1 Einleitung

Dünne molekulare Filme auf Kristalloberflächen werden seit über dreißig Jahren untersucht [1–3]. Doch erst seit Anfang der neunziger Jahre [4–6] rücken sie mit der fortwährenden Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen in den Vordergrund. Gegenwärtig liegen die Abmessungen der Bauelemente, eingesetzt in der kommerziell erhältlichen Elektronik (z.B. CPUs: 45 nm), im Nanometerbereich. Bei einer weiteren Reduzierung der Größenordnung kommen verstärkt Moleküle als elektronische Bauelemente in Frage [7, 8].

Im Hinblick auf die Realisierung molekularer Elektronik gilt das Azobenzol und seine Derivate als vielversprechend, da sie als Modellsysteme für lichtgetriebene molekulare Schalter betrachtet werden können. Das Schaltverhalten des Azobenzolmoleküls, welches unter Lichteinstrahlung (Wellenlänge von 365 nm) aus einer nahezu planaren *trans*-Konformation in die unebene *cis*-Konformation photoisomerisiert, ist in Lösung seit mehr als fünfzig Jahren bekannt [9, 10]. Das Verhalten der Azobenzole auf Festkörperoberflächen ist hingegen ein relativ neues Forschungsgebiet [11–13], welches es mit oberflächenempfindlichen Methoden zu untersuchen gilt. Auf dem Weg zur Verwendung von Azobenzol bzw. Photoisomeren als elektronische Schalteinheit auf Nanometerskala muss das in Lösung bekannte Schaltverhalten der Moleküle auch auf Kristalloberflächen kontrolliert herbeigeführt werden. Hierbei dürfen die Moleküle keine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche zeigen, denn dies könnte lichtinduziertes molekulares Schalten verhindern. Bisherige Untersuchungen fanden überwiegend auf Gold [11–14] statt, welches aufgrund nicht abgesättigter Bindungen an der Oberfläche eine starke Wechselwirkung mit den adsorbierten Molekülen aufweist und diese damit verformen kann [15].

In dieser Arbeit sollen Übergangsmetallchalkogenide als Substrate eingesetzt werden, denn sie weisen aufgrund der vollständig abgesättigten Bindungen an der Oberfläche wahrscheinlich nur schwache Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen auf. Als Substrate werden TiTe_2 und HfS_2 verwendet, die nahezu identische strukturelle Eigenschaften aufweisen, sich aber dennoch in ihren elektronischen Eigenschaften signifikant unterscheiden, da TiTe_2 ein Halbmetall und HfS_2 ein Halbleiter ist.

Bei einer Konformationsänderung der Azobenzolmoleküle in Lösung beobachtet man eine Verfärbung, was auf eine Änderung der elektronischen Struktur des Moleküls hindeutet und auch in Absorptionmessungen bestätigt wurde [9, 10]. Um den Nachweis der Photoisomerisation von auf Festkörperoberflächen adsorbierten Molekülen zu erbringen, ist es deshalb naheliegend, die besetzte bzw. unbesetzte elektronische Struktur der Photoisomere mit oberflächensensitiven Methoden zu untersuchen.

Eine der vielseitigsten, oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden ist die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie, die Zugang zu der besetzten elektronischen Struktur des Systems bietet. Zudem lassen sich aus den gewonnenen Daten Informationen über die geometrische Anordnung der Moleküle ableiten. Eine weitere Möglichkeit, die Isomerisation des Moleküls nachzuweisen, bietet die inverse Photoemissionsspektroskopie, mit der sich die Lagen der unbesetzten Molekülorbitale bestimmen lassen. Hierfür soll ein bestehendes Experiment zur inversen Photoemissionsspektroskopie weiterentwickelt werden.

Das Hauptziel der hier vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der besetzten elektronischen Struktur verschiedener auf Schichtkristalloberflächen adsorbierter Photoisomere und

insbesondere: *der elektronenspektroskopische Nachweis der lichtinduzierten Schaltung von schaltbaren Molekülen auf im Ultrahochvakuum in situ präparierten Oberflächen.*

Hierzu gilt es:

- eine Verdampferquelle zu entwickeln, *bei der die Moleküle unter Ultrahochvakuumbedingungen intakt auf der Oberfläche adsorbieren ohne zu fragmentieren.* Die Photoisomere stellen ein fragiles System dar, da die Bindungen bei Energiezufuhr aufbrechen können, was eine Dissoziation nach sich zieht.
- *den Einfluss der elektronischen Struktur des Substrates (HfS₂: Halbleiter, TiTe₂: Halbmetall) auf die Stärke der Wechselwirkung mit den adsorbierten Molekülen zu untersuchen.*
- die elektronische Struktur vom adsorbierten Azobenzol und seinen Derivaten zu bestimmen. Als Derivate eignen sich Disperse Orange 3 und Azo-TATA [16]. Im Gegensatz zu Azobenzol kehrt Disperse Orange 3 selbstständig nach kürzester Zeit aus der *cis*-Konformation in die *trans*-Konformation zurück. Im Falle von Azo-TATA wurden die geometrischen Eigenschaften dahingehend modifiziert, dass eine TATA-Plattform (Triazatriangulenium) an das Azobenzolmolekül angehängt wurde. Mit Hilfe der impuls aufgelösten Photoemissionsmessungen sollen folgende Fragen (die hier untersuchten Photoisomere betreffend) beantwortet werden:
*Ändern sich die Bindungsverhältnisse der Moleküle mit zunehmender Filmdicke?
 Bilden die Moleküle auf der Kristalloberfläche Inseln oder findet ein Lagenwachstum statt?
 Gibt es eine langreichweitige Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche?*
- das System (Adsorbat/Substrat), das hinsichtlich der Isomerisation am erfolgversprechendsten ist, zu photoisomerisieren. In diesem Zusammenhang muss untersucht werden, *ob die Änderungen im Photoemissionsspektrum, hervorgerufen durch eine Konformationsänderung, groß genug sind, um sie beobachten zu können.* Um diese Frage zu beantworten, werden die gemessenen Photoemissionsspektren mit theoretischen Daten verglichen.

Parallel zu der Entwicklung, Bauelemente der kommerziellen Elektronik auf immer kleinerer Skala herzustellen, arbeitet man (mit dem Ziel die Herstellungskosten zu reduzieren) auch an makroskopischen molekularen Bauelementen [17, 18]. Die hierzu benötigten molekularen Kristalle sind aber nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Herstellung von neuartigen Bauelementen von Interesse, sondern bieten auch die Möglichkeit, die an den Einkristallen gewonnenen Erkenntnisse auf an Kristalloberflächen adsorbierte Moleküle zu übertragen. Das MOP4-Molekül (1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl), welches an Grenzflächen mit Glimmer vielversprechende fluoreszierende Eigenschaften zeigt [19], wird im Rahmen dieser Arbeit in einer in Anlehnung an [20] aufgebauten Apparatur gezüchtet. Untersuchungen an dem MOP4-Kristall sollen Aufschluss über den Charakter der auf Glimmer beobachteten Fluoreszenz ergeben, *ist sie intrinsischer Natur oder lässt sie sich über die Wechselwirkung mit dem Substrat steuern?*

Literatur

- [1] J. W. Gadzuk: *Surface Relaxation Energies in Core Level Spectroscopies of Adsorbed Atoms and Molecules*. Surf. Sci. **67**, 77 (1977).
- [2] K. Jacobi und H.H. Rotermund: *UV photoemission from physisorbed atoms and molecules: electronic binding energies of valence levels in mono- and multilayers*. Surf. Sci. **116**, 435 (1982).
- [3] W. R. Salaneck: *Intermolecular Relaxation Energies in Anthracene*. Phys. Rev. Lett. **40**, 60 (1978).
- [4] T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K.o Ichimura und K. Aoki: *Photochemical alignment regulation of a nematic liquid crystal by Langmuir-Blodgett layers of azobenzene polymers as „command surfaces“*. Macromolecules **22**, 3505 (1989).
- [5] B. L. Feringa, N. P. M. Huck und H. A. van Doren: *Chiroptical Switching between Liquid Crystalline Phases*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 9929 (1995).
- [6] S. Z. Janicki und G. B. Schuster: *A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 8524 (1995).
- [7] M. L. Bossi, D. H. Murgida, und P. F. Aramendia: *Photoisomerization of Azobenzenes and Spirocompounds in Nematic and in Twisted Nematic Liquid Crystals*. J. Phys. Chem. B **110**, 13804 (2006).
- [8] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokič und P. Saalfrank: *On the Electronic Structure of Neutral and Ionic Azobenzenes and Their Possible Role as Surface Mounted Molecular Switches*. J. Phys. Chem. B **110**, 16337 (2006).
- [9] P. P. Birnbaum und D. W. G. Style: *The photo-isomerization of some azobenzene derivatives*. Trans. Faraday Soc. **50**, 1192 (1954).
- [10] A. H. Cook: *The preparation of some cis-azo-compounds*. J. Chem. Soc. (1938).
- [11] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie: *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*. Phys. Rev. Lett. **99**, 038301 (2007).
- [12] M. J. Comstock, Jongweon Cho, A. Kirakosian und M. F. Crommie: *Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy*. Phys Rev. B **72**, 153414 (2005).
- [13] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder: *Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation*. Chem. Phys. Lett. **444**, 85 (2007).

-
- [14] R. Weber, B. Winter, I. V. Hertel, B. Stiller, S. Schrader, L. Brehmer, N. Koch: *Photoemission from Azobenzene Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*. J. Phys. Chem. B **107**, 7768 (2003).
- [15] K. P. Weidkamp, C. A. Hacker, M. P. Schwartz, X. Cao, R. M. Tromp and R. J. Hamers: *Interfacial Chemistry of Pentacene on Clean and Chemically Modified Silicon (001) Surfaces*. J. Phys. Chem. B **107**, 11142 (2003).
- [16] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke und R. Herges: *Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach*. J. Am. Chem. Soc. **131**, 442 (2009).
- [17] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes: *Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light*. Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 402 (1998).
- [18] S. R. Forrest: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature **428**, 911 (2004).
- [19] M. Schiek, A. Lützen, R. Koch, K. Al-Shamery, F. Balzer, R. Frese, H.-G. Rubahn: *Nanofibers from functionalized para-phenylene molecules*. Appl. Phys. Lett. **86**, 153107 (2005).
- [20] R. A. Laudise, Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist: *Physical vapor growth of organic semiconductors*. J. Crystal Growth **187**, 449 (1998).

2 Experimentelle Messmethoden

Die Charakterisierung von gezüchteten Molekülkristallen sowie von Molekülen auf Kristalloberflächen erfordert den Einsatz von mehreren Untersuchungsmethoden, um die interessierenden Eigenschaften offenzulegen. Kristallstrukturen von unbekanntem Molekülkristallen werden mittels Röntgenstreuung bestimmt, während die elektronischen Eigenschaften mit Hilfe von Absorptions/Fluoreszenz-Messungen bestimmt werden. Eine adäquate Methode zur Untersuchung von Molekülen auf Kristalloberflächen ist die Photoelektronenspektroskopie. Sie bietet Zugang zu der elektronischen Struktur, aus der sich auch andere Eigenschaften wie z.B. die Art des Filmwachstums ableiten lassen. Diese mitsamt anderer in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden werden auf den folgenden Seiten vorgestellt.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern oder von Molekülen auf Festkörperoberflächen ist die Bandstruktur $E(\vec{k})$ in Erfahrung zu bringen, da sich aus dieser vielerlei Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, Zustandsdichte) ableiten lassen. In diesem Kapitel wird auf die Theorie, die dieser Methode zu Grunde liegt, eingegangen, sowie auf die experimentelle Umsetzung, die letztendlich die auszuwertenden Daten liefert.

2.1.1 Theorie der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der leistungsfähigsten Methoden zur Bestimmung der impulsaufgelösten elektronischen Struktur von Festkörpern. Mit dieser Methode werden Elektronen untersucht, die einen Festkörper verlassen, nachdem dieser zuvor elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge ausgesetzt wurde. Sie basiert auf dem Photoelektrischen Effekt, der 1905 von Albert Einstein erklärt wurde [1].

In einem Photoemissionsexperiment wird die Oberfläche des Festkörpers mit monochromatischem Licht der Energie $h\nu$ angeregt. Ist der Betrag der Energie der Photonen größer als die Summe der Bindungsenergie E_B und der Austrittsarbeit Φ , so kann das Elektron den Festkörper verlassen und detektiert werden. Zur Bestimmung der Bandstruktur $E(\vec{k})$ müssen außerdem die Emissionswinkel φ und ϑ (Abbildung 2.1) bestimmt werden, unter denen die Elektronen den Festkörper verlassen.

Die quantenmechanische Beschreibung des Prozesses während der PES, die die Absorption des Photons und die Detektierung des Elektrons beschreibt, ist als ein Schritt anzusehen. Spicer hat in seiner Arbeit [2] gezeigt, dass eine Unterteilung dieses Prozesses in drei Stufen eine hinreichende Approximation darstellt. Das Dreistufenmodell besteht aus folgenden Teilen: (I) *Photoabsorption*, (II) *Propagation des angeregten Elektrons zur Oberfläche* und (III) *Übergang des Elektrons in das Vakuum*.

(I) Der erste Schritt beschreibt die Wechselwirkung der einfallenden Photonen mit den Elektronen; den Photonen wird ein Vektorfeld (\vec{A}) zugeordnet. Auf diese Weise lässt sich der

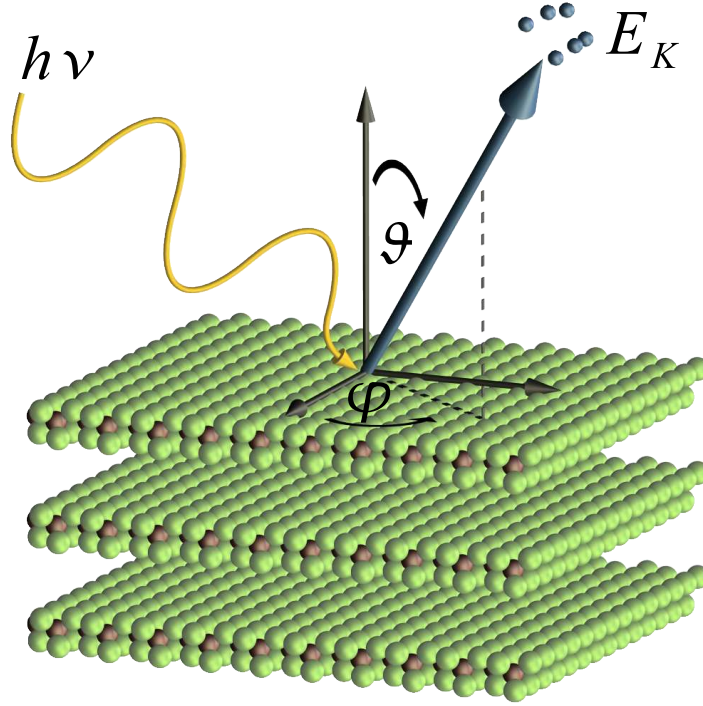


Abbildung 2.1: Illustration der Photoelektronenspektroskopie: Nach Absorption von Photonen der Energie $h\nu$ verlassen Elektronen der kinetischen Energie E_K den Festkörper. Messgrößen zur Bestimmung der Bandstruktur sind: die Photonenenergie $h\nu$, die kinetische Energie E_K und die Emissionswinkel φ and ϑ .

Hamilton-Operator in einen ungestörten Teil und einen Interaktionsteil H_{Int} aufteilen.

$$H_{Int} = -\frac{e}{2mc}(\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A} \cdot \vec{A}. \quad (2.1)$$

Im Folgenden werden die Multiphotonenprozesse vernachlässigt, so dass $\vec{A} \cdot \vec{A} = 0$ gilt, ferner sei die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes groß im Vergleich zu den typischen atomaren Abständen, so dass hier die Dipolnäherung greift: $\vec{p} \cdot \vec{A} \propto \nabla \cdot \vec{A} \approx 0$. Mit diesen Annahmen folgt für H_{Int} :

$$H_{Int} = -\frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.2)$$

so dass sich der Photostrom I_{photo} auf folgende Weise darstellen lässt:

$$I_{photo} = \sum_{i,f} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (2.3)$$

Der Photostrom wird mit Hilfe Fermis Goldener Regel als Summe aller Übergänge zwischen den Anfangs- $|i\rangle$ und Endzuständen $|f\rangle$ mit den Energien E_i und E_f beschrieben, wobei die Energieerhaltung durch die δ -Funktion sichergestellt wird.

Aus der Impulserhaltung folgt weiterhin (\vec{G} : reziproker Gittervektor):

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{Photon} + \vec{G}. \quad (2.4)$$

Der Impuls der Photonen \vec{k}_{photon} ist im Vergleich zu dem der Elektronen im Anfangszustand \vec{k}_i oder Endzustand \vec{k}_f klein, so dass er i.d.R. vernachlässigt wird. Folgerichtig finden nur vertikale Übergänge im reduzierten Zonenschema statt, was die Einführung des Matrixelementes M_{if} erlaubt:

$$|\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 = |M_{if}|^2 \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}). \quad (2.5)$$

Das Matrixelement beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand, so dass es direkten Einfluss auf die gemessenen Intensitäten in einem Photoemissionsspektrum hat.

(II) Der zweite Schritt beschreibt die Propagation der Elektronen zur Oberfläche. Während dieses Prozesses erfahren die Elektronen inelastische Streuung an Phononen, Plasmonen oder anderen Elektronen, so dass das angeregte Elektron einen Energieverlust erleidet. Dieser Prozess wird im gemessenen Spektrum als Untergrund wahrgenommen, der zu niedrigeren Energien hin zunimmt, wobei kein Einfluss auf die Peakposition im Spektrum besteht. Die inelastische Streuung ist für die Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie verantwortlich, da die Elektronen geringe mittlere freie Weglängen im Festkörper haben (bei Anregung mit UV oder VUV Strahlung). Die Abhängigkeit der Ausdringtiefe von der Energie ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

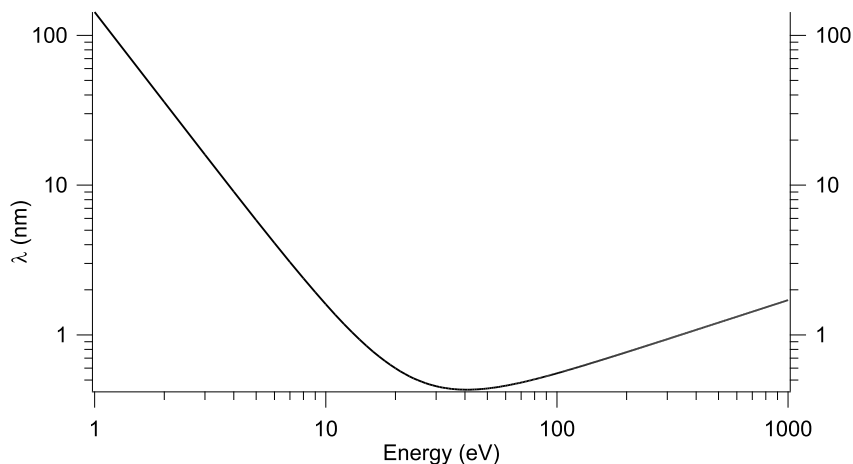


Abbildung 2.2: Mittlere freie Weglänge der Elektronen (λ) im Festkörper als Funktion der Energie [3] (Energie: kin. Energie + Austrittsarbeit).

(III) Der dritte Schritt beschreibt den Durchgang des Elektrons durch die Oberfläche des Kristalls. Aufgrund der Stetigkeitsbedingung der Wellenfunktion bleibt die parallele Komponente des Wellenvektors beim Durchgang unverändert. Die parallele Komponente außerhalb des Kristalls (\vec{K}_{\parallel}) ist bis auf einen reziproken Gittervektor (\vec{G}_{\parallel}) identisch mit dem Wellenvektor innerhalb des Kristalls ($\vec{k}_{f\parallel}$):

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_{\parallel}. \quad (2.6)$$

Unter Annahme der Dispersion von freien Elektronen außerhalb der Probe kann Gleichung 2.6 geschrieben werden als:

$$\vec{k}_{f\parallel} = \begin{pmatrix} k_{f\parallel x} \\ k_{f\parallel y} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin\vartheta \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Die vertikale Komponente des Wellenvektors $\vec{k}_{f\perp}$ bleibt aufgrund der gebrochen Translations-symmetrie der Kristalloberfläche beim Durchgang nicht erhalten. Nimmt man jedoch für die finalen Zustände innerhalb des Kristalls E_f freie Elektronenparabeln an, so lässt sich k_{\perp} folgendermaßen formulieren:

$$k_{f\perp} \approx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} \cos^2 \vartheta + V_o)}. \quad (2.8)$$

Die Beschreibung von E_f mithilfe von freien Elektronenparabeln bringt eine Verschiebung des Endzustandes im Vakuum mit sich, was jedoch durch Einführung eines inneren Potentials V_o kompensiert werden kann. Um $k_{f\perp}$ in einem Experiment zu bestimmen, ist V_o in Gleichung 2.8 als Fitparameter anzusehen.

Die Vorgänge im Experiment der inversen Photoelektronenspektroskopie (IPES) können mit Hilfe der Prozesse **I-III** unter Zeitumkehr beschrieben werden. In diesem Fall treffen Elektronen kleiner Energie ($\leq 35\text{eV}$) unter den Einfallswinkeln ϑ und φ auf die Oberfläche eines Kristalls und koppeln an Zustände oberhalb des Vakuumniveaus an. Der Übergang in weiter unten liegende Energiezustände findet unter Emission von Photonen statt, die im Experiment detektiert werden und deren Betrag der Energiedifferenz der Zustände entspricht. Dieser Prozess kann wieder mit einem Dreistufenmodell (Woodruff et al. 1982 [4]) erläutert werden: (I) *Kopplung der einfallenden Elektronen an einen elektronischen Zustand über dem Vakuumniveau E_{vac}* , (II) *Propagation in dem Kristall*, (III) *Besetzung eines vormals nicht besetzten Zustandes zwischen der Fermienergie E_F und E_{vac}* . Die Argumentation hierbei ist analog wie im Fall der Photoemission zu betrachten, so dass $\vec{k}_{f\parallel}$ und k_{\perp} mit den Gleichungen 2.7 und 2.8 beschrieben werden können.

2.1.2 Aufbau des Experimentes zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, in denen die elektronische Struktur von Kristalloberflächen bestimmt wurde, wurden mit dem in Abbildung 2.3 dargestellten Aufbau durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient eine He-Gasentladungslampe (SPECS GmbH) des Typs UVS-300, die mit einem Monochromator ausgestattet ist zwecks der Trennung von z.B. der He I $_{\alpha}$ - und He II $_{\alpha}$ -Linie. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden ausschließlich mit der He I $_{\alpha}$ -Linie bei einer Photonenenergie von 21.22 eV aufgenommen. Der Basisdruck der UHV-Kammer

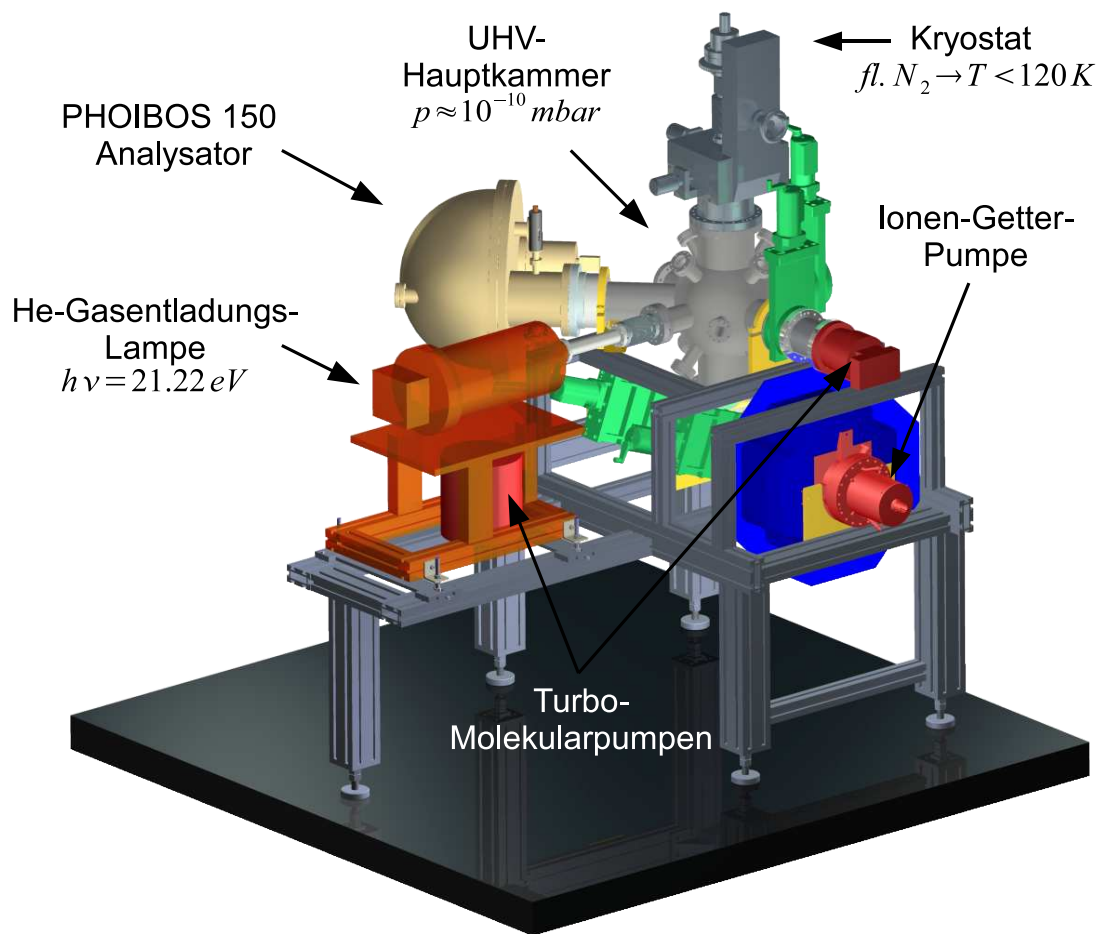


Abbildung 2.3: 3D-Modell des Photoemissionsexperiments. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt mit einem PHOIBOS-150 Analysator. Als Photonenquelle wird eine He-Gasentladungslampe eingesetzt. Die Probenkühlung erfolgt mit Hilfe eines Verdampferkryostaten (in dieser Arbeit wurden die Proben stets mit flüssigem Stickstoff auf $\sim 120 \text{ K}$ gekühlt).

des Photoemissionsexperimentes liegt bei $2 \dots 4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$, der wie in Abbildung 2.3 angedeutet von Turbomolekularpumpen sowie einer Ionengetterpumpe aufrechterhalten wird. Die Kühlung der Probe erfolgt mithilfe eines Verdampferkryostaten, an dem die Probe derart angebracht ist, dass diese gekippt sowie um die Oberflächennormale rotiert werden kann. Aufgrund dieser nicht-translativen Freiheitsgrade ist die Probe unterhalb des Kaltkopfes angebracht, so dass der thermische Kontakt zwischen Probe und Kaltkopf mittels einer Kupferlitze gewährleistet wird. Dies

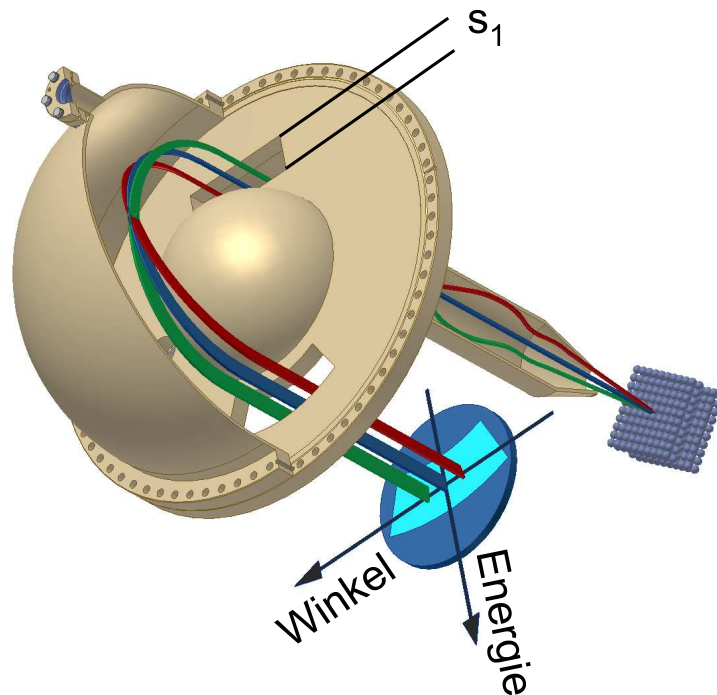


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung der Vorgänge bei der Detektion der Photoelektronen. Die Elektronen werden winkelaufgelöst auf den Eintrittsspalt s_1 abgebildet, im Halbkugelkondensator energieabhängig abgebremst und mit einem 2D-CCD-Detektor erfasst.

führt dazu, dass die Probentemperatur von der des Kaltkopfes um 20...30 K abweicht. Als Analytator kommt ein Specs PHOIBOS 150 (Abbildung 2.4) zum Einsatz, der die Möglichkeit bietet, die emittierten Elektronen in einem Winkelbereich von bis zu $\pm 13^\circ$ simultan zu messen. Die von der Probe emittierten Elektronen werden von einem Linsensystem winkelahängig auf einen Eintrittsspalt abgebildet, der an einen Halbkugelkondensator grenzt, wo die Elektronen je nach kinetischer Energie verschiedene Ablenkungen erfahren. Anschließend werden die Elektronen von einem zweidimensionalen Detektor erfasst, der aus einer „Multichannel Plate“-Anordnung besteht, die für die Verstärkung des Signals sorgt (Verstärkung $\sim 10^6$). Die Visualisierung des Signals erfolgt mit einem Phosphorschirm. Hierbei wird mittels einer Digitalkamera und eines vorgeschalteten Linsensystems das Bild vom Phosphorschirm auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet.

Das Linsensystem des Analysators, welches für die Winkelauflösung verantwortlich ist, bildet die Elektronen auf den Eintrittsspalt ab, der eine rechteckige Form hat. Entlang der langen Seite des Spaltes werden die verschiedenen Winkel abgebildet, während im Gegensatz dazu die kurze Seite des Spaltes variabel und verantwortlich für die Energieauflösung des Spektrometers ist. Da die Energieauflösung ΔE von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig ist, werden die Elektronen auf eine Energie E_{pass} beschleunigt (bzw. abgebremst). Damit wird sichergestellt, dass alle Elektronen, die den Halbkugelkondensator mit r_o (dem mittleren Radius des Halbkugel-

kondensators) passieren, dieselbe Energieauflösung aufweisen, denn es gilt:

$$\Delta E = E_{pass} \left(\frac{s_1 + s_2}{4r_o} + \frac{\alpha^2}{4} \right). \quad (2.9)$$

s_1 und s_2 stehen hier für den Eintrittsspalt bzw. den Austrittsspalt des Halbkugelkondensators in energiedispersiver Richtung und α für den Akzeptanzwinkel der Photoelektronen. Beim Einsatz von Detektoren des hier verwendeten Typs ist die Verwendung eines Austrittsspalt obsolet. Die Spaltgröße s_2 ($\sim 46 \mu m$) in Gleichung 2.9 ergibt sich aus der Pixelgröße des Detektors, die in der Regel viel kleiner als s_1 ist (> 0.2 mm, Messungen in dieser Arbeit ~ 1 mm).

Die Messung der Elektronen in dem simultan gemessenen Winkelbereich verkürzt die Messzeit erheblich, und mit den oben beschriebenen Probenfreiheitsgraden ist es möglich, den Photostrom $I = I(E_{kin}, \vartheta, \varphi)$ aufzunehmen. Die Methode, mit der man die Photoelektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie bei festen Winkeln ϑ und φ erfasst, nennt man „Energy Distribution Curve“ (EDC), was den meistverwendeten Messmodus in der Photoelektronenspektroskopie darstellt. Werden mehrere EDCs bei sukzessiv veränderten Winkeln aufgenommen, so kann aus dem Satz der verschiedenen EDCs mit Gleichung 2.7 die Bandstruktur $E(\vec{k}_{||})$ bestimmt werden. Desweiteren sind die in einem Photoemissionsexperiment gewonnenen Daten auf analytatorspezifische Parameter bezogen, was in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Ein Elektron der Bindungsenergie E_B wird mit der Energie $h\nu$ in den Zustand E_f angeregt und hat dann eine kinetische Energie $E_{kin,P}$ von $h\nu - E_B - \Phi_P$. In einem Photoemissionsexperiment hat die Probe elektrischen Kontakt mit dem Analysator, so dass durch Ladungsträgeraustausch sich die Fermienergien angleichen. Folgerichtig besitzen die mit dem Analysator gemessenen Elektronen eine kinetische Energie $E_{kin,A}$, die sich um den Betrag von $\Phi_P - \Phi_A$ von $E_{kin,P}$ unterscheidet. Die Bindungsenergie kann damit folgendermaßen bestimmt werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin,A} - \Phi_A. \quad (2.10)$$

Auf diese Weise kann die Bindungsenergie der elektronischen Zustände einer beliebigen Probe mit unbekannter Austrittsarbeit bestimmt werden, wenn man Φ_A kennt. Die Austrittsarbeit des Analysators lässt sich mit Hilfe der energetischen Lage des Fermi-niveaus im Spektrum eines Metalls bestimmen. Außerdem lässt sich mit der Kenntnis, dass $E_{kin,P} = E_{kin,A} \pm (|\Phi_P - \Phi_A|)$ gilt ($+$: $\Phi_P < \Phi_A$, $-$: $\Phi_P > \Phi_A$), die Austrittsarbeit der Probe bestimmen, indem man den Einsatz des Spektrums bei niedrigen kinetischen Energien misst und damit die Differenz der Austrittsarbeiten erfasst.

In der Literatur findet man oft Messungen oder berechnete Ionisationsenergien von Molekülen in der Gasphase. Diese müssen zwecks Vergleich zum Festkörper in eine Bindungsenergie umgerechnet werden. Zur Umrechnung der Bindungsenergien in Ionisationsenergien wird in der Literatur [5] $I = h\nu - R$ vorgeschlagen, wobei R den energetischen Abstand zwischen dem zu untersuchenden Peak im Spektrum, $E_{B(Peak)}$, und dem Einsatz des Spektrums bei niedrigen kinetischen Energien, $E_{B(Low)}$, darstellt. Setzt man $E_{B(Peak)}$ und $E_{B(Low)}$ in Gleichung 2.10 ein, so ergibt sich für den Betrag der Differenz der beiden Energien $E_{kin(Peak)}$, wobei für $E_{kin(Low)} = 0$ gilt. Damit ergibt sich für I folgendes Ergebnis $h\nu - R = h\nu - E_{kin(Peak)}$, welches sich mit Hilfe von Gleichung 2.10 zu $I = E_B + \Phi_P$ (Probensystem) verallgemeinern lässt.

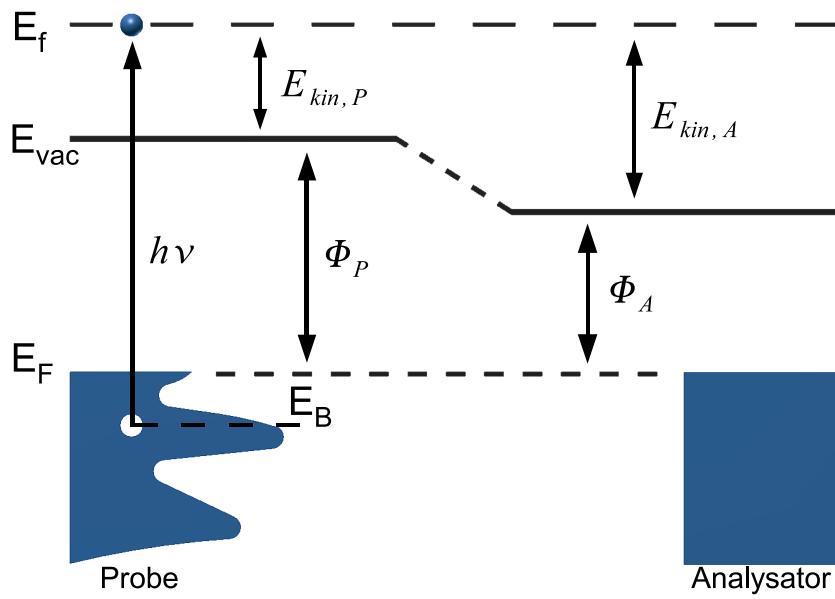


Abbildung 2.5: Energieschema eines Photoemissionsexperiments unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe Φ_P und des Analysators Φ_A .

2.2 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Die inverse Photoemission ist eine der wenigen Methoden, die Zugang zu den unbesetzten Zuständen eines Kristalls bietet. Eine gleichzeitige Messung der direkten Photoemission an demselben Kristall - was in dem Kieler Labor möglich ist - bietet die Möglichkeit, die komplette Bandstruktur des Einkristalls in Erfahrung zu bringen. Der IPES-Prozess kann als ein zeitlich umgekehrter direkter Photoemissionsprozess angesehen werden.

2.2.1 Das Experiment

Das Experiment zur inversen Photoemission ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Hierbei treffen Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie auf einen Festkörper und koppeln an die unbesetzten Zustände oberhalb des Vakuumniveaus an. Der anschließende Übergang in einen niedrigeren energetischen Zustand findet unter Emission eines Photons statt, dessen Energie der freigesetzten Energie des Überganges entspricht. Da mehrere Endzustände möglich sind, sind die emittierten Photonen nicht monochromatisch. Eine energiewahlige Messung der Photonen wird mittels eines Gitterspektrometers durchgeführt, das die Photonen energiewahlige aufgelöst auf eine Detektoreinheit abbildet.

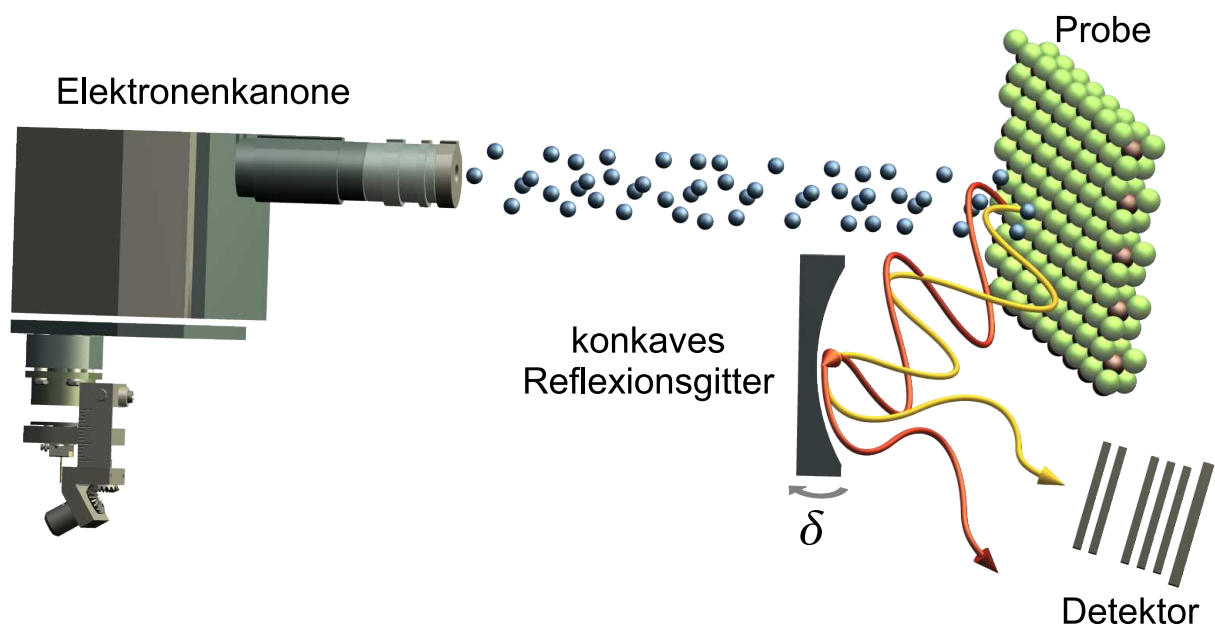


Abbildung 2.6: Experiment zur inversen Photoemission: Elektronen einer bestimmten Energie treffen auf die Probe. Die bei der Absorption freiwerdenden Photonen werden mittels eines konkaven Reflexionsgitters energiewahlige aufgelöst auf einen Detektor abgebildet.

2.2.2 Der Detektor

Das Signal in dem Experiment der inversen Photoemission ist wesentlich schwächer als in der direkten Photoemission aufgrund eines Wirkungsquerschnittes, der um 10^5 kleiner ist als im PES-Experiment [6]. Das Signal wird mittels eines Detektors detektiert, der aus einer Anordnung von fünf „Channel Plates“ besteht, die eine Verstärkung des Signals von $10^6 \dots 10^7$ erreichen, welches anschließend mithilfe einer Widerstandsanode ausgelesen wird (Abbildung 2.7). Die Funktionsweise der Widerstandsanode beruht darauf, dass je nach Auftreffpunkt der in den „Channel Plates“ erzeugten Elektronen, der Widerstand, der an den Ecken der rechteckigen Widerstandsanode gemessen wird, proportional ist zum Abstand Kontaktstelle-Auftreffpunkt.

Durch das Auslesen der vier zum Widerstand proportionalen Spannungspulshöhen (A, B, C, D) an den Ecken der Widerstandsanode ist es nun möglich, die Position zu bestimmen, an der die Elektronen die Anode getroffen haben:

$$x = \frac{B + C}{A + B + C + D} \quad y = \frac{A + B}{A + B + C + D}$$

Die energiedispersive Achse des Detektors entspricht der x-Richtung während das Signal entlang der y-Richtung aufintegriert wird. Die Zuordnung der Photonenenergien zu bestimmten Positionen auf der Widerstandsanode ist auf die Gittercharakteristik zurückzuführen. Die energiedispersiven Eigenschaften sind auf das mittels holografischer Verfahren hergestellte optische Reflexionsgitter zurückzuführen. Die konkave Form des Gitters ist für eine Verkleinerung des ausgeleuchteten Flecks in der Detektorebene verantwortlich, und zwar um den Faktor 2 [7]. Die von der Probe emittierten Photonen werden also mit Hilfe des Gitters je nach Energie unter verschiedenen Winkeln reflektiert und auf den Detektor abgebildet, wobei das auf dem Detektor abgebildete Bild um den Faktor zwei verkleinert ist.

Da mit einem feststehendem Gitter nur ein kleiner energetischer Bereich auf dem Detektor untersucht werden kann, kann das Gitter, wie in Abbildung 2.6 angedeutet, um den Winkel δ gedreht werden. Auf diese Weise lässt sich der zu vermessende Energiebereich einstellen, so dass auf diese Weise der Bereich von 10...40 eV abgedeckt werden kann.

2.2.3 Die Elektronenkanone

Ein ebenso wichtiges Bestandteil des Experimentes zur Bestimmung der unbesetzten Zustände ist die Elektronenkanone, mit der ein paralleler Stahl von Elektronen einer bestimmten kineti-

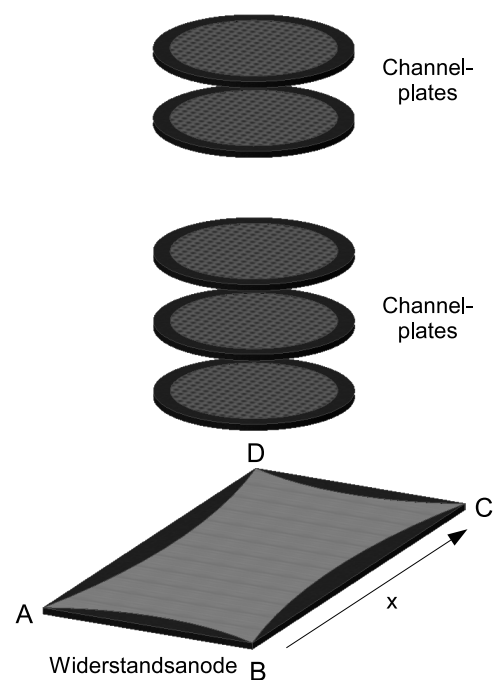


Abbildung 2.7: Aufbau der Detektoreinheit, wie sie im Experiment zur inversen Photoemission eingesetzt wird. Das in den „Multi-CP“ verstärkte Signal wird ortsauflösend mit der Widerstandsanode detektiert.

schen Energie erzeugt wird. Die Elektronen werden von einer BaO-Kathode emittiert (Temperatur $> 800^\circ \text{C}$), die dann nach Durchlaufen aller Elektroden der Kanone auf die Probe auftreffen. In Abbildung 2.8 ist ein Querschnitt der in Kiel verwendeten Kanone dargestellt.

Die emittierten Elektronen werden auf dem Weg zur Probe in einem $\frac{1}{4}$ -Kugelkondensator um 90° abgelenkt, da ein direkter Sichtkontakt der Stirnfläche der Kathode zur Probe unerwünscht ist, denn die fortwährende Sublimation des Kathodenmaterials würde auf diese Weise die Probenoberfläche mit fortschreitender Zeit kontaminieren. Die auf diese Weise abgelenkten Elektronen müssen bestimmten Anforderungen in einem Experiment der inversen Photoelektronenspektroskopie genügen, die sich aus der Wellenvektorauflösung $\Delta k_{||}$ ergeben:

$$\Delta k_{||} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \left(\left| \frac{\sin \vartheta}{2\sqrt{E_k}} \right| \Delta E_k + \left| \sqrt{E_k} \cos \vartheta \right| \Delta \vartheta \right). \quad (2.11)$$

Man sieht in Gleichung 2.11, dass die Energieauflösung ΔE_k und die Divergenz des Strahles $\Delta \vartheta$ einen signifikanten Einfluss auf die Wellenvektorauflösung haben. Der auftreffende Elektronenstrahl soll parallel auf die Probe auftreffen und außerdem einen möglichst kleinen Spot auf der Kristalloberfläche bilden. Die letzte Anforderung ergibt sich aus der Tatsache, dass das sphärische Reflexionsgitter ein abbildendes Element ist und somit ein kleiner Spot auf der Probe entsprechend einen kleinen Spot auf dem Detektor nach sich zieht.

Ein typischer Wert für die Winkeldivergenz $\Delta \vartheta$ ist $\sim 2\text{-}3^\circ$ [7, 8]. Die Umsetzung der oben genannten Anforderungen an den Elektronenstrahl sollten mit einer Weiterentwicklung eines bestehenden Konzeptes für die Elektronenkanone [8] erfolgen. Hierbei sollte die Elektronenkanone nicht nur den Anforderungen entsprechend modifiziert werden sondern auch das analoge Auswertesystem durch ein digitales [9] ersetzt werden.

Der Aufbau der Elektronenkanone ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die von der Kathode emittierten Elektronen sollen entsprechend den angelegten Spannungen an den Elektroden mit einer definierten kinetischen Energie auf die Probe auftreffen. Die kinetische Energie der Elektronen, die die Elektronenkanone verlassen, wird von der negativen Spannung vorgegeben, mit der die Kathode selbst vorgespannt ist. Die Elektronen werden anschließend auf die Anode beschleunigt (bis auf die Kathode sind alle Elektroden positiv vorgespannt) und anschließend in dem $\frac{1}{4}$ -Kugelkondensator um 90° abgelenkt. Die Aufgabe des Linsensystems (Linse: 4, 3, 2) ist es, einen möglichst kleinen Spot auf der Probenoberfläche herzustellen. Hierbei sollen die Elektronen derart fokussiert werden, dass die Abstoßung der Elektronen untereinander (Raumladung) nahezu aufgehoben wird und der Strahl auf der Probenoberfläche eine kleine Winkeldivergenz und eine kleine Spotgröße aufweist. Das letzte Linsenelement ist geerdet, damit der Raum zwischen der Probe und der Kanone feldfrei bleibt und sich ein Gleichgewicht analog dem zwischen Probe und Analysator (Kapitel 2.1.2) einstellen kann.

Der Aufbau der Elektronenkanone wurde im Vergleich zum vorigen Design um eine Zusatzlinse zwischen Anode und Herzogplatte erweitert, die den Strahlverlauf weiter verbessern soll, sowie eine vollständige elektrische Abschirmung der Kanone gewährleistet. Weiterhin wurde die Aufhängung der Kathode überarbeitet, so dass der Abstand zwischen Anode und Kathode variiert werden kann. Direkt hinter der Kathode wurde schließlich eine Kathodenblende eingebaut, die zum einen den Stahl geometrisch einschränken soll und zum anderen vorgespannt werden kann, um weiter die Strahleigenschaften zu optimieren. Eine weitere Eigenschaft um die das

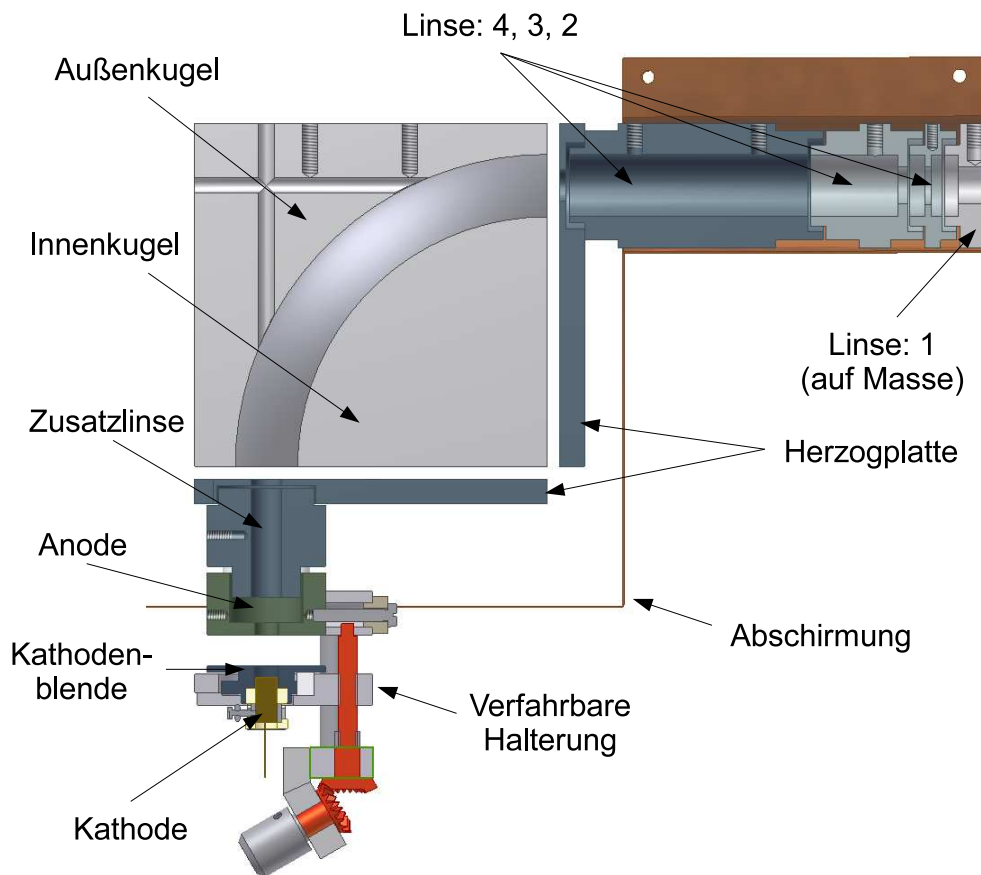


Abbildung 2.8: Detaillierter Aufbau der Elektronenkanone. Die aus der Kathode emittierten Elektronen werden auf die Anode beschleunigt, im Viertelkugelmkondensator um 90° umgelenkt und anschließend von den Linsen 4, 3, 2 auf eine Probe (im Abstand von 2 cm) fokussiert.

Experiment erweitert wurde, ist die Möglichkeit den Winkel zwischen Elektronenstrahl und Probenoberfläche zu verändern. Diese Maßnahme erlaubt es, winkelaufgelöste inverse Photoemissionsspektroskopie durchzuführen und somit Informationen über die Dispersion der unbesetzten Bänder in Erfahrung zu bringen. Technisch wird dies durch Aufhängung der Elektronenkanone an einem Goniometer ermöglicht.

2.2.3.1 Strahlprofil

Um eine möglichst hohe Wellenvektorauflösung im inversen Photoemissionsexperiment zu erhalten, ist vor allem ein hoch kollimierter Elektronenstrahl mit kleinem Strahldurchmesser wichtig. Diese Anforderungen einzuhalten war das Bestreben bei der Weiterentwicklung der Elektronenkanone.

Hierzu mussten zuerst Startparameter für die Elektroden gefunden werden. Elektronenbahnrechnungen mit dem Programm Simion [10] und Messungen des Elektronenstrahls mit der Elektronenkanone im nicht modifizierten Zustand [11] wurden hierzu gewählt. Anschließend wurden die Abmessungen des Strahles in Probenposition mithilfe eines 1 mm dicken mit Silber beschich-

teten Kupferdrahtes bestimmt, der mittels einer Schrittmotorsteuerung das Strahlprofil in Abhängigkeit der Elektrodenspannungen abrasterte. Die in diesem Kapitel vorgestellten Daten beziehen sich auf eine kinetische Energie der Elektronen von 30 eV.

Die Elektrodenspannungen werden hinsichtlich der Spotgröße und der Divergenz anhand des Verlaufs des Strahlprofils bestimmt. In Abbildung 2.9 ist exemplarisch das Strahlprofil in Abhängigkeit der Linsenspannungen von Linse 2 und 3 dargestellt. In dieser Abbildung ist der Elektronenstrom über der Drahtposition und den angelegten Spannungen aufgetragen, wobei hier stellvertretend drei der Elektrodenspannungen gezeigt werden. Der untere Strahlverlauf bei einer Spannung von 147 V stellt die optimale Spannung für Linse drei dar, wobei diese zuvor in immer feineren Abtastungen bestimmt wurde, aus denen die oberen Strahlverläufe dieser Abbildung stammen. Wie man Abbildung 2.9 entnehmen kann, sind die optimalen Werte für die Halbwertsbreite des

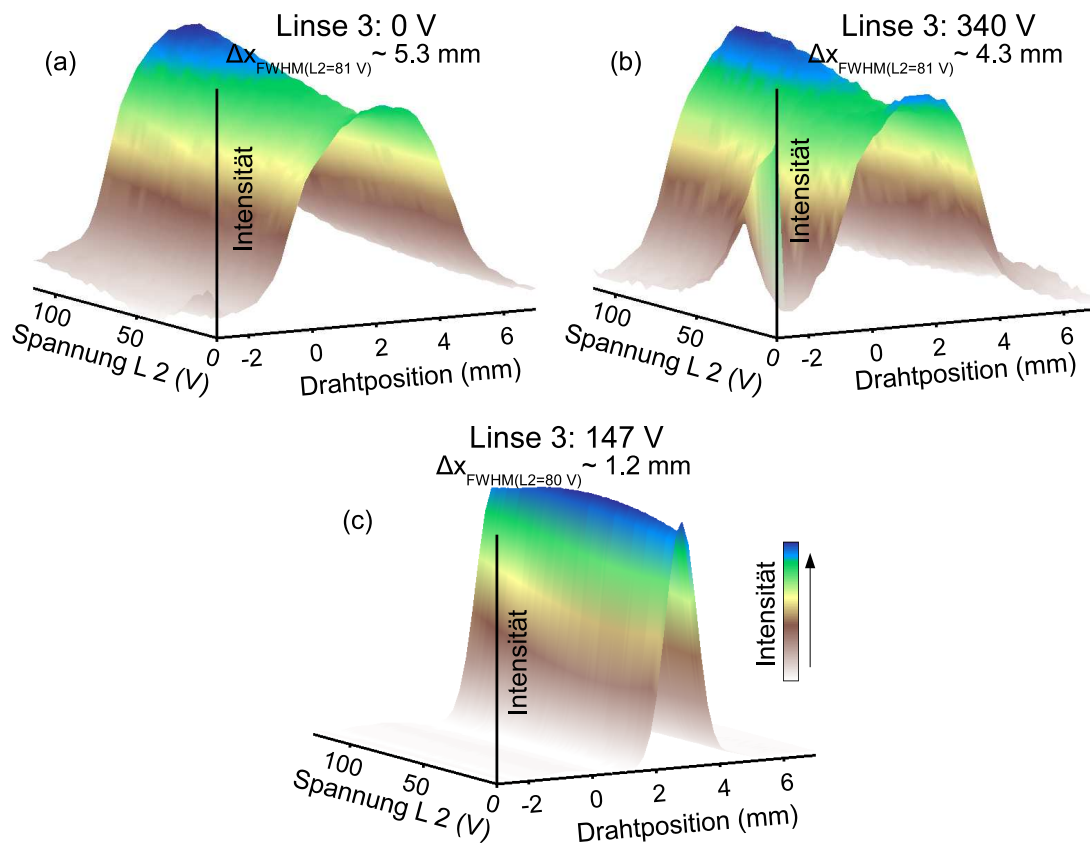


Abbildung 2.9: Das Strahlprofil der emittierten Elektronen wurde in in Abhängigkeit der Elektrodenspannungen an Linse 2 und 3 sowie der relativen Position zur Kammermitte (0 mm) mit einem 1 mm dicken Draht abgerastert. In (c) ist das Strahlprofil für optimale Spannungswerte dargestellt mit einer Strahlhalbwertsbreite von 1.2 mm. In (a) und (b) sind exemplarisch Strahlprofile für eine zu niedrige (a) bzw. zu hohe (b) Spannung an Linse 3 dargestellt.

Strahles etwa 2.8 mm oberhalb der Kammermitte, was bei der späteren Justage der Probe sowie der Kalibrierung des ortssensitiven Detektors berücksichtigt werden muss. Diese Abweichung konnte nicht behoben werden, stellt aber bei geeigneter Kalibrierung des Detektors keine Ein-

schränkung des Experimentes der inversen Photoemission dar. Desweiteren ist für die optimalen Spannungsparameter die Spotgröße sowie die Strahldivergenz bestimmt worden. Die Spotgröße ist hier als Halbwertsbreite des Strahles zu verstehen und beträgt $\sim 1.2 \text{ mm}$ bei einer Winkeldivergenz $\Delta \vartheta \sim 2^\circ$. Abschließend sei festzuhalten, dass die an den Elektronenstrahl gestellten Anforderungen von dem hier beschriebenen Aufbau erfüllt werden.

2.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von organischen Kristallen ist z.B. mittels Röntgenbeugung möglich und hat in den letzten Jahren sowohl den apparativen Teil als auch die Auswertung betreffend eine rasante Entwicklung erfahren. Die Beugungsstrukturen wurden früher mit Filmtechnik aufgenommen, während heute Image-Plate- und CCD-Systeme Anwendung finden, die hinsichtlich der Vermessung der Intensität der Beugungsstrukturen eine höhere Qualität liefern, die darüber hinaus zur weiteren Auswertung in digitaler Form vorliegt.

In einem Röntgenbeugungsexperiment fällt monochromatische Röntgenstrahlung auf einen Kristall. Wenn die Braggsche Gleichung erfüllt ist, werden unter bestimmten Winkeln Reflexe beobachtet:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (2.12)$$

wobei d den Abstand zwischen den Netzebenen, Θ den Winkel der einfallenden Strahlung zur Kristalloberfläche, n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge beschreibt. Anschaulich lässt sich Gleichung 2.12 anhand der Ewald-Konstruktion darstellen, wobei die Braggsche Gleichung zu $\sin \Theta = G/2k$ mit dem reziproken Netzebenenabstand $G = 2 \cdot \pi/d$ und dem Wellenvektor $k = 2 \cdot \pi/\lambda$ umgeformt wird.

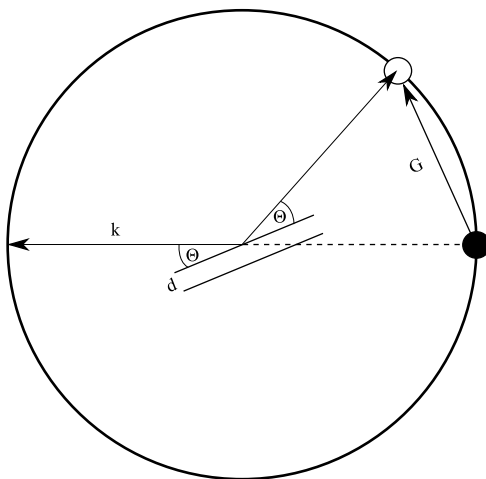


Abbildung 2.10: Ewald-Konstruktion: Ein Beugungsreflex ist beobachtbar, wenn G einem reziproken Netzebenenabstand entspricht.

In der Konstruktion befindet sich der Kristall in der Mitte eines Kreises mit dem Radius k . Fällt der Röntgenstrahl unter einem Einfallswinkel Θ auf den zu vermessenden Kristall, so ist nur dann ein Beugungsreflex zu beobachten, wenn der zugehörige Vektor G einen reziproken Gitterebenenabstand darstellt [12]. Für eine Bestimmung der Kristallstruktur ist die Detektion der Beugungsreflexe vonnöten. Als Detektoreinheit wurden bei den in Kapitel 4.4 vorgestellten Kristallstrukturmessungen Bildplatten ("image plates") eingesetzt. Die Platten sind mit einer Folie, die Eu^{2+} dotiertes BaBrF enthält, belegt, die bei Belichtung mit Röntgenquanten eine Art Farbzentren bilden, in denen die Intensitätsinformationen der Reflexe gespeichert sind [12]. Beim Auslesen wird die Bildplatte mit einem He-Ne-Laser bestrahlt,

was zur Emission von Licht im blau-grünen Wellenlängenbereich führt. Das emittierte Licht (dessen Intensität proportional zur Anzahl der absorbierten Röntgenquanten ist) wird mit Hilfe einer

Photozelle mit Photomultiplier detektiert. Für den weiteren Einsatz wird die Platte mit starkem weißem Halogenlicht bestrahlt, um eventuell verbliebene Farbzentren zu löschen.

Aus der Symmetrie der gewonnenen Reflexe lässt sich der Bravais-Typ sowie die Abmessungen der Elementarzelle des Kristalls bestimmen. Weiter werden die Positionen der Atome in der Elementarzelle benötigt, die sich aus den Intensitäten der jeweiligen Reflexe ableiten lassen, da Beugung das Ergebnis von Interferenz der gestreuten Wellen an den Elektronen in der Elektronenhülle der Atome darstellt. Die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional zu der Elektronenanzahl in der Elektronenhülle, die eine gewisse Ausdehnung hat, was bei der Interferenz der gestreuten Strahlung berücksichtigt werden muss. In Abbildung 2.11 ist ein Atom mit seiner Elektronenhülle auf einer Netzebene dargestellt, wobei die an den Elektronen gestreute Strahlung eine Phasenverschiebung von $\delta = 2\pi/d$ erfährt, je nachdem in welchem Abstand von der Netzebene die Streuung stattfindet. Die Phasenverschiebung ist umso größer, je kleiner d ist, oder mit Gleichung 2.12 je größer $\sin\Theta/\lambda$ ist [12], was in den winkelabhängigen, atomaren Streuamplituden f (Atomformfaktoren) berücksichtigt wird. Ein Reflex bei h, k, l (Millersche Indizes) stellt eine Überlagerung der Streuwellen der einzelnen Atome in der Elementarzelle dar. Eine Beschreibung der gesamten, resultierenden Streuwelle geschieht mit Hilfe des Strukturfaktors F :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.13)$$

Die gesuchten Lagen der Atome in der Elementarzelle können aus der resultierenden Phase gewonnen werden. Dies ist jedoch im Röntgenbeugungsexperiment nicht ohne weiteres möglich, da in der gemessenen Intensität ($I \propto |F_{hkl}^2|$) die Phaseninformation nicht enthalten ist.

Zur Lösung des Phasenproblems werden überwiegend „direkte Methoden“ herangezogen, die darauf basieren, dass zu den aus Symmetrieüberlegungen wenigen bekannten Phasen auch per Zufallsgenerator erzeugte Phasen erstellt werden. Von diesem Datensatz ausgehend versucht man die Phasen auf die restlichen Reflexe mit Hilfe der Tripletbeziehung auszudehnen. Bei den per Zufallsgenerator erstellten Phasen müssen alle Kombinationsmöglichkeiten permutiert werden, da nur ein korrekter Datensatz ein widerspruchsfreies Ergebnis (die restlichen Reflexe betreffend) liefert. Die Triplet-Beziehung hat für zentrosymmetrische Systeme folgende Form:

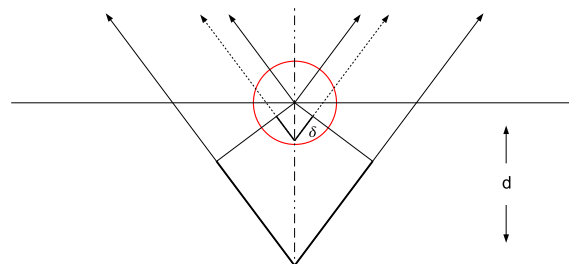


Abbildung 2.11: Vereinfachte Darstellung des Atomformfaktors. Die Elektronenhülle (rot) der auf den Netzebenen im Abstand d liegenden Atome hat eine bestimmte Ausdehnung, so dass aufgrund der Weglängendifferenz δ eine Phasenverschiebung zu berücksichtigen ist.

$$E_H = E_{H'} \cdot E_{H-H'} \quad (2.14)$$

mit $H = hkl$ und $H' = h'k'l'$. Darin ist E hier als Erwartungswert oder „normalisierter Strukturfaktor“ [12] zu verstehen, in dem die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren berücksichtigt ist, so dass man die Amplituden von Reflexen, die bei unterschiedlichen Beugungswinkeln

Θ aufgenommen wurden, vergleichen kann. Das mit Hilfe der „Direkten Methoden“ erhaltene Strukturmodell muss zwecks Fehlerminimierung verfeinert werden, was mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bewerkstelligt wird. Die Minimierung in Gleichung 2.15

$$1. \sum_{hkl} w(F_M^2 - F_R^2)^2 = Min. \quad \text{oder} \quad 2. \sum_{hkl} w(|F_M| - |F_R|)^2 = Min. \quad , \quad (2.15)$$

bietet in 1 den Vorteil, dass man auch negative gemessene Strukturfaktoren F_M (F_R : berechnete Strukturfaktoren) berücksichtigen kann. Sie treten dann auf, wenn der Untergrund in einem Bereich etwas höher gemessen wurde als im Reflexbereich. Die Gewichtung hinsichtlich der einzelnen Reflexe wird mit dem Faktor w sichergestellt. Die Beurteilung ob das Strukturmodell nach der Verfeinerung eine Übereinstimmung mit der tatsächlichen Struktur zeigt, wird mittels der (gewichteten) Zuverlässigkeitsfaktoren oder eines Gütefaktors G (Goodness of fit) ermittelt:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_M^2 - F_R^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_M^2)^2}}; \quad wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_M| - |F_R|)^2}{\sum_{hkl} w(F_M^2)^2}}; \quad G = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_M^2 - F_R^2)^2}{m - n}} \quad , \quad (2.16)$$

wobei m die Zahl der Reflexe darstellt und n die Zahl der verfeinerten Parameter. Man unterscheidet zwischen den gewogenen Zuverlässigkeitsfaktoren wR und den konventionellen R , die sich lediglich um die Gewichtungsfaktoren w unterscheiden. Während die Werte für R möglichst klein sein sollten, sollten die Werte für G nahe bei 1 liegen. Gute Datensätze liefern wR_2 -Werte von unter 0.15 bzw. R_1 -Werte unter 0.05 [12]. Bei den Angaben die Güte einer Kristallstrukturbestimmung betreffend ist stets darauf zu achten, welche Reflexe zur Bestimmung herangezogen wurden, z.B. $I > 2\sigma(I)$: nur Reflexe, deren Intensität größer ist als die doppelte Standardabweichung σ .

2.4 Absorption und Fluoreszenz

Mit Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie lassen sich elektronische Übergänge im Molekül oder auch im Festkörper untersuchen. Diese bieten Zugang zu wichtigen Größen wie z.B. der Bandlücke eines Kristalls oder dem energetischen HOMO-LUMO-Abstand (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital, **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) eines Moleküls. Mit diesen Untersuchungsmethoden lassen sich die elektronischen Schwingungszustände von Molekülen (im Festkörper Phononen) spektroskopieren, wobei die Fluoreszenzspektroskopie als das Pendant zur Absorptionsspektroskopie verstanden werden kann.

In der Absorptionsspektroskopie wird durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung (zumeist im UV/Vis-Bereich) ein elektronischer Übergang induziert, in dem auch die Schwingungszustände involviert sind. Findet ein Übergang des zuvor angeregten Zustandes in den Grundzustand unter Aussendung eines Photons statt, so spricht man von Fluoreszenz, wenn dabei keine Spinumkehr stattgefunden hat. Bei Spinumkehr findet die Relaxation in den Grundzustand über einen Triplettzustand statt, in diesem Fall spricht man von Phosphoreszenz.

Zur Beschreibung des Absorptionsvorganges kann Gleichung 2.5 herangezogen werden, so dass für die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Grundzustand i in einen angeregten Zustand f

folgt [13]:

$$|M_{if}|^2 = \underbrace{|\langle \Psi_f^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) | \Theta | \Psi_i^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle|^2}_{\text{Symmetrierauswahlregel}} \underbrace{|\langle \Psi_f^{Spin} | \Psi_i^{Spin} \rangle|^2}_{\text{Erhaltung Elektronenspin}} \underbrace{|\langle \chi_f^{Kern}(\vec{R}) | \chi_i^{Kern}(\vec{R}) \rangle|^2}_{\text{Franck-Condon-Faktor}}, \quad (2.17)$$

wobei Ψ^{El} : die Elektronenwellenfunktion, χ^{Kern} : die Kernwellenfunktion, Ψ^{Spin} : die Spinwellenfunktion, \vec{r} : die Ortskoordinaten der Elektronen, \vec{R} : die Ortskoordinaten der Kerne darstellen. Da sich Matrixelemente des Impulsoperators in die des Ortsoperators umrechnen lassen [14], vereinfacht sich der Störoperator aus Gleichung 2.2 zu einem Dipoloperator Θ .

Ist einer der Terme in Gleichung 2.17 Null, so ist dieser Übergang verboten. Der erste Term beschreibt, ob ein Übergang symmetrieerlaubt (oder -verboten) ist, d.h., da der Dipoloperator ein ungerader Operator ist, findet ein Übergang nur dann statt, wenn die Wellenfunktionen Ψ_f^{El} und Ψ_i^{El} ungleicher (gleicher) Parität sind [13]. Der zweite Term der Gleichung beschreibt die Erhaltung des Elektronenspins, hierbei sind nur Übergänge erlaubt, bei denen die Elektronen in den Zuständen paarweise abgesättigt sind, d.h. Singulett-Singulett-Übergänge mit $S = 0$ [14].

Der dritte Term in Gleichung 2.17 wird in der Literatur als Franck-Condon-Faktor beschrieben und ist dafür verantwortlich, dass beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand dieser weitestgehend ortserhaltend erfolgt wie in Abbildung 2.12 gezeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der Born-Oppenheimer Näherung die Bewegung der Kerne im Vergleich

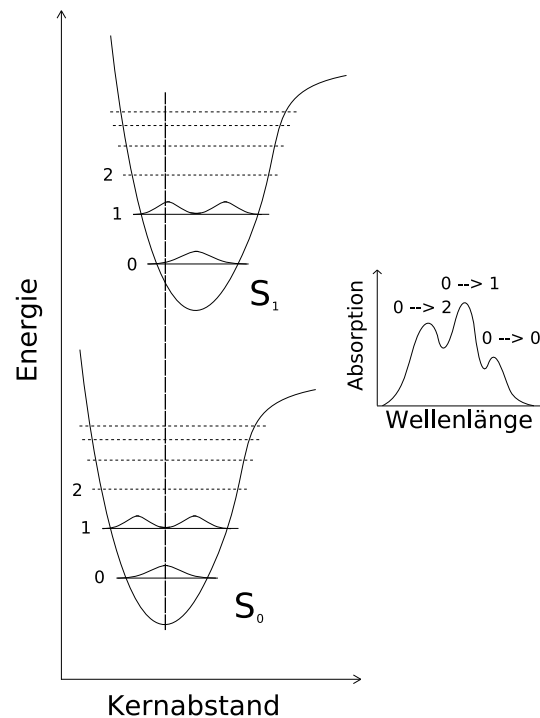


Abbildung 2.12: Franck-Condon-Prinzip: senkrechte Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen S_0 und S_1 . Die Intensität ist abhängig von der Größe des Überlapps zwischen Ausgangs- und Endzustand.

zur Bewegung der Elektronen viel langsamer ist. Die Elektronen werden überwiegend aus der untersten Schwingungsmode des Grundzustandes in höherliegende Schwingungszustände des angeregten elektronischen Zustandes angeregt, wobei nach dem Absorptionsvorgang sich ein neuer interatomarer Abstand einstellt [13]. Dieser ist mitunter dafür verantwortlich, dass bei der Fluoreszenz - wo ein strahlungsloser Übergang aus den höherliegenden vibronischen Zuständen in den untersten Zustand des angeregten elektronischen Zustandes stattfindet und anschließend in den elektronischen Grundzustand unter Emission eines Lichtquants zerfällt - das Maximum im gemessenen Spektrum bei höheren Wellenlängen liegt als bei der Absorption. Die Energiedifferenz zwischen den Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wird „Franck-Condon-shift“ oder „Stokes shift“ genannt [15, 16].

Literatur

- [1] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann d. Physik **17**, 132 (1905).
- [2] W. E Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys Rev **112**, 114 (1958).
- [3] M. P. Seah and W. A. Dench: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Surf. Int. Anal. **1**, 2 (1979).
- [4] D. P. Woodruff, N. V. Smith, P. D. Johnson and W. A. Royer: \vec{k} -resolved inverse Photoelectron Spectroscopy and its Application to Cu(001), Ni(001) and Ni(110). Phys. Rev. B **26**, 2943 (1982).
- [5] K. Horn: *Semiconductor Interface Studies using Core and Valence Level Photoemission*. Appl. Phys. A **51**, 289 (1990).
- [6] N. V. Smith: *Inverse Photoemission*. Rep. Prog. Phys. **51**, 1227 (1988).
- [7] H. Carstensen: *Doktorarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (1991).
- [8] A. Huß: *Doktorarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (1995).
- [9] T. Peter: *Diplomarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2008).
- [10] S. Kobelt: *Diplomarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2008).
- [11] D. Schröder: *Diplomarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (1995).
- [12] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*. B. G. Teubner (2005).
- [13] M. Pope, C. E. Swenberg: *Electronic Processes on Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press (1999).
- [14] H. Haken H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer (2006).
- [15] J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc. (1975).
- [16] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*. Wiley-VCH (2000).

3 Substrate und Adsorbate

Für die Untersuchung molekularer Schaltvorgänge bedarf es eines adäquaten Substrates, das eine möglichst geringe Kopplung zum Molekül zeigt, da jegliche Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung Störungen des Schaltvorganges verursachen kann. In dieser Arbeit wurden als Substrate die Übergangsmetalldichalkogenide HfS_2 und TiTe_2 gewählt. Sie unterscheiden sich signifikant in ihren elektronischen Eigenschaften und ermöglichen eine Untersuchung des Verhaltens schaltbarer Moleküle auf einer halbleitenden (HfS_2) sowie einer metallischen (TiTe_2) Oberfläche. Als molekulare Schalteinheit wurde Azobenzol und dessen Derivate Disperse Orange 3 und Azo-TATA gewählt, da Photoisomerisierungsversuche an Azobenzol bereits erfolgreich in Rastertunnelmikroskopie-Studien durchgeführt wurden [1, 2]. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften sowohl der Substrate als auch der schaltbaren Moleküle vorgestellt.

3.1 Übergangsmetalldichalkogenide

Als Übergangsmetalldichalkogenide werden Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IVb (Ti, Zr, Hf), Vb (V, Nb, Ta) und VIb (Cr, Mo, W) und eines Chalkogens der Gruppe VIA (S, Se, Te) bezeichnet. Der sandwichartige Aufbau der Kristalle ist in Abbildung 3.1 dargestellt, wobei jeweils eine Übergangsmetallschicht von zwei Chalkogenschichten umgeben ist.

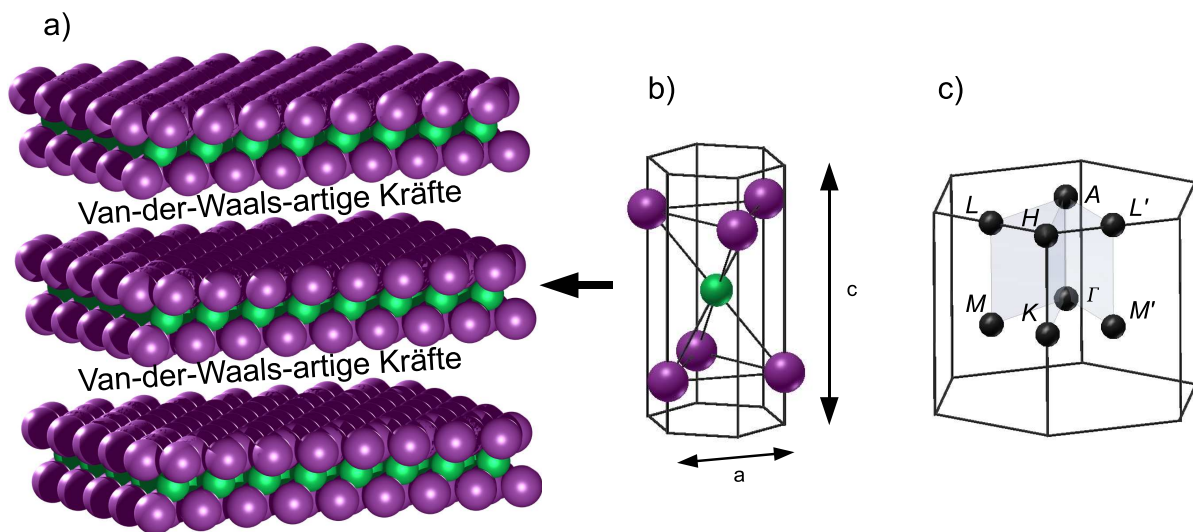


Abbildung 3.1: a) Schichtartiger Aufbau der Übergangsmetalldichalkogenide. b) Einheitszelle eines hier verwendeten 1T-Kristalls. c) Die zugehörige Brillouin-Zone mit eingezeichneten Hochsymmetriepunkten.

Die Anordnung innerhalb der Schichten ist hexagonal, derart dass ein Metallatom von sechs Chalkogenatomen umgeben ist. Die Anordnung der Chalkogenatome um die Metallatome kann oktaedrisch (1T) oder trigonal prismatisch (2H) erfolgen. Außerdem kann die Einheitszelle eines Kristalls aus verschiedenen Abfolgen der 1T- und 2H-Schichten aufgebaut sein. Die Kristalle, die

in dieser Arbeit als Substrate verwendet wurden, haben eine oktaedrische Anordnung der Chalkogenatome um die Metallatome, was in Abbildung 3.1(b) veranschaulicht wird.

Diese Kristalle eignen sich hervorragend als Substrate, da den starken kovalenten und ionischen Bindungen in der Schicht schwache Van-der-Waals-Kräfte zwischen den „Sandwiches“ gegenüberstehen. Dies führt dazu, dass bei Abspaltung der oberen Schichten unter Ultrahochvakuumbedingungen, die so entstandene Oberfläche eine ebene, homogene und relativ inerte Oberfläche darstellt [3–6], da die Chalkogenatome nahezu abgesättigt sind.

Der strukturelle Aufbau der 1T-Übergangsmetallchalkogenide ist sehr ähnlich, betrachtet man jedoch die elektronische Struktur der Kristalle, so zeigen sie signifikante Unterschiede. Man findet unter den ÜMDCs Halbleiter, Halbmetalle sowie Metalle.

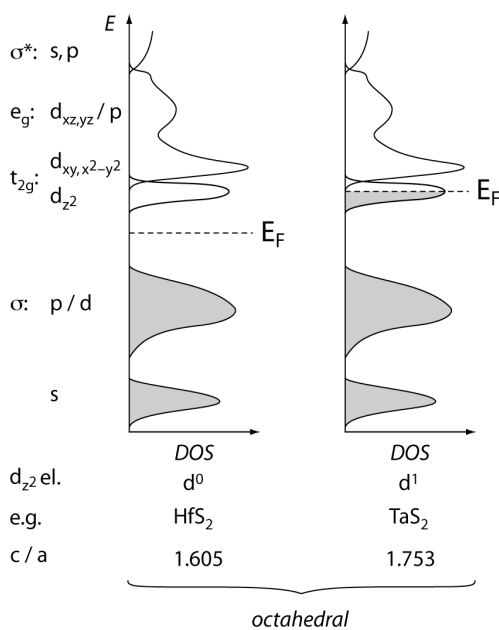


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Schema der Zustandsdichte der Übergangsmetallchalkogenide aus [7] nach [4].

abgibt, erreicht auf diese Weise eine Edelgaskonfiguration und damit ein leeres d Orbital (d^0). Kristalle dieser Zusammensetzung haben damit halbleitenden Charakter, was ebenfalls für Verbindungen der Gruppe VI B gilt, da die zwei verbleibenden Elektronen im d_{z^2} Orbital zu einer d^2 Konfiguration führen, die eine vollständige Besetzung des Bandes darstellt. In diesem Modell haben folglich Verbindungen der Gruppe V B metallischen Charakter, da die d_{z^2} Orbitale halbgefüllt sind.

Abweichungen von diesem Modell beobachtet man für Verbindungen wie TiTe_2 . Obwohl das Übergangsmetallatom in der Gruppe IV B zu finden ist, zeigt der Kristall halbmetallischen Charakter. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass ein Überlapp der d_{z^2} Bänder mit den σ Bändern zustande kommt [4].

Die Zustandsdichten können in einem vereinfachten Bild (Abbildung 3.2) in besetzte σ und unbesetzte σ^* Bänder der Chalkogenatome aufgeteilt werden. Diese Bänder lassen sich im wesentlichen auf s und p Orbitale zurückführen. In der energetischen Lücke zwischen den σ und σ^* Bändern befinden sich die d Zustände der Übergangsmetalle, die sich in die e_g und t_{2g} Bänder unterteilen. Während die unbesetzten e_g Bänder ihren Ursprung in d_{xz} und d_{yz} Orbitalen haben, sind die aus t_{2g} Bändern stammenden d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} Orbitale teilweise besetzt in Abhängigkeit der Einheitszelle und der Art des Übergangsmetalls.

Die elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide können anhand von Abbildung 3.2 und im einfachen ionischen Modell verstanden werden. Ein Übergangsmetall der Gruppe IV B, welches seine äußeren vier Elektronen (s und d Elektronen) an die umgebenden p Orbitale der Chalkogenatome

3.1.1 Elektronische Struktur von TiTe_2

Das Übergangsmetalldichalkogenid TiTe_2 ist ein Halbmetall mit folgenden Gitterparametern: $a_{\text{TiTe}_2} = 3.778 \text{ \AA}$, $c_{\text{TiTe}_2} = 6.493 \text{ \AA}$ [8], dessen elektronische Eigenschaften sehr gut charakterisiert sind [9].

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sind die halbmetallischen Eigenschaften von TiTe_2 auf einen Überlapp der d_{z^2} Bänder mit den σ Bändern zurückzuführen [4].

Die theoretische Bandstruktur in Abbildung 3.3(a) zeigt die in [10] berechneten Bindungsenergien der Bänder entlang hochsymmetrischer Richtungen entsprechend Abbildung 3.1(c). Die elektronische Struktur unterhalb der Fermienergie ist in dem in Abbildung 3.3(a) gezeigten Bereich im wesentlichen auf Ti $3d$ und Te $5p$ Bänder zurückzuführen. Die drei $5p$ Tellurbänder sind am Γ -Punkt lokalisiert, wobei zwei der Bänder ihr Maximum oberhalb der Fermienergie haben. Das dritte p -Band hat im wesentlichen $5p_z$ -Charakter und ist das höchstbesetzte Band am Γ -Punkt. Die erwähnten semimetallischen Eigenschaften sind auf den Überlapp der oberen zwei $5p$ Tellurbänder mit dem $3d_{z^2}$ -Titanband zurückzuführen, welches die Fermienergie in der Nähe des M-Punktes kreuzt.

Bei den in Kapitel 5 und 6 behandelten Spektren handelt es sich um EDCs, die in normaler Emission ($\vartheta = 0 \pm 1^\circ$) bei einer Photonenenergie von 21.22 eV aufgenommen wurden. Um eine eventuelle Dispersion der elektronischen Struktur der später aufgebrauchten Moleküle zu untersuchen, wurden, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, parallel Elektronen in einem größeren Winkelbereich detektiert. Die parallel detektierten Winkelkanäle sind jedoch keiner hochsymmetrischen Richtung im k -Raum zuzuordnen, so dass ein Vergleich mit den gemessenen Spektren bei $\vartheta = 0^\circ$ stattfinden sollte.

In Abbildung 3.3(b) ist ein Photoemissionsspektrum eines TiTe_2 -Kristalls in normaler Emission dargestellt. Dieses Spektrum („Energy Distribution Curve“, Kapitel 2.1.2) stellt einen vertikalen

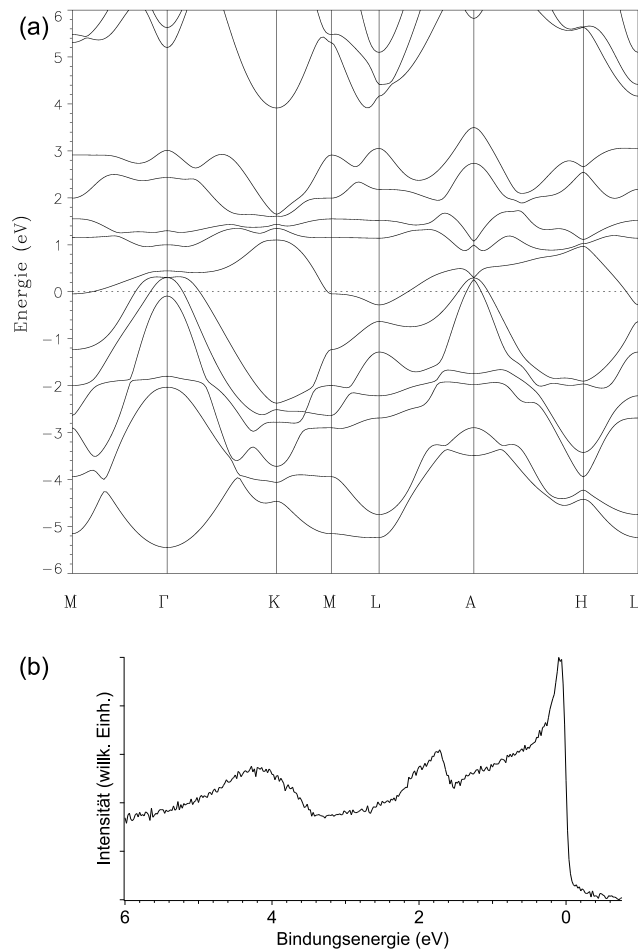


Abbildung 3.3: (a): Theoretische Bandstruktur von TiTe_2 nach [10], (b): Photoemissionsspektrum von TiTe_2 in normaler Emission $\vartheta = 0^\circ$ ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$). Die Fermienergie liegt bei 0 eV .

Schnitt der Bandstruktur dar, so dass die gemessenen Peaks mit den energetischen Lagen der Bänder der theoretischen Bandstruktur am Γ -Punkt verglichen werden können. Man sieht eine sehr gute Übereinstimmung, denn dicht unterhalb der Fermienergie ist das $5p_z$ Band zu erkennen sowie die dicht beieinander liegenden Bänder bei ~ 2 eV. Dass es sich hierbei um zwei Peaks handelt, ist gut an der asymmetrischen Form dieser Struktur zu erkennen. Desweiteren ist ein Peak bei ~ 4.3 eV zu beobachten, der gemäß den theoretischen Rechnungen bei etwas höheren Bindungsenergien liegen sollte.

Abschließend lässt sich sagen, dass die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen TiTe_2 -Kristalle eine sehr gute Übereinstimmung mit der Struktur, die in Abbildung 3.3(a) abgebildet ist, zeigen.

3.1.2 Elektronische Struktur von HfS_2

Der HfS_2 -Kristall zeigt wie erwartet strukturell ähnliche Daten zu TiTe_2 ($a_{\text{HfS}_2} = 3.635 \text{ \AA}$, $c_{\text{HfS}_2} = 5.837 \text{ \AA}$ [11]) während erhebliche Unterschiede der elektronischen Eigenschaften beobachtet werden. Das halbleitende Substrat HfS_2 besitzt eine indirekte Bandlücke von 2.85 eV

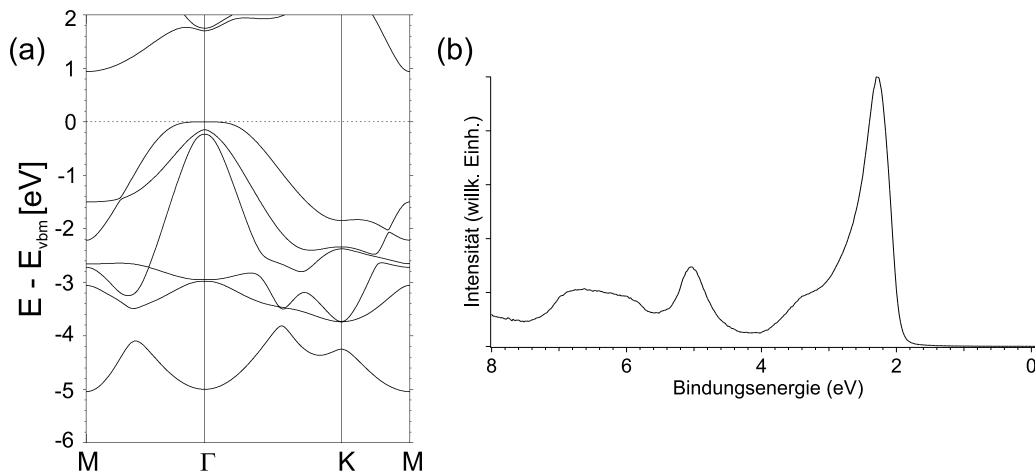


Abbildung 3.4: (a): Theoretische Bandstruktur von HfS_2 aus [6] (0 eV: Valenzbandmaximum), (b): Photoemissionsspektrum von HfS_2 (0 eV: Fermienergie) in normaler Emission $\vartheta = 0^\circ$ ($h\nu = 21.22$ eV).

bzw. eine direkte von 3.6 eV [12], was auf den fehlenden Überlapp des p-Bandes mit dem d_{z^2} -Band zurückzuführen ist.

Eine theoretische Valenzbandstruktur ist in Abbildung 3.4(a) dargestellt, wobei das Valenzbandmaximum den energetischen Referenzpunkt beschreibt. Die gezeigte elektronische Struktur der besetzten Bänder ist im wesentlichen auf Hf $5d$ und S $3p$ Bänder zurückzuführen. Die drei $3p$ Bänder des Schwefels bilden am Γ -Punkt das Valenzbandmaximum und es ist, wie erwartet, kein Überlapp mit dem $5d_{z^2}$ des Hafniums zu beobachten.

Ein direkter Vergleich mit den gemessenen Spektren kann wie im Falle von TiTe_2 bei $\vartheta = 0^\circ$ durchgeführt werden. Hierzu ist in Abbildung 3.4(b) ein gemessenes Spektrum eines HfS_2 -Kristalls dargestellt, welches eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur am

Γ -Punkt zeigt. Der energetische Versatz der drei höchstbesetzten Schwefel 3p-Bänder ist an der Schulter bei ~ 3.4 eV deutlich zu erkennen. Desweiteren sind bei ~ 5 eV sowie bei ~ 6 eV entsprechend der theoretischen Rechnung Peaks zu beobachten, wobei bei letzterem eine höhere Bindungsenergie zu erwarten wäre. Außerdem zeigt diese Struktur eine höhere Halbwertsbreite in guter Übereinstimmung mit [12]. Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten mit früheren Experimenten [6] zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Lage des Valenzbandmaximums ist jedoch nicht für jeden HfS_2 -Kristall gleich. Dies ist wahrscheinlich auf den Kristallzüchtungsprozess zurückzuführen, bei dem die in einer abgeschlossenen Quarzglasampulle platzierten Hf- und S-Atome an einem Ende der Ampulle sublimiert werden und am anderen Ende aufgrund eines angelegten Temperaturgradienten kristallisieren. Das hierbei verwendete Transportgas ist Iod, was im Falle von HfS_2 für eine Dotierung sorgen kann, die vermutlich von den Züchtungsparametern abhängt. Die auf diese Weise gezüchteten Kristalle sind n-dotiert, was in den Messungen bestätigt wird, da das Valenzbandmaximum von HfS_2 bei ~ 2 eV liegt und nicht bei ~ 1.4 eV, wie für einen intrinsischen Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.85 eV zu erwarten wäre. Die maximalen Differenzen der Lage des Valenzbandmaximums, die auf mögliche Unterschiede in der Dotierung des Kristalls zurückgeführt werden könnten, betragen ~ 0.2 eV.

3.2 Photoisomere

Molekulare Schalter sind hinsichtlich der zukünftigen Einsatzgebiete, wie z.B. in der Elektronik, von sehr großem Interesse, so dass Untersuchungen dieser potentiellen Bausteine unabdingbar sind. Die in dieser Arbeit untersuchten molekularen Schalter sind Moleküle, die unter Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge ihre Konformation ändern, so dass sich deren geometrische und elektronische Struktur ändert. In der Gruppe der Azobenzole bezeichnet man die beiden Konformationen mit *trans* und *cis*, wobei die *trans*-Form zumeist den stabileren Zustand beschreibt.

3.2.1 Azobenzol

Das Azobenzol-Molekül $C_{12}H_{10}N_2$ besteht aus zwei Benzolringen, die durch zwei Stickstoffatome verbunden sind, die eine Doppelbindung aufweisen. Das Molekül besitzt zwei Isomere mit der Bezeichnung *trans* und *cis*, die in Abbildung 3.5 dargestellt sind. Die *trans*-Konformation stellt die stabilere Form dar, so dass das Molekül bei Raumtemperatur in dieser Form vorliegt. Das Molekül besitzt in dieser Konformation kein Dipolmoment und geometrisch ist das Molekül fast vollständig planar. In der *cis*-Konformation sind die Benzolringe des Moleküls um ca. $30-40^\circ$ gegeneinander verdreht und das Dipolmoment beträgt ~ 3.5 Debye. Die herausragende Eigenschaft von Azobenzol besteht darin, dass das Molekül zwischen den beiden Konformationen geschaltet werden kann. Der Schaltvorgang von *trans* nach *cis* erfolgt bei Bestrahlung des Moleküls mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge ~ 365 nm [13]. Dieser Vorgang lässt sich mit Strahlung der Wellenlänge 420 nm [14] (oder thermischer Energiezufuhr) umkehren (*cis* \rightarrow *trans*). Diesen reversiblen Schaltvorgang kontrolliert herbeizuführen und zu untersuchen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Der genaue Mechanismus des Schaltvorgang ist jedoch noch nicht vollständig geklärt [14], wobei in der Literatur zumeist zwei Isomerisierungswege diskutiert werden: der Inversions- und Rotationsweg. Bei dem Inversionsweg handelt es sich um eine

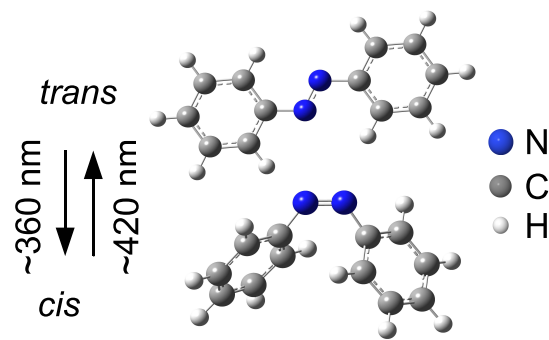


Abbildung 3.5: Das Azobenzolmolekül $C_{12}H_{10}N_2$ in der *trans*- und *cis*-Konformation. Ein Schaltvorgang wird unter Absorption elektromagnetischer Strahlung der angegebenen Wellenlänge (von außen) induziert.

$n\pi^*$ -Anregung, die eine Inversion eines Benzolringes um das Stickstoffatom nach sich zieht, während der Rotationsweg eine $\pi\pi^*$ -Anregung beschreibt, wo eine Rotation um die aufgebrochene Doppelbindung an den Stickstoffatomen stattfindet.

3.2.2 Disperse Orange 3 und Azo-TATA

Die Untersuchung von Derivaten des Azobenzols ist dahingehend interessant, dass die Eigenschaften des Moleküls gezielt verändert werden können, wie im Falle von Disperse Orange 3 (DO3) und Azo-TATA. Das Anhängen von chemischen Verbindungen wie NH_3 oder NO_2 verändert die Wellenlänge, bei der der Schaltvorgang einsetzt. Die Photoisomerisierung von DO3 aus der *trans*- in die *cis*-Konformation findet bei 440 nm [15] statt.

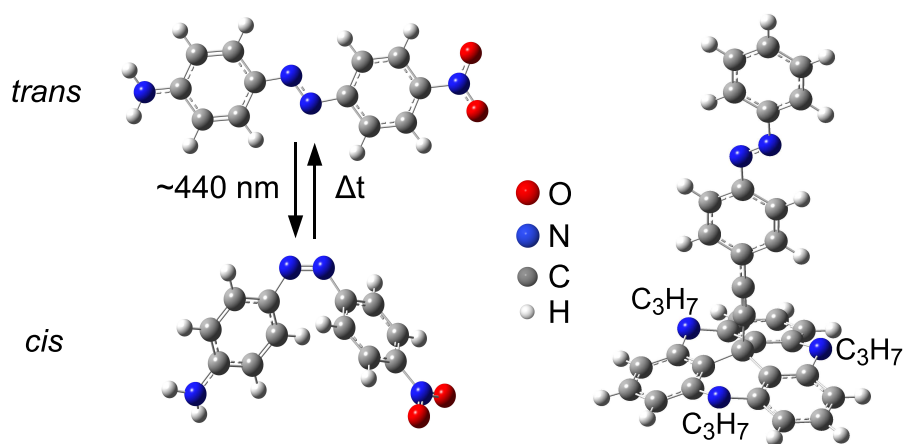


Abbildung 3.6: Azobenzolderivate Disperse Orange 3 (links) und Azo-TATA (rechts). In der *cis*-Konformation verweilt das Disperse Orange 3 Molekül nur wenige Mikrosekunden bis es in die stabilere *trans*-Konformation zurückschaltet. Das Schaltverhalten des Azobenzolmoleküls auf der TATA-Plattform verhält sich wie das des freien Moleküls.

Das Molekül verweilt nur wenige Mikrosekunden in der *cis*-Konformation, bis es anschließend zurückschaltet. Um die Wahrscheinlichkeit eines Schaltvorganges eines auf einer Kristalloberfläche adsorbierten Moleküls zu erhöhen, kann ein anderer Weg beschritten werden, der das Molekül von der Substratoberfläche entkoppelt. Die Erweiterung des Azobenzolmoleküls um einen „Spacer“ erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Isomerisation, da auf einer Oberfläche adsorbierte Moleküle sich an der Photoisomerisierung gegenseitig behindern können. Durch das Anhängen einer größeren Verbindung an das Azobenzolmolekül - wie im Falle von Azo-TATA [16] - verschafft man dem Molekül den Raum, den es benötigt, um zu photoisomerisieren. Das Azobenzolmolekül auf der TATA-Plattform (Triazatriangulenium mit drei C₃H₇-Gruppen) verhält sich weitestgehend wie das freie Azobenzolmolekül die Wellenlängen des Konformationswechsels betreffend.

Im Gegensatz zu Azobenzol und Disperse Orange 3, die von der Firma Sigma Aldrich bezogen wurden, wurde das Azo-TATA Molekül vom Arbeitskreis von Prof. Herges (CAU Kiel) zur Verfügung gestellt. Beide Derivate, DO3 und Azo-TATA, sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

3.2.3 Ionisationsenergien der verwendeten Photoisomere

Da der Schaltvorgang der Photoisomere in dieser Arbeit anhand der elektronischen Änderung mittels der Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden soll, müssen Vergleichsdaten herangezogen werden, um eine eventuelle Photoisomerisierung als solche zu identifizieren. Hierzu wurde in dieser Arbeit auf experimentelle Daten von *trans*-Azobenzol in der Gasphase [17] zurückgegriffen sowie - mangels experimenteller Daten in der Literatur - auf berechnete Ionisationsenergien der Moleküle ohne Wechselwirkung mit dem Substrat.

Die berechneten Ionisationsenergien sind mithilfe der Methode: „Outer Valence Green’s Function“ (OVGF) von R. Herges und F. Köhler unter der Verwendung des Programms Gaussian 03 berechnet worden. Es handelt sich hierbei um einen iterativen Prozess, der die höheren Ordnungen der Greenschen Funktion berücksichtigt ausgehend vom Koopmanschem Theorem [18] als nullte Ordnung. Die Gleichsetzung der Orbitalenergien mit den Ionisationsenergien (also das Koopmansche Theorem) ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Berechnungen, die das Resultat der Hartree-Fock-Gleichungen sind.

In der Hartree-Fock-Näherung berücksichtigt man nicht die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen untereinander, wie man es für eine exakte Lösung des Problems formulieren würde [19]:

$$\mathbf{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right]}_{\text{kin. E. + pot.E.Kernfeld}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j > i}}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{WW Elektronen}} \rightarrow \mathbf{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right]}_{\text{kin. E. + pot.E.Kernfeld}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V_i^{\text{eff}}(r_i)}_{\text{gemittelttes Feld}}, \quad (3.1)$$

man betrachtet stattdessen das Elektron in einem effektiven Potential, das ein „gemittelttes Feld“ aller übrigen Elektronen darstellt. Der Vorteil dieser Näherung ist, dass die Schrödinger-Gleichung in Eielektronengleichungen zerfällt, die leichter zu handhaben sind. Da das effektive Potential in der Regel aber nicht bekannt ist, wird bei der Berechnung das Minimum des Energiemittelwertes $E = \langle \Psi, \mathbf{H}\Psi \rangle$ gebildet. Hierbei entspricht Ψ der Slaterdeterminanten, welche für

ein N-Elektronensystem wie folgt definiert ist:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

wobei $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ den Normierungsfaktor und ψ das Produkt einer Ortsfunktion ϕ mit einer Spinfunktion η darstellt. Die Slaterdeterminante wird der Anforderung gerecht, dass die Elektronen ununterscheidbar sind (antisymmetrisch), und sie erfüllt das Pauli-Prinzip, denn für $\psi_i = \psi_j$ ist $\Psi=0$.

Die Minimierung des Energiemittelwertes führt letztendlich auf die Hartree-Fock-Gleichung [19]:

$$\left\{ \mathbf{h}(i) + \sum_{l=1}^N [\mathbf{J}_l(i) - \mathbf{K}_l(i)] \right\} \psi_k(i) = \epsilon_k \psi_k(i). \quad (3.3)$$

Hier stellt $\mathbf{h}(i)$ den Beitrag der kinetischen Energie und der potentiellen Energie im Kernfeld dar, während \mathbf{J} die Coulombwechselwirkung darstellt und \mathbf{K} das Austauschintegral, welches kein klassisches Analogon besitzt. Man erhält mithilfe der Gleichung 3.3 unendlich viele Spinorbitale ψ , wovon nur die N untersten (bei einem N-Elektronensystem) besetzt werden, die wiederum in die Hartree-Fock-Gleichung eingesetzt werden, um erneut die Spinorbitale zu berechnen. Dieses Vorgehen wird wiederholt, bis die Änderungen minimal sind. Man muss jedoch am Anfang einen Basissatz an Spinorbitalen vorgeben, die erforderlich sind, um \mathbf{J} und \mathbf{K} zu berechnen. Die auf diese Weise berechneten Orbitalenergien ϵ sind aufgrund des Variationsprinzips größer als die exakten Energien, so dass eine Korrektur erfolgen muss, um die gesuchten (korrigierten) Ionisationsenergien zu erhalten. Hierbei bedient man sich der Greenschen Funktion, die für eine Propagation eines Teilchens von einem Punkt A nach Punkt B eine Wahrscheinlichkeitsamplitude angibt. Man kann sich darunter z.B. eine Greensche Funktion der Form: $iG^-(k_2, k_1, t_2 - t_1)$ vorstellen. Diese gibt die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür an, dass zum Zeitpunkt t_2 ein Teilchen im Zustand ψ_{k_2} aus dem wechselwirkenden System im Grundzustand entfernt wird und zu einem Zeitpunkt t_1 das System im Grundzustand ist mit einem entfernten Teilchen aus dem Zustand ψ_{k_1} [20].

Die Greensche Funktion in der Spektraldarstellung ist für die Berechnung der Ionisationsenergien von sehr großem Interesse, da deren Pole die gesuchten Energien darstellen:

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (3.4)$$

wobei ϵ_k die Hartree-Fock-Orbitalenergien, $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ die Selbstenergie und ω die gesuchten Ionisationsenergien darstellen. Die Selbstenergie ist eine komplexe Größe, die alle Wechselwirkungen eines Elektrons mit den anderen Elektronen des Systems beschreibt. In dem Zusammenhang der Selbstenergie - also unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen - behandelt man nicht mehr Elektronen sondern Quasiteilchen. Unter Quasiteilchen versteht man die durch Anziehung und Abstoßung der wechselwirkenden Elektronen entstandene Polarisationswolke während der durch die Greensche Funktion beschriebenen Propagation. Im Fall von nicht wechselwirkenden Teilchen, also der Greenschen Funktion der nullten Ordnung, ist die Selbstenergie in Gleichung 3.4

<i>Ionisationsenergien (eV)</i>				
<i>Azobenzol</i>		<i>Disperse Orange 3</i>		<i>Disperse Orange 3 (Dimer)</i>
<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
8.2160	8.0540	7.5770	7.5310	7.05700
8.6270	9.0830	8.6980	8.6820	7.25900
9.1710	9.1180	9.2230	9.2600	8.54400
9.1830	9.1920	9.2770	9.3360	8.59000
9.4920	9.3850	9.5070	9.6220	8.70800
11.8050	11.8820	10.7600	10.8510	8.75900
12.0060	11.8870	10.9520	10.9950	8.76000
12.0280	12.3670	11.0050	11.0530	9.35400
12.4930	12.5170	11.1100	11.2330	9.42700
12.4950	12.7850	12.1560	11.9570	9.47200
12.5730	12.9410	12.3330	12.5740	10.41900
13.5660	13.2920	12.3870	12.6490	10.92000
14.1030	13.5380	13.1850	13.1730	10.92200
14.3570	14.5680	13.2090	13.4470	10.97700
14.3760	14.6160	13.3450	13.6370	11.08300
14.4510	15.0200	14.0910	13.7650	11.08700
15.0510	15.3540	14.4890	14.3700	11.45600
15.1910	15.4060	14.5030	14.7620	11.65300
15.6270	15.4580	14.7740	15.0220	11.66900
16.1670	16.5410	14.8680	15.3140	11.80500
16.7330	16.8870	15.2050	15.3210	11.94000
		15.4330	15.6980	12.22100
		15.8180	15.8530	12.28600
				12.39300
				12.86900
				12.94600
				13.01700
				13.15200
				13.18700

Tabelle 3.1: *Mittels der Outer Valence Green's Function-Methode berechnete Ionisationsenergien von Azobenzol sowie des Monomers und Dimers von Disperse Orange 3.*

nicht zu berücksichtigen, so dass die Pole der Funktion den Orbitalenergien der Hartree-Fock-Gleichung entsprechen.

Die in Gleichung 3.4 beschriebene Greensche Funktion lässt sich in die Dyson-Gleichung umformen [21]:

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = \mathbf{G}_0^{-1}(E) - \sum(E) , \quad (3.5)$$

wobei \mathbf{G}_0^{-1} der nullten Ordnung entspricht. Die Bestimmung der Ionisationsenergien mithilfe der OVGf-Methode ist ein iteratives Verfahren, in welchem zur Lösung der nächsthöheren Ordnung das zuvor erhaltene Ergebnis als Ausgangspunkt dient.

Die berechneten Ionisationsenergien sind in Tabelle 3.2.3 dargestellt, wobei Azobenzol mit einem etwas größeren Basissatz berechnet wurde, so dass die Ionisationsenergien eine höhere Genauigkeit aufweisen sollten. Auf die Berechnung der Energien der *cis*-Konformation des DO3-Dimers wurde hier verzichtet, da davon ausgegangen wurde, dass eine intermolekulare Bindung eine

Isomerisierung des Moleküls verhindern sollte. Desweiteren war im Rahmen der zur Verfügung stehenden technischen Mitteln eine OVGf-Rechnung für Azo-TATA aufgrund der hohen Komplexität des Moleküls nicht durchführbar.

Literatur

- [1] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie: *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*. Phys. Rev. Lett. **99**, 038301 (2007).
- [2] M. J. Comstock, Jongweon Cho, A. Kirakosian und M. F. Crommie: *Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy*. Phys Rev. B **72**, 153414 (2005).
- [3] L. Kipp: *Bonds and Fermi surfaces studied by photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. A **75**, 59 (2002).
- [4] J. Wilson and A. Yoffe: *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- [5] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann: *Surface resonances at transition metal dichalcogenide heterostructures*. Phys. Rev. B **65**, 153314 (2002).
- [6] C. Kreis: *Doktorarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2002).
- [7] M. Kalläne: *Doktorarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2007).
- [8] C. Riekel: *Structure Refinement of TiSe₂ by Neutron Diffraction*. J. Solid State Chem. **17**, 389 (1976).
- [9] R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher, S. Hüfner: *Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional Fermi-liquid reference compound TiTe₂*. Phys. Rev. B **54**, 2453 (1996).
- [10] D. Voß, P. Krüger, A. Mazur und J. Pollmann: *Persönliche Mitteilungen aus Doktorarbeit K. Roßnagel* (2000).
- [11] R. Manzke und M. Skibowski: *Photoelectron spectra of layered compounds*. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter **23b**, 84 (1994).
- [12] M. Traving, T. Seydel, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. E. Krasovskii, A. Perlov, und W. Schattke: *Combined photoemission and inverse photoemission study of HfS₂*. Phys. Rev. B **63**, 035107 (2001).

- [13] P. P. Birnbaum and D. W. G. Style: *The photo-isomerization of some azobenzene derivatives*. Trans. Faraday Soc. **50**, 1192 (1954).
- [14] C. R. Crecca und A. E. Roitberg: *Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives*. J. Phys. Chem. A **110**, 8188 (2006).
- [15] C. Hamann: *Diplomarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2006).
- [16] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke und R. Herges: *Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach*. J. Am. Chem. Soc. **131**, 442 (2009).
- [17] T. Kobayashi, K. Yokota, S. Nagakura: *Photoelectron spectra of trans-azobenzene and benzalaniline*. J. Elect. Spec. Rel. Phen. **6**, 167 (1975).
- [18] T. Koopmans: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica **1**, 104 (1933).
- [19] J. Reinhold: *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner (2006).
- [20] R. D. Mattuck: *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*. McGraw-Hill (1967).
- [21] J. V. Ortiz: *Electron binding energies of anionic alkali metal atoms from partial fourth order electron propagator theory calculations*. J. Chem. Phys. **89**, 6348 (1988).

4 Wachstum und Struktur von MOP4-Kristallen

Die Untersuchung von einzelnen Molekülen auf Kristalloberflächen in Verbindung mit Strukturuntersuchungen von Einkristallen dieser Moleküle bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften (wie Fluoreszenz) adsorbierter Moleküle auf Kristalloberflächen näher zu untersuchen. So zeigen 1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl Moleküle (MOP4) interessante Fluoreszenzeigenschaften auf Oberflächen von Glimmer. Untersuchungen an dem MOP4-Kristall sollen Aufschluss über den Charakter der auf Glimmer beobachteten Fluoreszenz ergeben, die ihren Ursprung in der Wechselwirkung mit dem Substrat oder in den intrinsischen MOP4-Eigenschaften haben kann. In diesem Kapitel wird ein Verfahren zur Züchtung eines MOP4-Kristalls beschrieben. Desweiteren werden Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an dem entstandenen Einkristall vorgestellt.

4.1 Einleitung

Die Entwicklung molekülbasierter Elektronik [1–3] ist unter vielerlei Gesichtspunkten wie z.B. der Herstellungskosten von großem Interesse. Die kommerziell erhältlichen polymerbasierten Dioden [4, 5] veranschaulichen, dass der Einsatz molekülbasierter Elektronik nicht nur an Forschungseinrichtungen erfolgt. Auf diesem Gebiet wurden vielversprechende Untersuchungen von eindimensional wohldefiniert angeordneten Nanostrukturen gemacht, dessen Bausteine p-Phenylene und α -Thiophene darstellen [6–9]. In diesem Zusammenhang gilt besonderes Augenmerk den p-Quaterphenylenen, die eine besondere Rolle bei der Entwicklung zukunftsorientierter Photonik und Elektronik auf Submikrometerskala spielen [10–12]. Die Bildung von Nanofasern bei Aufbringung auf die Oberfläche von Glimmer, sowie die Eigenschaft, blaues Licht zu fluoreszieren [10], machen diese Moleküle höchst interessant für angewandte Themengebiete.

Um ein besseres Verständnis der Vorgänge während des Wachstumsprozesses von Nanofasern und der daraus resultierenden anisotropen Eigenschaften zu entwickeln [13, 14], ist die Kenntnis der Struktur des Einkristalls der zu untersuchenden Moleküle von großem Nutzen. P-Quaterphenylene, die mit Methoxygruppen funktionalisiert wurden, 1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (MOP4), haben sich als vielversprechende Baueinheiten für Nanofasern erwiesen [15, 16].

Folglich wurden Einkristalle aus MOP4 Molekülen gezüchtet (Kapitel 4.2), deren Struktur untersucht (Kapitel 4.4) sowie Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt (Kapitel 4.5). Anhand der Absorptionsmessungen kann die Bandlücke des Kristalls bestimmt werden ebenso wie die Fluoreszenzeigenschaften der isolierten MOP4-Einkristallstruktur ohne eventuelle Einflüsse der Wechselwirkung der Moleküle mit einer Substratstruktur.

4.2 Ofenkonstruktion

Die Methode zur Züchtung organischer Molekülkristalle nach dem Verfahren von R. A. Laudise et al. [17] musste für die Züchtung von MOP4 modifiziert werden. In diesem Kapitel werden die Änderungen an der Ofenanordnung (Abbildung 4.1) vorgestellt. Nach den erfolgreich durchgeführten Modifikationen bestand die Herausforderung darin, die benötigten Parameter derart einzustellen, dass die Herstellung eines organischen MOP4-Einkristalls möglich wurde.

Das Funktionsprinzip der hier vorgestellten Apparatur besteht darin, dass in einem Quarzglasrohr, das die Moleküle in ihrer Ausgangsform enthält, ein Temperaturgradient erzeugt wird, derart dass die Moleküle auf der einen Seite des Behältnisses sublimieren und auf der anderen kondensieren. Die Sublimations- und Kondensationspunkte müssen räumlich begrenzt sein, so dass eine Kristallbildung in dem dafür vorgesehenen Bereich stattfindet (Kristallisationsrohr).

Bei der Orientierung der Ofenanordnung gibt es die vertikale und die horizontale Anordnung, die beide erfolgreiche Ergebnisse geliefert haben. Im Falle von MOP4 ist die Entscheidung zugunsten der waagerechten Ofenanordnung gefallen, da ein Pentacenkristall, ein MOP4 ähnliches Molekül, in dieser Orientierung erfolgreich gezüchtet werden konnte [17, 18].

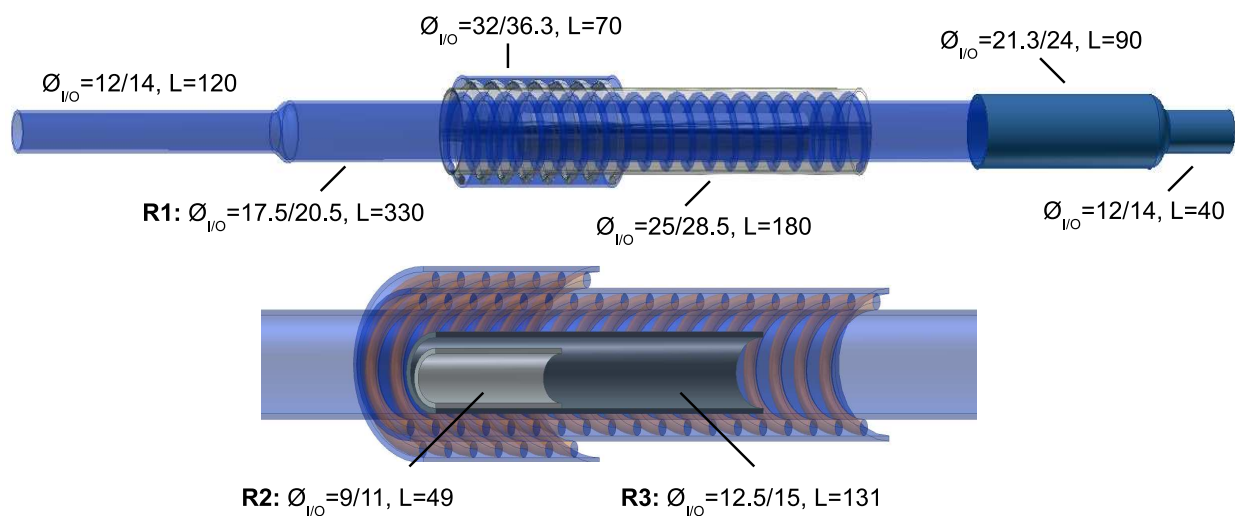


Abbildung 4.1: Schemazeichnung des Ofens für das physikalische Dampfphasenwachstum von MOP4. Das Gerüst der Ofenvorrichtung bildet das Basisrohr R1. Der detaillierte Ausschnitt unten zeigt das Quellrohr R2: hellgrau und das Kristallisationsrohres R3: schwarz ($\varnothing_{i,o}$: Innen- bzw. Außendurchmesser sowie L : Länge der Quarzglasrohre in mm).

Der komplette Aufbau wie in Abbildung 4.1 dargestellt wurde aus Quarzglas angefertigt, so dass eine visuelle Kontrolle während des Wachstumsprozesses möglich ist. Die Wahl falscher Zuchtparameter kann auf diese Weise schnell erkannt werden, und außerdem ist auf diese Weise der finale Zeitpunkt des Kristallwachstums festzustellen. Um den Vorteil der visuellen Kontrolle bei Erzeugung des Temperaturgradienten nicht einzubüßen, wurde die Heizung mittels geheizter Spiralen bewerkstelligt, die nur minimal den Sichtkontakt behindern.

Der Aufbau (siehe Abbildung 4.1) besteht im einzelnen aus einem Basisrohr R1, welches das Gerüst der Ofenvorrichtung darstellt. In dieses Rohr wird das Kristallisationsrohr R3 und das Quellrohr R2 eingeführt. In dem Kristallisationsrohr sollen die Kristalle wachsen, während im Quellrohr die Einwaage der Ausgangssubstanz platziert wird. An einem Ende des Basisrohres befindet sich eine Verjüngung, während auf der anderen Seite ein größeres Rohr mit einer Verjüngung über R1 gestülpt wird. Der Vorteil dieses offenen Aufbaus ist, dass er wieder benutzt werden kann, da das Kristallisationsrohr und Quellrohr herausnehmbar sind, so dass nach einer Säuberung des Systems alle Komponenten wiederverwendet werden können.

An die linke Verjüngung wird ein Schlauch angebracht, der an eine Stickstoffversorgung angeschlossen ist. Der Aufbau kann auf diese Weise während des Kristallwachstumsprozesses von Stickstoff durchflutet werden, welcher hier als Trägergas dient. Die Auswirkungen von anderen inerten Trägergasen wurden hier nicht untersucht, da nur ein marginaler Einfluss auf das Produkt zu erwarten ist [18].

Da der Sublimationspunkt sowie der Kristallisationspunkt lokal begrenzt sein sollten, muss die Temperatur einen definierten Verlauf haben, der mit einer Spiral/Quarzglasrohr-Anordnung realisiert wurde. Hierbei wurde ein Draht um das Basisrohr gewickelt, und um Wärmeverluste an die Umgebung zu vermeiden, wurde über die Spirale ein offenes Quarzglasrohr gezogen. Auf dieses wurde wiederum ein Draht gewickelt, welcher wieder durch ein offenes Quarzglasrohr mit größerem Durchmesser gegen die Umgebung thermisch isoliert wurde.

4.3 Wachstumsprozess

Um den Prozess des Kristallwachstums in dem hier vorgestellten Aufbau zu verstehen, ist es möglich, analog zu [17] den Vorgang in zwei einzelne voneinander unabhängige Prozesse zu zerlegen. Hierbei unterteilt man den Vorgang in die Molekularbewegung aufgrund des Temperaturgradienten sowie die laminare Strömung (aus der Stickstoffversorgung). Es ist anzumerken, dass der Prozess durch die Unterteilung nur prinzipiell erläutert werden soll. Eine genauere Betrachtung würde ein komplizierteres Modell erfordern.

Bei der Behandlung der Molekülbewegung aufgrund des Temperaturgradienten kann auf das theoretische Modell von Simpkins und Chen [19] zurückgegriffen werden. Den Untersuchungen ist ein rechteckiger, wassergefüllter Behälter zugrundegelegt mit einem anliegendem Temperaturgradienten. Bei der Beschreibung der Vorgänge wurde das Konstrukt der Hadley-Zelle, auch bekannt aus der Meteorologie, zur theoretischen Beschreibung herangezogen. In der Arbeit von Laudise [17] wurde dieser Gedanke aufgegriffen und der Stickstofffluss im Kristallwachstumsprozess analog zu dem Fluid behandelt. Weiterhin wurde angenommen, dass der Übergang vom geschlossenen rechteckigen Behälter zum offenen Rohr den beschreibenden Mechanismus nicht grundlegend ändert. Das erhitzte Glasrohr im Kristallwachstumsprozess kann als abgeschlossen angesehen werden, und zwar an den Stellen, wo der Temperaturgradient einen Temperatursprung macht. Die Geschwindigkeitsverteilung aufgrund des Temperaturgradienten im Quarzglasrohr ist auf den Auftrieb zurückzuführen und kann mit Hilfe der Boussinesq-Näherung unter Berücksichtigung der Hadleybegrenzung (R : Rayleigh-Zahl \rightarrow fest, L : Rohrverhältnis (Länge/Höhe) $\rightarrow \infty$, hier ≈ 10) ermittelt werden [19]:

$$u(z) = \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \frac{RC}{12L} z(1-z)(1-2z), \quad (4.1)$$

wobei u : Geschwindigkeit, Ψ : Stromfunktion, z : Höhe im Kristallisationsrohr, C : Konstante ≈ 1 [17].

Die Ableitung der Stromfunktion liefert hier die Geschwindigkeitsverteilung, die auf der linken Seite in Abbildung 4.2(a) dargestellt ist. Hierbei ist die Höhe in Prozent angegeben und bei 79 % (9.875 mm) bzw. 21 % (2.625 mm) findet man die Extrempunkte der Geschwindigkeitsverteilung (100 % = 12.5 mm). Bei der Interpretation dieser Abbildung, muss man berücksichtigen, dass der Ursprung auf der kalten Seite des Temperaturgradienten ist, d.h. auf der rechten Seite

in Abbildung 4.2(a). Der Molekularstrom findet von links nach rechts statt mit maximaler Geschwindigkeit bei $z = 9.875$ mm (Höhe des Rohres) und bei $z = 2.625$ mm (hier werden die Moleküle wieder zurückgeführt). Die maximale Geschwindigkeit kann mithilfe von Gleichung 4.1 bestimmt werden, zuvor müssen jedoch die einzelnen Variablen bestimmt werden. Für die Rayleigh-Zahl (Charakter der Wärmeübertragung) gilt:

$$R = \frac{g\beta\Delta T z^3}{\nu\kappa} \quad (4.2)$$

mit ν : kinematische Viskosität, ΔT : Temperaturdifferenz, κ : thermische Diffusivität, g : Gravitationsbeschleunigung, β : Koeffizient der thermischen Ausdehnung. Alle Variablen, um R zu bestimmen, können in Tabelle 4.1 gefunden werden. β wurde unter der Annahme des idealen Gases zu $1/(273.15 \text{ K})$ angenommen, was in einer Rayleigh-Zahl von 7469 bei 400 K resultiert. Setzt man diesen Wert für R in Gleichung 4.1 ein, so erhält man eine maximale

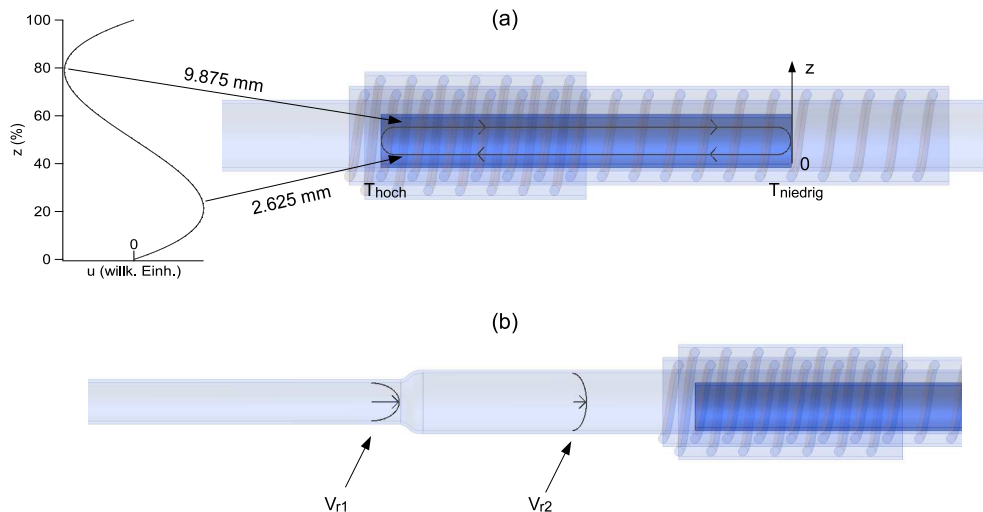


Abbildung 4.2: (a) Illustration der Konvektion durch Auftrieb im offenen Rohr, begrenzt durch den rapiden Abfall der Temperatur bei T_{hoch} bzw. $T_{niedrig}$. Auf der linken Seite ist die Geschwindigkeitsverteilung (u : Geschwindigkeit) dargestellt, die sich aus der Ableitung der Stromfunktion ergibt. (b) Laminare Strömung des Trägergases (N_2) samt der skizzierten Geschwindigkeitsverteilungen v_{r1} und v_{r2} , die aufgrund verschiedener Rohrdurchmesser zustande kommen.

Geschwindigkeit von 6 cm/s für die Stickstoffatome während des Kristallwachstums. Diese Geschwindigkeit, die auf den angelegten Temperaturgradienten zurückzuführen ist, haben die Atome im oberen und unteren Teil der Quarzglasrohres (Abbildung 4.2(oben)). Aufgrund der Modifikationen des hier vorgestellten Aufbaus im Vergleich zu dem, der in [17] vorgestellt wurde, kann die Geschwindigkeit der Stickstoffatome, die auf den angelegten Stickstofffluss zurückzuführen ist, nicht wie in [17] behandelt werden. Das Stickstoffeinlassrohr in Abbildung 4.1 hat einen vierfach größeren Durchmesser als in [17], so dass hier von der Betrachtung einer Düse abgesehen werden kann. Dies wird auch daran belegt, dass die Reynolds-Zahl für das Einlassrohr ~ 3 beträgt und für das Basisrohr ~ 2 , was die Betrachtung der Ströme als laminar ermöglicht.

Eine Rohrströmung in dem Aufbau kann als eine Poiseuille-Strömung beschrieben werden [21]:

$$u_{max} = 2u_m, \quad u_m = \frac{Q}{\pi R_r^2}, \quad (4.3)$$

was in Abbildung 4.2(unten) dargestellt ist. In Gleichung 4.3 stellt u_m die mittlere Geschwindigkeit, u_{max} die maximale Geschwindigkeit, Q den Volumenfluss und R_r den Radius des Rohres dar.

Mit einem typischen Fluss von 30 ml/min ergibt sich eine maximale Geschwindigkeit von 0.88 cm/s in dem Einflussrohr, während sich eine max. Geschwindigkeit von 0.42 cm/s im Basisrohr einstellt. Da das Kristallisationsrohr offen im Basisrohr liegt, wird auch im Bereich des Kristallisationsrohres die Geschwindigkeitsverteilung des Basisrohres angenommen [17].

Der Quotient aus den maximalen Geschwindigkeiten ist $\frac{6 \text{ cm/s}}{0.42 \text{ cm/s}} \sim 14$ (aus dem Temperaturgradienten (Auftrieb) und der laminaren Strömung (aus der Stickstoffversorgung)). Dieses Ergebnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Betrag der Geschwindigkeit größtenteils von dem Temperaturgradienten bestimmt wird. Damit ist die treibende Kraft des Molekültransportes vom Sublimationspunkt zum Kristallisationspunkt beim Temperaturgradienten zu suchen [17].

ν	$150.9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
$\Delta\nu_T$	$0.905 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
λ at 400 K	$3.3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{W}}{\text{cmK}}$
ρ at 400 K	$0.853 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
C_p at 400 K	$1.045 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$
$\kappa = \frac{\lambda}{\rho C_p}$	$0.37 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

Tabelle 4.1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Stickstoff, ν : kinematische Viskosität, $\Delta\nu_T$: Temp.-Erhöhung, λ : thermische Leitfähigkeit, ρ : Dichte, C_p : spezifische Wärme. [20].

4.4 Kristallstruktur des MOP4-Kristalls

1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (MOP4) ist ein Molekül, dass auf der Oberfläche von Glimmer Nanofasern bildet, sowie blaues Licht der Wellenlänge 400 nm emittieren kann [15, 16]. Die Züchtung sowie Untersuchung eines MOP4-Kristalls ist von großem Nutzen, da die so gewonnenen Erkenntnisse den Einfluss der Molekülstruktur auf die Fluoreszenzeigenschaften aufzeigen. Wie Abbildung 4.3 zu entnehmen ist, ist MOP4 ein Quaterphenyl (vier anein-

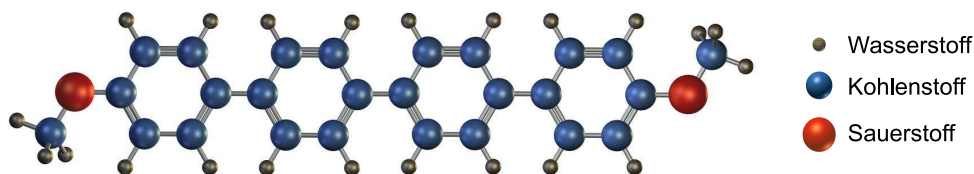


Abbildung 4.3: Molekularstruktur von MOP4.

andergehängte Benzolringe), welches mit zwei Methoxygruppen (OCH_3) an den Para-Positionen funktionalisiert wurde.

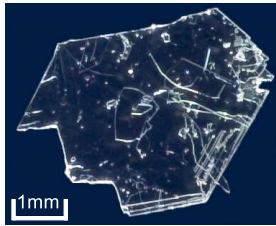


Abbildung 4.4: Aufnahme eines typischen MOP4-Kristalls.

Da die Orientierung der Moleküle in den Nanofasern für die fluoreszierenden Eigenschaften von MOP4 auf der Oberfläche von Glimmer mitverantwortlich ist, ist der nächste naheliegende Schritt die Untersuchung der Struktur des Moleküls in der kristallinen Phase. Die Anforderung an die Ausgangssubstanz für das Kristallwachstum ist eine hohe Reinheit, da Verunreinigungen Defekte in der Kristallstruktur verursachen können oder das Wachstum hemmen, wenn die Verunreinigungen Wachstumskeime bilden. Die MOP4 Moleküle, die als Ausgangssubstanz während des Wachstumsprozesses dienen, wurden von M. Schiek hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung von symmetrischen und asymmetrischen 1,4''disubstituierten oligo p-Phenylene wie MOP4 wurde von M. Schiek et al. in [22] vorgestellt.

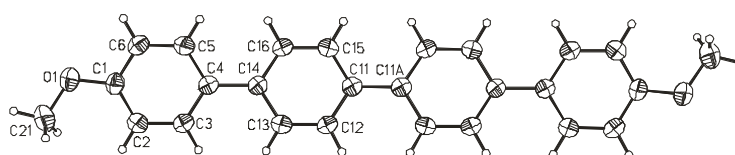
Das erfolgreiche Ergebnis des Kristallisationsprozesses ist in Abbildung 4.4 dargestellt, wo ein typischer MOP4-Kristall abgebildet ist. Die MOP4-Moleküle wurden in dem Quellrohr bei 593 K sublimiert während bei 473 K im Kristallisationsrohr MOP4-Kristalle entstanden. Die Einwaage betrug 30 mg während sich ein Stickstofffluss von 20-30 ml/min als vorteilhaft erwiesen hat. Die Gesamtdauer des Wachstumsprozesses betrug 18-48 h, je nach Einwaage und Stickstofffluss.

MOP4-Kristalle sind dünn, farblos und haben Abmessungen von ca. 10-15 mm². Die Kristallstrukturuntersuchung wurde von C. Näther durchgeführt und zwar in der θ -2 θ Anordnung, die in Kapitel 2.3 beschrieben wurde. Den auf diese Weise erhaltenen Reflexen (Abbildung 2.10) musste eine Struktur zugeordnet werden, was mit Hilfe des kommerziell erhältlichen SHELXS-97 Programmes [23] geschehen ist. Hierbei wird die Berechnung und Verfeinerung der theoretisch erhaltenen Zustandsdichte mit dem Programm SHELXL-97 [24] durchgeführt. Alle Atome, bis auf Wasserstoffatome, wurden mithilfe anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert, während die Lage der Wasserstoffatome in idealisierter Geometrie unter Benutzung des "Riding"-

Summenformel	C ₂₆ H ₂₂ O ₂
Farbe	farblos
Abmessungen [mm ³]	0.4 x 0.1 x 0.04
MW [g·mol ⁻¹]	366.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	7.4989(5)
b [Å]	6.1544(3)
c [Å]	40.359(3)
V [Å ³]	1862.6(2)
T [K]	293(2)
Z	4
λ (Mo-K α) [Å]	0.71073
D _{calc} [Mg·m ⁻³]	1.307
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.081
F(000)	776
θ -Bereich [°]	2.02-20.9
beobachtete Reflexionen	5036
unabhängige Reflexionen	984
Güte des Fits von F ²	1.054
endgültige R Indizes [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0383 wR ₂ = 0.1044
R Indizes (aller Daten)	R ₁ = 0.0472 wR ₂ = 0.1098
Extinktionskoeffizient	0.030(6)
größt. Untersch. Peak/Tal [e·Å ⁻³]	0.120/-0.113

Tabelle 4.2: Ausgewählte Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von MOP4.

Modells¹ durchgeführt wurde. Grundlegende Informationen über den Kristall, den experimentellen Aufbau sowie die Güte der strukturellen Verfeinerung findet man in Tabelle 4.2. Die Raumgruppe des Kristalls ist *Pbca*, welcher ein orthorhombisches Kristallsystem zugrunde liegt. Das auffälligste Merkmal der Einheitszelle ist die relativ lange *c*-Achse mit 40.359(3) Å, wenn man diese mit den relativ kurzen *a*- bzw. *b*-Achsen vergleicht (7.4989(5) Å und 6.1544(3) Å), so dass die Moleküle mit ihrer Hochachse nahezu vertikal ausgerichtet sein müssen, wie weiter unten gezeigt wird. Die Güte der Verfeinerung lässt sich anhand der R_1 und wR_2 Werte (siehe Kapitel 2.3) in Tabelle 4.2 ablesen und ist in diesem Fall ausgezeichnet. Nachfolgend wird die Struktur des



Winkel (°)		Bindungslängen (Å)	
C(1)-O(1)-C(21)	117.68(15)	O(1)-C(1)	1.373(2)
O(1)-C(1)-C(2)	124.98(17)	O(1)-C(21)	1.422(3)
O(1)-C(1)-C(6)	115.70(16)	C(1)-C(2)	1.374(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.31(17)	C(1)-C(6)	1.376(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.49(18)	C(2)-C(3)	1.384(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.82(17)	C(3)-C(4)	1.382(3)
C(3)-C(4)-C(5)	116.19(16)	C(4)-C(5)	1.393(3)
C(3)-C(4)-C(14)	122.32(16)	C(4)-C(14)	1.490(2)
C(5)-C(4)-C(14)	121.49(17)	C(5)-C(6)	1.380(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.69(18)	C(11)-C(15)	1.385(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120.50(17)	C(11)-C(12)	1.385(3)
C(15)-C(11)-C(12)	115.71(17)	C(11)-C(11A)	1.490(4)
C(15)-C(11)-C(11A)	122.1(2)	C(12)-C(13)	1.377(3)
C(12)-C(11)-C(11A)	122.2(2)	C(13)-C(14)	1.385(3)
C(13)-C(12)-C(11)	122.12(17)	C(14)-C(16)	1.384(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.21(18)	C(15)-C(16)	1.377(3)
C(16)-C(14)-C(13)	115.58(17)		
C(16)-C(14)-C(4)	122.36(16)		
C(13)-C(14)-C(4)	122.06(17)		
C(16)-C(15)-C(11)	122.05(18)		
C(15)-C(16)-C(14)	122.32(17)		

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von MOP4. Die abgeschätzten Abweichungen sind in Klammern angegeben.

Moleküls im Einheitsverbund des Kristalls behandelt. Betrachtet man nur die vier Benzolringe des MOP4 Moleküls, so ist das Molekül nahezu planar, da nur eine Verdrehung von 4.64° der

¹In diesem Modell wird ein Wasserstoffatom wie ein Pferderriter behandelt, wobei das Nicht-Wasserstoffatom das Pferd darstellt. Wenn das Nicht-Wasserstoffatom während der Verfeinerung bewegt wird, bewegt sich das Wasserstoffatom dementsprechend, wie ein Reiter auf einem Pferd wenn sich das Pferd bewegt [25].

mittleren Benzolringe relativ zu den äußeren festgestellt wurde. Die Verdrehung zwischen den äußeren Benzolringen und der Ebene von C1-O1-C21 (Tab. 4.4) ist 2.13° ; weitere Abmessungen können der Tabelle 4.4 entnommen werden, wo die einzelnen Bindungslängen und die zugehörigen Winkel aufgelistet sind. In Tabelle 4.4 sind die Bindungslängen und Winkel innerhalb des Moleküls dargestellt, wobei anzumerken ist, dass dort nur die Atome betrachtet werden, die in der Abbildung der Tabelle markiert sind, da das Molekül punktsymmetrisch ist.

Die nahezu planare Anordnung der Benzolringe des MOP4 Moleküls ist von der Zeitskala des untersuchenden Experimentes abhängig. Das Experiment zur Bestimmung der Kristallstruktur des MOP4-Kristalls findet auf einer Sekunden-Minuten Zeitskala statt, so dass über Vorgänge auf kürzeren Zeitskalen integriert wird. In [26, 27] wurden Untersuchungen die Bewegung der Benzolringe von Quaterphenyl und p-Terphenyl betreffend durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass die mittleren Ringe wahrscheinlich um eine Gleichgewichtsposition rotieren, welche im Röntgenexperiment gemessen wird. Die Rotation um die „planare Position“ beträgt im Fall von p-Terphenyl $\pm 15^\circ$ und für Quaterphenyl $\pm 11^\circ$. Diese Pendelbewegung ist wiederum auf eine dynamische Unordnung zurückzuführen, wie von Baudour [27] vorgeschlagen. Folgerichtig wird in einem Röntgenexperiment zur Kristallstrukturbestimmung die Mittelung über alle Auslenkungen der Benzolringe gemessen. Da MOP4 ein funktionalisiertes Quarterphenyl ist, ist zu erwarten, dass auch im Falle von MOP4 eine Rotation der Benzolringe auftreten wird.

Die Kristallstruktur des Molekülkristalls ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Molekül ist im Kristall nicht verformt, da die Bindungslängen innerhalb eines Benzolringes nur marginale Unterschiede aufzeigen wie man Tabelle 4.4 entnehmen kann. Auf der linken Seite von Abbildung 4.5 ist eine Übersicht der Struktur gezeigt. Obwohl zur Beschreibung der Einheitszelle zwei Moleküllagen ausreichen, werden hier aus Gründen der Übersichtlichkeit drei Lagen betrachtet.

Wie man Abbildung 4.5 (i) entnehmen kann, sind die Moleküle in Lagen angeordnet, wobei innerhalb der Lagen die Moleküle eine Herringbone-Struktur annehmen. Dies war aufgrund der Struktur von verwandten Kristallen wie den p-Phenylen nicht zu erwarten: p-Quaterphenyl [26] oder p-Hexaphenyl [28] bilden Kristalle mit einfacher Struktur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ oder $P2_1/c$.

Die äußeren Lagen (Abbildung 4.5 (i)) haben mit jeweils fünf Molekülen eine identische Anordnung, während in der mittleren Lage lediglich vier Moleküle zu finden sind. Die Anordnung der Moleküle und insbesondere die Herringbone-Struktur verhindert einen größeren Überlapp des π -Systems der Molekülorbitale, die über die Länge der Hochachse des Moleküls delokalisiert sind, so dass der Kristall wahrscheinlich schwache Leitfähigkeitseigenschaften haben wird, was die transparente Erscheinung des Kristalls bestätigt.

In Abbildung 4.5 (ii) ist die Struktur entlang der a-Achse dargestellt, wo die Anordnung der Moleküle innerhalb der b-c Ebene gezeigt wird. Die Hochachsen der Moleküle sind innerhalb einer Lage parallel, so dass der Winkel zwischen den äußeren Lagen und der mittleren Lage gleich dem der Hochachsen ist ($\Theta_1 = 132.42^\circ$). Daraus lässt sich der Winkel relativ zu der c-Achse zu 23.79° bestimmen.

Die Bindungen innerhalb des Kristalls sind auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und van-der-Waals Wechselwirkungen zurückzuführen, wobei letztere für die Bindung der Moleküle entlang der kristallographischen c-Achse verantwortlich sind.

In Abbildung 4.6 ist die Ausrichtung der Moleküle in einer Einheitszelle bei Projektion auf die

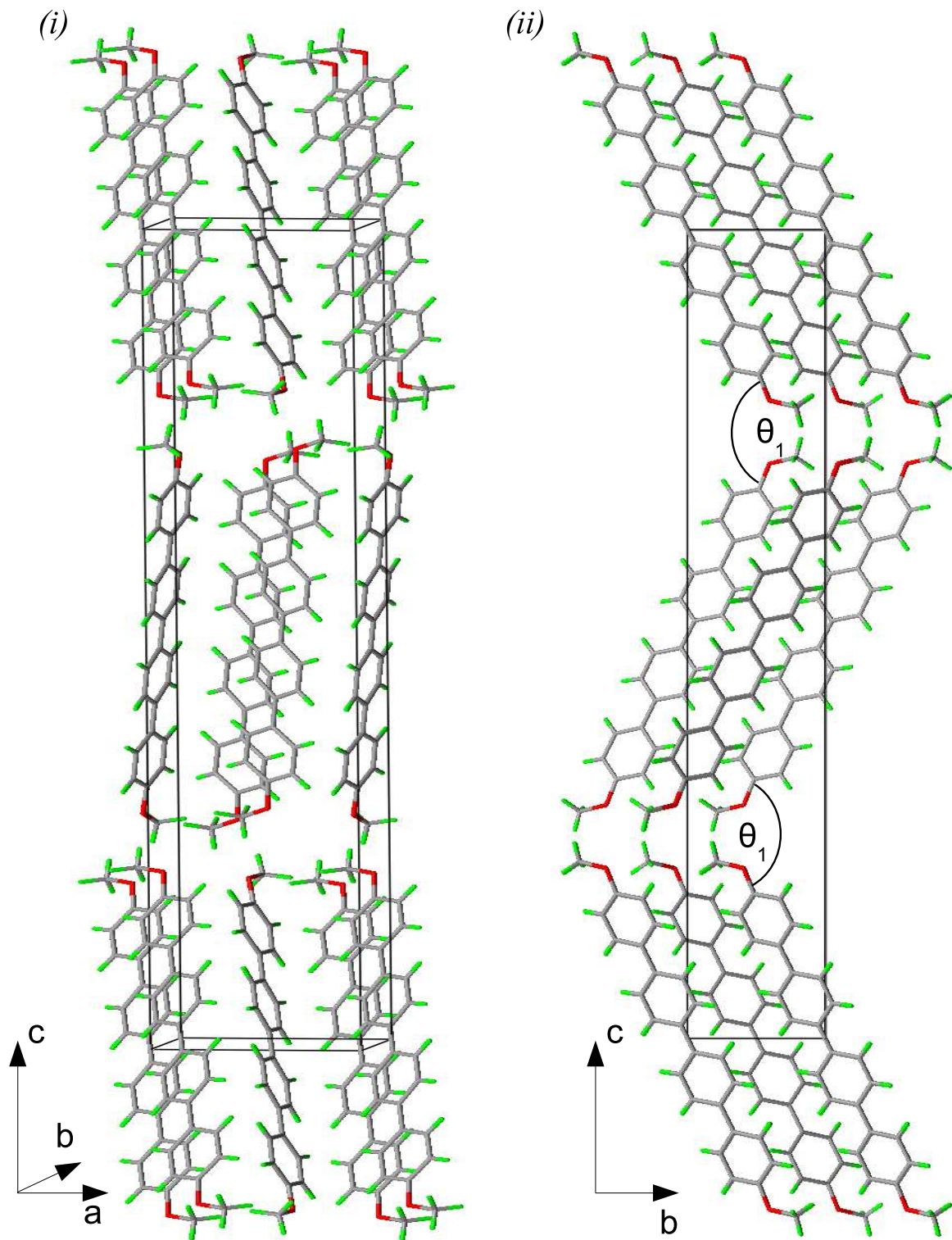


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von MOP4. (i): Einheitszelle des Kristalls, zwei Schichten von MOP4 beinhaltend, die eine Herringbonestruktur aufweisen. (ii): Seitenansicht des Kristalls zur Verdeutlichung der Verkippung der Moleküle relativ zur c -Achse ($\Theta_1 = 132.42^\circ$).

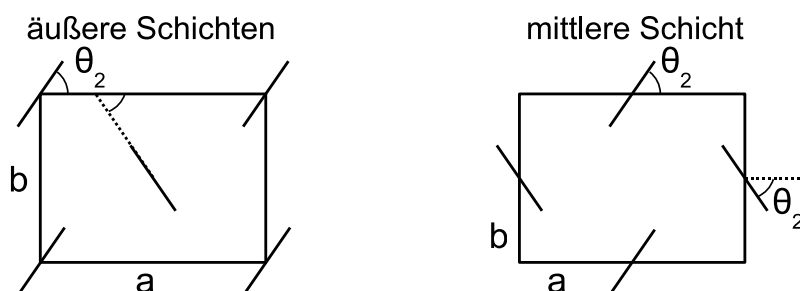


Abbildung 4.6: Anordnung der MOP4-Moleküle entlang der Längsachse innerhalb der äußeren und inneren Schicht. $\Theta_2 = 55.47^\circ$.

ab-Ebene dargestellt, in der die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten sichtbar wird. Die Moleküle in der äußeren Schicht sind an den Ecken eines Rechteckes angeordnet mit den Seitenlängen $a = 7.4989 \text{ \AA}$ und $b = 6.1544 \text{ \AA}$ mit einem zusätzlichen Molekül in der Mitte, welches um 69.06° (59.78°) verdreht ist. Die Angabe von zwei Werten rührt von der zuvor genannten nahezu Planarität des Moleküls her. Da die inneren Molekülringe von MOP4 gegenüber den äußeren Ringen um 4.64° verdreht sind, kann man die Winkelangaben der jeweiligen Moleküle auf die äußeren bzw. inneren (in Klammern) Benzolringe beziehen.

In der mittleren Schicht sind die Moleküle paarweise gedreht und zwar um denselben Winkel wie im Fall der äußeren Lagen, nämlich 69.06° (59.78°). Der Winkel der MOP-Moleküle zur b-Achse beträgt $\Theta_2 = 55.47^\circ$ (60.11°). Die hier vorgestellte Struktur und die ermittelten kristallographischen Parameter wurden dem "Cambridge Crystallographic Data Centre" hinzugefügt und sind unter der Nummer CCDC 700242 zu finden.

4.5 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen

Der zuvor erwähnte schwache Überlapp der Molekülorbitale lässt schlechte Leitfähigkeitseigenschaften des Kristalls erwarten, was im Folgenden weiter untersucht werden soll. Ein Mass für die elektronischen Eigenschaften eines Kristalls ist die Messung der Bandlücke, welche durch die Messung des Absorptionskoeffizienten α leicht zugänglich ist. Mit dem in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Mitteln ist eine direkte Bestimmung von α nicht möglich, so dass dieser Parameter auf indirektem Wege bestimmt werden muss. Die Messung der Transmission T des MOP4-Kristalls wurde mit einem Shimadzu Detektor (Model: MPS-50L) durchgeführt. Bei der Messung mussten die kleinen Kristalle auf eine Auflage aufgebracht werden, die in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich nahezu keine Absorption zeigt. Hierfür hat sich Tesa-Band als geeignet gezeigt, da es in dem interessanten Wellenlängenbereich (320-740 nm) eine konstante Transmission von $\sim 90\%$ zeigt.

Aus der gemessenen Transmission muss der Absorptionskoeffizient bestimmt werden, der wie in Gleichung 4.4 [29] mit T verknüpft ist. Wie der Gleichung zu entnehmen ist, ist für die Bestimmung von α die Reflektivität vonnöten. Dieses Problem lässt sich über die Messung der Transmission von zwei verschieden dicken MOP4-Kristallen lösen (siehe Gleichung 4.4).

Auf diese Weise kann der gesuchte Absorptionskoeffizient auf die in Gleichung 4.4 vorgeschlagene Weise bestimmt werden.

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \longrightarrow \frac{T_1}{T_2} \approx e^{\alpha(d_2 - d_1)} \quad (4.4)$$

mit T: Transmission, R: Reflektivität, d: Dicke. Der so ermittelte Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Photonenenergie ist in Abbildung 4.7 dargestellt, aus welchem sich die Bandlücke bestimmen lässt. Hierbei wird der waagerechte Verlauf des Spektrums bei niedrigeren Energien zu höheren extrapoliert und so aus dem Schnittpunkt dieser Linie mit der aus dem linearen Anstieg von α (Abbildung 4.7) die Bandlücke zu ~ 3.22 eV bestimmt. Weiterhin zeigt der Verlauf von α im Bereich von 3.1 eV...3.2 eV eine Schulter, die wahrscheinlich auf Defekte im Kristall zurückzuführen ist, welche aber den Verlauf der Kurve bei höheren Energien nicht weiter beeinflussen, da die Wellenfunktion der Defekte mit ca. $1/[1+(k-k_0)^2]^2$ abnimmt [29], wobei k_0 den Wellenvektor am untersten Punkt des Leitungsbands darstellt. Weiterführende Informationen kön-

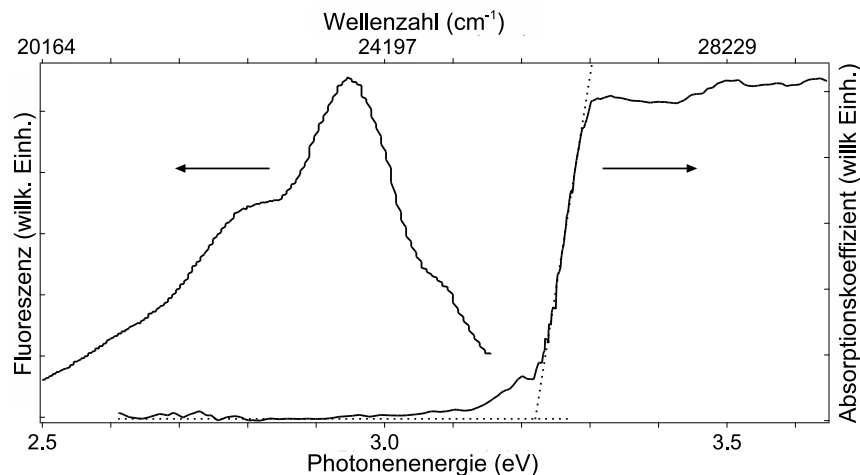


Abbildung 4.7: Fluoreszenzintensität (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) des MOP4-Kristalls. Die sich ergebende Bandlücke: ~ 3.22 eV.

nen in Verbindung mit dem Fluoreszenzspektrum gewonnen werden. Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Ocean Optics Faserspektrometer durchgeführt, wobei zuvor die Probe mithilfe einer Quecksilberdampfampe mit einer Wellenlänge von 365 nm angeregt wurde. Die Übergänge, die für die Form des Fluoreszenzspektrums verantwortlich sind, sind in Abbildung 2.12 anschaulich dargestellt. Der Übergang bei ~ 3.07 eV in Abbildung 4.7 ist wahrscheinlich dem untersten Schwingungszustand im Grundzustand S_0 zuzuordnen. Die Übergänge bei ~ 2.95 eV und ~ 2.8 eV sind entsprechend höheren Schwingungszuständen zuzuordnen. Der Abstand im Fluoreszenzspektrum zwischen dem untersten und dem darauffolgenden Schwingungszustand beträgt $\sim 1100-1500$ cm^{-1} und kann wahrscheinlich der Dehnungsschwingung von C-C und C=C zugeordnet werden [30, 31].

Die Maxima des Fluoreszenz bzw. Absorptionsspektrums sind bei 2.93 eV und 3.3 eV zu beobachten und somit resultiert daraus eine Stokes Verschiebung von 0.36 eV. Hierunter versteht man

die Energieverschiebung, die aufgrund der Relaxation in den vibronischen Grundzustand des angeregten elektronischen Zustandes sowie der Änderung der interatomaren Abstände erfolgt [32]. Ein Vergleich des hier gemessenen Fluoreszenzspektrums mit dem von den MOP4-Nanofasern [15] zeigt, dass sich die Spektren bis auf eine Verschiebung zu niedrigeren Energien von ~ 200 meV sehr ähneln. Diese Verschiebung verbindet man mit der intermolekularen Wechselwirkung, die in der kristallinen Phase am stärksten ist [33]. Der beobachtete Effekt der Fluoreszenz der Nanofasern auf Glimmer ist damit wahrscheinlich auf die intrinsischen Eigenschaften des Moleküls zurückzuführen. Der Einfluss des Substrates kann jedoch indirekt die Lage des Fluoreszenzmaximums beeinflussen, da die emittierte Wellenlänge mit höherer molekularer Ordnung zu höheren Wellenlängen verschoben wird.

4.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit der aufgebauten Apparatur möglich gewesen ist, MOP4-Kristalle zu züchten. MOP4 kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit folgenden Abmessungen der Einheitszelle: $a = 7.4989(5)$ Å, $b = 6.1544(3)$ Å, $c = 40.359(2)$ Å, $V = 1862.6(2)$ Å³. Im Kristallverbund sind die Moleküle in Schichten angeordnet, die in Richtung der *c*-Achse gestapelt werden. Die Moleküle sind innerhalb einer Schicht um 69.06° verdreht, was zu einer Herringbone-Struktur führt. Das MOP4 Molekül ist nahezu planar mit einer Rotation der inneren Benzolringe gegenüber den Äußeren von 4.64° . Die ermittelte MOP4-Kristallstruktur wurde dem "Cambridge Crystallographic Data Centre" hinzugefügt und ist unter der Nummer CCDC 700242 zu finden.

Der Kristall ist ein Isolator mit einer Bandlücke von ~ 3.22 eV, die in UV/Vis-Messungen bestimmt wurde. Außerdem konnten Schwingungsmoden von C-C und C=C im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden. Die Lage des Fluoreszenzmaximums ist im Vergleich zu dem der MOP4-Nanofasern bei niedrigeren Energien (ca. 200 meV) zu finden, was der stärkeren Wechselwirkung der Moleküle im Kristallverbund zugesprochen wird. Im Falle von MOP4 lassen sich die Fluoreszenzeigenschaften auf der Kristalloberfläche über die intermolekularen Wechselwirkungen (Überlapp der Orbitale) steuern. Es ist jedoch im Hinblick auf die Herstellung von funktionellen organischen Bauelementen auf Nanometerskala wünschenswert, die Eigenschaften der Moleküle auf der Kristalloberfläche mit externen Stimuli *in situ* auf der Oberfläche zu variieren. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel eine Methode vorgestellt, mit der schaltbare Moleküle auf die Oberflächen von Übergangsmetall-dichalkogeniden aufgebracht werden.

Literatur

- [1] D. H. Cobden: *Nanowires begin to shine*. Nature **409**, 32 (2001).
- [2] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber: *Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices*. Nature **409**, 66 (2001).
- [3] D. Gust: *Molecular wires and girders*. Nature **372**, 133 (1994).

- [4] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes: *Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light*. Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 402 (1998).
- [5] S. R. Forrest: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature **428**, 911 (2004).
- [6] F. Balzer, H.-G. Rubahn: *Dipole-assisted self-assembly of light-emitting p-nP needles on mica*. Appl. Phys. Lett. **79**, 3860 (2001).
- [7] F. Balzer, H.-G. Rubahn: *Chain-length dependent para-phenylene film- and needle-growth on dielectrics*. Surf. Sci. **548**, 170 (2004).
- [8] F. Biscarini, R. Zamboni, P. Samori, P. Ostojka, C. Taliani: *Growth of conjugated oligomer thin films studied by atomic-force microscopy*. Phys Rev. B **52**, 14868 (1995).
- [9] F. Balzer, H.-G. Rubahn: *Growth Control and Optics of Organic Nanoaggregates*. Adv. Funct. Mater. **15**, 17 (2005).
- [10] M. Schiek, F. Balzer, K. Al-Shamery, A. Lützen, H.-G. Rubahn: *Light-emitting organic nanoaggregates from functionalized p-quaterphenylenes*. Soft Matter **4**, 277 (2008).
- [11] M. Schiek, F. Balzer, K. Al-Shamery, J.R. Brewer, A. Lützen, H.-G. Rubahn: *Organic Molecular Nanotechnology*. Small **4**, 176 (2008).
- [12] M. Schiek, A. Lützen, K. Al-Shamery, F. Balzer, H.-G. Rubahn: *Organic Nanofibers from Chloride-Functionalized p-Quaterphenylenes*. Cryst. Growth Des. **7**, 229 (2007).
- [13] L. Kankate, F. Balzer, H. Niehus, H.-G. Rubahn: *From clusters to fibers: Parameters for discontinuous para-hexaphenylene thin film growth*. JCP **128**, 84709 (2008).
- [14] R. Resel: *Crystallographic studies on hexaphenyl thin films - a review*. Thin Solid Films **433**, 1 (2003).
- [15] M. Schiek, A. Lützen, R. Koch, K. Al-Shamery, F. Balzer, R. Frese, H.-G. Rubahn: *Nanofibers from functionalized para-phenylene molecules*. Appl. Phys. Lett. **86**, 153107 (2005).
- [16] M. Schiek, A. Lützen, K. Al-Shamery, F. Balzer, H.-G. Rubahn: *Nanofibers from methoxy functionalized para-phenylene molecules*. Surf. Sci. **600**, 4030 (2006).
- [17] R. A. Laudise, Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist: *Physical vapor growth of organic semiconductors*. J. Crystal Growth **187**, 449 (1998).
- [18] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, Ch. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, C. Wilkins: *Pentacene Disproportionation during Sublimation for Field-Effect Transistors*. J. Am. Chem. Soc. **127**, 3069 (2005).
- [19] P. G. Simpkins, K. S. Chen: *Convection in horizontal cavities*. J. Fluid Mech. **166**, 21 (1986).
- [20] D. E. Gray: *American Institute of Physics Handbook*. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1963).

- [21] H. Schlichting, K Gersten: *Boundary Layer Theory*. Springer (2000).
- [22] M. Schiek, K. Al-Shamery, A. Lützen: *Synthesis of Symmetrically and Unsymmetrically para-Functionalized p-Quaterphenylenes*. *Synthesis* **4**, 613 (2007).
- [23] G. M. Sheldrick: *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination*. University of Göttingen, Germany (1997).
- [24] G. M. Sheldrick: *SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany (1997).
- [25] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. Sawaya: *Crystal Structure Refinement*. Oxford University Press (2006).
- [26] Y. Delugeard, J. Desuche, J. L. Baudour: *Structural Transition in Polyphenyls. II. The Crystal Structure of the High-Temperature Phase of Quaterphenyl*. *Acta Cryst. B* **32**, 702 (1976).
- [27] J. L. Baudour, Y. Delugeard, M. Sanquer: *On the Isomorphism of p-Terphenyl and Phenyl Isocyanate Dimer*. *Acta Cryst. B* **30**, 691 (1974).
- [28] K. Baker, A. Fratini, T. Resch, H. Knachel, W. Adams, E. Socci, B. Farmer: *Crystal structures, phase transitions and energy calculations of poly(p-phenylene) oligomers*. *Polymer* **34**, 1571 (1993).
- [29] J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc. (1975).
- [30] B. E. Kohler: *Octatetraene Photoisomeritation*. *Chem. Rev.* **93**, 41 (1993).
- [31] S. Sandroni, F. Geiss: *Systematische infrarotspektroskopische Studien an Polyphenylen*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **220**, 321 (1966).
- [32] M. Pope, C. E. Swenberg: *Electronic Processes on Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press (1999).
- [33] M. Schwoerer, H. C. Wolf: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH (2005).

5 In-situ-Präparation der Photoisomere auf Kristalloberflächen

Die Untersuchung von Molekülen auf Kristalloberflächen ist ein wichtiges Themengebiet der Oberflächenspektroskopie. Die Herstellung der heutigen elektronischen Komponenten findet bereits auf Nanometerskala statt, so dass in Zukunft sicherlich die molekulare Skala industriell an Bedeutung gewinnen wird. In diesem Zusammenhang haben schaltbare Moleküle wie Azobenzol einen hohen Stellenwert, da sich die geometrischen und elektronischen Eigenschaften nach der Photoisomerisation grundsätzlich unterscheiden (was für die digitale Elektronik eine wichtige Voraussetzung darstellt). Die Herstellung einer funktionalisierten Oberfläche birgt Anforderungen, deren Realisierung eine große Herausforderung darstellt. Die funktionellen Komponenten, namentlich die aufgebrachteten Moleküle, dürfen während der Präparation nicht dissoziieren und außerdem sollten die Herstellungsparameter kontrollierbar sein, um reproduzierbare Messungen zu ermöglichen.

5.1 Einleitung

Das Kernstück eines Aufbaus zur Herstellung dünner Schichten ist eine Verdampferzelle, deren Beschreibung auf M. Knudsen [1, 2] zurückgeht. Die Zielsetzung ist die Überführung des Adsorbates in die Gasphase und die Adsorption oder Kondensation desselben auf der Oberfläche des Substrates. Für die Umsetzung dieses Prinzips gibt es kommerziell erhältliche Kammern, die für viele Adsorbate auch eingesetzt werden können.

Die Präparation von Photoisomeren bedarf der Entwicklung einer Bedampfungsapparatur, die den Anforderungen schaltbarer Moleküle gerecht wird. Die Photoisomere stellen ein fragiles System dar, da die Bindungen bei Energiezufuhr aufbrechen können, was eine Dissoziation nach sich zieht. Dies hat zur Folge, dass nicht nur Lagen der Photoisomere sondern ein System aus den Molekülen und deren Fragmenten untersucht wird. Eine Dissoziation der einzelnen Moleküle hat auch weitreichende Folgen, da das Fernziel, die Oberfläche mit den photoschaltbaren Molekülen zu funktionalisieren, damit nicht durchführbar ist.

Die Anforderung an die Apparatur ist die Entwicklung einer nichtdestruktiven Präparationsmethode, die die Fragmentierung der Moleküle während des Vorganges minimiert.

5.2 UHV-Molekül-Verdampferquelle

Der hier vorgestellte Aufbau ist in Anlehnung an eine von Thorsten Kampen und Philipp Schmidt-Weber (Fritz-Haber-Institut, Berlin) entwickelte Apparatur konstruiert worden. Der Aufbau wurde im Laufe dieser Dissertation in Hinsicht auf Kompaktheit, nichtdestruktive Parametrisierung sowie Effizienz sukzessiv verbessert. Die Anforderungen an den Aufbau waren die Kontrolle über die Bedampfung der intakten Photoisomere auf einer Kristalloberfläche mit dem Fernziel, diese später schalten zu können.

Wie in Kap. 3 erwähnt, sind die Übergangsmetalldichalkogenide prädestiniert als Substrate für Photoisomere, da ihre nahezu inerte Oberfläche wahrscheinlich nur eine geringe Kopplung mit den Adsorbatmolekülen eingehen wird, was den Versuch der Photoisomerisation erleichtern soll-

te. Aufgrund der geringen Kopplung werden die Moleküle andererseits auf der Substratoberfläche vermutlich bei Raumtemperatur nicht adsorbieren. Diese Gegebenheit erfordert eine Kühlung der Probe, denn eine kleinere thermische Energie der Moleküle sollte die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche des Kristalls begünstigen.

Die experimentelle Umsetzung dieses Vorhabens erfordert den Aufbau eines *In-situ*-Präparationsexperimentes, da ein Transfer der Probe innerhalb des UHV-Systems zu unkontrollierten Temperaturschwankungen führen und damit ein kontrolliertes Wachstum erschweren würde.

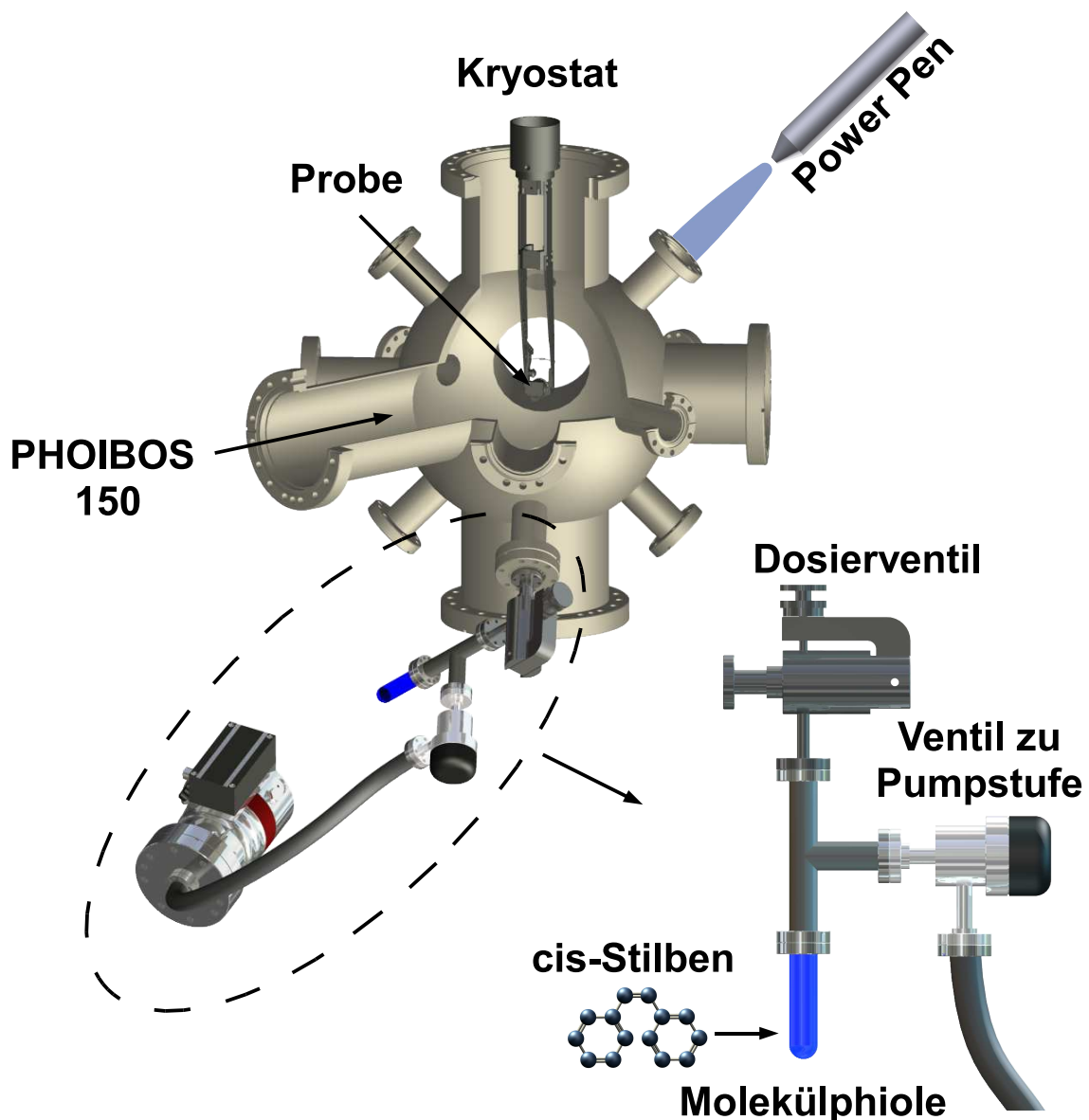


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Präparationskammer, die mittels eines Dosierventils zur UHV-Photoemissionskammer gekoppelt ist. Unten rechts: Aufbau der Präparationskammer und Molekularstruktur des verwendeten Moleküls.

Während der Präparation muss außerdem beachtet werden, dass die Adsorption auf der relativ inerten Übergangsmetall-dichalkogenidoberfläche später einsetzt als an den Kammerwänden der UHV-Hauptkammer. Daraus ergibt sich eine zusätzliche Anforderung, nämlich die punktuelle Adsorption der Moleküle an der Probe ohne die Wände der Kammer zu kontaminieren. Eine weitere Einschränkung, die bei dem Aufbau beachtet werden muss, ist die Verhinderung der Dissoziation der Moleküle. Hierbei ist besonders die Energiezufuhr in Form von thermischer Energie kritisch. Sind die Moleküle in Pulverform, so müssen sie unter UHV-Bedingungen sublimiert, d.h. erhitzt werden. Dabei sollte man möglichst am Sublimationspunkt arbeiten, denn höhere Temperaturen könnten zu einer Dissoziation der Moleküle führen.

Die Ermittlung des Sublimationspunktes ist in zwei Schritte gegliedert: einen ersten groben Schritt, in dem man den Bereich der Sublimation eingrenzt, und einen zweiten, in dem man möglichst genau die Sublimationstemperatur bestimmt. Im ersten Schritt wird der Sublimationspunkt visuell bestimmt, entweder durch die abnehmende Menge der Ausgangssubstanz mit der Zeit oder die Kondensation der Moleküle an den kalten Quarzglaswänden (\rightarrow Verfärbung der Wand) über der Verdampferzelle. Im zweiten Schritt führt man Wärme bei geöffnetem Dosierventil (Abbildung 5.1) zu, so dass Druckänderungen über das Druckmessgerät der UHV-Hauptkammer bestimmt werden können. Über die sukzessive Temperaturerhöhung in einem zuvor eingeschränkten Temperaturbereich ermittelt man den Sublimationspunkt über den relativ großen Druckanstieg bei Überschreiten der Sublimationstemperatur.

Zudem musste ein möglichst kompakter Aufbau entwickelt werden, da sonst eine Kopplung an das Photoemissionsexperiment (Abbildung 2.3 Kap. 2.1.2) nicht möglich wäre. Wie man Abbildung 5.1 entnehmen kann, wird die Präparationskammer separat gepumpt, so dass im Falle nicht sublimierender Moleküle dort UHV-Bedingungen herrschen. Das Gasdosierventil trennt den Aufbau von der Photoemissionskammer, und während der Bedampfung lässt sich mithilfe des Ventils der Partialdruck (p_{partial}) der Moleküle in der PES-Kammer steuern. Die Moleküle werden in ihrer Ausgangsform auf den Boden des Quarzglasbehälters befördert und während der Präparation beobachtet (Mengenabnahme, Kondensation).

Der Partialdruck ist zwar nicht direkt zugänglich, lässt sich aber aus der Druckänderung in der PES-Kammer bestimmen, wenn man die Druckänderung nur auf die Sublimation der Moleküle zurückführt. Wie Testläufe des Präparationsaufbaus ohne Moleküle gezeigt haben, führt das Öffnen des Dosierventils zu keiner Druckänderung in der PES-Kammer, so dass die Methode zur Bestimmung des Partialdruckes keine großen Fehler aufweisen sollte.

Weiterhin wurde für die spätere Photoisomerisation eine Lichtquelle an das System derart angeköpelt, dass eine möglichst hohe Intensität am Ort der Probenoberfläche gegeben war. Hierzu wurde als Lichtquelle ein Power Pen der Firma Hönle UV Lichttechnologie verwendet. Die emittierte Wellenlänge des Gerätes beträgt $365 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, was der Photoisomerisierungswellenlänge von Azobenzol entspricht. Außerdem bietet der Power Pen eine Leistung von 3.5 W/cm^2 an. Zur Einkopplung des Lichtstrahles in das UHV-System benutzt man das in [3] aufgebaute Linsensystem, welches das Licht auf die Probenoberfläche fokussiert.

5.3 Ermittlung optimaler Wachstumsparameter für Stilben auf TiTe_2

Die Ermittlung optimaler Wachstumsparameter erfordert die Untersuchung der Vorgänge der Moleküle auf der Kristalloberfläche, um sich sukzessiv an die finalen Parameter anzunähern. Bei der Erstellung von Mono- und Multilagern sind mehrere Parameter abzuschätzen, die nicht direkt zugänglich sind. Eine wichtige Gleichung für die Beschreibung der Vorgänge auf der Oberfläche ist die Knudsen-Gleichung [4]:

$$J_i = \frac{N_A p_{\text{partial}}}{\sqrt{2 \pi M R T}}, \quad (5.1)$$

wobei J_i der auf die Oberfläche auftreffende Fluss, p_{partial} der Partialdruck, N_A die Avogadro-Zahl, R die allgemeine Gaskonstante, M die molare Masse und T (292 K) die Temperatur ist. Es ist oft von Interesse, die Zeit für die Bedeckung mit einer Monolage in Erfahrung zu bringen (t_{mono}), was mithilfe von Gleichung 5.1 möglich ist: $J_i \cdot t_{\text{mono}} = n_{\text{mono}}$, wobei n_{mono} die flächenbezogene Anzahldichte für eine Monolage darstellt. Für die resultierende Zeit in Sekunden folgt [5]:

$$t_{\text{mono}} = 3.8 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{n_{\text{mono}}}{p_{\text{partial}}} \sqrt{M_r T}, \quad (5.2)$$

wobei M_r die relative Molekülmasse darstellt, der Druck in mbar und n_{mono} in m^{-2} einzusetzen ist. Für ein *trans*-Azobenzol-Molekül ergibt sich eine Anzahldichte von $\sim 2^{18} \text{m}^{-2}$, und bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erfolgt damit eine Monolagenbedeckung nach 18 s. Hierbei wird vorausgesetzt, dass jedes auftreffende Molekül auf der Oberfläche bleibt.

Die Kalibrationsmessungen in diesem Kapitel wurden mit Stilben durchgeführt, einem dem Azobenzol sehr ähnlichen Molekül. Da bei der späteren Untersuchung von Molekülen auf Oberflächen auch bisher nicht untersuchte Moleküle untersucht werden, müssen die Herstellungsparameter für dünne Molekülfilme mit bekannten Molekülen ermittelt werden, für die es z.B. Gasphasenspektren in der Literatur gibt. Im Fall von *cis*-Stilben liegen Gasphasenspektren von J. P. Maier und D. W. Turner vor [6]. Aufgrund des sehr ähnlichen strukturellen Aufbaus der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, sollten die mit Stilben ermittelten Werte gute Startparameter liefern.

In Abbildung 5.1 ist das Stilbenmolekül dargestellt, und es unterscheidet sich von Azobenzol dadurch, dass an der Doppelbindung in der Mitte des Moleküls Kohlenstoffatome beteiligt sind. Das hier verwendete *cis*-Stilben ist leicht in die Gasphase unter UHV-Bedingungen zu überführen, da es (bei Raumtemperatur) in flüssiger Form vorliegt. Als Substrat wurde der Kristall TiTe_2 verwendet, welcher halbmetallische Eigenschaften besitzt.

Ein Filmwachstum von Stilben auf TiTe_2 konnte bei einer Substrattemperatur von 296 K nicht herbeigeführt werden, so dass in diesem Fall weder Physisorption noch Chemisorption vorliegt. Die auf eine Oberfläche auftreffenden Moleküle können chemi- oder physisorbieren, was am Beispiel von Dimeren in Abbildung 5.2 erläutert wird. Im größeren Abstand zwischen den Dimeren in der Gasphase und dem Substrat entsteht aufgrund von induzierten Dipol-Wechselwirkungen ein attraktives Potential. Haben die Moleküle aufgrund von unelastischen Stößen genügend Energie an die Oberflächenatome abgegeben, so können sie die Oberfläche nicht verlassen und adsorbieren. Dem Anteil der Moleküle, der auf diese Weise adsorbiert wird, wird die Wahrscheinlichkeit δ zugeordnet [4]. Die auf diese Weise physisorbierten Dimere diffundieren über die Oberfläche und können nach einer bestimmten Zeit wieder desorbieren (abhängig von der Temperatur der Pro-

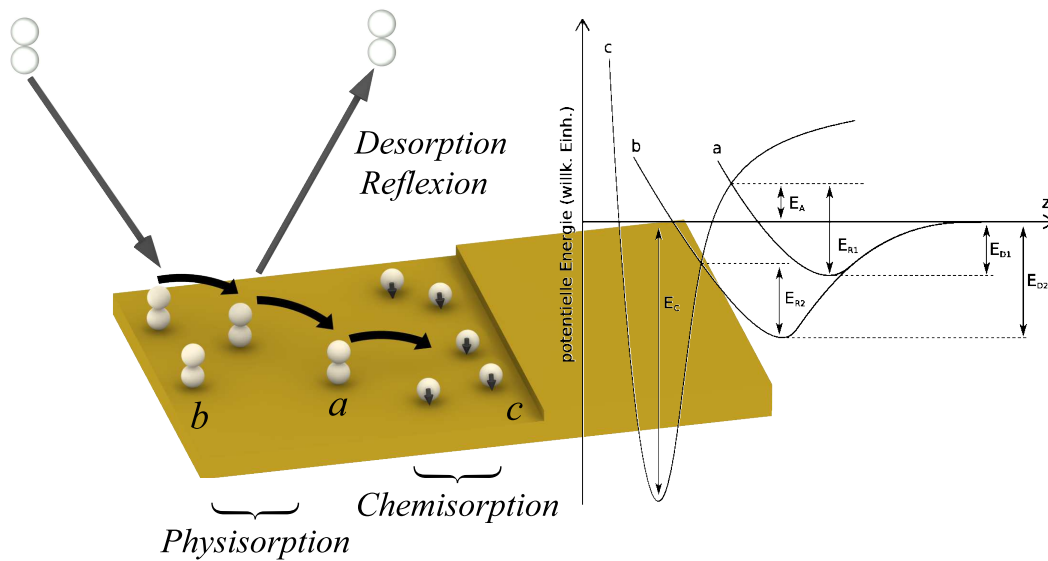


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Prozesses der Bindung von Molekülen an einer Kristalloberfläche am Beispiel eines Dimers. Die Dimere bewegen sich nach dem Auftreffen auf der Oberfläche ungeordnet (Diffusion). Ist die Bildung von Monomeren möglich (a) (hierzu muss dem Dimer die Energie E_A zugeführt werden), so findet im Anschluss an die Physisorption eine Chemisorption des Monomers statt (c). Ist die Bildung von Monomeren nicht möglich, physisorbiert das Dimer (b). E_C , E_D : Bindungsenergien. z : Abstand zur Kristalloberfläche.

benoberfläche) oder eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen und damit chemisorbieren. Die Chemisorption geschieht in diesem Beispiel durch Dissoziation des Dimers in zwei Monomere und die anschließende Bindung zur Oberfläche. Die Bindungen im Falle der Physisorption können mit den relativ schwachen Van-der-Waals-Kräften beschrieben werden, während die Chemisorption eine stärkere Bindung aufweist, die als eine kovalente oder ionische Bindung klassifiziert werden kann.

Die Adsorption kann auch mit Hilfe der potentiellen Energie in Abhängigkeit des Abstandes zur Kristalloberfläche (Abbildung 5.2) dargestellt werden. Hierbei sei zu erwähnen, dass als Ursprung der potentiellen Energie, die Energie der Moleküle in der Gasphase angenommen wurde. In Kurve a ist das Molekül zuerst physisorbiert, kann aber nach Zufuhr der Energie E_A chemisorbieren. Die Energiezufuhr ist für die Dissoziation des Moleküls vonnöten, damit die auf diese Weise entstandenen Produkte chemisorbieren können. Im Falle der Kurve b in Abbildung 5.2 findet nur eine Physisorption statt, ohne dass die Moleküle dissoziieren. Haben die Moleküle genügend Energie in der Gasphase, so können sie direkt chemisorbieren, was mit c gekennzeichnet ist.

Die Prozesse der Chemisorption und Physisorption lassen sich folgendermaßen formulieren [4]:

$$R_r = J_i \left[\frac{\delta}{1 + \frac{\nu_{od}}{\nu_{or}} e^{(E_R - E_D)/RT_s}} \right] \quad (5.3)$$

mit R_r : Adsorptionsrate, T_s : Substrattemperatur, ν_{od} , ν_{or} : Frequenzfaktor der Arrheniusgleichung für die Desorption bzw. Adsorption.

Mit Gleichung 5.3 lässt sich die Chemisorption und Physisorption der Moleküle auf der Ober-

fläche mit Hilfe der Terme E_R und E_D (Abbildung 5.2) im Exponenten der Exponentialfunktion unterscheiden. Ist der Term $(E_R - E_D = E_A) > 0$ liegt Chemisorption vor (Fall a), die jedoch nicht stattfindet, wenn dieser Term einen zu hohen Wert hat, da damit gleichzeitig die Adsorptionsrate R_r in Gleichung 5.3 sinkt. Um in diesem Fall die Chemisorption zu ermöglichen, ist die Erhöhung der Substrattemperatur T_s vonnöten, wie man Gleichung 5.3 entnehmen kann. Eine Chemisorption ist jedoch im Falle von Stilben nicht erwünscht, da eine starke Bindung zur Oberfläche die Verformung der Moleküle nach sich zieht [4], die den Photoisomerisationsprozess (im Falle von Azobenzol) verhindert könnte.

In den hier zu untersuchenden Systemen aus photoschaltbaren Molekülen auf den Oberflächen von Übergangsmetaldichalkogeniden ist eine direkte Chemisorption (Fall c) nicht zu erwarten, da die Oberflächen der verwendeten Kristalle eine inerte Oberfläche aufweisen. Bei Raumtemperaturmessungen wurde außerdem beobachtet, dass die Moleküle im stationären Zustand keine Kopplung zur Oberfläche aufweisen.

Betrachtet man den Fall $E_R < E_D$ in Gleichung 5.3, so liegt reine Physisorption vor (Fall b). In diesem Fall wird eine Erhöhung der Adsorptionsrate erreicht, indem man die Substrattemperatur erniedrigt. Dieser Weg wurde bei der hier aufgebauten Apparatur bestritten und das Substrat mithilfe von flüssigem Stickstoff auf < 120 K gekühlt. Man kann also in den folgenden Messungen mit gekühltem Substrat aufgrund von Gleichung 5.3 davon ausgehen, dass keine Chemisorption der Moleküle auf der Oberfläche der Kristalle vorliegt.

Abbildung 5.3 zeigt Photoemissionsspektren des Moleküls Stilben auf TiTe_2 (< 120 K). Während der Präparation herrschte ein maximaler Gesamtdruck von $1.56 \cdot 10^{-8}$ mbar in der PES-Kammer. Die Photoemissionsspektren sind vom Untergrund bereinigt (Tougaard-Untergrund [7]). Zudem wurden die Spektren auf den Peak bei ~ 8 eV normiert.

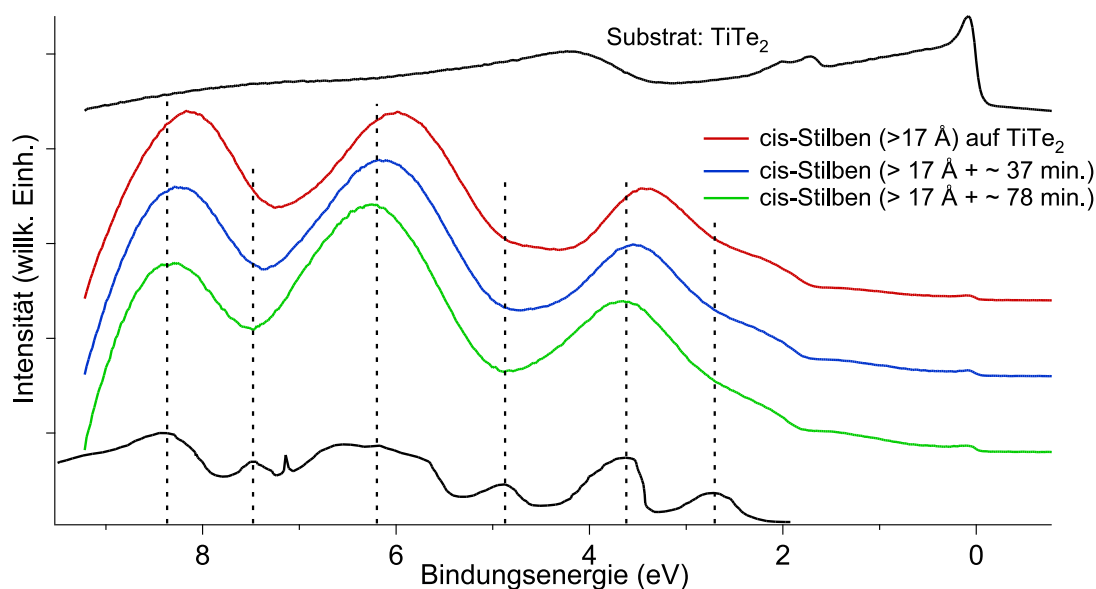


Abbildung 5.3: Photoemissionsspektren von *cis*-Stilben auf TiTe_2 (rot, blau, grün) in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV) bei verschiedenen Bedeckungsgraden sowie das Substratspektrum (oben). Unten: Photoemissionsspektrum von *cis*-Stilben in der Gasphase aus [6].

Außerdem ist ein Stilbenspektrum aus [6] in Abbildung 5.3 dargestellt. Da bei Messungen von Molekülen in der Gasphase Ionisationsenergien (IE) der jeweiligen Molekülorbitale zugänglich sind, mussten die IEs aus [6] in Bindungsenergien (BE) umgerechnet werden, um sie mit den hier gewonnenen Daten vergleichen zu können. Zur Berechnung der BEs gilt nach Kap. 2.1.2 $\text{BE} = \text{IE} - \Phi$, wobei für TiTe_2 die Austrittsarbeit $\Phi = 5.5 \text{ eV}$ beträgt [8], was zu einem nicht zu vernachlässigendem Fehler führt, da man von einem ungestörten System ausgeht und die Wechselwirkung des Substrates mit *cis*-Stilben vernachlässigt. Die Verschiebung der Spektrens von J. P. Maier und D. W. Turner [6] in Abbildung 5.3 zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen beruht vermutlich auf der Austrittsleistungsänderung des Substrates aufgrund der Adsorption der Stilbenmoleküle. Weiterhin sei zu erwähnen, dass der schmale Peak bei 7.1 eV in dem Gasphasenspektrum von Stilben wahrscheinlich nicht auf das Stilbensignal sondern auf die Messapparatur zurückzuführen ist, da ein solcher Peak bei analogen Gasphasenmessungen nicht beobachtet wurde [16].

Der Vergleich der gemessenen Spektren mit den aus [6] in Abbildung 5.3 zeigt, dass keine gute Übereinstimmung der gemessenen Peaks mit denen aus der Literatur erkennbar ist. Manche der Strukturen aus [6] sind in den gemessenen Spektren nicht deutlich zu erkennen oder fehlen gänzlich. Im Bereich der Bindungsenergien von $\sim 7.5 \text{ eV}$ und $\sim 5 \text{ eV}$ wurden in [6] Peaks gemessen, die bei der Messung von *cis*-Stilben auf der Oberfläche von TiTe_2 nicht beobachtet werden. Außerdem wurden nach der Bedampfung in regelmäßigen Zeitabständen Spektren aufgenommen, um z. B. Alterungsprozesse zu dokumentieren. In Abbildung 5.3 sind zwei Spektren dargestellt, die im Abstand von $\sim 37 \text{ min}$ und $\sim 78 \text{ min}$ aufgenommen wurden. Man sieht eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Zeit.

Um den Grund hierfür herauszufinden, wurde die Schichtdicke des hier untersuchten Films bestimmt. Hierzu wurde zuerst die Ausdringtiefe der Elektronen bei den hier verwendeten Energien bestimmt, die mithilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes die Schichtdicke der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle liefert. Die Ausdringtiefe wurde analog zu [9] ermittelt:

$$\lambda_{nm} = \frac{A_i}{E^2} + B_i \cdot E^{1/2} \quad (5.4)$$

mit λ_{nm} : die Ausdringtiefe in nm und E: die kinetische Energie der Elektronen im Kristall. Gleichung 5.4 stellt eine Näherung an die Entwicklung der Ausdringtiefe, die aus experimentellen Daten in [9] gewonnen wurde, dar. Die Vorfaktoren A_i und B_i sind in [9] tabellarisch für verschiedene Materialgruppen zusammengetragen. Da die ermittelten Vorfaktoren für anorganische bzw. organische Verbindungen auf nur wenigen Messungen beruhen und dementsprechend fehlerbehaftet sind, wurden für A_i (143) und B_i (0.054) Zahlenwerte für Elemente benutzt. Somit sind die mit Gleichung 5.4 ermittelten Schichtdicken aufgrund der nicht exakt gültigen Vorfaktoren als eine Näherung anzusehen.

Setzt man die ermittelte Ausdringtiefe in das Lambert-Beersche Gesetz $I = I_0 e^{-d/\lambda_{nm}}$ ein (d: Schichtdicke, I: Intensität), so ergibt sich eine Schichtdicke von $>17 \text{ \AA}$ für das rote Spektrum in Abbildung 5.3. Aus der Dicke des Filmes lässt sich schlussfolgern, dass hier ein Multilagensystem von *cis*-Stilben auf der Oberfläche vorliegt, da die maximale Länge des Moleküls $\sim 10 \text{ \AA}$ beträgt. Das blaue und grüne Spektrum wurden im Abstand von 37 min bzw. 78 min aufgenommen, und zeigen eine weitere Zunahme der Schichtdicke. Da ab einer Schichtdicke von 17 \AA die Substratstruktur sehr schwache Intensität aufweist, wird hier auf eine Schichtdickenangabe ver-

zichtet. Dennoch lässt sich wegen der weiter abnehmenden Intensität der Substratstruktur bei geschlossenem Ventil zur Präparationskammer schließen, dass sich in der Kammer noch *cis*-Stilbenmoleküle befinden, die auf der Oberfläche adsorbieren.

Um diesem Sachverhalt auf den Grund zu gehen, muss man den Wachstumsprozess der Moleküle auf der Oberfläche näher betrachten. Wie in Abbildung 5.2 angedeutet, diffundieren die Moleküle über die Oberfläche des Festkörpers. Die Moleküle können Wachstumskeime bilden, die sich an einer günstigen Position bilden (an z. B. Defekten oder Stufenkanten) oder durch Kollision zweier Moleküle entstehen. Diese metastabilen Keime haben eine etwas höhere Bindungsenergie zum Substrat als diffundierende Moleküle und können unter Bindung weiterer Moleküle wachsen bis sie eine kritische Größe erreicht haben, ab der sie stabil auf der Oberfläche des Festkörpers verbleiben. Es lässt sich nach [4] eine Konzentration der kritischen Keime für eine Oberfläche formulieren. Dabei ist für das Wachstum von homogenen Filmen eine möglichst hohe Konzentration der kritischen Keime n^* eine notwendige Voraussetzung. Für n^* gilt nach [4]:

$$\frac{n^*}{n_1} = e^{-\Delta G_m^*/RT} \quad , \quad \Delta G_m^* = \frac{(16/3) \pi \gamma_M^3}{\left[\left(\frac{RT}{V_{mc}} \right) \ln \left(\frac{p_{\text{partial}}}{p_v} \right) \right]} \quad (5.5)$$

mit ΔG_m^* : Energieschwelle für Keimbildung (analog der Energieschwelle für chemische Reaktionen), n_1 : Konzentration der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche, V_{mc} : Molarrvolumen der Moleküle, γ_M : Oberflächenspannung des Molekülfilms, p_v : Dampfdruck des adsorbierten Films auf der Kristalloberfläche.

Gleichung 5.5 ist für den Fall der Übersättigung ($\frac{p_{\text{partial}}}{p_v} > 1$) gültig und beschreibt ein 3D-Wachstum, d.h. die Moleküle ordnen sich hierbei in Inseln auf der Oberfläche an. Der Ausdruck für ein 2D-Wachstum zeigt im wesentlichen dieselben Abhängigkeiten und unterscheidet sich hauptsächlich in der Oberflächenspannung [4], so dass im folgenden Gleichung 5.5 stellvertretend für beide Nukleationsarten benutzt wird.

Die Zunahme der Schichtdicke bei geschlossenem Ventil in Abbildung 5.3 lässt den Schluss zu, dass die Wände der UHV-Kammer reaktionsfreudiger sind als die Übergangsmetalldichalkogenide (bei Raumtemperatur) und somit Moleküle bei Raumtemperatur an den Kammerwänden adsorbieren können. Die auf diese Weise adsorbierten Moleküle desorbieren mit fortlaufender Zeit und adsorbieren wiederum an der gekühlten Oberfläche der zu untersuchenden Probe, wie in Abbildung 5.3 beobachtet. Da keine Desorption der Moleküle von der Probenoberfläche während der Messung stattfindet, ist die gekühlte Probenoberfläche wahrscheinlich reaktionsfreudiger als die Kammerwände.

Von dieser Annahme ausgehend, sollte der Partialdruck kleiner gewählt werden, um die Energieschwelle für die Keimbildung (siehe Gleichung 5.5) zu erhöhen und damit eine Adsorption an den Kammerwänden zu verhindern. Weiterhin muss aber die Bedingung $p_{\text{partial}} > p_v$ erfüllt bleiben. Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass der Gesamtdruck in der UHV-Kammer zu $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ mbar gewählt werden sollte. Eine Messung mit diesem Parameter ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

In der Abbildung sind drei Bedampfungsschritte dargestellt, in denen die Kristalloberfläche kontrolliert nach und nach mit *cis*-Stilben bedeckt wird. Der Vergleich mit der Messung der Moleküle in der Gasphase zeigt eine gute Übereinstimmung mit den hier gemessenen Spektren, die Peaks in den Spektren lassen sich klar zuordnen. Die relativen energetischen Abstände zwischen den Peaks

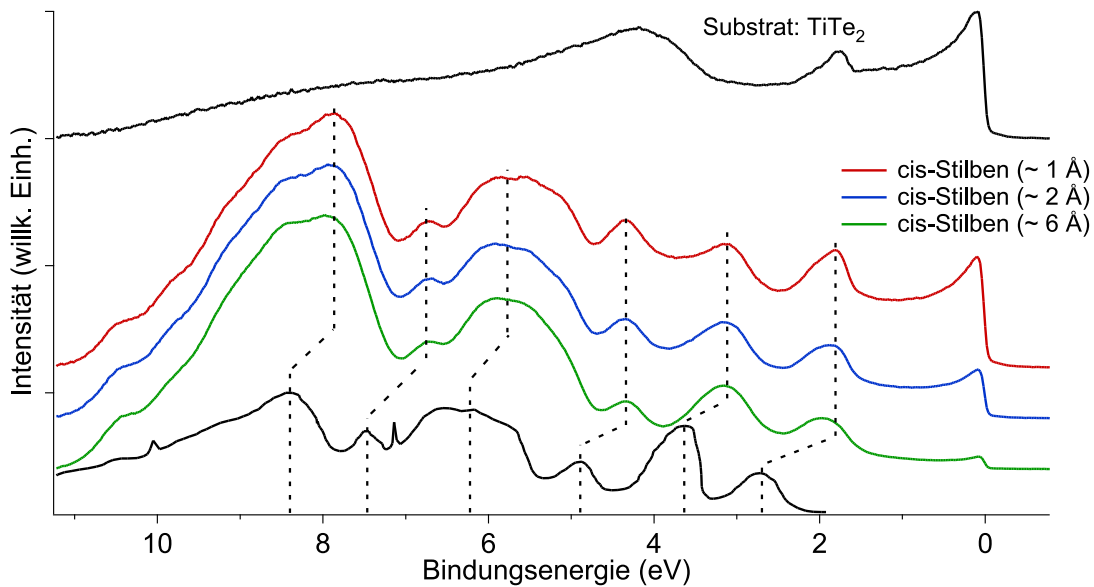


Abbildung 5.4: Photoemissionsspektren von *cis*-Stilben auf TiTe_2 (rot, blau, grün) in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV) bei verschiedenen Bedeckungsgraden sowie das Substratspektrum (oben). Unten: Photoemissionsspektrum von *cis*-Stilben in der Gasphase aus [6].

in den gemessenen Spektren stimmen nicht genau mit den in [6] überein, was u.a. auf die Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen ist, da die verschiedenen Molekülorbitale sich in der Stärke der Kopplung zur Oberfläche unterscheiden werden. Dies wird besonders am HOMO-Orbital deutlich, welches nach dem letzten Bedampfungsschritt zu höheren Bindungsenergien wandert, was eine Änderung der Anordnung der Moleküle bzw. eine schwächer werdende Kopplung zum Substrat andeutet. Die Entwicklung des Filmwachstums mit zunehmender Dicke wird in Kapitel 5.5 behandelt. Hier kann festgehalten werden, dass die energetischen Abstände zwischen den Stilbenorbitalen insbesondere bei kleinen Bedeckungsgraden im Vergleich zu den Daten des Gasphasenspektrums einen marginalen Unterschied aufweisen. Diese Beobachtung ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Moleküle auf der Substratoberfläche physisorbiert sind [10]. Die Verschiebung des gesamten Gasphasenspektrums zu höheren Bindungsenergien ist hier stärker ausgeprägt als in Abbildung 5.3, da bei geringeren Filmdicken die Substrat-Molekül-Wechselwirkung einen höheren Beitrag haben sollte und damit eine größere Änderung der Austrittsarbeit zu erwarten ist.

Die ermittelten Schichtdicken lassen die Vermutung zu, dass es sich nach dem ersten Bedampfungsschritt um eine Bedeckung im Bereich der Sub- bzw. Monolagen handelt. Nach weiteren Bedampfungsschritten sind die Positionen der Peaks nahezu gleich, es ist nur ein Anstieg der Intensität der Molekülpeaks zu verzeichnen bzw. eine Abnahme der Intensität der Substratpeaks in Abbildung 5.4, da hier auf die Intensität des Molekülpeaks bei ~ 8 eV normiert wurde. Weiterhin lassen die Spektren in der Abbildung 5.4 die Annahme zu, dass mit zunehmender Bedampfungszeit ein Multilagensystem entsteht, welches sich in der elektronischen Struktur wenig von dem Sub- bzw. Monolagensystem unterscheidet.

Das hier beschriebene Vorgehen, um Stilben auf die Oberfläche von TiTe_2 aufzubringen, wurde auch für die Moleküle Azobenzol, Disperse Orange 3 sowie Azo-TATA verwendet. Die Bedampfungsparameter wurden auf analoge Weise bestimmt, so dass die hier vorgestellte Methode auch auf andere organische Moleküle übertragen werden kann.

5.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) ist eine Methode, die sich mit der Desorptionsrate der Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur beschäftigt, und mit der sich unter anderem die Bindungsenergie der Moleküle zum Substrat bestimmen lässt. Diese Methode ist wie die zuvor genannten Methoden nichtdestruktiv, die Messparameter sind der Partialdruck und die Temperatur (T).

Die thermische Desorptionsspektroskopie wird mit der Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben [11–13]:

$$R(t) = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu \Theta^m e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (5.6)$$

mit $R(t)$: Desorptionsrate, Θ : Bedeckungsgrad der Kristalloberfläche, ν : Präexponentieller Faktor, m : Ordnung der Desorption und E_D : Desorptionsenergie. Der Faktor m in der Gleichung beinhaltet die Information, dass das Desorptionssignal abhängig von der Art der Bedeckung ist. Die Desorptionsrate lässt sich auch folgendermaßen darstellen $R(t) \propto \frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau}$, wobei $p^* = p_{\text{partial}} - p_0$, und ist im wesentlichen durch den Partialdruck zu bestimmen, da für den Basispartialdruck meistens $p_{\text{partial}} \gg p_0$ gilt. Der rechte Teil der Gleichung, der die charakteristische Pumpzeit τ (oder Verweilzeit eines Teilchens in der Kammer) enthält, ist unter UHV-Bedingungen zu vernachlässigen, so dass $R(t) \propto \frac{dp_{\text{partial}}}{dt}$ gilt [12].

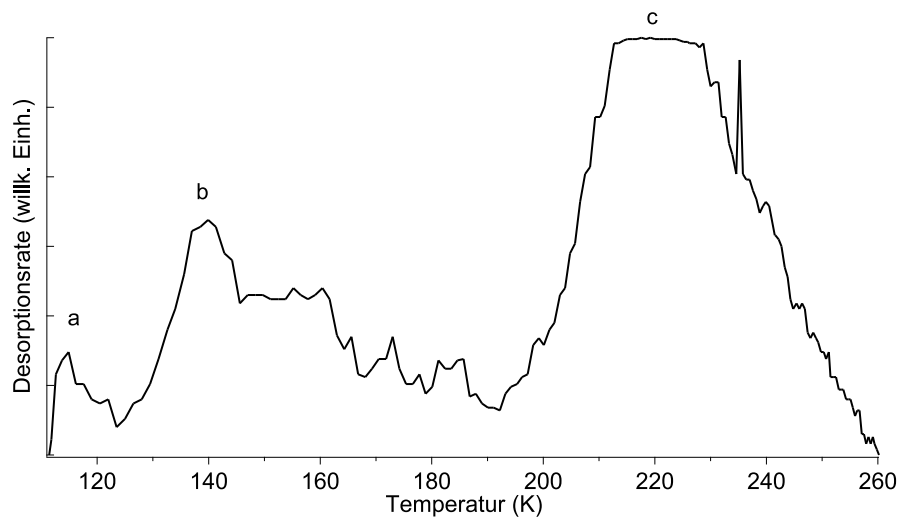


Abbildung 5.5: Desorptionsspektrum von *cis*-Stilben auf TiTe_2 (Desorptionsrate der Bedampfung, die in Abbildung 5.4 dargestellt ist). Es wurde die Desorptionsrate der desorbierten Moleküle in Abhängigkeit der Proben temperatur gemessen. Die mit a, b, c gekennzeichneten Strukturen sind auf desorbierende Moleküle (von der Kristalloberfläche/Kryostat) zurückzuführen.

Auf diese Weise lässt sich mithilfe des ermittelten Partialdruckes und der gemessenen Temperatur ein Desorptionsspektrum darstellen. Da der Druck in dem Experiment mit einem Ionisationsvakuummeter gemessen wird, ist nur der Gesamtdruck während der Messung zugänglich, wobei dieser nur eine Näherung darstellt, da aufgrund der verschiedenen Ionisierungsenergien für verschiedene Gase eine Kalibrierung des Vakuummeters für ein *cis*-Stilben-Gas vonnöten wäre. Die Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 5.5 wurde analog zu Gleichung 5.6 (und mit Hilfe des Gesamtdruckes) bestimmt. Man sieht in dem Spektrum zwei Peaks bei ~ 140 K (b) und ~ 220 K (c) und einen kleinen Anstieg bei ~ 115 K (a), der jedoch wahrscheinlich auf den Aufbau des Kryostaten zurückzuführen ist. Der hier verwendete Kryostat hat einen Kaltkopf, der über eine Kupferlitze thermischen Kontakt zur Probe hat. Wird der Kaltkopf nicht mehr mit flüssigem Stickstoff gekühlt, taut zuerst dieser auf, bis sich die Temperaturen zwischen Probe und Kaltkopf in etwa angleichen. Dieser Vorgang ist bis ca. 130 K zu beobachten. Ein kompletter Angleich der Temperaturen an Kaltkopf und Probe findet nicht statt, so dass die Strukturen im Spektrum in Abbildung 5.5 verbreitert sind. Da der Partialdruck aus der Differenz des jeweiligen Gesamtdruckes zum Basisdruck bestimmt wurde und damit fehlerbehaftet ist, können die kleineren Strukturen zwischen $\sim 140 - 190$ K nicht eindeutig interpretiert werden. Dennoch lässt sich aus den beiden klar beobachtbaren Peaks b und c schließen, dass es sich um ein Multilagensystem handelt, in dem zuerst bei ~ 140 K die Desorption der äußeren Lagen beobachtet wird, und dann die der stärker gebundenen Lagen näher am Substrat bei ~ 220 K. Ob es sich im letzteren Fall um eine Monolage handelt, lässt sich nicht sagen, da die ersten Lagen z.B. nur geringe Unterschiede in der Bindungsenergie zur Oberfläche aufweisen können. Es lässt sich also mit der Desorptionsspektroskopie die Vermutung bestätigen, dass es sich nach dem letzten Bedampfungsschritt um ein Multilagensystem handelt, das mindestens aus zwei Lagen besteht.

Weiterhin lässt sich mithilfe der Gleichung 5.6 die Desorptionsenergie der Moleküle auf der Oberfläche bestimmen. Hierzu wendet man den natürlichen Logarithmus auf die Gleichung 5.6 an:

$$\ln \left(-\frac{d\Theta}{dt} \right) = \ln(\nu) + m \ln(\Theta) - \frac{E_D}{k_B T} . \quad (5.7)$$

Beschränkt man sich bei der Betrachtung von Gleichung 5.7 nur auf die Anstiegsflanke des Peaks, so sind ν und Θ näherungsweise konstant, so dass sich die Gleichung als eine Geradengleichung darstellen lässt, deren Steigung $-E_D$ entspricht.

Das logarithmierte Desorptionsspektrum ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Flanken der Peaks sind wie erwartet linear, so dass sich eine Gerade an die Kurve approximieren lässt, deren Steigung gleich der Desorptionsenergie ist. Für die Multilagen ergibt sich eine Energie von 0.2 eV und für die Monolagen bzw. stärker gebundenen Lagen 0.4 eV. Vergleicht man die auf diese Weise ermittelten Bindungsenergien mit der thermischen Energie der Moleküle bei Raumtemperatur, dann wird deutlich, dass eine Adsorption der Moleküle bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Die thermische Energie bei Raumtemperatur beträgt > 0.5 eV [14] für ein vergleichbares Molekül wie Decan ($C_{10}H_{22}$). Ein Teil des Betrages der thermischen Energie wirkt einer möglichen Bindung zur Oberfläche entgegen. Im Experiment zeigt sich, dass die Moleküle bei Raumtemperatur nicht adsorbieren, so dass davon ausgegangen wird, dass nahezu der gesamte Betrag der

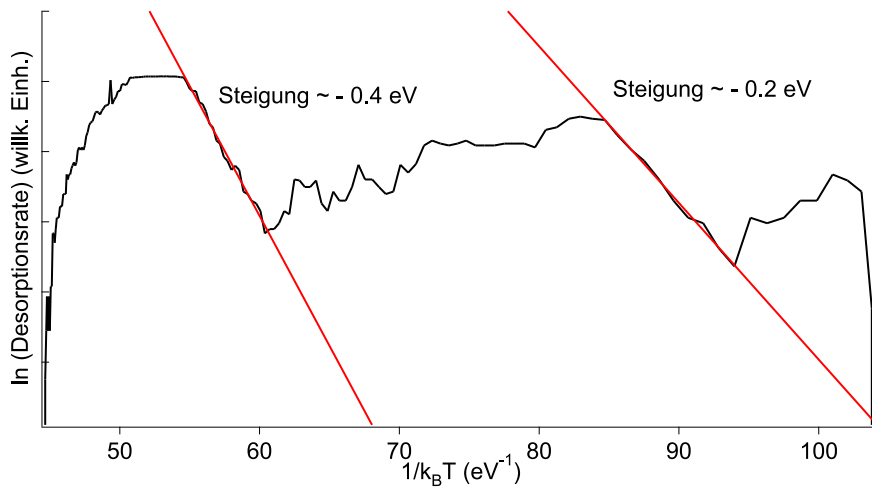


Abbildung 5.6: Logarithmiertes Desorptionsspektrum von *cis*-Stilben auf TiTe_2 (aus Abbildung 5.5). Die Steigung der linearen Flanken liefert die Desorptionsenergie der Moleküle.

thermischen Energie der Bindung zur Oberflächen entgegenwirkt. Desweiteren ist aufgrund der schwächeren Bindungsenergie in höheren Lagen anzunehmen, dass die Bildung eines Multilagensystems etwas tiefere Temperaturen erfordert.

Ein Vergleich der Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigt, dass das Multilagensystem ab 123 K desorbiert und die unteren Lagen ab 192 K und somit diesen Temperaturen die thermischen Energien von ~ 0.2 eV und ~ 0.4 eV zugeordnet werden können.

5.5 Filmwachstum

Die Beschaffenheit eines Molekülfilmes ist ein hilfreiches Indiz, um die Anordnung der Moleküle auf der Kristalloberfläche skizzieren zu können. Hierzu werden die in diesem Kapitel vorgestellten Daten verwendet, um Rückschlüsse auf die Filmbeschaffenheit zu ziehen. Es werden zuerst die wichtigsten drei Wachstumsvorgänge erläutert: das Frank-van-der-Merwe-Wachstum, das Volmer-Weber-Wachstum und das Stranski-Krastanov-Wachstum. Allen drei Arten ist gemein, dass sie bestrebt sind, die Oberflächenenergie minimal zu halten [4].

Die Oberflächenspannung setzt sich aus Anteilen des Substrates γ_O , der Grenzfläche zwischen Molekülfilm und Substrat γ_G und des Molekülfilmes γ_M zusammen. Das Wachstum ist von vielen Faktoren abhängig, u.a. der Beschaffenheit des Substrates und der Substrattemperatur. Die drei oben genannten Wachstumsarten gelten für den Temperaturbereich, in dem die Diffusionslänge der Moleküle größer als der laterale interatomare Abstand der Atome im Kristall ist. Dies kann man im Falle der hier untersuchten Moleküle annehmen, da in Kapitel 5.4 gezeigt wurde, dass man nur ca. 20 K unterhalb der Sublimationsgrenze arbeitet.

Im Grunde handelt es sich beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum um ein „Schicht für Schicht“-Wachstum, so dass $\gamma_G + \gamma_M < \gamma_O$ gilt. Diese Ungleichung beinhaltet implizit die Voraussetzung, dass zwischen Substrat und Film eine stärkere Bindung besteht, damit γ_G klein im Vergleich zu γ_O ist [4]. Die Stärke der Bindung ist relativ zu den herrschenden Oberflächenspannungen anzu-

sehen, so dass ein Frank-van-der-Merwe-Wachstum auch auf den relativ inerten Oberflächen von Übergangsmetalldichalkogeniden stattfinden kann.

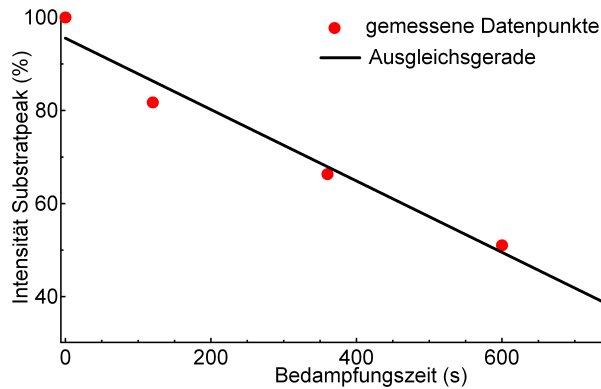


Abbildung 5.7: Entwicklung der Intensität des Substratpeaks (an der Fermienergie) in Abhängigkeit der Bedampfungszeit (Stilben auf TiTe_2) mit zunehmender Bedampfungszeit.

gen aufgebaute Anordnung der Moleküle z.B. aufgrund einer Fehlanpassung nicht aufrechterhalten werden, und das Inselwachstum setzt ein.

Betrachtet man die Entwicklung der Intensität des TiTe_2 Substratpeaks an der Fermienergie in Abhängigkeit der Stilben-Bedampfungszeit in Abbildung 5.7, so ist ein kontinuierlicher Abfall der Intensität zu beobachten. Diese Entwicklung kann als Frank-van-der-Merwe oder Volmer-Weber-Wachstum interpretiert werden, da der Verlauf bei beiden Entwicklungen ähnlich ist, wobei die Intensität im Falle vom Frank-van-der-Merwe-Wachstum schneller abnimmt. Auch das Stranski-Krastanov-Wachstum kann nicht gänzlich mit Hilfe von Abbildung 5.7 ausgeschlossen werden, da in den ersten Schichten ein analoges Verhalten zu Frank-van-der-Merwe-Wachstum zu erwarten ist.

Das Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet ein inselförmiges Wachstum auf der Oberfläche, wobei zwischen den Inseln das unbedeckte Substrat zu beobachten ist. Dieses Wachstum wird durch folgende Gleichung beschrieben: $\gamma_G + \gamma_M > \gamma_O$. Das Stranski-Krastanov-Wachstum setzt sich im Prinzip aus dem Frank-Van-der-Merwe und dem Volmer-Weber-Wachstum zusammen, denn in den ersten Lagen erfolgt ein 2D-Wachstum, d.h. Frank-Van-der-Merwe, welches anschließend in ein 3D-Wachstum umschlägt (Volmer-Weber). Das zuerst einsetzende 2D-Wachstum passiviert die Oberfläche (z.B. dangling bonds), später kann die in den ersten La-

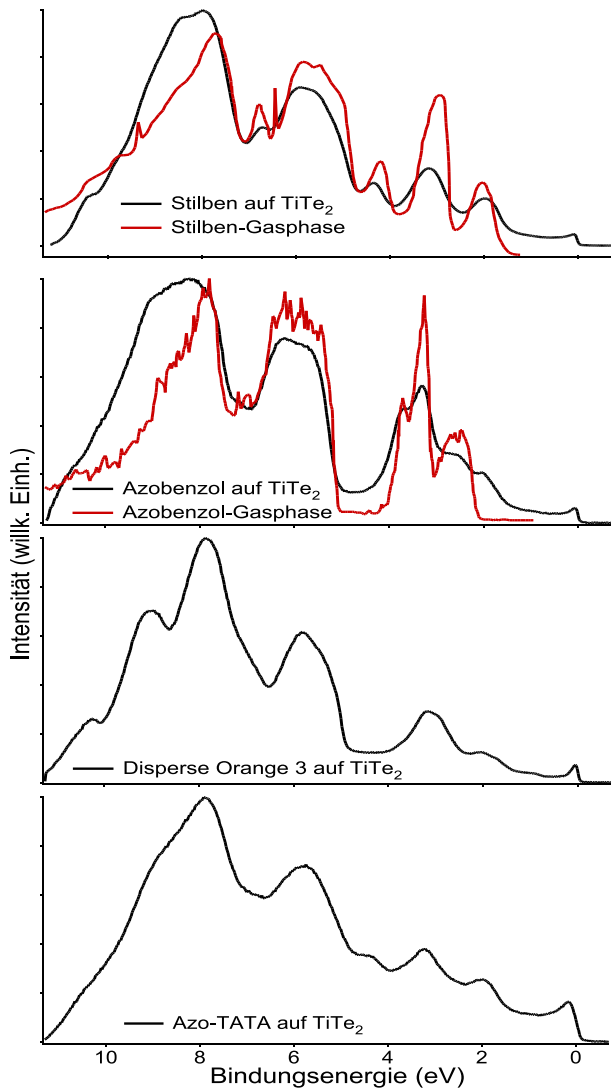


Abbildung 5.8: Übersichtsabbildung der Photoemissionsspektren in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV) von Stilben, Azobenzol, Disperse Orange 3 und Azo-TATA auf TiTe_2 . Die Filmdicke beträgt jeweils 5-6Å. Im Falle von Stilben [6] und Azobenzol [15] sind zum Vergleich Gasphasenspektren dargestellt.

5.6 Zusammenfassung

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Molekülfilmen auf Kristalloberflächen konnte erfolgreich aufgebaut werden. Die Präparation der Kristalloberflächen erfolgt mit einer nichtdestruktiven Me-

Die in diesem Kapitel vorgestellte Präparation von Molekülfilmen auf Kristalloberflächen beschäftigt sich ausschließlich mit dem Molekül Stilben auf TiTe_2 . Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei Stilben um ein Molekül, welches in seinem Aufbau dem Azobenzol sehr ähnlich ist. In Abbildung 5.8 sind die Photoemissionsspektren von Stilben, Azobenzol, Disperse Orange 3 und Azo-TATA dargestellt. Man kann dieser Abbildung entnehmen, dass mit der hier vorgestellten Präparationsmethode auch andere Moleküle auf Kristalloberflächen aufgebracht werden können. Im Falle von Stilben und Azobenzol sind in Abbildung 5.8 digitalisierte Gasphasenspektren [6, 15] aus der Literatur dargestellt, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen Photoemissionsspektren darstellen. Bei der Umrechnung der Ionisationsenergien der Gasphasenspektren in Bindungsenergien wurde eine Austrittsenergieänderung von TiTe_2 von 0.7 eV bzw. 0.6 eV (Stilben bzw. Azobenzol) berücksichtigt. Weiterhin sei zu erwähnen, dass der schmale Peak bei 7.1 eV in dem Gasphasenspektrum von Stilben wahrscheinlich nicht auf das Stilbensignal sondern auf die Messapparatur zurückzuführen ist, da ein solcher Peak bei analogen Gasphasenmessungen nicht beobachtet wurde [16].

thode, so dass eine Dissoziation der Moleküle während der Bedampfung nicht stattfindet. Der Erfolg der hier vorgestellten Bedampfungsmethode wird von der Qualität der Photoemissionspektren von *cis*-Stilben auf TiTe_2 bestätigt, die eine sehr gute Übereinstimmung mit Messungen des Moleküls in der Gasphase zeigen. Aufgrund der Ausdringtiefe der Elektronen, konnte außerdem die Filmdicke abgeschätzt werden, anhand derer nach den ersten Bedampfungsschritten eine Sub- bzw. Monolage vermutet wird. Mit zunehmender Bedampfungszeit entsteht ein Multilagensystem auf der Oberfläche.

Weiterhin war es möglich, mit der Desorptionsspektroskopie die Beobachtung der Sub- bzw. Monolagen nach den ersten Bedampfungsschritten zu bekräftigen sowie die Bindungsenergien der Sub- bzw. Monolagen zu ~ 0.4 eV und der Multilagen zu ~ 0.2 eV zu bestimmen. Die erfolgreiche Bedampfung von Stilben auf TiTe_2 konnte auch im Falle der Moleküle Azobenzol, Disperse Orange 3 und Azo-TATA wiederholt werden, was im nächsten Kapitel diskutiert wird.

Literatur

- [1] M. Knudsen: *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren*. Ann. Phys. **28**, 75 (1909).
- [2] M. Knudsen: *Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen*. Ann. Phys. **29**, 179 (1909).
- [3] J. Buck: *Doktorarbeit (in Vorbereitung)*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel).
- [4] D. L. Smith: *Thin-film deposition*. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1995).
- [5] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Friedr. Vieweg & Sohn (1986).
- [6] J. P. Maier and D. W. Turner: *Steric Inhibition of Resonance Studied by Molecular Photoelectron Spectroscopy. Part 2. Phenylethylenes*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **169**, 196 (1973).
- [7] S. Tougaard: *Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*. Surface and interface analysis **25**, 137 (1997).
- [8] V. N. Strocov, E. E. Krasovskii, W. Schattke, N. Barrett, H. Berger, D. Schrupp, and R. Claessen: *Three-dimensional band structure of layered TiTe_2 : Photoemission final-state effects*. Phys. Rev. B **74**, 195125 (2006).
- [9] M. P. Seah and W. A. Dench: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Surf. Int. Anal. **1**, 2 (1979).
- [10] K. Jacobi und H.H. Rotermund: *UV photoemission from physisorbed atoms and molecules: electronic binding energies of valence levels in mono- and multilayers*. Surf. Sci. **116**, 435 (1982).

-
- [11] E. Habenschaden and J. Küppers: *Evaluation of flash desorption spectra*. Surface Science **138** (1984).
- [12] P. A. Redhead: *Thermal Desorption of Gases*. Vacuum **12**, 203 (1962).
- [13] T. Kunstmann: *Doktorarbeit*. Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen (2004).
- [14] F. Turecek: *Temperature Effects in Mass Spectrometry. Estimation of Thermal Energies of Organic Molecules*. Org. Mass Spec. **26**, 1074 (1991).
- [15] T. Kobayashi, K. Yokota, S. Nagakura: *Photoelectron spectra of trans-azobenzene and benzaniline*. J. Elect. Spec. Rel. Phen. **6**, 167 (1975).
- [16] T. Kobayashi, K. Yokota, S. Nagakura: *Photoelectron spectra of cis- and trans-Isomers of some ethylene derivatives*. Bulletin of the chemical society of Japan **48**, 412 (1975).

6 Photoisomere auf den Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2

Die Forschung an Molekülen und deren Funktionalisierung wird heute verstärkt betrieben, mit dem Ziel, in naher Zukunft diese auf dem Gebiet der Elektronik einsetzen zu können [1]. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze, die verschiedenen magnetischen [2], elektronischen [3,4] oder mechanischen [5–8] Eigenschaften auf Nanometerskala sinnvoll anzuwenden.

Ein interessantes Molekül, welches sowohl seine mechanischen als auch elektronischen Eigenschaften unter Lichteinstrahlung (365 nm, [9]) verändert, ist das Azobenzol. Zudem ist der Schaltvorgang des Azobenzolmoleküls aus dem *trans*- in den *cis*-Zustand reversibel [10, 11].

Um eine Photoisomerisierung zu ermöglichen, werden in diesem Kapitel Azobenzol sowie seine Derivate auf den Kristallen TiTe_2 und HfS_2 charakterisiert. Anhand der vorliegenden Daten soll das für den Isomerisierungsprozess aussichtsreichste System identifiziert und anschließend photoisomerisiert werden.

6.1 Elektronische Struktur von Azobenzol auf TiTe_2 und HfS_2

Bei der Untersuchung der photoschaltbaren Moleküle wie Azobenzol und seinen Derivaten sind besondere Präparationsbedingungen vonnöten, damit sichergestellt ist, dass auf den zu untersuchenden Kristalloberflächen möglichst intakte Moleküle adsorbieren. Eine ausführliche Beschreibung der hierzu entwickelten Apparatur ist in Kapitel 5 zu finden.

Wie dort erwähnt, ist die Wahl des zu verwendeten Substrates ausschlaggebend für das Verhalten und die Form des Moleküls auf der Oberfläche. Im Fall von Pentacen wurde in [12] gezeigt, dass eine starke Bindung des Moleküls zur Oberfläche zu einer Deformation des Adsorbates führen kann. Geht man davon aus, dass die Azobenzolmoleküle in der stabileren, ebenen *trans*-Konformation nach der Adsorption flach auf der Kristalloberfläche liegen, so müssen im Falle einer Photoisomerisation in die unebene *cis*-Konformation Bindungen zur Kristalloberfläche aufgebrochen werden. Eine derartige Störung kann den Schaltvorgang behindern oder zumindest den Wirkungsquerschnitt der Photoisomerisation herabsetzen.

Die Sandwich-Struktur der ÜMDCs prädestiniert diese Kristalle für eine UHV-Präparation derart, dass bei Spaltung ebene, homogene und relativ inerte Oberflächen entstehen [13–15] (Kapitel 3.1).

Wie in Kapitel 5 gezeigt, ist eine schwache Kopplung der Moleküle zur Substratoberfläche zu erwarten. Dennoch sollte der Einfluss des Substrates auf die elektronische Struktur der Moleküle auf der Kristalloberfläche untersucht werden, um herauszufinden, ob und welchen Einfluss das Substrat auf die Molekülanordnung hat. Hierzu wurden die Moleküle auf den Oberflächen von zwei Kristallen untersucht, nämlich 1T- TiTe_2 und 1T- HfS_2 , da sich diese nicht nur in den Abmessungen der Einheitszelle unterscheiden, sondern auch unter dem elektronischen Gesichtspunkt. 1T- TiTe_2 besitzt metallischen Charakter, während 1T- HfS_2 halbleitende Eigenschaften aufweist. Die auf den Oberflächen untersuchten Moleküle sind Azobenzol, Disperse Orange 3 (DO3) und Azo-TATA (Kapitel 6.2). Das Hauptanliegen ist, die Moleküle auf die Oberflächen der Kristalle aufzubringen, zu untersuchen und gegebenenfalls den Einfluss der zwei verschiedenen Substrate auf die Moleküle zu ermitteln, um das erfolgversprechendste System für ein Photoisomerisationsexperiment (Kapitel 6.3) zu bestimmen.

6.1.1 Azobenzol auf HfS_2

Das Verfahren zur Herstellung eines Molekülfilmes, welches in Kapitel 5 vorgestellt wurde, fand auch im Falle von Azobenzol auf HfS_2 Anwendung. Eine Messreihe von Bedampfungen mit zunehmender Zeit auf dem Substrat HfS_2 ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

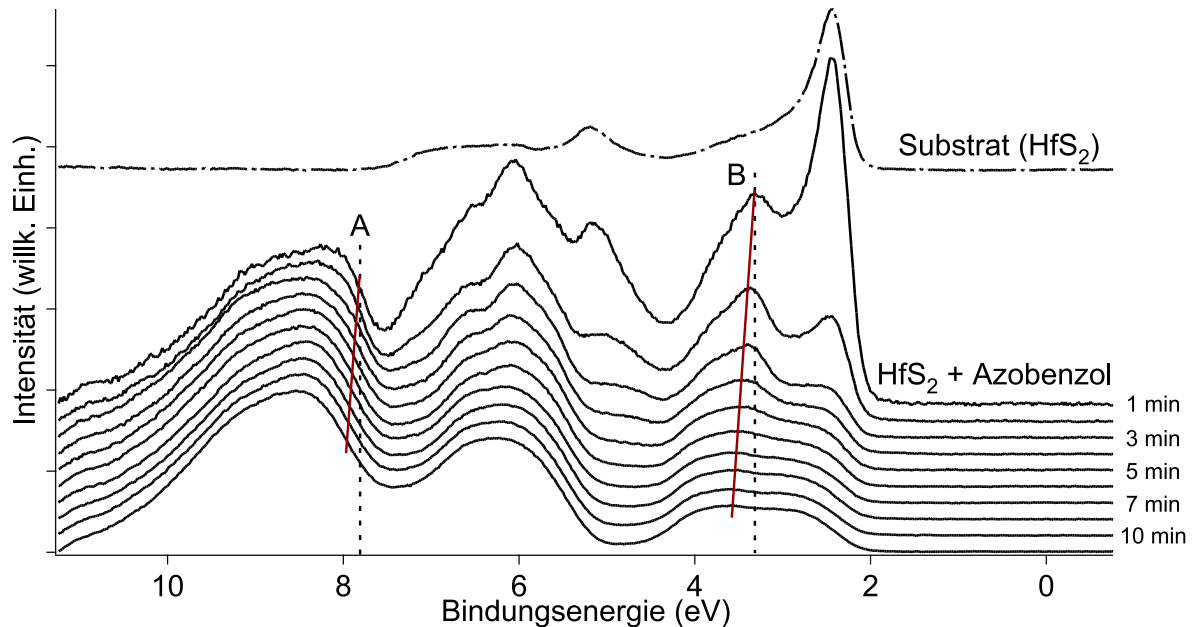


Abbildung 6.1: Photoemissionsspektren von Azobenzol auf HfS_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22\text{ eV}$, $\Delta E=42\text{ meV}$, $T < 120\text{ K}$) mit zunehmender Bedampfungszeit (kumuliert: 1-14 min) sowie das HfS_2 -Substratspektrum (oben). Markante Strukturen sind mit A und B gekennzeichnet. Die Verschiebung dieser Strukturen ist mit einer roten Linie dargestellt. Die Spektren wurden auf den Peak bei $\sim 8.5\text{ eV}$ normiert.

Die Präparation der HfS_2 -Oberfläche wurde bei einem Azobenzol-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ und einer Proben temperatur kleiner 120 K durchgeführt. Wie man der Abbildung entnehmen kann, sind nach der Bedampfung neue Strukturen im Spektrum zu erkennen, die man den Molekülen zuordnen kann. Die Photoemissionsspektren wurden vom Untergrund bereinigt (Tougaard-Untergrund [16]).

Da im Falle von HfS_2 kein Peak wie in Kapitel 5 an der Fermienergie zu finden ist, ist eine Bestimmung der Filmdicke auf der Oberfläche mittels der Ermittlung der mittleren freien Weglänge der Elektronen nicht möglich. Im oberen Teil der Abbildung sieht man das Spektrum des unbedampften Substrates sowie weiter unten die Spektren mit zunehmender Bedampfungszeit. Die Bedampfungszeit betrug jeweils 1 min mit Ausnahme der letzten beiden Bedampfungen mit 2 min und anschließend 4 min. Die Intensität der Spektren wurde auf die Intensität des Peaks bei $\sim 8.5\text{ eV}$ normiert - mit Ausnahme des Substratspektrums, welches auf den Peak bei $\sim 2.4\text{ eV}$ normiert wurde (so dass nach den ersten Bedampfungsschritten die Intensität der Substratstruktur höher zur Geltung kommt).

Es ist in Abbildung 6.1 zu beobachten, dass mit zunehmender Bedampfungszeit die Substratstruk-

tur verschwindet, während die Peaks von Azobenzol immer deutlicher das Spektrum dominieren. Es ist außerdem zu sehen, dass der Peak, welcher dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) zuzuordnen ist, erst nach längerer Bedampfungszeit eindeutig zu identifizieren ist, da bei geringen Filmdicken ein Substratpeak bei dieser Bindungsenergie das Spektrum dominiert. Bei höheren Bedeckungsgraden ist der HOMO-Peak bei ca. 2.8 eV zu finden. Eine genauere Positionsbestimmung der Peaklage erfordert eine Anpassung der Spektren. Die theoretischen Berechnungen der Ionisationsenergien (siehe Kapitel 3.2) zeigen, dass in dem hier gemessenen Bereich 21 Molekülpeaks zu erwarten sind, deren Bindungsenergien nur in der Gasphase hinreichend bekannt sind. Vernachlässigt man in dieser Betrachtung die Substratpeaks, muss man mit dem Fitalgorithmus 63 unbekannte Größen annähern, da man die genaue Bindungsenergie, die Matrixelemente und die Halbwertsbreiten der Peaks nicht kennt (Unter Annahme eines einfachen Gaußprofils der Peaks). Eine Anpassung der Spektren wäre aufgrund der hohen Zahl von Variablen sehr ungenau, so dass man sich bei der Betrachtung der Molekülstrukturen im Folgenden auf prägnante Strukturen in den Spektren beschränkt.

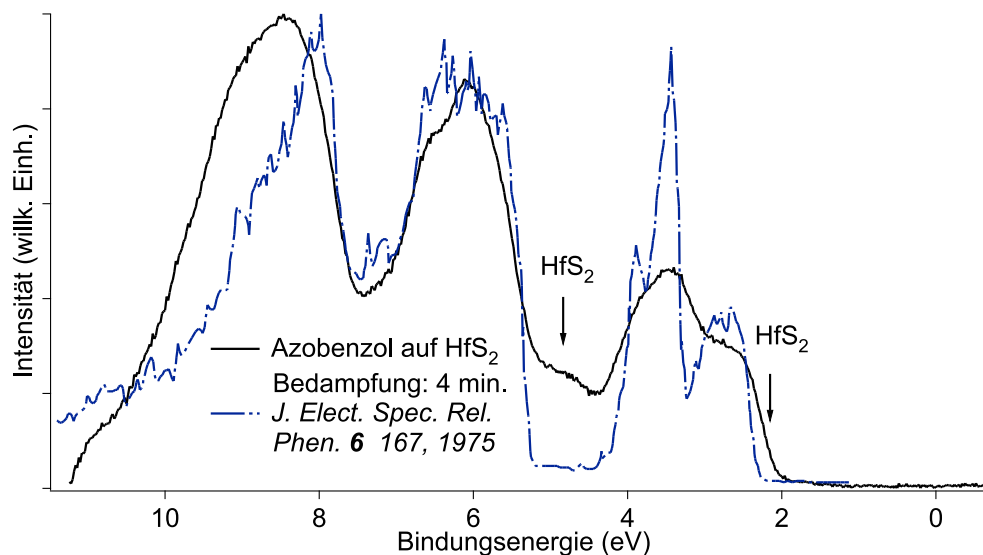


Abbildung 6.2: Schwarz: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K) nach einer Bedampfungszeit von 4 min. Blau: Photoemissionsspektrum von Azobenzol in der Gasphase aus [17]. Beide Spektren wurden auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert.

Um dennoch die hier gemessenen Spektren mit Werten bzw. Spektren aus der Literatur vergleichen zu können, wurde in Abbildung 6.2 ein Gasphasenspektrum von Azobenzol aus [17] mit dem Spektrum nach einer Bedampfungszeit von 4 min verglichen. Das 4 min-Spektrum wurde ausgewählt, da der Substratpeak an der Valenzbandkante relativ stark unterdrückt ist und die Molekülpeaks bereits eine hohe Intensität aufweisen. Das digitalisierte Gasphasenspektrum wurde in Bezug auf Ionisationsenergien gemessen, welche zwecks Vergleich in Bindungsenergien umgerechnet werden müssen. Hierzu muss in einem ungestörtem System von den Ionisationsenergien die Austrittsarbeit des Substrates abgezogen werden, die für HfS_2 5.12 eV [18] beträgt.

Die Annahme eines ungestörten Systems ist wie erwartet mit einem sehr großen Fehler behaftet, so dass das Gasphasenspektrum in Abbildung 6.2 zusätzlich um 0.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben wurde. Die Ursache für einen derart großen Unterschied der Bindungsenergien im Vergleich zu den hier gemessenen Spektren ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen, wie z.B. die Ausbildung einer Dipollage der Moleküle an der Grenzfläche, welche die Austrittsarbeit des gesamten Systems stark verändert [19–21]. Außerdem können die Energien der Molekülorbitale relativ zum Fermi-niveau aufgrund von Polarisierungseffekten mit dem Substrat und den umgebenden Molekülen zu niedrigeren Energien verschoben werden [21, 22]. Zusätzlich kann eine Bandverbiegung die Lage der Molekülpeaks im Spektrum beeinflussen [20]. Die Austrittsarbeit des gesamten Systems (Substrat-Molekül) hat aber keinen direkten Einfluss auf die Bindungsenergien der Molekülpeaks im Valenzbandspektrum. Sie ist bei der Umrechnung der Ionisationsenergien aus der Literatur in Bindungsenergien vonnöten und wurde in dieser Arbeit nicht gesondert untersucht.

Der Vergleich der Spektren in Abbildung 6.2 zeigt, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Gasphasenspektrum (nach geeigneter Verschiebung: $5.12 \text{ eV} + 0.8 \text{ eV}$) und dem gemessenen Spektrum vorliegt. Die Unterschiede in den Spektren sind in der Wechselwirkung mit dem Substrat begründet. Die flacher abfallende Flanke des HOMO-Peaks ist wahrscheinlich auf eine Überlagerung mit der Valenzbandkante des Substrates zurückzuführen, wie auch die Struktur bei $\sim 4.8 \text{ eV}$ einem Substratpeak zuzuordnen ist. Die markantesten Unterschiede in Abbildung 6.2 sind die schwach ausgeprägte Schulter bei $\sim 3.8 \text{ eV}$ und die zu höheren Bindungsenergien verschobene Struktur bei $\sim 8.5 \text{ eV}$. Im ersten Fall ist die Ursache wahrscheinlich in einer größeren Halbwertsbreite der Peaks begründet, während im zweiten Fall die Wechselwirkung der betreffenden Orbitale mit dem Substrat (oder untereinander) für die Verschiebung verantwortlich sein könnte. Die Ursache für die größere Halbwertsbreite kann auf den Polarisierungseffekt [23, 24] oder auf die verschiedenen geometrischen Molekülanordnungen zurückgeführt [25] werden. Unter dem Polarisierungseffekt versteht man die mit zunehmendem Abstand der Moleküle von der Oberfläche abnehmende Wechselwirkung mit dem Substrat. Im Experiment mittelt man über die verschieden starken Wechselwirkungen.

Die Entwicklung der Spektren mit zunehmender Bedampfungszeit in Abbildung 6.1 zeigt eine Verschiebung des EDCs mit größer werdender Filmdicke zu höheren Bindungsenergien. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurde die Flanke bzw. Peak, die mit A und B in Abbildung 6.1 gekennzeichnet sind, untersucht, da in beiden Fällen der Einfluss vom Substrat aufgrund fehlender Substratpeaks bei den betreffenden Bindungsenergien marginal sein sollte. Im Fall von A wurde die Änderung der Position der Flanke bestimmt sowie die Positionsänderung der gesamten Struktur im Bereich von 7.46 eV bis 11.22 eV . Bei der Bestimmung der Positionsänderungen dieser Struktur wurden Differenzspektren der jeweiligen Bedampfungsspektren mit dem ersten Bedampfungsspektrum gebildet. Das Spektrum mit höherer Bedampfungszeit wurde soweit verschoben, bis die Summe der einzelnen Differenzen ein Minimum aufwies (Methode der kleinsten Quadrate). Zur Bestimmung der Positionsänderung der Struktur B wurde der höchste Punkt derselben in Abhängigkeit der Filmdicke aufgetragen. Hierzu wurde das Spektrum mit Hilfe eines Binomialfilters dritter Ordnung vom Rauschen befreit, d.h. das gemessene Spektrum wurde mit einem Faltungskern ($\frac{1}{8}[1331]$) gefaltet. Die Glättung wirkt sich in diesem Fall auf die Halbwertsbreite der Struktur aus, jedoch nicht auf die Position des Maximums.

Die Methode zur Bestimmung der Verschiebung von Struktur A und der gesamten Struktur im Bereich von 7.46 eV bis 11.22 eV liefern ein konsistentes Ergebnis, wie man dem Verlauf der durchgezogenen und gestrichelten Linie in Abbildung 6.3 entnehmen kann. Die Positionsänderung von Struktur B ist größer als im ersten Fall. Allerdings sind die Werte der Verschiebungen mit einem relativ großen Fehler behaftet, da mit zunehmender Filmdicke die Spektren sich bei dieser Bindungsenergie fortlaufend ändern, so dass an dieser Stelle nur festgehalten werden sollte, dass die Verschiebung von B größer ist als die von A.

Der Grund für eine Verschiebung der Molekülpeaks im Spektrum kann auf eine Bandverbiegung oder den Polarisierungseffekt zurückzuführen sein, was im folgenden untersucht wird. Geht man davon aus, dass sich die beobachteten Verschiebungen auf eine Bandverbiegung zurückführen lassen, so hat sich aufgrund der Umverteilung der mobilen Ladungsträger eine Verarmungsschicht gebildet. Die Größe der Bandverbiegung lässt sich mit Hilfe der Poisson-Gleichung beschreiben [26]:

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \rightarrow V = \frac{\rho \lambda^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.1)$$

mit V : elektrisches Potential, ρ : Ladungsdichte = $e \cdot n$, n : Ladungsträgerdichte, e : Elementarladung, ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums, λ : Dicke der Verarmungsschicht.

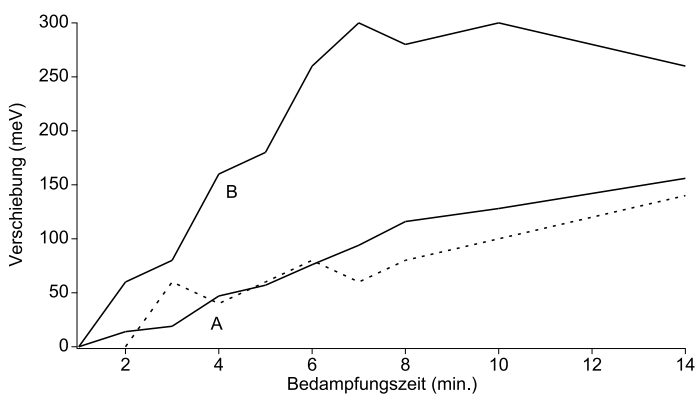


Abbildung 6.3: Die aus Photoemissionsspektren von Azobenzol auf HfS_2 gewonnene Verschiebung der markanten Strukturen A und B aus Abbildung 6.1 in Abhängigkeit der Bedampfungszeit.

die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie. Damit mobile Ladungsträger in einem organischen Film entstehen können, müssen die Moleküle geordnet auf der Oberfläche wachsen, damit sich deren Orbitale überlappen können, um die Mobilität der Ladungsträger zu gewährleisten. Die Ordnung von Adsorbaten auf der Oberfläche eines Kristalls ist eng verbunden mit der Dispersion der elektronischen Zustände in einer Bandstruktur. Bei einer vorliegenden Ordnung überlappen alle Orbitale in gleicher Art, so dass die Lokalisierung der zugehörigen Elektronen schwächer wird, und eine Dispersion der Bänder beobachtet wird. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass im Falle von Unordnung auf der Oberfläche keine Dispersion der Molekülpeaks zu beobachten sein

Die hier beobachtete Verschiebung der Struktur A (Abbildung 6.3) beträgt mindestens 0.15 eV, die Filmdicke beträgt ca. 17 Å wie weiter unten für den Fall von Azobenzol auf TiTe_2 gezeigt wird. Mit einer relativen Dielektrizitätskonstanten von ca. 2, die man für organische Moleküle annehmen kann [27], folgt für die Ladungsträgerdichte $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Diese Ladungsträgerdichte ist mit der von stark dotierten Halbleitern vergleichbar [26], was für einen organischen Azobenzolfilm sehr unwahrscheinlich ist, wie schon in [22] für ähnliche Messungen festgestellt wurde. Ein anderes Werkzeug, um eine mögliche Bandverbiegung zu untersuchen, ist

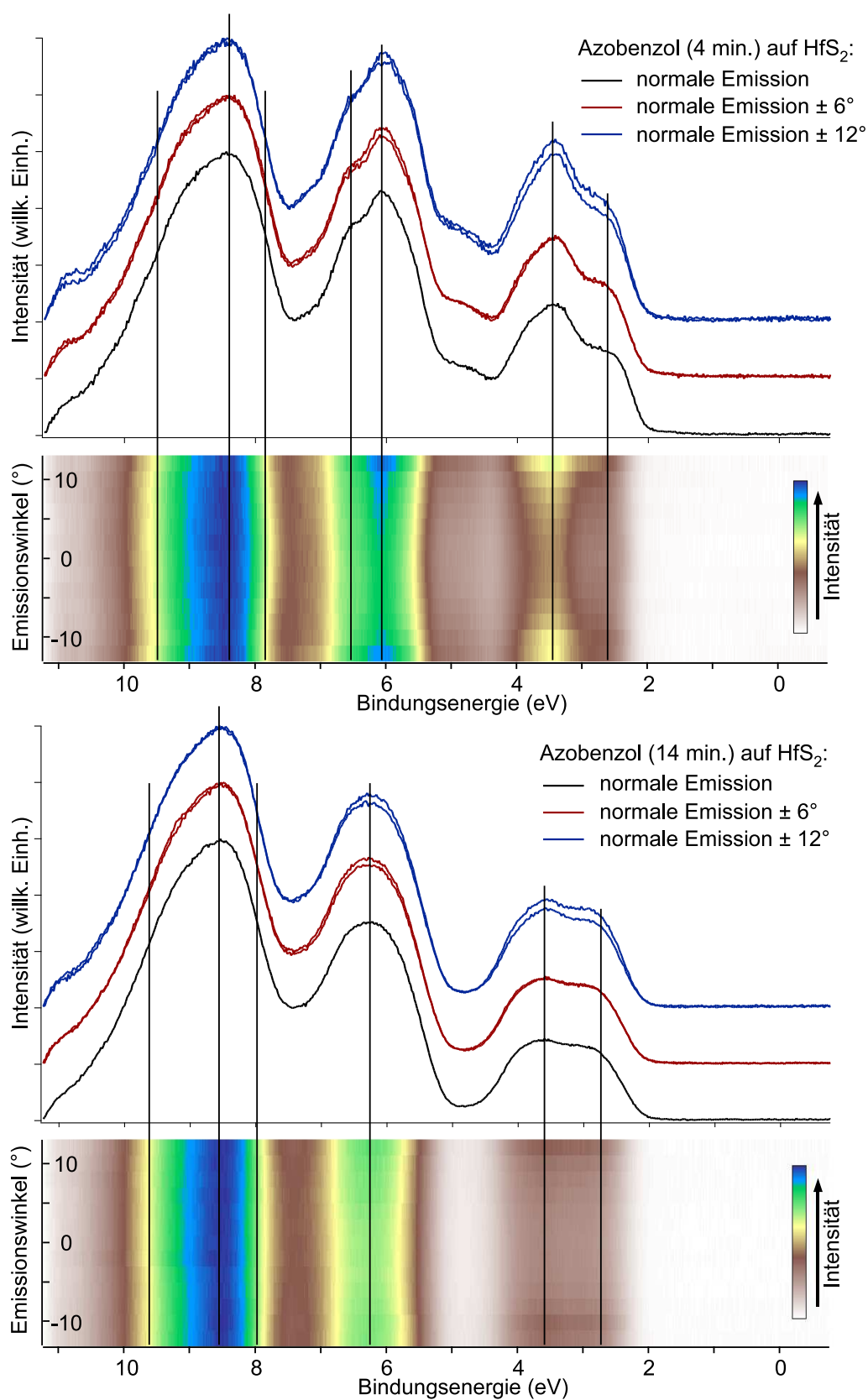


Abbildung 6.4: Photoemissionsspektren von Azobenzol auf HfS_2 bei verschiedenen Emissionswinkeln ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K) nach einer Bedampfungszeit von 4 min (obere Graphik) und 14 min (untere Graphik). Die Spektren wurden auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert.

sollte. Um die Dispersion des hier vorliegenden Azobenzols zu untersuchen, wurden die Spektren bei verschiedenen Emissionswinkeln untersucht, da diese, wie in Kapitel 2.1 dargestellt, den bestimmenden Faktor bei der Berechnung von \vec{k}_{\parallel} darstellen.

In Abbildung 6.4 sind die Energieverteilungskurven für die normale Emission und für die Winkel $\pm 6^\circ$ und $\pm 12^\circ$ dargestellt, sowie eine Intensitätskarte, die im Abstand von zwei Gradschritten den Winkelbereich von $\pm 12^\circ$ abdeckt. Außerdem wurde bei der Betrachtung der Dispersion der Fall geringer und hoher Bedeckung untersucht, falls die Kopplung der Moleküle zur Oberfläche eine Einstellung der Ordnung verhindern sollte.

Die vertikalen Linien sind an den markanten Stellen in den Spektren in Abbildung 6.4 gezeichnet, und verdeutlichen, dass es keine bzw. eine sehr geringe Winkelabhängigkeit der beobachteten Peaks gibt. Die Spektren in der Intensitätskarte sind auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert, so dass in diesem Bereich winkelabhängige Effekte von Intensitätseffekten nur gering beeinflusst werden. Die anderen Strukturen in der Intensitätskarte zeigen winkelabhängige Intensitätsunterschiede, die auf die verschiedenen Ausdringtiefen und Matrixelemente zurückzuführen sind.

Das Spektrum, welches in normaler Emission aufgenommen wurde ($\theta=0^\circ$, 4 min Bedampfung), zeigt bei ~ 2.4 eV eine Struktur, die zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Da die Bandstruktur des Substrates bei 0° ein Maximum aufweist, ist wahrscheinlich dies für die Verschiebung verantwortlich. An Stellen, die nicht in normaler Emission gemessen wurden, hat diese Struktur folgerichtig höhere Bindungsenergien. Nach längerer Bedampfung, wo nur Peaks, die von Orbitalen von Azobenzol herrühren, zu beobachten sind, wird bis auf Intensitätsschwankungen keine Dispersion der Molekülpeaks verzeichnet.

Abgesehen von den winkelabhängigen Intensitätsunterschieden ist nach der kurzen Bedampfung (4 min) in der Intensitätskarte der Abbildung 6.4 zu beobachten, dass die Struktur bei ~ 8.5 eV Dispersion zeigt. Unter dem Gesichtspunkt der aus der Dispersion abgeleiteten Ordnung der Moleküle auf der Kristalloberfläche ist der Betrag der Dispersion zu gering, um für hohe Ladungsträgerdichten zu sorgen. Die Verschiebung der Spektren zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Bedampfungszeit kann nicht mit einer Bandverbiegung erklärt werden, was von Ergebnissen in [21, 22] bestätigt wird.

Die beobachtete Dispersion in der Intensitätskarte (4 min Bedampfung in Abbildung 6.4) ist auf eine abnehmende Halbwertsbreite der Struktur mit zunehmendem Winkel zurückzuführen. Die Halbwertsbreite der Struktur verringert sich um ~ 90 meV. Die Beobachtung einer abnehmenden Halbwertsbreite eines Peaks in einem Photoemissionsexperiment mit zunehmendem Winkel ist der Polarisation der Moleküle zuzuschreiben [23, 25]. Die Überlegungen hierbei gehen davon aus, dass ein während des Photoemissionsexperimentes ionisiertes Molekül seine Umgebung, d.h. die Substratoberfläche oder andere Moleküle (bei größeren Filmdicken), polarisieren kann (Abbildung 6.5). Dies geschieht derart, dass es seinem gegenüber eine Ladung induziert, die dann auf das ionisierte Molekül eine Coulombkraft ausübt. Der Energiegewinn dieser „Bindung“ ist als eine Reduktion der Bindungsenergie (Ionisationsenergie) messbar.

Um den Effekt der kleineren Halbwertsbreiten, die in Abbildung 6.4 beobachtet wurden, zu erläutern, muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass mit zunehmendem Winkel die Ausdringtiefe der Elektronen abnimmt und die Oberflächensensitivität zunimmt. Gleichzeitig ist der Polarisationsseffekt vom Abstand der Moleküle zur Oberfläche abhängig. Daher beobachtet man bei normaler Emission den Effekt von verschiedenen stark polarisierten Molekülen (große Halbwertsbreite)

während man bei größeren Emissionswinkeln überwiegend Moleküle in der obersten Schicht beobachtet, die denselben Abstand zur Oberfläche haben (kleine Halbwertsbreite) [23].

Die Beobachtung der Polarisation in winkelabhängigen Spektren lässt sich auch auf die Verschiebung der Spektren anwenden, die mit zunehmender Bedampfungszeit in Abbildung 6.1 beobachtet wurden. Eine Beschreibung der zugrunde liegenden Vorganges findet man in [28], wo sich die beobachteten Verschiebungen folgendermaßen darstellen lassen:

$$V = \frac{e_{\text{Polarisation}}}{16\pi\epsilon_0 r}, \quad (6.2)$$

wobei r den Abstand des Moleküls zur Substratoberfläche, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $e_{\text{Polarisation}}$ die Ladung, die durch das ionisierte Molekül induziert wird, darstellt.

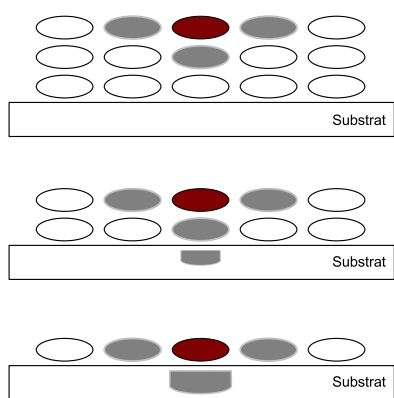


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Polarisation. Wird ein Elektron des Moleküls entfernt (rot) so polarisiert es seine Umgebung (grau). Abbildung nach [22].

abschätzung eine Filmdicke von $\sim 8 \text{ \AA}$, was jedoch unwahrscheinlich ist, da die Substratstruktur in den letzten Bedampfungsspektren komplett unterdrückt ist. Die Bestimmung der Verschiebung von Struktur B ist wie oben erwähnt mit einem relativ großem Fehler behaftet und außerdem erschwert ein in [25] beobachteter Effekt die Schichtdickenbestimmung dieser Struktur. In [25] wurde bei der Betrachtung des HOMO von mehreren Molekülen festgestellt, dass die Polarisierungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen und dass größere Auswirkungen auf die Lage des Peaks in dem Photoemissionspektrum ihre Ursache in den verschiedenen Anordnungen der Moleküle auf der Oberfläche haben. In dem hier vorliegenden Fall von Azobenzol auf HfS_2 ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Filmdicke die Unordnung - oder die Anzahl der möglichen Konformationen der Moleküle - zunimmt womit man dann im UPS-Spektrum über alle Peakpositionen mittelt, die zu der jeweiligen Konformation gehören. Da die Moleküle wahrscheinlich überwiegend über das π -System miteinander wechselwirken, beobachtet man die in [25] beschriebenen Effekte in dem Verlauf von Struktur B in Abbildung 6.3. Die Annahme einer Wechselwirkung über das π -System basiert auf geometrischen Überlegungen, denn das π -System ist senkrecht zu den Benzolringen ausgerichtet und das σ -System nur in der Ebene der Benzolringe, so dass im Falle einer intermolekularen Wechselwirkung eine $\pi - \pi$ -Wechselwirkung wahr-

Die Ladung ($e_{\text{Polarisation}}$) ist nicht gleich der Molekülionladung im Fall von HfS_2 , wie es für den Fall eines Metalles in [28] betrachtet wurde. Sie wird aufgrund der kleinen Dielektrizitätskonstanten einen kleineren Wert annehmen.

Um diese Änderung abzuschätzen, wurde $e_{\text{Polarisation}} = e * \frac{\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2} + \epsilon_{r1}}$ (e : Elementarladung) angenommen [29], wobei ϵ_{r2} , ϵ_{r1} die relativen Dielektrizitätskonstanten von HfS_2 bzw. des Vakuums darstellen. Mit $\epsilon_{r2} \sim 6$ [30] resultiert für die Verschiebung von 0.15 eV von Struktur A in Abbildung 6.3 eine Schichtdicke von $\sim 17 \text{ \AA}$, was eine sehr gute Übereinstimmung mit der Schichtdickenabschätzung von ca. 17 \AA (für TiTe_2 bei gleicher Bedampfungszeit) darstellt. Im Fall von Struktur B liefert die Ab-

scheinlicher ist. Von dieser Annahme ausgehend, sollten die Verschiebungen der Peaks mit Bindungsenergien > 4.5 eV, die überwiegend auf σ -Orbitale zurückzuführen sind, eine Änderung der Bindungsenergie erfahren, die vorwiegend mit Polarisierungseffekten zu erklären sind.

6.1.2 Azobenzol auf TiTe_2

Um die substratabhängigen Effekte der Azobenzolmoleküle auf der Substratoberfläche zu untersuchen, wurden die Moleküle auf die Oberfläche von TiTe_2 aufgebracht, einem metallischen ÜMDC. Hierbei war das Vorgehen analog dem bei der Untersuchung von Azobenzol auf dem

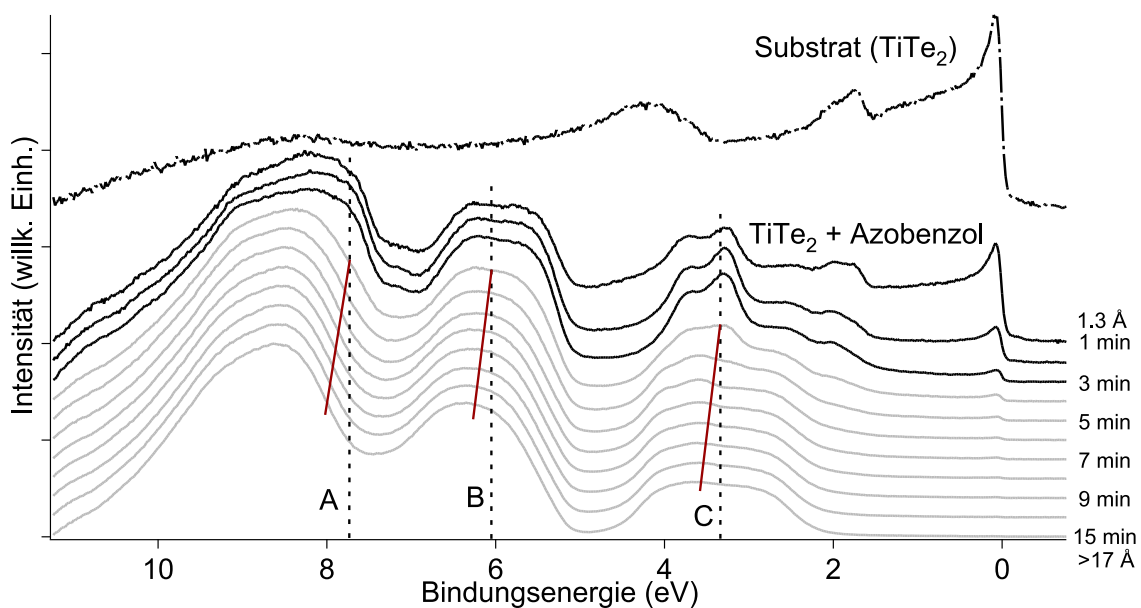


Abbildung 6.6: Photoemissionsspektren von Azobenzol auf TiTe_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K) mit zunehmender Bedampfungszeit (kumuliert: 1-15 min) sowie das TiTe_2 -Substratspektrum (oben). Markante Strukturen sind mit A, B und C gekennzeichnet. Die Verschiebung dieser Strukturen ist mit einer roten Linie dargestellt. Photoemissionsspektren, die eine ähnliche Entwicklung zeigen, wie in Abbildung 6.1 beobachtet, sind grau dargestellt. Die Spektren wurden auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert.

halbleitenden Kristall HfS_2 . Die Moleküle wurden unter UHV-Bedingungen bei einem Partialdruck von $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ mbar auf die Oberfläche gebracht, wobei diese mittels flüssigem Stickstoff auf < 120 K gekühlt wurde.

Die bedeckungsabhängigen Spektren sind in Abbildung 6.6 dargestellt, wobei im oberen Teil das Spektrum des Substrates gezeigt ist, um zu verdeutlichen, dass nach den Bedampfungsschritten die neu entstandenen Strukturen nicht auf TiTe_2 zurückzuführen sind. Die Bedampfungszeiten betragen jeweils eine Minute mit Ausnahme der letzten beiden Spektren, mit zwei und vier Minuten. Aufgrund der Tatsache, dass TiTe_2 einen Peak bei ~ 0.08 eV aufweist, bei dem das Molekül keine Zustände hat, lässt sich die Filmdicke des Azobenzolfilms mithilfe der in Kapitel 5.3 vorgestellten Methode bestimmen.

Im Unterschied zu den Spektren, die auf HfS_2 entstanden sind, ist im Fall von TiTe_2 zu beobachten, dass nach den ersten drei Bedampfungsschritten die Änderung der Positionen der Molekülpeaks marginal ist. Die Änderungen in den Spektren sind nach vierminütiger Bedampfungszeit zu beobachten, die sich mit zunehmender Bedampfungszeit (Filmdicke) entwickeln. Das Aussehen und die Entwicklung der Spektren ist ab diesem Zeitpunkt denen, die auf HfS_2 aufgenommen wurden, sehr ähnlich, was ein ähnliches Filmwachstum vermuten lässt. Um den Vergleich mit

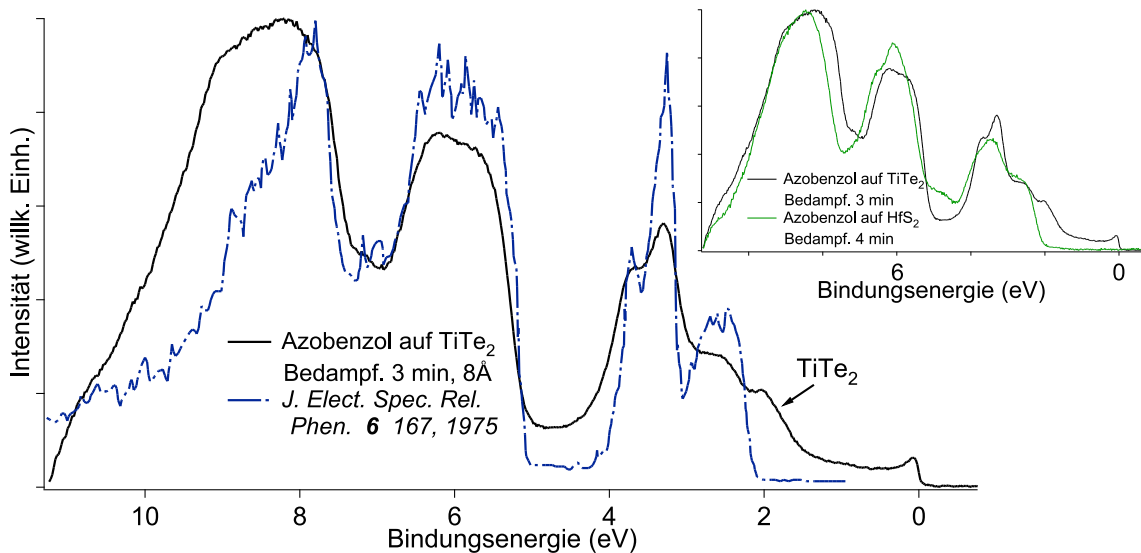


Abbildung 6.7: Schwarz: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf TiTe_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K) nach einer Bedampfungszeit von 3 min. Blau: Photoemissionsspektrum von Azobenzol in der Gasphase aus [17]. Grün: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS_2 in normaler Emission (Abbildung 6.2). Die Spektren wurden auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert.

dem Gasphasenspektrum aus der Literatur, wie im Fall von HfS_2 , zu ziehen, wurde das Spektrum nach einer Bedampfungszeit von drei Minuten mit dem Gasphasenspektrum in Abbildung 6.7 verglichen. Auch im Falle von TiTe_2 ist die Annahme eines ungestörten Systems mit einem großen Fehler behaftet, da bei der Umrechnung der Ionisationsenergien des Gasphasenspektrums in Bindungsenergien zusätzlich zu der Austrittsarbeit von TiTe_2 (5.5 eV [31]) eine Verschiebung von 0.6 eV berücksichtigt werden muss. Im Fall von Azobenzol auf TiTe_2 ist die Übereinstimmung der Spektren in Abbildung 6.7 sehr gut. Im Gegensatz zu der Betrachtung der Moleküle auf HfS_2 ist die Schulter auf TiTe_2 bei ~ 3.8 eV stark ausgeprägt und die Lage der Struktur > 7 eV bietet auch eine gute Übereinstimmung. Desweiteren ist im Falle von Azobenzol auf TiTe_2 analog dem Gasphasenspektrum eine Struktur bei ~ 7.1 eV zu beobachten, welche auf HfS_2 nicht deutlich zum Vorschein kommt (Abbildung 6.7).

Bei der Betrachtung von Abbildung 6.7 sei noch erwähnt, dass der Peak bei ~ 2 eV dem Substrat zuzuordnen ist, wie man Abbildung 6.6 entnehmen kann. Betrachtet man die weitere Entwicklung der Spektren in Abbildung 6.6 ab dem vierten Bedampfungsschritt, so stellt man, wie schon oben erwähnt, fest, dass der Verlauf dem auf HfS_2 beobachteten ähnelt, da die Spektren auch hier zu höheren Bindungsenergien schieben. Zur Bestimmung der Verschiebung von der bei ~ 8.5 eV

liegenden Struktur wurde die Flanke bei niedrigeren Bindungsenergien gewählt (A), während die Positionsänderung der Struktur bei $\sim 5\text{-}7\text{ eV}$ (B) mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurde. Zur Bestimmung des Peaks bei $\sim 3.3\text{ eV}$ (C) wurde das Spektrum geglättet und der höchste Punkt dieser Struktur bestimmt. Die in Abbildung 6.6 skizzierten Verschiebungen A, B und C sind in Abbildung 6.8 detailliert dargestellt. Die Verschiebungen wurden relativ zum vierminütigen Spektrum bestimmt.

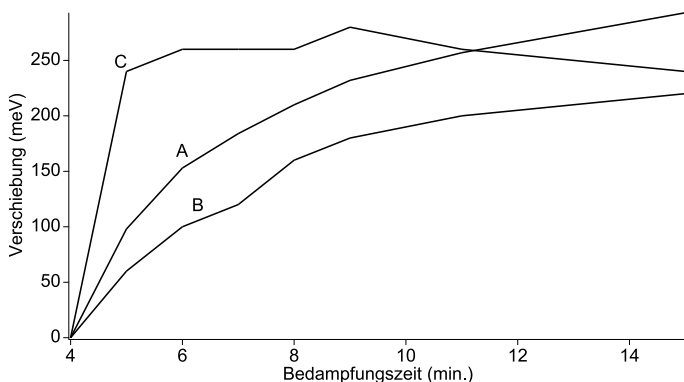


Abbildung 6.8: Die aus Photoemissionsspektren von Azobenzol auf TiTe_2 gewonnene Verschiebung der markanten Strukturen A, B und C aus Abbildung 6.6 in Abhängigkeit der Bedampfungszeit.

mit dem Substrat bei kleinen Bedeckungen zu suchen. Festzuhalten ist, dass die Verschiebung der Struktur B im Vergleich zu denen von A und C am kleinsten ist. Hieraus lässt sich folgern, dass im Fall von A und C zusätzliche Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, die im Fall von B keinen oder einen geringeren Einfluss haben, so dass man im folgenden der Polarisierung eine Änderung von 0.2 eV zuordnen wird. Die Ursache dieser Änderungen kann ihren Ursprung unter anderem in der Bandverbiegung oder der Polarisierung haben. Analog zu HfS_2 kann anhand der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie untersucht werden, ob Dispersion vorliegt. Damit lassen sich Rückschlüsse auf eine Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche ziehen, die für eine eventuelle Bandverbiegung notwendig ist, da hierfür laut Gleichung 6.1 eine hohe Ladungsträgerdichte vonnöten ist. In Abbildung 6.9 sind die Energieverteilungskurven für die normale Emission und für die Winkel -13° , $+11^\circ$, -7° , $+5^\circ$ sowie Intensitätskarten dargestellt. Außerdem wurde bei der Betrachtung der Dispersion der Fall geringer und hoher Bedeckung untersucht, falls die Kopplung der Moleküle zur Oberfläche eine Einstellung der Ordnung verhindern sollte. In Abbildung 6.9 sind die Lagen der Peaks unverändert, wenn man von winkelabhängigen Intensitätsunterschieden absieht. Lediglich die Struktur bei $> 7.3\text{ eV}$ zeigt eine Winkelabhängigkeit, der man einen Überlapp der Orbitale der Moleküle auf der Oberfläche oder dem abstandsabhängigen Polarisierungseffekt zuordnen könnte. Eine Dispersion eines Peaks in dieser Struktur ist nicht komplett auszuschließen, jedoch verdeutlicht der Einschub in Abbildung 6.9, dass die beobachtete Dispersion überwiegend auf den Polarisierungseffekt zurückzuführen ist. Im Einschub wird die betreffende Struktur in normaler Emission ($\theta=0^\circ$) und bei -13° nach der dreiminütigen Bedampfung

Der Verlauf der Struktur C in Abbildung 6.8 ist mit dem einer Stufenfunktion zu vergleichen und setzt sich aus Beiträgen der Polarisierung und der geometrischen Anordnung der Moleküle zusammen, wie im Falle von HfS_2 besprochen. Die Verläufe von A und B zeigen die gleiche Entwicklung, jedoch ist bei A eine höhere Verschiebung zu beobachten, was auf die deutliche Strukturänderung der betreffenden Struktur (Verringerung der Halbwertsbreite) zurückzuführen ist, was man beim Übergang vom dritten zum vierten Bedampfungsschritt in Abbildung 6.6 gut beobachten kann. Die Ursache dieser Änderung ist in der stärkeren Wechselwirkung der Moleküle

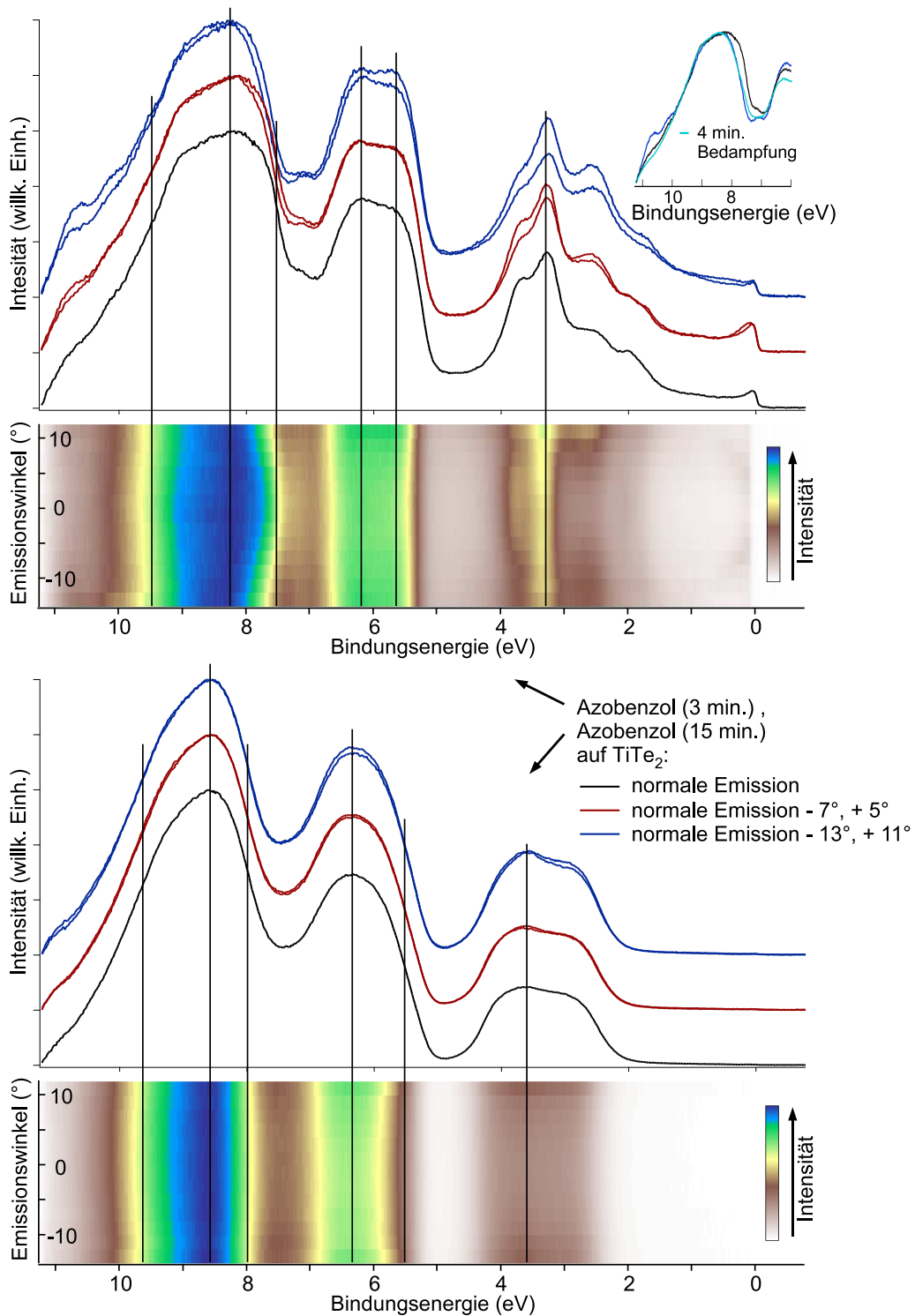


Abbildung 6.9: Photoemissionsspektren von Azobenzol auf TiTe_2 bei verschiedenen Emissionswinkeln ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K) nach einer Bedampfungszeit von 3 min (obere Graphik) und 15 min (untere Graphik). Die Spektren wurden auf den Peak bei ~ 8.5 eV normiert.

sowie bei 0° nach der vierminütigen Bedampfung dargestellt. Man sieht, dass die Halbwertsbreiten der Struktur bei -13° und 0° nach der vierminütigen Bedampfung nahezu identisch sind. Da man mit zunehmenden Winkel höhere Schichten untersucht und die Halbwertsbreite der Struktur bei >7.3 eV mit der Bedampfungszeit abnimmt (Abbildung 6.7), ist die beobachtete Dispersion auf den Polarisationsseffekt zurückzuführen. Weiterhin lässt der Vergleich der beobachteten Polarisationsseffekte auf HfS_2 und TiTe_2 den Schluss zu, dass die Bindung der Moleküle zum Substrat auf TiTe_2 stärker ist, was anhand der höheren Winkelabhängigkeit belegt wird.

Geht man davon aus, dass die hier beobachteten Verschiebungen größtenteils mit Hilfe von Polarisationsseffekten erklärt werden können, so lässt sich mit Gleichung 6.2 bei einer Verschiebung von 0.2 eV eine Schichtdicke von 18 \AA berechnen. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den auf der freien Weglänge basierenden Abschätzungen für die Schichtdicke überein.

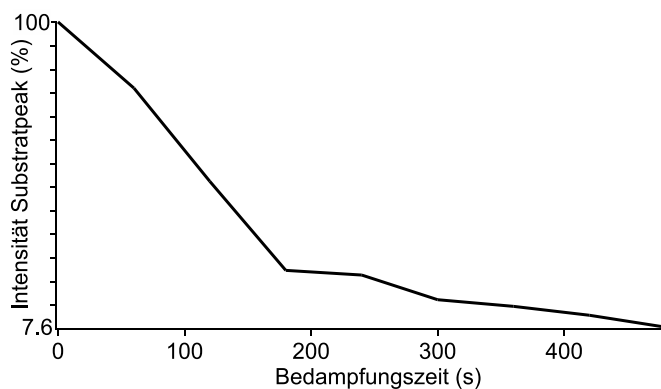


Abbildung 6.10: Entwicklung der Intensität des Substratpeaks (an der Fermienergie) in Abhängigkeit der Bedampfungszeit (Azobenzol auf TiTe_2) mit zunehmender Bedampfungszeit.

in einer schwächeren Abnahme der Intensität des Substratpeaks resultiert (Kapitel 5.5). Weiterhin lässt der Vergleich des Wachstums von Azobenzol auf TiTe_2 und HfS_2 den Schluss zu, dass das Inselwachstum auf HfS_2 sofort einsetzt und damit in diesem Fall Volmer-Weber-Wachstum vorliegt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemessenen Spektren von Azobenzol auf den Oberflächen von HfS_2 und TiTe_2 eine sehr gute Übereinstimmung mit Azobenzol-Gasphasenspektren zeigen.

Die Abhängigkeit der Bindungsenergie der jeweiligen Molekülpeaks von der Filmdicke hat ergeben, dass es unwahrscheinlich ist, dass hier eine Bandverbiegung vorliegen könnte, da die sich daraus ergebenden Ladungsträgerkonzentrationen und die fehlende Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche dagegen sprechen. Die Annahme, dass die beobachteten Verschiebungen ihren Ursprung in der Polarisation haben, liefert ein in sich konsistentes Resultat unter der Annahme, dass die Moleküle hauptsächlich über das π -System miteinander wechselwirken. Die Verschiebung lässt sich auf geometrische Umgebung und Polarisation zurückführen. Polarisati-

Betrachtet man die Vorgänge auf TiTe_2 und HfS_2 unter dem Gesichtspunkt des Filmwachstums, so ist auf TiTe_2 erst nach dem vierten Bedampfungsschritt eine zu HfS_2 ähnliche Entwicklung zu beobachten. Dies lässt zwei verschiedene Wachstumsmodi vermuten.

Trägt man im Falle von Azobenzol auf TiTe_2 die Intensität des Substratpeaks in Abhängigkeit der Bedampfungszeit auf, so sieht man einen „Knick“ in der Entwicklung nach ~ 180 s. Dieser ist typisch für ein Stranski-Krastanov-Wachstum [32], denn das nach dem „Knick“ einsetzende Inselwachstum hat zur Folge, dass zwischen den Inseln das Substrat nicht weiter bedeckt wird, was

onseffekte können jedoch aufgrund anderer Wechselwirkungen nicht als alleinverantwortlich für die Verschiebung einzelner Peaks angesehen werden.

Nach den letzten Bedampfungsschritten auf beiden Substraten sehen die Spektren nahezu gleich aus, was wahrscheinlich auf einen ähnlichen hohen Grad an Unordnung der Moleküle auf den Oberflächen zurückzuführen ist. Große Unterschiede werden bei kleinen Bedeckungen der Oberfläche sichtbar, denn bei HfS_2 sind die Halbwertsbreiten der Molekülpeaks des π -Systems schon bei kleinen Bedeckungsgraden groß, während man diesen Effekt auf TiTe_2 erst nach längeren Bedampfungszeiten beobachtet.

Die winkelabhängigen Polarisierungseffekte kommen auf TiTe_2 stärker zum tragen, so dass in den ersten Lagen auf TiTe_2 eine stärkere Bindung zur Oberfläche vermutet wird als auf HfS_2 .

Desweiteren findet auf TiTe_2 ein Stranski-Krastanov-Wachstum statt, während das Wachstum auf HfS_2 mit Volmer-Weber-Wachstum zu erklären ist.

6.2 Disperse-Orange-3- und Azo-TATA-Adsorbatschichten auf Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2

Derivate wie Disperse Orange 3 und Azo-TATA sind Azobenzole, die mit funktionellen Gruppen erweitert wurden. Man kann durch das Anhängen von Restgruppen die Wellenlänge zur Photoisomerisierung wie im Fall von Disperse Orange 3 ändern oder eine Plattform wie im Fall von Azo-TATA an das Azobenzolstammolekül anhängen mit der Idee, dem Azobenzol den nötigen Platz zu verschaffen, damit es isomerisieren kann. Die elektronischen Eigenschaften der Moleküle nach Adsorption auf den ÜMDCs werden in diesem Kapitel vorgestellt.

6.2.1 Disperse Orange 3 auf TiTe_2

Die Erweiterung des Stammoleküls mit Restgruppen verändert nicht nur die photoisomerisierungs- bzw. geometrischen Eigenschaften, sondern wahrscheinlich auch die Hafteigenschaften an den Kristalloberflächen, was es in diesem Kapitel zu untersuchen gilt. Eine weitere Folge der angehängten Restgruppen ist die Änderung der Sublimationspunktes, so dass den Molekülen aufgrund dieser Tatsache Wärme zugeführt werden muss, um sie in die Gasphase zu überführen.

Hierzu wurde während der Wärmezufuhr das Ventil zwischen PES-Kammer und Präparationskammer geöffnet und der Druck in Abhängigkeit der angelegten Temperatur beobachtet. Da man bei dem Prozess der Nukleation der Moleküle auf der Oberfläche im Falle der Derivate von ähnlichen Eigenschaften ausgeht wie bei Azobenzol, war es das Ziel, einen Partialdruck wie in Kapitel 6.1 vorgestellt, einzustellen. Es wurde jeweils die minimale Energiezufuhr ausgewählt, die den erforderlichen Partialdruck sicherstellt, um auf diese Weise eine Fragmentierung der Moleküle möglichst auszuschließen.

Untersuchungen von Disperse Orange 3 auf HfS_2 führten zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, so dass hier davon ausgegangen wird, dass Disperse Orange 3 mit den hier vorgestellten Präparationsparametern auf diesem Substrat nicht adsorbiert. Überträgt man die Beobachtungen von dem Azobenzol/ HfS_2 -System auf das DO3/ HfS_2 -System, so findet keine Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche statt, da bei der Überführung der Moleküle in die Gasphase diese erhitzt werden müssen. Diese erhöhte thermische Energie wirkt einer möglichen Nukleation

entgegen, wie in Kapitel 5 erläutert wurde. Da die Bindung der Azobenzolmoleküle zur TiTe_2 -Oberfläche stärker ist als im Fall von HfS_2 , ist eine Adsorption der Disperse Orange 3 Moleküle auf TiTe_2 wahrscheinlicher.

Das Ergebnis einer Bedampfungsserie von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Die kumulierte Bedampfungsdauer betrug im Falle von DO3 das neunfache von

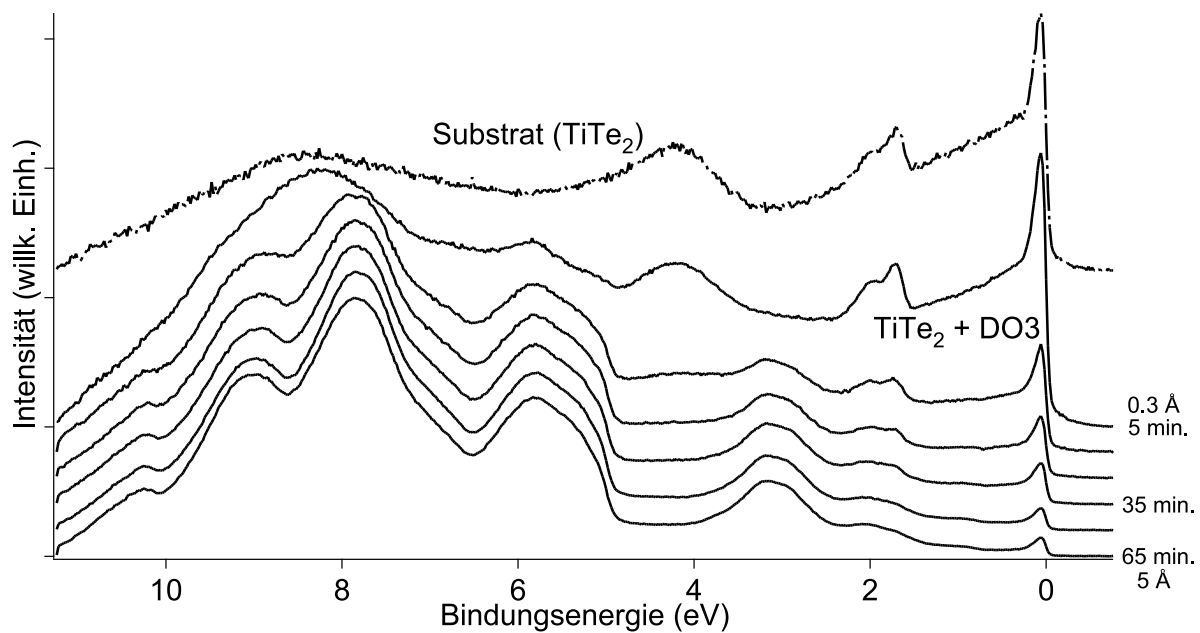


Abbildung 6.11: Photoemissionsspektren von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22\text{ eV}$, $\Delta E=42\text{ meV}$, $T < 120\text{ K}$) mit zunehmender Bedampfungszeit (kumuliert: 5-65 min) sowie das TiTe_2 -Substratspektrum (oben). Die Spektren wurden auf den Peak bei $\sim 7.8\text{ eV}$ normiert.

Azobenzol, und es wurde eine maximale Bedeckung von 5 \AA erreicht. Wie man Abbildung 6.11 entnehmen kann, hat sich das Spektrum nach dem zweiten Bedampfungsschritt nicht wesentlich verändert abgesehen von der Intensität der Substratpeaks, welche am deutlichsten an der Fermienergie zu beobachten ist.

Da DO3 ein Derivat von Azobenzol ist, sind sich die elektronischen Strukturen der beiden Moleküle sehr ähnlich. Der Peak, der dem HOMO-Orbital zuzuordnen ist, liegt bei ca. 2 eV , ist jedoch aufgrund der TiTe_2 Peaks bei diesen Bindungsenergien nicht eindeutig auszumachen.

Weiterhin ist die breite Struktur wie im Falle von Azobenzol bei Bindungsenergien $>7\text{ eV}$ bei DO3 nicht in dieser Form zu beobachten, da hier zwei deutliche Peaks bei $\sim 7.8\text{ eV}$ und bei $\sim 9\text{ eV}$ vorhanden sind. Außerdem findet keine Verschiebung des gesamten Spektrums zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Bedampfungszeit statt, was darauf hindeutet, dass wahrscheinlich nur Lagen, die eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen, adsorbieren. Moleküllagen, die eine geringe Wechselwirkung mit dem Substrat haben, weisen eine kleinere Bindungsenergie zum Substrat auf, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, so dass aufgrund der höheren thermischen Energie von DO3 ein Multilagensystem nicht zu erwarten ist.

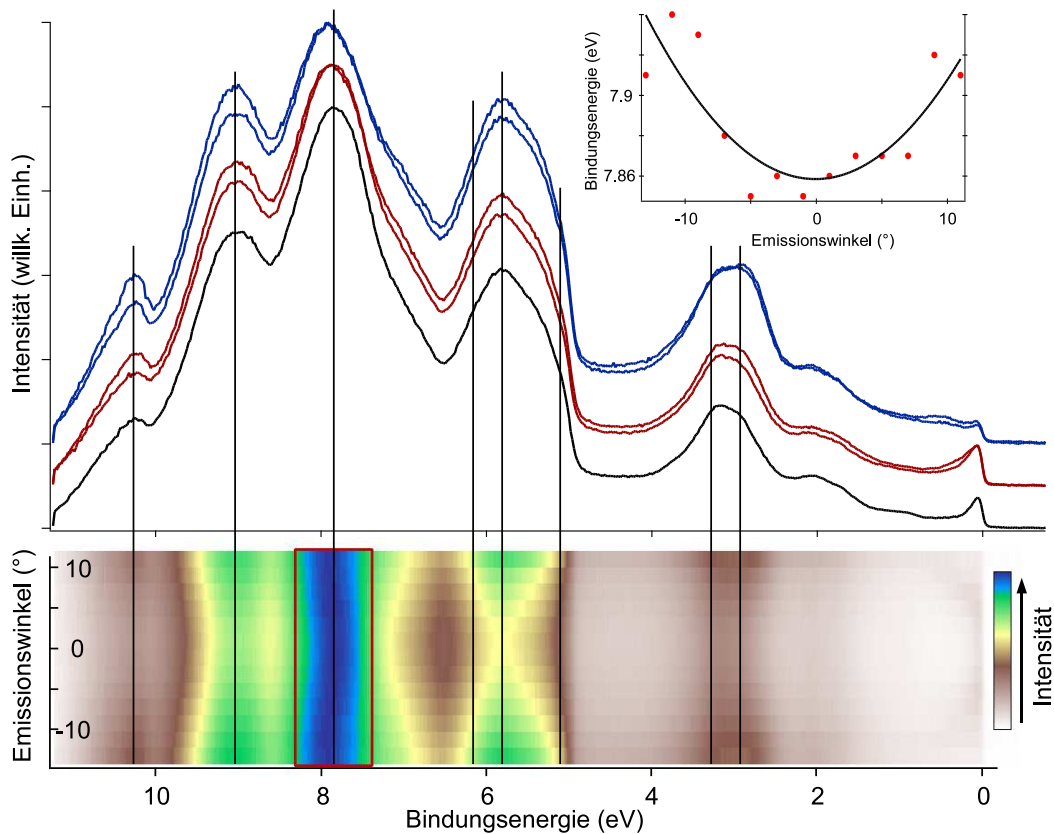


Abbildung 6.12: Photoemissionsspektren von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 bei verschiedenen Emissionswinkeln (0° (schwarz), -7° und $+5^\circ$ (rot), -13° und $+11^\circ$ (blau)) nach einer Bedampfungszeit von 65 min. Die Spektren wurden auf den Peak bei ~ 7.8 eV normiert ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K).

Aufgrund der marginalen Änderung des DO3-Spektrums mit zunehmender Filmdicke ist es von Vorteil, bei der genaueren Betrachtung der elektronischen Struktur sich auf den letzten Bedampfungsschritt zu konzentrieren, da in diesem Fall vom geringsten Einfluss des Substrates auszugehen ist. In Abbildung 6.12 ist die elektronische Struktur eines 5 \AA dicken DO3-Films auf TiTe_2 dargestellt, einschließlich der Spektren bei verschiedenen Emissionswinkeln relativ zur Oberflächennormalen. Man sieht hier, dass sich die Bindungsenergien der Strukturen bei ca. 10.3 eV, 9 eV, 5.8 eV, 3.2 eV und 2 eV mit dem Emissionswinkel nicht ändern, so dass keine Dispersion vorliegt. Im Gegensatz dazu zeigt die Struktur bei 7.8 eV eine Winkelabhängigkeit. Zur Bestimmung der Position der Struktur wurde das Spektrum vom Rauschen befreit. Hierzu wurde ein Binomialfilter benutzt, dessen Faltungskern sich aus der vierten Zeile des pascalschen Dreiecks zusammensetzt. Das geglättete Spektrum wurde differenziert, um das Maximum zu bestimmen, welches in Abhängigkeit des Winkels in Abbildung 6.12 (Einschub) dargestellt ist. Die Struktur zeigt mit zunehmendem Winkel eine höhere Bindungsenergie. Die sich hieraus ergebende Dispersion beträgt 90 meV. Bei der Betrachtung der Dispersion muss man auch beachten, dass Polarisierungseffekte (Kapitel 6.1) zu berücksichtigen sind, die mit zunehmenden Abstand zur Substratoberfläche eine andere Charakteristik aufweisen [23]. Da Elektronen einer

bestimmten Energie eine bestimmte freie Weglänge im Festkörper haben, ist das Signal, welches man mit zunehmendem Emissionswinkel detektiert, einer immer höheren Schicht (über der Substratoberfläche) zuzuordnen. Im Gegensatz zu den Strukturen von Azobenzol auf HfS_2 und TiTe_2 , die winkelabhängige Polarisierungseffekte zeigen, hat der dispergierende Peak von DO3 eine geringe Halbwertsbreite. Außerdem nimmt die Halbwertsbreite nicht mit steigendem Winkel ab, so dass im Fall von DO3 die Ordnung der Moleküle auf der Kristalloberfläche für die Dispersion verantwortlich sein könnte.

Aufgrund des Polarisierungseffektes, der bei winkelabhängigen Messungen eine entscheidende Rolle spielt, kann eine Ordnung der Moleküle auf der Kristalloberfläche nicht nur anhand der Dispersion von einem Peak festgestellt werden. Um den Effekt einer möglichen gleichgerichteten Anordnung der Moleküle zu untersuchen, lassen sich Ionisationsenergien von wechselwirkenden Molekülen berechnen. Hierzu wurden mit der in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Methode die Ionisationsenergien von einem DO3-Monomer und -Dimer berechnet, die zusammen in Abbildung 6.13 dargestellt sind.

Um den Strukturen in den Spektren Orbitale zuzuordnen zu können, wurden in Abbildung 6.13 dem Disperse-Orange-3-Spektrum bei einer Filmdicke von 5 \AA den theoretischen Daten entsprechend Pfeile an den Stellen der berechneten Bindungsenergien hinzugefügt. Die Bindungsenergien der Ionisationsorbitale wurden mit Hilfe der Austrittsarbeit von TiTe_2 bestimmt, also unter Annahme eines ungestörten Systems.

Man sieht in Abbildung 6.13 am Beispiel des Monomers, dass die berechneten Bindungsenergien zwar nicht exakt jedoch nicht mit einem allzu großen Fehler behaftet sind. Die größte Abweichung ist im Falle der Bindungsenergien bei ca. 4 eV zu beobachten. Diese Bindungsenergien sind wahrscheinlich der Struktur bei $2.4 - 4 \text{ eV}$ zuzuordnen. Hierbei sei anzumerken, dass aufgrund fehlender Gasphasenspektren von DO3 in der Literatur, die Annahme eines ungestörten Systems (in Hinsicht auf die Austrittsarbeit) einen Fehler von bis zu 800 meV bedeuten kann wie im Falle von Azobenzol auf HfS_2 beobachtet. Vergleicht man jedoch die Lagen der Pfeile und der Strukturen im Spektrum, so lassen sich die Pfeile den Peaks gut zuordnen.

Die Betrachtung eines Dimers erfordert die Berücksichtigung einer größeren Anzahl von Orbitalen, was die Komplexität der Rechnung derart steigert, dass bei höheren Bindungsenergien diese mit einem zu hohen Fehler behaftet sind, so dass diese in der Abbildung nicht dargestellt wurden.

Die berechneten Bindungsenergien des Dimers zeigen eine Verschiebung der Bindungsenergie des HOMO zu niedrigeren Energien, wie man Abbildung 6.13 entnehmen kann. Betrachtet man den Bereich bei $\sim 1 \text{ eV}$ Abbildung 6.13 (Einschub), so ist hier ein zusätzlicher Peak zu beobachten. Die Datenpunkte des im Einschub gezeigten Spektrums wurden zusammengefügt („gebinnt“). Dieses Spektrum zeigt im Einklang mit den berechneten Bindungsenergien für ein DO3-Dimer einen HOMO-Peak bei kleineren Energien. Die Beobachtung des zusätzlichen Peaks und der zuvor betrachteten Dispersion lässt den Schluss zu, dass im Falle von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 die Moleküle eine starke Wechselwirkung analog der der Dimere zeigen. Die schwache Intensität des Peaks bei $\sim 1 \text{ eV}$ ist ein Indiz dafür, dass die Moleküle nicht auf der ganzen Oberfläche sondern nur in Domänen diese Wechselwirkung aufweisen.

Vergleicht man das Wachstum von DO3 mit dem von Azobenzol auf TiTe_2 , so stellt man fest, dass im Falle von DO3 das Verhalten dem Azobenzol nach den ersten Bedampfungen entspricht,

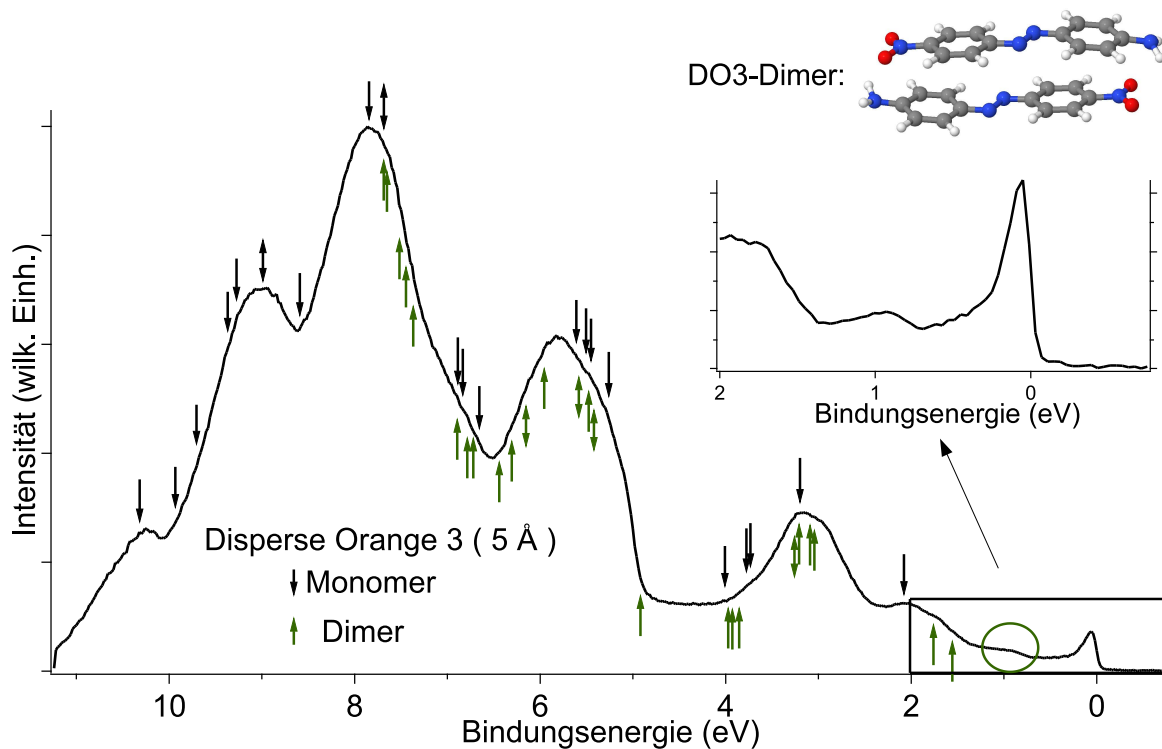


Abbildung 6.13: Photoemissionsspektren von Disperse Orange 3 auf TiTe_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22\text{ eV}$, $\Delta E=42\text{ meV}$, $T < 120\text{ K}$) nach einer Bedampfungszeit von 65 min (5 \AA). Pfeile: Berechnete Bindungsenergien der DO3-Monomer-Peaks (schwarz) und DO3-Dimer-Peaks (grün) (unter Annahme von $\Phi_{\text{Substrat}}=5.5\text{ eV}$).

denn es findet keine Verschiebung des gesamten Spektrums statt. Trägt man die Intensität des Substratpeaks gegen die Bedampfungszeit auf, so ist in dem Verlauf kein „Knick“ zu beobachten wie im Falle von Azobenzol. Aufgrund der fehlenden Verschiebung des Spektrums von DO3 wird analog den Spektren von Azobenzol nach den ersten Bedampfungschritten ein Frank-van-der-Merwe-Wachstum vermutet.

Im Gegensatz zu Azobenzol zeigen Disperse-Orange-3-Moleküle eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung vergleichbar mit der der Dimere, was wahrscheinlich mit der erhöhten thermischen Energie nach dem Sublimationsvorgang von DO3 zusammenhängt. Die Moleküle können aufgrund der höheren Energie längere Strecken auf der Oberfläche zurücklegen, bis sie sich binden oder desorbieren. Damit die Moleküle auf der Oberfläche bleiben, muss die Bindungsenergie zum Substrat höher sein als die thermische Energie, und dies ist der Fall, wenn sich die Orbitale der Moleküle in gleicher Weise überlappen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich ist, DO3 auf der Oberfläche von TiTe_2 zu adsorbieren und dass ein DO3-Peak (bei $\sim 7.8\text{ eV}$) Dispersion zeigt und zusätzlich ein Peak bei $\sim 1\text{ eV}$ beobachtet wurde, der mit einer stärkeren intermolekularen Wechselwirkung der Moleküle in Domänen zu erklären ist.

6.2.2 Azo-Tata auf TiTe_2 und HfS_2

Azo-Tata ist ein im Arbeitskreis Herges synthetisiertes Molekül, welches im wesentlichen aus einem Azobenzolmolekül und einer TATA-Plattform (Triazatriangulenium mit drei C_3H_7 -Gruppen) besteht. Die Untersuchung eines neu hergestellten Moleküls, wie im Falle von Azo-TATA, ist mangels Vergleichsdaten in der Literatur schwierig, insbesondere da ein Vorgehen wie bei der Untersuchung von Disperse Orange 3, hier nicht möglich ist, da theoretische Rechnungen des Azo-TATA Moleküls nicht in ausreichender Qualität vorliegen. Der komplexe Aufbau des Moleküls (insbesondere die hohe Zahl der Atome) erlaubt es, mit den momentan zur Verfügung stehenden Mitteln der Arbeitsgruppe, nicht die Ionisationsenergien zu berechnen. Aufgrund fehlender Vergleichsdaten werden bei der Untersuchung des Azo-TATA-Moleküls die Bedampfungsschritte auf beiden Substraten parallel betrachtet, um etwaige Gemeinsamkeiten bei den Peakpositionen zu vergleichen. Die Spektren nach den einzelnen Bedampfungsschritten des Moleküls auf TiTe_2 und HfS_2 sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Im Falle von TiTe_2 ist die Bestimmung der Filmdicke möglich, die nach einer Bedampfungszeit von 160 min zu 5 \AA bestimmt wurde, was vergleichbar mit dem Ergebnis von DO3 ist, jedoch bei mehr als doppelt so langer Bedampfungszeit. Sowohl bei der Betrachtung der Moleküle auf TiTe_2 als auch auf HfS_2 wird das Spektrum noch stark von den Substratpeaks geprägt. Das Valenzbandmaximum des Substratspektrums von HfS_2 liegt im Vergleich zu dem in Abbildung 6.1 gezeigten bei niedrigeren Bindungsenergien, was auf unterschiedliche Parameter während des Kristallwachstums zurückzuführen ist. Da nach dem letzten Bedampfungsschritt davon auszugehen ist, dass der Beitrag des Substrates im Spektrum am geringsten ist, wurden unten in Abbildung 6.14 die letzten Bedampfungsschritte auf den jeweiligen Substraten gegenübergestellt.

Eine wahrscheinliche Zuordnung der Strukturen auf beiden Substraten ist durch gepunktete Linien zwischen den zwei Spektren in Abbildung 6.14 dargestellt. Die einzelnen Strukturen unterscheiden sich in ihrer Form, was auf die Peaks des jeweiligen Substrates an den betreffenden Bindungsenergien zurückzuführen ist. Vergleicht man im Falle von Azo-TATA auf TiTe_2 das Substratspektrum mit dem des letzten Bedampfungsschrittes, so kann man die Peaks bei $\sim 3.2 \text{ eV}$, 5.8 eV und 7.9 eV dem Molekül zuordnen, da bei diesen Bindungsenergien keine Substratstruktur zu beobachten ist. Wiederholt man diesen Analyseschritt für das Substrat HfS_2 , so stellt man fest, dass der Peak bei 4.4 eV ebenfalls dem Molekül zugeordnet werden kann. Bis auf die Struktur bei $\sim 2 \text{ eV}$ (bzw. $\sim 2.5 \text{ eV}$ auf HfS_2) können alle Strukturen dem Molekül zugeordnet werden, wenn man von den Einflüssen der Substratspektren auf die Peaks absieht.

Die Verschiebung der Spektren gegeneinander wie in der unteren Graphik von Abbildung 6.14 zu sehen, kann nicht auf unterschiedliche Austrittsarbeiten der Substrate bezogen werden, da in einer Photoemissionsmessung das Spektrum in Bezug auf die Fermienergie gemessen wird, welche in beiden Fällen dieselbe Lage hatte. Eine Verschiebung, wie sie hier beobachtet wird, muss also einen anderen Ursprung haben, wie z.B. eine andere Bindung zum Substrat oder eine unterschiedliche Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche des Kristalls.

In Abbildung 6.15 sind die EDCs bei verschiedenen Emissionswinkeln dargestellt. Im Falle von Azo-TATA auf HfS_2 beobachtet man in der Intensitätskarte eine Dispersion ($\sim 100 \text{ meV}$) des Peaks bei $\sim 8.5 \text{ eV}$. Zusätzlich sind im oberen Teil der Abbildung einzelne EDCs abgebildet, in denen deutlich wird, dass auch die Peaks bei $\sim 6.7 \text{ eV}$ ($\sim 100 \text{ meV}$) und $\sim 3.5 \text{ eV}$ ($\sim 50 \text{ meV}$) eine Dispersion aufweisen. Ob der Polarisierungseffekt oder eine Ordnung der Moleküle auf der

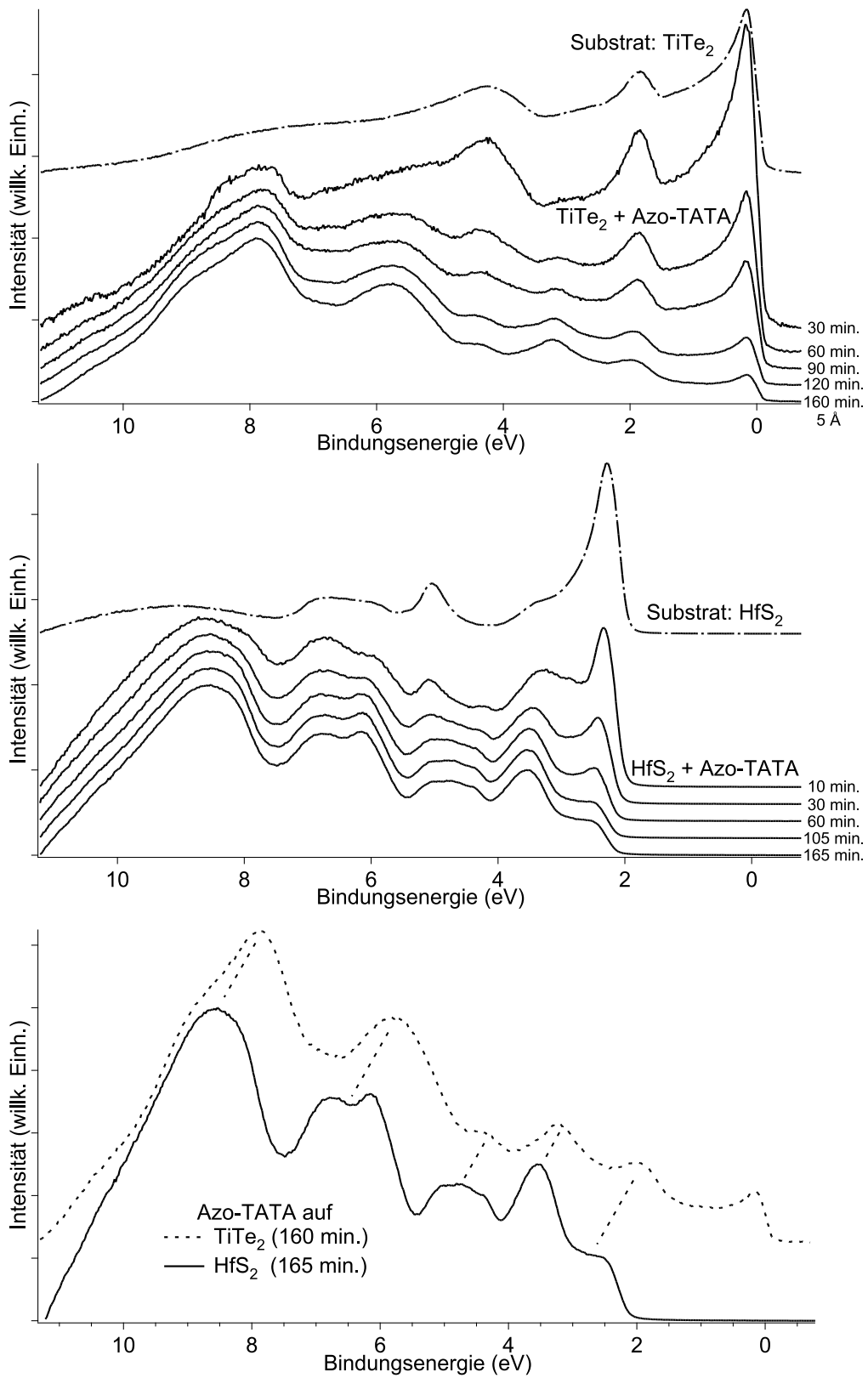


Abbildung 6.14: Photoemissionsspektren in normaler Emission von Azo-TATA auf TiTe_2 und HfS_2 ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K). Oben: Azo-TATA auf TiTe_2 , Mitte: auf HfS_2 , Unten: Vergleich der letzten Bedampfungsschritte auf den beiden Substraten.

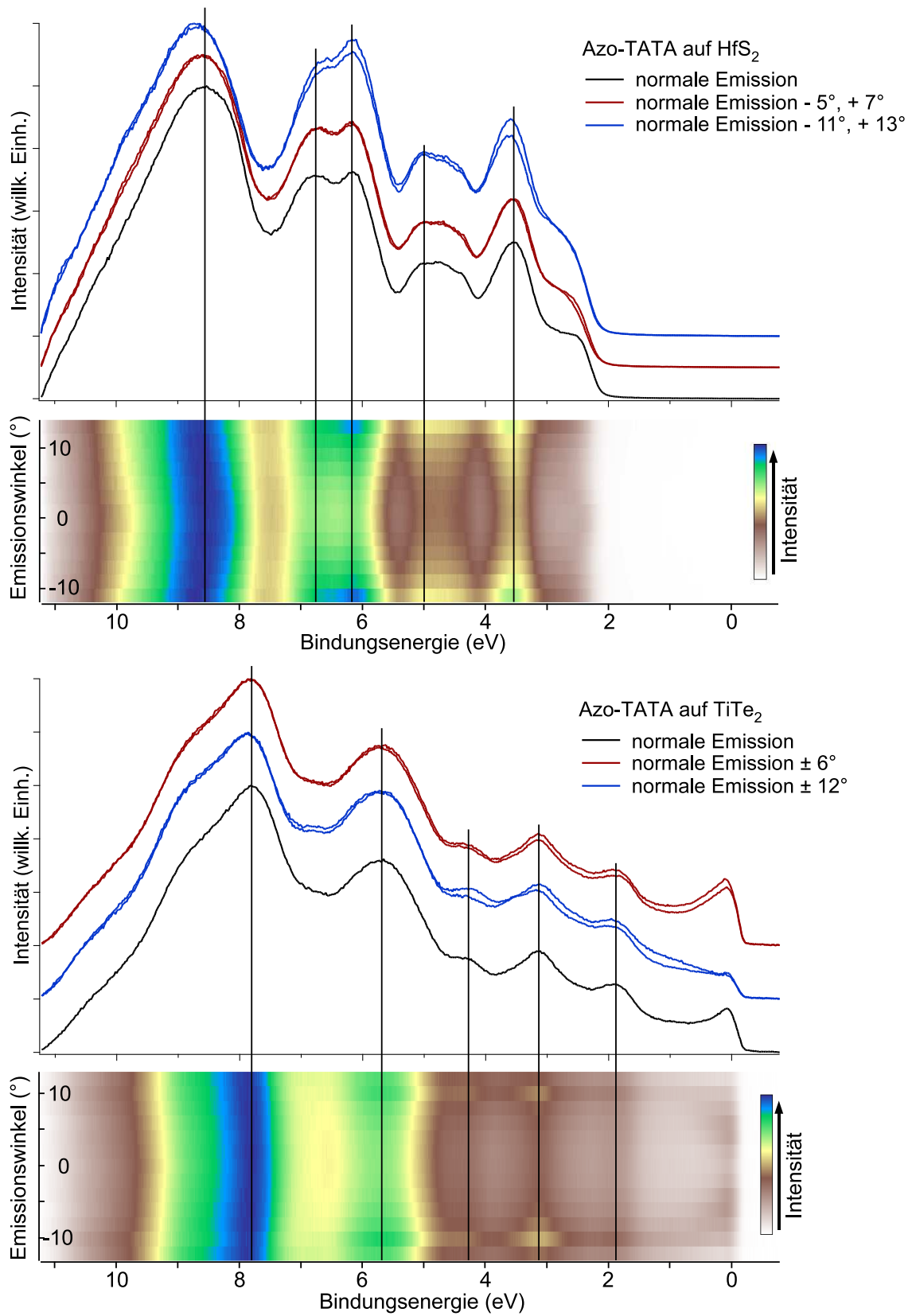


Abbildung 6.15: Photoemissionsspektren von Azo-TATA auf HfS_2 und TiTe_2 in Abhängigkeit des Emissionswinkels ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K).

Oberfläche für den beobachteten Effekt verantwortlich ist, lässt sich ohne theoretische Rechnungen für ein geordnetes Molekülsystem nicht beantworten. Gleiches gilt für die Betrachtung der Spektren von Azo-TATA auf TiTe_2 , wobei hier nur der Peak bei ~ 7.8 eV eine Dispersion von < 60 meV zeigt. Unabhängig von der Ursache der Dispersion der Molekülpeaks ist die Kopplung der Azo-TATA-Moleküle zum Substrat im Fall von HfS_2 aufgrund der größeren Winkelabhängigkeit stärker. Diese Beobachtung ist vermutlich darin begründet, dass das Molekül durch das Anhängen der Plattform im Vergleich zu Azobenzol oder Disperse Orange 3 sich auf der Oberfläche anders anordnet, so dass sich die Beobachtungen die Bindung zur Oberfläche betreffend nicht vom Azobenzol auf Azo-TATA übertragen lassen.

Für eine genauere Untersuchung der Azo-TATA-Moleküle auf der Oberfläche der beiden Übergangsmetalldichalkogenide fehlen experimentelle Daten (z.B. Gasphasenspektren) oder berechnete Bindungsenergien der Molekülpeaks, so dass sich nur feststellen lässt, dass das Molekül erfolgreich auf der Kristalloberfläche adsorbiert wurde.

6.3 Photoisomerisierung von Azobenzol auf HfS_2

In diesem Kapitel soll die Photoisomerisierung eines Moleküls auf einer Kristalloberfläche untersucht werden. Hierzu muss aufbauend auf den zuvor gemachten Untersuchungen das System ausgesucht werden, welches für ein Photoisomerisationsversuch am erfolgversprechendsten ist. Ausschlaggebend für eine erfolgreiche Isomerisierung ist eine möglichst geringe Kopplung der Moleküle zur Oberfläche, da beim Schaltvorgang diese aufgebrochen werden muss. Weiterhin muss der Schaltvorgang als solcher identifiziert werden, was die Kenntnis der elektronischen Struktur in der geschalteten Form erfordert (entweder als gemessenes Spektrum in der Literatur oder als theoretische Rechnung). Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die bisher untersuchten Moleküle, so scheint Azobenzol auf dem Substrat HfS_2 prädestiniert zu sein, da bereits nach dem zweiten Bedampfungsschritt (Kapitel 6.1) die Molekülpeaks eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zeigen. Dies deutet unter Berücksichtigung der Polarisation auf eine schwächer werdende Kopplung zum Substrat hin. Außerdem wurde in Kapitel 3.2 gezeigt, dass theoretische Rechnungen auch für das Molekül in der *cis*-Form vorliegen und mit Messdaten verglichen werden können.

Bei dem Vorgehen, eine mögliche Isomerisierung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zu identifizieren, geht man zuerst von dem gemessenen Spektrum aus, welches in Kapitel 6.1 vorgestellt wurde (Abbildung 6.7), und vergleicht dieses mit den berechneten Ionisationsenergien, die in Kapitel 3.2 tabelliert sind. Bei der Umrechnung der Ionisationsenergien in Bindungsenergien wurde die veränderte Austrittsarbeit und der Einfluss der Polarisation mit der in Kapitel 6.1 bestimmten Verschiebung von 0.8 eV berücksichtigt. Die ermittelten Bindungsenergien der Molekülpeaks wurden in Abbildung 6.16 eingezeichnet (Pfeile). Außerdem wurden mit Hilfe der theoretischen Bindungsenergien EDCs erstellt, wobei für die Intensität von jedem Peak derselbe konstante Betrag angenommen wurde. Die einzelnen Peaks wurden mit Voigt-Profilen approximiert mit einer Lorentz- und Gaußbreite von 0.3 eV. Weiterhin wurde ein EDC berechnet, der von 30% photoisomerisierten Molekülen ausgeht, der in Abbildung 6.16 abgebildet ist. Hierbei geht man von einem Anteil von 30% *cis*-Azobenzolmolekülen aus, da dies in ähnlichen Experimenten die maximale Ausbeute darstellt [33]. Anhand der theoretischen berechneten Molekülpeaklagen

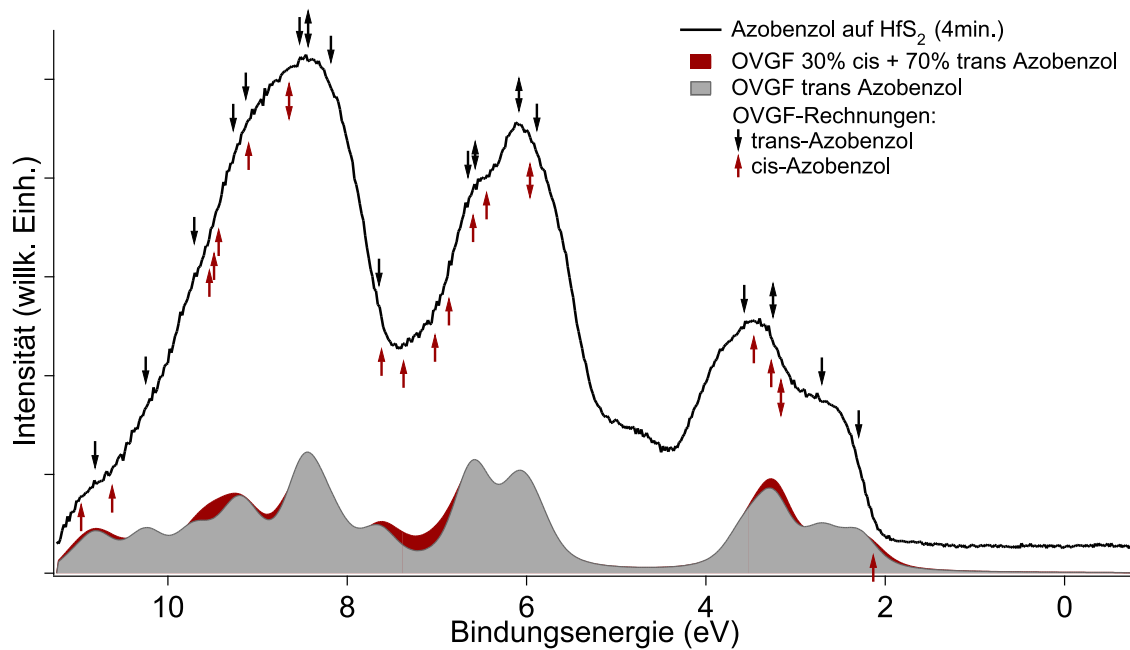


Abbildung 6.16: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS₂ in normaler Emission aus Abbildung 6.1 ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K). Nach unten bzw. oben gerichtete Pfeile: Berechnete Bindungsenergien der *trans*- bzw. *cis*-Azobenzolpeaks (unter Annahme von $\Phi_{\text{Substrat}}=5.92$ eV). Doppelpfeil: Entartete Molekülorbitale mit $\Delta E \sim 30$ meV. Gefülltes Spektrum (rot): Simulation eines Photoemissionsspektrums mit einem Anteil von 70% Azobenzolmolekülen in der *trans*-Konformation und 30% in der *cis*-Konformation. Gefülltes Spektrum (grau): Simulation eines Photoemissionsspektrums von *trans*-Azobenzol.

soll an dem dargestellten Spektrum in Abbildung 6.16 festgestellt werden, welche Unterschiede im Spektrum zu erwarten sind nach einer möglichen Isomerisierung. Die größten Veränderungen sind zu erwarten bei ~ 7.3 eV, da dort die Intensität in der *trans*-Konformation gering ist und ein Intensitätszuwachs im Falle einer Isomerisierung sich schnell bemerkbar machen sollte. Die weiteren Unterschiede, wie die höheren Intensitäten bei ~ 3.2 eV oder ~ 9.3 eV werden wahrscheinlich gering sein, da im Gegensatz zur Änderung bei ~ 7.3 eV das Molekül in der *trans*-Konformation an den anderen Stellen im EDC kein lokales Minimum aufweist. Desweiteren zeigen die theoretischen Daten bei ~ 2 eV einen schwachen Intensitätszuwachs.

Da für eine Photoisomerisierung aufgrund der geometrischen Änderungen des Moleküls eine möglichst geringe Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat vorhanden sein sollte, wurde ein Multilagensystem auf die Oberfläche des Substrates HfS₂ aufgebracht, was in Abbildung 6.17 dargestellt ist. Das Multilagensystem lässt sich an der größeren Breite und einer Verschiebung der Peaks zu höheren Bindungsenergien feststellen (siehe Kapitel 6.1). Wie man in Kapitel 5.4 gesehen hat, ist die Bindungsenergie der oberen Lagen zur Kristalloberfläche (bzw. zu unteren Lagen) schwach.

Anschließend wurde die Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt, um die Moleküle auf der Oberfläche von der *trans*-Konformation in die *cis*-Konformation zu schalten. Hier-

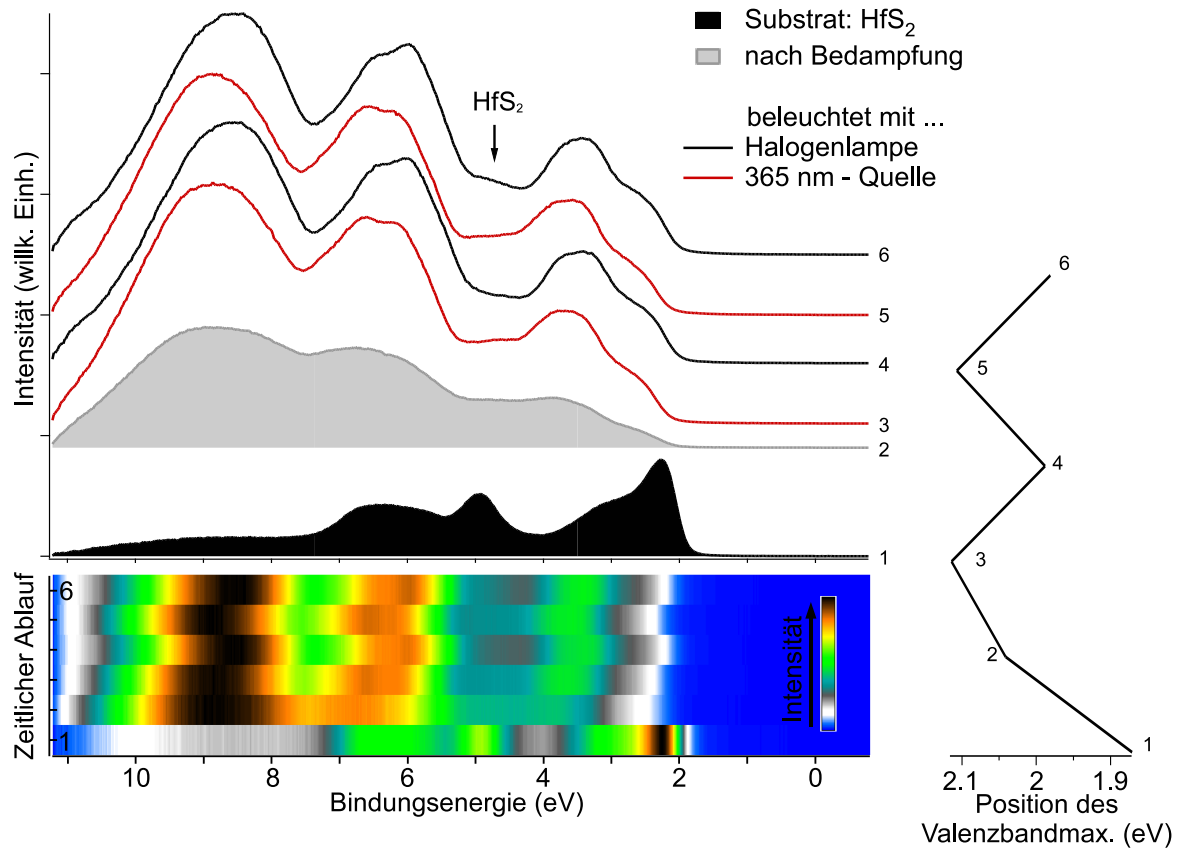


Abbildung 6.17: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS_2 sowie vom Substrat (unten) in normaler Emission ($h\nu=21.22\text{ eV}$, $\Delta E=42\text{ meV}$, $T < 120\text{ K}$). Das HfS_2 -Substrat wurde zuerst mit Azobenzol bedampft und anschließend abwechselnd mit einer 365 nm-Quelle und einer Halogenlampe beleuchtet. Die Photoemissionsspektren sind mit Zahlen von 1 (Substrat)-6 (letzter Beleuchtungsschritt) versehen, um den zeitlichen Ablauf zu verdeutlichen. Rechts: Zeitlicher Verlauf des Valenzbandmaximums.

bei geht man davon aus, dass sich die Moleküle nach dem Bedampfungsschritt in der *trans*-Konformation auf der Oberfläche des Festkörpers befinden [34], da dieser der thermisch stabilere Zustand ist. Um das gegebenenfalls geschaltete Molekül zurück in die *trans*-Konformation zu schalten, benötigt man Licht einer Wellenlänge von $> 420\text{ nm}$ [11, 35]. Da diese Wellenlänge im sichtbaren Spektrum liegt, wurde die Probe mit einer Halogenlampe beleuchtet. Die Probe wurde also abwechselnd mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bzw. $> 420\text{ nm}$ bestrahlt, was in Abbildung 6.17 dargestellt ist.

Man beobachtet in der Abbildung zwei Trends: erstens wird das Multilagensystem abgebaut, was an der Form des Spektrums und der Substratstruktur bei $\sim 4.8\text{ eV}$ deutlich wird, und zweitens ist eine Verschiebung des Spektrums in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes zu beobachten. Betrachtet man den ersten Punkt, so stellt man fest, dass zwar das Multilagensystem abgebaut wird, jedoch Unterschiede zu den Spektren für niedrige Filmdicken wie in Kapitel 6.1 beschrie-

ben, zu verzeichnen sind, wie man im direkten Vergleich Abbildung 6.18 entnehmen kann. Die Halbwertsbreite der Strukturen nimmt zu, was für den Fall einer erfolgreichen Isomerisation zu erwarten war, da sich dann die elektronischen Zustände von *trans*- und *cis*-Azobenzol überlagern sollten. Außerdem sieht man, dass die Substratstruktur bei ~ 4.8 eV im grauen Spektrum etwas mehr ausgeprägt ist, was wahrscheinlich auf die größere Filmdicke der hier betrachteten Spektren zurückzuführen ist. Nach der Beleuchtung der Moleküle mit 365 nm hat sich die Filmdicke verringert, jedoch liegt vermutlich immer noch ein Multilagensystem vor.

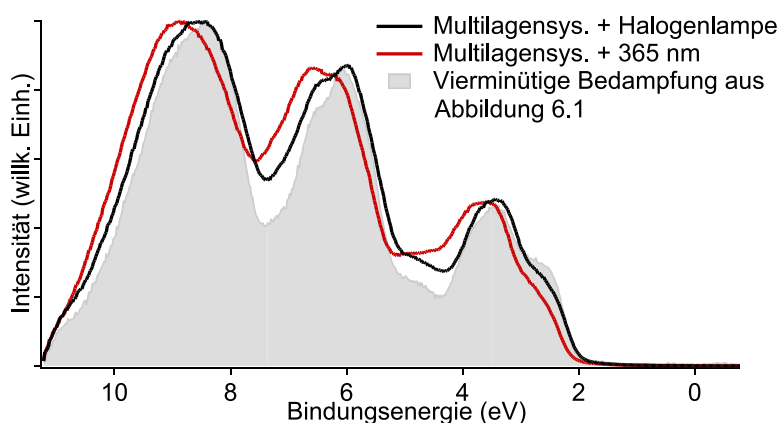


Abbildung 6.18: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS_2 in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K). Vergleich eines unbeleuchteten Spektrums (Kapitel 6.1) mit zwei beleuchteten (5 und 6 aus Abbildung 6.17).

Außerdem weist das Spektrum bei ~ 7.5 eV einen markanten Intensitätszuwachs auf. Vergleicht man die Intensitätszunahme mit dem in Abbildung 6.16 besprochenen Schaltvorgang, so könnte man diese Intensitätszunahme als Indiz für einen Schaltvorgang der Moleküle auf der Oberfläche auslegen. Dieser Intensitätszuwachs ist auch nach der Beleuchtung mit der Halogenlampe zu beobachten, was für den Fall einer erfolgreichen Isomerisation bedeuten könnte, dass der Schaltvorgang nicht vollständig reversibel ist (bzw. nicht auf der Zeitskala des Messvorganges). Desweiteren ist in Abbildung 6.17 die Verschiebung des Valenzbandmaximums dargestellt, welches eine maximale Verschiebung von ~ 120 meV aufweist. Stellt man die einzelnen EDCs als eine Intensitätskarte dar (Abbildung 6.17 unten), so wird deutlich, dass nicht nur das Valenzbandmaximum sondern das gesamte Spektrum je eingestrahelter Wellenlänge eine Verschiebung erfährt. Vergleicht man die hier gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten, die für Azobenzol- CF_3 -Alkanthiol mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie gewonnen wurden [33], so lassen sich analoge Beobachtungen für den Schaltvorgang feststellen. In [33] wurden dem Schaltvorgang von *trans* nach *cis* Intensitätsänderungen zugeschrieben, die im *cis*-Zustand von einer Verschiebung der Bindungsenergie zu höheren Werten begleitet wurden. Die Änderungen, die anhand Abbildung 6.17 veranschaulicht wurden, könnten analog zu [33] dem Schaltvorgang zugeordnet werden.

Die Ursache für die Verschiebung des gesamten Spektrums zu höheren Bindungsenergien lässt sich mit Hilfe der hier gemessenen Daten nicht eindeutig identifizieren. Zwei mögliche Vorgänge, die eine Verschiebung des gesamten Spektrums verursachen könnten, wären in diesem Fall eine Bandrückbiegung oder eine Aufladung der Molekülschicht.

Eine Bandrückbiegung kann aufgrund der vorgestellten Messungen in Kapitel 6.1 ausgeschlossen werden, da diese nur dann stattfinden kann, wenn eine Bandverbiegung vorliegt, die in dem Fall von HfS_2 nicht festgestellt wurde. Die Möglichkeit der Aufladung der Molekülschicht wurde

zwar in [33] ausgeschlossen, aber ein adäquates Modell zur Erläuterung der Ergebnisse wurde dort nicht vorgestellt. Die Aufladung auch von dünnen Molekülschichten kann in einem Photoemissionsexperiment stattfinden wie in [36,37] gezeigt wurde. In diesem Fall werden die durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen nicht schnell genug nachgeliefert, so dass sich die obersten Schichten positiv aufladen. Dies tritt dann ein, wenn die Leitfähigkeit der Molekülschicht schlecht ist. Die Leitfähigkeit des Azobenzolmoleküls in der *trans*- bzw. *cis*-Form wurde in [38,39] theoretisch bestimmt mit dem Ergebnis, dass das Molekül in der *cis*-Konformation eine signifikant schlechtere Leitfähigkeit aufweist als in der *trans*-Konformation. Auf diesem Ergebnis beruhend kann man davon ausgehen, dass im Falle eines Multilagensystems die Wechselwirkung der obersten Schichten mit dem Substrat wahrscheinlich schwach ist, so dass die Leitfähigkeit in diesem Fall weitestgehend von den Molekülen bestimmt wird. Tritt dann eine Photoisomerisation des Azobenzolmoleküls ein, verschlechtert man signifikant die Leitfähigkeit und damit kann eine Aufladung der obersten Schicht während eines Photoemissionsexperiments auftreten.

Von diesem Modell ausgehend wurde in Abbildung 6.19 auf einem HfS_2 Substrat ein Multilagensystem von Azobenzol erstellt, welches anschließend abwechselnd mit einer 365 nm-Quelle und einer Halogenlampe beleuchtet wurde. In diesem Fall wurde mit geringerer Intensität der 365 nm-Strahlung gearbeitet, um im Falle einer möglichen Isomerisation die elektrische Leitung nicht signifikant zu verschlechtern. Auf diese Weise stellen die nicht geschalteten Moleküle einen Rekombinationskanal für die Moleküle dar, die durch den Photoeffekt ein Elektron abgegeben haben.

In Abbildung 6.19 ist unter anderem die Lage des Valenzbandmaximums aufgetragen, und man sieht, dass je nach Wellenlänge des Lichtes das Maximum um ca. 20 meV...40 meV schiebt. Um die Bandrückbiegung als Ursache für die Verschiebung komplett auszuschließen, wurde nach der 365 nm Bestrahlung die Beleuchtung komplett ausgeschaltet. Man beobachtet in diesem Fall eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Bindungsenergien, was mit einer Bandrückbiegung nicht vereinbar ist, da man in diesem Falle den gleichen Effekt wie bei Beleuchtung mit der Halogenlampe erwarten würde. Geht man von einer Aufladung aus, so lässt sich die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei ausgeschalteter Beleuchtung folgendermaßen erklären: bei Beleuchtung mit der Halogenlampe wird die Leitfähigkeit durch die Photoisomerisierung erhöht. Wohingegen bei Beleuchtung mit der 365 nm Quelle ein interner Photoelektrischer Effekt oder die Ausbildung von Excitonen stattfindet, was der Aufladung entgegenwirkt [40, 41].

Der in EDCs der Abbildung 6.19 beobachtete Abbau des Multilagensystems nach jedem Schaltzyklus ist auf die geringe Kopplung der geschalteten Schichten zurückzuführen, die bei der Isomerisierung aufgrund der Aufladung und der geometrischen Reorganisation wahrscheinlich desorbieren. Wie man sieht, nimmt mit jedem Isomerisierungszyklus der Anteil der Moleküle in der *cis*-Konformation zu, was an der zunehmenden Intensität im Bereich von ~ 7.5 eV zu identifizieren ist. Diese Intensitätszunahme kann so interpretiert werden, dass sich nach und nach ein Gleichgewicht zwischen Azobenzolmolekülen in der *trans*- und *cis*-Konformation auf der Substratoberfläche bildet und man nur einen Anteil davon mit der 365 nm Quelle schaltet.

Gleichzeitig trägt der Abbau des Multilagensystems dazu bei, dass bei geringen Filmdicken ein größerer Anteil an Molekülen in der *cis*-Konformation keine Aufladung verursacht, da die Wechselwirkung mit dem Substrat stärker ist und außerdem die Elektronen kürzere Strecken zu der obersten Schicht zurücklegen müssen.

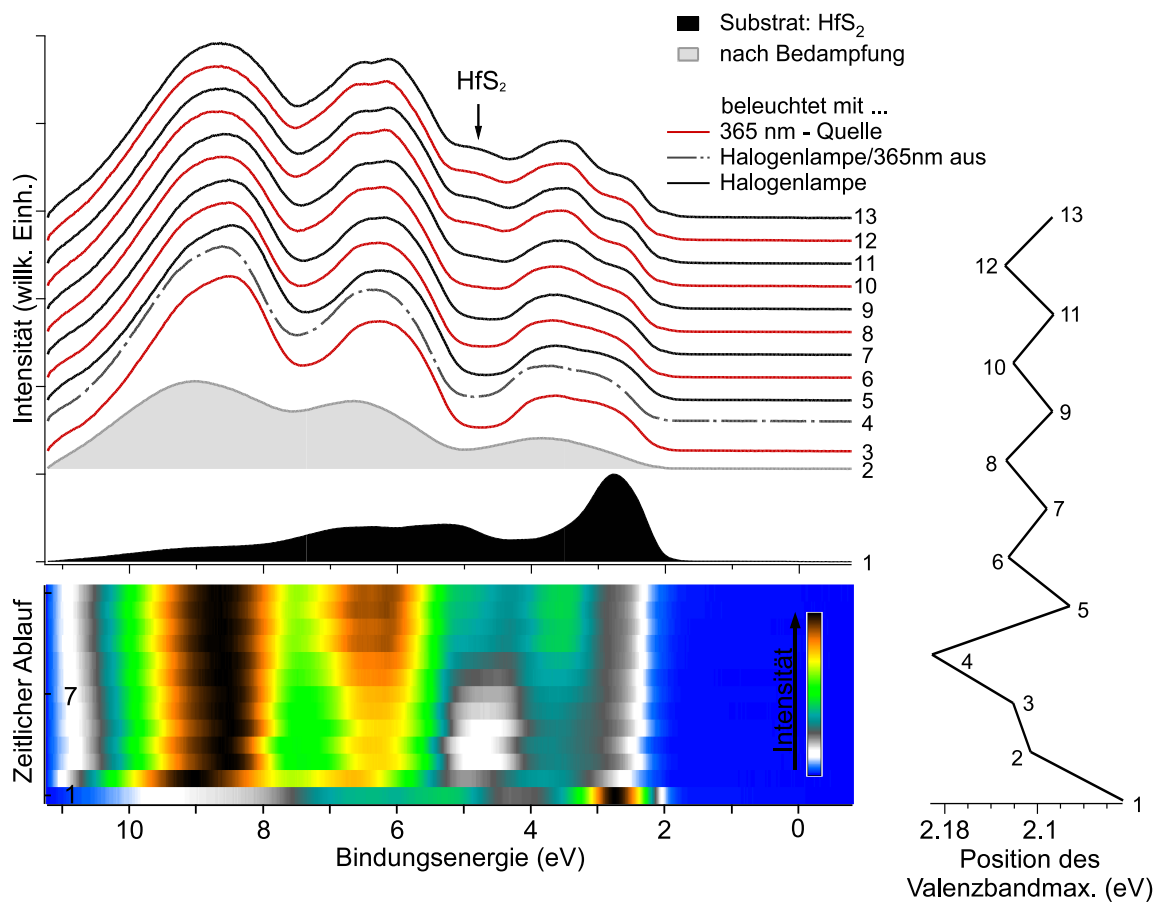


Abbildung 6.19: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS_2 sowie vom Substrat (unten) in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K). Das HfS_2 -Substrat wurde zuerst mit Azobenzol bedampft und anschließend abwechselnd mit einer 365 nm-Quelle (verringerte Intensität im Vergleich zu Abbildung 6.17) und einer Halogenlampe beleuchtet. Die Photoemissionsspektren sind mit Zahlen von 1(Substrat)-13(letzter Beleuchtungsschritt) versehen, um den zeitlichen Ablauf zu verdeutlichen. Rechts: Zeitlicher Verlauf des Valenzbandmaximums.

Eine Differenzierung zwischen der *trans*- und *cis*-Konformation ist in Abbildung 6.19 nicht eindeutig zu beobachten, da man nur einen Bruchteil der Moleküle hin- und herschaltet wie man an der Größe der Verschiebung des Valenzbandmaximums ablesen kann. In der Intensitätskarte der Abbildung 6.19 sind die besprochenen Änderungen des Valenzbandmaximums zu beobachten und außerdem eine Verschiebung des gesamten Spektrums in Abhängigkeit der Beleuchtungsquelle. Zudem erwartet man bei Überlagerung der Spektren von Azobenzol in der *trans* und *cis* Konformation eine Verbreiterung der Peaks, was an der Struktur bei 7.9 eV...9.5 eV und insbesondere bei 6 eV...6.6 eV gut zu erkennen ist.

Die Intensitätskarte der Abbildung 6.19 zeigt deutlich die Verbreiterung der Strukturen mit der Zahl der Isomerisierungsschritte, was auf einen erhöhten Anteil der Moleküle in der *cis*-Konformation hindeutet. Eine derart deutliche Verbreiterung wurde im Falle der Isomerisierung mit hoher Intensität der 365 nm Quelle nicht beobachtet, andererseits zeigen die Spektren eine

deutlich höhere Verschiebung aufgrund der Aufladung, was auch einen hohen Anteil geschalteter Azobenzolmoleküle andeutet.

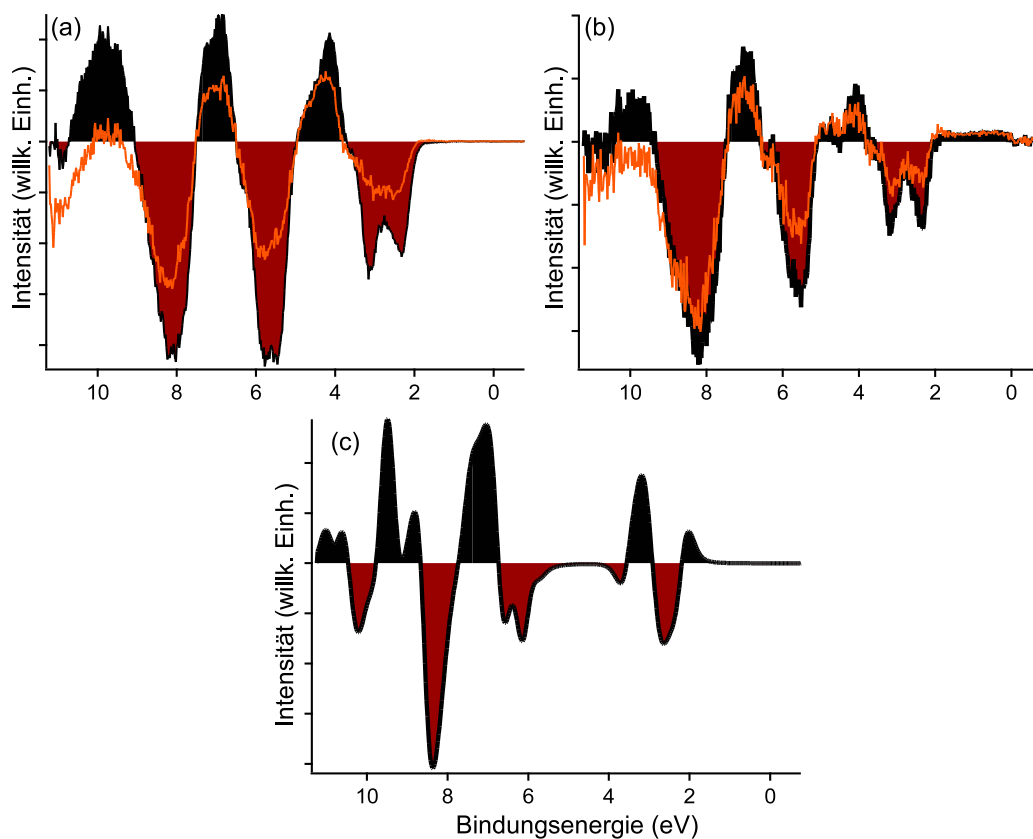


Abbildung 6.20: Differenzen von Photoemissionsspektren von azobenzolbedampften HfS_2 -Proben, die nacheinander mit einer 365 nm-Quelle und einer Halogenlampe beleuchtet wurden. (a): 4 und 5 aus Abbildung 6.17, (b): 11 und 12 aus Abbildung 6.19. In (c) ist das Differenzspektrum dargestellt, welches sich aus der in Abbildung 6.16 (rot und grau ausgefüllte Kurve) vorgestellten Simulation ergibt. Die orange Kurve in (a) und (b) stellt das Differenzspektrum dar, welches sich unter Berücksichtigung der Aufladung bei der Photoisomerisation ergibt ((a): 120 meV, (b): 20 meV).

Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden die Vorgänge, die in Abbildung 6.17 und 6.19 vorgestellt wurden, in Abbildung 6.20 verglichen. Es wurde ein Differenzspektrum der Isomerisierungsschritte 4/5 (Abbildung 6.17) und 11/12 (Abbildung 6.19) erstellt. Außerdem wurde mit Hilfe der in Abbildung 6.16 vorgestellten Simulation des Schaltvorganges ein Differenzspektrum erzeugt, um die Änderungen bei einer Photoisomerisation darzustellen. Weiterhin wurden bei der Bildung der Differenzspektren die Verschiebungen der EDCs aufgrund der Aufladung berücksichtigt. Hierzu wurden die Spektren, die unter Beleuchtung mit elektromagnetischer Strahlung von 365 nm (cis-Anordnung) aufgenommen wurden, um den Betrag von 120 meV (a) und 20 meV (b) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Man sieht in Abbildung 6.20, dass die Aufladung die Form des Differenzspektrums weitestgehend nicht ändert, so dass die beobachteten Änderun-

gen wahrscheinlich von dem Schaltvorgang induziert werden. Vergleicht man das (*trans* + *cis*)-*trans* Differenzspektrum, das aus der Simulation resultiert, mit den Differenzspektren, die auf gemessenen Daten basieren, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung fest. Die Lagen der Strukturen weichen von den theoretischen Werten etwas ab, da in der Simulation eine Koppelung der Moleküle zum Substrat nicht berücksichtigt wurde. Außerdem können Abweichungen auch darauf zurückgeführt werden, dass die Intensitäten der berechneten Peaks unbekannt sind (In der Simulation wurde für die Intensität der Peaks ein konstanter Betrag angenommen). Bei höheren Bindungsenergien (> 10 eV) machen sich diese Abweichungen besonders bemerkbar, da hier zudem der Beitrag der Peaks bei höheren Bindungsenergien nicht berücksichtigt werden kann. Bei niedrigen Bindungsenergien (< 5 eV) sind die gemessenen Strukturen bei ~ 3.2 eV und ~ 4 eV im Vergleich zu den theoretischen Daten um ca. 0.7 eV zu höheren Energien verschoben. Dies ist wahrscheinlich auf die in den Rechnungen nicht berücksichtigte Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat zurückzuführen. Bei ~ 2 eV erwartet man einen Intensitätszuwachs

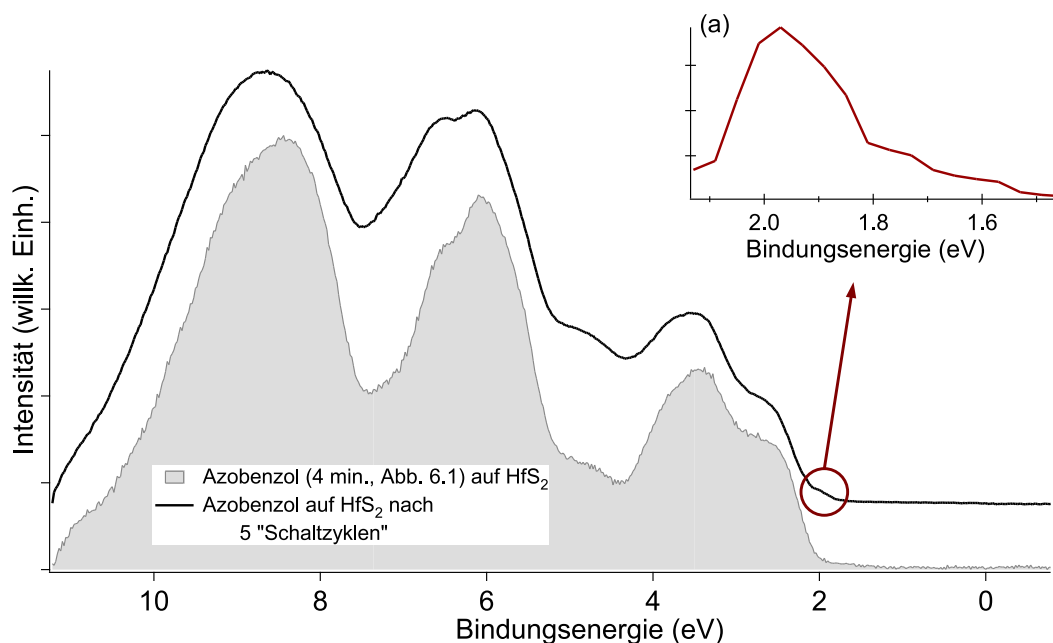


Abbildung 6.21: Photoemissionsspektrum von Azobenzol auf HfS₂ in normaler Emission ($h\nu=21.22$ eV, $\Delta E=42$ meV, $T < 120$ K). Vergleich eines unbeleuchteten Spektrums (Kapitel 6.1) mit dem letzten Beleuchtungsschritt (Schritt 13) aus Abbildung 6.19. Einschub (a): Untergrundbereinigtes Signal im Intervall von 1.45 eV...2.13 eV.

(Abbildung 6.16), der in den Differenzspektren (a) und (b) nicht beobachtet wird. Der bei ~ 2 eV erwartete Intensitätszuwachs soll nun anhand des Spektrums nach fünf Schaltzyklen (aus Abbildung 6.19) untersucht werden.

In Abbildung 6.21 wird analog zu Abbildung 6.18 ein sukzessiv mit Azobenzol bedampftes HfS₂-Substrat (4 min, Abbildung 6.1) mit dem letzten Spektrum aus Abbildung 6.19 verglichen. Man sieht hier, dass die Filmdicken in den beiden Spektren vergleichbar sind, was an der etwa gleich ausgeprägten Substratstruktur bei ~ 4.8 eV deutlich wird. Vergleicht man die Spektren nach den Beleuchtungsserien aus den Abbildungen 6.18 und 6.21, so stellt man fest, dass sie die gleichen

Strukturen aufweisen mit dem Unterschied, dass in Abbildungen 6.21 zusätzlich eine Struktur bei ca. 2 eV zu beobachten ist. Im Einschub (a) wurde das gemessene Signal auf einen kleinen Energiebereich begrenzt (1.45 eV...2.13 eV), die Datenpunkte zusammengefügt („gebinnt“) und das Spektrum vom Untergrund bereinigt. Man sieht hier, dass die Position des Peaks im Bereich von 1.9 eV...2 eV liegt. Dieser Peak kann dem HOMO von *cis*-Azobenzol zugeordnet werden, was den Erfolg des hier durchgeführten Photoisomerisationsversuches belegt.

Die Erwartungen an ein Spektrum, welches von Molekülen in der *cis*-Konformation stammt, wurden am Anfang dieses Kapitels anhand der theoretischen Rechnungen formuliert und beschränkten sich weitestgehend auf eine Intensitätszunahme in dem Bereich um ~ 7.3 eV. Diese Erwartungen werden übertroffen, da überdies noch weitere Intensitätszunahmen im Differenzspektrum beobachtet wurden, die bei einer Isomerisierung laut theoretischen Daten zu erwarten waren. Außerdem ist das HOMO des *cis*-Azobenzols als Schulter des Valenzbandmaximums zu beobachten. Da der HOMO-Peak nur bei geringer Intensität der 365 nm-Quelle beobachtet wurde, ist für eine Identifizierung des Schaltvorganges ein Experiment mit mehreren Schaltzyklen bei geringer Intensität der 365 nm Quelle vorzuziehen.

6.4 Zusammenfassung

Das Aufbringen von Azobenzol sowie zwei Derivaten auf die Oberflächen von TiTe_2 und HfS_2 wurde erfolgreich durchgeführt. Das Azobenzolmolekül zeigt auf dem Metall TiTe_2 ein anderes Verhalten als auf dem Halbleiter HfS_2 , was auf die schwache Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat zurückgeführt wird. Auf TiTe_2 findet Stranski-Krastanov-Wachstum statt, während auf HfS_2 wahrscheinlich Volmer-Weber-Wachstum vorliegt. Die Photoemissionsspektren von Azobenzol auf beiden Substraten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Azobenzol-Gasphasenspektren. Disperse Orange 3 konnte auf TiTe_2 erfolgreich aufgebracht werden. Dies gelang auf HfS_2 jedoch nicht, was vermutlich an der hohen thermischen Energie der DO3-Moleküle und der geringen Bindungsenergie liegt. Auf TiTe_2 zeigt ein DO3-Peak Dispersion und ein zusätzlicher Peak wird bei ~ 1 eV beobachtet. Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen ist diese Beobachtung mit einer stärkeren intermolekularen Wechselwirkung der Moleküle auf der Oberfläche oder zumindest in Domänen zu erklären. Im Falle von Azo-TATA wurden Photoemissionsspektren auf HfS_2 und TiTe_2 aufgenommen, die eine ähnliche Struktur aufweisen, jedoch hinsichtlich der Bindungsenergie verschoben sind, was auf eine unterschiedliche Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat zurückgeführt wird.

Im Isomerisationsversuch von Azobenzol auf HfS_2 wurden ein Intensitätszuwachs sowie ein neuer Peak im Spektrum beobachtet, die bei einer Photoisomerisation unter Berücksichtigung der theoretischen Werte zu erwarten waren. Eine Verschiebung der Spektren bei Einstrahlung mit der Schaltwellenlänge wird mit einer möglichen Aufladung durch die Moleküle in Verbindung gebracht, da die Moleküle in der *cis*-Konformation eine signifikant schlechtere Leitfähigkeit besitzen [38, 39].

Literatur

- [1] P. Ball and L. Garwin: *Science at the atomic scale*. Nature **355**, 761 (1992).

- [2] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and V. Laukhin: *Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound*. Nature **408**, 447 (2000).
- [3] G. V. Nazin, X. H. Qiu and W. Ho: *Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge*. Science **302**, 77 (2003).
- [4] R. Yamachika, M. Grobis, A. Wachowiak and M. F. Crommie: *Controlled Atomic Doping of a Single C₆₀ Molecule*. Science **304**, 281 (2003).
- [5] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz and H. E. Gaub: *Single-Molecule Optomechanical Cycle*. Science **296**, 1103 (2002).
- [6] K. Ichimura, S.-K. Oh and M. Nakagawa: *Light-Driven Motion of Liquids on a Photore sponsive Surface*. Science **288**, 1624 (2000).
- [7] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez and F. Zerbetto: *Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor*. Nature **424**, 174 (2003).
- [8] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada and B. J. Feringa: *Light-driven monodirectional molecular rotor*. Nature **401**, 152 (1999).
- [9] P. P. Birnbaum and D. W. G. Style: *The photo-isomerization of some azobenzene derivatives*. Trans. Faraday Soc. **50**, 1192 (1954).
- [10] Z. F- Liu, K. Hashimoto and A. Fujishima: *Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative*. Nature **347**, 658 (1990).
- [11] T. Muraoka, K. Kinbara and T. Aida: *Mechanical twisting of a guest by a photoresponsive host*. Nature **440**, 512 (2006).
- [12] K. P. Weidkamp, C. A. Hacker, M. P. Schwartz, X. Cao, R. M. Tromp and R. J. Hamers: *Interfacial Chemistry of Pentacene on Clean and Chemically Modified Silicon (001) Surfaces*. J. Phys. Chem. B **107**, 11142 (2003).
- [13] L. Kipp: *Bonds and Fermi surfaces studied by photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. A **75**, 59 (2002).
- [14] J. Wilson and A. Yoffe: *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- [15] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann: *Surface resonances at transition metal dichalcogenide heterostructures*. Phys. Rev. B **65**, 153314 (2002).
- [16] S. Tougaard: *Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*. Surface and interface analysis **25**, 137 (1997).

- [17] T. Kobayashi, K. Yokota, S. Nagakura: *Photoelectron spectra of trans-azobenzene and ben-zalaniline*. J. Elect. Spec. Rel. Phen. **6**, 167 (1975).
- [18] C. Hamann: *Diplomarbeit*. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2006).
- [19] G. Witte, S. Lukas, P. S. Bagus, C. Wöll: *Vacuum level alignment at organic/metal junctions: „Cushion“ effect and the interface dipole*. Appl. Phys. Lett. **87**, 263502 (2005).
- [20] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, J. Fink: *Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold*. J. Appl. Phys. **91**, 4872 (2002).
- [21] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- [22] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. K. Kafafi: *Initial stages of metal/organic semiconductor interface formation*. J. Appl. Phys. **88**, 889 (2000).
- [23] W. R. Salaneck: *Intermolecular Relaxation Energies in Anthracene*. Phys. Rev. Lett. **40**, 60 (1978).
- [24] W. R. Salaneck, C. B. Duke, W. Eberhardt, E. W. Plummer, H. J. Freund: *Temperature-Dependent Ultraviolet Photoemission Linewidth of Molecular Solids: Isopropyl Benzene*. Phys. Rev. Lett. **45**, 280 (1980).
- [25] N. Ueno, S. Kera, K. Sakamoto, K. K. Okudaira: *Energy band and electron-vibration coupling in organic thin films: photoelectron spectroscopy as a powerful tool for studying the charge transport*. Appl. Phys. A **92**, 495 (2008).
- [26] S. M. Sze: *Semiconductor devices*. John Wiley & Sons (1985).
- [27] S. G. Ray, R. Naaman: *The role of the composition of organic layer in determining its electronic structure*. Chem Phys. Lett. **341**, 51 (2001).
- [28] D. Gibbs, J. E. Cunningham, C. P. Flynn: *Neutral excited configuration of rare-gas atoms adsorbed on alkali metals*. Phys. Rev. B **29**, 5292 (1984).
- [29] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter (2006).
- [30] S. Ahmed, P. A. Lee: *Electrical properties and memory effects in hafnium disulphide single-crystal devices*. J. Phys. D: Appl. Phys **6**, 593 (1973).
- [31] V. N. Strocov, E. E. Krasovskii, W. Schattke, N. Barrett, H. Berger, D. Schrupp, and R. Claessen: *Three-dimensional band structure of layered TiTe₂: Photoemission final-state effects*. Phys. Rev. B **74**, 195125 (2006).
- [32] D. L. Smith: *Thin-film deposition*. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1995).

- [33] R. Weber, B. Winter, I. V. Hertel, B. Stiller, S. Schrader, L. Brehmer, N. Koch: *Photoemission from Azobenzene Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*. J. Phys. Chem. B **107**, 7768 (2003).
- [34] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie: *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*. Phys. Rev. Lett. **99**, 038301 (2007).
- [35] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder: *Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation*. Chem. Phys. Lett. **444**, 85 (2007).
- [36] G. Beamson, A. Bunn, D. Briggs: *High-resolution Monochromated XPS of Poly(methyl methacrylate) Thin Films on a Conducting Substrate*. Surf. Inter. Anal. **17**, 105 (1991).
- [37] X. Yu, H. Hantsche: *Vertical Differential Charging in Monochromatized Small Spot X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Surf. Inter. Anal. **20**, 555 (1993).
- [38] C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg, J. L. Krause: *Coherent Electron Transport through an Azobenzene Molecule: A Light-Driven Molecular Switch*. Phys. Rev. Lett. **92**, 158301 (2004).
- [39] C. Zhang, Y. He, H.-P. Cheng, Y. Xue, M. A. Ratner, X.-G. Zhang, P. Krstic: *Current-voltage characteristics through a single light-sensitive molecule*. Phys. Rev. B **73**, 125445 (2006).
- [40] N. Koch, D. Pop, R. L. Weber, N. Böwering, B. Winter, M. Wick, G. Leising, I. V. Hertel, W. Braun: *Radiation induced degradation and surface charging of organic thin films in ultraviolet photoemission spectroscopy*. Thin Solid Films **391**, 81 (2001).
- [41] E.-E. Koch: *Photoemission from Organic Molecular Solids and Organometallic Compounds*. Physica Scripta **T17**, 120 (1987).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, den elektronenspektroskopischen Nachweis der lichtinduzierten Schaltung von schaltbaren Molekülen auf im Ultrahochvakuum in situ präparierten Oberflächen zu erbringen. Zuerst galt es jedoch, die Photoisomere auf den Oberflächen der verwendeten Substrate TiTe_2 und HfS_2 zu charakterisieren.

Hierzu mussten zuerst die Photoisomere unter Ultrahochvakuumbedingungen intakt auf die Kristalloberflächen aufgebracht werden. Zu diesem Zweck wurde erfolgreich eine Verdampferquelle im Rahmen dieser Arbeit konstruiert. Ein Vergleich der hier gemessenen Photoemissionsspektren von adsorbierten Photoisomeren mit Gasphasenspektren aus der Literatur zeigt eine hervorragende Übereinstimmung, so dass *eine Fragmentierung der Moleküle während der Präparation nahezu ausgeschlossen werden kann.*

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Molekülen zeigt eine Abhängigkeit von der elektronischen Struktur des Substrates. *Die Wechselwirkung von Azobenzol mit TiTe_2 ist stärker als mit HfS_2 . Das Molekül Disperse Orange 3 zeigt hinsichtlich der Wechselwirkung mit dem Substrat ähnliche Eigenschaften wie Azobenzol.* Dies wird auch dadurch bestätigt, dass eine Untersuchung von Disperse Orange 3 auf HfS_2 nicht durchgeführt werden konnte, da die thermische Energie des Moleküls vermutlich höher ist als die Bindungsenergie zum Substrat. *Im Falle von Azo-TATA ist die Wechselwirkung mit HfS_2 stärker als mit TiTe_2 .*

Die Bindungsverhältnisse von Azobenzol auf TiTe_2 und HfS_2 ändern sich mit zunehmender Filmdicke, da die Wechselwirkung mit dem Substrat schwächer wird. In den Photoemissionsspektren beobachtet man aus diesem Grunde eine Verschiebung der Molekülorbitale zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Bedampfungszeit. Der Unterschied der Bindungsenergien eines Multilagensystems und eines Monolagensystems (oder einiger weniger Lagen) zum Substrat konnte mit einem dem Azobenzol ähnlichem Molekül Stilben zu ~ 0.2 eV abgeschätzt werden. Im Falle von Disperse Orange 3 und Azo-TATA konnten die Bindungsverhältnisse mit zunehmender Filmdicke nicht untersucht werden, da wahrscheinlich aufgrund der größeren thermischen Energie ein Multilagensystem (wie bei Azobenzol beobachtet) auf die Kristalloberfläche nicht aufgebracht werden konnte.

Die substratabhängigen Unterschiede der Wechselwirkung mit dem Adsorbat haben auch einen Einfluss auf das Filmwachstum. *Azobenzol zeigt auf TiTe_2 Stranski-Krastanov-Wachstum (Lagenwachstum), während auf HfS_2 wahrscheinlich Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) stattfindet.*

Eine langreichweitige Ordnung der Moleküle konnte für Disperse Orange 3 auf TiTe_2 ermittelt werden, denn in den Photoemissionsspektren konnte ein zusätzlicher Peak beobachtet werden, der laut Rechnungen bei Bildung von DO3-Dimeren zu erwarten ist. Außerdem wird im Spektrum ein DO3-Peak beobachtet, der eine Dispersion von ~ 90 meV aufweist und damit eine langreichweitige Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche bekräftigt.

Unter dem Gesichtspunkt, die Moleküle auf der Kristalloberfläche schalten zu wollen, konnte aufbauend auf den zuvor gemachten Untersuchungen, das vielversprechendste System ausgewählt werden. Dies ist das HfS_2 /Azobenzol-System, da die Kopplung der Moleküle zum Substrat hier am schwächsten ist.

Nach Bestrahlung der adsorbierten Moleküle mit der entsprechenden Wellenlänge (365 nm) wurden in den gemessenen Spektren Änderungen beobachtet, die einen erfolgreichen Schaltvorgang nachweisen.

Die Differenzspektren der hier vorgestellten Photoisomerisationsversuche entsprechen weitestgehend den theoretisch erwarteten Änderungen. Hinzukommend wurde im Photoemissionspektrum nach der Bestrahlung mit der 365 nm-Quelle ein weiterer Peak beobachtet, der unter Berücksichtigung der theoretischen Daten dem HOMO-Peaks der *cis*-Konformation zugeordnet werden kann.

Zum Verständnis der Eigenschaften (insbesondere der Fluoreszenz) der MOP4-Moleküle auf Kristalloberflächen (wie Glimmer) wurde ein MOP4-Kristall gezüchtet. Für die Herstellung des Einkristalls wurde ein bestehendes Konzept für eine Ofenanordnung aufgegriffen und derart weiterentwickelt, dass insbesondere nicht optimale Ausgangsparameter schnellstmöglich erkannt werden konnten. Der mit dem weiterentwickelten Aufbau hergestellte MOP4-Kristall wurde in Kooperation mit dem Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität hinsichtlich der Struktur untersucht. Der farblose, durchsichtige Kristall wurde auch auf die grundlegenden elektronischen Eigenschaften wie die Leitfähigkeit untersucht. Hierbei wurde die Größe der Bandlücke zu ~ 3.22 eV bestimmt. Darüber hinaus wurden an dem Isolator Fluoreszenzmessungen in Kooperation mit der University of Southern Denmark durchgeführt. Das Fluoreszenzspektrum des Einkristalls ist dem der MOP4-Nanofasern auf Glimmer sehr ähnlich mit der Einschränkung, dass das Fluoreszenzmaximum bei niedrigeren Energien (ca. 200 meV) zu finden ist, *so dass die Fluoreszenzeigenschaften von MOP4 auf Glimmer den intrinsischen Eigenschaften von MOP4 zugesprochen werden können.* Die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums ist auf die Wechselwirkung der Moleküle im Kristallverbund zurückzuführen.

Weitergehende Untersuchungen der Photoisomere auf den Oberflächen der Übergangsmetalldichalkogenide können mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experiment zur inversen Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden, wie z.B. der HOMO-LUMO-Abstand. Die hier vorgestellten Untersuchungen von Kristalloberflächen können auf weitere Substrate ausgedehnt werden, die eine starke Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat aufweisen, so dass die Verformung des Moleküls sowie die Auswirkung der Wechselwirkung auf die Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche untersucht werden kann. Bei der Wahl des zu sublimierenden Moleküls ist man nicht nur auf die Photoisomere beschränkt, so dass sich hier die Möglichkeit anbietet, eine beliebige Eigenschaft des Moleküls zu stimulieren.

Desweiteren besteht die Möglichkeit einen Einkristall zu züchten, dessen Bausteine schaltbare Moleküle sind, so dass unter Umständen sich die Photoisomerisierung an der Volumenausdehnung messen lassen kann.

Internationale Zeitschriften

1. J. Iwicki, C. Näther, M. Schiek, A. Lützen, H.-G. Rubahn, K. Rossnagel, L. Kipp
Crystal structure of 1,4'''-Dimethoxy-4,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl
eingereicht
2. J. Iwicki, M. Kalläne, J. Buck, F. Köhler, R. Herges, K. Rossnagel, L. Kipp
Photoisomers on surfaces of $TiTe_2$ and HfS_2
in Vorbereitung
3. J. Iwicki, M. Kalläne, J. Buck, F. Köhler, R. Herges, K. Rossnagel, L. Kipp
Photoisomerization of Azobenzene on HfS_2
in Vorbereitung

Forschungsberichte

1. J. Iwicki, B. Murphy, M. Kalläne, K. Rossnagel und L. Kipp
Electronic structure of pentacene on layered materials
HASYLAB Annual Report 2004
2. M. Quitzau, B. Murphy, J. Iwicki, K. Rossnagel und L. Kipp
ARUPS and XPS studies of phenylazobenzoic acid on the layered material HfS_2
HASYLAB Annual Report 2005
3. J. Iwicki, C. Hamann, K. Rossnagel und L. Kipp
Photoemission studies of phenylazobenzoic acid on HfS_2
HASYLAB Annual Report 2006
4. J. Iwicki, C. Hamann, K. Rossnagel und L. Kipp
XPS studies of phenylazobenzoic acid on HfS_2 and Disperse Orange 3 on $TiTe_2$
HASYLAB Annual Report 2007

Nationale Konferenzen

1. J. Iwicki, A. Kamenz, O. Seifarth, S. Habouti, M. Kalläne und L. Kipp
Geometric and electronic structure of epitaxial PbS on HfS₂
DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2004, Posterpräsentation
2. D. Rahn, B. Murphy, J. Iwicki, M. Kalläne, K. Rossnagel, F. Tuzcek und L. Kipp
An investigation of Nitrogen interaction at the Iron Pyrite (100) surface
DPG Frühjahrstagung, Berlin 2005, Posterpräsentation
3. F. Baehr, J. Iwicki, B. Murphy, M. Kalläne, K. Rossnagel und L. Kipp
Geometric and electronic structure of pentacene on layered materials
DPG Frühjahrstagung, Berlin 2005, Posterpräsentation
4. M. Quitzau, C. Thede, B. Murphy, J. Iwicki, K. Rossnagel und L. Kipp
ARUPS and XPS studies of phenylazobenzoic acid on the layered material HfS₂
DPG Frühjahrstagung, Dresden 2006, Posterpräsentation
5. J. Iwicki, S. Kobelt, C. Hamann, K. Rossnagel und L. Kipp
XPS and ARPES studies of azobenzene derivatives on HfS₂
DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2007, Posterpräsentation
6. J. Iwicki, T. Peter, K. Rossnagel und L. Kipp
XPS and ARPES studies of azobenzene derivatives on layered materials
DPG Frühjahrstagung, Berlin 2008, Posterpräsentation

Danksagung

- An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. L. Kipp für die Überlassung dieses interessanten Themas und für die Möglichkeit der Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe danken.
- Ein großer Dank gebührt Dr. Kai Rossnagel, der mit vielen kreativen Anregungen und Diskussionen diese Arbeit sehr erleichtert hat.
- Desweiteren möchte ich Dr. Matthias Kalläne für viele anregende Diskussionen, wissenschaftliche Erörterungen und seine stete Hilfsbereitschaft danken.
- Für die Umsetzung meiner „Ideen“ und auch für Ratschläge andere Gebiete betreffend danke ich Herrn Dipl. Ing. Tim Riedel und Herrn Wilfried Kröger
- Insbesondere möchte ich bei Dipl. Phys. Jens Buck, Dipl. Phys. Martin Marczynski, Dipl. Phys. Christian Hamann, Dipl. Phys. Eric Ludwig, Dipl. Phys. Stefan Hellmann und Dipl. Phys. Dirk Rahn für die Diskussionsbereitschaft und die Kooperation im Labor danken.
- Ebenso möchte ich PD Dr. Christian Näther und Dr. Manuela Schiek für die fruchtbare Kooperation danken.
- Außerdem möchte ich Dipl. Chem. Jens Kubitschke und Dr. Claudia Bornholdt für die Herstellung der Moleküle danken.
- Dr. Felix Köhler und Prof. Dr. Rainer Herges danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die theoretischen Rechnungen.
- Ebenfalls möchte ich mich bei Dipl. Ing. Manfred Stiller, Dr. Sönke Harm, Jörg Neubauer und Joost Jakobs für die Hilfe, wenn „etwas nicht ging“, bedanken.
- Für die Unterstützung den administrativen Teil der Arbeit betreffend möchte ich mich bei Monika Seeger bedanken. Günter Jonas, Bernd Hipp und Horst Kozielski danke ich für die Unterstützung im EDV-Bereich.
- Der Werkstatt und insbesondere M. Brix möchte ich für die sehr nette Zusammenarbeit danken.
- Meinen Eltern und meinen Schwestern danke ich dafür, dass Sie an mich geglaubt haben.
- Meiner Frau Erika und meinen Töchtern Rebeka und Hana danke ich dafür, dass kein Tief tief war.

Lebenslauf

Jaroslaw Iwicki
geboren am 16. Dezember 1977
in Wiebork (Polen)

verheiratet, 2 Kinder
deutsche Staatsangehörigkeit

1984-1988	Grundschule in Sępólno Krajeńskie (Polen)
1988	Immanuel-Kant-Gymnasium in Dortmund
1989-1998	Gymnasium Altenholz
1998	Allgemeine Hochschulreife
1998-1999	Grundwehrdienst in Rendsburg
1999-2005	Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
2001	Vordiplom in Physik
2005	Diplom in Physik Diplomarbeit bei Prof. Dr. L. Kipp zum Thema: <i>Untersuchung von Pentacenen auf TaS₂ und TiSe₂ mittels Photoelektronenspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie</i>
2005	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. L. Kipp
2005-2009	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig unter der Beratung meiner wissenschaftlichen Lehrer erstellt habe und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den