

Untersuchung der Adsorption von organischen Molekülen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Universität Duisburg-Essen

von

Tobias Kunstmann

geb. am 05. Mai 1970

in Wiesbaden

2004

Tag der Prüfung: 11.02.2005

Gutachter: Prof. Dr. R. Möller

Prof. Dr. A. Wucher

Vorsitzender: Prof. Dr. L. Schäfer

1. EINLEITUNG	5
2. EXPERIMENTELLER AUFBAU	7
2.1. Die Präparationskammer	8
2.1.1. Die Aufdampfquellen	10
2.1.2. Der Manipulator	11
2.1.3. Das Quadrupolmassenspektrometer	13
2.2. Die Transfereinheit	17
2.3. Die Schleuse	18
2.4. Die Analysekkammer	18
2.4.1. Der Analysator	18
2.4.2. Die Röntgenröhre	21
2.5. Die STM-Kammer	22
2.5.1. Das Rastertunnelmikroskop	22
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	24
3.1. Adsorption	24
3.2. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	26
3.2.1. Modell zur Desorption dicker organischer Schichten	31
3.2.2. Auswerteverfahren der Thermischen Desorptionsspektroskopie	33
3.3. Photoelektronenspektroskopie	36
3.4. Theoretische Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie	47
4. DAS TWEEZER MOLEKÜL UND TCNQ	50
4.1. Die Benzolpinzette	50

4.2. TCNQ	52
5. TDS AN TWEEZER AUF NI(111)	54
5.1. Thermische Desorption an Multilagen	56
5.2. TDS an Mono- und Submonolagen	61
6. TDS AN TCNQ AUF NI(111)	69
7. TDS AN HETEROSCHICHTEN TNCQ/TWEEZER/NI(111)	76
8. XPS AN TWEEZER AUF NI(111)	79
9. XPS AN TCNQ AUF NI(111)	80
9.1.1. Die N1s Region	80
9.1.2. Die C1s Region	81
10. STM AN TWEEZER AUF NI(111)	88
11. ZUSAMMENFASSUNG	94
12. AUSBLICK	96
13. LITERATURVERZEICHNIS	97

1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die nicht kovalente Wechselwirkung von Molekülen auf einer Oberfläche untersucht. Die Untersuchungen waren eingebettet in den SFB 452 „Supramolekulare Chemie“, der die Synthese und Untersuchung funktionalisierter Moleküle zum Ziel hat. Der Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung nicht kovalenter selektiver Wechselwirkungen, die unter anderem dem Schlüssel Schloss Prinzip zugrunde liegen. Dieses liegt den meisten biologischen Erkennungsmechanismen zu Grunde und wurde vor etwa 100 Jahren von Emil Fischer formuliert [Fischer1894]. Da der Schwerpunkt des SFB in der Chemie liegt, diese Arbeit aber in der Oberflächenphysik angesiedelt ist, sollen nun zunächst einige Begriffe bzw. Bezeichnungen geklärt werden. Die Verbindung zweier Moleküle nach dem Schlüssel Schloss Prinzip wird üblicherweise als Komplex bezeichnet. Wenn eines der verwendeten Moleküle eine Kavität aufweist, in die das zweite Molekül aufgenommen wird, spricht man hierbei auch von Gast-Wirt-Systemen. In der Chemie wird das Wirtsmolekül oft als Substrat bezeichnet, da dieser Begriff aber in der Oberflächenphysik für eine Oberfläche verwendet wird, bezeichnen wir im folgenden die Moleküle als Gast bzw. Wirt.

Das in dieser Arbeit untersuchte Wirtsmolekül wird aufgrund seiner Form, im Folgenden immer als Pinzette, oder englisch „Tweezer“ bezeichnet. Dieses wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Klärner synthetisiert [Kamieth98]. Als Gastmolekül wurde kommerzielles Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) der Firma Aldrich verwendet. Die Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollte, war, ob die beiden Moleküle, die in Lösung einen Komplex bilden, auch auf der Oberfläche ein entsprechendes Verhalten zeigen.

Im Verlauf der Arbeit wurden zunächst die Voraussetzungen für die Präparation molekularer Schichten mit diesen Molekülen unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht. Es zeigte sich, dass beide Moleküle thermisch verdampft werden können, ohne, dass eine nennenswerte Zersetzung geschieht. Mit Hilfe thermischer Desorptionsspektroskopie wurde dann die Bindungsenergie der Moleküle auf der Nickeloberfläche bestimmt. Weiterhin konnte so auch die Bedeckung als Funktion der

Aufdampfparameter ermittelt werden. Die räumliche Anordnung auf der Oberfläche sollte dann mit der Rastertunnelmikroskopie analysiert werden. Die chemische Umgebung der adsorbierten Moleküle wurde mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. In einem letzten Schritt wurde eine Heteroschicht von TCNQ auf Tweezer auf Nickel mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Hierbei stand die Frage im Vordergrund, ob sich der Komplex auch ohne Lösungsmittel auf einer Oberfläche bilden kann.

2. Experimenteller Aufbau

Die Messungen der vorgelegten Arbeit erfolgten an einer UHV Anlage, die auf einem Escalab MK II der Firma VG basiert. Die Anlage ist auf Untersuchung organischer Moleküle optimiert. Im Rahmen der Doktorarbeiten [Gabriel02], [Stöhr02a] und dieser wurden mehrere Modifikationen vorgenommen. Es wurde ein Rastertunnelmikroskop (STM) hinzugefügt, sowie ein Transfer und eine Schleuse. Es wird das Probenträgersystem der Firma Omicron verwendet. Das Schaubild gibt einen Überblick über die gesamte Anlage.

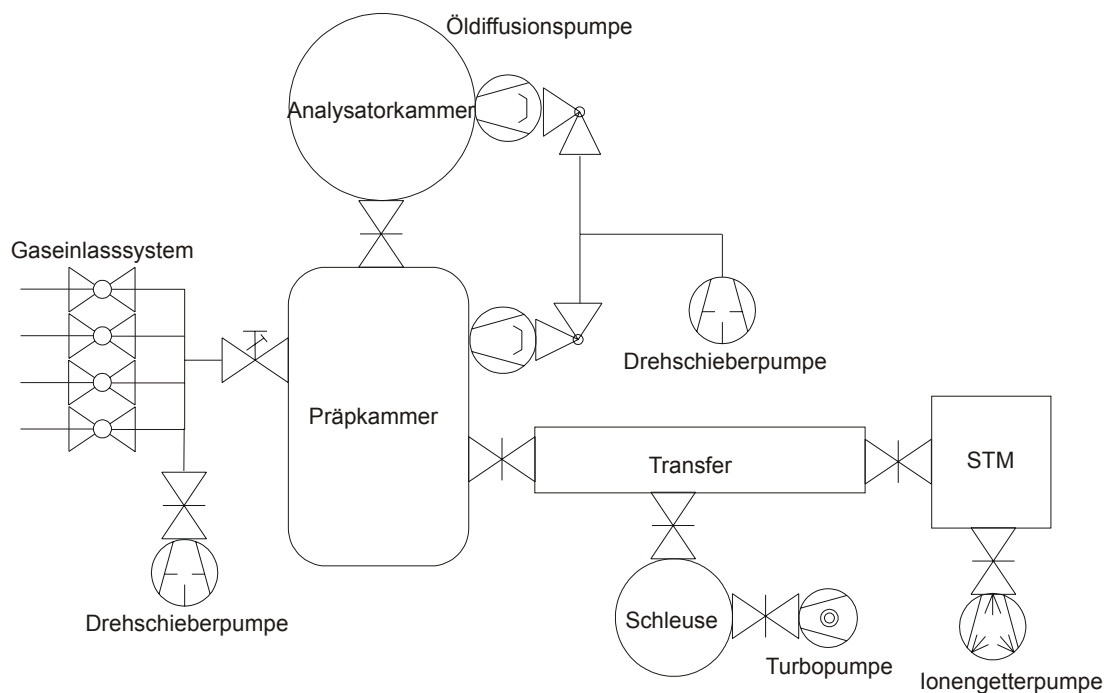


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Messapparatur mit den wichtigsten Vakuumkomponenten

Der Enddruck der gesamten Anlage liegt im Bereich von $< 8 \cdot 10^{-11}$ mbar. Dieses Ultra Hoch Vakuum ist notwendig um definierte Bedingungen für die Experimente zu erhalten. Damit solch niedriger Druck erreicht werden kann, ist es notwendig die Anlage auszuheizen. Hierbei desorbiert der Wasserfilm von den Wänden. Für Analysator- und Präparationskammer steht eine Ausheizbox zur Verfügung. Die Transfereinheit und die STM-Kammer werden mit Heizbändern versehen und in Aluminiumfolie eingewickelt. Die Aluminiumfolie dient der gleichmäßigen Temperaturverteilung und der Isolation. Die Anlage wird auf etwa 120°C erhitzt. Der Ausheizvorgang dauert typischer Weise 12-24 h.

Während des Ausheizens wird die Kammer mittels Turbomolekularpumpen gepumpt. Danach werden Ionengetterpumpen und Öldiffusionspumpen verwendet. Im Folgenden werden die einzelnen Kammern beschrieben sowie einzelne wichtige Komponenten des Systems.

2.1. Die Präparationskammer

An der Präparationskammer ist auf einer Seite die Analysatorkammer angebracht, auf der anderen Seite der Transfer zur Schleuse und zum STM. Ein Manipulator ermöglicht es die Proben zwischen Präparationskammer und Analysatorkammer zu transferieren. Der Manipulator dient auch der Probenpräparation. Ein Wobblestick ermöglicht das Umsetzen der Proben vom Manipulator auf den Transfer. Im Folgenden werden die Komponenten, die der Präparation dienen, kurz aufgeführt, einige Wichtige werden in Unterkapiteln detailliert beschrieben.

- Zwei Molekülaufdampfquellen, zur Sublimation organischer Moleküle.
- Zur Reinigung der Proben eine Sputterkanone, die einen Argonionenstrahl bis ca. 2kV beschleunigt, der Probenstrom liegt bei $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Ein Dosierventil zum definierten Einlassen von Gasen, in dieser Arbeit ausschließlich O_2 zur Reinigung des Nickelkristalls.
- Eine Probenheizung um die Proben auf über 1000 K zu heizen.
- Zwei Wobblesticks
- Ein Quadrupolmassenspektrometer ermöglicht den Restgasdruck während der Probenpräparation zu kontrollieren, und die Aufdampftrate während der Molekülpräparation zu bestimmen.

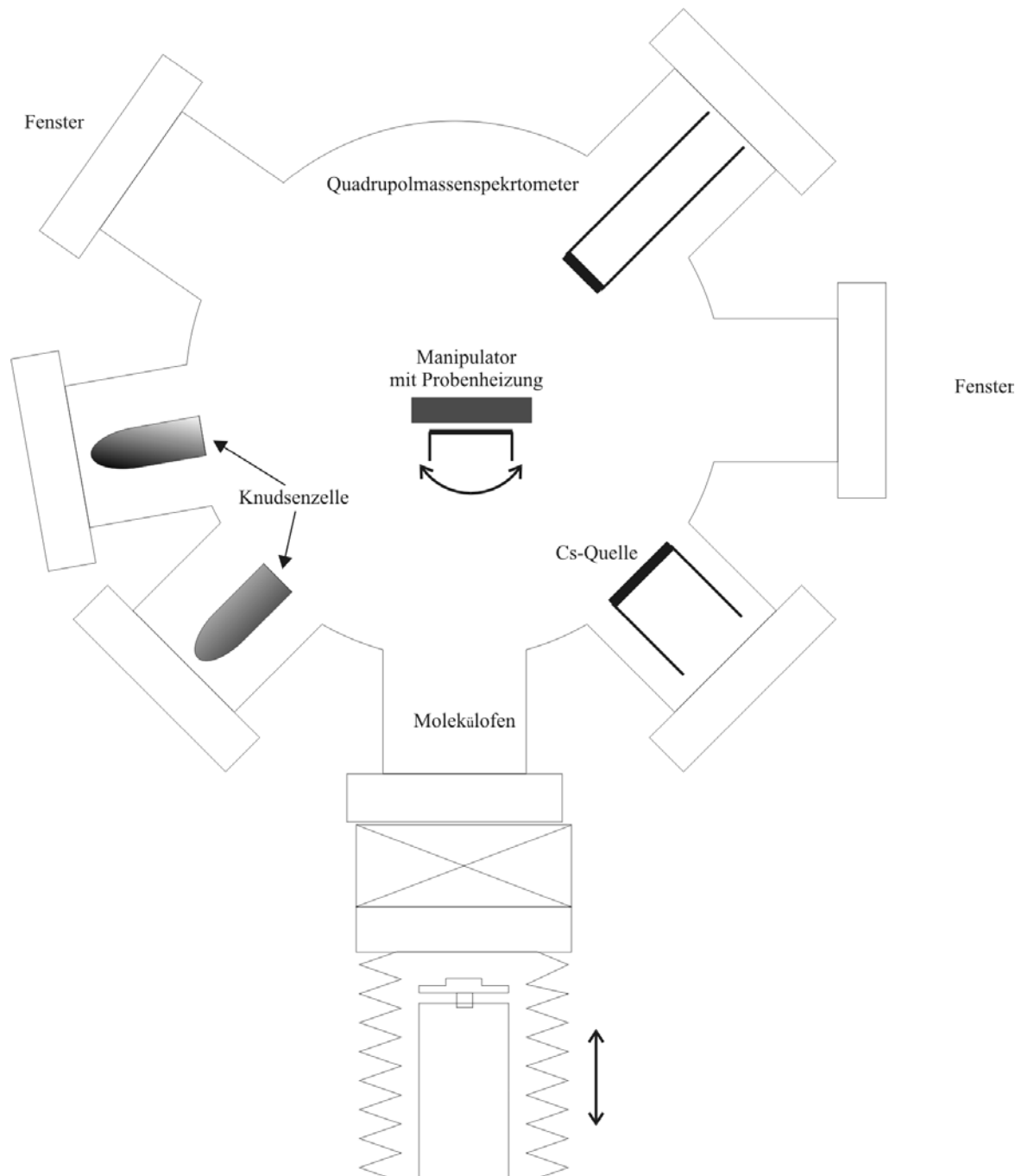


Abbildung 2-2: Schnitt durch die Präparationskammer in axialer Richtung. Man sieht die angeflanschten Komponenten.

2.1.1. Die Aufdampfquellen

An der Präparationskammer stehen zwei verschiedene Aufdampfquellen zur Verfügung. Die erste ist eine kommerzielle Knudsenzelle (siehe Abbildung), Durch die beiden Metallröhrchen (1a 1b) kann Kühlflüssigkeit zum Verdampfer geleitet werden. Der elektrische Anschluss (2) beinhaltet neben der Stromzufuhr auch ein Thermoelement. Der eigentliche Verdampfer ist von einer Abschirmung (3) umgeben. Die Knudsenzelle lässt sich mit dem Shutter (4), der wie ein Deckel funktioniert, dicht abschließen. Damit ist diese Quelle hervorragend geeignet leicht flüchtige Materialien zu verdampfen, deren Sublimationstemperatur auch unterhalb von 100 °C liegen kann.

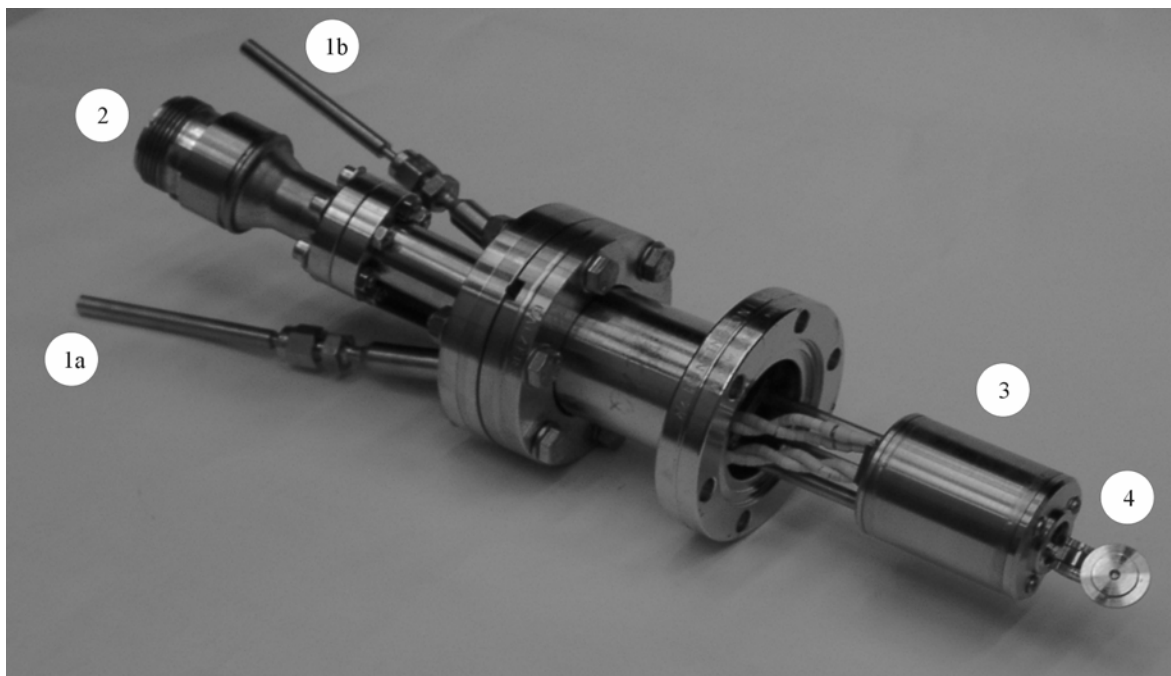


Abbildung 2-3: Bild der kommerziellen Knudsenzelle, man erkennt deutlich die LN₂-Zuleitung (1a, 1b) sowie den elektrischen Anschluss (2). Auf der UHV Seite der Knudsenzelle sieht man die Abschirmung (3) und den Shutter (4), der es erlaubt die Knudsenzelle dicht zu schließen.

Die zweite Aufdampfquelle ist ein Eigenbau. Hier sind auf einem 38CF Flansch drei Verdampfer aufgebaut. Jeder Verdampfer besteht aus einem Glastiegel, der in einem Quarzglasbehälter untergebracht ist. Die Quarzglasbehälter sind jeweils von einem Wolframfilament umgeben. Die Tiegeltemperatur wird direkt mit einem K-Typ Thermoelement gemessen. Als Shutter dient eine Scheibe, die drehbar über den Tiegeln angebracht ist. Durch geeignete Bohrungen ist es möglich sowohl je einen Tiegel, als auch zwei frei wählbare gleichzeitig zu öffnen.

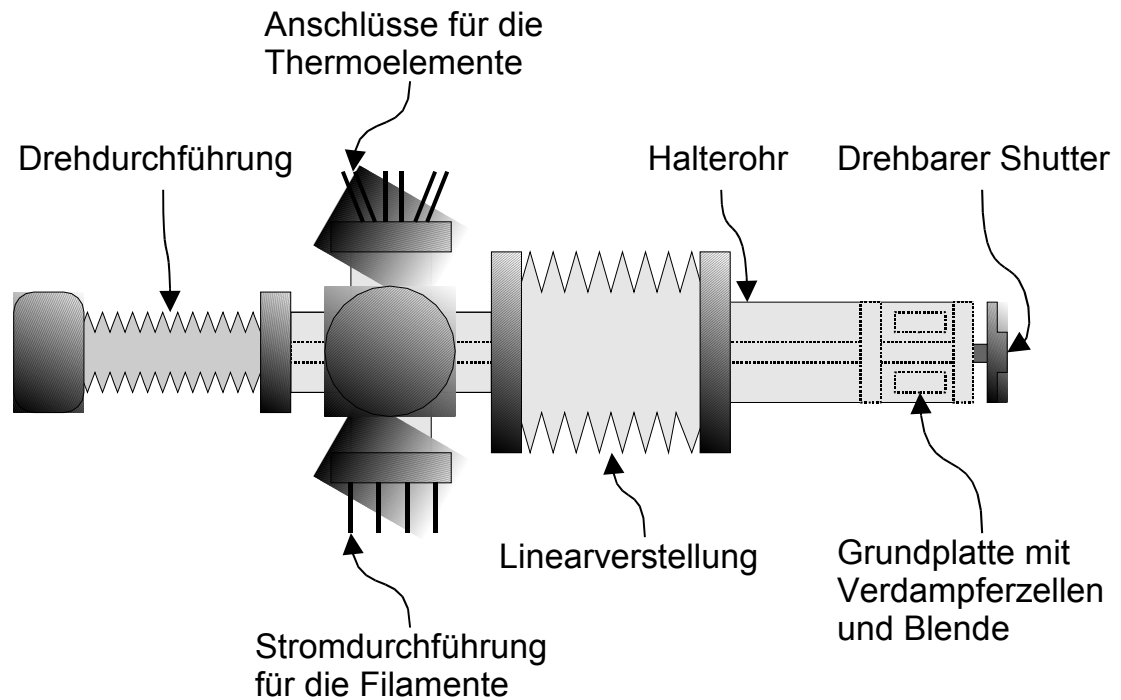


Abbildung 2-4: Abbildung des Eigenbau Molekülverdampfers [Wagner00]

Der Shutter kann prinzipbedingt nicht dicht schließen. Dies führt bei Verwendung von Molekülen mit niedriger Sublimationstemperatur (bis 120°C) zu Schwierigkeiten, weil nach Schließen des Shutters die Moleküle nicht an diesem adsorbieren, sondern nur reflektiert werden, so können einige der Moleküle die Probe erreichen. Der im Massenspektrometer nachgewiesene Teilchenfluss wird nicht mehr um Größenordnungen verringert, sondern nur noch etwa um den Faktor zwei.

Die Temperaturen, die sich mit dem Ofen erreichen lassen, liegen ungefähr bei der Schmelztemperatur von Silber, also bei 1000°C . Die Konstruktion bietet die Möglichkeit den Ofen durch ein Ventil von der Kammer abzukoppeln und getrennt zu pumpen, dadurch kann man die Molekülsorten wechseln, ohne die gesamte Anlage zu belüften. Mittlerweile wurde ein verbesserter Ofen entwickelt, der thermisch weniger träge ist. Allerdings wurde er bei den hier vorgestellten Messungen noch nicht eingesetzt.

2.1.2. Der Manipulator

Der Manipulator, besteht aus einer Molybdänplatte von Omicron, die an einem Kupferblock angebracht ist. Unter der Molybdänplatte ist ein Filament angebracht, dessen maximale Heizleistung von 100 Watt reicht aus die Probe innerhalb von 30 Sekunden auf 1000 K zu erwärmen. Die hohen Temperaturen, sind sowohl für die thermische Desorption, als auch für das Ausheilen des Kristalls nach dem Ionenzerstäuben notwendig.

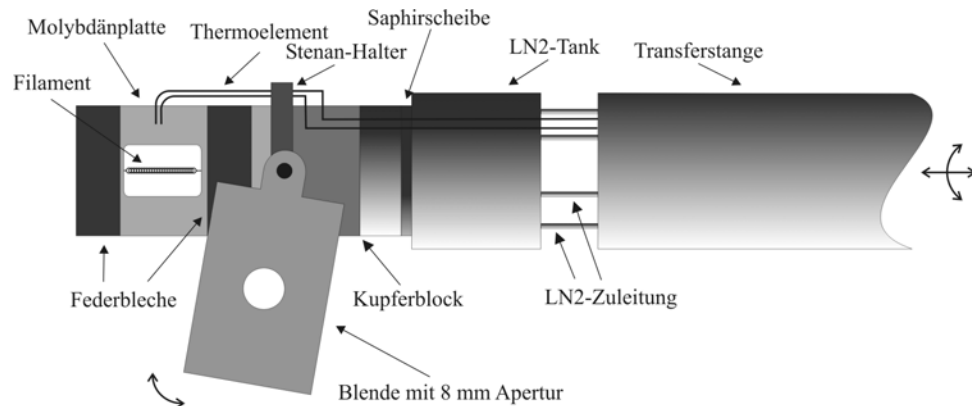


Abbildung 2-5: Skizze des Probenhalters, wie er seit dem Umbau auf das Omicron System verwendet wird.

Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Ein Tank dient als Reservoir daran ist durch eine Saphirscheibe elektrisch isoliert ein Kupferblock montiert, der als „thermische Masse“ dient. Hierdurch wird verhindert, dass das Abkühlen der Probe nach dem Heizen zu lange dauert. Die elektrische Isolierung ist notwendig, damit das elektrische Potential der Probe frei gewählt werden kann. Ein K-Typ Thermoelement misst die Temperatur der Probe. Der erreichbare Temperaturbereich geht von 100 K bei Stickstoffkühlung über 1000 K mittels Filamentheizung und ca. 1500 K mit Elektronenstoßheizung. Eine Blende wird beim Aufdampfen der Moleküle vor den Probenhalter geklappt, die Maske ermöglicht ein Aufbringen der Moleküle auf den Kristall, ohne den Probenhalter zu kontaminieren, dies ist wichtig, um störende Signale bei der thermischen Desorption zu unterbinden. Der Probenhalter ist an einer Manipulatorstange befestigt, die es ermöglicht, die Probe zwischen der Präparationskammer und der Analysekammer zu transferieren. Der Manipulator erlaubt zusätzlich die Drehung um eine Achse. Dies ermöglicht zum Beispiel bei der zwei Photonen Photoemission winkelabhängige Messungen.

2.1.3. Das Quadrupolmassenspektrometer

Ein wichtiges Instrument bei der Untersuchung organischer Molekülschichten ist das Massenspektrometer, Es dient zur Kontrolle während des Aufdampfens und zur Detektion bei der thermischen Desorptionsspektroskopie.

In der Abbildung erkennt man den schematischen Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers inklusive Ionenquelle und Detektor.

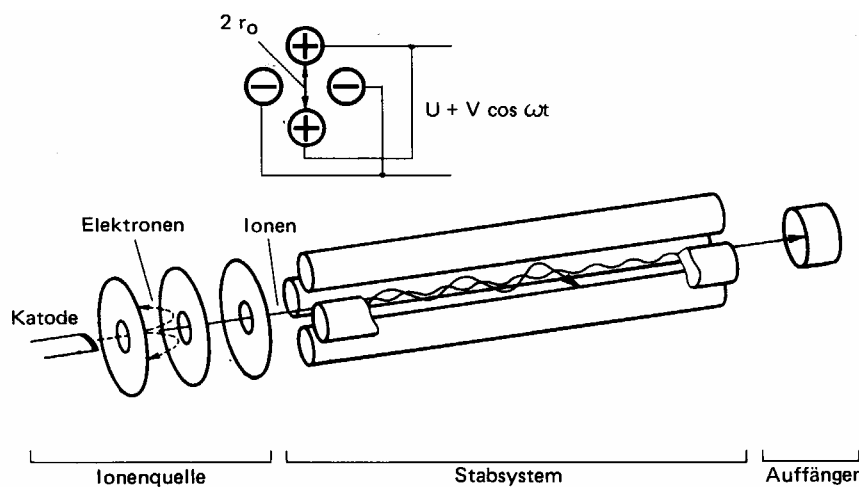


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers [Balzers]

Entlang eines hochfrequenten Quadrupolwechselfeldes können Ionen entsprechend ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (e/m) getrennt werden.

Die ideale Feldverteilung wird durch hyperbolische Stabelektroden erzeugt, die einen definierten Abstand voneinander haben. Abbildung 1-7 zeigt eine solche Stabanordnung.

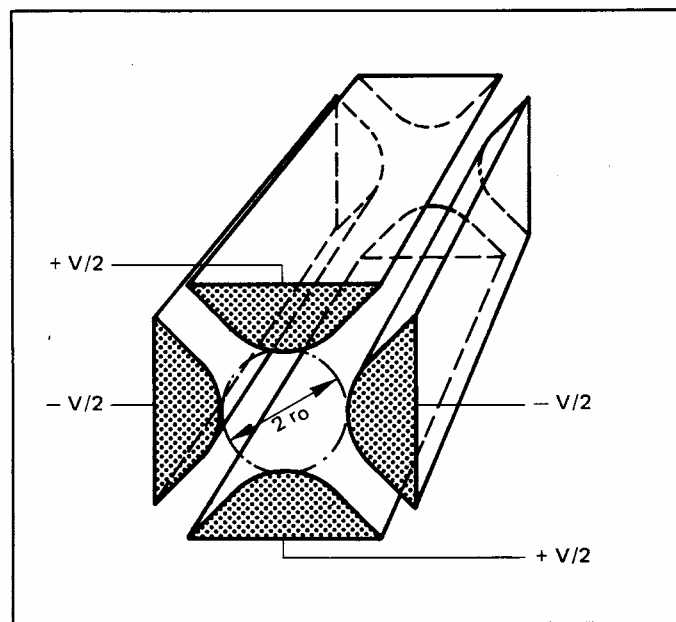


Abbildung 2-7: Skizze idealer Elektroden mit den Potentialen [Balzers]

Da die Herstellung von hyperbelförmigen Stäben aufwendig ist, und außerdem der Feldverlauf im wesentlichen durch die Krümmung im Scheitelpunkt der Hyperbel bestimmt wird, werden in der Praxis meist runde Stabsysteme eingesetzt. Das in der Anlage verwendete Stabsystem besteht aus vier Stäben mit 8 mm Durchmesser.

An die Elektroden wird eine konstante Spannung U angelegt, der eine Wechselspannung $V \cdot \cos(\omega t)$ überlagert ist. In welcher Weise die Spannungen angelegt werden kann man den vorangestellten Bildern entnehmen.

Treten nun Ionen parallel zur Achse des Stabsystems in das Spektrometer ein, werden sie durch das hochfrequente Wechselfeld zu Schwingungen angeregt. Die Bewegungsgleichung der Ionen wird durch die Mathieuschen Differentialgleichungen beschrieben. Diese lassen sich zwar nicht geschlossen lösen, aber man kann einen Stabilitätsbereich angeben. Die Lösungen kann man in zwei Klassen einteilen, bei der einen bleibt die Amplitude der Schwingung beschränkt, bei der anderen hingegen steigt deren Amplitude stetig an. Wir interessieren uns nur für den ersten stabilen Wertebereich der Lösungen. Man kann nun ein Stabilitätsdiagramm entwerfen, welches die Bewegungen in Abhängigkeit der Betriebsparameter des Massenspektrometers darstellt.

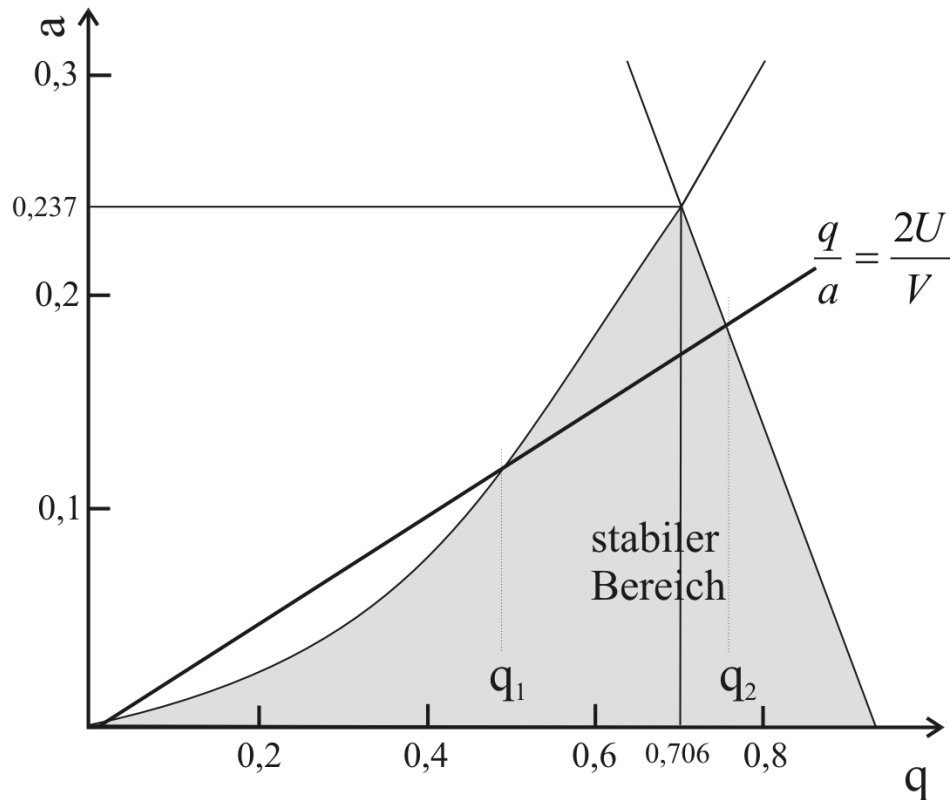


Abbildung 2-8: Stabilitätsbereich der Lösung der Mathieuschen DGL für das Massenspektrometer

[Balzers]. Mit $a = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2}$; $q = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2}$.

Für einen Satz Feldparameter liegen alle Ionen mit gleichem e/m am gleichen Punkt im Stabilitätsdiagramm (a , q). Alle „stabilen“ Ionen liegen auf der Ursprungsgeraden q/a zwischen q_1 und q_2 . Die Steigung ist durch das Verhältnis von U zu V gegeben und bestimmt das Auflösungsvermögen.

Nachdem nun das Funktionsprinzip der Massentrennung beschrieben wurde, wird der Nachweis erläutert. Am verwendeten Gerät können zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt werden. Einmal können die Ionen direkt über den erzeugenden Strom gemessen werden. Dazu treffen sie auf einen Faraday-Becher auf. Der Strom, den sie beim Auftreffen erzeugen, wird mittels eines Stromspannungswandlers gemessen und ist proportional zum Partialdruck. Die Messgrenze liegt bei 10^{-15} A, was einer Nachweisgrenze von etwa 10^{-9} mbar entspricht. In dem von uns verwendeten Druckbereich reicht das nicht aus, daher wird ein Sekundärelektronenvervielfacher eingesetzt.

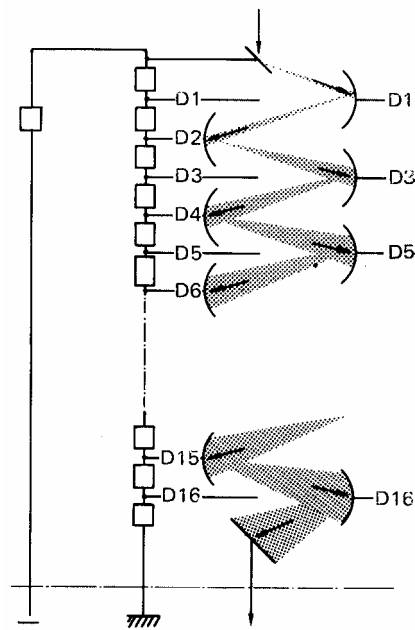


Abbildung 2-9: Aufbau des Sekundär Elektronen Vervielfachers (SEM), D1-D16 sind die Dynoden an denen jeweils Elektronen vervielfacht werden [Balzers].

Die Ionen werden auf eine Konversionsdynode (ca. -3000 V) beschleunigt, so dass sie Elektronen ausschlagen. Wie in der Abbildung 1-9 zu sehen, wird über eine Widerstandskaskade das Potential zwischen den Dynoden sukzessive verringert, so dass die Elektronen entlang eines Potentials beschleunigt werden, bevor sie auf die nächste Dynode treffen um dort weitere Elektronen auszuschlagen. Liegt die Ausbeute an Elektronen über eins, so kann man damit das Signal verstärken. Mit der abgebildeten Anordnung, die auch unserem Aufbau entspricht erreicht man eine Verstärkung von 10^8 . Dies ist natürlich auch von der gewählten Beschleunigungsspannung abhängig, hier hat sich ein Wert von 1700 Volt als sinnvoll erwiesen. An der letzten Dynode, die auf Erdpotential liegt, wird der Strom gemessen. Der Strom entspricht etwa 1 mA/mbar, damit kann man gut bis 10^{-12} mbar Partialdruck messen. Für niedrigere Drucke kann man statt des Stromes auch die einzelnen Pulse am SEV messen. Damit kann man bis 10^{-15} mbar Partialdruck messen, bei den vorliegenden Messungen wurde dieses Verfahren jedoch nicht eingesetzt.

2.2. Die Transfereinheit

Die Transfereinheit ist zwischen STM- und Präparationskammer angebracht. Sie lässt sich am einfachsten mit Hilfe eines Schaubildes erklären.

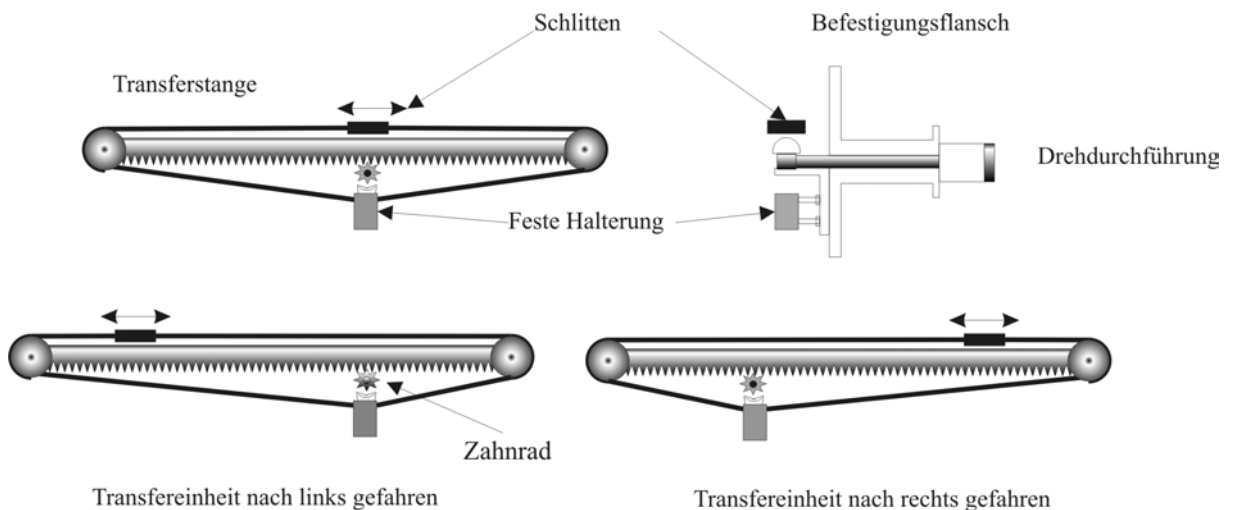


Abbildung 2-10: Schaubild der Transfereinheit nach Lesker Katalog

Ein beweglicher Schlitten (1) trägt die Probe. Auf beiden Seiten des Schlittens sind Stahlbänder angebracht, die jeweils über eine Umlenkrolle mit ihrem anderen Ende an einem festen Punkt in der Kammer fixiert sind. Die Zahnstange lässt sich mit Hilfe einer Drehdurchführung verschieben, so dass sie einmal in die eine Kammer, das andere mal in die andere Kammer hineinragt. Verschiebt sich nun die Stange nach einer Seite, so wird ein Band gespannt und der Schlitten bewegt sich auf der Stange mit doppelter Geschwindigkeit, wenn also die Stange in der Kammer angekommen ist, befindet sich der Schlitten am äußeren Ende der Stange in der Kammer.

Wie man sich leicht überlegen kann, bildet die Transferstange einen Hebel, dessen Länge bei den hier zu überbrückenden Distanzen ca. 80 cm beträgt. Dies stellte uns bei der Realisierung des Transfers vor einige Probleme. Durch die im Bild gezeigte stabile Lagerung konnte dieses Problem gelöst werden. Weitere Schwierigkeiten ergaben sich durch Randbedingungen, wie die CF63 Flansche, über die der Transfer mit den Kammern verbunden ist. Dadurch wurde die mögliche Ausdehnung des Transfers begrenzt. Des Weiteren war es wichtig die Probe ungefähr in der Mitte zu transportieren, da alle Übergabepositionen darauf ausgelegt sind. An dem Transfer ist zusätzlich noch eine

Schleuse angebracht, die es erlaubt, sowohl Spitzen für das STM als auch Proben einzuschleusen.

2.3. Die Schleuse

Bei dem schon angesprochenen Umbau, wurde auch eine Schleuse vorgesehen, damit ist es möglich sowohl Tunnelspitzen als auch Proben in die Anlage zu bringen, ohne das Vakuum brechen zu müssen. Die Schleuse befindet sich Transfer zwischen STM und Präparationskammer. Sie kann durch ein Schiebeventil vom Transfer getrennt werden. In der Schleuse befindet sich ein Probenkarussell, das es erlaubt bis zu sechs Proben gleichzeitig einzuschleusen. Die Spitzen für das Tunnelmikroskop lassen sich auf einem speziellen Platz in der Schleuse mit Elektronenstoß heizen.

2.4. Die Analysekammer

Die Analysatorkammer ist kugelförmig, dadurch sind alle Experimente auf den Mittelpunkt fokussiert. Diese Anordnung ist einerseits Platz sparend, andererseits erlaubt sie einfach die Erweiterung auf zusätzliche Experimente, wie die neulich begonnene 2-Photonen-Photoemission. Da in der Kammer vornehmlich Photoelektronenspektroskopie betrieben wird, besteht sie aus μ -Metall. Hierdurch werden störende Magnetfelder sehr gut abgeschirmt. An der Analysatorkammer befinden sich eine Röntgenröhre sowie ein Analysator, die beide im Weiteren detailliert beschrieben werden. Weitere Möglichkeiten zur Analyse der Proben sind durch eine He-Gasentladungslampe und ein 4 Gitter LEED der Firma VG gegeben. Ein Präzisionsmanipulator erlaubt die genaue Positionierung der Probe. Auch dieser Manipulator bietet die Möglichkeit die Probe zu heizen und zu kühlen.

2.4.1. Der Analysator

Als Elektronen-Energie-Analysator steht ein Hemisphärischer Sektor Analysator (HSA) der Firma VG zur Verfügung.

Ein HSA besteht aus zwei konzentrischen Kugelsektoren, in diesem Falle 150° , mit den Radien R_1 und R_2 und dem Ein- beziehungsweise Austrittsspalt w_1 und w_2 . Wie in der

Abbildung zu erkennen ist, wird eine Elektronenlinse eingesetzt. Die Elektronen, die in den Analysator eintreten, werden im elektrischen Feld zwischen den beiden Kugelsektoren so abgelenkt, dass nur noch Elektronen einer bestimmten Energie, der Pass Energie, am Auslassschlitz austreten können.

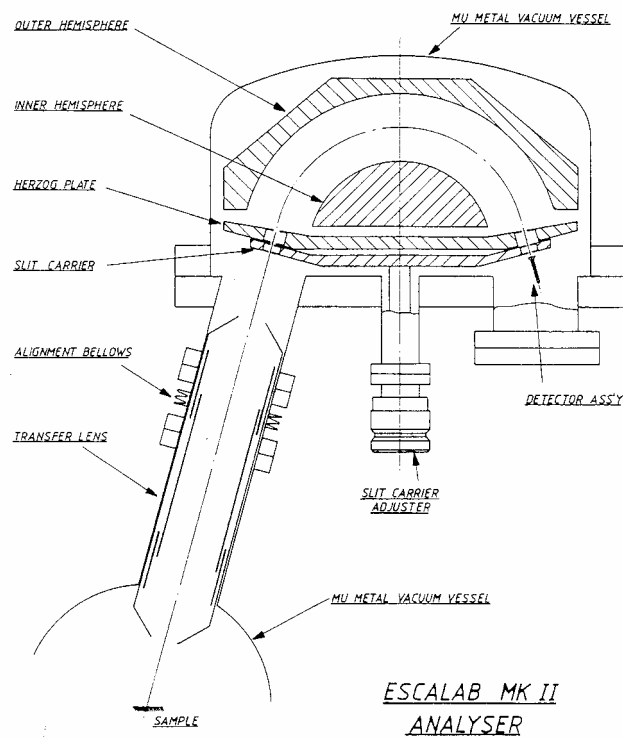


Abbildung 2-11 Skizze der Analysatoranordnung, mit Elektronenlinse, Herzogplatte sowie innerer und äußerer Hemisphäre [ESCA-Manual].

Die Spannung V , das man anlegen muss um eine bestimmte Passenergie V_p einzustellen ist durch die beiden Radien gegeben.

$$V = V_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)$$

Erzeugt wird das Potential durch Anlegen von Spannungen an der inneren und der äußeren Hemisphäre. Die nötigen Spannungen ergeben sich aus geometrischen Überlegungen zu

$$V_{R_1} = V_p \left[3 - \frac{2\bar{R}}{R_1} \right] \text{ für die Innere Hemisphäre und zu } V_{R_2} = V_p \left[3 - \frac{2\bar{R}}{R_2} \right] \text{ für die Äußere.}$$

Die wichtigste Kenngröße eines Analysators ist sein Auflösungsvermögen $\Delta E/E_p$. Das Auflösungsvermögen ist rein geometrisch begrenzt und wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w_1 + w_2}{2\bar{R}} + \alpha^2$$

mit $\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}$ und $\alpha =$ halber Akzeptanzwinkel ;

Der hier verwendete Analysator hat einen mittleren Radius von 150mm und erreicht bei den verwendeten Spaltgrößen ein $\Delta E/E_p$ von etwa 0,03. Wie man sich leicht überlegen kann, treten am Ein- und Auslassschlitz Feldverzerrungen auf, um diese zu kompensieren, verwendet man eine so genannte Helmholtzplatte, die auf der Unterseite des Analysators angebracht wird üblicherweise befinden sich die Schlitze in dieser Platte. Prinzipiell gibt es zwei Modi in denen ein Elektronenenergieanalysator betrieben werden kann. Im ersten Fall variiert man die Passenergie, passend zur kinetischen Energie der zu messenden Elektronen, im zweiten Fall, stellt man eine konstante Passenergie ein, und verändert nur die kinetische Energie der Elektronen entsprechend. Der zweite, auch als CAE (konstant analyzer energy) bezeichnete, Modus hat den Vorteil, dass die apparativ bedingte Verbreiterung der Peaks im Spektrum über den gesamten Energiebereich konstant bleibt.

Das Abbremsen bzw. Beschleunigen der Elektronen auf die Passenergie übernimmt ein elektrostatisches Linsensystem. Der Einsatz eines Linsensystems ermöglicht auch einen großen Abstand, von Probe und dem eigentlichen Analysator, was die Zugänglichkeit für andere Experimente verbessert.

Eine Möglichkeit die Messzeit zu verkürzen ist der Einsatz von mehreren Channeltrons, diese werden nebeneinander angeordnet. Die Anordnung führt allerdings zu einer Energiedispersion, das heißt alle Channeltrons messen leicht unterschiedliche Elektronenenergien. Entsprechend muss man die gemessenen Zählraten vor dem Addieren der passenden Energie zuordnen. Diese Aufgabe übernimmt nach Eingabe der Dispersionsrelation die Messsoftware automatisch.

2.4.2. Die Röntgenröhre

Für die XPS Messungen stand eine Röntgenröhre der Firma VG zur Verfügung.

Das Prinzip einer Röntgenröhre ist einfach. Elektronen, die aus einer Glühwendel austreten werden auf eine Anode beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen beträgt 15 kV, der Anodenstrom beträgt 30 mA, bzw. 24 mA, das heißt, es werden 450 W bzw. 300 W eingesetzt, um Röntgenlicht zu erzeugen. Da die meiste Energie der auftreffenden Elektronen in Wärme umgewandelt wird (Wirkungsgrad $\ll 1\%$), muss das Anodenmaterial gekühlt werden. Beim Auftreffen der Atome auf das Anodenmaterial gibt es zwei verschiedene Effekte, die zur Entstehung von Röntgenlicht führen.

Bremsstrahlung

Beim Abbremsen geladener Teilchen im Coulombfeld der Atome entsteht elektromagnetische Strahlung, die Röntgenbremsstrahlung. Das Spektrum der Bremsstrahlung ist kontinuierlich, es enthält Photonen aller Energien, bis zu einem Höchstwert, der durch die maximale Energie der abgebremsten Teilchen gegeben ist. Für spektroskopische Anwendungen, ist es wichtig eine genau definierte Anregungsenergie zu verwenden, daher wird die Bremsstrahlung eher als unerwünschter Nebeneffekt gesehen.

Charakteristische Röntgenstrahlung

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, in der Elektronenhülle des Anodenmaterials. Regen die geladenen Teilchen Atome im Anodenmaterial elektronisch an, so gehen die Atome unter Aussendung eines Photons in ihren Grundzustand über. Das Spektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung ist diskret. Die Linien sind für das abbremsende Element charakteristisch.

Die Spektren für Anregung und Abbremsung lassen sich nicht voneinander trennen, und sind einander überlagert. Allerdings haben die Charakteristischen Linien eine viel höhere Intensität.

Eine dünne Aluminiumfolie (0.15 mm) zwischen Anode und Probe filtert einen Teil der Untergrundstrahlung heraus.

Bei der verwendeten Röntgenröhre stehen zwei verschiedene Anodenmaterialien zu Verfügung, Aluminium und Magnesium. Die stärkste Linie liegt für Al bei 1456,2 eV und bei Mg bei 1253,6 eV. Die Magnesium K_{α} -Linie ist mit 0,7 eV Halbwertsbreite etwas schmaler, als die Al K_{α} -Linie. Gleichzeitig ist die Photonenausbeute bei Magnesium deutlich höher, als bei Aluminium. Dennoch ist es sinnvoll, zwischen zwei Anodenmaterialien auswählen zu können. Wie aus der Theorie bekannt, sind Augerelektronen unabhängig von der primären Anregungsenergie. Es ist daher möglich mit Hilfe zweier Anregungsenergien Auger- und Photoelektronen voneinander zu unterscheiden.

2.5. Die STM-Kammer

Die STM-Kammer ist über einen Flansch mit dem Transfer verbunden. Diese Verbindung kann mit Hilfe eines Ventils geschlossen werden. Zur Erzeugung des Vorvakuums stehen eine Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe zu Verfügung. Der Enddruck wird durch die in der Pumpkammer befindliche Ionenzerstäuber - und Titansublimationspumpe erreicht, indem man das Ventil zur Pumpkammer öffnet. Der Basisdruck dieser Anordnung liegt bei $2 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Das Mikroskop ist an einem Flansch befestigt. In der Kammer liegt das Mikroskop auf einer Viton gedämpften Edelstahlplatte auf und entlastet den Flansch vom Gewicht der Mikroskopanordnung. Das feste Aufliegen des Mikroskops dient außerdem der Verminderung von Schwingungen. Ein in der Kammer befindlicher Wobblestick ermöglicht es, die Proben auf das Mikroskop zu bringen. Ein Karussell, das sechs weitere Proben aufnehmen kann, vereinfacht die Handhabbarkeit der Apparatur, da nicht für jeden Probenwechsel, oder Spitzenwechsel der Transfer von der Präparationskammer in die Mikroskopkammer geschoben werden muss.

2.5.1. Das Rastertunnelmikroskop

Der Folgende Abschnitt beschreibt das an der Anlage betriebene Rastertunnelmikroskop. Damit mit einem Rastertunnelmikroskop höchste Auflösung erzielt werden kann, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Wichtigstes Kriterium ist die mechanische

Stabilität, diese lässt sich am Einfachsten durch einen gut gedämpften kompakten Aufbau erreichen. Weiterhin sind eine rauscharme Elektronik, sowie gute Tunnelspitzen wichtig.

Der mechanische Aufbau

Die Abbildung zeigt das Rastertunnelmikroskop. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einer Edelstahlplatte (2), die am Flansch befestigt ist (1). Das eigentlich Tunnelmikroskop ist zur Schwungsdämpfung auf Vitonstapeln gelagert (3). Die Tunnelspitze ist mit einem Klemmmechanismus im Scanpiezo befestigt. Durch Zahnradgetriebe (4) kann man zwischen Grob- und Feinannäherung wählen. Die Feinannäherung erfolgt durch eine Federunterstützung die in einem Edelstahlzylinder untergebracht ist (5). Die Probe ist elektrisch isoliert auf einem Halter (6) montiert. Bei der Grobannäherung wird diese Platte bewegt. Die Klauenkupplungen erlauben das STM mechanisch vom Getriebe zu trennen, was zur Stabilität beiträgt.

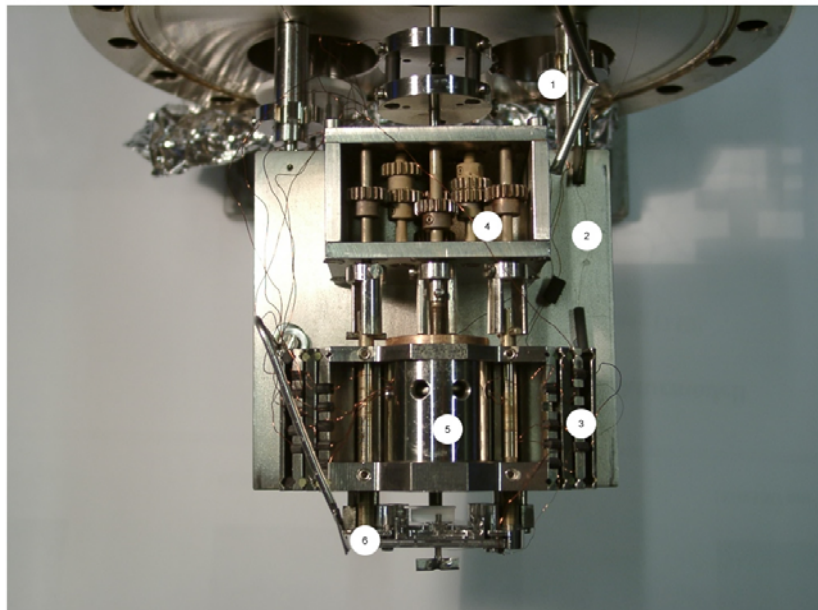


Abbildung 2-12: Abbildung des Rastertunnelmikroskops die wichtige Details sind nummeriert.

Die Bewegung der Spitze beim Scannen wird von einem „single-tube-scanner“ durchgeführt. Er besteht aus einem Röhrchen aus piezoelektrischem Blei-Zirkonium-Titanat, die Ansteuerung erfolgt über fünf Elektroden, die Bewegungen in alle drei Raumrichtungen ermöglichen. In dem Piezoröhrchen wird die Spitze befestigt, durch eine Feder ist ein stabiler mechanischer Kontakt der Spitze gewährleistet. Das Einklemmen der Spitze durch die Feder ermöglicht es, die Spitze im UHV auszuwechseln, wofür ein spezieller Spitzenhalter zur Verfügung steht.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Adsorption

Das Adsorptionspotential einer Oberfläche setzt sich im Wesentlichen aus zwei Termen zusammen. Nahe der Oberfläche erhalten wir durch die Austauschwechselwirkung einen repulsiven Anteil, bei größerem Abstand wirkt primär ein attraktiver van-der-Waals Beitrag.

Ein einfaches Modell, das häufig eingesetzt wird ist das Lennard-Jones-Potential.

$$V_{i,j} = -\frac{\alpha_{i,j}}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)^6} + \frac{\beta_{i,j}}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)^{12}}$$

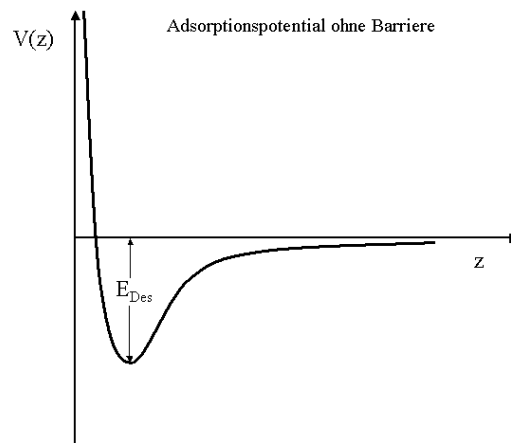


Abbildung 3-1: Lennard-Jones-Potential

Die Energie der ankommenden Teilchen führt normalerweise dazu, dass sie von der Oberfläche reflektiert werden. Bei der Annäherung an die Oberfläche kann das Teilchen jedoch auch hinreichend viel Energie verlieren (z.B. durch Stöße), dass es im Potentialtopf eingefangen wird.

In der Praxis sind die Potentiale meist komplizierter, da noch weitere Wechselwirkungen z.B. durch permanente Dipolmomente auftauchen können.

Je nach Form des Potentialverlaufes kann man verschiedene Arten der Adsorption unterscheiden.

Die Physisorption beschreibt einen leicht gebundenen Zustand, der relativ weit von der Oberfläche entfernt lokalisiert ist, hier dominiert der Van-der-Waals-Term.

Bei manchen Systemen tritt ein weiteres Minimum näher an der Oberfläche auf, das vom ersten durch eine Energiebarriere getrennt ist. Dieser stärker gebundene Zustand wird als Chemisorption bezeichnet. Bei manchen Adsorbatsystemen tritt auch nur ein chemisorbierter Zustand auf. Eine weitere Möglichkeit des Potentialverlaufes ist das auftreten einer Adsorptionsbarriere. Hier müssen die Moleküle eine gewisse Mindestenergie mitbringen, um die Adsorptionsbarriere zu überwinden.

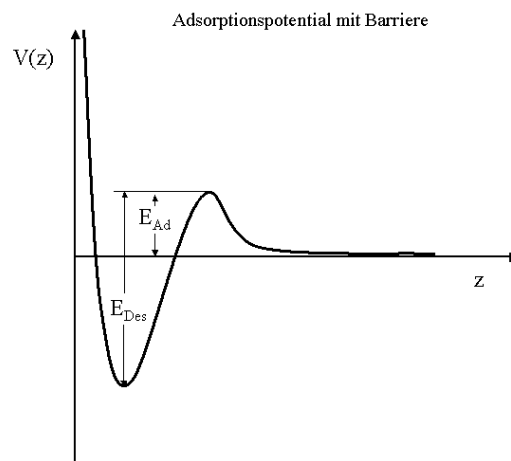


Abbildung 3-2: Adsorptionspotential mit Aktivierungsbarriere, hier ist $E_{Desorption}$ nicht gleich $E_{Adsorption}$

Für alle diese Potentiale gilt, die Lage des Minimums gegenüber der Oberfläche gibt, abgesehen von der Nullpunktsschwingung, den Gleichgewichtsabstand des Moleküls wieder.

3.2. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Erhält ein Teilchen im Adsorptionspotential genügend Energie, so kann es wieder desorbieren. Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie wird diese Energie in Form von Wärme ($k_B T$) zugeführt. Thermische Desorptionsspektroskopie wurde erstmals von Apker [Apker48] erwähnt. Das Prinzip ist einfach. Man heizt die Probe und detektiert, welche Teilchen bei welcher Temperatur desorbieren. Daraus lässt sich dann die Bindungsenergie der Moleküle ermitteln. Im Schaubild ist ein typischer Messaufbau skizziert.

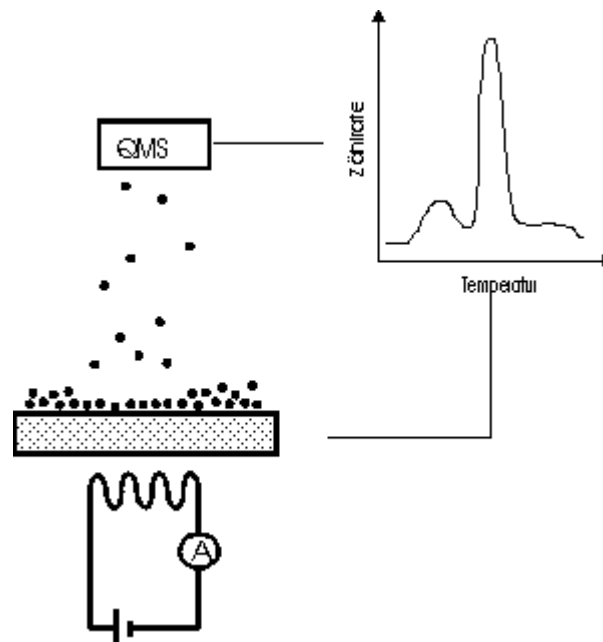


Abbildung 3-3: Schematischer Messaufbau für TDS-Messungen

Die Änderung der Temperatur erfolgt mit einer bestimmten zeitlichen Abhängigkeit, der

$$\text{Heizrate } \beta = \frac{dT}{dt} .$$

Es werden nun meist drei Fälle der TDS unterschieden.

a) Als Flashdesorption bezeichnet man die Desorption mit großen Heizraten, man misst dabei ein Integrales Spektrum, da der Druckanstieg durch die Desorption groß gegen die Pumprate ist.

b) Die Desorption für den Spezialfall $\beta = 0$ wird als isotherme Desorption bezeichnet.

c) liegt die Heizrate zwischen diesen beiden Spezialfällen, wählt man den Begriff thermisch programmierte Desorption bezeichnet.

Meist wird im dritten Fall ein linearer Zusammenhang zwischen T und t gewählt:

$$T = T_0 + \beta t$$

Im Weiteren werden wir den dritten Fall betrachten und dies als TDS bezeichnen.

Auf Grund der Erwärmung desorbieren die Teilchen in der Reihenfolge ihrer Bindungsenergie. Die Desorption führt zu einem Anstieg des Partialdruckes, der in einem Massenspektrometer nachgewiesen wird.

Den Zusammenhang zwischen Desorptionsrate und Partialdruckänderung hat Redhead [Redhead62] beschrieben als:

$$R(t) \propto \frac{p(t) - p_0}{\tau} + \frac{dp(t)}{dt}$$

$R(t)$: Desorptionsrate

$p(t)$: Partialdruck zur Zeit t

p_0 : Basispartialdruck

τ : Verweilzeit eines Teilchens in der Kammer

$\frac{dp(t)}{dt}$: Änderung des Partialdruckes mit der Zeit

für hohe Pumpleistung ist

$$\frac{p(t) - p_0}{\tau} \gg \frac{dp(t)}{dt}$$

daraus folgt die Desorptionsrate ist proportional zum Partialdruck $p(t)$

$$R(t) \propto p(t) - p_0$$

In den durchgeführten Experimenten gilt in guter Näherung $p_0 = 0$.

Meist wird die TDS durch die Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben. Dieser liegen drei Annahmen zu Grunde.

- a) die Desorption ist ein thermisch aktivierter Prozess und wird durch einen

Boltzmannfaktor beschrieben. Damit gilt: $R(t) \propto e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$.

- b) Keine Readsorption bereits desorbierter Moleküle.

- c) Die Desorptionrate sei abhängig von der Anzahl der verbleibenden Teilchen auf der Oberfläche $R(t) \propto N(t)^m$ wobei $N(t)$ die Anzahl der Moleküle wiedergibt und m ein Parameter ist, der die Art der Desorption beschreibt.

Wenn man nun noch einsetzt, dass die Rate gerade die Abnahme der adsorbierten Teilchen ist und einen Proportionalitätsfaktor ν einführt erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung.

$$R(t) = -\frac{dN}{dt} = \nu_m N(t)^m e^{-\frac{E_{Ad}}{k_B T}}$$

Der empirisch eingeführte präexponentielle Faktor lässt sich in der „transition state theory“ besser verstehen. Die „transition state theory“ wurde von Eyring und Polanyi 1935 [Eyring35] entwickelt um die Kinetik thermisch aktivierter Reaktionen zu beschreiben.

Im Rahmen der „transition state theory“ nimmt man an, dass die Desorption aus einem Zwischenzustand erfolgt, in dem das Molekül ausreichend Energie hat die Oberfläche zu verlassen. Sind c^* und c_{Ad} die Konzentrationen des Zwischenzustandes, beziehungsweise des adsorbierten Moleküls, dann gilt im Gleichgewicht:

$$\frac{c^*}{c_{Ad}} = \frac{q^*}{q_{Ad}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

c^* = Konzentration des Übergangszustands

c_{Ad} = Konzentration der adsorbierten Moleküle

q^* = Zustandssumme des Übergangszustands

q_{Ad} = Zustandssumme des adsorbierten Moleküls

E_a = Aktivierungsenergie der Desorption

Die Zustandssummen sind Produkte der verschiedenen Beiträge, wie Rotation, Translation und Vibration. Betrachten wir nun die Schwingung des Moleküls senkrecht zur Oberfläche im Übergangszustand gesondert, so kann man schreiben

$$\frac{c^*}{c_{Ad}} = \frac{q_{vib}(z)q^*}{q_{Ad}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

q^* = Zustandssumme des Übergangszustands ohne die Schwingung senkrecht zur Oberfläche

$q_{vib}(z)$ = Zustandssumme der Schwingung senkrecht zur Oberfläche

Die Desorption kann man sich als Schwingung senkrecht zur Oberfläche vorstellen, deren Rückstellkraft immer kleiner wird, so dass sie in eine Translation übergeht. Für den Grenzfall geht $\nu \rightarrow 0$. Damit ergibt sich für die Zustandssumme der betrachteten Vibration

$$q_{vib}(z) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

setzen wir dies in obige Gleichung ein, so erhält man

$$\frac{c^*}{c_{Ad}} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \frac{q^*}{q_{Ad}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

Nach einer einfachen Umformung wird die Analogie zur Polanyi-Wigner-Gleichung deutlicher

$$\underbrace{c^* \frac{\omega}{2\pi}}_{\text{Rate}} = \underbrace{\frac{k_B T}{h} \frac{q^*}{q_{Ad}}}_{\text{Präexponentieller Faktor}} \underbrace{c_{Ad}}_{\Theta} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

vergleicht man dies mit der anfangs eingeführten Polanyi-Wigner-Gleichung, so erkennt man, dass die Konzentration an Adsorbatmolekülen der Bedeckung Θ entspricht und

$\frac{k_B T}{h} \frac{q^*}{q_A}$ dem Präexponentialfaktor. Für den Fall, dass die Zustandssummen von Adsorbat

und Übergangszustand gleich sind, ergibt sich für den Präexponentialfaktor

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \text{ was bei einer Desorptionstemperatur von 400 K ungefähr } 10^{13}/\text{s} \text{ ergibt.}$$

Da der Übergang des Moleküls vom Transition State in die Gasphase als Schwingung entlang der Reaktionskoordinate eingeführt wurde, kann man den präexponentiellen Faktor in diesem Falle als Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche auffassen.

Oder anders ausgedrückt, als die Anzahl der Versuche die das Molekül pro Sekunde unternimmt, um die Potentialbarriere zu überwinden.

Für den Fall von desorbierenden Atomen ist diese Annahme sicher gerechtfertigt, bei großen organischen Molekülen, treten in der Zustandssumme noch Rotationsbeiträge auf, die im adsorbierten Zustand gar nicht angeregt sein können, oder nur in Form einer frustrierten Rotation, also als Schwingungen.

Allgemein kann die Einbeziehung der Zustandssumme durch die transition state Theorie zu präexponentiellen Faktoren führen, die sich mit dem einfachen Bild einer Schwingungsfrequenz nicht erklären lassen.

Die Polanyi-Wigner Gleichung ist eine Differentialgleichung erster Ordnung, die man analytisch lösen kann.

Desorptionsordnungen

Die Variable m , die in der Polanyi-Wigner-Gleichung auftaucht, wird als Desorptionsordnung bezeichnet. Sie gibt die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Bedeckung an.

Desorption nullter Ordnung $m=0$

Wie man aus der Polanyi-Wigner-Gleichung ablesen kann, ist für diesen Fall die Desorptionrate unabhängig von der Anzahl der verbleibenden Moleküle. Dies kann auftreten, wenn bei einer dicken Molekülschicht die Moleküle nur von der Oberfläche desorbieren können, oder in einer Submonolage die Moleküle nur von einer kleinen Anzahl bevorzugter Plätze desorbieren können. Die verbleibenden Moleküle stellen in beiden Fällen ein Reservoir dar.

Ein konsequentes Anwenden des Modells der Desorption nullter Ordnung würde verlangen, dass die Desorptionsrate bis zum letzten Molekül ansteigt, und dann abrupt auf null sinkt. Dies ist nicht plausibel. Man erwartet vielmehr einen Übergang der Desorptionsordnung von $0 \rightarrow 1$.

Gebrochen rationale Desorptionsordnung $0 < m < 1$

Gebrochen rationale Desorptionsordnungen können auftreten, wenn die Moleküle nur von Inselrändern desorbieren $m = \frac{1}{2}$, oder wenn bei 3-d Inseln die Moleküle von allen Flächen desorbieren $m = \frac{2}{3}$ [Günther98].

Desorption erster Ordnung $m=1$

Bei der Desorption erster Ordnung ist die Rate proportional zur Anzahl der verbleibenden Moleküle auf der Oberfläche. Die Desorption der Moleküle erfolgt unabhängig voneinander. Bei der Desorption organischer Moleküle wird dieser Fall häufig angetroffen.

Desorption zweiter Ordnung $m=2$:

Die Desorption zweiter Ordnung tritt auf, wenn zwei Moleküle auf der Oberfläche miteinander reagieren müssen, bevor sie desorbieren. Wichtig ist diese Art der Desorption bei katalytischen Reaktionen, sie spielt bei den hier vorgestellten Messungen keine Rolle.

3.2.1. Modell zur Desorption dicker organischer Schichten

Der Einfachheit halber gehen wir hier von Lagenwachstum bei der Entstehung der Schichten aus. Die erste Schicht liegt direkt auf der Substratoberfläche. Sie hat also die stärkste Wechselwirkung mit dieser. Im Schaubild durch dunkle Kugeln dargestellt. Die zweite spürt nur noch eine abgeschwächte Wechselwirkung durch das Substrat (schattierte Kugeln). Jede weitere Schicht spürt einen schwächeren Einfluss des Substrats, bis dieser so schwach ist, dass die Bindungsenergie nur noch durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander gegeben ist. Alle weiteren Schichten sind energetisch gleichwertig. Im gezeichneten Modell, sind dies alle Lagen ab der dritten (schraffierte Kugeln). Diese Schichten werden als Multilagen bezeichnet.

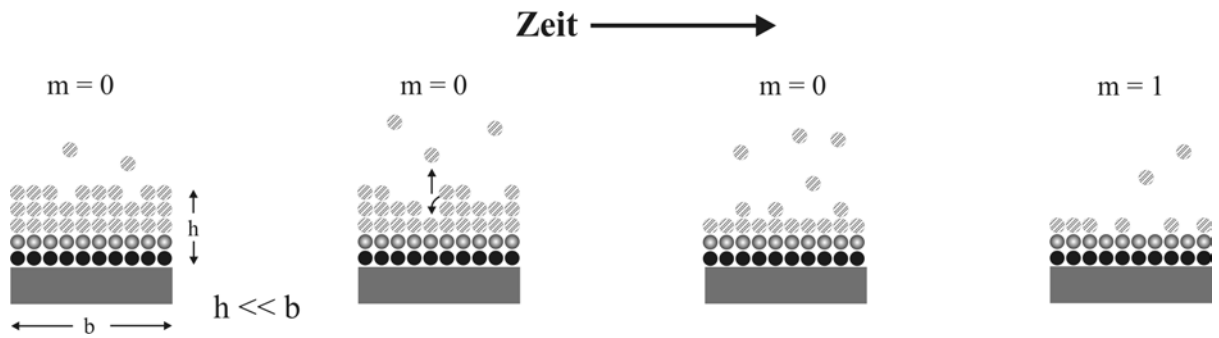


Abbildung 3-4: Modell der Desorption aus Multilagen, die dunklen Kugeln repräsentieren die Monolage, die Schattierten die Bilage und die Schraffierten die Multilage [Knaup99].

Unter der Annahme, dass nur Moleküle desorbieren können, die sich an der Oberfläche befinden handelt es sich zu Beginn um eine Desorption nullter Ordnung. Dies gilt so lange, bis die absolute Anzahl der Oberflächenatome gleicher Bindungsenergie abnimmt. Wenn man nun weiterhin abnimmt, dass alle Moleküle an der Oberfläche mit gleicher Bindungsenergie unabhängig von ihrer Lage relativ zur Oberfläche die gleiche Desorptionswahrscheinlichkeit haben, so können sich Krater bilden, die den Übergang der Desorptionsordnung stetig werden lassen. Mathematisch kann man die Desorption von Multilagen beschreiben, in dem man in die Polanyi-Wigner-Gleichung statt der Bedeckung $\theta(T)$ eine effektive Bedeckung θ_{eff} einführt. Die Bedeckung θ ersetzt nun die Anzahl der Moleküle $N(t)$ in der Polanyi-Wigner-Gleichung. Alle Schichten gleicher Bindungsenergie werden mit dem gleichen θ_i bezeichnet, für unterscheidbare Schichten kann $\theta_i(T_0)$ nicht größer eins werden. Für eine Probe mit zwei ununterscheidbaren Schichten gilt dann $\theta_m(T_0)=2$. Das in der Polanyi-Wigner-Gleichung eingesetzte θ_{eff} beginnt jedoch mit eins und bleibt konstant, solange $\theta_m(T)>1$.

Ein Funktionsverlauf, der diesem Modell gerecht wird ist in der Abbildung dargestellt. Die verwendete mathematische Funktion beinhaltet jedoch keine physikalisch interpretierbaren Größen.

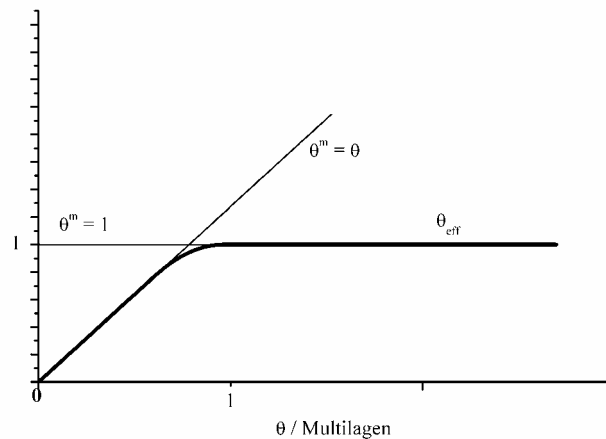


Abbildung 3-5: Verlauf von Θ_{eff} wichtig sind die stetige Differenzierbarkeit und Steigung eins für den Bereich der Bedeckungsabhängigkeit [Knaup99].

3.2.2. Auswerteverfahren der Thermischen Desorptionsspektroskopie

Für die Auswertung der thermischen Desorptionsspektren werden in der Literatur zahlreiche Verfahren diskutiert, hier werden nur einige detailliert vorgestellt. Allen gemeinsam ist jedoch, dass man aus nur einem Spektrum nicht alle Parameter (E_{Ad} , ν und m) bestimmen kann.

Bestimmung der Desorptionsordnung

Die Desorptionsordnung lässt sich bereits aus der Form der Spektren abschätzen, wobei mit steigender Ordnung die rechte Flanke flacher und mit sinkender Ordnung die rechte Flanke steiler wird.

Ein weiteres Merkmal ist die Verschiebung der Temperatur bei der das Maximum von $p(t)$ auftritt mit Anfangsbedeckung. Für $m < 1$ verschiebt sich das Maximum bei steigender Bedeckung zu höheren Energien, bei $m = 1$ bleibt die Lage des Maximums konstant und bei $m > 1$ verschiebt sich die Lage des Maximums mit steigender Bedeckung zu kleineren Energien.

Bestimmung der Desorptionsenergie aus der Lage des Maximums

Diese Methode geht auf Redhead [Redhead62] und Carter [Carter62] zurück. Hier wird die Desorptionsenergie direkt aus der Temperatur, bei der das Peakmaximum auftritt ermittelt. Voraussetzung ist Desorption erster Ordnung $m=1$.

Dann lautet die Polanyi-Wigner-Gleichung

$$\frac{d\Theta}{dt} = -\nu \Theta e^{-\frac{E_D}{k_B(T_0 + \beta t)}}$$

Im Peakmaximum gilt: $\frac{d^2\Theta}{dt^2} = 0$,

ersetzt man $T_0 + \beta t_{\max}$ durch T_{\max} , erhält man

$$\dot{\Theta}(t_{\max}) = \beta \Theta(t_{\max}) \frac{E_D}{k_B(T_{\max})^2}$$

Für $\dot{\Theta}(t_{\max})$ kann man nun wieder die Polanyi-Wigner-Gleichung einsetzen, damit kürzt sich die Anfangsbedeckung heraus und man erhält

$$-\nu e^{-\frac{E_D}{k_B(T_{\max})}} = \beta \frac{E_D}{k_B(T_{\max})^2}$$

Wenn man diese Gleichung rekursiv löst, so kommt man auf die Näherung von Redhead [Redhead62]

$$\frac{E_D}{k_B T_{\max}} = -3,64 + \ln\left(\frac{\nu T_{\max}}{\beta}\right)$$

Bei Kenntnis von β und ν kann man nun die Desorptionsenergie berechnen. Der Parameter ν ist allerdings experimentell schlecht zugänglich, allerdings ist der Einfluss auf Grund der logarithmischen Abhängigkeit nur gering.

Arrheniusmethode

Die Arrheniusmethode wird nach ihren Entdeckern auch als Habenschaden-Küppers-Methode bezeichnet [Habenschaden85]. Hierbei wird das gemessene Spektrum logarithmiert.

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

Wenn man sich nun auf die Anstiegsflanke des Peaks beschränkt, bei der die Bedeckung Θ noch näherungsweise konstant ist, erhält man eine Geradengleichung bezüglich $1/k_B T$. Entsprechend aufgetragen lässt sich aus der Steigung direkt die Desorptionsenergie E_D ablesen. Da man nur die Anstiegsflanke des Peaks betrachtet, nennt man das auch Leading-Edge-Methode. Vorteil dieser Methode ist, dass weder ν noch m bekannt sein müssen. Da der Anfang des Peaks isoliert sein muss, lässt sie sich aber nur für den ersten Peak im Spektrum anwenden, oder wenn die Peaks weit genug voneinander entfernt sind.

Simulationen

Eine weitere Methode ist die Simulation, hierbei wird die Polanyi-Wigner-Gleichung numerisch gelöst und mit den Messergebnissen verglichen, hierbei ist es von Vorteil, wenn durch eine der anderen genannten Methoden schon Zahlenwerte von Parametern zur Verfügung stehen.

In der Literatur werden noch weitere Auswertungsmethoden beschrieben, die jedoch nicht verwendet wurden, daher sei der Vollständigkeit halber nur kurz darauf verwiesen [King75], [Carter96]. Ein guter Übersichtsartikel wurde von de Jong verfasst [de Jong90].

3.3. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem von Einstein erklärten Photoeffekt:

Wenn ein Photon der Energie $h\nu$ auf einen Festkörper trifft, können dort Elektronen emittiert werden, die dann die kinetische Energie E_{Kin} besitzen.

Die Energiebilanz führt zu der grundlegenden Gleichung:

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B^{\text{Vac}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

E_{Kin} : kinetische Energie des Elektrons im Vakuum

E_B : Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf die Vakuumenergie

$h\nu$: Photonenenergie

Kennt man nun die Energie der Photonen und misst die kinetische Energie der Elektronen, kann man daraus die Bindungsenergie der Elektronen bestimmen. Bei Atomen oder Gasen wird die Vakuumenergie als Bezugspunkt für die Angabe der Bindungsenergie gewählt. Bei Adsorbatsystemen und Festkörpern wählt man üblicherweise das Fermi-niveau als Energienullpunkt. Wobei gilt

$$E_B^{\text{Vac}} = E_B^{\text{Fermi}} + \Phi$$

E_B^{Vac} = Bindungsenergie der Elektrons bezogen auf die Vakuumenergie

E_B^{Fermi} = Bindungsenergie der Elektrons bezogen auf das Fermi-niveau

Φ = Austrittsarbeit des Festkörpers

Für die Energiebilanz an der Oberfläche und im Spektrometer gilt:

$$E_{\text{kin}}^{\text{Spektrometer}} = h\nu - E_{\text{Fermi}}^{\text{Spektrometer}} - \Phi_{\text{Spektrometer}}$$

und

$$E_{\text{kin}}^{\text{Oberfläche}} = h\nu - E_{\text{Fermi}}^{\text{Oberfläche}} - \Phi_{\text{Probe}}$$

$E_{\text{kin}}^{\text{Spektrometer}}$ Kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer

$E_{kin}^{Oberfläche}$: Kinetische Energie der Elektronen an der Oberfläche

$E_{B\ Fermi}^{Spektrometer}$: Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau des Spektrometers.

$E_{B\ Fermi}^{Oberfläche}$: Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau der Probe

Verbindet man Probe und Spektrometer elektrisch leitend, so gleichen sich die Fermi-niveaus an, während die Vakuumniveaus im Allgemeinen unterschiedlich sind, die kinetischen Energien sind über die Differenz der Austrittsarbeiten wie folgt verknüpft.

$$E_{Kin}^{Spektrometer} = E_{Kin}^{Oberfläche} + \Phi_{Probe} - \Phi_{Spektrometer} \text{ .Gleichung 3-2}$$

Da man die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer misst, erhält man die Bindungsenergie der Elektronen im Spektrometer bezogen auf das Vakuumniveau des Spektrometers. Woraus folgt, dass nur noch die Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt sein muss, um die Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau anzugeben.

$$E_B^{Fermi} = h\nu - E_{kin}^{Spektrometer} - \Phi_{Spektrometer}$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist eine Gerätekonstante.

Das Schaubild zeigt die Potentialverhältnisse.

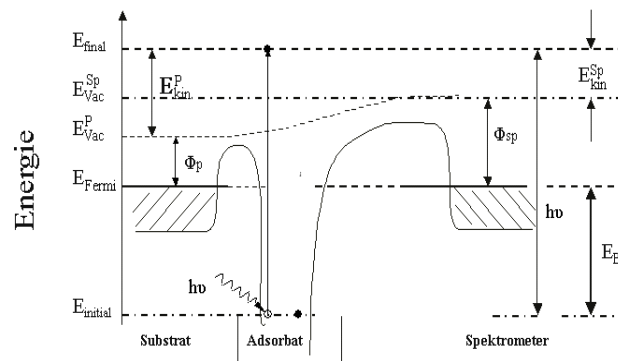


Abbildung 3-6: Potentiale bei der Photoelektronenspektroskopie einer Adsorbat bedeckten metallischen Oberfläche, die mit dem Spektrometer leitend verbunden ist. Mit E_{initial} = Anfangszustandenergie, E_F = Fermienergie, $E_{\text{Vac}}^{\text{Sp}}$ = Vakuumenergie des Spektrometers und $E_{\text{Vac}}^{\text{P}}$ = Vakuumenergie der Probe, ϕ_P = Austrittsarbeit der Probe, ϕ_{Sp} = Austrittsarbeit des Spektrometers.

Wenn man die Austrittsarbeit der Probe kennt, so kann man nun auch zurückrechnen auf die Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau. Die Austrittsarbeit der Probe lässt sich aus der Breite des Spektrums bestimmen. Die Breite des gesamten Spektrums ist gerade $\Delta E = hv - \phi_{\text{Probe}}$. Das eine Ende des Spektrums bei $E_B = hv$ bezeichnet man als „cut off“. Die Abschnittsenergie sollte eigentlich das Spektrum scharf begrenzen, im Experiment ist die Schärfe allerdings durch die Anregungslinienbreite, so wie das Auflösungsvermögen des Analysators gegeben. Auf der anderen Seite ist das Ende des Spektrums durch die Fermikante gegeben.

Im Folgenden werden alle Energien bezogen auf das Fermienergielevel angegeben, wie es auch üblich ist. Dabei wird der Betrag des Abstandes zum Fermienergielevel angegeben.

Je nach verwendeter Lichtquelle unterscheidet man bei der Photoelektronenspektroskopie zwischen UPS (UV-Photoelektronenspektroskopie) und XPS (X-Ray-Photoelektronenspektroskopie). Im Laborbetrieb wird für UPS meist eine He-Gasentladungslampe mit Photonenenergien von 21,2 eV bzw. 40,8 eV verwendet. Damit ist es möglich die Valenzelektronen zu untersuchen.

Für XPS Messungen wird in der Regel die K_{α} -Strahlung von Magnesium (1253,6 eV) oder Aluminium (1486,6 eV) verwendet. Aufgrund der hohen Anregungsenergie ist man in der Lage auch Rumpfelektronen anzuregen. Die Bindungsenergie dieser Elektronen ist

nicht nur spezifisch für die verschiedenen chemischen Elemente, sondern auch empfindlich auf die spezielle chemische Umgebung der Atome. Durch die Ausbildung von Bindungen verändert sich die Elektronendichte am Ort der beteiligten Atome. Dadurch wird die effektive Ladung, die auf ein Elektron wirkt, und damit seine Bindungsenergie verändert. Diese Veränderung nennt man chemische Verschiebung (chemical shift). Deshalb wird die Methode auch als „electron spectroscopy for chemical analysis“ (ESCA) bezeichnet. Ein schönes Beispiel für den „chemical shift“ findet sich bei Siegbahn et al. [Siegbahn67]

Aufgrund der Eindringtiefe wären Photonen für Oberflächenuntersuchungen eigentlich ungeeignet. Betrachtet man allerdings die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper, wird deutlich, weshalb die Methode doch angewandt werden kann. Bei den im XPS üblichen Elektronenenergien von 100-1000 eV liegt die mittlere freie Weglänge λ etwa bei 2-4 Atomlagen, woraus folgt, dass nur Elektronen die nahe der Oberfläche erzeugt werden zum Signal beitragen.

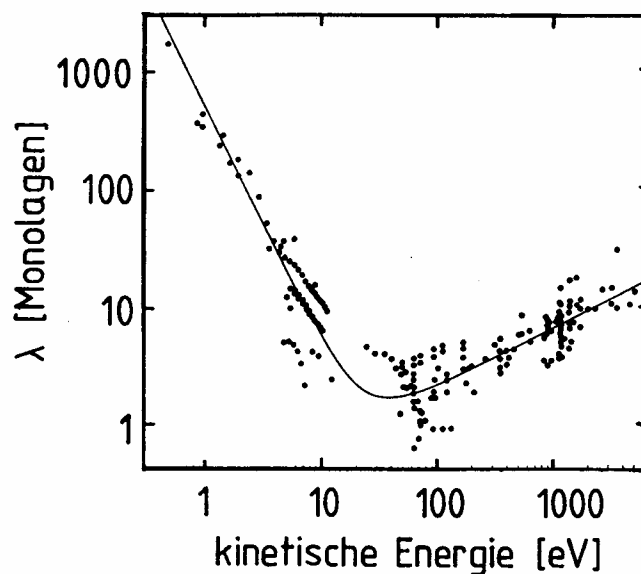


Abbildung 3-7: Die universelle Kurve der mittleren inelastischen freien Weglänge über der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen. [Seah79]

Beobachtet man die Emission der Elektronen unter einem Winkel θ , verlängert sich der effektive Weg der Elektronen im Festkörper, dadurch wird die Oberflächenempfindlichkeit der Methode noch einmal erhöht. Sei θ der Winkel zwischen Oberflächennormale und Emissionsrichtung, so gilt für die Austrittstiefe d : $d(\theta) = \lambda \cos(\theta)$.

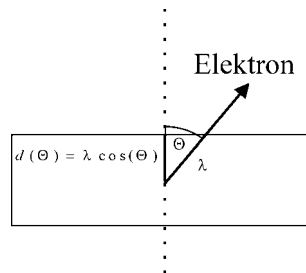


Abbildung 3-8: Probe bei schrägem Winkel der Probe zum Detektor

Das Signal der aus der Tiefe d stammenden Elektronen ist gerade auf $1/e$ abgefallen, alle anderen Elektronen haben durch inelastische Stoßprozesse kinetische Energie verloren, aufgrund der Beziehung (Gleichung 3-1) erscheinen diese bei höherer Bindungsenergie.

Die Abbildung zeigt ein typisches XPS-Spektrum mit den wichtigsten Peaks, man sieht XPS- und Auger-Peaks, sowie in der Vergrößerung die Fermikante.

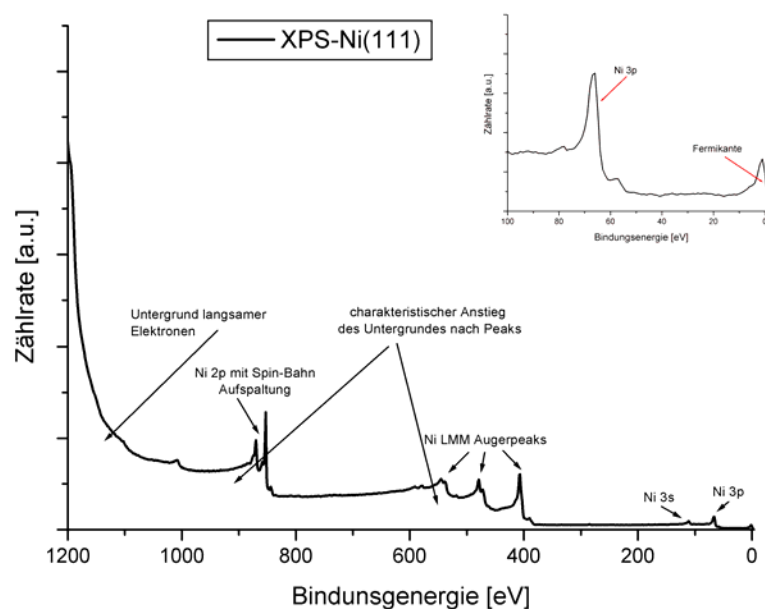


Abbildung 3-9: XPS Übersichtsspektrum des Nickel-Einkristalls, von der Fermikante an gemessen

Sehr gut kann man den Anstieg des Untergrundes mit steigender Bindungsenergie sehen, der besonders deutlich nach stark ausgeprägten Strukturen ansteigt.

Wenn ein Elektron im primären Schritt mit einer bestimmten Energie freigesetzt wird, kann es mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit einen inelastischen Stoß erleiden, und dann mit einer niedrigeren kinetischen Energie nachgewiesen wird. Der Untergrund an jedem Punkt des Energiespektrums hängt also vom Integral der Zählrate beginnend bei der Fermikante bis zum Punkt den man betrachtet ab. Diesen Zusammenhang beschreibt Tougaard [Tougaard88] durch folgenden Ansatz. Hierbei ist $N(E)$ das Spektrum ohne Untergrund.

$$N(E) = j(E) - \lambda \int_E^{\infty} K(E' - E) j(E') dE' \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Das gemessene Spektrum wird durch $j(E)$ beschrieben, λ ist die mittlere inelastische freie Weglänge und $K(E, T)$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron der Energie E die Energie $T = (E' - E)$ verliert. Für $\lambda(E) K(E, T)$ kann aus Referenzmessungen eine Funktion der Form

$$\lambda(E) K(E, T) \cong \frac{B(E' - E)}{[C + (E' - E)^2]^2} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

angegeben werden. Damit wird das Integral zu

$$N(E) = j(E) - B_1 \int_E^{\infty} \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} j(E') dE' \quad \text{Gleichung 3-5}$$

wobei B_1 ein Fitparameter ist und $C = 1643 \text{ eV}^2$ eingesetzt wird.

Allerdings setzt dies voraus, dass man das ganze Energiespektrum hinreichend genau misst. Da dies experimentell sehr aufwendig ist beschränkt man sich bei den Messungen meist auf den Teil des Spektrums, der für die Fragestellung von Interesse ist. Betrachtet man nur einen Ausschnitt, der einen Peak enthält, kann man einfach einen linearen Untergrund abziehen, dies führt in den meisten Fällen schon zu brauchbaren Ergebnissen. Besser ist es, den von Shirley et al. [Shirley72] vorgeschlagenen Ansatz zum Untergrundabzug zu wählen. Hier wird angenommen, dass jedes Elektron durch inelastische Stöße zum Untergrund bei höherer Bindungsenergie beitragen kann. Der Untergrund steigt somit proportional zur Gesamtzahl der Elektronen auf der Seite niedriger Bindungsenergie. Physikalische Details wie mittlere freie Weglänge werden hier vernachlässigt.

Zuerst zieht man die Zählrate auf der niedrigen Bindungsenergieseite als konstanten Untergrund ab. Danach berechnet man einen Korrekturterm Δn_i und zieht diesen sukzessive von jedem Messwert n_i ab.

$$\Delta n_i = b \sum_{j=j+1}^N n_j \quad \text{Gleichung 3-6}$$

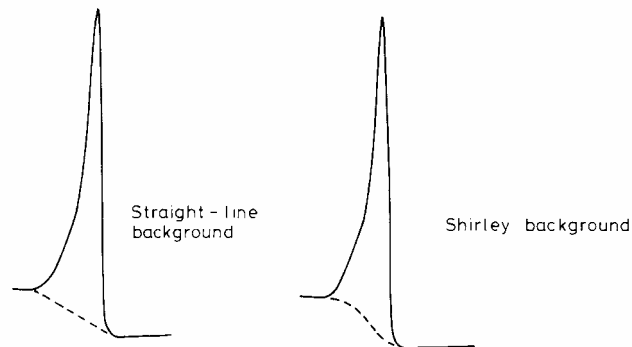


Abbildung 3-10: Beispiel für Untergrundanpassung, links linearer Untergrund, rechts Shirley Untergrund.
[Smith94]

Wie zu erkennen ist, passt der Shirley Untergrund sich dem Spektrum an.

Die meisten Auswertprogramme bieten eine Reihe von Untergrundabzugsverfahren, in der vorliegenden Arbeit wurde ausnahmslos der Shirley Abzug verwendet.

Der Untergrund wächst natürlich nicht beliebig an.

Neben den Photoelektronen können in einem Spektrum auch noch Augerelektronen als weitere Elektronen auftreten. Der Entstehungsprozess ist im Schaubild dargestellt.

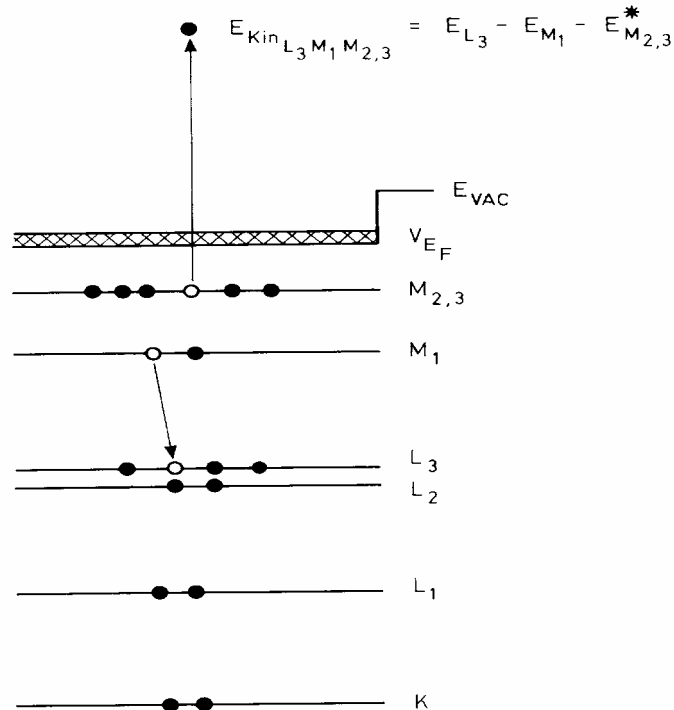


Abbildung 3-11: Augerprozeß am Beispiel von Kupfer [Smith94]

Das durch den Photoionisationsprozeß entstehende Loch wird durch ein Elektron eines energetisch höher liegenden Niveaus gefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann nun entweder durch einen strahlenden Übergang abgegeben werden, oder durch Anregung eines weiteren Elektrons. Wird dieses Elektron seinerseits über die Vakuumenergie angehoben, wird es ebenfalls im Spektrum nachgewiesen und als Augerelektron bezeichnet.

Sind $E(L_3)$, $E(M_2)$ und $E(M_{2,3})$ die Bindungsenergien der Elektronen bezüglich des Fermi-niveaus in den Schalen L_3 , M_2 und $M_{2,3}$, so verlässt das Elektron aus der Schale $M_{2,3}$ den Festkörper mit der kinetischen Energie

$$E_{Kin_{LMM}}^{Probe} = E_{L_3} - E_{M_1} - E_{M_{2,3}} - \Phi_{Probe} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Im Spektrometer wird die Energie zu:

$$E_{Kin_{LMM}}^{Spektrometer} = E_{Kin_{LMM}}^{Probe} + \Phi_{Probe} - \Phi_{Spektrometer}$$

Im XPS Spektren wird allgemein gegen die Bindungsenergie aufgetragen, damit erscheint ein Augerelektron bei einer Bindungsenergie:

$$E_B^{Fermi} = h\nu - E_{Kin_{LMM}}^{Spektrometer} - \Phi_{Spektrometer}$$

Ob der Augerprozeß, oder die Abgabe von Lichtquanten überwiegt hängt von der Ordnungszahl Z der Atome ab.

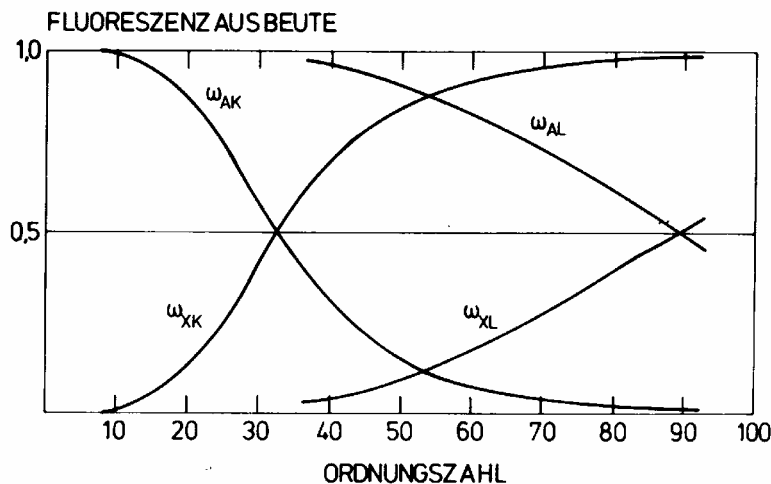


Abbildung 3-12: Fluoreszenzausbeute gegen die Ordnungszahl. W_X Wahrscheinlichkeit für Röntgenemission, W_A Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Augerelektrons. Die Indizes K und L stehen für die Schalen. [Siegbahn71]

Die Augerelektronen sind ebenfalls elementspezifisch. Da ihre Entstehung unabhängig von der Primäranregung ist, ändert sich auch ihre kinetische Energie nicht mit der Anregungsenergie der Röntgenquelle. Dies wird in der Praxis oft ausgenutzt um XPS- von Auger-Peaks unterscheiden zu können.

Alle bisher beschriebenen Effekte kann man sich plausibel machen, wenn man einerseits eine Eielektronennäherung macht und andererseits annimmt, dass sich während des Emissionsprozesses die Orbitale des Atoms nicht ändern (Koopmans Theorem [Koopman68], oder „frozen orbital“). Bei der Eielektronennäherung ersetzt man alle anderen Elektronen durch ein festes Potential, das die Wellenfunktion beeinflusst und rechnet dann äquivalent zum Wasserstoffatom.

Die Bindungsenergie des Elektrons ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtenergie des N-Elektronensystems und des unrelaxierten (N-1)-Elektronensystems.

$$E_B = E_{(N-1,k)}^f - E_N^i$$

$E_{(N-1,k)}^f$: Energie des Endzustandes eines (N-1) Elektronensystems, dem das k-te Elektron fehlt.

E_N^i : Anfangszustandsenergie des N-Elektronensystems.

Die so abgeschätzten Bindungsenergien sind meist höher als die tatsächlich gemessenen. Da sich das photoionisierte Atom im Allgemeinen nicht im elektronischen Grundzustand befindet, wird das System relaxieren. Die dabei frei werdende Energie kann dem Elektron übertragen werden es wird also gegenüber dem „frozen orbital“ Modell eine niedrigere Bindungsenergie gemessen. Ein Modell, das dies berücksichtigt geht davon aus, dass sich das System jederzeit im elektronischen Grundzustand befindet, deshalb wird es auch als adiabatisch bezeichnet.

Zusätzlich zu dem relaxierten Peak treten in Photoelektronenspektren noch weitere Peaks auf, die als Satelliten bezeichnet werden. Sie lassen sich erklären, wenn man noch eine zusätzliche Konfigurationswechselwirkung einbezieht. Anschaulich heißt das, dass jedes Photoelektron auch in der Lage ist Energie an das ionisierte Atom abzugeben, in dem es dieses elektronisch anregt. Bleibt das angeregte Elektron gebunden, so spricht man von einem „shake up“ Satellit. Wird das angeregte Elektron emittiert, so spricht man von „shake off“. Ein Schaubild illustriert die Anregungen und die daraus resultierenden Peaks.

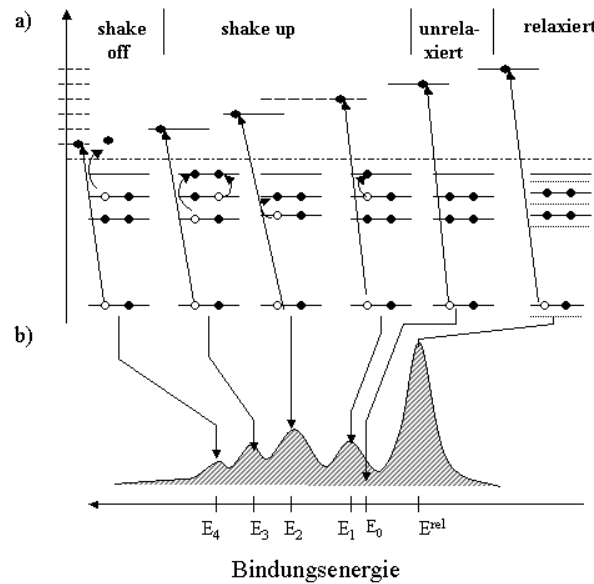


Abbildung 3-13 : Skizziertes Photoelektronenspektrum mit Satelliten und Energieniveaus, zur Verdeutlichung ihrer Entstehung. ε_0 ist die Orbitalenergie des Elektrons im N-Elektronensystem nach Fadley [Fadley78].

Diese Linien sind auf Mehrelektronenprozesse zurückzuführen, wobei der Schwerpunkt des Spektrums nach einer von Manne und Åberg [Manne70] aufgestellten Summenregel durch die ursprüngliche Orbitalenergie ε_0 des Photoelektrons gegeben ist.

Es können noch weitere Strukturen mit anderem E_B auftreten, zum Beispiel durch Aufspaltung der Energieniveaus im Grundzustand, ein Beispiel dafür ist die Spin-Bahn-Aufspaltung.

Der gesamte Photoionisationsprozeß wird üblicherweise mit einem drei Stufenmodell beschrieben. Der erste Schritt wurde schon beschrieben und bezieht sich auf die eigentliche Photoionisation. Der zweite Schritt beschreibt den Transport des Elektrons durch den Festkörper. Dabei kann das Elektron Energie abgeben, einerseits durch inelastische Stöße, andererseits durch kollektive Anregungen, wie zum Beispiel Plasmonen. Die dritte Stufe ist das Durchqueren der Festkörperoberfläche, hierbei können unter anderem Oberflächenplasmonen angeregt werden. Beim Austritt der Elektronen aus dem Festkörper ändert sich der k -Vektor und damit die Ausbreitungsrichtung, analog zur Brechung in der Optik. Hierbei ändert sich der Anteil senkrecht zur Oberfläche k_{\perp} , der

Anteil parallel k_{\parallel} bleibt erhalten. Eine sehr gute Einführung in Theorie der Photoelektronenspektroskopie findet sich bei Fadley [Fadley78]

3.4. Theoretische Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie

Mit der quantenmechanischen Beschreibung des Tunnelvorgangs bei STM beschäftigt sich die von Tersoff und Hamann [Tersoff85] entwickelte Theorie. Hierbei wird angenommen, dass nur eine schwache Kopplung zwischen den Elektroden besteht. Die Anfangs- und Endzustände der am Tunneln beteiligten Wellenfunktionen dürfen dann als ungestörte elektronische Zustände von Spitze und Probe genähert werden.

Der Tunnelstrom ergibt sich unter Verwendung des Hamilton-Transfer-Formalismus zu

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_{\mu})(1 - f(E_{\nu} + eV)) |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu})$$

dabei bedeuten:

E_{μ} : Energieeigenwerte der ungestörten Spitzenzustände

E_{ν} : Energieeigenwerte der ungestörten Probenzustände

$f(x)$: Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

$M_{\mu,\nu}$: Tunnelmatrixelement

e : Elementarladung

V : zwischen Spitze und Probe anliegende Spannung.

Das Matrixelement $M_{\mu,\nu}$ hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen ψ der beiden Elektroden ab. Die Deltafunktion ist ein Ausdruck für die Energieerhaltung, beim Tunnelprozess. Es wird also nur elastisches Tunneln betrachtet.

Für typische Tunnelspannungen ($eV \ll \phi$) und Raumtemperatur lässt sich die Fermiverteilung entwickeln, die Gleichung lässt sich dann wie folgt umformen:

$$I_T = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_f) \delta(E_{\nu} - E_f),$$

wobei E_f die Energie an der Fermikante bedeutet.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist ungefähr proportional zur angelegten Spannung. Das Matrixelement wird von Bardeen [Bardeen61] angegeben als

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\mu \nabla \psi_\nu^*)$$

mit ψ_μ : Wellenfunktion der Spitze

ψ_ν : Wellenfunktion der Probe

m : Masse des Elektrons

S : Fläche innerhalb der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe.

Die Oberflächenwellenfunktion lässt sich in Blochwellen entwickeln. Die Wellenfunktion der Spitze wird durch eine sphärische Wellenfunktion beschrieben. Dies entspricht einem s-Orbital.

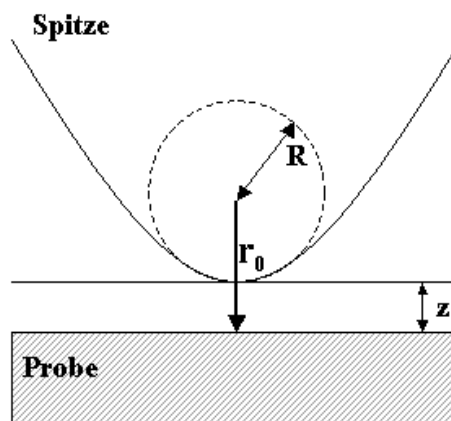


Abbildung 3-14: Die Abbildung verdeutlicht die in der Formel auftretenden Parameter.

Setzt man dies ein und berechnet das Matrixelement, so erhält man die elektrische Leitfähigkeit der Tunnelbarriere zu

$$\sigma = \frac{R}{10} \rho(r_0, E_f) e^{\frac{-2\sqrt{2m}\phi}{h}}, \text{ mit } \rho(\vec{r}_0, E_f) = \sum |\psi_v(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_v - E_f)$$

es bedeuten ϕ : Austrittsarbeit

R : Radius der Spitze

r_0 : Ort des Spitzenmittelpunktes

$\rho(\vec{r}_0, E_f)$: Oberflächenzustandsdichte am Ort des
Spitzenmittelpunktes.

Mit $r_0 = R + z$, wobei z der effektive Abstand Probe Spitze ist, ergibt sich

$$\sigma \propto e^{\frac{-2\sqrt{2m}\phi_z}{h}}.$$

Es zeigt sich die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms.

Die Gleichung enthält folgende Näherungen:

- keine Berücksichtigung einer möglichen Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion der Spitze
- keine Beeinflussung der Wellenfunktionen durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe
- gleiche Austrittsarbeit von Probe und Spitze.

4. Das Tweezer Molekül und TCNQ

Im Folgenden werden die untersuchten Moleküle beschrieben.

4.1. Die Benzolpinzette

Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung einer Benzolpinzette. Das Molekül wurde uns im Rahmen des SFB 452 von der AG Klärner überlassen, es wurde im Rahmen einer Promotionsarbeit [Kamieth98] synthetisiert und charakterisiert.

Die Benzolpinzette ($C_{42}H_{30}$) hat eine relative Atommasse von 534,7 u. und besteht nur aus Kohlen- und Wasserstoff. Es ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

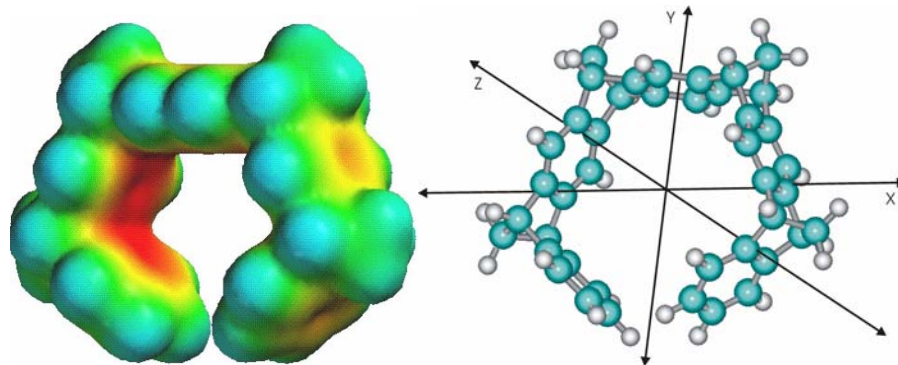


Abbildung 4-1: Elektrostatistische Potentialoberfläche des Tweezer Moleküls, die Farbskalierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis 25 kcal/mol (blau). Strukturmodell, mit den Hauptträgheitsachsen, Kohlenstoff (cyan); Wasserstoff (grau).

Neben dem Strukturmodell ist auch die elektrostatistische Potentialoberfläche des Moleküls dargestellt. Der Begriff Benzolpinzette ist von der Form und der Eigenschaft des Moleküls abgeleitet. Die Innenseite nennt man auch konkav und die Außenseite konvex. Auf der Innenseite der Pinzette bildet sich ein Elektronenüberschuss, der in der Darstellung der elektrostatistischen Potentialoberfläche sichtbar wird. Der Wert beträgt etwa $-1,45$ eV und ist für reine Kohlenwasserstoffe relativ hoch [Kamieth99]. Das Molekül dient als Rezeptor für Moleküle mit einer komplementären Verteilung der Potentialfläche, in der Chemie als Substrat bezeichnet. Der Begriff Substrat wird auch in der Oberflächenphysik verwendet und bezeichnet dort üblicherweise die Probenoberfläche. Um Verwechslungen

vorzubeugen werden im Folgenden für die Moleküle die Begriffe Gast und Wirt verwendet und der Begriff Substrat im physikalischen Sinne verwendet.

Es handelt sich um eine nicht kovalente Bindung, zwischen Wirt und Gast. Die Bindungsenergie ist abhängig von der Wahl des Gastmoleküls und wird von den Eigenschaften des π -Elektronensystems dominiert.

Aus der errechneten Form des Moleküls kann man die Position der einzelnen Atome ablesen und daraus die Trägheitsmomente des Moleküls um seine Hauptachsen bestimmen. Aus den Trägheitsmomenten des Moleküls um seine Hauptträgheitsachsen ($I_{x,y,z}$) kann man die Zustandssumme der Rotation berechnen [Atkins90].

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\left(\frac{8\pi k_B T}{h^2}\right)^3 \sqrt{I_x I_y I_z}}$$

Q_{rot} : Zustandssumme der Rotation

k_B : Boltzmannkonstante

T: absolute Temperatur

h: Plancksches Wirkumsquant

$I_{x,y,z}$: Trägheitsmoment entlang der entsprechenden Achse

σ : Symmetriezahl für die Pinzette zwei

Die Zustandssumme der Rotation spielt bei der Erklärung der thermischen Desorptionsspektroskopie eine entscheidende Rolle.

In der Tabelle sind die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften der Benzolpinzette aufgeführt.

Trägheitsmoment X-Achse	I_x [amu \AA^2]	4850,11
Trägheitsmoment y-Achse	I_y [amu \AA^2]	6778,99
Trägheitsmoment Z-Achse	I_z [amu \AA^2]	10416,3
Relative Atommasse	M [amu]	534,7
Zustandssumme Rotation @ 400 K	Q_{Rot}	$6,5 \cdot 10^7$
Symmetrie	C2V	

4.2. TCNQ

Bei der Wahl eines möglichen Gastmoleküls waren wir durch die notwendige UHV-Tauglichkeit eingeschränkt. Als geeignet erwies sich 7,7,8,8-Tetracyanodimethan, das meist als TCNQ abgekürzt wird. Es wurde auch schon in verschiedenen Arbeiten untersucht [Sleator88], [Erley86], [Kamna98], [Giergel91]. Das Molekül sublimiert unter UHV Bedingungen ab 80 °C, daher kann man es nicht mit dem Ofen ausheizen. Wir verwendeten daher eine kühlbare Knudsenzelle der Firma Oxford, die es erlaubt die Temperatur des Verdampfers während des Ausheizens unterhalb von 60 °C zu halten. TCNQ hat eine Masse von 204 u, die Elektrostatische Potentialoberfläche, sowie das Strukturmodell sind in der Abbildung zu sehen.

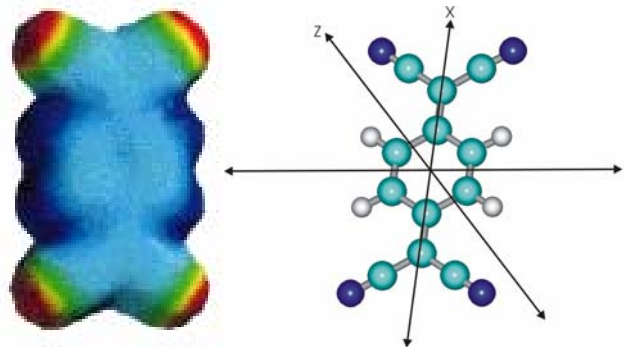


Abbildung 4-2: Elektrostatische Potentialoberfläche des TCNQ, die Farbskalierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis 25 kcal/mol (blau). Strukturmodell, mit den Hauptträgheitsachsen, Kohlenstoff (cyan); Wasserstoff (grau); Stickstoff (blau).

Man erkennt sehr gut die Verarmung in der Zone des aromatischen Ringes, sowie das negativere Elektrostatische Potential an den C-N-Gruppen. Dies ist auf die größere Elektronegativität der Stickstoffatome zurückzuführen, sowie die Beweglichkeit der π -Elektronen.

Da die Elektrostatische Potentialoberfläche komplementär ist, zu der des Tweezers, kann eine Komplexierung stattfinden. Das TCNQ Molekül befindet sich mit seinem aromatischen Ring in der Kavität der Benzolpinzette.

Die wichtigsten Daten sind wieder in einer Tabelle dargestellt.

Trägheitsmoment X-Achse	I_x [amu Å ²]	420,11
Trägheitsmoment Y-Achse	I_y [amu Å ²]	1958,71
Trägheitsmoment Z-Achse	I_z [amu Å ²]	2378,83
Relative Atommasse	M [amu]	204,19
Zustandssumme Rotation @ 290 K	Q_{rot}	$3,1 \cdot 10^6$
Symmetrie	D2H	

5. TDS an Tweezer auf Ni(111)

Zu Beginn der Untersuchung stand die Frage, ob man das organische Molekül im UHV verwenden kann. Hierzu wurde ein Massenspektrum der Aufdampfquelle aufgenommen.

Spektrum der Aufdampfquelle während der Präparation

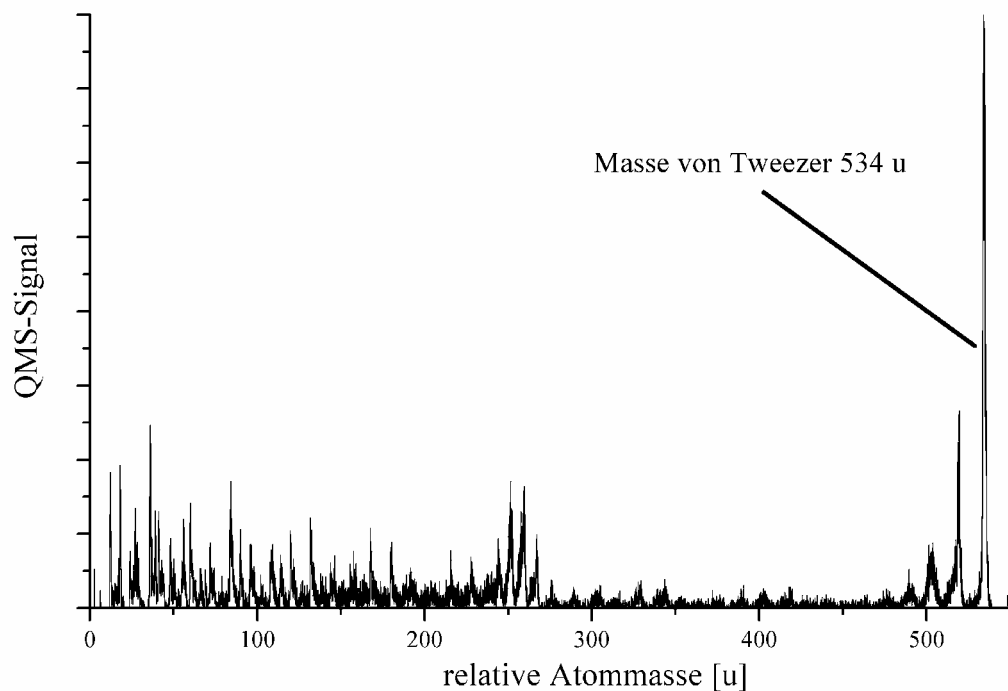


Abbildung 5-1: Spektrum der Aufdampfquelle, deutlich ist bei 534 u das stärkste Signal. Typische starke Fragmente tauchen bei 519 u auf.

Man erkennt, dass die Masse des Tweezermoleküls (534 u) den stärksten Peak darstellt. Weiterhin treten Peaks bei kleineren Massen auf, die auf Fragmente des Moleküls zurückzuführen sind. Das Verhältnis dieser Peaks ist nach vorgenommener Reinigung des Molekülpulvers (siehe Kapitel Präparation) konstant. Diese Peaks sind auf die Fragmentierung bei der Ionisation im Massenspektrometer zurückzuführen.

Der zweite Schritt bestand darin festzustellen, ob die Moleküle wieder intakt von der Oberfläche desorbieren. Um dies anschaulich zu machen, wurde für Spektren verschiedener Anfangsbedeckung das Integral des Desorptionssignals gegen die Aufdampfmenge aufgetragen. Als Aufdampfmenge wird das Integral des QMS-Signals während des Aufdampfens bezeichnet. Als Beginn der Multilagen wurde das Auftreten

des nicht sättigbaren Peaks nullter Ordnung definiert, darauf wird später noch im Detail eingegangen.

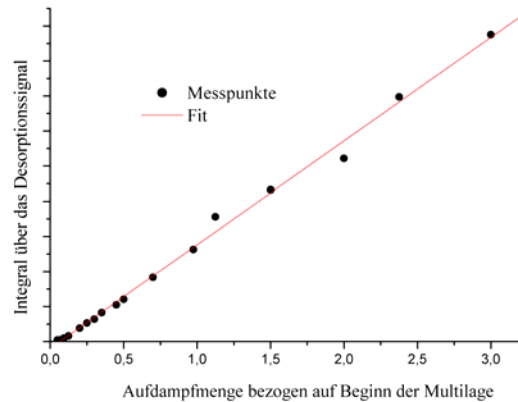


Abbildung 5-2: Auftragung der Aufdampfmenge gegen Desorptionsmenge.

Die Punkte lassen sich sehr gut durch eine Gerade anfiten. Eine konstante Steigung in dieser Auftragung entspricht einem konstanten Haftkoeffizienten, dies kann man verstehen, da die Aufdampftemperatur 230 K betrug. Für hinreichend kalte Oberflächen sollte der Haftkoeffizient konstant und ungefähr eins sein. Für den Fall, dass alle Moleküle intakt von der Oberfläche desorbieren ergibt sich eine Ursprungsgerade. Wie dem vergrößerten Ausschnitt zu entnehmen ist, ist das im vorgestellten System nicht ganz der Fall.

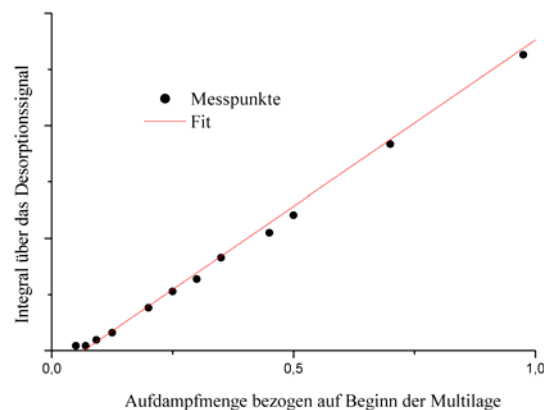


Abbildung 5-3: Auftragung der Aufdampfmenge gegen Desorptionsmenge, für kleine Bedeckungen

Dies lässt den Schluss zu, dass im Bereich der Submonolagen einige Moleküle fragmentieren. Dies kann man auch belegen, wenn man nach erfolgter thermischer Desorption XPS Spektren aufnimmt. Diese zeigen noch Kohlenstoffreste auf der Oberfläche. Der Anteil der fragmentierten Moleküle beträgt etwa 10% der Menge, die zur

Erzeugung einer Multilage notwendig ist. Der Fehler dieser Abschätzung ist relativ hoch, da die Bestimmung der Aufdampfmenge für kleine Mengen einen größeren Fehler hat. Sie dient hier nur als Anhaltspunkt. Im Folgenden werden nun einzelne TDS-Spektren mit verschiedenen Anfangsbedeckungen besprochen, alle anderen Parameter, wie Aufdampftemperatur und Heizrate wurden nicht variiert. Die Heizrate betrug bei allen Messungen ein Kelvin pro Sekunde.

5.1. Thermische Desorption an Multilagen

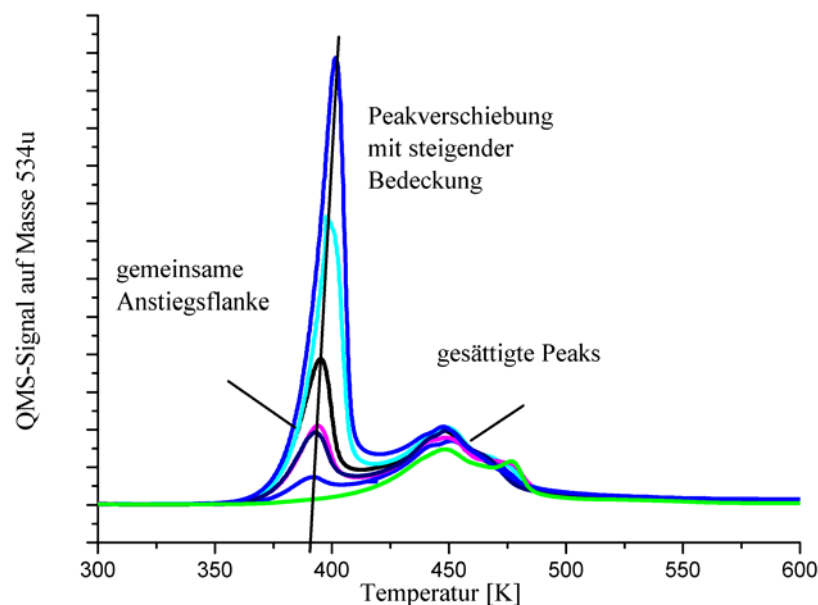


Abbildung 5-4: Desorptionsspektren mit unterschiedlicher Anfangsbedeckung.

Abb. 5-4 zeigt Spektren, mit ausgeprägten Strukturen, die Peaks bei höheren Energien wachsen mit steigender Bedeckung zunächst an, bis sie einen Maximalwert erreichen, den sie nicht überschreiten, wir werden solche Peaks fortan als gesättigt bezeichnen. Dies tritt immer dann auf, wenn alle Plätze eines Energiezustandes besetzt sind. Zusätzlich kann man einen Peak erkennen, der mit wachsender Bedeckung entsteht und dann immer weiter ansteigt. Dieser Peak ließ sich in den Experimenten nicht sättigen, es stehen also beliebig viele Plätze mit gleicher Adsorptionsenergie zur Verfügung. Weiterhin erkennt man, dass sich die Form dieses Peaks mit wachsender Bedeckung ändert. Die abfallende Flanke wird steiler. Außerdem verfügen alle Peaks über eine gemeinsame Anstiegsflanke. Dies deutet auf einen Desorptionsprozess nullter Ordnung hin. Nach den in den Grundlagen

vorgestellten Überlegungen, sollte der Multilagenpeak genau dieses Verhalten zeigen. Die Änderung der Peakform geht auf den Übergang von erster nach nullter Ordnung zurück. Typisch ist auch das Verschieben des Peakmaximums zu höheren Energien mit steigender Bedeckung. Ein weiteres Kriterium für den Multilagenpeak ist, dass er ungefähr bei der Temperatur auftreten sollte, bei der die Moleküle während der Probenpräparation im Molekülofen sublimieren, also etwa 380 K. Wir können den niederenergetischen Peak also der Multilage zuordnen. Beginnt man den Peak quantitativ auszuwerten bietet sich die Leading-Edge Methode an. Hierzu wird das Messsignal logarithmiert und gegen $1/k_B T$ aufgetragen. Dies entspricht einem Arrheniusplot. Für den Anstieg des Peaks ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die Desorptionsenergie angibt. Problematisch wird die Arrheniusauftragung, wenn im Spektrum ein endlicher Untergrund auftritt, dann, wird die scharfe Anstiegsflanke aufgeweicht. Durch einen Untergrundabzug wird dies weitgehend vermieden.

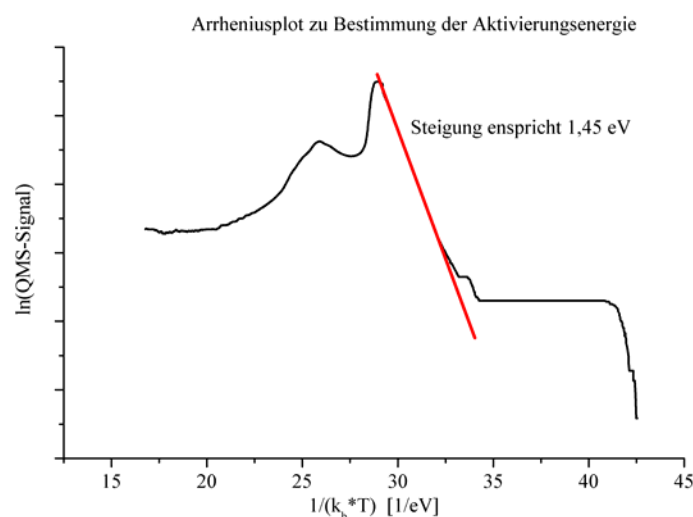


Abbildung 5-5: Arrheniusplot des Multilagenpeaks mit einer Aktivierungsenergie von 1,4 eV gefittet.

Die Steigung im Arrheniusplot ergibt sich zu 1,4 eV. Innerhalb der Fehlergrenzen ist es jedoch auch möglich Geraden mit Steigungen von 1,3 oder 1,5 eV in den Anstieg zu legen. Dies entspricht in etwa dem 10% Fehler, den man für den Arrheniusplot annehmen muss. Betrachtet man die Messung, bei der der Multilagenpeak noch kaum ausgeprägt ist, was also in guter Näherung einer Desorption erster Ordnung entspricht, so stellt man fest, dass dieser Peak sehr schmal erscheint, was auf einen hohen Frequenzfaktor schließen lässt. Bei bekannter Desorptionsordnung kann man die Arrheniusauftragung abwandeln. Nun wird $\ln(R(T)/m \cdot \Theta(T))$ gegen $1/k_B T$ aufgetragen. Der Frequenzfaktor kann nun als

y-Achsenabschnitt abgelesen werden. Hierbei ergibt sich für den Frequenzfaktor ein Wert von etwa $10^{17}/s$. Da dieser Wert für Schwingungsfrequenzen viel zu hoch liegt, typische Schwingungsfrequenzen liegen bei 10^{12} - $10^{14} /s$, stößt das einfache Modell hier offensichtlich an seine Grenzen. Nach Abschätzung möglicher Messfehler kann ein Messartefakt ausgeschlossen werden. In der Auftragung $R(T)$ gegen T erkennt man, dass sich der Peak nicht mit einer Desorption erster Ordnung und einem Frequenzfaktor von $5 \cdot 10^{12}/s$ zu simulieren ist.

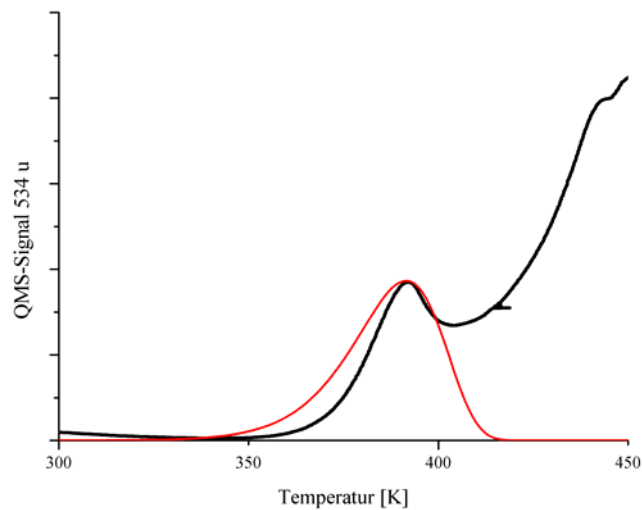


Abbildung 5-6: Graph zeigt Messsignal des beginnenden Multilagenpeaks und den Versuch mit einem Frequenzfaktor von $5 \cdot 10^{12}/s$ zu fitten und 1.2 eV anzufitten.

Der Anstieg der Messung verläuft zu steil und der Peak wird dadurch zu schmal. Ein von Lehner [Lehner00] vorgestelltes Modell führt zu einem qualitativ ähnlichen Verhalten. Hierbei wird angenommen, dass sich Inseln auf der Oberfläche bilden, die Atome aber nicht aus diesen desorbieren können, sondern nur einzeln von der Oberfläche. Diese Überlegung führt zu einer Desorption nullter Ordnung. Gegenüber dem einfachen Polanyi-Wigner-Ansatz taucht hier der Term $(1-\Theta)$ auf. Man sieht, dass Theta kleiner eins bleiben muss, da das Modell für den Bereich von Monolagen entwickelt wurde, ist dies dort gegeben. Die Ratengleichung sieht dann folgendermaßen aus:

$$R(T) = \nu (1 - \Theta) e^{-\frac{E_{Des}}{kT}} .$$

Aus den schon genannten Gründen wird aber auch hier ein Übergang von nullter nach erster Ordnung auftreten, was durch multiplizieren mit Theta berücksichtigt wird.

$$R(T) = \nu (1 - \Theta) \Theta e^{-\frac{E_{Des}}{kT}}$$

Zu Anfang wird die Desorption durch den Term $(1-\Theta)$ behindert, die Rate ist also bei gegebener Temperatur kleiner als man erwarten würde. Wenn die Desorption dann beginnt steigt die Desorptionsrate schnell an, da der Boltzmannterm schon groß ist. Der Desorptionspeak wird schmaler. Für sehr kleine Bedeckungen wird $(1-\Theta) \sim 1$, und die Desorption wird von Theta dominiert, was einer Desorption erster Ordnung entspricht. Zwei Dinge kann das Modell nicht richtig beschreiben. Erstens führt die Arrheniusauftragung nicht zu höheren Bindungsenergien. Zweitens geht die gemeinsame Anstiegsflanke für unterschiedliche Bedeckungen verloren.

Ein anderer Ansatz von Nagai [Nagai86] berücksichtigt die Wechselwirkung der Adsorbatatom untereinander und führt eine laterale Wechselwirkungsenergie ein, die bedeckungsabhängig ist. Dies führt zu:

$$R(T) = \nu (1 - \Theta) e^{-\frac{E_{Des} + E_{WW}\Theta}{kT}}$$

Dieser Ansatz ist plausibel, denn ohne eine Wechselwirkung der Moleküle untereinander wird es keine Multilagen geben und dann tritt die Wechselwirkung auch lateral auf. Auch hier tritt ein verzögertes Ansteigen der Desorptionsrate auf und damit schmalere Peaks. Auch hier tritt allerdings das Problem auf, dass die Anstiegsflanken nicht mehr aufeinander liegen.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung von Desorptionsvorgängen ergibt sich aus der Transition State Theorie.

Bedenkt man, dass die Moleküle in der Multilage nicht rotieren können, so ergibt sich in der Zustandssumme des Übergangszustandes ein zusätzlicher Term q_{rot}^* . Setzt man die berechneten Werte für die Trägheitsmomente ein ergibt sich ein Frequenzfaktor in der Größenordnung von:

$$\nu = \frac{kT}{h} \frac{q^* q_{rot}^*}{q} \approx 10^{19} \text{ Hz}$$

Dieser Wert liegt sogar noch über dem gemessenen Wert von 10^{17} Hz. Für eine exakte Angabe des Quotienten q^*/q sind genauere Molekülrechnungen notwendig, die wir hier nicht durchführen konnten.

Der Desorptionsmechanismus bei den Multilagen kann nicht abschließend geklärt werden. Es bleibt festzuhalten, dass Modelle, die eine Desorptionsverzögerung für Theta gegen

eins vorhersagen die schmale Peakform recht gut vorhersagen können, aber die gemeinsame Anstiegsflanke nicht erklären. Die gemeinsame Anstiegsflanke für die Desorption der Multilage bleibt bei der Transition State Theorie allerdings erhalten, somit bietet sie das beste Modell um den Frequenzfaktor in dieser Größenordnung zu verstehen. Aufgrund der komplexen Molekülform sind auch Szenarien, wie ein Verhaken denkbar, die natürlich durch ein einfaches Kugelmodell nicht erfasst werden. Den Bereich, in dem die Desorption noch erster Ordnung ist lässt sich dennoch abschätzen, dadurch können wir die relative Bedeckung angeben.

Der höherenergetische Bereich des Spektrums weist eine breite Struktur auf, der verschiedene Desorptionsenergien zugeordnet werden können. Im folgenden Abschnitt, werden dies bestimmt.

5.2. TDS an Mono- und Submonolagen

Da das Spektrum eine breite Struktur aufweist, kann die Arrheniusauftragung schlecht zur Auswertung herangezogen werden. Daher wurden die Spektren unter der Annahme einer Desorption erster Ordnung simuliert. Dies ist gerechtfertigt, weil sich abgesehen von einer Ausnahme, die Lage der Peakmaxima nicht mit der Anfangsbedeckung verschiebt. Die Abbildung zeigt die im Detail besprochenen Spektren. alle Kurven entsprechen unterschiedlicher Anfangsbedeckung. Man erkennt gut die Ausnahme von der Desorption erster Ordnung.

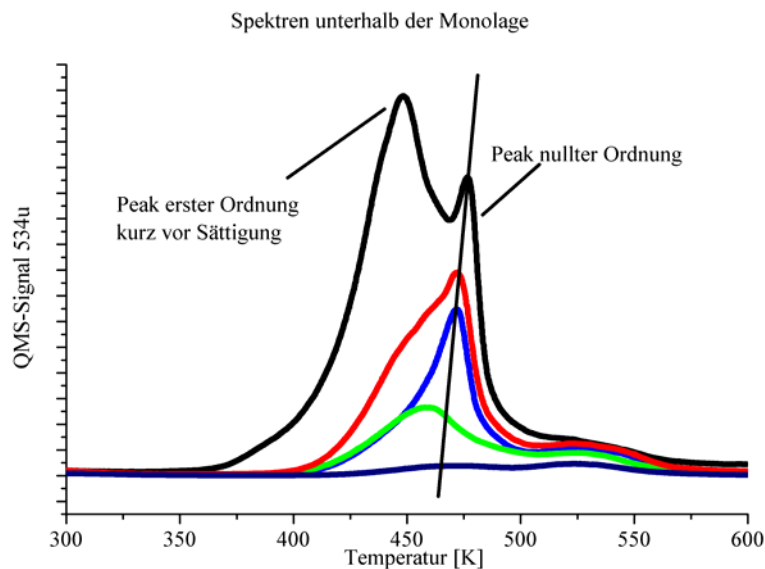


Abbildung 5-7: TDS-Spektren unterhalb der Multilage

Die steil abfallende Flanke des markierten Peaks und die Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Temperaturen mit steigender Bedeckung legt den Schluss nahe, dass es sich um eine Desorptionsordnung kleiner eins handelt.

Beginnen wir mit der Identifizierung der Bindungsenergien bei niedriger Bedeckung.

Schon bei niedrigen Bedeckungen, 10% dessen, was zur Erzeugung der Multilage notwendig ist, treten zwei erkennbare Peaks auf.

Als Parameter für die Simulation wurde ein Frequenzfaktor von $5 \cdot 10^{12}/s$ angenommen. Was sich auch mit Arrheniusplots bei sehr niedriger Bedeckung deckt. Dies scheint auf den ersten Blick sehr niedrig, da wir ja mittels der Transition State Theorie Werte von $10^{19}/s$ für die Multilage abgeschätzt hatten. Es ist aber sinnvoll anzunehmen, dass sich die

Moleküle in der Monolage in der Nähe der Desorptionstemperatur wie ein 2-D Gas verhalten. Dies legt nahe, dass die Moleküle auf der Oberfläche rotieren können.

Des Weiteren belegen die STM Bilder, dass ein großer Teil der Moleküle mit der Öffnung nach oben auf der Oberfläche stehen. Dies wird in der Nähe der Desorptionstemperatur dazu führen, dass die Moleküle Schwingungen um den Ankerpunkt ausführen. Mithilfe des Satz von Stokes kann man das Trägheitsmoment um den Ankerpunkt abschätzen.

Diese beiden Mechanismen Tragen zur Zustandssumme der Adsorbierten Moleküle bei, während sich die Zustandssumme der desorbierten Moleküle nicht verändert, daher verschiebt sich der präexponentielle Faktor um einige Größenordnungen zu kleineren Werten. Es ist also durchaus sinnvoll verschiedene präexponentielle Faktoren für Multi und Monolage anzunehmen.

Ein Vergleich der Simulation mit den Messdaten zeigt, dass sich die Messkurve nur durch einsetzen von mindestens vier Peaks (1,49 eV, 1,46 eV, 1,32 eV, 1,26 eV) nachbilden lässt. Die schwarze Linie ist die Messkurve, die rote die Simulation, die blauen Kurven entsprechen den einzelnen Peaks.

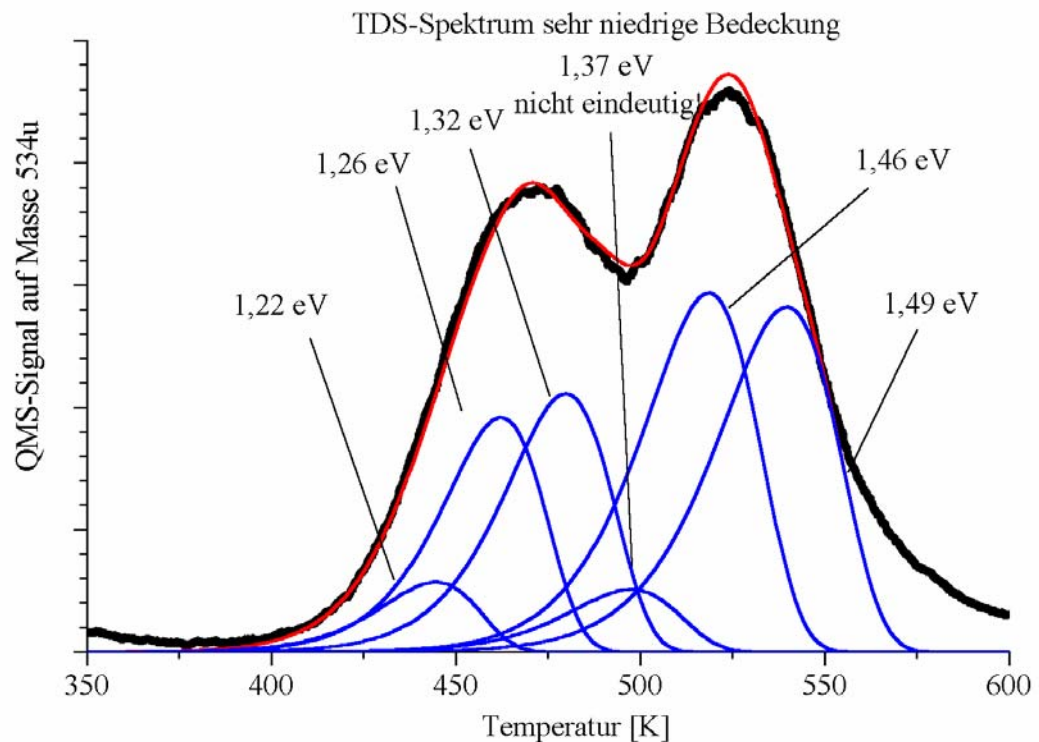


Abbildung 5-8 : TDS Spektrum bei niedriger Bedeckung mit den angepassten Peaks

Ziel bei den Simulationen war immer die aufgetretene Kurvenform durch möglichst wenige Peaks zu erklären. Auffällig ist, dass die Energien der Peaks dicht beieinander liegen. Die Abweichung zwischen Simulation und Messkurve lässt sich durch Einführen zweier weiterer Desorptionsenergien verringern, allerdings lassen sich die Energien nicht gut festlegen und der Anteil am Gesamtspektrum ist gering. Dies führt zu einem gewissen Fehler. Der Wert von 1,22 eV wird durch Spektren bei höherer Bedeckung gerechtfertigt. Der Peak bei 1,37 eV ist hingegen unter Vorbehalt zu betrachten, da er nie einzeln ausgeprägt auftritt. Ein Kriterium für die Energien der ausgeprägten Peaks war, dass sich alle Spektren mit diesen Energien simulieren lassen mussten. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass auch die Annahme einer quasikontinuierlichen Energieverteilung zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Bei erhöhter Anfangsbedeckung wird das Spektrum komplizierter, hier treten nun schon sieben verschiedene Desorptionsenergien auf.

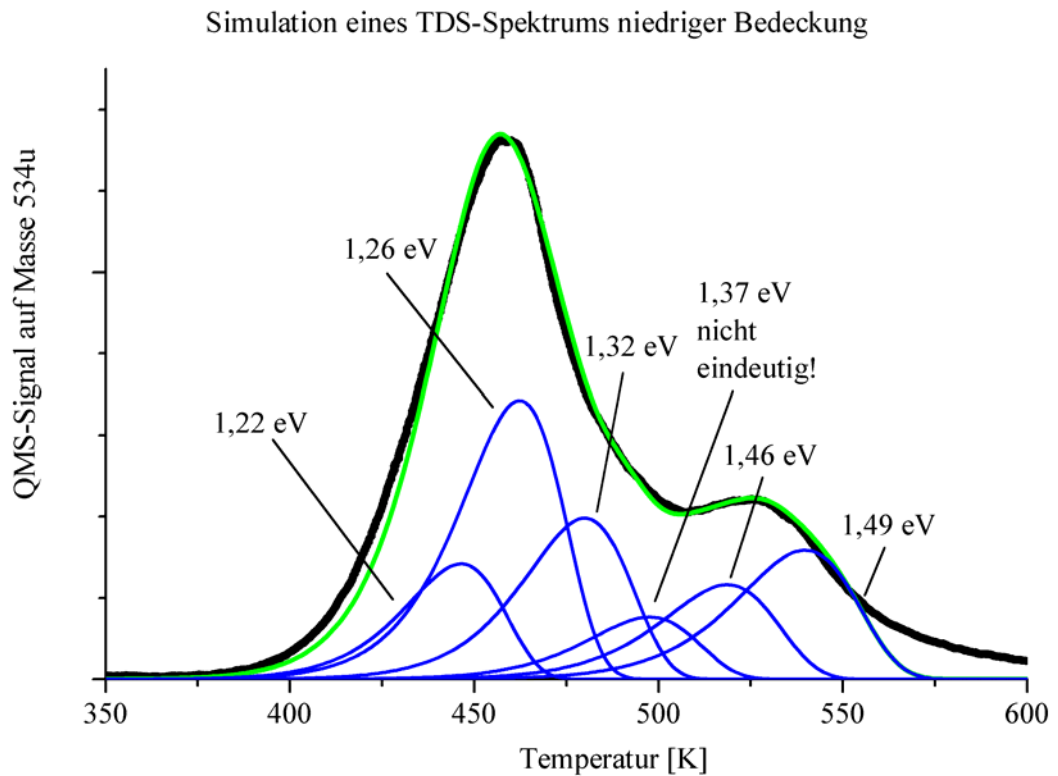


Abbildung 5-9: TDS-Spektrum mit niedriger Bedeckung und angepassten Peaks

Die zwei Peaks auf der Hochtemperaturseite bei 1,46 und 1,49 eV sind eindeutig, die Bindungsenergie von 1,32 eV lässt sich auch gut festlegen. Hier ist der Peak bei 1,26 eV stark ausgeprägt. Der Peak bei 1,22 eV wird wieder durch Spektren höherer Bedeckung gerechtfertigt.

Die nächste Abbildung zeigt ein Spektrum mit wiederum erhöhter Bedeckung. Hier fällt die steil abfallende des Peaks bei 1,26 eV auf. Diese Flanke lässt sich nicht mehr mit einer Desorption erster Ordnung beschreiben. Geht man allerdings von einer Desorption nullter Ordnung aus, lässt sich die Form des Peaks gut erklären. Eine Desorption nullter Ordnung kann auftreten, wenn es ein Reservoir gibt aus dem Moleküle auf Desorptionsplätze nachrücken können, so dass die Desorption unabhängig von der Anfangsbedeckung ist. Die Überlegung, dass auch dieses Reservoir irgendwann aufgebraucht ist und dann die Desorption als Prozess erster Ordnung weiter geht führt zu einem Wert, der angibt, wie groß dieses Reservoir ist. Wir bezeichnen dies als relative Bedeckung. Für den Desorptionsplatz bei 1,2 eV erhält man eine relative Bedeckung von 2,6, wobei eine

Bedeckung von eins genau der Besetzung aller Desorptionsplätze, ohne Reservoir entsprechen würde.

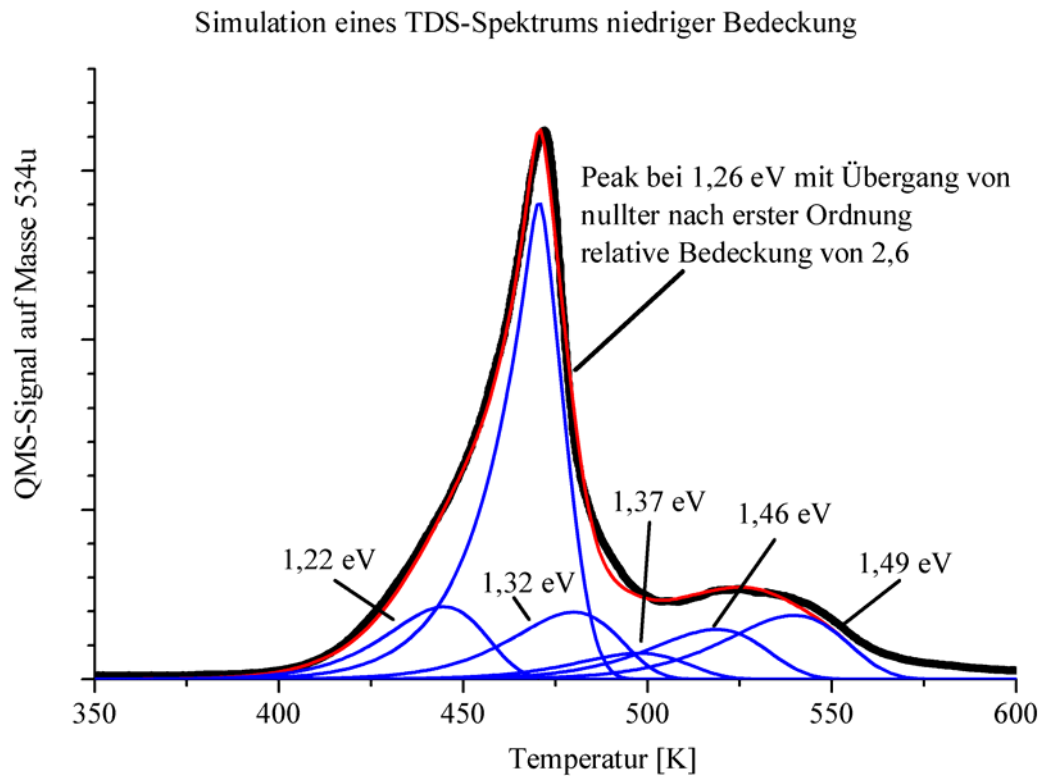


Abbildung 5-10: Das Spektrum zeigt einen Peak bei 1,26 eV, der nullter Ordnung desorbiert.

Relative Bedeckung von eins heißt, alle Plätze dieser Bindungsenergie sind besetzt. Denkbar für einen solchen Mechanismus wäre z. B. bevorzugte Desorption von Stufenkanten.

Die Peaks bei 1,49 und 1,43 eV ändern sich kaum. Auffällig ist allerdings, dass die relative Intensität schwankt, dies lässt darauf schließen, dass bei der Adsorption die Adsorptionsplätze miteinander konkurrieren.

Ein ähnliches Phänomen scheint auch bei höherer Bedeckung aufzutreten. So wächst zum Beispiel nun der Peak bei 1,22 eV stark an, während der Peak nullter Ordnung kaum wächst, die relative Bedeckung beträgt hier 2,8.

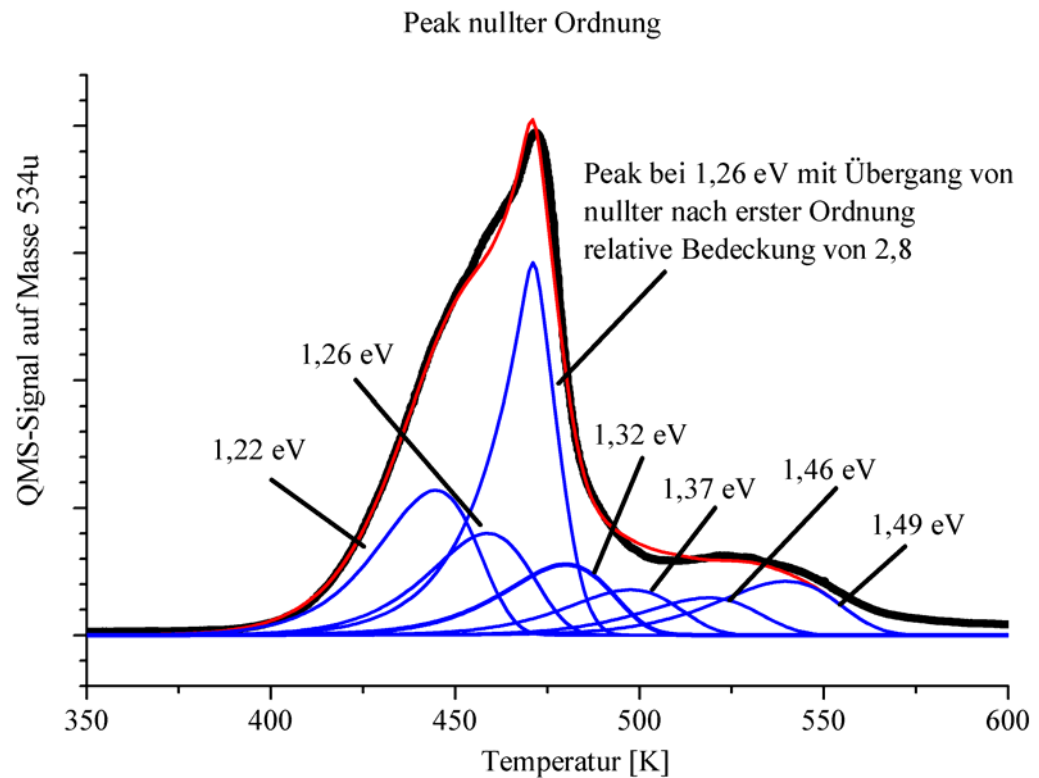


Abbildung 5-11: Spektrum zeigt zwei Peaks mit 1,26 eV Aktivierungsenergie, einer desorbiert mit nullter der andere mit erster Ordnung.

Dafür tritt nun ein neuer Peak erster Ordnung auf, er liegt wieder bei der Energie von 1,26 eV. Offensichtlich gibt es zwei Bindungszustände gleicher Desorptionsenergie, aber mit unterschiedlichen Desorptionsmechanismen, bei dem vorangegangenen Spektrum scheint der zweite Desorptionspfad noch nicht so stark besetzt zu sein. Bei den höherenergetischen Peaks treten keine wesentlichen Änderungen auf.

Zuletzt wird noch ein Spektrum betrachtet, dessen Anfangsbedeckung nur knapp unterhalb der Multilagen liegt. Der Peak bei 1,22 eV ist nun sehr stark ausgeprägt und fast gesättigt. Der Desorptionspeak nullter Ordnung hat auch noch einmal stark zugenommen, die relative Bedeckung beträgt jetzt 3,7.

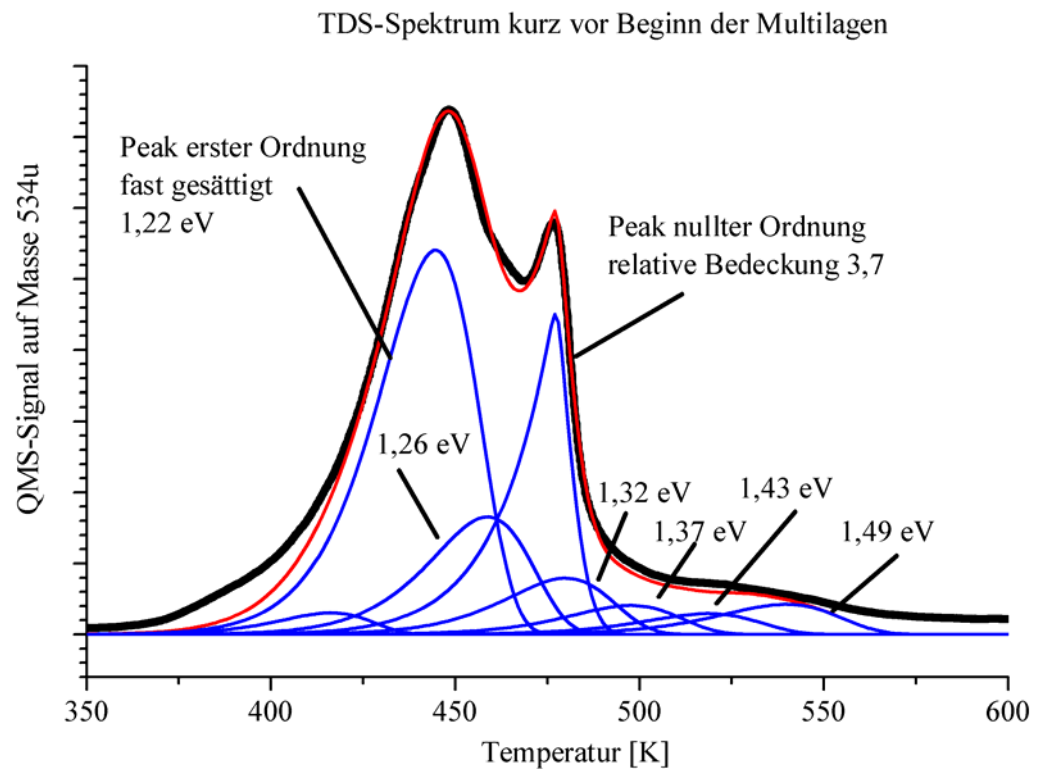


Abbildung 5-12: TDS Spektrum mit Anfangsbedeckung kurz vor Beginn der Multilage, die simulierten Peaks sind eingezeichnet.

Ebenfalls stark zugenommen hat der Peak erster Ordnung, der ebenfalls eine Anregungsenergie von 1,26 eV hat. Die übrigen Peaks verändern sich kaum.

Durch die klare Anstiegsflanke kann man für dieses Spektrum auch die Arrheniusauftragung wählen, man erhält dann eine Anregungsenergie von 1,16 eV, was eine gute Übereinstimmung mit der Simulation bietet.

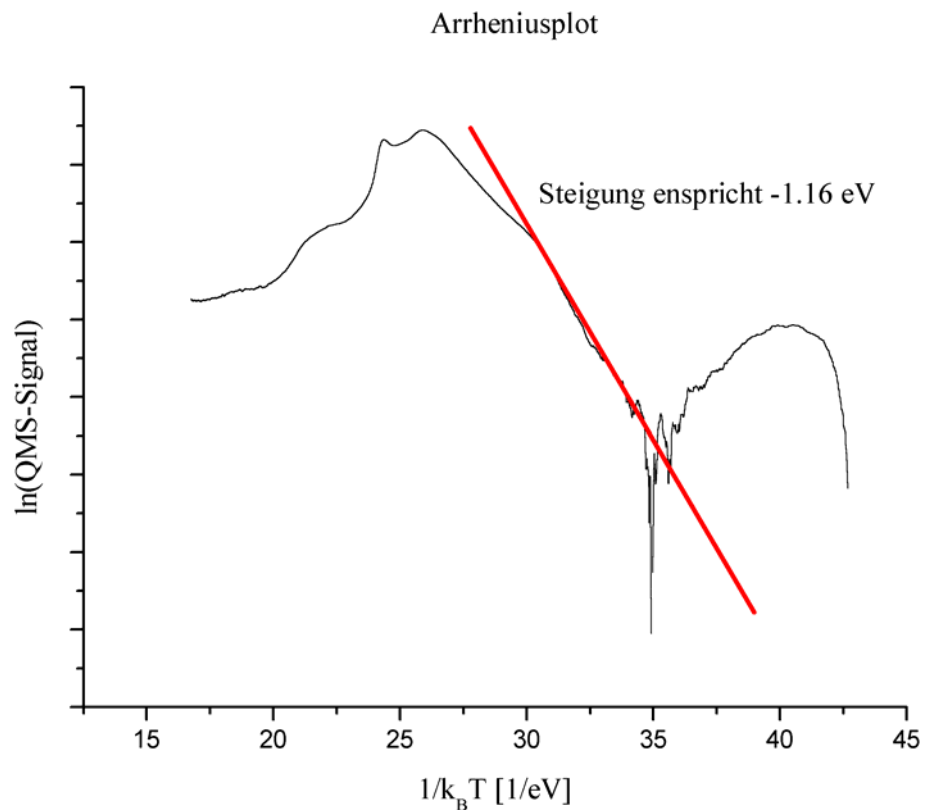


Abbildung 5-13: Arrheniusplot einer niedrigen Anfangsbedeckung die Aktivierungsenergie liegt bei -1,16 eV.

Wertet man nach dem Frequenzfaktor aus, erhält man etwa $3 \cdot 10^{12}/\text{s}$ was sich auch gut mit dem in der Simulation eingesetzten Wert von $5 \cdot 10^{12}/\text{s}$ deckt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass sich die Spektren nur durch viele Desorptionsenergien beschreiben lassen. Verstehen kann man dies, wenn man die komplizierte Form des Moleküls in betracht zieht. Verschiedene Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche werden zu unterschiedlichen Bindungsenergien führen. Da die Energien dicht beieinander liegen muss auch nicht immer das absolute Energieminimum eingenommen werden. Welche Bindungsenergie welcher Orientierung entspricht kann allein mit thermischer Desorptionsspektroskopie nicht geklärt werden, hierzu wären Molekülrechnungen nötig. Als weitere Untersuchungsmethode wurde Photoelektronenspektroskopie angewendet, die Ergebnisse werden kurz im nächsten Kapitel dargestellt.

6. TDS an TCNQ auf Ni(111)

Vor den Experimenten wurde die TCNQ-Quelle ausgegast. Dies geschieht durch Heizen des Ofens unterhalb der Sublimationstemperatur des Moleküls. Die Sublimationstemperatur liegt für TCNQ bei etwa 80°C. Dadurch ist es nicht möglich den Ofen vollständig von Wasser zu reinigen. Ein Bild zeigt ein typisches Massenspektrum der TCNQ-Quelle während des Aufdampfens.

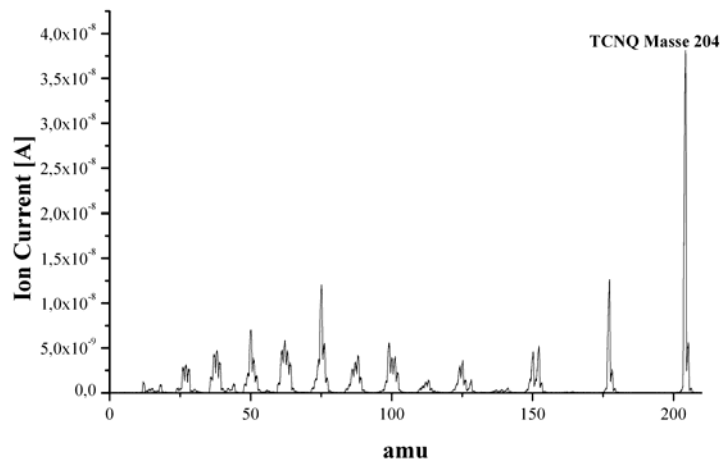


Abbildung 6-1: Massenspektrum der TCNQ-Quelle während des Aufdampfens.

Auch hier wurde für Spektren verschiedener Anfangsbedeckung das Integral des Desorptionssignals gegen die Aufdampfmenge aufgetragen. Als Aufdampfmenge wird das Integral des QMS-Signals während des Aufdampfens bezeichnet.

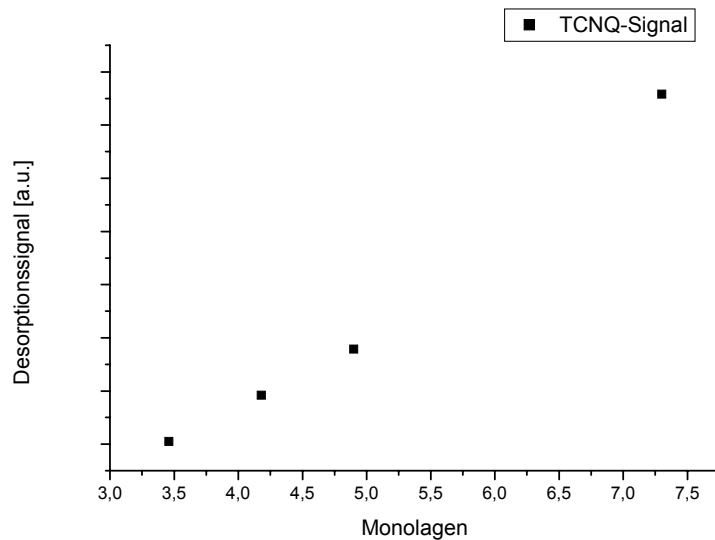


Abbildung 6-2: Integral des Desorptionssignals gegen Aufdampfmenge in ML aufgetragen.

Man erkennt, dass es eine Aufdampfmenge gibt, unterhalb der es kein Desorptionssignal gibt.

In Übereinstimmung mit der Arbeit von Giergiel et al. [Giergiel91] wird dies dadurch erklärt, dass die erste Lage TCNQ nicht intakt von der Oberfläche desorbiert. Dieses Phänomen ist auch von PTCDA auf Ag(111) [Pabst90] und Cu(111) [Karacuban03] bekannt.

Betrachtet man Messungen mit Bedeckungen oberhalb einer Monolage so erkennt man, das typische Verhalten von Multilagen Desorption. Zuerst entsteht ein relativ symmetrischer Peak, dessen Intensität ohne Verschiebung des Peakmaximums ansteigt, wird die Bedeckung weiter erhöht, verschiebt sich das Peakmaximum mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen, des weiteren wird der Peak asymmetrischer und zeigt den für Desorption nullter Ordnung charakteristischen steilen Abfall nach dem Maximum.

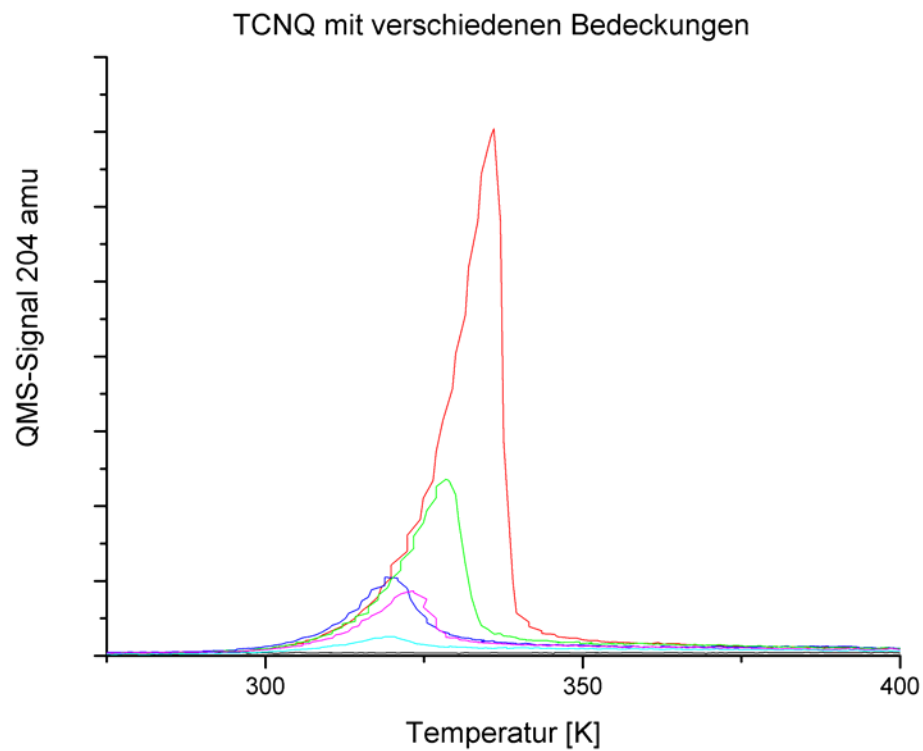


Abbildung 6-3: TDS Spektren mit unterschiedlicher Anfangsbedeckung, man erkennt gut die gemeinsame Anstiegsflanke der höheren Bedeckungen („Leading-Edge“) und die Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Temperaturen.

Charakteristisch für TCNQ ist der hohe Untergrund auf der Masse von 204 amu, der sich nach der Desorption einstellt.

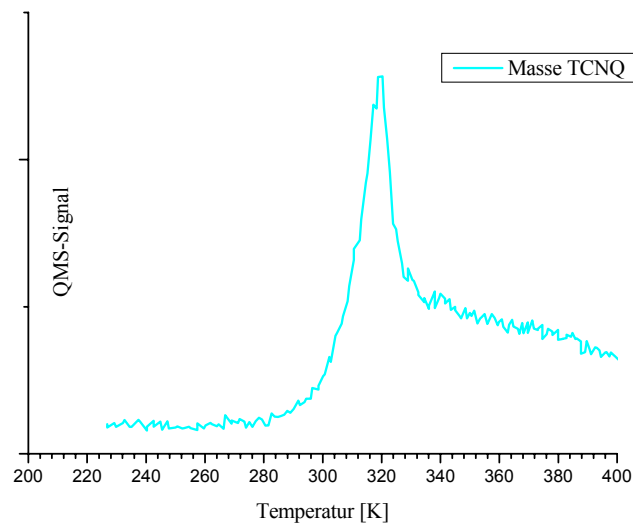


Abbildung 6-4: TDS Spektrum mit etwas über einer Monolage Bedeckung, man sieht deutlich den hohen Untergrund nach dem Peakmaximum.

Hier scheint die Näherung, einer unendlich hohen Pumprate verletzt. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen beim Aufdampfen, siehe Kapitel 2.2. . Aus diesem Grund wird von einem Fit der TDS Spektren abgesehen.

Solange die Peaks hinreichend symmetrisch sind, dass sie eine Desorption erster Ordnung vermuten lassen, kann man die Aktivierungsenergie mit der Peakmaximum-Methode nach Redhead [Redhead62] und Carter [Carter62] abschätzen.

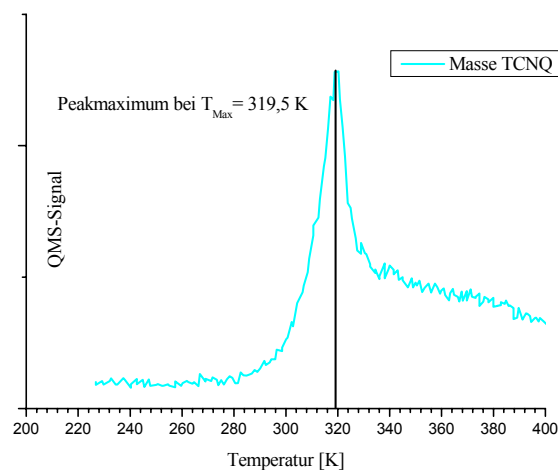


Abbildung 6-5: TDS Spektrum mit etwas über einer Monolage Bedeckung, das Peakmaximum liegt bei 319,5 K

Wertet man dies nach Redhead aus und setzt die entsprechenden Wert ein, so erhält man

$$\text{aus } \frac{E_{\text{Aktivierung}}}{k_B T_{\text{max}}} = -3,64 + \ln\left(\frac{\nu T_{\text{max}}}{\beta}\right)$$

mit

$$\begin{aligned} T_{\text{max}} &= 319,5 \text{ K} \\ \beta &= 1 \text{ K/s} \\ \nu &= 5 \cdot 10^{13} / \text{s} \\ k_B &= 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \end{aligned}$$

eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{Aktivierung}} = 0,92 \text{ eV}$

Ein weiteres Spektrum mit etwas erhöhter Bedeckung kann ebenfalls mit der Peakmaximummethode ausgewertet werden.

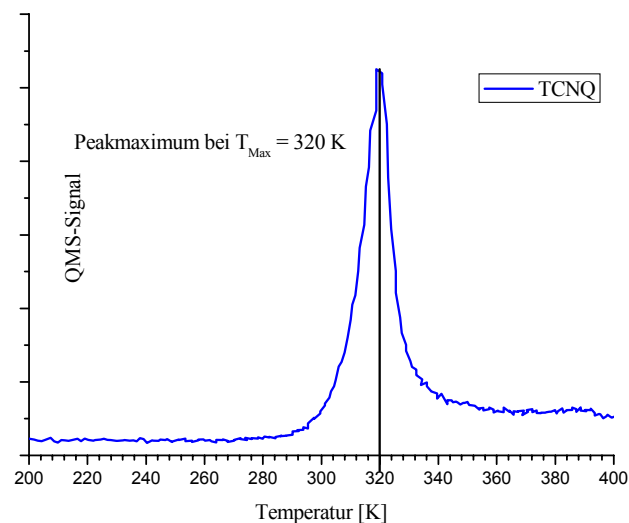


Abbildung 6-6: TDS Spektrum mit etwas über einer Monolage Bedeckung, das Peakmaximum liegt bei 320 K

Man erkennt, dass sich das Peakmaximum zwischen den beiden Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verschoben hat. Dies ist ein weiteres Indiz, dass es sich um eine Desorption erster Ordnung handelt. Hier ergibt sich ebenfalls eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{Aktivierung}} = 0,92 \text{ eV}$.

Während sich die Peakmaximum-Methode nur zur Auswertung Desorptionsspektren erster Ordnung eignet, ist die Arrheniusmethode nicht auf eine bestimmte Desorptionsordnung beschränkt.

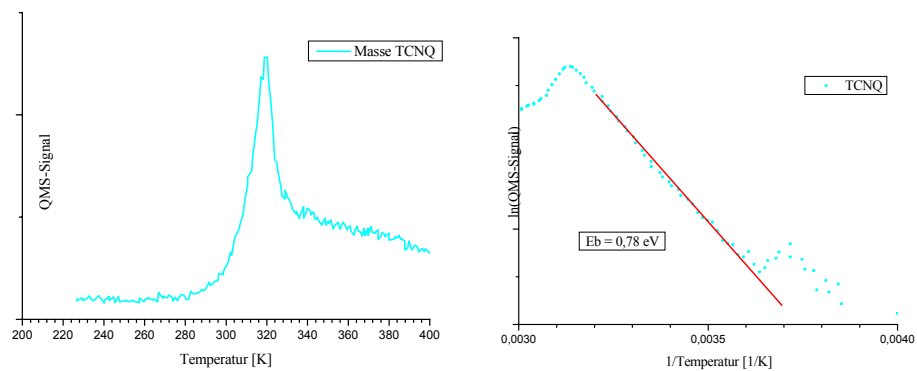


Abbildung 6-7: TDS Spektrum und zugehöriger Arrheniusplot Aktivierungsenergie 0,78 eV

Die Auswertung mittels Arrheniusplot ergibt eine Aktivierungsenergie von 0,78 eV. Der Fehler liegt prinzipbedingt bei etwa 10%. Wie im Arrheniusplot zu erkennen ist, ist gerade der Anfangsbereich der Anstiegsflanke verrauscht, dadurch ermittelt man zu niedrige Aktivierungsenergien.

Geht man zu höheren Bedeckungen, ändert sich die Desorptionsordnung und man kann die Spektren nur noch mit der Arrheniusmethode auswerten.

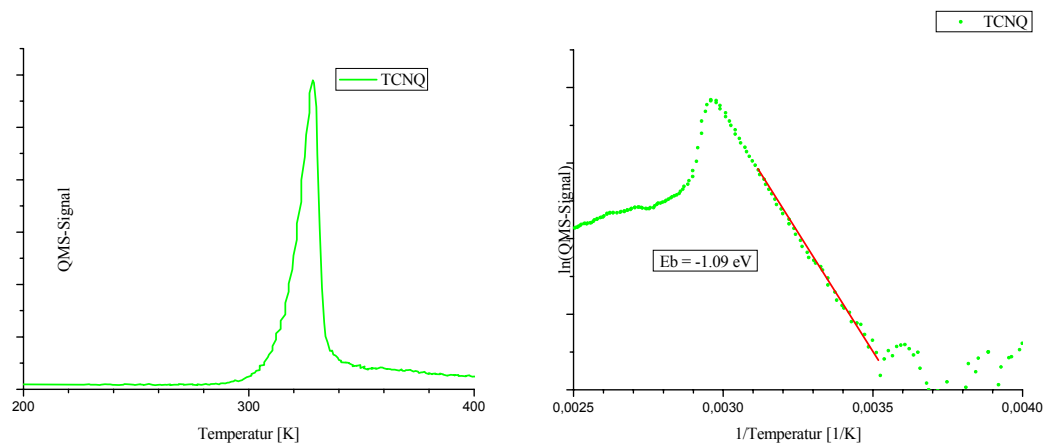


Abbildung 6-8: TDS Spektrum nullter Ordnung und zugehöriger Arrheniusplot Aktivierungsenergie 1,1 eV

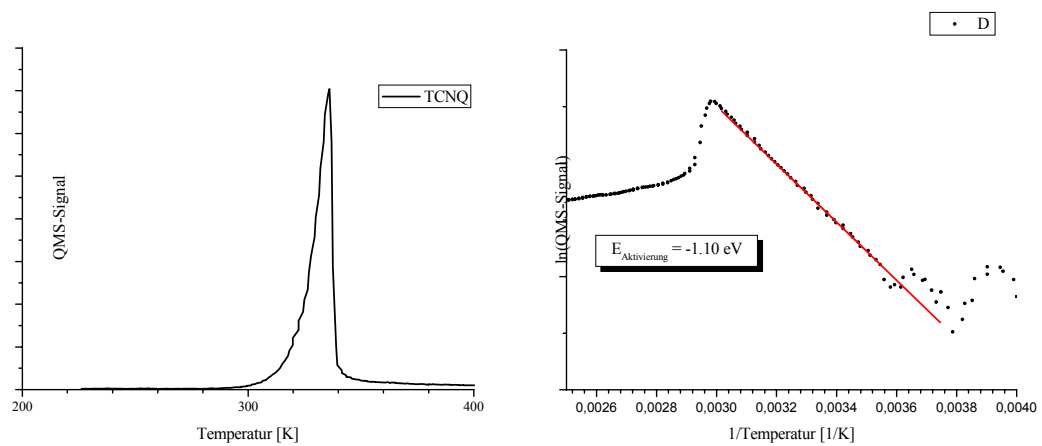


Abbildung 6-9: TDS Spektrum nullter Ordnung und zugehöriger Arrheniusplot Aktivierungsenergie: 1,1 eV.

Bei den Spektren mit höherer Bedeckung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von:

1,1 eV.

Auch hier zeigt sich das Problem, des Untergrundes am Anstieg des Peaks. Der Fehler beträgt auch hier etwa 10%.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Aktivierungsenergie von TCNQ auf TCNQ etwa 1,1 eV beträgt. Der Frequenzfaktor lässt sich für die TCNQ Messungen nicht sinnvoll bestimmen. Allerdings kann man ihn zu etwa $5 \cdot 10^{13}$ /s abschätzen.

7. TDS an Heteroschichten TCNQ/Tweezer/Ni(111)

Zusätzlich zum Adsorptionsverhalten der organischen Moleküle auf dem Nickelsubstrat wurde auch die sequentielle Adsorption von TCNQ auf einer Tweezerschicht untersucht. Die Tweezermoleküle selbst wurden auf den Nিকেleinkristall aufgedampft. Ein typisches TDS Spektrum dieser Heteroschicht ist in folgender Abbildung gezeigt.

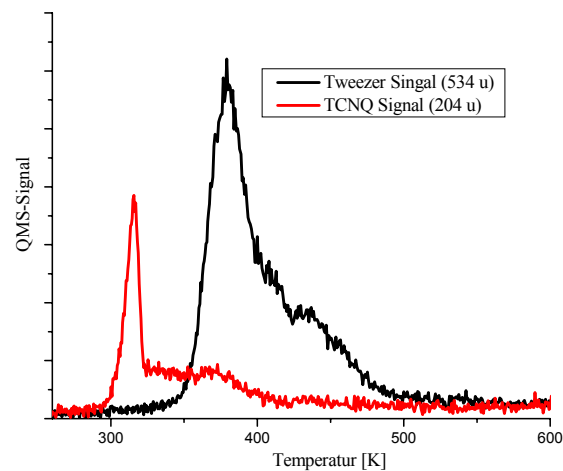


Abbildung 7-1: typisches TDS-Spektrum einer TCNQ/Tweezer Heteroschicht auf Nickel.

Vergleichen wir zunächst ein thermisches Desorptionsspektrum von auf Tweezer auf Nickel mit dem einer Heteroschicht.

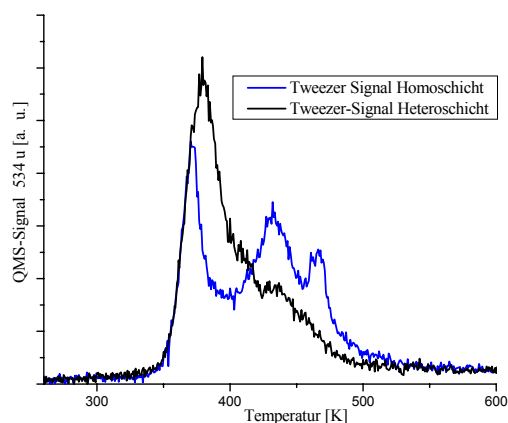


Abbildung 7-2: TDS-Spektren von Tweezer/Nickel (schwarz) und TCNQ/Tweezer/Nickel (grün).

Das Integral unter beiden Kurven ist identisch

Es fällt auf, dass die beiden ausgeprägten Peaks unter dem Multilagenpeak bei Koadsorption von TCNQ und Tweezer verschwinden. Dies kann man nur erklären, wenn die Adsorptionsplätze die zu der Entstehung dieses Peaks führen nicht mehr besetzt werden können. Auffällig ist, dass dieser Effekt in der Monolage stattfindet, obwohl das TCNQ auf die Multilage aufgedampft wurde. Dies spricht für eine Diffusion der TCNQ Moleküle in die Tweezerschicht. Das Integral beider Kurven bleibt erwartungsgemäß konstant.

Misst man während der Desorption des Tweezermoleküls auch auf der Masse von 204 amu (TCNQ), so erkennt man, dass die Masse von 204 amu auch ein Fragment des Tweezermoleküls darstellt. Dies führt dazu, dass im Spektrum ein Peak an der Stelle entsteht, bei der das Tweezer Molekül desorbiert. Dies muss man bei der Interpretation der thermischen Desorptionsspektren von TCNQ an diesem System beachten.

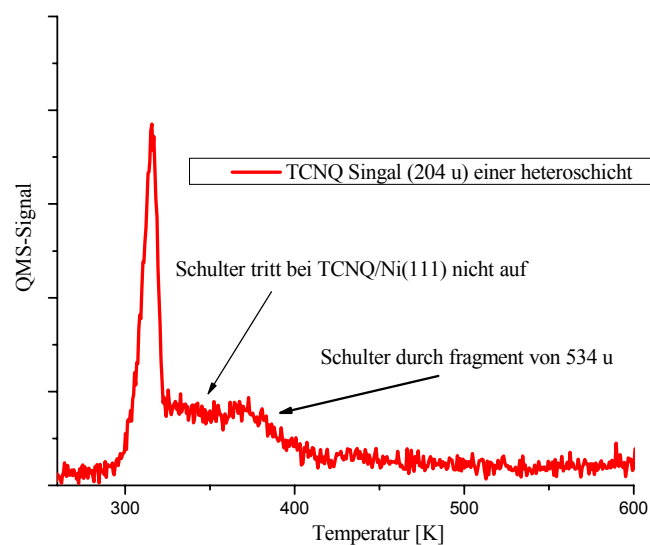


Abbildung 7-3: TCNQ-Signal einer Heteroschicht, man erkennt neue Strukturen.

Im Vergleich der thermischen Desorptionsspektren von Heteroschichten mit Homoschichten (TCNQ/Ni(111)), stellt man fest, dass es keine Bedeckung gibt unterhalb der kein TCNQ desorbiert. Dies ist ein wichtiger Unterschied zu den thermischen Desorptionsspektren von TCNQ direkt auf Nickel.

Zusätzlich tritt hinter dem stärksten Peak eine Schulter auf, die bei den reinen TCNQ Spektren nicht auftritt. Die Bindungsenergie lässt sich allerdings nicht sinnvoll angeben, da der Peak nicht isoliert auftritt. Man kann die Bindungsenergie nur über die Peakmaximumsmethode abschätzen und auch dies gestaltet sich schwierig, da kein

scharfes Maximum auftritt. Wie schon erwähnt darf man dem Peak bei der Desorptionstemperatur von Tweezer keine Bedeutung beimessen. Eine Analyse zeigt, dass sich das Verhältnis von Masse 204 amu zu Masse 534 amu durch Koadsorption von TCNQ im relevanten Bereich nicht signifikant ändert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Koadsorption von TCNQ und Tweezer bei beiden Molekülen Veränderungen im Desorptionsverhalten hervorruft, allerdings lässt sich daraus nicht ableiten, ob eine Komplexierung auftritt. Entsprechend kann man auch keine Bindungsenergie des Komplexes ermitteln

8. XPS an Tweezer auf Ni(111)

Neben XPS Messungen an TCNQ wurden auch Untersuchungen am Tweezer Molekül durchgeführt. Die beiden Spektren wurden mit 20 eV Passenergie aufgenommen. Innerhalb der Auflösung von etwa 1,5 eV kann man nur einen Peak erkennen, allerdings haben auch alle Kohlenstoffatome eine ähnliche chemische Umgebung. Mit steigender Bedeckung schiebt das Maximum leicht zu höherer Bindungsenergie.

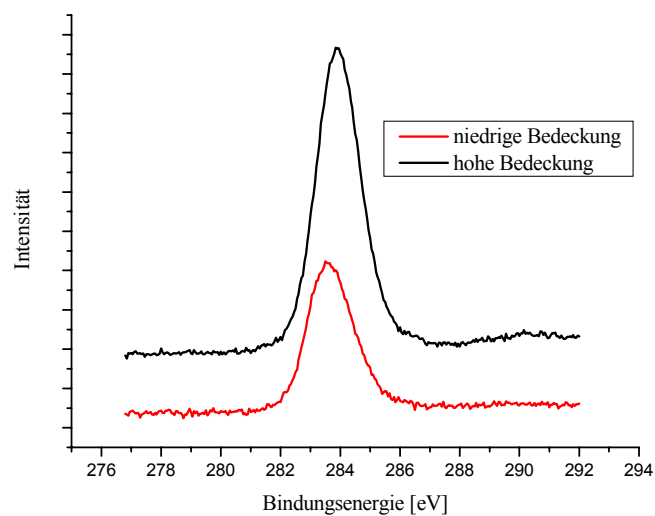


Abbildung 8-1: XPS-Spektren von Tweezer auf Ni(111) mit unterschiedlicher Bedeckung.

Die Peakverschiebung beträgt etwa 0,2 eV. Für das Spektrum der Bedeckung von etwa einer Monolage könnte man eine Aufspaltung des Kohlenstoffpeaks erwarten, wenn nur einige wenige C-Atome zur Bindung an die Oberfläche mit einer Energie von 1,4 eV beitragen. Da nur ein etwas breiteres Maximum vorliegt, muss man schließen, dass eine größere Zahl von nicht kovalenten Bindungen zum Substrat vorliegt.

Von der Mono- zur Multilage findet eine Verschiebung des Peakmaximums statt, allerdings lassen sich mit unserem Spektrometer keine zwei Einzelpeaks auflösen, die etwa auf einen Ladungstransfer hindeuten würden.

9. XPS an TCNQ auf Ni(111)

Die Adsorption von TCNQ auf Ni(111) wurde auch mittels XPS untersucht. Die Anregung erfolgte mit Al K_{α} Strahlung (1486,6 eV).

Bei XPS Messungen an TCNQ gibt es zwei interessante Energiebereiche, der eine liegt in der Region um die Stickstofflinie N1s, die andere um die Region der Kohlenstofflinie C1s. Das folgende Spektrum zeigt die N1s Region bei Multilagendeckung, die Passenergie beträgt 10 eV, damit ergibt sich eine Linienbreite von etwa 1 eV.

9.1.1. Die N1s Region

Die N1s Region zeigt einen ausgeprägten Peak bei 399,05 eV und einen kleinen Peak bei 401,5 eV. Die Fläche des kleineren Peaks beträgt etwa 20% der Fläche des Hauptpeaks. Der Abstand der beiden Maxima beträgt 2,45 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Messungen von Lindquist et al. [Lindquist88] an TCNQ-Festkörpern, sie geben eine Energiedifferenz von 2,6 eV an. Das Hauptmaximum zeigt eine kleine Asymmetrie zu niedriger Bindungsenergie, die später bei den bedeckungsabhängigen Spektren erläutert wird.

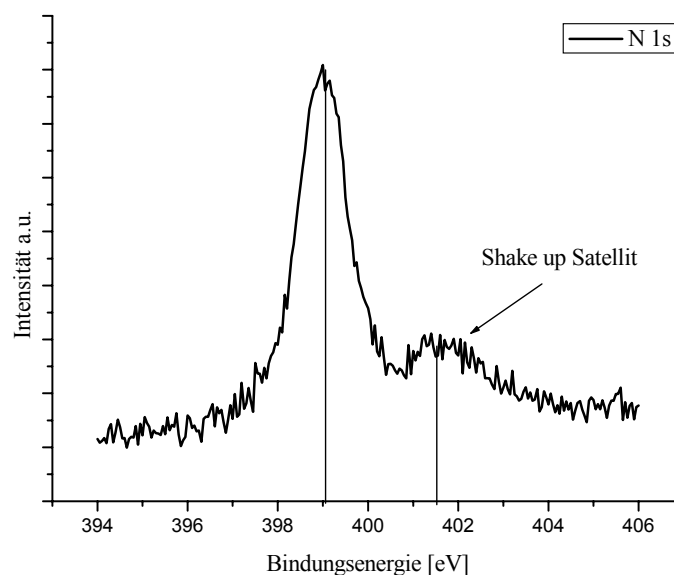


Abbildung 9-1: N1s Region einer dicken Schicht TCNQ auf Ni(111). Das Spektrum entspricht im Wesentlichen dem eines TCNQ Festkörpers [Lindquist88].

Bei dem Peak bei 401,5 eV handelt es sich um einen Satelliten, der durch eine elektronische Anregung im Molekül zustande kommt. Nach Rechnungen von Herman et al. [Herman74] liegt der Übergang zwischen HOMO und LUMO bei 2,5 eV. Lin et al. [Lin75] geben eine Energie Differenz von 3,5 eV an. Beide geben an, dass dies der Übergang vom HOMO ($3b_{1u}$) zum LUMO ($3b_{2g}$) ist. In der Literatur findet sich keine Berechnung der Molekülorbitale des Photoionisierten TCNQ, die man an dieser Stelle eigentlich einsetzen müsste. Dennoch scheint man in erster Näherung mit den Energien des neutralen Moleküls TCNQ⁰ arbeiten zu können.

9.1.2. Die C1s Region

Betrachtet man das XPS Spektrum der C1s Region, so erkennt man drei Peaks, mit unterschiedlicher Intensität. Bei dem Peak bei 288,8 eV handelt es sich wieder um einen Satelliten. Dies erkennt man am energetischen Abstand zum stärksten C1s-Peak (286,3 eV) von 2,5 eV.

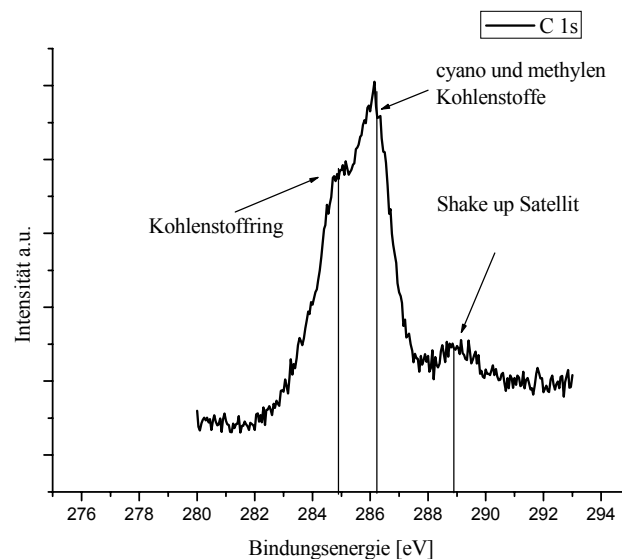


Abbildung 9-2: XPS Spektren der C1s und N1s Regionen 10 eV Passenergie.

Des Weiteren erkennt man eine Doppelstruktur. Von den vier verschiedenen Kohlenstofftypen im TCNQ Molekül können wir also nur zwei Spezies auflösen. Von

Jonkman et al. [Jonkman74] wurde folgende Ladungsverteilung für die einzelnen Kohlenstoffe angegeben.

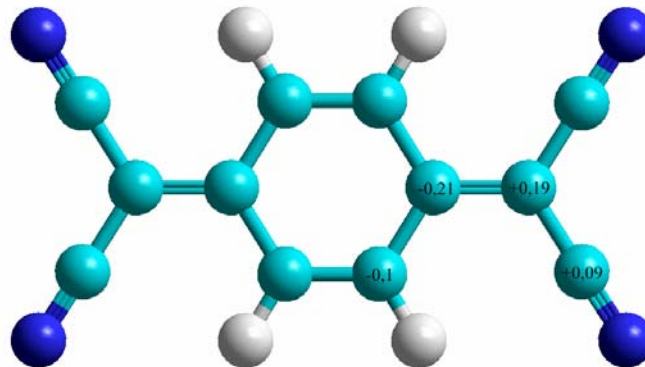


Abbildung 9-3: Ladungsverteilung der Kohlenstoffatome in einem TCNQ Molekül nach Jonkman et al. [Jonkman74].

Zwei der Kohlenstoffsorten haben eine positive Nettoladung, die zwei anderen eine negative Nettoladung. Es ist also nahe liegend die zwei Peaks den verschiedenen Nettoladungen zuzuordnen. Im Allgemeinen gilt, je positiver die Ladung auf einem Atom ist, desto höher ist die Bindungsenergie, ein gutes Beispiel hierfür findet sich bei Siegbahn et al. [Siegbahn71].

Entsprechend lässt sich der Peak bei 286,1 eV den Kohlenstoffatome der cyano und methylen Bindungen zuordnen und der Peak bei 284,9 eV den aromatisch gebundenen Kohlenstoffen. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen von Lindquist et al. [Lindquist88] an TCNQ-Festkörpern und deckt sich auch mit den Messungen von Nakayama et al. [Nakayama87] an Benzonitrid, dort liegt die Energiedifferenz sogar bei 1,6 eV.

Zum Peak bei 284,9 eV scheint kein Satellit zu existieren. Betrachtet man das Spektrum müsste dieser Satellit genau im Minimum zwischen dem Peak bei 286,1 eV und dem dazugehörigen Satelliten liegen, dies ist offensichtlich nicht der Fall. Hemminger et al. [Lindquist89] erklären dies mit den unterschiedlichen Beiträgen der Spezies zum HOMO beziehungsweise LUMO des Moleküls.

Stöchiometrisch sind beide Kohlenstoffspezies im Molekül gleich vertreten, demnach sollten auch im XPS Spektrum die Flächen beider Spezies gleich sein, offensichtlich ist dies nicht der Fall, rechnet man noch die Fläche des Satelliten zum Peak bei 286,1 eV hinzu, wird dieser Unterschied noch größer. Die Messungen von Hemminger et al.

[Lindquist89] an TCNQ-Festkörpern zeigen das gleiche Verhalten, hier wird vermutet, dass TCNQ sich bei Röntgenbeschuss zersetzt und daher die Verteilung der Intensitäten beeinflusst wird.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass unsere Messung eine gute Übereinstimmung mit XPS an TCNQ- Festkörpern zeigt, Lindquist et al. [Lindquist88 a]. In der Multilage scheint das TCNQ neutral als TCNQ⁰ vorzuliegen.

Bedeckungsabhängige Messungen an TCNQ

Wie schon erwähnt zeigt sich im Multilagenspektrum der N1s Region eine Asymmetrie auf der Flanke niedriger Bindungsenergie.

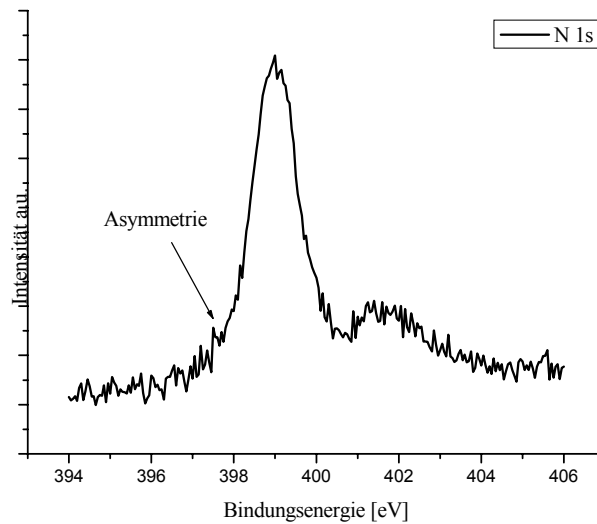


Abbildung 9-4: Multilagen N1s Region des XPS Spektrum.

Um dies besser zu verstehen, betrachten wir XP-Spektren mit unterschiedlicher TCNQ Bedeckungen. Die Passenergie beträgt hier 20 eV.

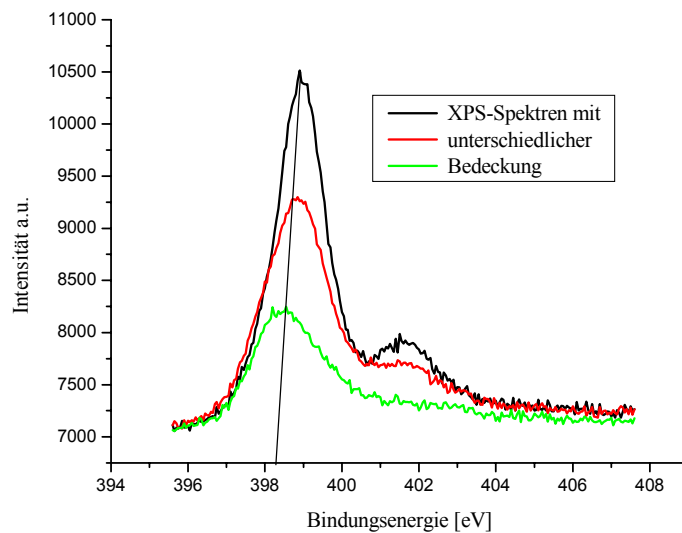


Abbildung 9-5: XPS Spektren mit unterschiedlicher TCNQ Bedeckung, das Maximum verschiebt sich mit der Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien.

Alle drei Spektren zeigen ein deutliches Maximum und die beiden höheren Bedeckungen den schon bei den Multilagen besprochenen „shake up“ Satelliten.

Das Peakmaximum schiebt mit steigender Bedeckung zu höheren Bindungsenergien, bis es bei der höchsten Bedeckung bei der Energie liegt, die in der Literatur für TCNQ im Festkörper angegeben wird [Lindquist88 a]. Daraus kann man ableiten, dass die Stickstoffatome auf dem Nickel eine andere chemische Umgebung haben, als im TCNQ Festkörper.

Vernachlässigt man zunächst den „shake up“ Satelliten fällt auf, dass sich das Spektrum bei niedrigster Bedeckung durch zwei Peaks anfitzen lässt, den für die Multilagen, bei 399,05 eV und einen weiteren bei 398,3 eV. Das entsprechende thermische Desorptionsspektrum zeigt allerdings keine Desorption von TCNQ. Die effektive Bedeckung kann also nicht mehr als einer Monolage entsprechen.

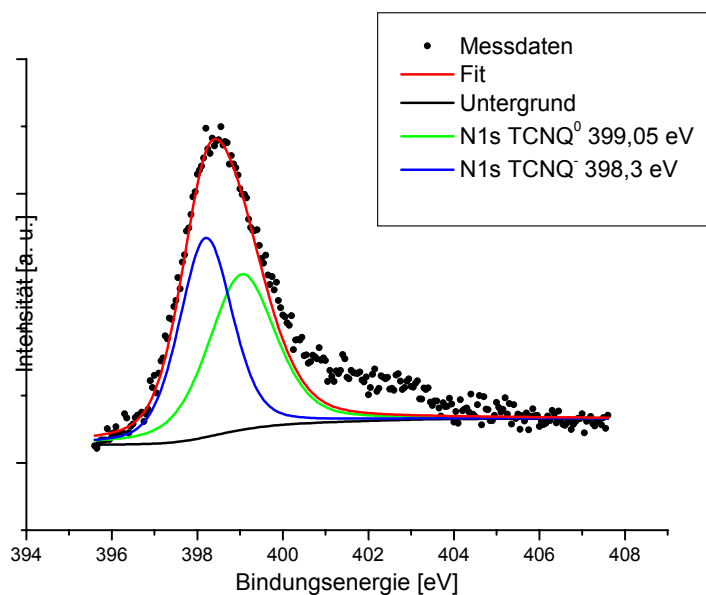


Abbildung 9-6: XPS-Spektrum Submonolage mit Fit.

Die zwei verschiedenen Stickstoff Spezies kann man verstehen, wenn man beachtet, dass die Substrattemperatur beim Aufdampfen 180 K betrug und auch während der Messung auf diesem Wert stabil gehalten wurde. Die Adsorption erfolgt also nach einem „hit and stick“ Mechanismus, so dass schon TCNQ in höheren Lagen auftritt, obwohl die Oberfläche noch nicht vollständig bedeckt ist.

Der für die Multilagen charakteristische „shake up“ Satellit ist für das direkt auf dem Nickel adsorbierte Molekül nicht eindeutig zu erkennen. Dies kann mehrere Ursachen haben, die im Folgenden aufgeführt werden.

- I) Das TCNQ Molekül fragmentiert bei der Adsorption auf der Nickel Oberfläche. Da keine TCNQ Molekül vorliegt, kann auch keine Intramolekulare Anregung mehr erfolgen, es entsteht kein „shake up“ Satellit.
- II) Der Satellit existiert, ist aber auf Grund der geringen Intensität im Spektrum nicht eindeutig identifizierbar.
- III) Es existiert im adsorbierten TCNQ kein Orbital, für das eine nennenswerte Anregungswahrscheinlichkeit besteht.

Giergiel et al. [Giergiel91] haben bei UPS Messungen auf TCNQ an Ni(111) auch für eine Monolage Strukturen gefunden, die dem intakten Molekül zugeordnet werden können. Des Weiteren zeigen Temperaturabhängige XPS Messungen in derselben Arbeit, dass sich die N1s Region bei Erwärmung ändert. Dies lässt den Schluss zu, dass das Molekül zunächst intakt adsorbiert, aber dann bei Erwärmung fragmentiert.

Ein weiteres Indiz, dass das Molekül intakt auf der Oberfläche adsorbiert ist die ausgeprägte Schulter zu höheren Bindungsenergien.

Bei Multilagenbedeckung wächst sich diese Schulter zum „shake up“ Satelliten aus.

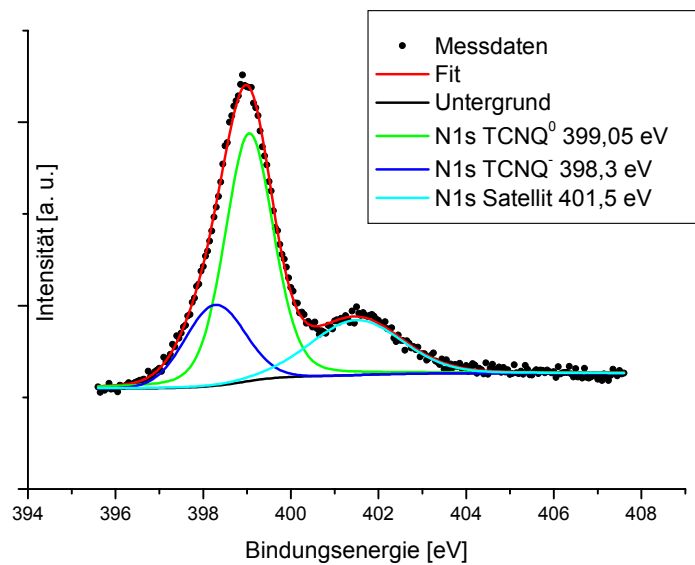


Abbildung 9-7: : XPS-Spektrum der höchsten Bedeckung mit Fit.

Die Energie von 401,5 eV beschreibt allerdings die Schulter der Monolagenbedeckung unzureichend. Es liegt also nahe anzunehmen, dass das Molekül intakt auf dem Nickel adsorbiert.

Unter der Annahme, dass das Molekül intakt adsorbiert bleibt noch die Peakverschiebung zu erklären.

Von TCNQ ist bekannt, dass es als Akzeptor wirkt und mit Metallen wie Kalium [Grobman74], Kupfer, Nickel und Lithium [Lindquist89] Salze bildet, die sich durch einen starken Ladungstransfer auszeichnen. Während die Transfersalze von Kupfer TCNQ verschiedene Ladungszustände aufzeigen, gibt es bei Lithium und Nickel Salzen nur den Ladungszustand TCNQ^- . Erley et al. [Erley86] zeigen, dass TCNQ bei Wachstum auf Cu(111) in verschiedenen Ladungszuständen auftritt (TCNQ^0 , TCNQ^- und TCNQ^{-3}). Die bedeckungsabhängige Peakverschiebung deutet auf einen Ladungstransfer der auf dem Nickel adsorbierten Moleküle hin. Lindquist et al. geben für die N1s Bindungsenergie des Nickel-TCNQ Transfersalzes 398,6 eV an, was in guter Übereinstimmung zu den 398,3 eV ist, die wir finden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, das TCNQ in der Monolage intakt auf der Oberfläche Adsorbiert und dabei ein Ladungstransfer vom Nickel zum Adsorbat stattfindet.

10. STM an Tweezer auf Ni(111)

Zum besseren Verständnis der TDS Messungen wurden STM Messungen durchgeführt. Dazu wurde die Probe bei einer Temperatur von 280 K mit Tweezermolekülen belegt. Bedeckung entspricht nach TDS Messungen etwa einer Monolage. Die Messungen im STM wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ein Übersichtsscan ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$) der reinen Nickel Fläche zeigt die dreizählige Symmetrie der Oberfläche, dies ist gut durch die Winkel der Stufenkanten zu erkennen.

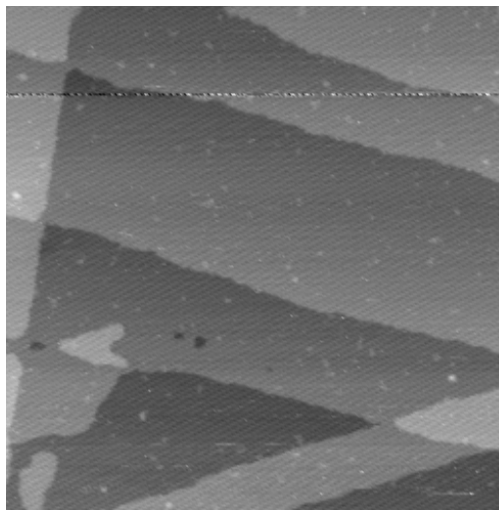


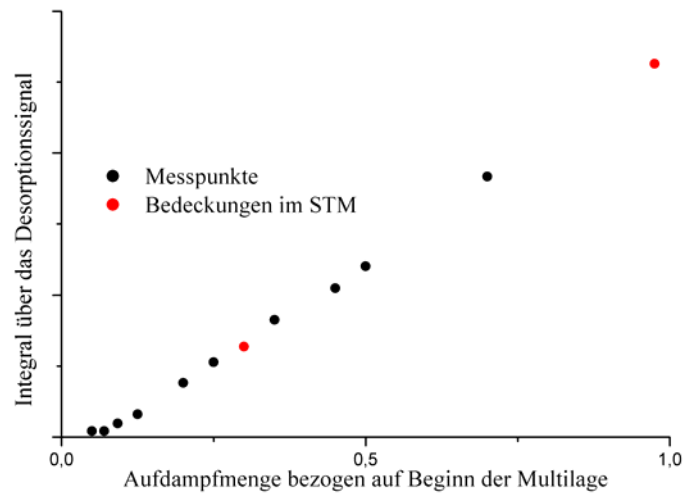
Abbildung 10-1: $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ Scan einer reinen Nickel Oberfläche. $U=0,2 \text{ V}$; $I=4 \text{ pA}$

Die Oberfläche hat schätzungsweise eine Fehlorientierung, von etwa $0,25^\circ$ was man an der mittleren Terrassenbreite von $150\text{-}200 \text{ \AA}$ abschätzen kann. Auf dem Bild ist auch eine Störung zu sehen, die sich in den „Reihen“ von oben rechts nach unten links zeigt.

Der erste Graph zeigt noch einmal die Bedeckungskurve aus dem TDS Kapitel, die beiden markierten Punkte entsprechen den jeweils im STM untersuchten Bedeckungen.

Der zweite Graph zeigt ein typisches TDS Spektrum der Bedeckung nahe einer Monolage.

Vergleich der Bedeckungen im STM mit den anderen TDS-Daten



TDS-Spektrum etwa eine Monolage Tweezer

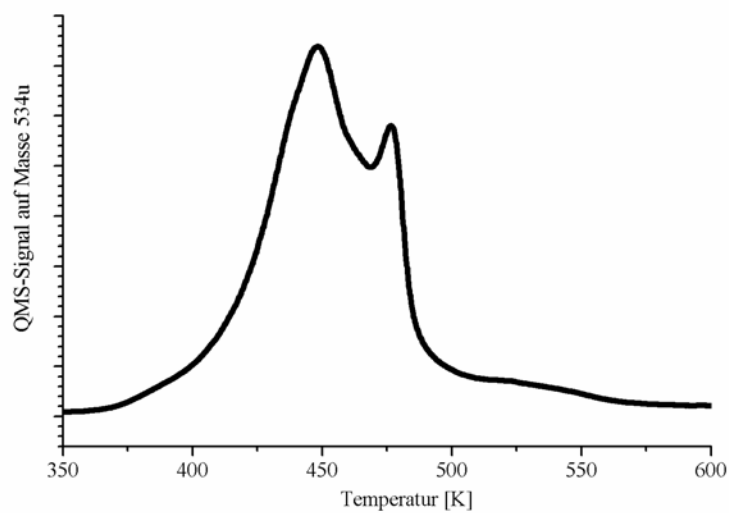


Abbildung 10-2: Die roten Punkte zeigen die Bedeckungen, die im STM untersucht wurden, das zweite Bild zeigt ein typisches Desorptionsspektrum bei der Bedeckung von etwa einer Monolage.

Ein Übersichtsscan ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$) zeigt die Adsorbat bedeckte Oberfläche. Entgegen den Messungen an CuPc auf Ag(111) [Kunstmann95] und PTCDA auf Cu(111) [Stöhr02], kann man hier keine langreichweitige Ordnung erkennen.

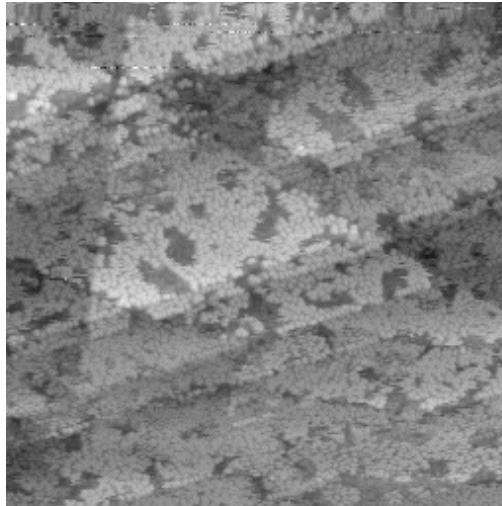


Abbildung 10-3: STM Aufnahme einer Tweezer bedeckten Oberfläche. Die Bedeckung entspricht etwa einer Monolage. $U=2,2\text{ V}$; $I=3\text{ pA}$.

Die fehlende Fernordnung erschwert die Abbildung der einzelnen Moleküle. Dennoch erkennt man deutlich, dass die Oberfläche bedeckt ist. Ein Ausschnitt, der nur noch $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ beträgt zeigt, dass sich die Moleküle an den Stufenkanten aufreihen.

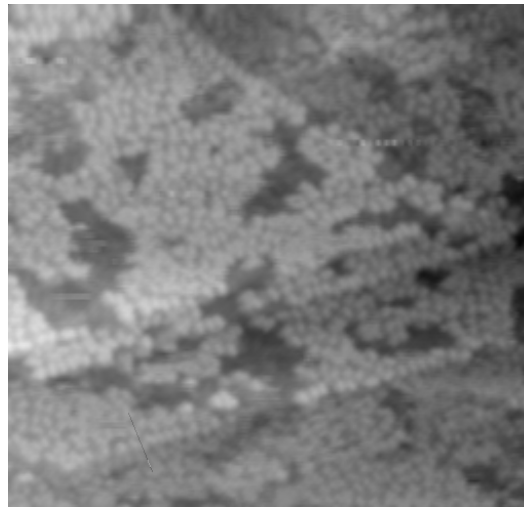


Abbildung 10-4: $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ STM Aufnahme derselben Oberfläche, Tweezer/Ni(111). $U=2,2\text{ V}$; $I=3\text{ pA}$.

Auch hier erkennt man keine Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Es existieren allerdings Bereiche, in denen die Moleküle eine zweite Lage beginnen. Betrachtet man nun einen noch kleineren Ausschnitt, mit etwa $300 \times 300 \text{ \AA}^2$, so kann man einzelne Moleküle ausmachen, und erkennt eine Doppelstruktur. Da die Struktur in verschiedenen Orientierungen auftaucht, kann man einen Spitzeneffekt an dieser Stelle ausschließen.

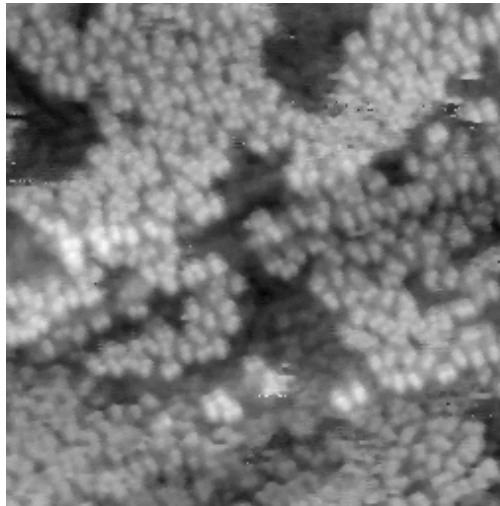


Abbildung 10-5: $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ STM Aufnahme von Tweezer/Ni(111) $U=1,6 \text{ V}$; $I=2 \text{ pA}$.

Als letztes betrachten wir eine Detailaufnahme mit $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. Hier fällt einem wieder die Doppelstruktur auf. Auffällig ist auch, dass diese in etwa immer die gleiche Höhe besitzen. Dies scheint für eine Vorzugsrichtung der Moleküle zu sprechen, allerdings ist es nicht so ausgeprägt, dass man von einer geordneten Oberfläche reden könnte.

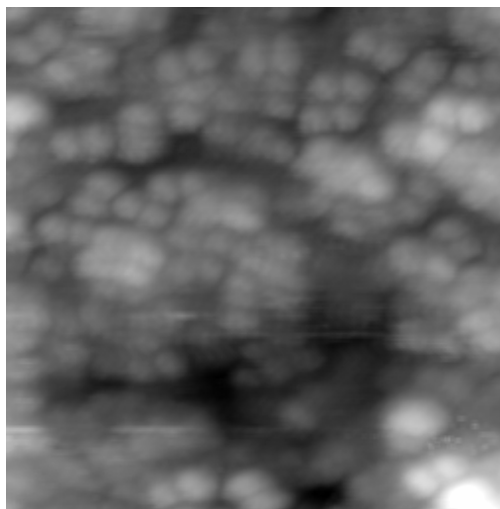


Abbildung 10-6: $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ STM Aufnahme von Tweezer/Ni(111). $U=1,2 \text{ V}$; $I=2 \text{ pA}$.

Da es bei der Bedeckung von etwa einer Monolage scheint als würden sich die Moleküle auch schon übereinander anordnen, wurde zusätzlich auch eine Probe mit einer Submonolagenbedeckung präpariert. Die Bedeckung beträgt etwa 30 % der Monolagenbedeckung. Ein typisches TDS Spektrum ist in nachstehender Abbildung gezeigt.

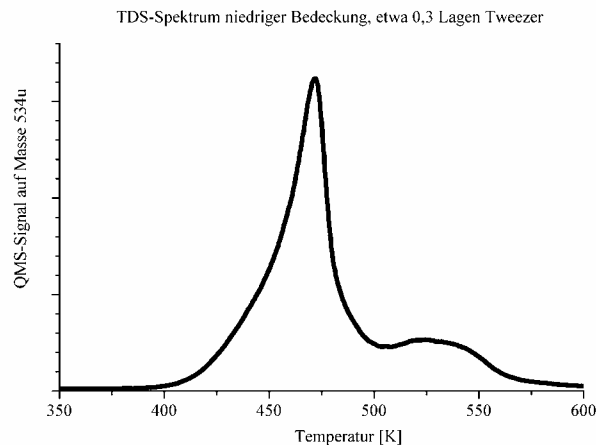


Abbildung 10-7: typisches TDS Spektrum einer mit 0,3 ML bedeckten Nickeloberfläche.

Im Übersichtsscan erkennt man, dass die Oberfläche in weiten Bereichen nicht bedeckt ist.

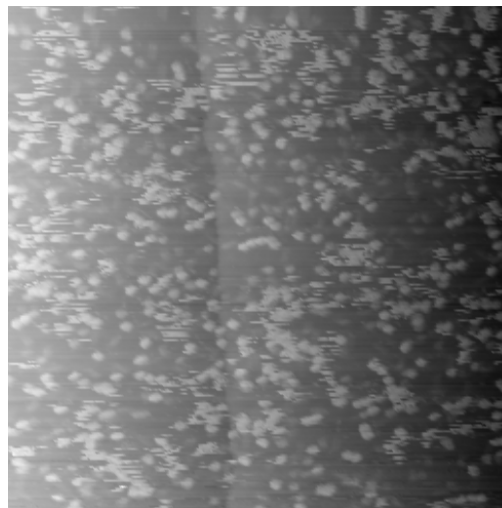


Abbildung 10-8: $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ Scan einer 0,3 ML Tweezer auf Ni(111) $U=1,2 \text{ V}$; $I=1,6 \text{ pA}$.

Die Moleküle scheinen nicht zu den Stufenkanten zu diffundieren. Dies deutet auf einen Adsorptionsmechanismus hin, den man als „hit and stick bezeichnen“ könnte. Im Gegensatz zu einem anderen bekannten System, CuPc auf Ag(111), sind die Tweezermoleküle auf Ni(111) auch in der Submonolage bei Raumtemperatur nicht beweglich.

Ein Zoom zeigt ebenfalls die Doppelstruktur, wie man sie auch auf den Bildern mit der Monolagenbedeckung sieht.

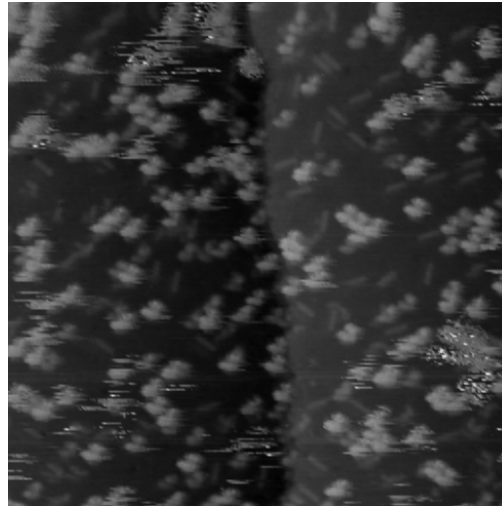


Abbildung 10-9: $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ Scan von 0,3 ML Tweezer auf Ni(111). $U=2,6 \text{ V}$; $I=2 \text{ pA}$.

Ein Vergleich der Doppelstruktur mit den errechneten Abmessungen des Moleküls legt nahe, dass das Molekül mit der Öffnung nach oben auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die Moleküle scheinen eine Wechselwirkung zu haben, da auch zwei Doppelstrukturen nebeneinander häufiger angetroffen werden.

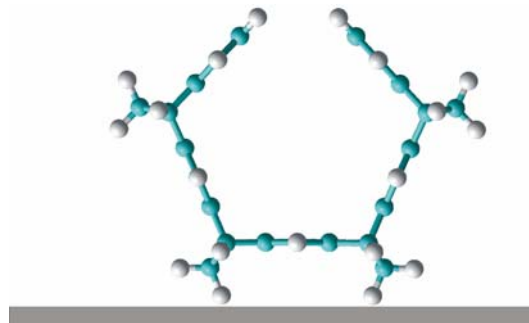


Abbildung 10-10: Modellvorschlag für die Adsorption des Moleküls auf der Oberfläche

Allerdings reicht die Wechselwirkung der Moleküle untereinander nicht aus, eine langreichweitig geordnete Schicht herzustellen. Vermutlich ist die Diffusionslänge der Moleküle auf der Oberfläche zu gering.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Moleküle auf der Oberfläche keine geordnete Struktur bilden, das ist konsistent mit den TDS Messungen, die ja ein sehr breites Desorptionsspektrum zeigen, was entweder für viele energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze oder für unterschiedliche Adsorptionskonfigurationen spricht.

11. Zusammenfassung

Die Untersuchung von Tweezermolekülen auf einer Ni(111) Oberfläche zeigt, dass die Moleküle nicht geordnet aufwachsen. Auch durch Variation der verschiedenen Präparationsparameter, war kein geordnetes Wachstum zu erreichen. Offensichtlich folgen die Moleküle bei der Adsorption einem „hit and stick“ Mechanismus. Mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie kann man erkennen, dass sie intakt auf der Oberfläche adsorbieren und auch intakt wieder desorbieren können. Dies ist keine triviale Aussage, wie die Adsorption von PTCDA auf Cu(110) zeigt [Stöhr02b]. Ein weiteres Indiz für die Desorption intakter Moleküle sind XPS-Messungen, die keinen nennenswerten Anteil an Kohlenstofffragmenten nach der Desorption zeigen. Die thermischen Desorptionsspektren zeigen eine breite Verteilung der Aktivierungsenergie, zwischen ... und ... eV. Dies deutet auf verschiedene energetisch ähnliche Adsorptionsplätze hin. XPS Untersuchungen an adsorbierten Schichten zeigen keine Struktur, die Rückschlüsse auf bevorzugte Adsorptionsplätze zulassen. Die STM Messungen zeigen keinerlei geordnete Anordnung, wenn man davon absieht, dass bevorzugt eine paarweise Anordnung zu finden ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Tweezer Moleküle auf Ni(111) kein geeignetes Modellsystem sind, um geordnete Schichten zu erzeugen.

Die Untersuchungen von TCNQ auf Ni(111) zeigen, dass die erste Lage nicht intakt von der Oberfläche desorbiert. Bei höheren Bedeckungen zeigt, sich dann ein Desorptionsspeak, der mit steigender Bedeckung in einen Peak nullter Ordnung übergeht. Eine Anpassung an dieses Spektrum ergibt eine Aktivierungsenergie von 1,1 eV zuzuordnen. Aus den XPS Messungen kann man erkennen, dass das Molekül in der ersten Lage intakt adsorbiert ist. Hierbei findet ein Ladungstransfer mit dem Nickel Substrat statt. Die Zersetzung der Moleküle der ersten Lage findet dementsprechend erst bei höheren Temperaturen statt.

Zuletzt wurde noch die Adsorption von TCNQ auf Tweezer/Ni(111) mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Hierbei zeigt sich, dass alle TCNQ Moleküle intakt desorbieren, die Tweezer Pufferschicht scheint also eine Zersetzung der Moleküle zu verhindern. Aber auch im Desorptionsspektrum des Tweezer Moleküls zeigen sich

Veränderungen. Eine abschließende Beurteilung, ob die Moleküle auf der Oberfläche komplexieren kann aber daraus nicht erfolgen.

12. Ausblick

Zur Erzeugung geordneter Molekülstrukturen bietet sich in Zusammenarbeit mit der AG Klärner ein „bottom up approach“ an. Man untersucht also zuerst die Adsorption kleinerer Moleküle. Wenn dort geordnete Schichten auftreten, funktionalisiert man diese Moleküle, bis sie die gewünschten chemischen Eigenschaften besitzen. Für jeden einzelnen Schritt der weiteren Molekülsynthese untersucht man, ob noch eine Ordnung auf der gewünschten Oberfläche auftritt.

Durch Ersetzen einiger von Wasserstoffatomen durch spezifisch an eine Oberfläche bindende Gruppen, könnten sich unter Umständen in Anlehnung an „self assembled monolayers“ geordnete Schichten herstellen. Allerdings bleibt zu beachten, dass die Moleküle nach wie vor UHV kompatibel bleiben müssen. Ein Aufbringen aus Lösung verbietet sich, da ja gerade die Bindungsenergie des Komplexes im Vakuum gemessen werden soll, damit man diesen Wert mit Molekülrechnungen vergleichen kann.

Als wenig aussichtsreich erscheint der Wechsel dieses Molekülsystems auf ein anderes Substrat, wie Messungen an Ag(111) zeigen.

Ein weiterer gangbarer Weg, wäre die Verwendung eines alternativen Gast-Wirt-Molekülsystem. Erste Erfolg versprechende Versuche wurden bereits durchgeführt [Stöhr2002a].

13. Literaturverzeichnis

[Giergiel91]	Surf. Sci. 255 (1991) S.31
[Pabst90]	Diplomarbeit Universität Stuttgart 1990
[Karacuban03]	Zulassungsarbeit 2003 Universität Essen
[Redhead62]	Vacuum 12 (1962) 203
[Carter62]	Vacuum 12 (1962) 245
[Günther98]	Dissertation Universität Stuttgart 1998
[Stöhr02 a]	Dissertation Universität GH Essen 2002
[Gabriel02]	Dissertation Universität GH Essen 2002
[Kamieth98 a]	Dissertation Universität GH Essen 1998
[Atkins90]	„Physikalische Chemie“ VCH Verlag 1990
[Lindquist88 a]	J. Phys. Chem. 92 (1988) 1394
[Lindquist75]	Phys. Rev. B 12 (1975) 4184
[[Lindquist89]	Chem. Mat. 1 (1989) 72
[Batra75]	Phys. Rev. B 11 (1975) 4927
[Jonkman74]	Chem. Phys. Lett. 25 (1974) 62
[Herman74]	Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 94
[Kunstmann95]	Diplomarbeit Universität Stuttgart 1990
[Fischer1894]	IEEE A.P. AP-32 (1894)
[Bobisch02]	Diplomarbeit Universität Essen 2002
[Balzers]	Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik
[ESCA-Manual]	Anleitung ESCALAB MKII der Firma VG
[Apker48]	Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 846
[Eyring35]	Eyring, J. Chem. Phys. 3 (1935) 107
[Knaup98]	Diplomarbeit Universität GH Essen 1998
[Habenschaden85]	Surface Science 183 (1984) L147
[King75]	Surface Science 47 (1975) 384
[Carter96]	Vacuum 47 (1996) 401
[de Jong90]	Surface Science 233 (1990) 355
[Seah79]	Surface Interface Anal. 1 (1979)
[Tougaard88]	Surface Interface Anal. 13 (1988) 225

[Shirley72]	Phys. Rev. B 5 (1972) 4709
[Fadley78]	“Basic concepts of x-ray photoelectron spectroscopy” “Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications” ed. Brundle, Academic, 1978, p. 1-156
[Koopmans1968]	Physica 1 (1968) 104
[Manne70]	Chem. Phys. Lett. 7 (1970) 282
[Tersoff85]	Phys. Rev. B 31 (1985) 805
[Bardeen61]	Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 57
[Kamieth99]	J. Prakt. Chem. 341 (1999) 245
[Sleator88]	Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1418
[Erley86]	Surface Science 178 (1986) 565
[Kamna98]	Surface Science 419 (1998) 12
[Lehner00]	Surface Science 454/456 (2000) 251
[Nagai86]	Surface Science 176 (1986) 193
[Lin75]	Phys. Rev. B 12 (1975) 4184
[Siegbahn67]	„ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied By Means of Electron Spectroscopy” Nov. Act. Reg. Soc. Upsaliensis 20 (1967)
[Nakayama87]	Surface Science 47 (1987) 179
[Grobman74]	Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 534
[Grasserbauer85]	„Angewandte Oberflächenanalyse“ Springer-Verlag (1985)
[Lindquist88 b]	J. Phys. Chem. Lett. 92 (1988) 1394
[Smith94]	„Surface Analysis by Electron Spectroscopy“ Plenum Press (1994)
[Siegbahn71]	“ESCA:Applied to free molecules“ (1971)
[Wagner00]	Diplomarbeit Universität GH Essen 2000
[Stöhr02b]	Europhysics Letter, 59, (2002) 423

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Möller danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Wucher danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitberichtes und für die Diskussionen über meine Ergebnisse.

Prof. Dr. Harrison möchte ich für die Anregungen bei der „transition state theorie“ danken.

Ein Dank geht auch an Jörg Seifritz für die gemeinsame Zeit im Labor und die ständige Motivation.

Andreas Schlarb danke ich für die tolle Zusammenarbeit am AFM-Projekt.

Willy Platz danke ich für die vielen „hot fixes“, ohne die das Messen schwierig geworden wäre.

Den Technikern Alfred Knops und Helmut Müntz danke ich für ihre Arbeit.

Der Arbeitsgruppe als Ganzes danke ich für den tollen Teamgeist.

Sabine Eichstädt danke ich dafür, dass sie immer an mich geglaubt hat.