

Wachstum und optische Anregung in
dünnen Tetracenfilmen auf
einkristallinen Oberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Andreas Peter Langner

Bonn 2005

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. M. Sokolowski

2. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt

Tag der Promotion: 26.10.2005

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

für meine Frau Patrizia

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und methodische Grundlagen	5
2.1	Optische Spektroskopie – elektronische Anregungen π -konjugierter Moleküle	5
2.1.1	Elektronische und optische Anregung	5
2.1.2	Auswahlregeln für die Anregung optischer Übergänge	6
2.1.3	Photolumineszenz, optische Absorption und Photolumineszenz-Anregung	9
2.1.4	Optische Anregung von Molekülkristallen und Davydov-Aufspaltung	11
2.1.5	„Self-trapping“ von Exzitonen	13
2.1.6	Superradianz	16
2.1.7	Lumineszenzlöschung auf metallischen Substraten	20
2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	23
2.3	Thermisch programmierte Desorption (TPD)	24
2.4	Wachstumsverhalten von Molekülen auf Oberflächen	28

3	Literaturüberblick	31
3.1	Grundlegende Aspekte von Tetracen	31
3.2	Literaturüberblick zu Polyacenen auf Oberflächen	33
3.3	Literaturüberblick über die optischen Eigenschaften von Tetracen	35
4	Experimentelle Grundlagen	41
4.1	Experimenteller Versuchsaufbau und verwendete Messmethoden	41
4.1.1	Optische Spektroskopie	43
4.1.2	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Spotprofile (SPA-LEED)	47
4.1.3	Thermisch programmierte Desorption (TPD) bzw. thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)	47
4.2	Präparation der Substrate und Tetracenfilme	48
4.2.1	Präparation der Substrate	48
4.2.2	Präparation der Tetracenfilme	51
4.3	Kalibrierung der Filmdicke	51
5	Strukturelle Untersuchungen an Tc auf Ag(111)	63
5.1	Monolagenphasen	63
5.2	Strukturmodelle	70
5.3	Temperaturinduzierte Phasenübergänge	76
5.4	Wachstum und thermisch programmierte Desorption	79
5.5	Diskussion der strukturellen Ergebnisse	86
6	Optische Untersuchungen an Tc auf Ag(111)	89
6.1	Übersichtsspektren Tc auf Ag(111)	89
6.2	Diskussion der Übersichtsspektren Tc auf Ag(111)	98
6.3	Temperaturabhängige Evolution der optischen Eigenschaften	99
6.4	Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz	114
6.5	Superradianz bei Tc auf Ag(111)	116

6.6	Einfluss der Monolagenstruktur auf die optischen Eigenschaften der Tc-Filme	123
6.7	Auswirkung der Anregungsleistung des Lasers auf die Form der PL-Spektren	127
6.8	Diskussion der Abhängigkeit der PL-Spektren von der Anregungsleistung	131
6.9	Filmdickenabhängige Evolution der Photolumineszenz-Spektren	133
6.10	Diskussion der Filmdickenabhängigkeit der Photolumineszenz	138
7	Experimentelle Ergebnisse zu Tc auf Isolatoroberflächen	141
7.1	Strukturelle Untersuchungen an Tc auf Isolatoroberflächen	142
7.1.1	Strukturelle Charakterisierung eines epitaktischen Al_2O_3 -Films auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	143
7.1.2	Thermische Desorption von Tc auf Al_2O_3 -Substraten	150
7.1.3	SPA-LEED-Experimente an Tc auf epitaktischem Al_2O_3 auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	153
7.2	Optische Untersuchungen an Tc auf Isolatoroberflächen	158
7.2.1	Optische Untersuchungen an Tc auf Saphir(0001)	158
7.2.2	Optische Untersuchungen an Tc auf epitaktischem Al_2O_3 auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$	164
7.3	Diskussion der Lumineszenzlöschung von Tc auf Isolatoren	166
7.3.1	Lumineszenzlöschung für ultradünne Filmdicken ($\lesssim 2$ ML)	167
7.3.2	Lumineszenzlöschung bei ungeordneten Multilagfilmen (> 2 ML)	172
7.3.3	Lumineszenzverhalten der getemperten Tc-Filme	173
8	Zusammenfassung	179

Anhang	183
A Verwendete Abkürzungen	183
B Kalibrierung der optischen Spektren	185
B.1 Photolumineszenz – PL	185
B.2 Photolumineszenzanregung – PLE	187
B.3 Spektrometerkalibrierung	188
B.4 PL-Dünnschicht-Spektren von Tc auf Ag(111)	190
C Verwendete Messsoftware für die Durchführung der optischen Experimente	193
C.1 Software für PL-Messung	193
C.2 Software für PLE-Messung	194
D Gruppentheorie und Auswahlregeln für optische Übergänge von Tetracen	197
E LEED	201
E.1 Konvention für die Festlegung der Gittervektoren	201
E.2 Beschreibung von Adsorbatüberstrukturen mittels Matrixnotation	202
E.3 LEED-Bilder von Tc auf Ag(111)	203
F Nichtlineare Effekte in der optischen Spektroskopie	209
Literaturverzeichnis	211

1

Einleitung

Organische Moleküle gewinnen in den letzten Jahrzehnten, neben den konventionellen anorganischen Halbleitermaterialien, zusehends an Bedeutung in der Entwicklung elektronischer Bauelemente. Bereits Mitte der 60er Jahre gelang es W. Helfrich und W. G. Schneider an Anthracen-Einkristallen durch Injektion von Elektronen und Löchern Elektrolumineszenz zu beobachten [1] und somit das Prinzip für ein lichtemittierendes Bauelement auf Basis organischer Moleküle aufzuzeigen. Im Jahr 1977 wurden die ersten leitfähigen Polymere entdeckt [2]. Hierfür wurde A. MacDiarmid, H. Shirakawa und A. Heeger im Jahr 2000 der Nobelpreis in Chemie verliehen [3]. Mitte der 80er Jahre gelang es, erste Leuchtdioden aus aufgedampften Farbstofffilmen herzustellen [4, 5]. Seither hat das Gebiet der organischen Dünnschichttechnologie einen enormen Aufschwung erfahren.

Mittlerweile wurden schon organische Feldeffekttransistoren (OFETs) [6–9] und sogar hochauflösende Displays auf der Basis organischer Leuchtdioden (OLEDs) verwirklicht [10]. Solche Displays sind inzwischen kommerziell erhältlich. Die Vorteile dieser Bauelemente auf der Basis organischer Materialien liegen in der sehr einfachen und kostengünstigen Präparation der Dünnschichten durch Aufbringen aus Lösung oder durch Aufdampfen im Vakuum. Außerdem bietet die immense Vielfalt an organischen Molekülen eine sehr große Auswahlmöglichkeit, um ein Molekül zu finden, das den geforderten Ansprüchen genügt.

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl theoretischer Modelle entwickelt, um die fundamentalen elektronischen und optischen Eigenschaften organischer Moleküle zu verstehen [11–15]. Trotzdem ist das grundlegende Verständnis der physikalischen Prozesse in organischen Bauelementen immer noch geringer als bei konventionellen Halbleiterbauelementen. Dies liegt zum einen an der Komplexität der verwendeten Moleküle und zum anderen daran, dass die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der molekularen Dünnschichten (z. B. Korngrößen, Defekte, strukturelle Molekülanordnung) in viel stärkerem Maße die elektronischen Eigenschaften prägen als in den sehr gut definierten und hochgeordneten Halbleiterschichten. Beispielsweise hängen die optischen Eigenschaften von Quaterthiophen-Schichten (4T) entscheidend von der

Wahl des Substrates und von den Präparationsparametern ab [16]. Während man bei 4T-Filmen auf Glas breitbandige Lumineszenzspektren ohne vibronische Auflösung beobachtet, zeichnen sich die Spektren der auf der Ag(111)-Oberfläche gewachsenen 4T-Filme durch schmale, vibronisch aufgelöste Banden aus.

In organischen Bauelementen gibt es räumlich unterschiedliche Bereiche, in denen die Moleküle verschiedenartige Wechselwirkungen spüren. Ein Bereich ist durch die Anordnung der Moleküle im Molekülverband gegeben. Hier prägen die intermolekularen Wechselwirkungen die elektronischen und optischen Eigenschaften. Ein weiterer Bereich stellt die Grenzfläche Molekül-Metall dar, die an den Elektroden der Bauelemente realisiert ist. In einigen Fällen gibt es noch eine weitere Grenzfläche, nämlich die zwischen den Molekülen und einer Isolatoroberfläche (z. B. an der Gate-Elektrode in OFETs). Der experimentelle Zugang zu solchen Grenzflächen ist schwierig. Eine Möglichkeit, Informationen über die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und mit der Oberfläche zu gewinnen, ist die Untersuchung des Lumineszenz-Verhaltens. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die organischen Moleküle auf gut definierten Oberflächen unter Kontrolle der Adsorptionsgeometrie zu präparieren, um im Detail zu verstehen, wie die Lumineszenz der Moleküle durch die Oberfläche beeinflusst wird. Interessant ist hierbei die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen als Funktion der molekularen Organisation auf der Oberfläche, d. h. wie ändern sich die optischen Eigenschaften der Moleküle beim Übergang vom isolierten Molekül über das Molekülcluster hin zur dreidimensionalen Anordnung der Moleküle in Dünnschichten oder Kristalliten.

Unter Photolumineszenz versteht man die Lichtemission z. B. eines Moleküls nach einer optischen Anregung. Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten von Lumineszenz, nämlich die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz befindet sich das Molekül nur eine kurze Zeit im angeregten Zustand. Nach typischerweise 10^{-10} s bis 10^{-7} s fällt der angeregte Molekülzustand unter Lichtemission wieder in den Grundzustand zurück [17]. Die Phosphoreszenz ist sehr ähnlich zur Fluoreszenz, der angeregte Molekülzustand ist hier jedoch sehr viel langlebiger ($> 10^{-6}$ s) [17]. Eine genauere Darstellung der Unterschiede zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz finden sich in Abschn. 2.1.2.

Im Allgemeinen werden Lumineszenz-Untersuchungen von Molekülen in Kristallen, in Filmen und in Lösung oder vereinzelt in einer Festkörpermatrix durchgeführt. Man beobachtet hier einen starken Einfluss der lokalen Umgebung des Moleküls auf die optischen Spektren [14]. Deshalb sollte es im Prinzip möglich sein, einzelne Moleküle als lokale Sonde für die Umgebung einzusetzen. Bisher ist die Einzelmolekülspektroskopie auf Oberflächen jedoch nur ansatzweise verwirklicht. Zum Beispiel gibt es Untersuchungen an Molekülen, die entweder in Polymerfilmen vereinzelt eingebettet sind [18–20] oder in Lösung über flexible, kettenförmige Molekülteile auf der Oberfläche verankert werden [21]. Tatsächlich wurden von PTDCA-Monolagen auch schon Lumineszenz-Spektren auf Glas [22] und Reflexionsspektren auf Glimmer [23] beobachtet.

tet. Trotzdem ist es nicht trivial, Lumineszenz von Einzelmolekülen auf Oberflächen zu detektieren, da z. B. auf metallischen Substraten die Lumineszenz häufig durch einen ultraschnellen Ladungstransfer gelöscht wird [24]. Eine Fragestellung dieser Arbeit war deshalb auch, inwieweit man vereinzelt Moleküle auf Oberflächen optisch spektroskopieren kann.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, welchen Einfluss die Substratoberfläche auf das Wachstum der Molekülfilme an der Grenzfläche hat und inwieweit durch das Wachstum die Fluoreszenzeigenschaften der Moleküle bestimmt werden. Dabei wurde zur strukturellen Charakterisierung der Dünnschichten die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eingesetzt. Die Hauptmethode war jedoch die optische Spektroskopie, mit der die Lumineszenz-Eigenschaften der Filme charakterisiert wurden.

Als Molekül wurde Tetracen (Tc) gewählt, das zur Molekülklasse der Acene gehört, da hier vor den durchgeführten Experimenten bereits einige Details zu den optischen Eigenschaften von Tc-Einkristallen bekannt waren (s. Literaturüberblick in Abschn. 3.3). Das Molekül wurde sowohl auf einer Ag(111)-Oberfläche als Beispiel eines metallischen Substrates als auch auf den isolierenden Substraten Saphir(0001) und einem Al_2O_3 -Film, der epitaktisch auf Ni_3Al gewachsen wurde, untersucht. Hierbei sollte explizit getestet werden, ob Lumineszenz einzelner Moleküle auf Oberflächen von Substraten mit großer Bandlücke beobachtet werden kann.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: An die Darstellung der theoretischen und methodischen Grundlagen schließt sich ein kurzer Literaturüberblick über die bereits bekannten strukturellen und optischen Eigenschaften des verwendeten Moleküls bzw. der verwendeten Molekülklasse an. Danach werden die experimentellen Grundlagen wie z. B. der experimentelle Aufbau und die verwendeten Methoden vorgestellt. In Kapitel 5 und Kapitel 6 folgt eine Darstellung und Diskussion der Ergebnisse zu den strukturellen und optischen Eigenschaften Tc auf Ag(111). Daran anschließend sind in Kapitel 7 die Resultate zusammengefasst, die auf den Isolatoroberflächen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen, thermischer Desorptionsspektroskopie und optischer Spektroskopie erzielt wurden.

2

Theoretische und methodische Grundlagen

Bei der Durchführung dieser Arbeit kamen mehrere Messmethoden der Oberflächenphysik zum Einsatz. Zum besseren Verständnis der Messresultate soll in diesem Kapitel eine Einführung in die verwendeten Messmethoden gegeben werden. Zu Beginn wird eine Einführung in die optische Spektroskopie von π -konjugierten Molekülen und Molekülkristallen gegeben. Daran anschließend wird die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) vorgestellt. Abschließend wird in die Theorie der Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) eingeführt, mit deren Hilfe Energetik und Kinetik des Desorptionsverhaltens von Teilchen auf Festkörperoberflächen studiert werden können.

2.1 Optische Spektroskopie – elektronische Anregungen π -konjugierter Moleküle

Die optische Spektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung elektronischer Übergänge in Molekülen, die im sichtbaren Spektralbereich liegen. In diesem Abschnitt werden zu Beginn die optischen Eigenschaften isolierter π -konjugierter Moleküle behandelt. Im Anschluss daran folgt der Übergang vom isolierten Molekül zum organischen Festkörper. Hier werden Phänomene betrachtet, die die optischen Spektren organischer Molekülkristalle maßgeblich prägen.

2.1.1 Elektronische und optische Anregung

Mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung können in Molekülen elektronische Übergänge induziert werden. Dabei werden Elektronen in höherenergetische unbesetzte Molekülorbitale angeregt. Dieser angeregte Zustand wird in kondensierter Materie auch als Exziton bezeichnet.

Die zur Anregung eines Exzitons benötigte Energie hängt davon ab, wie stark die Elektronen im Molekül gebunden sind. Beispielsweise treten in gesättigten Kohlenwasserstoffen starke σ -Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen auf, in denen die Elektronen stark lokalisiert sind. Um Elektronen aus einer solchen Bindung in ein unbesetztes antibindendes Orbital anzuregen (σ - σ^* -Übergang), benötigt man elektromagnetische Strahlung, deren Energie typischerweise im UV-Bereich liegt [25,26]. Da der UV-Bereich für das menschliche Auge nicht sichtbar ist, erscheinen solche Moleküle farblos.

Eine elektronische Anregung im sichtbaren Spektralbereich ist nur in Molekülen möglich, die Elektronen mit einer geringeren Bindungsenergie aufweisen. Solche sehr viel stärker delokalisierten Elektronen findet man beispielsweise in Molekülen, die π -Bindungen aufweisen [14,25,27,28]. Auch das in dieser Arbeit verwendete Molekül Tetracen (Tc) weist mehrere π -Bindungen auf, die ein delokalisiertes, konjugiertes π -System bilden.

Bereits im einfachsten Modell der Elektronen im Kastenpotential kann man sehen, dass mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten Systems die zu erwartenden elektronischen Energieniveaus energetisch abgesenkt werden und immer näher zusammenrücken [26]. Somit verschiebt sich der tiefste elektronische Übergang mit wachsender Ausdehnung des π -Systems zu immer größeren Wellenlängen. Dies kann man auch anhand der Polyacene gut erkennen, deren Farbe sich mit zunehmender Größe des π -Systems immer weiter ins Rote verschiebt [17,25,29] (siehe Abb. 3.3, Abschn. 3.3).

Die optischen Eigenschaften von delokalisierten π -Systemen sind im Wesentlichen durch zwei Wechselwirkungs-Mechanismen geprägt, nämlich durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Loch-Wechselwirkung. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beruht auf der Wechselwirkung der Ladungsträger mit möglichen Eigenschwingungen des Moleküls [30,31]. Hierbei koppelt der elektronische Übergang an die Molekülschwingungen an und prägt die Gestalt der optischen Spektren maßgeblich. Die Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Loch-Wechselwirkung ist im Wesentlichen die Ursache dafür, dass im Molekülkristall der erste Singulett-Übergang ca. 0.5 eV unterhalb der Energie für die Anregung getrennter Ladungsträger liegt [13,14]. Diese Energiedifferenz entspricht der Exzitonen-Bindungsenergie.

2.1.2 Auswahlregeln für die Anregung optischer Übergänge

Für das Verständnis und die Interpretation der optischen Spektren ist eine quantenmechanische Beschreibung der optischen Übergänge nötig, aus der sich Auswahlregeln für die Übergänge ableiten lassen [14,17,25].

Elektronische Übergänge in einem Molekül sind verbunden mit einer Änderung des elektronischen Dipolmoments. Durch Störungstheorie kann man diese Übergänge in

einem System mit N Elektronen mit Hilfe des Störoperators $\hat{\mathbf{H}}'$ beschreiben [25,32,33]:

$$\hat{\mathbf{H}}' \propto \sum_{j=1}^N \vec{\mathbf{e}} \cdot \vec{\mathbf{p}}_j \cdot \exp\left(i \cdot \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_j\right). \quad (2.1)$$

Hierbei ist $\vec{\mathbf{e}}$ der Polarisationsvektor des elektrischen Feldes, $\vec{\mathbf{p}}_j$ und $\vec{\mathbf{r}}_j$ der Impuls- bzw. Ortsoperator und $\vec{\mathbf{k}}$ der Wellenvektor der elektromagnetischen (em.) Strahlung. Im Allgemeinen ist die Ausdehnung des Elektronensystems klein gegenüber der Wellenlänge der em. Strahlung, so dass $\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_j \ll 1$ gilt. Ferner besteht zwischen dem Impuls- und Ortsoperator der Zusammenhang $\vec{\mathbf{p}} \propto \vec{\mathbf{r}} \propto \vec{\mathbf{r}}$ [25,32]. Somit lässt sich der Störoperator $\hat{\mathbf{H}}'$ (Gl. (2.1)) vereinfachen zu:

$$\hat{\mathbf{H}}' \propto \sum_{j=1}^N \vec{\mathbf{e}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_j = \hat{\Theta}. \quad (2.2)$$

Der Operator $\hat{\Theta}$ wird auch Dipoloperator genannt. Mit ihm lassen sich elektronische Übergänge durch das Übergangsdipolmoment $\hat{\mathbf{M}}_{fi}$ beschreiben [25]:

$$\hat{\mathbf{M}}_{fi} \propto \left\langle \Psi_f \left(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}} \right) \left| \hat{\Theta} \right| \Psi_i \left(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}} \right) \right\rangle, \quad (2.3)$$

mit $\vec{\mathbf{R}} = (\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_M)$ und $\vec{\mathbf{r}} = (\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N)$. Ψ_i stellt die Gesamtwellenfunktion des Anfangs- und Ψ_f die des Endzustandes dar. Beide Gesamtwellenfunktionen hängen jeweils vom Spin der Elektronen, von den Ortskoordinaten der N Elektronen $\vec{\mathbf{r}}_j$ und von den Kernkoordinaten der M Atomkerne $\vec{\mathbf{R}}_j$ ab. Die Übergangswahrscheinlichkeit p_{fi} bzw. die Oszillatorstärke f gibt an, wie intensiv ein optischer Übergang sein wird. Beide Größen sind proportional zu $\left| \hat{\mathbf{M}}_{fi} \right|^2$.

Für leichte Kerne kann man die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigen [25] und die Spinwellenfunktion Ψ^{Spin} kann dann von der Ortswellenfunktion separiert werden [14,25]. Da die Bewegung der Elektronen beim optischen Übergang viel schneller stattfindet als die Bewegung der Kerne, nimmt man im Rahmen der so genannten Born-Oppenheimer-Näherung an, dass die Kerne bei der Anregung der Elektronen im Gleichgewichtsabstand $\vec{\mathbf{R}}_0$ ruhen [25,34]. Man kann somit die Ortswellenfunktion als Produkt aus Kernwellenfunktion $\chi^{Kern}(\vec{\mathbf{R}})$ und Elektronenwellenfunktion $\Psi^{El}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}_0)$ schreiben. Da der Dipoloperator nur auf die Elektronenwellenfunktion, nicht aber auf die Spin- und Kernwellenfunktion wirkt, vereinfacht sich das Übergangsdipolmoment (Gl. (2.3)) zu:

$$\hat{\mathbf{M}} \propto \left\langle \Psi_f^{Spin} \left| \Psi_i^{Spin} \right\rangle \left\langle \Psi_f^{El}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}_0) \left| \hat{\Theta} \right| \Psi_i^{El}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}_0) \right\rangle \left\langle \chi_f^{Kern}(\vec{\mathbf{R}}) \left| \chi_i^{Kern}(\vec{\mathbf{R}}) \right\rangle. \quad (2.4)$$

Aus dem Übergangsdipolmoment lassen sich Auswahlregeln für optische Übergänge herleiten. Aus dem ersten Term von Gl. (2.4) $\hat{M}_1 = \langle \Psi_f^{Spin} | \Psi_i^{Spin} \rangle$ folgt die Erhaltung des Elektronenspins. Es sind nur Übergänge erlaubt, bei denen sich der Gesamtspin nicht ändert ($\Delta S = 0$). Die meisten π -konjugierten Moleküle nehmen aufgrund der geraden Anzahl der π -Elektronen im Grundzustand einen Singulett-Zustand S_0 mit einem Gesamtspin von $S = 0$ ein. Der theoretisch nächsthöhere Energiezustand des Moleküls ist i. Allg. ein Triplett T_1 mit Gesamtspin $S = 1$. Da bei einem solchen Singlett-Triplett-Übergang der Spin des angeregten Elektrons umklappen müsste, ist dieser Übergang jedoch aufgrund Spinerhaltung verboten (Interkombinationsverbot). Der niederenergetischste erlaubte Übergang ist der zum Singulett-Zustand S_1 . Dieser liegt über dem Triplett und besitzt wieder einen Gesamtspin $S = 0$. Bei starker Spin-Bahn-Wechselwirkung ist jedoch, nach Anregung des S_1 -Zustandes, die Bevölkung des niederenergetischeren metastabilen Triplett-Zustandes T_1 trotzdem möglich. Man bezeichnet solche Übergänge als Inter-System-Crossing oder Interkombination [25,35]. Aus diesem Triplettzustand sind nun wiederum Übergänge in den Grundzustand S_0 möglich. Solche Triplett-Singlett-Übergänge sind aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit jedoch wesentlich langlebiger als Singlett-Singlett-Übergänge. Die Triplett-Singlett-Übergänge sind verantwortlich für die Phosphoreszenz, die kurzlebigen Singlett-Singlett-Übergänge werden als Fluoreszenz bezeichnet [25,35].

Der zweite Term aus Gl. (2.4) $\hat{M}_2 = \langle \Psi_f^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) | \hat{\Theta} | \Psi_i^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle$ legt die Polarisationsrichtung des optischen Übergangs fest. Übergänge sind nur erlaubt, wenn das Integral \hat{M}_2 ungleich 0 ist. Dies ist nur der Fall, wenn das Produkt aus den irreduziblen Darstellungen des Anfangszustands, des Dipoloperators, und des Endzustands die totalsymmetrische Darstellung A_g ergibt. Zum Beispiel besitzt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von Tetracen (Tc) die Symmetrie A_u und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) die Symmetrie B_{2g} [36]. Tc gehört zur Symmetriegruppe D_{2h} , bei der die Dipoloperatoren \hat{x} , \hat{y} bzw. \hat{z} die Symmetrien B_{3u} , B_{2u} bzw. B_{1u} haben. Durch Ausführung des Integrals \hat{M}_2 (d. h. durch Multiplikation der irreduziblen Darstellungen) sieht man, dass der HOMO-LUMO-Übergang entlang der y -Achse des Moleküls (d. h. entlang der kurzen M-Molekülachse) polarisiert sein muss (s. Abb. D.1, Anhang D), da sich nur so die totalsymmetrische Darstellung A_g des Übergangsdipolmoments ergibt. Eine detaillierte Rechnung und eine genauere Erklärung hierzu befindet sich im Anhang D.

Der dritte Term $\hat{M}_3 = \langle \chi_f^{Kern}(\vec{R}) | \chi_i^{Kern}(\vec{R}) \rangle$ ist verantwortlich für die Form der optischen Spektren, da in diesen Term die Schwingungsankopplung beim elektronischen Übergang eingeht. Die Bewegung der Kerne bzw. des Molekülgerüsts ist sehr viel langsamer als die der Elektronen. Somit können die Kernkoordinaten als ruhend angesehen werden (Born-Oppenheimer-Näherung). Dies hat zur Folge, dass die Übergänge senkrecht im Energiediagramm stattfinden (vgl. Abb. 2.1). Im Allgemeinen ändert sich die Gleichgewichtslage des Moleküls im angeregten Zustand um den Betrag

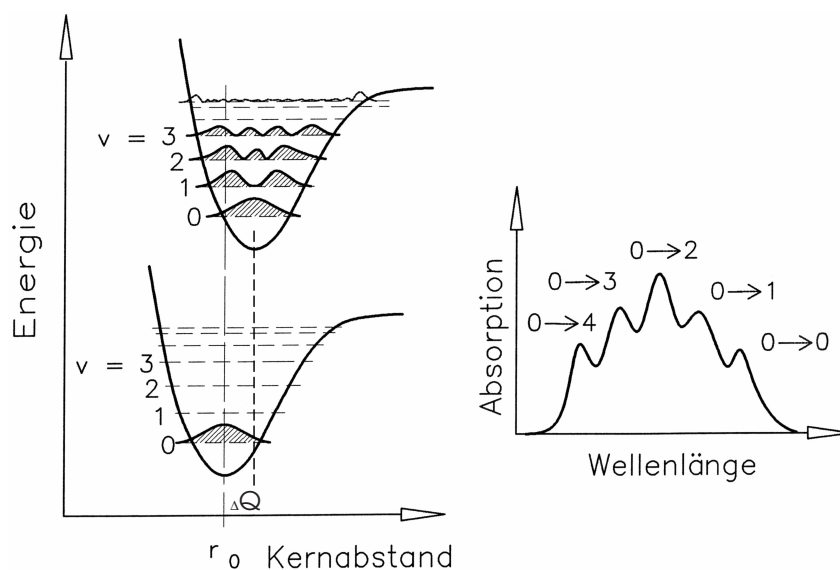


Abb. 2.1: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips und zu erwartende Intensitätsverteilung der vibronischen Banden [28]. Je nach Gleichgewichtslage des Moleküls im angeregten Zustand koppeln die Schwingungsmoden unterschiedlich stark an den elektronischen Übergang an.

ΔQ ($\hat{=}$ Auslenkung aus der Gleichgewichtslage des Moleküls). Der Term \hat{M}_3 bewirkt, dass die Schwingungsübergänge bevorzugt stattfinden, bei denen die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes den größten Überlapp haben. Dies wird auch als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet und ist in Abbildung 2.1 illustriert. Die Intensitäten der Übergänge aus dem Grundzustand auf die schwingungsangeregten Energieniveaus wird durch die Franck-Condon-Faktoren beschrieben, die sich aus $|\hat{M}_3|^2$ errechnen. Unter Annahme harmonischer Potentiale folgen die Intensitäten bzw. die Franck-Condon-Faktoren einer Poisson-Verteilung (siehe Abb. 2.1) [25, 28].

2.1.3 Photolumineszenz, optische Absorption und Photolumineszenz-Anregung

Photolumineszenz-Spektroskopie (PL):

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) werden elektronische Übergänge eines Moleküls von einem elektronisch angeregten Energieniveau auf die Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes untersucht. Dabei wird die Wellenlänge der anregenden Strahlung (z. B. Laserstrahlung) so gewählt, dass die Energie der einstrahlenden Photonen höherenergetischer ist als die Energie des vom Molekül emittierten Lichtes. Ist die Energie der anregenden Strahlung hoch genug, kann neben der elek-

tronischen Anregung noch eine Schwingung im Molekül induziert werden. Durch interne Prozesse relaxiert die Schwingungsanregung jedoch in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Niveaus. Von dort aus zerfällt das Exziton unter Lichtemission gemäß dem Frank-Condon-Prinzip auf die Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes (s. Abschn. 2.1.2). Mit Hilfe eines optischen Spektrometers kann nun das Lumineszenzlicht detektiert und so die Schwingungsfinestruktur des Moleküls im elektronischen Grundzustand sichtbar gemacht werden. Für die Intensität des Photolumineszenzsignals I_{PL} gilt näherungsweise:

$$I_{PL} \propto I_{Abs}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist I_{Abs} die von den Molekülen absorbierte Intensität.

Optische Absorptions-Spektroskopie:

Bei der optischen Absorptions-Spektroskopie werden Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand auf die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes untersucht. Dazu wird die zu untersuchende Probe mit polychromatischem Licht beleuchtet. Man misst, wie stark die Probe das eingestrahlte Licht als Funktion der Wellenlänge absorbiert. Auch hier gilt bei den elektronischen Übergängen das Frank-Condon-Prinzip. Für die absorbierte Intensität I_{Abs} gilt:

$$I_{Abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon_0 dc}) = I_0 \cdot (1 - 10^{-A}). \quad (2.6)$$

ε_0 ist hierbei der Extinktionskoeffizient, d die Dicke des absorbierenden Mediums, c die Konzentration im Medium und A die gemessene Absorption.

Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE):

Ist die zu untersuchende Probe nicht transparent, kann die Absorptions-Spektroskopie nicht angewendet werden. Um trotzdem Informationen zu erhalten, die vergleichbar mit denen aus der Absorption sind, kann man das Verfahren der PLE-Spektroskopie (PLE = Photoluminescence-Excitation) anwenden. Die PLE-Messung ist der PL-Messung sehr ähnlich. Bei der PLE wird jedoch die Probe nicht mit Licht einer festen Wellenlänge angeregt, sondern man fährt die Wellenlänge des Anregungslichtes durch den Absorptionsbereich der zu untersuchenden Probe. Entspricht die Energie des eingestrahnten Lichtes einem Übergang aus dem Grundzustand des Moleküls auf ein Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustandes, wird dieser Übergang stattfinden. Der angeregte Schwingungszustand relaxiert wiederum in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Niveaus und zerfällt von dort unter Emission von Lumineszenzlicht auf die Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes. Beim Durchstimmen der Anregungswellenlänge wird man also immer dann Intensität auf

den Lumineszenzbanden eines Moleküls beobachten, wenn die Energie des anregenden Lichtes einem Übergang aus dem elektronischen Grundzustand auf die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes entspricht. Folglich misst man bei der PLE-Spektroskopie ein PL-Signal bei einer festen Detektionslänge (λ_{det}) als Funktion der anregenden Wellenlänge (λ_{ex}). Es gilt allgemein:

$$I_{PLE}(\lambda = \lambda_{ex}) \propto I_{PL}(\lambda = \lambda_{ex}, \lambda_{det} = \text{fest}) \propto I_{Abs}(\lambda) = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon_0 \cdot d \cdot c}). \quad (2.7)$$

Für geringe Konzentrationen c wird der Exponent klein und es folgt näherungsweise:

$$I_{PLE} \propto I_{Abs} \simeq I_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot d \cdot c \propto A. \quad (2.8)$$

D. h. für geringe Molekülkonzentrationen ist das detektierte PLE-Signal proportional zur Absorption A .

2.1.4 Optische Anregung von Molekülkristallen und Davydov-Aufspaltung

In der bisherigen Betrachtung wurde die optische Anregung isolierter Moleküle behandelt. Beim Einbau der Moleküle in einen van der Waals-gebundenen Molekülkristall werden die optischen Eigenschaften zwar immer noch durch die Eigenschaften der isolierten Moleküle beeinflusst, zusätzlich treten aber auch Festkörpereffekte auf, die das Aussehen der optischen Spektren normalerweise stark verändern. Die wesentlichen Änderungen der optischen Eigenschaften sind [14]:

- a) Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren im Vergleich zum isolierten Molekül,
- b) Aufspaltung der Spektrallinien verbunden mit einer Änderung der Polarisations-eigenschaften,
- c) Änderung der Auswahlregeln und Oszillatorstärken für optische Übergänge,
- d) Änderung der Frequenzen der Schwingungsbanden und Auftreten zusätzlicher intermolekularer Gitterschwingungsmoden,
- e) Auftreten neuer Zustände bzw. Banden.

Durch die elektrostatische Kopplung der Elektronen untereinander (Coulomb-Wechselwirkung) wird nicht mehr nur ein Einzelmolekül angeregt. Vielmehr findet eine kollektive Anregung der Moleküle statt. Diese Anregung lässt sich im Bild des Frenkel-Exzitons beschreiben [11, 12, 14, 15, 37], das im Folgenden erläutert wird. Bei der optischen Anregung eines Moleküls bildet sich durch Absorption von Licht ein Elektron-Loch-Paar, das so genannte Frenkel-Exziton, das im Gegensatz zum Mott-Wannier-Exziton auf ein einzelnes Molekül beschränkt ist. Durch die gegenseitige Wechselwirkung

der Moleküle über Coulombkräfte kann das Exziton auf ein benachbartes Molekül überspringen („Hopping“). Somit kommt es zu einer Delokalisierung der Anregung [14].

Bei einer periodischen Anordnung von Einzelmolekülen im Festkörper lassen sich die angeregten Zustände durch Bloch-Wellenfunktionen beschreiben. Die periodische Anordnung der Moleküle führt zu einer Bandstruktur der Exzitonen [11, 37]. Somit wird durch den Übergang vom Einzelmolekül zum Festkörper auch die Energie des optischen Übergangs beeinflusst [11–13, 15]:

$$E(\vec{k}) = E^{Einzelmolekül} + D + I(\vec{k}). \quad (2.9)$$

Der erste Term $E^{Einzelmolekül}$ beschreibt die Übergangsenergie des Einzelmoleküls, der durch den Polarisationsanteil der Umgebung D verändert wird. Dieser Anteil D heißt auch „solvent-shift“, da er nicht nur im Festkörper, sondern auch bei Molekülen in Lösung auftritt. Der Term $I(\vec{k})$ wird durch die periodische Anordnung der Moleküle im Festkörper, d. h. durch die Bandstruktur, hervorgerufen. Dieser Term beinhaltet folglich die Energiedispersion des Exzitonenbandes. Wegen des sehr kleinen Photonenimpulses gilt für die optischen Übergänge aus Impulserhaltungsgründen die Auswahlregel $\Delta \vec{k} \approx 0$.

Gibt es in der Einheitszelle eines kristallinen Festkörpers mehrere translationsinäquivalente Moleküle, so kommt es durch Wechselwirkung der Moleküle untereinander zu einer Aufspaltung des Exzitonenbandes in so viele Unterbänder, wie translationsinäquivalente Moleküle in der Einheitszelle des Festkörpers eingebaut sind [11–13, 15]. Diese Energieaufspaltung am Γ -Punkt eines Molekülkristalls ($\vec{k} = 0$) nennt man Davydov-Aufspaltung. Die Energie der Exzitonzustände aus Gl. (2.9) ändert sich dann wie folgt [11–13, 15]:

$$E^{\pm}(\vec{k}) = E^{Einzelmolekül} + D + I_{11}(\vec{k}) \pm I_{12}(\vec{k}). \quad (2.10)$$

Der Term $I_{11}(\vec{k})$ gibt die Resonanzwechselwirkung translationsäquivalenter Moleküle wieder, während der Term $I_{12}(\vec{k})$ die Resonanzwechselwirkung translationsinäquivalenter Moleküle beschreibt. Die Größe der Davydov-Aufspaltung ist nur durch den Term I_{12} gegeben, während die Breite der Exzitonenbänder durch beide Terme I_{11} und I_{12} festgelegt ist.

Elektronische Übergänge auf unterschiedliche Exzitonenbänder im Molekülkristall weisen nicht nur unterschiedliche Energien auf (s. Gl. (2.10)), sondern sind zudem noch verschieden polarisiert. Die Polarisationsrichtung der Übergänge ist jedoch nicht mehr von der Symmetrie des Einzelmoleküls, sondern vielmehr von der Kristallsymmetrie abhängig [11, 12].

2.1.5 „Self-trapping“ von Exzitonen

Wie bereits in Abschn. 2.1.4 beschrieben, kann das Exziton wegen der Coulomb-Wechselwirkung benachbarter Moleküle per Hopping-Prozess frei durch den Molekülkristall diffundieren. Dabei ist das Exziton delokalisiert. Man spricht hierbei von einem freien Exziton (F-Exziton). Da das Exziton aus einer positiven und negativen Ladung besteht, induziert es in seiner Umgebung eine Polarisation der Molekülatome, der Molekülelektronen und evtl. sogar des Kristallgitters [14]. Die Exziton-Phonon-Wechselwirkung spielt beim Transport der Exzitonen eine wichtige Rolle. Ein Exziton, das sich in einem deformierbaren Gitter bewegt, kann durch die Polarisation der Umgebung, die es selbst induziert, eingefangen werden und einen gebundenen „self-trapped“-Zustand einnehmen [14]. Solche gebundenen „self-trapped“-Exzitonen (ST-Exzitonen) spalten sich vom freien Exzitonenband ab und zeigen oftmals eine breitbandige Excimer-Lumineszenz [13, 14]. Unter einem Excimer versteht man hierbei eine Kopplung von zwei benachbarten Molekülen zu einem Dimer im angeregten Zustand. Dabei nähern sich die beiden Moleküle gegenseitig an. Das Excimer ist eine besondere Form des ST-Exzitons.

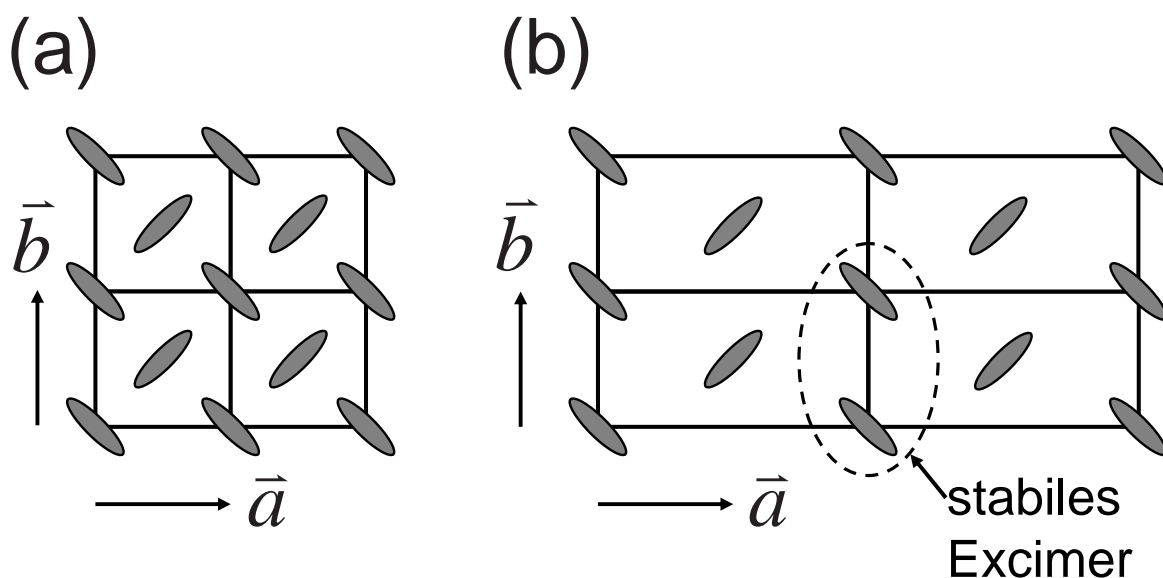


Abb. 2.2: Mögliche Gitterkonfigurationen (bei zwei Molekülen pro Einheitszelle): (a) Moleküle sind in einem Quadrat angeordnet. Der Abstand zum nächsten Nachbarn in Kristallrichtung \vec{a} ist so groß wie in Richtung \vec{b} ; d. h. das Molekül wechselwirkt in gleicher Weise mit beiden Nachbarmolekülen \Rightarrow Ausbildung eines Excimers ist ungünstig. (b) Moleküle sind in einem Rechteck angeordnet. Abstand zum nächsten Nachbarn in Kristallrichtung \vec{a} ist größer als in Richtung \vec{b} \Rightarrow Ausbildung eines Excimers entlang b -Richtung ist möglich [38].

Prinzipiell kann man je nach Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle eines Molekülkristalls zwei Arten von ST-Exzitonen unterscheiden. In Abbildung 2.2 sind

die beiden unterschiedlichen Geometrien im Molekülkristall dargestellt, die für die Bildung der unterschiedlichen ST-Exzitonen verantwortlich sind. Im Fall (a) sind die Moleküle in einem quadratischen Gitter angeordnet. Da ein Molekül hier den gleichen Abstand zu den Nachbarn sowohl in \vec{a} - als auch in \vec{b} -Kristallrichtung hat, wechselwirkt das Molekül mit den Nachbarn in beiden Richtungen etwa gleich stark. Die Bildung eines Excimerzustandes ist deshalb eher unwahrscheinlich. Hier ist die Bildung eines so genannten „one-center“-ST-Exzitons möglich, bei dem sich die benachbarten Moleküle symmetrisch auf das angeregte Molekül zu bewegen. Sind die Moleküle jedoch eher in einer rechteckigen Geometrie angeordnet (s. Abb. 2.2 (b)), ist der Abstand zum nächsten Nachbarn in einer Kristallrichtung kleiner als in der anderen Richtung. Somit kann sich ein Excimer bilden, da das angeregte Molekül präferentiell mit dem nächsten Nachbarn wechselwirkt. Hierbei entsteht ein so genanntes „two-center“-ST-Exziton. Bei Tc-Einkristallen findet man eher eine Anordnung, wie in Abbildung 2.2 (a) gezeigt [38]. Deshalb sollte hier ein evtl. auftretendes ST-Exziton vom Typ „one-center“ sein.

Für ein Exziton gibt es nach der Anregung prinzipiell zwei gegensätzliche Entwicklungsmöglichkeiten. Zum einen kann es sich frei im Kristall mit starrem Gitter bewegen und als F-Exziton emittieren, zum anderen kann es als Folge einer lokalen Gitterverzerrung ein ST-Exziton bilden. In Abbildung 2.3 sind beide Möglichkeiten schematisch dargestellt (das ST-Exziton ist hier mit dem Buchstaben S und das freie mit E bezeichnet). Bei der Bildung eines ST-Exzitons ändert sich im Vergleich zum F-Exziton der Abstand des angeregten Moleküls zum nächsten Nachbarn aufgrund von Gitterdeformationen. Ob nun ein solcher ST-Exzitonenzustand auch tatsächlich bevölkert wird, hängt von den energetischen Verhältnissen im Kristall ab und kann anhand der phänomenologischen Exziton-Phonon-Kopplungskonstante g ermittelt werden [13, 39]:

$$g = \frac{E_{LR}}{B}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist E_{LR} die Gitterrelaxations-Energie, die sich durch die Deformation des Gitters bei der Bildung des ST-Exzitons ergibt (vgl. Abb. 2.3). Die Gitterrelaxations-Energie E_{LR} entspricht genau der halben Bandbreite B des Exzitonenbandes [13, 40]. B ist hierbei die kinetische Energie, die benötigt wird, damit das Exziton delokalisiert ist und sich frei durch den Molekülkristall bewegen kann [40]. Ist $g < 1$, d. h. $E_{LR} < B$, so ist es für das Exziton günstiger ein freies Exziton zu bilden. Ist jedoch $g > 1$, d. h. $E_{LR} > B$, ist die Bildung eines lokalisierten ST-Exzitons wahrscheinlicher. D. h. bei der in Abbildung 2.3 schematisch dargestellten Situation ist die Bildung eines ST-Exzitons eher unwahrscheinlich, da hier die untere Bandkante des ST-Exzitons über der unteren Bandkante des F-Exzitons liegt ($g < 1$) [13]. Ein weiterer wichtiger Parameter im Zusammenhang mit den ST-Exzitonen ist die „self-trapping“-Tiefe E_{SF} [13]:

$$E_{SF} = B - E_{LR}. \quad (2.12)$$

Die Bildung eines ST-Exzitons ist nur möglich, wenn $E_{LR} > B$ gilt, d. h. E_{SF} muss kleiner als Null sein.

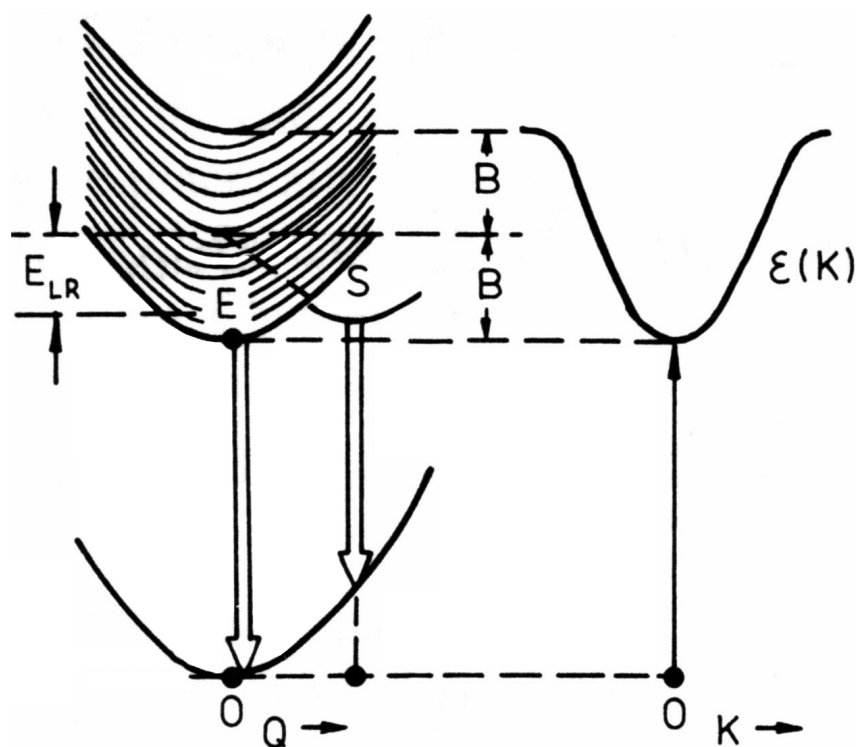


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Potentialverläufe des freien Exzitons E und des „self-trapped“-Exzitons S als Funktion der Gleichgewichtskoordinate Q [13, 40]. Zusätzlich ist die Energiedispersion des freien Exzitons im reziproken Raum angedeutet. E_{LR} bezeichnet die Gitterrelaxations-Energie. E_{LR} für ein F-Exziton entspricht der halben Bandbreite des Exzitonbandes [13, 40]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Im Fall einer starken Exziton-Phonon-Kopplung kommt es zur Ausbildung eines Doppelmuldenpotentials (s. Abb. 2.4), in dem das ST-Exziton stabil und das F-Exziton metastabil ist ($g > 1$). Beide Zustände sind durch die so genannte „self-trapping“-Barriere E_B voneinander getrennt (siehe Abb. 2.4). Regt man ein Exziton im Exzitonband an, relaxiert es gewöhnlich zur Unterkante des F-Exzitonbandes. Von dort kann es entweder strahlend oder nichtstrahlend in den Grundzustand übergehen, oder es kann einen möglichen ST-Exziton-Zustand bevölkern, indem es die „self-trapping“-Barriere E_B überwindet oder hindurchtunnelt [13].

Wird bei der Anregung des Exzitons im Molekülkristall ein gekoppelter Zustand aus zwei benachbarten Molekülen gebildet (Excimer), nimmt der intermolekulare Abstand zwischen den beiden Molekülen aufgrund der Resonanz-Wechselwirkung ab. Dieser Prozess ist äquivalent zur lokalen Gitterdeformation [13]. Das Auftreten breitbandiger Excimerlumineszenz ist deshalb ein Hinweis auf ein ST-Exziton. Bei vielen Kristallen auf der Basis aromatischer Moleküle gibt es keinen eindeutigen experimentellen Beweis für die Bildung von ST-Exzitonen [14, 15].

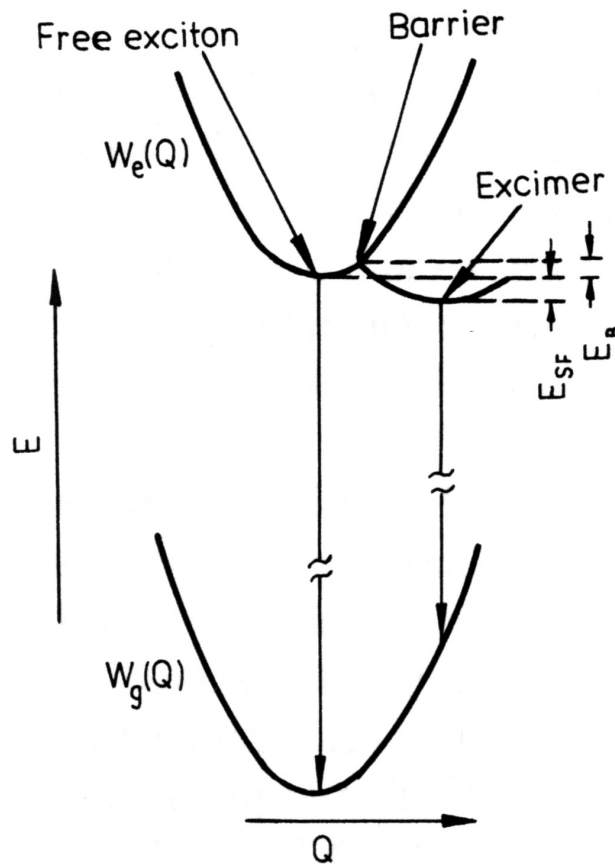


Abb. 2.4: Schematische Potentialverläufe des Grundzustands und des angeregten Exzitons für Pyren-Einkristalle [13]. Q bezeichnet die Gleichgewichtskoordinate des Moleküls, W_g bzw. W_e bezeichnen die Potentiale des Grund- und angeregten Zustandes. Der eingezeichnete Excimer-Zustand entspricht dem „self-trapped“-Exziton. Weitere Erläuterungen siehe Text.

2.1.6 Superradianz

Aufgrund der technologischen Anwendung sind die Untersuchung und das Verständnis von Emissionseffekten, die auf die Kopplung von mehreren angeregten Molekülen zurückzuführen sind, von wichtiger Bedeutung. Solche Emissionseffekte können z. B. Superfluoreszenz, Superradianz, verstärkte spontane Emission, stimulierte Emission und Lasing sein [41]. Theoretisch wurde Superradianz von Dicke für ein strahlendes Atomgas vorhergesagt [42]. Eine Zunahme der Zahl der kohärent emittierenden koppelnden Moleküle N_c führt zu einem Anstieg der Oszillatorstärke f und zu einer Verkürzung der strahlenden Lebensdauer τ [43].

Quantenmechanisch gesehen koppeln N_c Exziton-Zustände kohärent zu einem angeregten Gesamtzustand, der spontan emittieren kann. Der Grundzustand Ψ^G und der

angeregte Zustand Ψ^E können dabei als Kombination mehrerer Einzelmolekül-Wellenfunktionen wie folgt geschrieben werden [41]:

$$\Psi^G = \prod_n \varphi_n^G, \quad (2.13)$$

$$\Psi^E \sim \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_n \varphi_n^E \prod_{m \neq n} \varphi_m^G. \quad (2.14)$$

Dabei sind φ_n^G und φ_n^E die Einzelmolekül-Wellenfunktionen des Grund- bzw. angeregten Zustandes. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{N_c}}$ in Gl. (2.14) ergibt sich durch Normierung der Wellenfunktion. Mit Hilfe von Ψ^G und Ψ^E kann nun das Gesamtübergangs-Dipolmoment \hat{M}_{ges}^{GE} berechnet werden [41]:

$$\hat{M}_{ges}^{GE} = \left\langle \prod_n \varphi_n^G \left| \hat{\Theta}_{einzel} \right| \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_n \varphi_n^E \prod_{m \neq n} \varphi_m^G \right\rangle = \frac{N_c}{\sqrt{N_c}} \cdot \hat{M}_{einzel}^{GE} = \sqrt{N_c} \cdot \hat{M}_{einzel}^{GE}. \quad (2.15)$$

$\hat{\Theta}_{einzel}$ ist der Dipoloperator (vgl. Gl. (2.2), Abschn. 2.1.2) und \hat{M}_{einzel}^{GE} das Übergangsdipolmoment des Einzelmoleküls. Da die Übergangswahrscheinlichkeit p^{GE} proportional zu $|\hat{M}_{ges}^{GE}|^2$ bzw. proportional τ_r^{-1} ist, gilt folgender Zusammenhang zwischen der strahlenden Lebensdauer τ_r und der Zahl der kohärent koppelnden Moleküle N_c [41, 43, 44]:

$$\tau_r \sim \frac{1}{N_c}. \quad (2.16)$$

Beim Auftreten von Superradianz wird die Intensität des 0-0-Übergangs durch die kohärente Emission koppelnder Exzitonen, die gemeinsam in den Grundzustand emittieren, verstärkt [41, 44, 45]. Da der rein elektronische Übergang nur am Γ -Punkt (bei $\vec{k} = 0$) erfolgt, reagiert die 0-0-Bande sehr empfindlich auf eine Temperaturerhöhung. Da bei höheren Temperaturen durch thermische Streuung vermehrt Zustände im Exzitonband mit $\vec{k} \neq 0$ besetzt werden, nimmt die Zahl der kohärent emittierenden Moleküle N_c bzw. die Intensität der 0-0-Bande mit steigender Temperatur ab. Die Intensität der vibronischen Banden hingegen bleiben dabei näherungsweise konstant [44, 45]. N_c hängt in folgender Weise mit der Temperatur T zusammen [41]:

$$N_c \simeq \frac{E_B}{k_B \cdot T}. \quad (2.17)$$

Dabei ist E_B die Stabilisierungsenergie, die benötigt wird, damit N_c Moleküle kohärent koppeln. Die Ursache für die Kopplung der angeregten Moleküle ist die Coulomb-Wechselwirkung der Exzitonen untereinander.

Ebenso limitiert Unordnung im Molekülkristall (z. B. Fremdmoleküle, Gitterfehler,

Gitterverzerrungen) und das Auftreten von Phononen die Zahl der kohärent emittierenden Moleküle N_c und behindert das Auftreten von Superradianz [41, 45, 46].

Aus Gl. (2.16) und 2.17 folgt:

$$\tau_r \sim \frac{1}{N_c} \sim T. \quad (2.18)$$

Es ist bekannt, dass die Delokalisierung der Exzitonen und damit die Delokalisierung der Anregung dazu führt, dass Exzitonen in einem größeren Bereich kohärent koppeln können und somit die Superradianz begünstigt wird [41, 45]. Diese Delokalisierung der Anregung führt dazu, dass die Linienbreite der 0-0-Bande abnimmt, da mehr Moleküle koppeln und sich so inhomogene Verbreiterungsmechanismen der Linienprofile teilweise wegmitteln [47]. Für die Linienbreite σ des elektronischen Übergangs erwartet man aus theoretischen Überlegungen nach Referenz [41, 47] eine Abnahme mit sinkender Temperatur:

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sim \sqrt{\tau_r} \sim \sqrt{T}. \quad (2.19)$$

Das Auftreten von Superradianz hängt davon ab, wie die Übergangsdipolmomente der Exzitonen koppeln. Die Kopplung bestimmt die Form des Exzitonenbandes [41]. Die Form der exzitonen Bandstruktur wird davon beeinflusst, wie die Moleküle bzw. deren Übergangsdipolmomente in der Einheitszelle orientiert sind [48]. Prinzipiell unterscheidet man zwei unterschiedliche Anordnungen, die als H- bzw. J-Aggregat bezeichnet werden und in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt sind. Die Kopplung der Moleküle wird hier näherungsweise im Bild der Dipol-Dipol-Kopplung beschrieben. Um die Unterschiede der beiden Aggregate besser zu verstehen, betrachte man eine lineare Anordnung der Übergangsdipolmomente in einer Kette, die sich in x -Richtung ausdehne. Die Übergangsdipolmomente sind bei H-Aggregaten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Kette angeordnet und bei J-Aggregaten verkippt angeordnet (s. oberer Teil Abb. 2.5). Prinzipiell gilt im reziproken Raum, dass die Übergangsdipole in der Mitte der Brillouinzone ($k = 0$) parallel und am Rand ($k = \pi/a$) antiparallel orientiert sind [48]. Stehen die Übergangsdipolmomente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (H-Aggregate), ist die antiparallele Orientierung der Übergangsdipolmomente energetisch günstiger. Deshalb liegt bei H-Aggregaten die untere Exzitonenbandkante am Brillouinzone Rand (vgl. Abb. 2.5, H-Aggregat). Die elektronische Anregung der Moleküle findet immer am Γ -Punkt ($k = 0$) statt. Dadurch, dass bei H-Aggregaten aber Zustände am Rand der Brillouinzone ($k = \pi/a$) energetisch tiefer liegen als in der Mitte der Brillouinzone, nimmt das Exziton innerhalb seiner Lebensdauer Zustände ein, die näher am Brillouinzone Rand liegen. Dies führt jedoch zu einer Dephasierung der Übergangsdipole benachbarter Exzitonen. Bei Exzitonen, die direkt vom Rand der Brillouinzone emittieren, sind die Übergangsdipolmomente schließlich gegenphasig. Bei

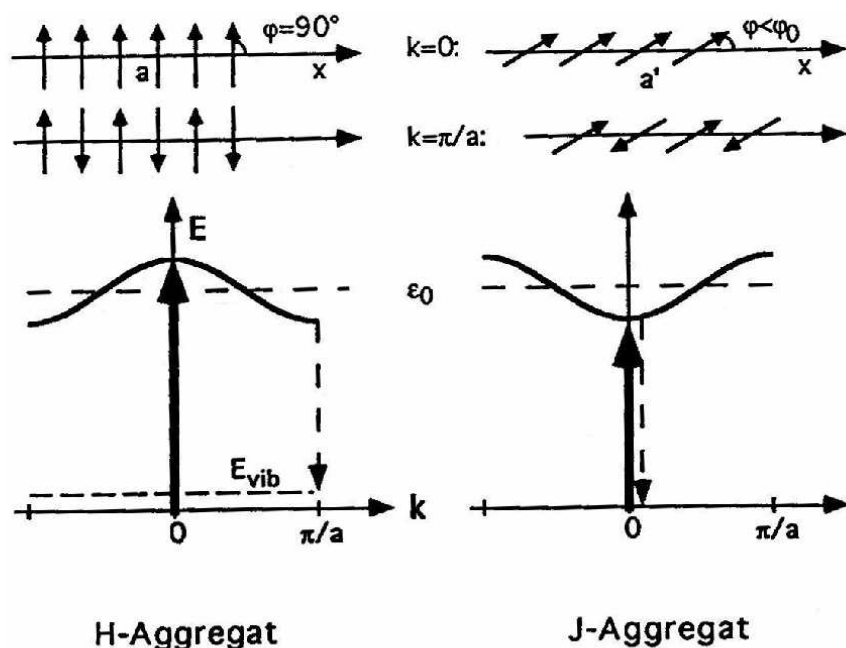


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Exzitonbandstruktur in linearen H- bzw. J-Aggregaten [48]. Im oberen Teil der Abbildung ist die Orientierung der Übergangsdipolmomente (kurze Pfeile) für H- und J-Aggregate in der Mitte ($k = 0$) und am Rand ($k = \pi/a$) der Brillouinzone angedeutet. Der dicke vertikale Aufwärtspfeil symbolisiert die Anregung eines Exzitons. Der gestrichelte vertikale Abwärtspfeil stellt die Lichtemission beim Zerfall des Exzitons dar. Aus energetischen Gründen findet die Emission bei J-Aggregaten immer von der Mitte der Brillouinzone statt, während sie bei H-Aggregaten eher vom Brillouinzonrand erfolgt.

J-Aggregaten verhält es sich genau entgegengesetzt. Hier ist die parallele Orientierung der Übergangsdipole energetisch günstiger. Deshalb liegt auch die untere Bandkante in der Mitte der Brillouinzone [48]. Da die Emission von der Bandunterkante stattfindet, sind bei J-Aggregaten bei der Emission die Übergangsdipolmomente benachbarter Moleküle im Gegensatz zu H-Aggregaten immer parallel orientiert, d. h. inphasig gekoppelt [11, 41, 48].

Da für die Superradianz eine kohärente Kopplung von Molekülen notwendig ist, kann bei J-Aggregaten wegen der In-Phasenkopplung der Übergangsdipole Superradianz auftreten, während bei H-Aggregaten diese wegen der Gegenphasenkopplung nicht auftreten sollte. In einigen H-Aggregaten ist das Übergangsdipolmoment nicht perfekt entlang der langen Molekülachse orientiert. Hier zerfällt das Übergangsdipolmoment in eine starke Komponente, die sich wie ein H-Aggregat verhält und in eine schwache Komponente, die einem J-Aggregat ähnlich ist. Die schwache Komponente kann zur Superradianz führen, allerdings ist hierfür eine Kopplung sehr vieler Exzitonen nötig. Ein Beispiel hierfür ist Quaterthiophen (4T) [41, 44].

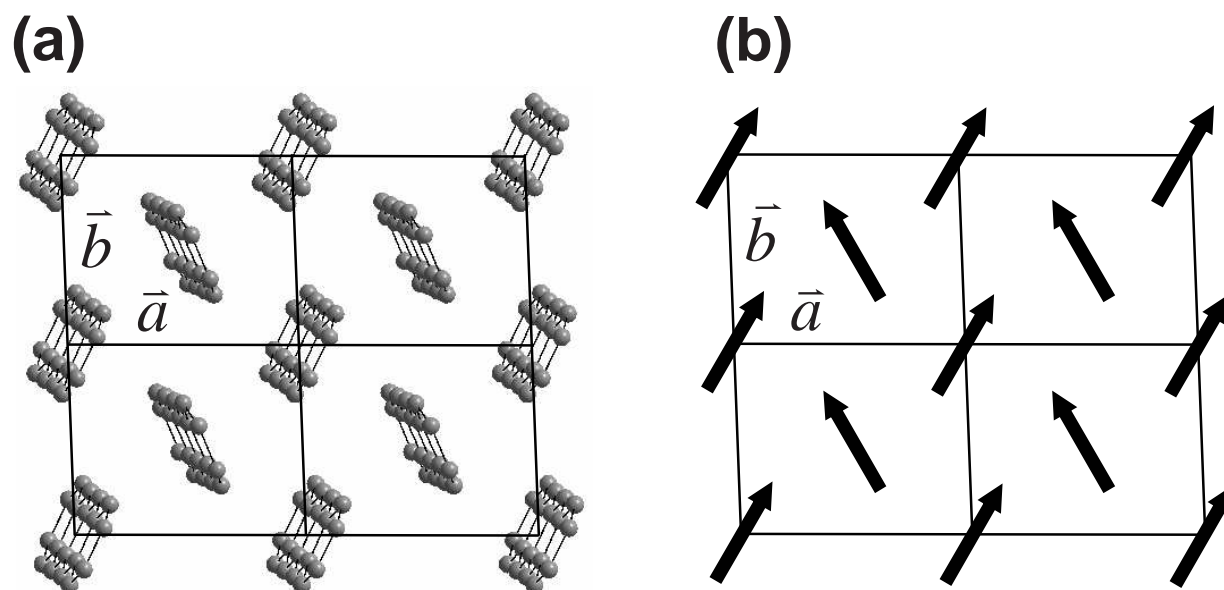


Abb. 2.6: (a) Strukturelle Anordnung der Tc-Moleküle im Einkristall (Blick entlang der c -Kristallachse auf die ab -Ebene). Das Strukturmodell wurde mit Hilfe des Programms Diamond anhand der Röntgenbeugungsdaten von Campbell et al. gezeichnet [49]. (b) Anordnung der Übergangsdipolmomente (schwarze Pfeile) in Tc-Einkristallen. Da das Übergangsdipolmoment bei Tc entlang der kurzen Molekülachse polarisiert ist, liegen alle Übergangsdipole in der ab -Kristallebene (\cong „Fischgräteebene“).

Tc-Einkristalle können streng genommen nicht als J- oder H-Aggregat klassifiziert werden, da die Übergangsdipolmomente entlang der kurzen Molekülachse orientiert sind und die Moleküle in einer Fischgrätstruktur angeordnet sind. Das Übergangsdipolmoment liegt direkt in der „Fischgräteebene“ (s. Abb. 2.6). Dies führt dazu, dass die Übergangsdipole benachbarter Moleküle nicht parallel oder antiparallel orientiert sind, sondern einen Winkel von ca. 60° zueinander einnehmen (s. Abb. 2.6). Die Anordnung der Dipolmomente entlang der b -Kristallrichtung verhält sich jedoch sehr ähnlich wie ein J-Aggregat. Die Folge ist, dass bereits deutlich weniger Moleküle ausreichen, um Superradianz auszubilden, als das z. B. bei dem oben erwähnten 4T der Fall ist [44,45].

2.1.7 Lumineszenzlöschung auf metallischen Substraten

Die Lumineszenzeigenschaften ultradünner organischer Molekülfilme auf Metalloberflächen werden maßgeblich durch das Metallsubstrat beeinflusst. Es ist bekannt, dass Metallsubstrate die Lumineszenz der ersten Moleküllagen reduzieren [50] oder sogar löschen können [16,24,51,52]. Man spricht hierbei auch von „Lumineszenz-Quenching“. Hierzu gibt es bereits Untersuchungen mit Quaterthiophen (4T) und Perylen-Tetracar-

bonsäure-Dianhydrid (PTCDA) auf einer Ag(111)-Oberfläche [16, 24, 51, 52] und STM induzierte Lumineszenzmessungen an Porphyrin auf der Au(100)-Oberfläche [53]. Für das „Lumineszenz-Quenching“ sind unterschiedliche Mechanismen verantwortlich, die in unterschiedlichen Abstandsbereichen zwischen Molekül und Substrat zum Tragen kommen. Man unterscheidet hier den Nahbereich (erste und zweite Moleküllage) und den Fernbereich (> zweite Lage).

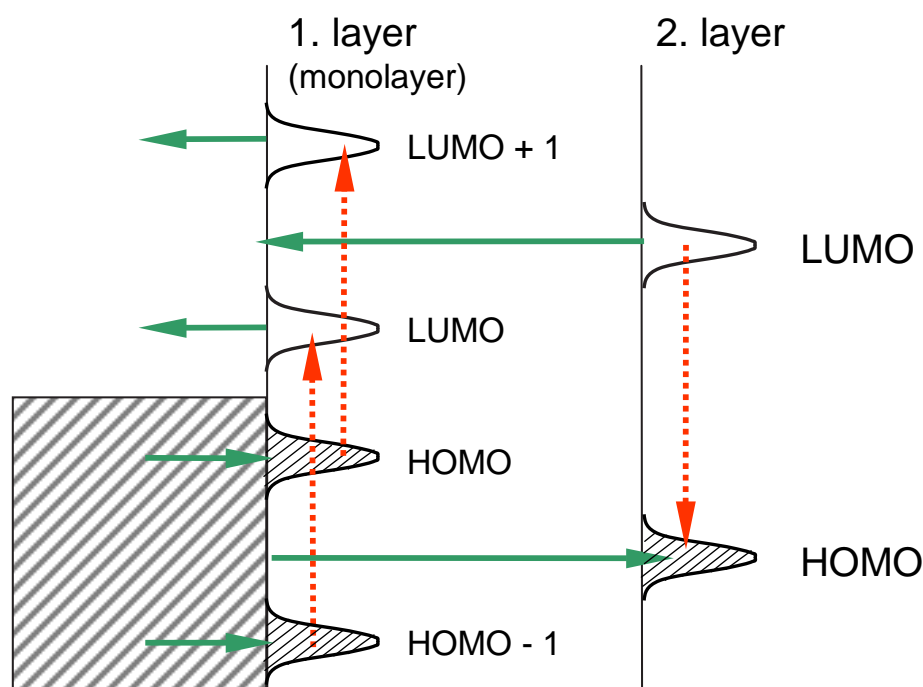


Abb. 2.7: Schematisches Energiediagramm der Orbitale der ersten beiden Moleküllagen. Das Molekülorbital der ersten Lage wird durch die Bindung zum metallischen Substrat modifiziert. Die Pfeile illustrieren die beobachteten Quenchingmechanismen. Die waagrechten, durchgezogenen Pfeile symbolisieren den resonanten Ladungstransfer-Prozess. Die senkrechten, gepunkteten Pfeile deuten den Exzitonentransfer von der ersten zur zweiten Lage über Coulombfeld-Kopplung an [24].

Bei der ersten Monolage kommt es zur Lumineszenzlöschung durch einen ultraschnellen Ladungstransfer. Die chemische Bindung des Moleküls zum Substrat ist hierbei von zentraler Bedeutung, da der Energietransfer über die chemische Bindung wie folgt abläuft: Bei der elektronischen Anregung des Moleküls wird ein Elektron-Loch-Paar auf dem Molekül erzeugt (Frenkel-Exziton). Das Loch auf dem Molekül wird sehr schnell durch einen resonanten Elektronentransfer aus dem besetzten Valenzband des Metalls aufgefüllt, während das Elektron auf dem Molekül in das Leitungsband des Substrates wandert [24]. Dieser Ladungstransfer ist in Abb. 2.7 durch horizontale Pfeile angedeutet. Der Ladungstransfer ist besonders effektiv, wenn die Moleküle planar auf der Oberfläche adsorbiert sind, da so das Molekül sehr effektiv über sein π -System an

das Substrat binden kann. Da die Transferdauer für diesen Prozess (10^{-12} s - 10^{-16} s [54]) sehr viel kleiner ist, als die Lebensdauer des strahlenden Zerfalls (10^{-9} s [55]), wird hier die Lumineszenz der Monolage sehr effektiv gelöscht.

Bei der zweiten Moleküllage findet über einen Tunnelprozess ein effektiver Ladungstransfer durch die erste Lage zum Substrat statt (vgl. Abb. 2.7, horizontale, lange Pfeile zwischen 2. Lage und Substrat). Ein solcher Tunnelprozess wurde beispielsweise durch Rastertunnel-Mikroskopie nachgewiesen [56]. Außerdem kann durch Coulomb-Wechselwirkung das Exziton über resonanten Förstertransfer [17] an die erste Moleküllage abgegeben werden, von wo es über die Bindung des Moleküls zum Substrat durch Ladungstransfer rekombiniert (vgl. Abb. 2.7, vertikale, gestrichelte Pfeile).

Ab der dritten Lage sind die eben vorgestellten Quenchingeffekte so schwach, dass man ab dieser Lage Lumineszenz beobachten kann. Für den Fernbereich kommt jedoch noch ein weiterer Quenchingsmechanismus zum Tragen, der auf die klassische CPS-Theorie zurückgeht, die von Chance, Prock und Silbey entwickelt wurde [50]. Die CPS-Theorie beschreibt den Energietransfer zum Metallsubstrat über Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der Übergangsdipol des angeregten Moleküls induziert einen Bildladungsdipol im Metallsubstrat, über den die Energie nichtstrahlend an das Substrat abgegeben wird. Hierbei ergibt sich die folgende Abstandsabhängigkeit für den nichtstrahlenden Zerfallskanal [24, 50]:

$$\frac{k_{\text{nichtstrahlend}}}{k_{\text{strahlend}}} \propto \left(\frac{d_0}{x}\right)^3. \quad (2.20)$$

$k_{\text{nicht-}/\text{strahlend}}$ ist die Übergangsrate für strahlende bzw. nichtstrahlende Prozesse, d_0 der charakteristische Quenchingabstand und x der Molekülabstand von der Oberfläche. Für einen Molekülfilm der Dicke d ergibt sich dann folgende Quantenausbeute η [16, 50]:

$$\eta = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{k_{\text{strahlend}}}{k_{\text{strahlend}} + k_{\text{nichtstrahlend}}} dx \propto \frac{1}{d} \int_0^d \frac{1}{1 + \left(\frac{d_0}{x}\right)^3} dx. \quad (2.21)$$

Die CPS-Theorie beschreibt die Lumineszenzreduktion vor allem für höhere Moleküllagen. Die bei 4T und PTCDA auf Ag(111) beobachtete vollständige Lumineszenzlöschung der ersten beiden Moleküllagen wird nicht durch die CPS-Theorie wiedergegeben [24]. Hier sind der oben genannte Ladungstransfer verbunden mit einem Förstertransfer aus der zweiten Lage für die vollständige Lumineszenzlöschung verantwortlich.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wird ein Strahl aus langsamen Elektronen (20 - 500 eV) elastisch an einer Oberfläche gestreut. Da Elektronen im Festkörper nur eine geringe freie Weglänge haben, werden sie nur in den obersten Lagen eines Festkörpers elastisch gebeugt. Die entsprechende de Broglie-Wellenlänge solcher Elektronen liegt im Bereich 0.3 nm bis 0.05 nm. Damit ist LEED bestens geeignet, um geometrische, periodische Strukturen einer Oberfläche auf atomarer Skala zu untersuchen [57–59].

Üblicherweise wird das Beugungsmuster, das sich durch die Streuung der Elektronen an der Oberfläche ergibt, auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet. Bei der Durchführung dieser Arbeit kam ein SPA-LEED-System (Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction) der Firma Omicron zum Einsatz, das sich dadurch auszeichnet, dass die Elektronen nicht auf einem Schirm abgebildet, sondern mit einem Channeltron detektiert werden. Das Beugungsbild wird mit Hilfe einer elektrostatischen Ablenkeinheit über das ortsfeste Channeltron gerastert. Somit ist eine hochaufgelöste Detektion des Beugungsbildes und eine Erfassung von Reflexprofilen möglich. Durch die Auswertung der Reflexprofile als Funktion der Elektronenenergie sind Aussagen über die Oberflächenmorphologie möglich [60].

In dieser Arbeit wurde das SPA-LEED hauptsächlich eingesetzt, um die geometrischen Strukturen von Adsorbatfilmen aufzuklären. Im Folgenden wird die geometrische Theorie der Elektronenbeugung vorgestellt [57, 58, 61], mit der man die Einheitszelle von Adsorbatschichten ermitteln kann. Die periodische Struktur einer Oberfläche lässt sich durch ein 2D-Gitter mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschreiben. Dieses Realraumgitter ist verknüpft mit einem reziproken Gitter, das man bei der Beugung der Elektronen in Form eines Beugungsmusters beobachten kann. Die Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{a}_i^* ergeben sich aus den Vektoren des realen Gitters durch folgende Beziehung:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (2.22)$$

Da die gebeugten Elektronen nur in die ersten Atom- bzw. Moleküllagen eindringen, ist das beobachtete Gitter nur zweidimensional. Deshalb entfällt die Beugungsbedingung entlang der Oberflächennormalen. Das reziproke Gitter besteht nun nicht mehr aus diskreten Reflexen, wie es bei der Röntgenbeugung der Fall ist, sondern aus Stangen, die senkrecht zur Oberfläche stehen und deren laterale Anordnung durch die reziproken Gittervektoren beschrieben werden. Durch Bestimmung der reziproken Gittervektoren kann die Geometrie der Einheitszelle im Realraum ermittelt werden. Bei der Festlegung der Einheitszelle sind Konventionen zu beachten, auf die in Anhang E.1 näher eingegangen wird. Um die Überstruktur von Adsorbaten eindeutig beschreiben zu können, ist eine Matrixnotation gebräuchlich, die im Anhang E.2 vorgestellt wird.

Um die Morphologie der Oberfläche zu bestimmen, ist eine Auswertung der Reflexprofile als Funktion der Energie notwendig. Die Profilauswertung beruht normalerweise auf der kinematischen Streutheorie [57]. Bei der kinematischen Streutheorie macht man die Näherung, dass die Streuamplituden aller Einheitszellen gleich sind (obwohl streng genommen Einheitszellen, die z. B. an einem Domänenrand oder an einer Stufe liegen, aufgrund der geänderten Umgebung andere Streuamplituden aufweisen, als Einheitszellen in der Domänenmitte). Die kinematische Näherung ist umso besser erfüllt, je geringer der Anteil von Stufen und Defekten auf der Oberfläche ist [57].

Bei der dynamischen Theorie wird der Inhalt einzelner Einheitszellen mitberücksichtigt. Die dynamische Theorie wird insbesondere bei der Strukturaufklärung mittels I/V-LEED verwendet. Hier wird die integrale Intensität als Funktion der Energie gemessen. Dabei sind Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle möglich [59]. Eine ausführliche Beschreibung der kinematischen und dynamischen Beugungstheorie findet sich in der Literatur [57,58].

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der strukturellen Qualität einer untersuchten Oberfläche ist die Transferweite T . Sie macht eine Aussage über die räumliche Kohärenz des von der Elektronenkanone ausgesandten Elektronenstrahles. Die Transferweite wird durch die Breite des Elektronenstrahls in der Detektorebene des SPA-LEEDs bestimmt. Bei einer idealen, unendlich großen, perfekten Einkristalloberfläche gibt die Transferweite die Instrumentenfunktion wieder, die die Qualität des Elektronenstrahls charakterisiert. Bei einer realen Einkristalloberfläche ist die Verbreiterung eines beobachteten LEED-Spots, die durch das Instrument hervorgerufen wird, sehr viel geringer als die Verbreiterung durch Fehler der Oberfläche (z. B. Defekte, Stufen, Domänen- bzw. Terrassengröße, ...). Die hier beobachtete effektive Transferweite ist dann ein Maß für die intrinsische räumliche Kohärenz der Oberfläche. Die Transferweite ist also definiert als die Breite der Oberfläche, die bei einer idealen Elektronenkanone die gleiche Verbreiterung des Reflexes erzeugt, wie die gegebene Elektronenkanone bei einer idealen, unendlich großen Kristalloberfläche. Eine Abschätzung der effektiven Transferweite erhält man über die Halbwertsbreite des spekularen (0,0)-Reflexes Δk_{00} und dem Abstand zweier Beugungsreflexe k_{01} sowie dem zugehörigen reziproken Gitterabstand a_0^* der Oberfläche:

$$T = \frac{2\pi \cdot k_{01}}{\Delta k_{00} \cdot a_0^*} = \frac{2\pi}{\Delta k_{00}}. \quad (2.23)$$

2.3 Thermisch programmierte Desorption (TPD)

Unter TPD (thermisch programmierte Desorption) bzw. TDS (thermische Desorptionsspektroskopie) versteht man die kontrollierte Desorption von Adsorbatmolekülen oder Adsorbatatomen durch eine meist lineare Erhöhung der Substrattemperatur. Dabei wird

mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) die Zahl der desorbierten Teilchen – d. h. der Partialdruck der Teilchen $p(t)$ – als Funktion der Zeit t bzw. der Substrattemperatur T detektiert. Man erhält ein Desorptionsspektrum, aus dem man Informationen über Desorptionskinetik, Bindungszustand und Bindungsenergie eines Adsorbates gewinnen kann.

Unter Annahme einer genügend großen Pumpleistung ist der im QMS gemessene Partialdruck $p(t)$ der Moleküle proportional zur Änderung der Oberflächenbedeckung $-d\Theta/dt$. Das Integral des Partialdruckes über der Zeit ist dann proportional zur Gesamtänderung der Bedeckung $\Delta\Theta$ und damit proportional zur Zahl der desorbierten Teilchen. Bei genügend großer Saugleistung der Pumpen gilt $-\frac{d\Theta}{dt} = R_d$. Somit wird die Desorptionsrate R_d durch die Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben [58, 62–64]:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = R_d = \nu\Theta^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right). \quad (2.24)$$

Hierbei ist Θ die Bedeckung auf der Oberfläche und ν der Frequenzfaktor, der die Zahl der Versuche pro Sekunde beschreibt, die ein Teilchen ausführt, um von der Oberfläche zu desorbieren. Außerdem ist E_d die Aktivierungsenergie für die Desorption, R die allgemeine Gaskonstante und m die Desorptionsordnung. Die Desorptionsordnung beschreibt die Reaktionsordnung (Kinetik) des Desorptionsvorganges [62, 65–67]:

- $m = 0$: Die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung. Typisch für Multilagendesorption, bei der die gebundene Phase als Teilchenreservoir dient. Die TPD-Signale für unterschiedliche Anfangsbedeckungen zeichnen sich durch eine gemeinsame Anstiegsflanke aus. Das Maximum des TPD-Signals verschiebt sich mit wachsender Bedeckung zu höheren Temperaturen.
- $m = 1$: Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung. Typisch für Desorption aus einer Monolage bei der die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Die TPD-Signale haben für unterschiedliche Bedeckungen weder eine gemeinsame Anstiegsflanke, noch eine gemeinsam abfallende Flanke; das Maximum der Desorption verschiebt sich nicht.
- $m = 2$: Die Desorption ist proportional zum Quadrat der Bedeckung. Typisch für Teilchen, die vor der Desorption miteinander wechselwirken (z. B. Rekombination). Das Desorptionsmaximum verschiebt sich mit wachsender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen.
- Neben den ganzzahligen Reaktionsordnungen sind auch gebrochenzahlige möglich.

Für die experimentelle Bestimmung der Parameter sind unterschiedliche Auswertemethoden bekannt. In der Literatur ist das Verfahren nach Redhead bekannt [62, 68], dieses ist jedoch nur anwendbar bei einer Desorption erster und zweiter Ordnung.

Ein weiteres wichtiges Verfahren, mit dem man prinzipiell alle Desorptionsordnungen für konstante Heizraten $\beta = dT/dt$ auswerten kann, ist die „leading edge“-Methode [69]. Voraussetzung ist, dass die Desorptionsenergie E_d unabhängig von der Bedeckung ist und $(\Theta(T))^m$ nicht zu stark variiert. Setzt man die Heizrate β in die Gl. (2.24) ein und logarithmiert diese, so erhält man:

$$\log\left(-\frac{d\Theta}{dT}\right) = -\frac{E_d}{RT} + \ln\left(\frac{\nu \cdot \Theta^m}{\beta}\right). \quad (2.25)$$

Eine Arrheniusauftragung der Anstiegsflanke des TPD-Signals liefert eine Gerade, aus deren Steigung man die Desorptionsenergie E_d ermitteln kann.

Von Chan et al. wurde eine Methode entwickelt, aus der sich die Desorptionsenergie E_d aus der vollen Halbwertsbreite ΔW und der Temperatur des Desorptionsmaximums T_P ermitteln lässt [70]. Für eine Desorption erster Ordnung erhält man nach Chan et al. folgende Desorptionsenergie [70]:

$$E_d = R \cdot T_P \cdot \left(\frac{\sqrt{Y^2 + 5.832}}{Y} - 1 \right). \quad (2.26)$$

Dabei gilt:

$$Y = \frac{\Delta W}{T_P}. \quad (2.27)$$

Für eine Desorption zweiter Ordnung erhält man nach Chan et al. folgende Desorptionsenergie [70]:

$$E_d = 2 \cdot R \cdot T_P \cdot \left(\frac{\sqrt{Y^2 + 3.117}}{Y} - 1 \right). \quad (2.28)$$

Ändert sich die Desorptionsenergie E_d als Funktion der Anfangsbdeckung Θ_0 , muss man die Desorptionsenergie für jede gemessene Bedeckung neu ermitteln. Die so ermittelten Desorptionsenergien $E_d(\Theta_0)$ geben den tatsächlichen Verlauf der Desorptionsenergie $E_d(\Theta)$ aber oft nur unzureichend wieder.

Das letzte TPD-Auswerteverfahren, das hier vorgestellt werden soll, ist die Methode nach Habenschaden et al. [69]. Es beruht auf dem „leading edge“-Verfahren (s. o.) und eignet sich zur Auswertung der TPD-Spektren, bei denen sich die Desorptionsenergie ändert. Man trägt auch hier in einer Arrhenius-Auftragung logarithmisch die Anstiegsflanke des TPD-Signals über der reziproken Temperatur auf. Dieses Mal wird jedoch nur ein kleiner Temperaturbereich herausgegriffen, in dem man annehmen kann, dass sich der Frequenzfaktor ν und die Bedeckung Θ nur geringfügig als Funktion der Be-

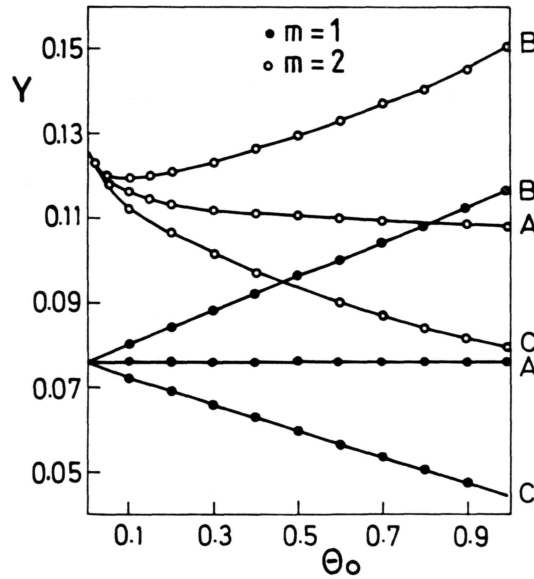


Abb. 2.8: Verhalten des Y-Parameters als Funktion der Desorptionsordnung $m = 1$ bzw. $m = 2$ für vernachlässigbare (A), repulsive (B) und attraktive (C) laterale Wechselwirkung der Moleküle [62].

deckung ändert. Man erhält auch hier eine Gerade der Steigung E_d/R . Hat man einen Satz von TPD-Spektren für unterschiedliche Anfangsbedeckungen Θ_0 gemessen, kann man für jede Anfangsbedeckung Θ_0 die Desorptionsenergie E_d bestimmen. Man erhält somit $E_d(\Theta_0)$, das meist $E_d(\Theta)$ sehr gut wiedergibt. Für weitere Auswerteverfahren wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [62, 65, 68].

Bei vielen Auswerteverfahren wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie für die Desorption E_d und der Frequenzfaktor ν konstant sind. Aber bereits bei schwacher lateraler Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen wird die Desorptionsenergie bedeckungsabhängig [62]. Nach dem Bragg-Williams-Modell kann man dann einen linearen Ansatz für die Desorptionsenergie machen [62, 65]:

$$E_d(\Theta) = E_{d_0} \cdot (1 + b \cdot \Theta). \quad (2.29)$$

Der Parameter b definiert die Stärke der lateralen Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Für positive b -Werte erhält man attraktive Wechselwirkung und für negative Werte Repulsion. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander bewirkt z. B. bei Repulsion, dass das TPD-Spektrum einer Desorption erster Ordnung aussieht wie das Spektrum einer Desorption zweiter Ordnung bei konstanter Aktivierungsenergie E_d [62]. Dies erschwert die Auswertung der TPD-Spektren. Zum Teil liefern die Auswerteverfahren bereits bei einer geringen Wechselwirkung sehr unterschiedliche Desorptionsenergien [62]. Die Auswerteverfahren sind dann strenggenommen nicht mehr

anwendbar, da das Desorptionsverhalten komplexer ist und die Desorptionsenergie E_d von der Bedeckung Θ abhängt.

Um zu entscheiden, welcher Art die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist, hat sich der bereits erwähnte Y-Parameter bewährt [62], der die Halbwertsbreite des TPD-Peaks zur Temperatur des Desorptionsmaximums ins Verhältnis setzt (siehe Gl. (2.27)). Aus theoretischen Simulationen ist bekannt, dass der Y-Parameter charakteristische Änderungen als Funktion der Anfangsbedeckung Θ_0 zeigt, je nachdem, ob attraktive, repulsive oder keine laterale Wechselwirkung der Moleküle untereinander auftritt (s. Abb. 2.8) [62]. Ebenso variiert das Verhalten des Parameters als Funktion von Θ_0 leicht, je nachdem, ob Desorption erster oder zweiter Ordnung vorliegt. Abb. 2.8 illustriert das Verhalten des Y-Parameters für Desorption erster und zweiter Ordnung sowohl für attraktive, repulsive und vernachlässigbare Wechselwirkung. Der Y-Parameter ist somit ein wichtiges Hilfsmittel, um zu entscheiden, ob die Moleküle untereinander wechselwirken.

2.4 Wachstumsverhalten von Molekülen auf Oberflächen

Bei Wachstumsexperimenten auf Oberflächen kann man prinzipiell drei unterschiedliche Wachstumsmodi beobachten [59]. Diese sollen nun kurz vorgestellt werden.

Beim Frank-Van der Merwe-Wachstum (FM) findet ein perfektes Adsorbat-Wachstum auf Oberflächen statt. Das Wachstum ist zweidimensional, wobei das Adsorbat Lage für Lage auf der Substratoberfläche aufwächst. Es bildet sich erst eine neue Adsorbatlage aus, sobald die darunterliegende Lage vollständig geschlossen ist (Vgl. Abb. 2.9). Das Substrat wird hierbei vollständig vom Adsorbat benetzt [59].

Das Volmer-Weber-Wachstum (VW) (s. Abb. 2.9) ist gegensätzlich zum FM-Wachstum. Es bilden sich dreidimensionale Cluster, die Monolage ist nicht geschlossen. Die Oberfläche wird nicht vollständig vom Adsorbat benetzt. Man bezeichnet dieses Wachstum auch oft als Inselwachstum [59].

Der dritte Wachstumsmodus ist das Stranski-Krastanov-Wachstum (SK) (s. Abb. 2.9), das zwischen dem FM- und VW-Wachstum liegt. Ist die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat stärker als die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, wachsen die Moleküle in den ersten Monolagen (typischerweise ca. ein bis drei Lagen) in einer anderen Struktur auf als im Volumen. Die ersten Monolagen wachsen dabei aufgrund einer starken Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung als geschlossener Film. Es ist jedoch energetisch ungünstig, wenn sich die Monolagenstruktur auch in höheren Moleküllagen fortsetzt. Deshalb wachsen die Moleküle in der Multilage in der Volumenstruktur, die die darunterliegende Monolage nicht benetzt. Somit kommt es in höheren

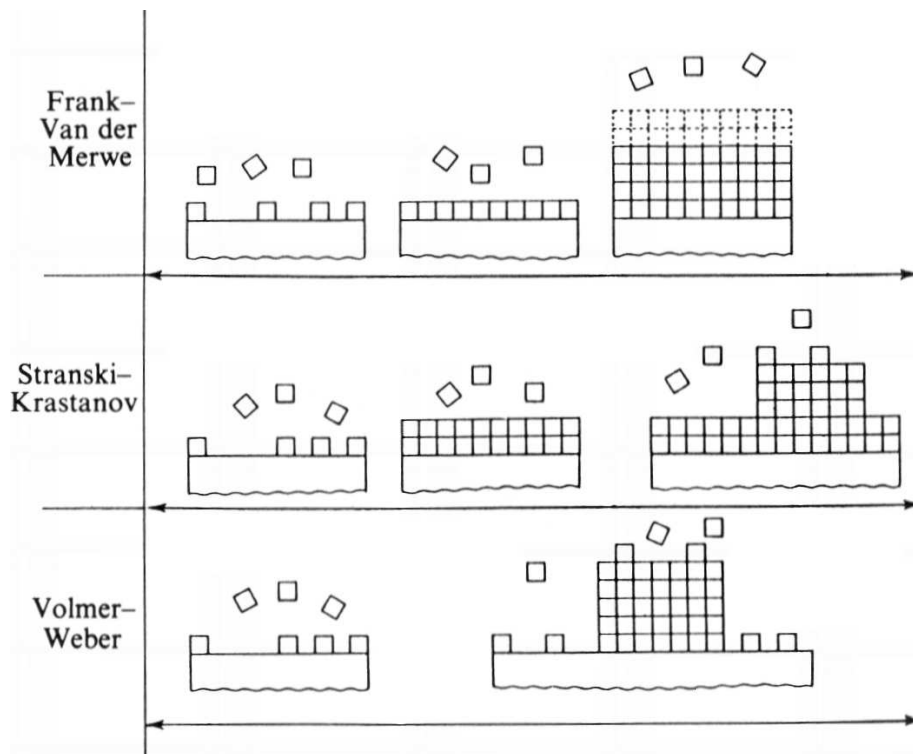


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der drei möglichen, unterschiedlichen Wachstumsmodi: Frank-Van der Merwe (FM), Stranski-Krastanov (SK) und Volmer-Weber (VW) [59]

Lagen zu einem 3D-Clusterwachstum auf dem geschlossenen Film [59]. Ein solches Verhalten wird für viele organische Moleküle insbesondere auf metallischen Oberflächen beobachtet [71, 72]. Wie man in Abschnitt 5.1 sieht, zeigt auch das in dieser Arbeit untersuchte System Tc auf Ag(111) solches Wachstumsverhalten.

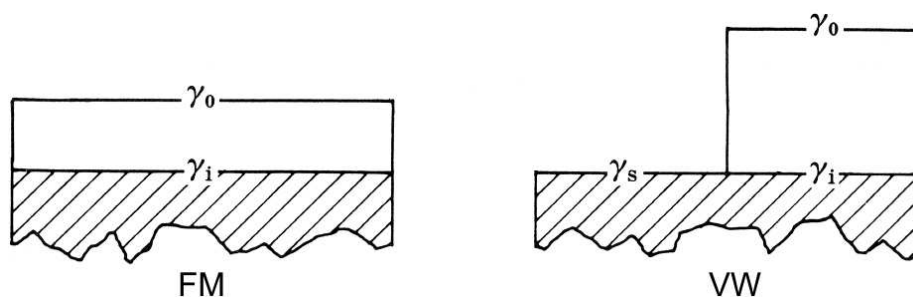


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der freien Oberflächenenergie des Substrates γ_s bzw. des Adsorbates γ_0 und der Grenzflächenenergie γ_i für Frank-Van der Merwe (FM) bzw. Volmer-Weber-Wachstum (VW) [59].

Welcher Wachstumsmodus im Einzelfall zu beobachten ist, hängt im Wesentlichen von der freien Oberflächenenergie des Substrates γ_s , des Adsorbates γ_0 und der Grenzflächenenergie γ_i zwischen Substrat und Adsorbat ab [59] (s. Abb. 2.10). Ist die Summe aus der freien Oberflächenenergie des Adsorbates und der Grenzflächenenergie größer als die freie Oberflächenenergie des Substrates ($\gamma_0 + \gamma_i > \gamma_s$), wird das System versuchen, die Summe der Energien $\gamma_0 + \gamma_i$ zu minimieren. Dies geschieht durch die Minimierung des Adsorbat-Oberflächenanteils. Das Adsorbat wird auf dem Substrat entnetzen, man findet folglich VW-Wachstum. Ist jedoch $\gamma_0 + \gamma_i < \gamma_s$, so wird das System die Energie der freien Oberfläche minimieren, indem das Substrat nun die Oberfläche vollständig benetzt. Man findet hier FM-Wachstum. Bei SK-Wachstum gilt dann $\gamma_0 + \gamma_i \simeq \gamma_s$ [59].

Beim Wachstum größerer organischer Moleküle auf Oberflächen ist ein 2D-Wachstum (Lage für Lage) jedoch oftmals nicht erfüllt. Häufig tritt ein dreidimensionales Wachstum auf, bei dem auf der Oberfläche 3D-Kristallite entstehen und sich ein polykristalliner Film ausbildet [71,72]. Man findet hier oft SK-Wachstum.

3

Literaturüberblick

3.1 Grundlegende Aspekte von Tetracen

Das in dieser Arbeit verwendete Molekül Tetracen (Tc) gehört, wie auch Benzen (Bc), Naphtalen (Na), Anthracen (Ac) und Pentacen (Pc), zur Molekülklasse der Polyacene. Tc besteht aus vier linear anellierten Benzenringen und zeichnet sich durch ein ausgedehntes π -Elektronensystem aus. Die Masse von Tc beträgt 228.3 amu, der Hauptpeak im Massenspektrum befindet sich bei 228 amu. Tetracen ist ein planares Molekül und besitzt die Punktgruppe D_{2h} . In Abbildung 3.1 ist die Strukturformel von Tc dargestellt.

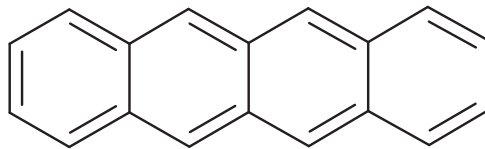


Abb. 3.1: Strukturformel von Tetracen (2,3-Benzanthracen)

Tc kristallisiert in einer triklinen Kristallstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle (EZ) [13,49,73–75]. In Abbildung 3.2 ist die Kristallstruktur dargestellt. Man blickt entlang der b-Kristallachse auf die ac-Ebene des Molekülkristalls. Der Blick entlang der c-Kristallachse auf die ab-Ebene eines Tc-Einkristalls wurde bereits in Abschn. 2.1.6 in Abb. 2.6 gezeigt. Dort ist die Fischgrätenanordnung der Tc-Moleküle innerhalb der EZ deutlich zu erkennen [13,49]. Aus AFM-Aufnahmen (Atomic Force Microscopy) der (001)-Oberfläche von Tc-Einkristallen geht hervor, dass die intermolekularen Abstände an der Oberfläche nahezu mit der Volumenstruktur übereinstimmen [76,77]. In Tabelle 3.1 sind die aus der Röntgenbeugung bekannten Literaturwerte der Gitterparameter von Tc-Einkristallen zusammengestellt [49,75]. Die publizierten Gitterparameter weichen geringfügig voneinander ab. Unterhalb von 200 K wurde mittels Röntgenbeugung ein struktureller Phasenübergang beobachtet, der mit einer geringen Volumenkontraktion von ca. 5 % verbunden ist [75].

Referenz	[49]	[75]	[76] (AFM)
a (Å)	7.90	7.915 ± 0.005	8.0
b (Å)	6.03	6.065 ± 0.002	6.3
c (Å)	13.53	13.445 ± 0.012	–
α (°)	100.3	101.10 ± 0.06	–
β (°)	113.2	113.31 ± 0.09	–
γ (°)	86.3	85.91 ± 0.04	85.5

Tab. 3.1: Zusammenstellung der in der Literatur mittels Röntgenbeugung [49, 75] und mittels AFM [76] beobachteten Gitterparameter von Tc-Einkristallen.

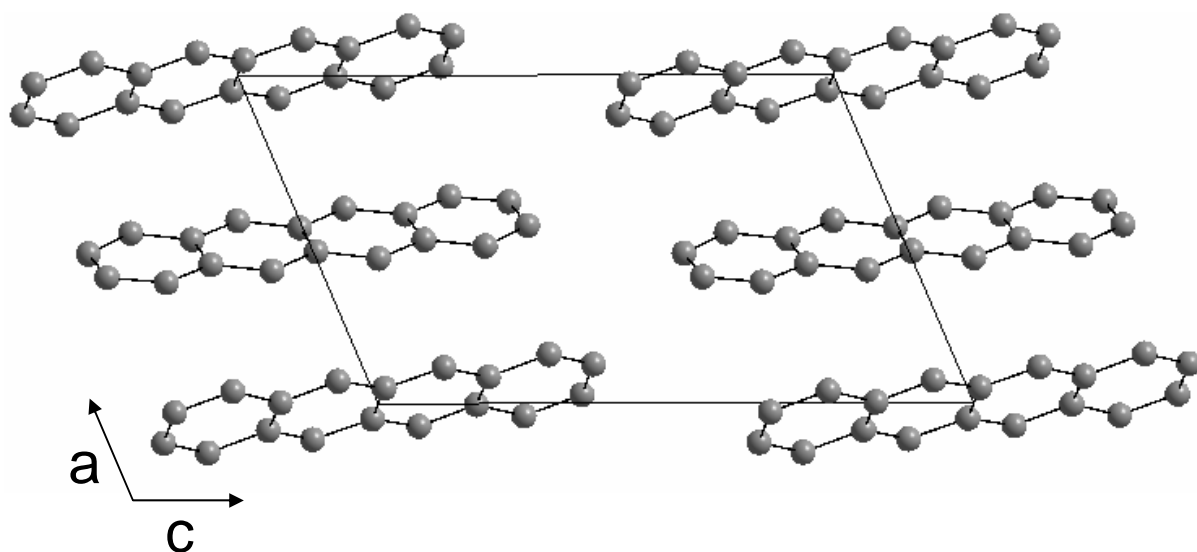


Abb. 3.2: Strukturmodell eines Tc-Molekülkristalls (Blick entlang der c-Kristallachse auf die ac-Ebene). Das Strukturmodell wurde anhand der Röntgenbeugungsdaten von Campbell et al. [49] mit Hilfe des Programms Diamond gezeichnet. Die Tc-Moleküle bilden in der Einheitszelle eine Fischgrätstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle aus.

Tetracen weist bei 300 K einen relativ hohen Dampfdruck von ca. $1.5 \cdot 10^{-9}$ mbar auf [78]. Dies hat zur Folge, dass Tc-Multilagenfilme im UHV nicht stabil sind, da ein geringer Anteil stetig sublimiert. Die Instabilität der Tc-Filme kann man vor allem daran erkennen, dass ein präparierter Tc-Film innerhalb weniger Tage mit Ausnahme der Monolage von einer Ag(111)-Oberfläche desorbiert. Der Druck in der UHV-Kammer beträgt mit eingebautem Tc-Verdampfer typischerweise $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Abweichung zwischen dem Tc-Dampfdruck und dem Kammerdruck von etwa einer Größenordnung lässt sich dadurch erklären, dass das Tc im Restgas ständig abgepumpt wird, so dass sich der Tc-Gleichgewichts-Dampfdruck in der UHV-Kammer nicht einstellen kann.

3.2 Literaturüberblick zu Polyacenen auf Oberflächen

Die strukturellen Eigenschaften der Polyacene (Benzen (Bc), Naphthalen (Na), Anthracen (Ac), Tetracen (Pc), Pentacen (Pc)) wurden verstärkt innerhalb der letzten fünf Jahre auf unterschiedlichsten Oberflächen untersucht, da Tc und insbesondere Pc aufgrund ihrer hohen Ladungsträgermobilitäten interessant für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) sind [6–9, 79, 80]. Im Folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten Ergebnisse für Polyacene auf unterschiedlichen Oberflächen gegeben. Die meisten in der Literatur bekannten Experimente wurden allerdings an Pc auf Oberflächen durchgeführt.

Vergleicht man die Adsorptionsgeometrien der Moleküle auf den unterschiedlichen Substratoberflächen, so fällt auf, dass die Geometrie stark von der Art des Substrates abhängt. Auf Isolatoroberflächen, wie z. B. bei Pc auf SiO_2 [6,81] oder Pc auf Quarz [81,82], beobachtet man polykristalline Filme, in denen die Moleküle vermutlich aufgrund der schwachen Wechselwirkung zum Substrat mit der langen Molekülachse näherungsweise senkrecht auf der Oberfläche stehen. Auf Metalloberflächen hingegen liegen die Moleküle zumindest in der Monolage annähernd mit der Molekülebene flach auf der Oberfläche. Beispiele hierfür sind Ac und Tc auf Ag(111) [83–85], Pc auf Ag(111) [86] und auf Ag(110) [87], Pc auf Cu(110) [88–91], Tc auf Cu(110) [91], Bc, Na und Ac auf Cu(111) [92, 93] und Pc auf Au(111) [94–96].

Auf Cu(110) [89,90] und Au(111) [96] wurde beobachtet, dass die Pc-Moleküle in der Monolage zwar planar auf der Oberfläche adsorbieren, in der Multilage wechselt jedoch die Adsorptionsgeometrie und die Moleküle stehen näherungsweise aufrecht, d. h. mit der langen Molekülachse in etwa senkrecht auf der Oberfläche. So ist es auch zu erklären, dass Yannoulis et al. vermutlich aufgrund schlechter Filmdickenkalibrierung auf Cu(110) [97] und auf Cu(100) [83, 98] entgegen der sonst in der Literatur bekannten Resultate [88–91] mittels winkelaufgelöster UV Photoemissions-Spektroskopie (ARUPS) beobachtete, dass die Pc-Moleküle mit der langen Achse senkrecht auf der Oberfläche stehen.

Für Bc, Na und Ac beobachtete man auf den Cu(221)- und Cu(443)-Oberflächen, die vicinal zur Cu(111)-Oberfläche sind, dass die Stufen Ordnung induzieren und somit eine starke Wechselwirkung der Moleküle mit den Stufen stattfindet [92].

Auf mehreren Oberflächen wurde berichtet, dass sich die Acene in parallelen Reihen anordnen, bei denen die Moleküle mit ihren langen Seiten nebeneinander liegen (z. B. Pc auf Cu(110) [88,89,91], Pc auf Au(111) [94], Tc auf Cu(110) [91] und Pc auf Au(111) [95]).

Ein weiteres typisches Strukturelement der Acene auf Metallen scheint eine Anordnung der Moleküle mit der langen Molekülachse entlang der dichtgepackten, atomaren Reihen des Substrates zu sein (z. B. Ac und Pc auf Au(111) [99], Bc, Na, Ac auf Cu(111) [92,93], Ac auf Cu(443) [88], Pc auf Cu(110) [88,89,91] und Tc auf Cu(110) [91]). Dieses Verhalten findet man auch oft bei kettenförmigen Oligomeren auf (111)-Oberflächen von fcc-Kristallen wie z. B. End-capped Quaterthiophen (EC4T) auf Ag(111) [100], Quaterphenyl (4P) auf Au(111) [101] und Sexyphenyl (6P) auf Al(111) [102,103].

Auf vielen Oberflächen wurden für Polyacene langreichweitig geordnete Strukturen beobachtet. Pc ordnet z. B. auf Ag(111) [86,94,95], auf Ag(110) [87] und auf Cu(110) [88–91,97]. Für Tc wurden z. B. auf Cu(110) [91] und auf Cu(100) [83,98] hochgeordnete Strukturen beobachtet.

Im Submonolagenbereich wurde bei Pc und Tc auf Cu(111) [91] sowie bei Pc auf Au(110) [87] beobachtet, dass die Moleküle nur lose gepackt sind und sich keine Inseln ausbilden. Dies führt dazu, dass man in LEED-Aufnahmen keine diskreten Reflexe erhält, die auf langreichweitig hochgeordnete Strukturen hindeuten. Man beobachtet vielmehr einen verwaschenen Harlow, der ein Indiz für eine kurzreichweitige Ordnung der Moleküle liefert.

Auf vielen Oberflächen wird beim Wachstum von Acen-Dünnschichten bei Raumtemperatur die Oberfläche nicht vollständig benetzt (z. B. Pc auf Au(110) [96]). Solche Filme weisen eine sehr rauhe Oberflächenmorphologie auf, die aus einzelnen Kristalliten besteht (z. B. Pc auf Cu(110) [89], Pc auf SiO₂ [6] und Pc auf Si(001) [104]). Die strukturelle Anordnung der Pc-Moleküle in solchen Kristalliten weicht geringfügig von der Struktur in Einkristallen [49] ab.

Die strukturelle Qualität der gewachsenen Filme hängt entscheidend von der Oberfläche ab. Auf einer Si(001)-Oberfläche wurde durch Passivierung der Oberfläche mit Cyclohexen erreicht, dass sich die Zahl der Nukleationskeime verringerte und damit eine höhere Kristallitgröße erzielt werden konnte [104].

Weitere Zusammenfassungen über das Wachstum aromatischer Moleküle auf Festkörperoberflächen finden sich in der Literatur [71,72].

3.3 Literaturüberblick über die optischen Eigenschaften von Tetracen

Bei Tc-Molekülen ist der elektronische S_0 - S_1 -Übergang im Gegensatz zu vielen anderen planaren aromatischen Molekülen (z. B. Quaterthiophen (4T) oder Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA)) entlang der kurzen M-Molekülachse polarisiert [14,45, 105].

In der Vergangenheit gab es bereits mehrere Lumineszenz-Messungen an isolierten Molekülen in der Gasphase [106, 107] und in sehr kalten ^4He -Tropfen [108] sowie Experimente an Tc-Aggregaten in einer Polymermatrix [109]. Ebenso sind Absorptions- und Lumineszenzspektren von Polyacenen in Lösung in der Literatur hinreichend bekannt [25,29]. Die Literatur-PL-Spektren der Polyacene in Lösung sind in Abb. 3.3 dargestellt. Man beobachtet mit steigender Größe des π -Elektronensystems, d. h. mit Zunahme der Zahl der Benzenringe, eine energetische Absenkung des rein elektronischen Übergangs. Das PL-Spektrum von Tc in Lösung (s. Abb. 3.3) stimmt mit dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum von Tc in einer Toluollösung überein (vgl. Abschn. 6.1, Abb. 6.1).

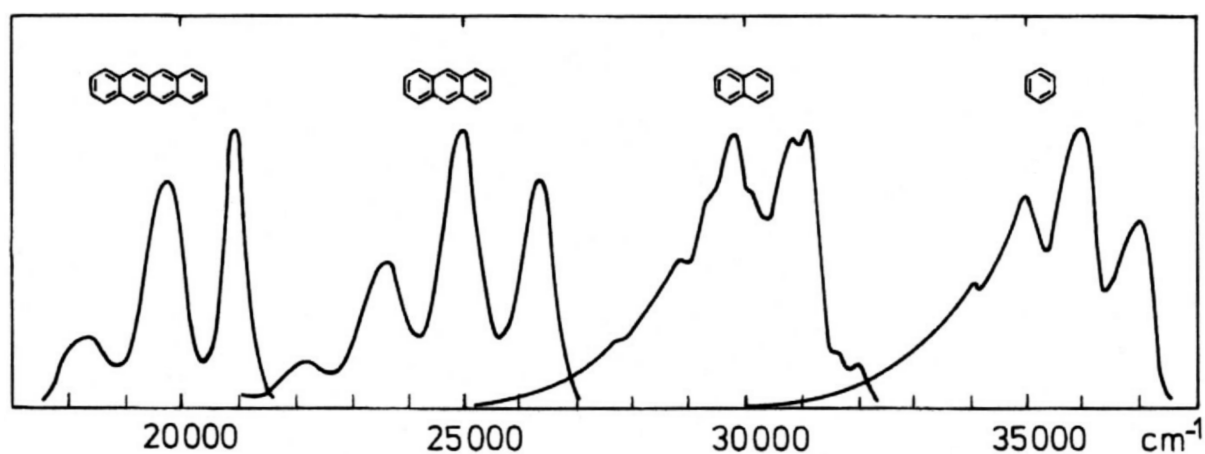


Abb. 3.3: PL-Spektren der Polyacene (Tetracen, Anthracen, Naphthalen und Benzen) in Lösung, wie sie in der Literatur bekannt sind [25].

Neben den Experimenten zu isolierten Tc-Molekülen gibt es auch Untersuchungen, die sich mit den Photolumineszenz-Eigenschaften von Tc-Einkristallen [38, 110–117], polykristallinen Tc-Filmen [45, 118–120] und Tc-Nanoaggregaten [45] befassen. Zum Teil differieren die beobachteten Spektren jedoch stark [111, 112, 114, 117], was vermutlich auf die unterschiedliche Reinheit und Qualität der untersuchten Tc-Kristalle zurückzuführen ist. Die aussagekräftigsten Spektren sind in den Artikeln von Mizuno et al. [110], Nishimura et al. [38] und Lim et al. [45] gezeigt. In Abb. 3.4 ist ein typisches

PL-Spektrum eines Tc-Einkristalls bei 8 K dargestellt, das aus der Literatur übernommen wurde [110]. Der rein elektronische Übergang der Tieftemperaturphase ist in dieser Abbildung mit $F'(0-0)$, die erste vibronische Bande mit $F'(0-1)$ angedeutet. Bei Tc-Einkristallen sind die beobachteten Banden auch bei sehr tiefen Temperaturen im Vergleich zum Molekül 4T [16] immer noch relativ breitbandig. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man bei Tc-Einkristallen unterhalb von ca. 70 K häufig einen Phasenübergang im Spektrum [110]. Hierbei geht die Schwingungsprogression F , die dem freien Exziton zugeordnet werden kann, über in eine Progression F' , die ebenfalls auf ein freies Exziton zurückzuführen ist [110]. In Abb. 3.4 ist eine solche Progression F' zu beobachten.

In der Literatur zu Tc-Einkristallen wird zum Teil kontrovers die Existenz eines ST-Exzitons diskutiert [38,39,110,111,113,120]. Der gelegentlich beobachtete Phasenübergang unterhalb von ca. 70 K geht oft mit dem Auftreten zusätzlicher Banden einher, die zum Teil als ST-Exziton interpretiert werden [38].

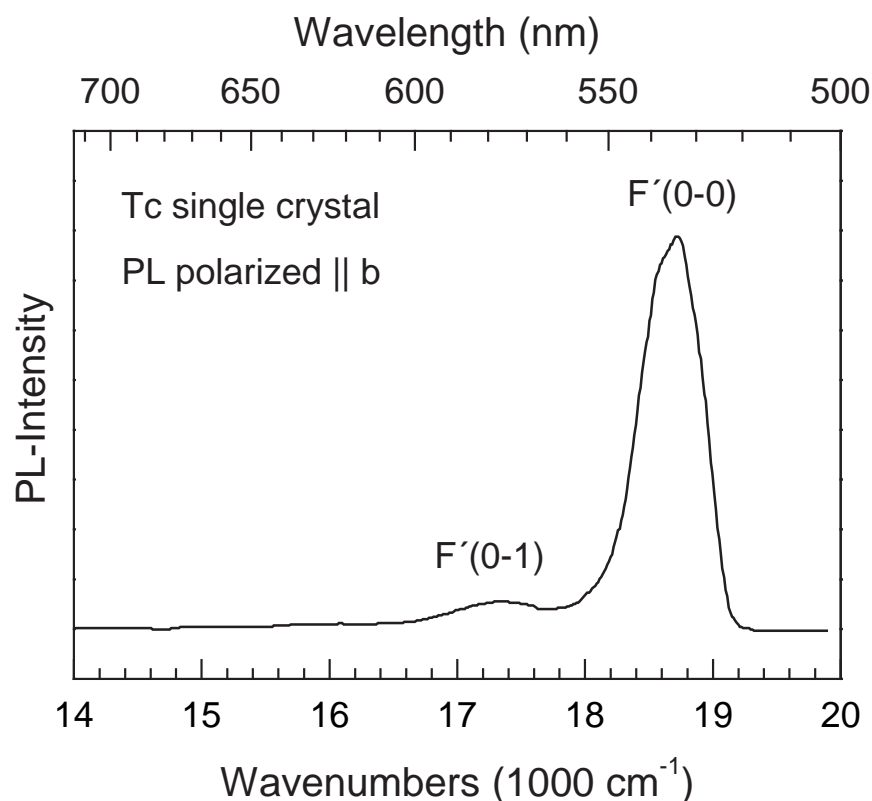


Abb. 3.4: Digitalisiertes Literatur-PL-Spektrum eines Tc-Einkristalls [110], das bei 8 K aufgenommen wurde. Eingezeichnet ist der rein elektronische 0-0-Übergang und die erste Schwingungsankopplung (0-1) für die Tieftemperaturphase.

In Tab. 3.2 sind die in der Literatur beobachteten Lumineszenzbanden mit Bandenlage und zugehöriger Banden-Interpretation der Autoren für die wichtigsten Arbeiten

Referenz	Bande 1:	Bande 2:	Bande 3:	Bem.:
[110] Einkristall	18 890 cm ⁻¹ F(0-0) HT-Phase	17 720 cm ⁻¹ F(0-1) HT-Phase	16 280 cm ⁻¹ F(0-2) HT-Phase	Struktureller Phasenübergang bei ca. 70 K ⇒ F → F'
	18 560 cm ⁻¹ F'(0-0) TT-Phase	17 170 cm ⁻¹ F'(0-1) TT-Phase	15 900 cm ⁻¹ F'(0-2) TT-Phase	
[38] Einkristall	18 800 cm ⁻¹ F(0-0) HT-Phase	17 680 cm ⁻¹ F(0-1) HT-Phase	16 330 cm ⁻¹ F(0-2) HT-Phase	F-Exziton, dominant bei T > 50 K
	18 260 cm ⁻¹ ST(0-0) HT-Phase	17 400 cm ⁻¹ ST(0-1) HT-Phase	16 100 cm ⁻¹ ST(0-2) HT-Phase	ST-Exziton, dominant bei T ≈ 50 K
	18 250 cm ⁻¹ F'(0-0) TT-Phase	17 050 cm ⁻¹ F'(0-1) TT-Phase	15 660 cm ⁻¹ F'(0-2) TT-Phase	F'-Exziton, dominant bei T < 50 K
[45] polykristal- liner Film	18 850 cm ⁻¹ F(0-0), intensiver, je tiefer Temp.	17 630 cm ⁻¹ F(0-1), konst. mit Temp.	16 380 cm ⁻¹ F(0-2), konst. mit Temp.	kein Phasen- übergang
[120] polykristal- liner Film	18 700 cm ⁻¹ F(0-0)	18 350 cm ⁻¹ flache Falle; aktiv bei T ≈ 100 K	17 550 cm ⁻¹ F(0-1)	kein Phasen- übergang
[119] polykristal- liner Film	18 800 cm ⁻¹ F(0-0) (T ≥ 120K)	17 700 cm ⁻¹ F(0-1) (T ≥ 120K)	Spektrum macht unterhalb 120 K einen Sprung ⇒ Fallen bei T = 15 K	
	18 550 cm ⁻¹ Falle (T = 15 K)	17 100 cm ⁻¹ Falle (T = 15 K)		

Tab. 3.2: Zusammenstellung der in der Literatur beobachteten PL-Bandenlagen von Tc-Einkristallen bzw. Tc-Filmen mit zugehöriger Banden-Interpretation der Autoren. In einigen Fällen wird ein struktureller Phasenübergang von einer Hochtemperatur- (HT) zu einer Tieftemperaturphase (TT) beobachtet, der mit einer Änderung bzw. Verschiebung in der Schwingungsprogression $F \rightarrow F'$ verbunden ist. Die Buchstaben F bzw. F' zeigen hierbei an, dass die Banden auf ein freies Exziton zurückzuführen sind, während ST für ein „self-trapped“-Exziton steht. Die Zahlen in den Klammern hinter diesen Buchstaben geben an, ob es sich um den rein elektronischen Übergang (0-0) oder einen Schwingungsübergang (0-1) bzw. (0-2) handelt. Details zur Theorie der freien bzw. „self-trapped“-Exzitonen finden sich in Abschn. 2.1.5.

zusammengestellt. Teilweise wurden die Literaturwerte direkt übernommen, in einigen Fällen mussten sie aus den gezeigten Spektren abgelesen werden. Vergleicht man die Literaturdaten in Tab. 3.2 und die Interpretationen der beobachteten Banden, so fällt auf, dass sowohl die Bandenlagen als auch die Interpretation und das Aussehen der Spektren zum Teil stark abweichen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Tc-Einkristalle sich unterscheiden und die abweichenden Strukturen bzw. Morphologien einen entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben. Zum Teil wird in der Literatur sogar explizit darauf hingewiesen, dass die optischen Spektren, wenn man unterschiedliche Tc-Einkristalle untersucht, variieren können [38].

In der Literatur wird oft beobachtet, dass Änderungen in den optischen Spektren mit strukturellen Änderungen einhergehen, bei denen zum Teil sogar die Tc-Einkristalle zerbrechen [110, 111, 113, 114]. Beispielsweise wurde mittels Röntgenbeugung ein Phasenübergang unterhalb 200 K beobachtet, der mit einer geringen Volumenkontraktion von ca. 5 % verbunden ist [75]. Typischerweise wurden Phasenübergänge in zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen beobachtet. Zwischen 180 K und 140 K wurde in unterschiedlichen Experimenten an Tc-Einkristallen von einer Rotverschiebung in der PL [113], von einer Änderung in den Ramanspektren [121] und von einer abrupten Zunahme der Davydov-Aufspaltung [122] berichtet. Diese Änderungen liefern ein Indiz für einen Phasenübergang. Ein zweiter Phasenübergang wurde im Bereich um 70 K beobachtet, der sich im Auftreten neuer Lumineszenzbanden äußert [110, 114].

In der Literatur wird häufig berichtet, dass die Lumineszenz von Tc-Einkristallen bei Temperaturen oberhalb 170 K durch einen nichtstrahlenden Prozess reduziert wird. Hierbei wird die Aufspaltung eines Singulett-Exzitons in zwei Triplett-Exzitonen, die ihrerseits wieder nichtstrahlend rekombinieren, vorgeschlagen [115, 119, 120, 123–127].

Referenz:	D_1 (cm ⁻¹)	D_2 (cm ⁻¹)	ΔD (cm ⁻¹)	T (K)
[110] Einkristall	19 210	19 880	670	298
[39] Einkristall	19 225 19 178	19 895 19 864	670 686	298 13
[114] Einkristall	19 260	19 880	620	298

Tab. 3.3: Literaturdaten der Absorptionsbanden von Tc-Einkristallen, die den Übergängen D_1 und D_2 von den beiden unterschiedlichen Exzitonenzuständen der Davydov-Aufspaltung entsprechen. Außerdem wurde die Größe der Davydov-Aufspaltung ΔD und die Temperatur, bei der die Banden gemessen wurden, tabelliert.

Neben den Photolumineszenz-Untersuchungen gibt es auch eine Reihe von Absorptions-Experimenten an Tc-Einkristallen [39, 110, 111, 113, 114]. Intensiv wurde hier die

Größe der Davydov-Aufspaltung erforscht. (Die Theorie zur Davydov-Aufspaltung findet sich in Abschn. 2.1.4). Eine Zusammenstellung der beobachteten Komponenten der Davydov-Aufspaltung D_1 und D_2 und der daraus resultierenden Größe der Aufspaltung ΔD findet sich in Tab. 3.3. Neben den Absorptions-Untersuchungen an Tc-Einkristallen gibt es entsprechende Experimente auch an polykristallinen oder amorphen Tc-Filmen [118,119,128–130]. Ist die Kristallitgröße der Filme in der Größenordnung des eingestrahlten Lichtes, so beobachtet man eine vergrößerte Davydov-Aufspaltung, die auf einen Streuanteil des Lichtes zurückzuführen ist [129].

Das Auftreten von druckinduzierten, strukturellen Phasenübergängen in Tc-Einkristallen und die Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften wurden ebenfalls untersucht. Ein solcher druckabhängiger Phasenübergang wurde im Bereich um 3 kbar [110,131,132] und ein weiterer im Bereich um 12 kbar beobachtet [110].

4

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen zur Durchführung der Experimente an ultradünnen Tc-Filmen im Ultrahochvakuum (UHV) beschrieben. Zu Beginn wird der experimentelle Messaufbau vorgestellt. Daran anschließend werden die Grundlagen der verwendeten Messmethoden zur Charakterisierung der Dünnschichten erläutert. Nach einer Beschreibung der verwendeten Substanz wird die Präparation der sauberen Substrate und der Tc-Dünnschichten dargestellt. Ein wesentlicher Aspekt in dieser Arbeit war die möglichst genaue Bestimmung der Schichtdicke. Da eine Schichtdickenmessung mit Hilfe einer wassergekühlten Schwingquarzwage fehlschlug, wurde eine neue Methode entwickelt, die Schichtdicke trotzdem zu messen. Deshalb wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels ausführlich Bestimmung und Kalibrierung der Schichtdicke vorgestellt.

4.1 Experimenteller Versuchsaufbau und verwendete Messmethoden

Alle hier vorgestellten Experimente wurden im UHV durchgeführt, damit die Molekülschichten nicht durch den Einfluss der Atmosphäre verändert oder zerstört wurden. Der experimentelle Messaufbau, der in Abbildung 4.1 zu sehen ist, untergliedert sich in zwei Bereiche: zum einen in die UHV-Kammer, in der die Tc-Dünnschichten im UHV präpariert und strukturell charakterisiert wurden und zum anderen in den optischen Versuchsaufbau, in dem ebenfalls im UHV die Photolumineszenz- bzw. Photolumineszenz-Anregungs-Experimente durchgeführt wurden.

Die UHV-Kammer wird über eine Drehschieber-, eine Öldiffusions-, eine Turbomolekular-, eine Ionengetter- und eine Titansublimationspumpe gepumpt. Nach dem Ausheizen der Kammer bei ca. 160 °C beträgt der Basisdruck typischerweise $6 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Die verwendete Probe ist auf einen Manipulator der Firma VAB montiert, mit dessen Hilfe die Probe in x-, y- und z- Richtung verschoben und zusätzlich um die Manipulator-Längsachse rotiert werden kann. Über einen integrierten Verdampferkryostat kann die

det sich am He-Verdampfer ein Pt(100)-Widerstand, mit dessen Hilfe ebenfalls über den Eurothermregler die Temperatur am Kaltkopf gemessen werden kann. Die Temperaturmessung über den Pt(100) liefert bei Raumtemperatur im Vergleich zur Messung über das Proben-Thermoelement ca. um 1 K geringere Werte. Im Bereich um 40 K liegt die Pt(100)-Temperaturanzeige etwa 2 K bis 3 K unter der Anzeige des Proben-Thermoelements. Eine Kalibrierung der Temperaturanzeige mit Hilfe der Adsorption und thermischen Desorption von Argon konnte nicht durchgeführt werden, da die erreichte Minimaltemperatur (36 K) nicht ausreichte, um Ar auf der Probe zu adsorbieren. Weitere Kalibrierexperimente wurden nicht durchgeführt.

Zum Reinigen der Substratoberflächen durch Sputtern mit Ar-Ionen ist eine Sputterkanone der Firma Spex in die UHV-Kammer eingebaut (Details zur Probenpräparation wie z. B. verwendete Sputterparameter siehe Abschn. 4.2.1). Ferner ist über ein UHV-Schieberventil ein rückziehbarer Organik-Verdampferofen an die Kammer angebaut, der aus einer Knudsenzelle besteht. Der Ofen kann mit einer Vor- und einer Turbomolekularpumpe separat evakuiert und nach dem Ausheizen in die Kammer eingeschleust werden. Diese Konstruktion ist notwendig, da Tc im UHV bei den Ausheiztemperaturen der Kammer (160 °C) bereits sublimiert und deshalb nachträglich in die Kammer eingeschleust werden muss. Details zur Präparation der Tc-Filme finden sich in Abschn. 4.2.2.

Zur Charakterisierung der gewachsenen Tc-Filme standen mehrere Methoden zur Verfügung, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

4.1.1 Optische Spektroskopie

Der wesentliche Bereich des Experiments basiert auf dem optischen Versuchsaufbau, mit dessen Hilfe sowohl Photolumineszenz- (PL-) als auch Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE) durchgeführt werden kann. Für diese Art von Experimenten kann die Probe in einen Glaskopf (Quarzglas) transferiert werden, der auf der Stirnseite der UHV-Apparatur angebracht ist (s. Abb. 4.1). Der Linsenaufbau vor der Probe, mit dem das Lumineszenzlicht in das Spektrometer eingekoppelt wird, ist in Abbildung 4.2 als Fotografie und als Schemazeichnung dargestellt. Der anregende Laserstrahl wurde unter dem Glaskopf entlang auf die Strahlterappe ($\hat{=}$ Anordnung aus zwei senkrecht übereinander stehenden Umlenkspiegeln) geführt. Mit Hilfe der Strahlterappe wurde der Laserstrahl auf die Höhe der Probe umgeleitet und mit der Linse L_1 (Silikatlinsen, $f = 76$ mm, $\varnothing = 25.4$ mm) durch den Glaskopf auf die Probenoberfläche fokussiert (Spotdurchmesser: $\varnothing_{\text{unfokussiert}} \simeq 4$ mm, $\varnothing_{\text{fokussiert}} \simeq 0.2$ mm). Einige Experimente wurden auch ohne die Fokussierlinse L_1 bei unfokussiertem Anregungsstrahl durchgeführt. Meistens wurde die Probe in der Mitte angeregt, teilweise wurde die Probe auch unter dem Laserstrahl bewegt, um die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Probenposition zu untersuchen. Der einfallende Laserstrahl wurde in einem Winkel von ca. 37° zur

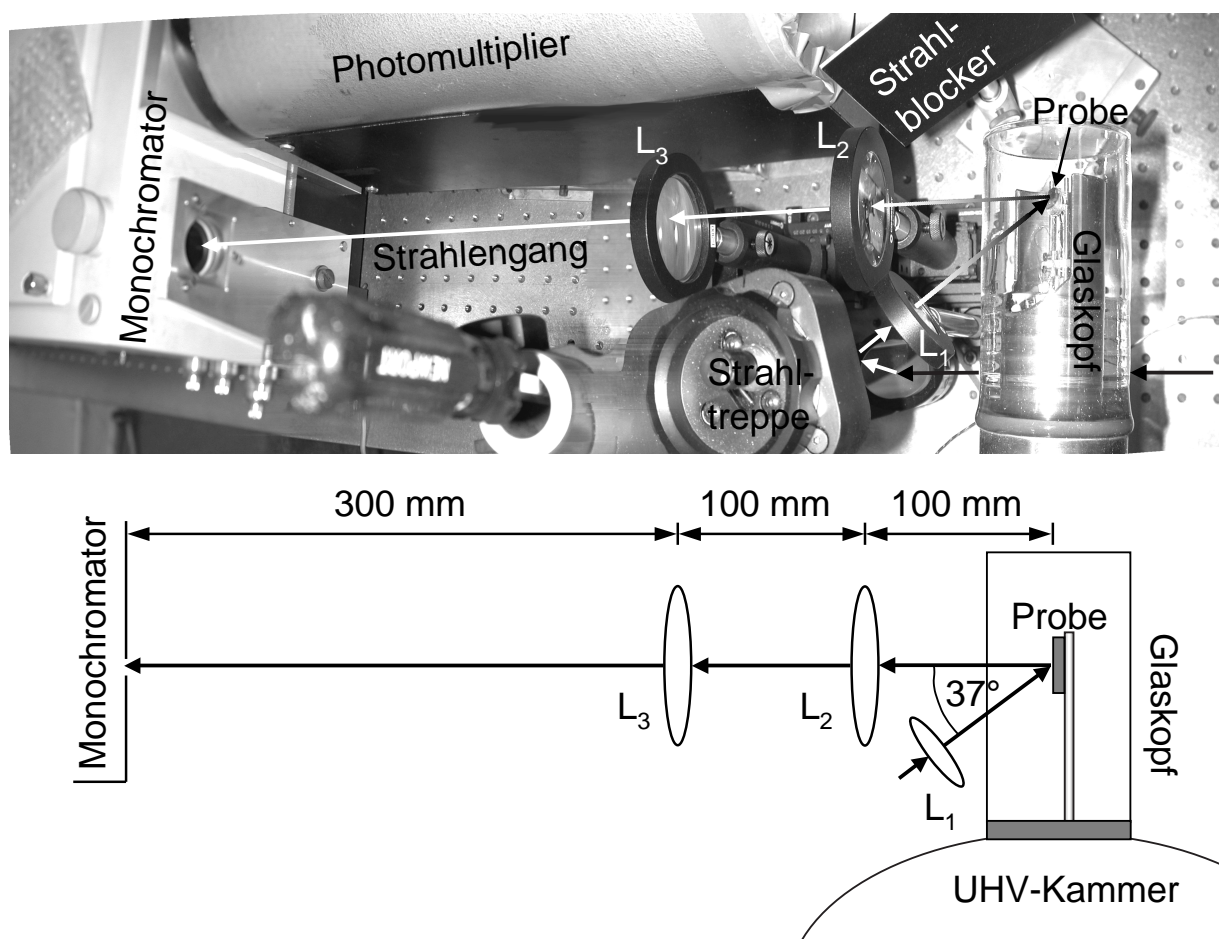


Abb. 4.2: Fotografie und schematische Darstellung des Linsenaufbaus vor der Probe (in Aufsicht). Die Aufnahme wurde von schräg oben fotografiert und besteht aus einer Montage von vier Bildern, deshalb ergeben sich im Foto zum Teil Verzerrungen. Der Strahlengang wurde in der Fotografie durch Pfeile angedeutet (zum besseren Kontrast wurden die Pfeile teilweise mit unterschiedlichen Farben dargestellt; schwarz, weiß bzw. Farbverlauf). Details zur Strahlführung und zu den verwendeten Linsen siehe Text.

Oberflächennormalen der Probe eingekoppelt (s. Abb. 4.2). Der auf der Probe reflektierte Strahl wurde mit Hilfe eines Strahlblockers ausgeblendet (s. Foto, Abb. 4.2). Die Polarisationsrichtung des Lasers war senkrecht zur Tischebene des optischen Tisches. Alle in dieser Arbeit gezeigten optischen Spektren wurden ohne Polarisationsfilter vor dem Monochromator gemessen. Mit Hilfe der Linsen L_2 (Silikatlinse, $f = 100$ mm, $\varnothing = 50.8$ mm) und L_3 (Silikatlinse, $f = 300$ mm, $\varnothing = 50.8$ mm) wurde das Lumineszenzlicht der Probe auf den Eintrittsspalt des Gitter-Spektrometers abgebildet (Czerny-Turner-Gitter-Monochromator der Firma Jobin Yvon, Modell HRS 2, F-Wert 7, Länge 600 mm, Ritzgitter mit 1800 Linien/mm, Auflösung 0.9 \AA bei 100 \mu m Spaltbreite, Dispersion

12 Å/mm). Die Linse L_2 wurde so gewählt, dass sie einen möglichst großen Durchmesser und eine relativ kurze Brennweite aufweist, um das Lumineszenzlicht der Probe aus einem großen Raumwinkel aufzusammeln (effektiver Sammelwinkel ca. 29°). Bei der Wahl der Linse L_3 wurde darauf geachtet, dass die Spiegel im Inneren des Monochromators möglichst gut ausgeleuchtet werden, d. h. die Linse L_3 ist dem F-Wert des Spektrometers angepasst. Die Positionen der Linsen L_2 , L_3 vor dem Spektrometer können der schematischen Darstellung in Abbildung 4.2 entnommen werden. Im Spektrometer wird das Lumineszenzlicht mit Hilfe eines Ritzgitters (1 800 Linien/mm) in seine Spektralfarben zerlegt und mit Hilfe eines auf -40°C gekühlten Photomultipliers detektiert. Die Dunkelzählrate des gekühlten Photomultipliers lag bei etwa 200 Counts/s.

Als Lichtquelle für die PL-Messungen ($\text{PL} \hat{=} \text{Photolumineszenz}$) wurde ein Ar-Ionen-Laser der Firma Coherent (Innova Sabre R Ion Laser, Modell DBW 25) verwendet, der mehrere Laserlinien im Bereich 458 nm bis 512 nm aufweist. Der Laser läuft im cw-Betrieb. Mit Hilfe eines Prismas im Laserresonator kann gezielt eine Laserwellenlänge für die PL-Anregung selektiert werden. Nähere Informationen zu den verwendeten Laserlinien können dem Handbuch des Lasers entnommen werden [133]. Typischerweise betrug die Anregungsleistung des Ar-Ionen-Lasers zwischen 10 mW und 500 mW. In den meisten Fällen wurde die Probe mit der 476 nm-Ar-Laserlinie angeregt, da mit dieser Wellenlänge auch der verwendete Farbstofflaser gepumpt wurde. So musste bei der Durchführung der PLE-Experimente die Wellenlänge des Ar-Lasers nicht geändert werden. In einigen Fällen wurde die PL aber auch mit der Wellenlänge 458 nm angeregt, um den Einfluss der geänderten Anregungswellenlänge auf die optischen Spektren zu testen. Die Normierung der gemessenen PL-Spektren erfolgte nachträglich gemäß Anhang B. Die Wellenlängenskala des Spektrometers wurde, wie in Anhang B.3 geschrieben, kalibriert. Bei einigen gemessenen PL-Spektren wurde ein Gelbfilter OG-515 (Transmissionsbereich: $\lambda > 515 \text{ nm}$) vor das Spektrometer gestellt, um Streulicht vom Laser zu unterdrücken. Die PL-Spektren, bei denen auf dieses Filter verzichtet wurde, zeichnen sich dadurch aus, dass die Zählrate für Energien oberhalb des elektronischen Übergangs aufgrund des Laserstreulichtes wieder ansteigt. Das Prinzip der PL-Messung ist in Abschn. 2.1.3 erklärt.

Die PLE-Experimente ($\text{PLE} \hat{=} \text{Photoluminescence Excitation}$) wurden mit einem Farbstofflaser (Dye-Laser) der Firma Coherent (Modell CR-599) durchgeführt, der je nach Farbstoff in einem begrenzten Wellenlängenbereich ($\hat{=} \text{Tuningbereich}$) durchstimmbar ist. Vorteil des Farbstofflasers ist, dass er im Tuningbereich eine relativ hohe Strahlleistung von bis zu 100 mW emittiert. Nachteil ist jedoch, dass der Tuningbereich, in dem der Laser durchgestimmt werden kann, relativ schmal (ca. 50 nm) ist und dass der Farbstoffwechsel, der nötig ist, um einen anderen Tuningbereich einzustellen, sehr aufwendig ist. Als Laser-Farbstoff wurde Coumarin 7 gewählt, da mit diesem Farbstoff die Davydov-Aufspaltung von Tc auf Ag(111) zu beobachten war. Der Farbstoff wurde von dem oben genannten Ar-Ionen-Laser mit ca. 3 W bei 476 nm gepumpt und war im Bereich von ca. 500 nm bis 545 nm durchstimmbar. Da der Farbstofflaser nicht im ganzen Tuning-Bereich die gleiche Laserleistung emittiert, wurde zur Normierung der

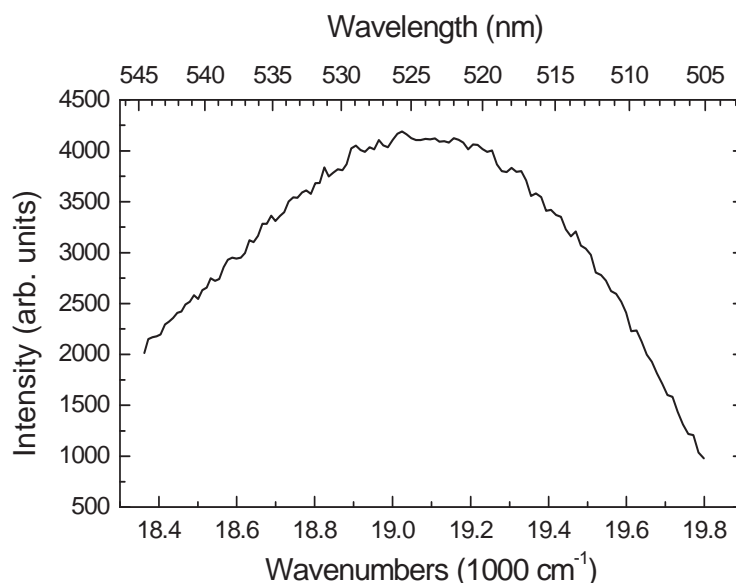


Abb. 4.3: Typische Tuningkurve des Farbstofflasers mit Farbstoff Coumarin 7. Die Kurve zeigt die mit dem Powermeter gemessene, wellenlängenabhängige Intensität des Farbstofflasers.

PLE-Spektren ca. 10 % des Laserstrahls mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und die Leistung mit einem Powermeter (Coherent Lasermate, Sensorkopf: Lasermate 10) gemessen. Eine so ermittelte typische Tuningkurve für den Laserfarbstoff Coumarin 7 ist in Abb. 4.3 zu sehen. Zur Normierung wurden die gemessenen PLE-Spektren unter anderem durch die geglättete Tuningkurve geteilt. Weitere Einzelheiten zur Normierung der PLE-Spektren finden sich in Anhang B. Zur Durchführung der PLE-Messung wurde das Spektrometer (Jobin Yvon, HRS 2) auf die Wellenlänge einer beobachteten PL-Bande gefahren. Anschließend wurde sukzessive die anregende Wellenlänge durch den Tuningbereich des Farbstofflasers gefahren und die PL-Intensität der eingestellten Bande als Funktion der Anregungswellenlänge gemessen. Alle in dieser Arbeit durchgeführten PLE-Messungen wurden immer mit dem Spektrometer gemessen. Die Kalibrierung der Farbstofflaser-Wellenlänge erfolgte gemäß Anhang B.2. Details zum Prinzip der PLE-Messung sind in Abschn. 2.1.3 beschrieben.

Um sowohl unterschiedliche PL-Spektren als auch unterschiedliche PLE-Spektren jeweils untereinander vergleichen zu können, wurden die gemessenen Spektren auf die Spaltbreite des Monochromators normiert. Angaben zu den verwendeten Spalteinstellungen und zur Normierung der Spektren finden sich in Anhang B. Die verwendeten Messprogramme für die Durchführung der PL- bzw. PLE-Experimente werden im Anhang C vorgestellt. Bei der Durchführung der PL- und PLE-Experimente wurde darauf geachtet, dass die Messungen stets vom kurzwelligen hin zum langwelligen Messbereich durchgeführt wurden, um mögliche Hysteresen der Mechaniken zu unterbinden.

4.1.2 Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Spotprofile (SPA-LEED)

Mit Hilfe des eingebauten SPA-LEED-Instruments (Spot-Profil-Analyse-LEED) der Firma Omicron wurden die untersuchten Tc-Filme strukturell charakterisiert. Beim SPA-LEED-Instrument wird im Gegensatz zu einer konventionellen LEED-Apparatur das Beugungsbild nicht über einen Leuchtschirm betrachtet, sondern mittels einer elektrostatischen Ablenkeinheit über ein Channeltron gerastert und so in einen Computer eingelesen. Das SPA-LEED bietet den Vorteil, dass die beobachteten Beugungsbilder sehr hochaufgelöst sind und so minimale Veränderungen in den Beugungsstrukturen sichtbar gemacht werden können. Außerdem ist eine Analyse der Reflexprofile möglich (Kurzeinführung in die LEED-Theorie siehe Abschn. 2.2). Das verwendete SPA-LEED arbeitete bei sehr geringen Probenströmen (typischerweise etwa 10 nA), so dass mögliche Strahlenschäden der untersuchten organischen Dünnschichten deutlich reduziert wurden. Alle beobachteten LEED-Bilder wurden aufgenommen, ohne die Proben temperatur über das Probenfilament zu regulieren. Bei den temperaturabhängigen LEED-Experimenten wurde die Proben temperatur zum Teil über den He-Durchfluss des Kryostaten bzw. über die eingebaute Kryostaten-Heizung per Hand auf ca. 1 K genau geregelt.

4.1.3 Thermisch programmierte Desorption (TPD) bzw. thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

Zur Aufnahme der thermischen Desorptionsspektren und zur Kalibrierung der Filmdicke (s. Abschn. 4.3) kam ein Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer-Balzers, Modell QMG 422, Messbereich 0 bis 1024 amu) zum Einsatz. Der Ionenkäfig des Massenspektrometers (QMS) ist von einem trichterförmigen Metallgehäuse umschlossen, das an der Spitze eine kreisförmige Öffnung ($\varnothing = 7$ mm) aufweist. Das Gehäuse ist vergleichbar mit einem Feulner-Cup [134]. Es hat insbesondere die Aufgabe, während der TPD-Experimente das Tc-Hintergrundsignal, das vom Probenhalter stammt, effektiv zu unterdrücken. Zusätzlich zu der Öffnung an der Gehäusespitze gibt es seitlich im Gehäuse eine weitere Öffnung. Diese Öffnung hat zum einen die Funktion, den Ionisationsraum im QMS zu pumpen, zum anderen gelangt durch diese Öffnung ein Teil der sublimierten Moleküle in das QMS. Somit kann man über die Öffnung direkt die Tc-Dosis beim Wachsen der Filme messen. Eine Schemazeichnung des Massenspektrometers mit Metallgehäuse ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Moleküle werden von der Seite aus einer Knudsen-Zelle in die Öffnung des QMS und auf die Probe bedampft.

Vor der Durchführung der TPD-Experimente wurde die Probe auf unter 180 K abgekühlt. Anschließend wurde die Probe direkt unter die Öffnung an der Spitze des oben beschriebenen QMS-Gehäuses gefahren. Der Abstand zwischen Probe und Öffnung des QMS-Gehäuses wurde immer gleich eingestellt und betrug ca. 0.2 mm. Während des

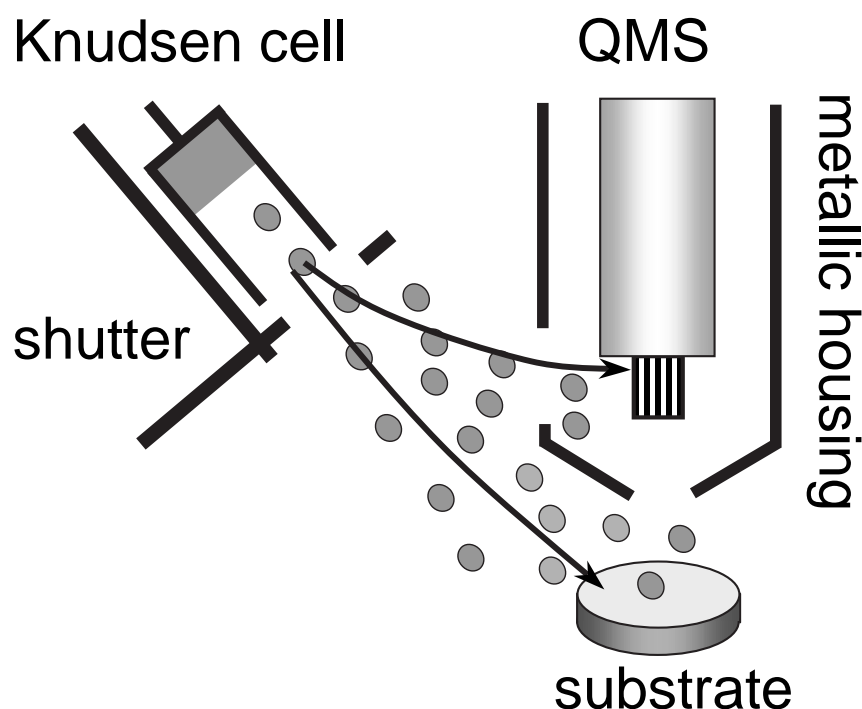


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Filmdicke und zur Durchführung der TPD-Experimente.

TPD-Experiments wurde die Proben­temperatur mit Hilfe des Eurothermreglers kontinuierlich mit konstanter Heizrate ($\beta = 1 \text{ K/s}$) bis auf 675 K erwärmt. Mit dem QMS wurde der Ionenstrom der Tc-Moleküle, die von der Oberfläche desorbieren, als Funktion der Proben­temperatur bei der Tc-Muttermasse ($m/z = 228 \text{ amu}$) gemessen (QMS-Messparameter: Messzeit pro Messpunkt 0.2 s, Auflösung 100). Die gemessenen TPD-Spektren wurden zum einen zur Auswertung des Desorptionsverhalten verwendet, zum anderen wurde über die TPD-Spektren die Filmdicke bestimmt (vgl. Abschn. 4.3). Zur Theorie der thermisch programmierten Desorption s. Abschn. 2.3.

4.2 Präparation der Substrate und Tetracenfilme

4.2.1 Präparation der Substrate

Für die Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente standen unterschiedliche Substrate zur Verfügung: Zwei Ag(111)-Einkristalle, ein Saphir(0001)- und ein Ni₃Al(111)-Einkristall, auf dessen Oberfläche ein zwei Lagen dicker Al₂O₃-Film epitaktisch gewachsen wurde.

Präparation der sauberen Ag(111)-Oberfläche:

Die beiden verwendeten Ag(111)-Einkristalle unterschieden sich hinsichtlich ihrer Oberflächenorientierung. Der eine Kristall wies eine nominell glatte Oberfläche mit einer Fehlorientierung der Oberfläche von $< 0.1^\circ$ auf. Die Oberfläche des zweiten Einkristalls war um ca. 0.2° fehlorientiert. Dies führte zu einer Vorzugsorientierung der Stufen. Die Fehlorientierung entsprach einem mittleren Stufenabstand von 500 \AA .

Die reine Oberfläche beider Ag(111)-Einkristalle wurde jeweils nach dem gleichen Verfahren präpariert [135]. Zuerst wurde die Oberfläche 10 bis 20 min mit Ar-Ionen gesputtert um Verunreinigungen von der Oberfläche abzutragen. Dabei wurden die folgenden Sputterparameter eingestellt: Energie der Ar-Ionen $E_{\text{Ar}} = 800 \text{ eV}$, Argondruck in der Kammer $p_{\text{Ar}} \simeq 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, Probenstrom $I_{\text{Probe}} \simeq 5 \mu\text{A}$, Probentemperatur $T_{\text{Probe}} \simeq 300 \text{ K}$ und Sputterdauer ca. 10 bis 20 min. Nach jedem Sputterzyklus wurde die Oberfläche des Ag(111)-Kristalls für ca. 30 bis 60 min bei 725 K ausgeheilt, um Sputterschäden auszugleichen und eine glatte Oberfläche wiederherzustellen. Die Qualität der Oberfläche wurde mit Hilfe des SPA-LEEDs kontrolliert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die effektive Transferweite (s. Abschn. 2.2), die sich aus der Halbwertsbreite des spekularen Reflexes ergibt und ein Maß für die Qualität der Oberfläche ist, bei einer Gegenphasenenergie von 42.3 eV mindestens 400 \AA betrug. Gegebenenfalls wurde der Sputter-Heiz-Zyklus mehrfach wiederholt, um die Qualität der Oberfläche zu verbessern. Die Struktur der reinen Ag(111)-Oberfläche ist in der Literatur hinreichend bekannt und eingehend erforscht [136–141].

Präparation der sauberen Saphir(0001)-Oberfläche:

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Saphir(0001)-Oberfläche mehrere geordnete Phasen bilden kann, die reversibel durch Heizen und durch Sauerstoffbehandlung ineinander übergehen [142]. Die Präparation der unterschiedlichen Phasen ist in der Literatur beschrieben [142–145]. Die Phasen wurden mit Röntgenbeugung [145] und Raster-Kraft-Mikroskopie [143, 144] eingehend untersucht. Ebenso finden sich in der Literatur Vorschläge zur Präparation der Saphir($11\bar{2}0$)-Oberfläche [146]. Allen Präparationsroutinen gemein ist, dass die Präparation bei sehr hohen Temperaturen (1250 K bis 1650 K) durchzuführen ist. Der Saphir(0001)-Einkristall wurde mit Hilfe eines Tantalfilaments geheizt. Da mit diesem Filament jedoch nur eine maximale Probentemperatur von 1150 K eingestellt werden konnte, wurde in Anlehnung an die Literatur [142–145] eine etwas modifizierte Präparationsroutine mit leicht niedrigerer Präparationstemperatur angewendet.

Der Saphir(0001)-Einkristall wurde, wie der Ag(111)-Kristall, zuerst durch Sputtern mit Ar-Ionen gereinigt. Während des Sputterns wurde der Kristall mit Hilfe eines Filaments auf ca. 650 K geheizt, um die Leitfähigkeit zu verbessern und Aufladungseffekte zu minimieren. Dabei wurden folgende Sputterparameter eingestellt: Energie der Ar-Ionen $E_{\text{Ar}} = 1 \text{ keV}$, Argondruck in der Kammer $p_{\text{Ar}} \simeq 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, Probenstrom $I_{\text{Probe}} \simeq 2 \mu\text{A}$, Probentemperatur $T_{\text{Probe}} \simeq 650 \text{ K}$ und Sputterdauer ca. 10 bis 20 min.

Der Probenstrom beim Sputtern war im Vergleich zur Ag(111)-Probe um ca. 60 % niedriger. Dies ist vermutlich auf Aufladungseffekte an der Oberfläche zurückzuführen. Nach dem Sputtern wurde der Kristall in einer O₂-Atmosphäre bei einem Basisdruck von $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-8}$ mbar ca. 10 min auf 1150 K geheizt, um die ideale Stöchiometrie der Saphir-Oberfläche wieder herzustellen. Während des Heizens wurde am Kristall eine Hochspannung von ca. 400 V angelegt, um mittels Elektronenstoß besser heizen zu können. Dabei erfolgte die Heizung im Wesentlichen über den Tantal-Probenhalter. Eine Kontrolle der Oberflächenqualität war nur bedingt möglich, da insbesondere bei niedrigen Elektronenenergien deutliche Aufladungseffekte auftraten. Erst ab einer Elektronenenergie von 70 eV waren sehr schwache breite LEED-Spots zu detektieren. Möglicherweise war die Präparation der Oberflächen aufgrund der etwas niedrigen Präparationstemperatur nicht optimal.

Präparation eines Al₂O₃-Dünnsfilms auf einer Ni₃Al(111)-Einkristall-Oberfläche:

Als drittes Substrat wurde Ni₃Al(111) gewählt, da hier epitaktisch ein hochgeordneter Al₂O₃-Film gewachsen werden kann, auf dem im Vergleich zum Saphir-Einkristall auch LEED-Experimente bei niedrigen Elektronenenergien (ca. 25 eV) möglich sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Präparation in einer Sauerstoffatmosphäre je nach Substrattemperatur unterschiedlich strukturierte Oxidfilme entstehen, die zum Teil hochgeordnet sind [147, 148]. Bei 1000 K kann ein geschlossener, hochgeordneter, zwei Lagen dicker Al₂O₃-Film [147–151] gewachsen werden.

Die Präparation des Filmes erfolgte analog zur Literatur [147–151] in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde die reine Ni₃Al(111)-Oberfläche präpariert. Hierzu wurde die Probe mit Ar-Ionen gesputtert und gereinigt (Sputterparameter: $E_{\text{Ar}} = 2.5$ keV, $p_{\text{Ar}} \simeq 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $I_{\text{Probe}} \simeq 5 \mu\text{A}$, $T_{\text{Probe}} \simeq 600$ K, Sputterdauer 10 bis 20 min). Da beim Sputtern vorzugsweise Aluminium-Atome abgetragen werden, kommt es zu einer Aluminium-Verarmung an der Oberfläche [152]. Deshalb wurde die Probe nach dem Sputtern 5 bis 10 min bei 1320 K geheizt, um die Verarmung an Aluminium auszugleichen und die Oberfläche wieder mit Aluminium anzureichern [152]. Im Anschluss daran wurde die Probe für weitere 5 bis 10 min bei 1000 K getempert, damit sich die ideale 3:1-Stöchiometrie an der Oberfläche wieder einstellt. Die Qualität der Oberfläche wurde auch hier nach jedem Präparationszyklus mit Hilfe des SPA-LEEDs kontrolliert. Dieser Präparationszyklus wurde so oft wiederholt, bis die effektive Transferweite durch zusätzliche Präparationszyklen nicht mehr weiter zunahm. Die maximale Transferweite nach mehreren Sputter-Heiz-Zyklen betrug etwa 500 Å. Ein typisches Beugungsbild der sauberen Oberfläche ist in Abschn. 7.1.1, Abb. 7.1 gezeigt.

Im zweiten Schritt wurde der epitaktische Al₂O₃-Film auf der Ni₃Al(111)-Oberfläche präpariert. Der Oxidfilm wurde in drei Oxidationszyklen gewachsen. Bei jedem Oxidationszyklus wurde Sauerstoff bis zu einem Kammerdruck von $p_{\text{O}_2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ mbar in die UHV-Kammer eindosiert. Dabei wurde der Ni₃Al(111)-Kristall in dieser O₂-Atmosphäre für 15 min bei 1030 K getempert. Die hierbei angebotene Sauerstoffmenge entsprach einer Dosis von 40 L (L = Langmuir). In Anschluss daran wurde der entstandene

Al₂O₃-Film weitere 5 min auf 1070 K getempert, um die kristalline Ordnung des Oxidfilms zu verbessern. Am Ende des Oxidationszyklusses wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und so lange gewartet, bis der Kammerdruck unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar gesunken war. Der soeben vorgestellte Oxidationszyklus wurde zwei Mal wiederholt. Insgesamt wurde die Ni₃Al(111)-Oberfläche mit einer O₂-Gesamtdosis von 120 L oxidiert. Die Oxidation der Ni₃Al(111)-Oberfläche dauerte insgesamt ca. 2 h. Nach der Präparation wurde die Qualität des gewachsenen Oxidfilms mittels SPA-LEED kontrolliert. Das beobachtete Beugungsbild ist in Abschn. 7.1.1, Abb. 7.2 dargestellt.

4.2.2 Präparation der Tetracenfilme

Das in dieser Arbeit untersuchte Tc wurde bei der Firma Aldrich gekauft und von M. Voigt durch zweimalige Gradientensublimation aufgereinigt [153, 154]. Nach der Gradientensublimation lag das Tc als kleinkristallines, orangefarbenes Pulver vor.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Tc-Mono- und Multilagen-Filme wurden durch Tc-Sublimation im UHV präpariert. Dazu wurde die Substanz in einen Glastiegel gefüllt, der in einen selbst gebauten Verdampferofen (Knudsenzelle) eingesetzt wurde. Mit Hilfe eines Thermoelementes (Chromel/Alumel) konnte die Temperatur im Glastiegel gemessen werden. Während der Sublimation lag die Ofentemperatur, je nach thermischem Kontakt zwischen Glastiegel, Thermoelement und Heizzelle, zwischen 390 K und 460 K. Während des Filmwachstums stieg der Druck der UHV-Kammer von $8 \cdot 10^{-11}$ mbar auf ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Der Verdampferofen wurde vor Beginn des Aufdampfens innerhalb von ca. 20 min auf die gewünschte Sublimationstemperatur erwärmt und weitere 20 min auf dieser Temperatur gehalten, um speziell kürzerkettige Verunreinigungen, die bei niedrigeren Temperaturen sublimieren, zu entfernen und zu gewährleisten, dass die Temperatur in der Knudsenzelle im thermischen Gleichgewicht ist. Die Tc-Filme wurden typischerweise mit einer Geschwindigkeit zwischen 0.4 ML/min und 1.6 ML/min gewachsen. (Die Definition der Monolage (ML) findet sich in Abschn. 5.4. Sie bezieht sich auf eine Lage flach liegender Tc-Moleküle, die auf Ag(111)-Oberfläche in der α -Phase angeordnet sind.) Während des Aufdampfens wurde die Probe mit dem Kryostat leicht gekühlt (He-Durchfluss ca. 0.5 l/h). Parallel dazu wurde durch Gegenheizen die gewünschte Proben temperatur mittels Strahlungsheizung vom Eurotherm-Temperaturregler 2704 konstant gehalten. Nach der Präparation der Filme wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf die gewünschte Messtemperatur abgekühlt.

4.3 Kalibrierung der Filmdicke

Für eine quantitative Interpretation der Messergebnisse der strukturellen und optischen Eigenschaften organischer Dünnschichten ist eine möglichst genaue Kenntnis der Filmdicke

zwingend erforderlich. Die Bestimmung der Tc-Filmdicke mit Hilfe einer Schwingquarzwage schlug fehl, da Tc bei Raumtemperatur bereits einen so hohen Dampfdruck aufweist, dass bei den verwendeten niedrigen Aufdampfraten ($\lesssim 1.6$ ML/min) kein stabiler Film auf dem Schwingquarz abgeschieden werden konnte. Die Änderung der Filmdicke lag bei der gewählten Aufdampfrate trotz Wasserkühlung der Schwingquarzwage im Bereich der thermischen Anzeigedrift des Instruments. Erst bei einer deutlichen Erhöhung der Aufdampfgeschwindigkeit auf mehr als 30 ML/min war ein sinnvolles Messsignal auf der Schwingquarzwage zu beobachten. Auf eine entsprechende Erhöhung der Aufdampfrate wurde jedoch verzichtet, da bei den hohen Aufdampfgeschwindigkeiten keine ultradünnen Tc-Filme im Submonolagen- bis Monolagenbereich präpariert werden konnten. Außerdem konnte man bei den hohen Aufdampfraten anhand der Reflexbreiten in den LEED-Bildern eine deutliche Verschlechterung der strukturellen Ordnung der Tc-Filme beobachten. Um trotzdem die Filmdicke sehr genau messen und während des Aufdampfens kontrollieren zu können, wurden zwei unterschiedliche Verfahren entwickelt.

Das erste Verfahren beruht darauf, dass die Filmdicke proportional zum Integral der TPD-Spektren ist. Das zweite Verfahren stützt sich auf die Proportionalität zwischen der beim Aufdampfen angebotenen Tc-Dosis und der Filmdicke. Beide Verfahren werden im Folgenden vorgestellt. Am Ende dieses Abschnitts folgt eine unabhängige Kalibrierung der Filmdicke mittels photometrischer Methoden.

Bestimmung der Filmdicke anhand der TPD-Spektren von Tc auf Ag(111)

Die Zahl der Tc-Moleküle, die beim TPD-Experiment pro Zeit von der Oberfläche desorbieren, ist bei genügend großer Pumpleistung proportional zum Tc-Ionenstrom, der mit dem QMS gemessen wird. Deshalb ist die Fläche unter den TPD-Spektren proportional zur Gesamtzahl der von der Oberfläche desorbierten Teilchen und somit auch proportional zur nominellen Filmdicke.

Zur Bestimmung der Filmdicke wurde von jedem gewachsenen Tc-Film ein TPD-Spektrum (wie in Abschn. 4.1 beschrieben) mit einer konstanten Heizrate von $\beta = 1$ K/s aufgenommen. Die TPD-Spektren von Tc auf Ag(111) weisen zwei voneinander getrennte Desorptionsmaxima auf, die der Mono- und Multilagen-Desorption zugeordnet werden können (vgl. Abschn. 5.4). Die gemessenen filmdickenabhängigen TPD-Spektren sind in Abschn. 5.4, Abb. 5.13 dargestellt. LEED-Experimente stützen die Annahme, dass die Moleküle, die den TPD-Monolagenpeak hervorrufen, in der so genannten α -Phase angeordnet sind (Details s. Abschn. 5.4). Im Folgenden wird die Tc-Menge, die mit dem TPD-Monolagenpeak verknüpft ist, als eine Monolage (ML) definiert. Integriert man die Fläche des Monolagen-Desorptionspeaks von 200 K bis 600 K, so erhält man bei einer Heizrate von $\beta = dT/dt = 1$ K/s den integrierten TPD-Fluss einer Monolage:

$$I_{TPD}(1 \text{ ML}) = (5.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-8} \text{ As.} \quad (4.1)$$

Vor der Integration wurde der konstante Tc-Untergrund, der immer im Restgas vorhanden ist, abgezogen. Der Fehler von maximal 10 % ergibt sich aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der TPD-Peakfläche. Um die nominelle Schichtdicke eines beliebigen Tc-Filmes zu bestimmen, integriert man das zugehörige TPD-Spektrum im Bereich von 200 K bis 600 K (Tc-Untergrund zuvor abgezogen). Man erhält so den integrierten Tc-Fluss I_{TPD} des Tc-Filmes mit einer Ungenauigkeit von ebenfalls ca. 10 %. Durch Vergleich von I_{TPD} mit $I_{TPD}(1 \text{ ML})$ kann man die nominelle Filmdicke wie folgt errechnen:

$$d(\text{ML}) = \frac{I_{TPD}}{I_{TPD}(1 \text{ ML})} \cdot 1 \text{ ML} = \frac{I_{TPD}}{5.8 \cdot 10^{-8} \text{ As}} \cdot 1 \text{ ML}. \quad (4.2)$$

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich hierbei ein maximaler Fehler von etwa 15 %. Die so ermittelte nominelle Filmdicke behandelt den untersuchten Tc-Film so, als wäre der Film perfekt Lage für Lage in einer α -Phasenstruktur gewachsen. Die Oberflächenmorphologie wird hierbei nicht berücksichtigt. Bei Clusterwachstum kann die tatsächliche Filmdicke in den Kristalliten stark von der nominellen Filmdicke abweichen. Da man die Einheitszelle der α -Phase und somit die Moleküldichte einer Monolage kennt (1 Molekül/1.00 nm²; s. Abschn. 5.2, Tab. 5.1), kann man aus der Filmdicke $d(\text{ML})$ (Gl. (4.2)) die mittlere Moleküldichte Z auf der Oberfläche errechnen:

$$Z = \frac{d(\text{ML})}{1 \text{ ML}} \cdot \frac{\text{Moleküle}}{1.00 \text{ nm}^2} \stackrel{\text{Gl. (4.2)}}{=} \frac{I_{TPD}}{5.8 \cdot 10^{-8} \text{ As}} \cdot \frac{\text{Moleküle}}{1.00 \text{ nm}^2}. \quad (4.3)$$

Auch hier beträgt der Fehler ca. 15 %.

Die TPD-Experimente wurden auch auf den beiden Isolatorsubstraten (Saphir(0001) und Al₂O₃ auf Ni₃Al) wiederholt. Hier fällt jedoch der Multilagen- mit dem Monolagen-Desorptionspeak zusammen (vgl. Abschn. 7.1.2). Somit ist keine direkte Kalibrierung der Filmdicke über die Peakverhältnisse möglich. Deshalb wurde die Filmdickenkalibrierung der Tc-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche (Gl. (4.2)) auch für Isolatoroberflächen übernommen. Falls die Moleküle auf den Isolatoroberflächen in einer anderen Geometrie adsorbieren als auf der Ag(111)-Oberfläche, kann die tatsächliche Filmdicke abweichen. So lange die Probe beim TPD-Experiment die Öffnung an der Spitze des QMS-Gehäuses vollständig abdeckt und das TPD-Experiment wie in Abschn. 4.1 durchgeführt wird ($\beta = 1 \text{ K/s}$), ist die Umrechnung auf die mittlere Moleküldichte (Gl. (4.3)) aber allgemein gültig und somit auch auf den Isolatoroberflächen anwendbar.

Bestimmung der Filmdicke anhand der angebotenen Tc-Dosis beim Filmwachstum

Während des Aufdampfens der Tc-Filme wurde ein Teil des Molekülstrahls aus der Knudsenzelle durch eine seitliche Öffnung im QMS-Gehäuse in das QMS eingekoppelt (Messaufbau siehe Abschn. 4.1, Abb. 4.4). Im QMS wurde der resultierende Tc-Fluss bzw. der Tc-Ionenstrom gemessen. Unter der Annahme eines konstanten Haftfaktors von Tc während des Aufdampfens ist das Integral des gemessenen Tc-Ionenstromes über der Aufdampfzeit proportional zur aufgedampften Tc-Menge. Der integrierte Tc-Ionenstrom wird im Folgenden als Tc-Dosis bezeichnet. In Abbildung 4.5 ist der Tc-

Fluss dargestellt, wie er typischerweise beim Aufdampfen gemessen wird. Man sieht, dass nach dem Öffnen des Ofenshutters ein sprunghafter Anstieg des Tc-Flusses detektiert wird. Man erwartet einen näherungsweise rechteckförmigen Kurvenverlauf. Man beobachtet aber vielmehr, dass der Tc-Ionenstrom stetig ansteigt und auch nach längerer Aufdampfzeit (ca. 45 min) nicht sättigt (vgl. Abb. 4.5). Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass beim Verdampfen von Tc nicht alle Moleküle, die durch die Öffnung des QMS-Gehäuses treffen, sofort im QMS nachgewiesen werden. Vielmehr adsorbiert ein Teil der Moleküle beim Aufdampfen an der Innenwand des QMS-Gehäuses und an der Kammerwand. Von dort desorbieren die Moleküle anschließend wieder und werden im QMS nachgewiesen. Diese Tatsache erklärt auch den verzögerten exponentiellen Abfall des Tc-Flusses nach Schließen des Ofenshutters.

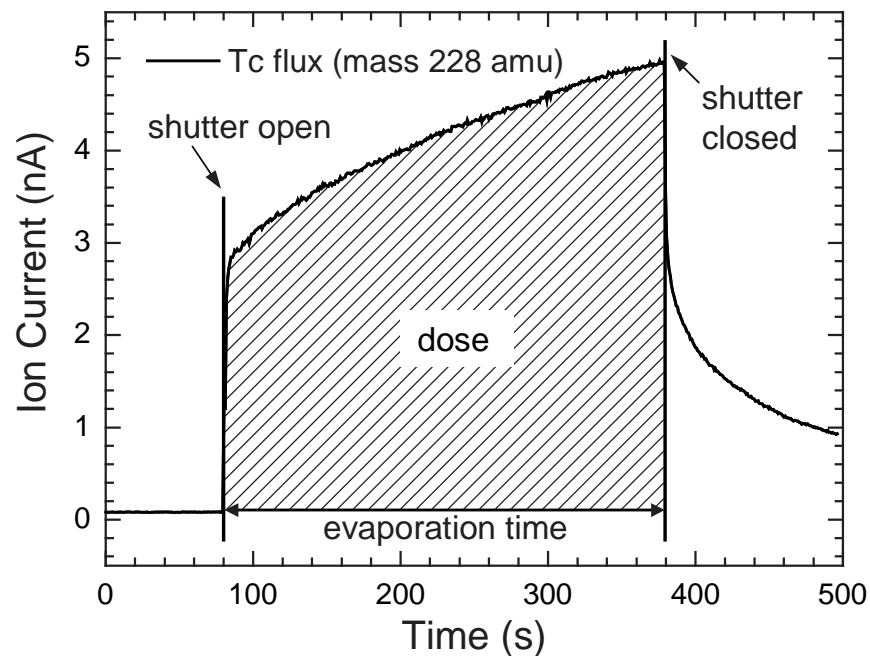


Abb. 4.5: Typischer Tc-Fluss während des Aufdampfens bzw. ermittelte Tc-Dosis.

Zur Bestimmung der aufgedampften Tc-Dosis (I_{Dosis}) wurde der gemessene Tc-Fluss über die Zeit integriert, in der der Shutter geöffnet war (vgl. Abb. 4.5, schraffierter Bereich). Man erkennt in Abb. 4.5, dass bereits vor dem Öffnen des Shutters ein Tc-Untergrund im Restgas zu beobachten ist. Dieser Untergrund wurde jedoch vor der Integration nicht abgezogen, da Tc aus dem Restgas ebenfalls zum Filmwachstum beitragen sollte. Der wesentliche Fehler, der bei der Bestimmung der Dosis gemacht wird, ist jedoch nicht auf den Tc-Untergrund zu Beginn der Messung zurückzuführen. Vielmehr stammt der Dosisfehler von Tc, das beim Aufdampfen an der Kammerwand adsorbiert und von dort langsam desorbiert. Durch solche Adsorptions-Desorptions-Prozesse wird, insbesondere bei dickeren TC-Filmen, eine zu hohe Dosis gemessen. Dies hat zur

Folge, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Dosis und der tatsächlichen Filmdicke besteht. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Dosis gemacht wird, wird auf maximal 25 % abgeschätzt.

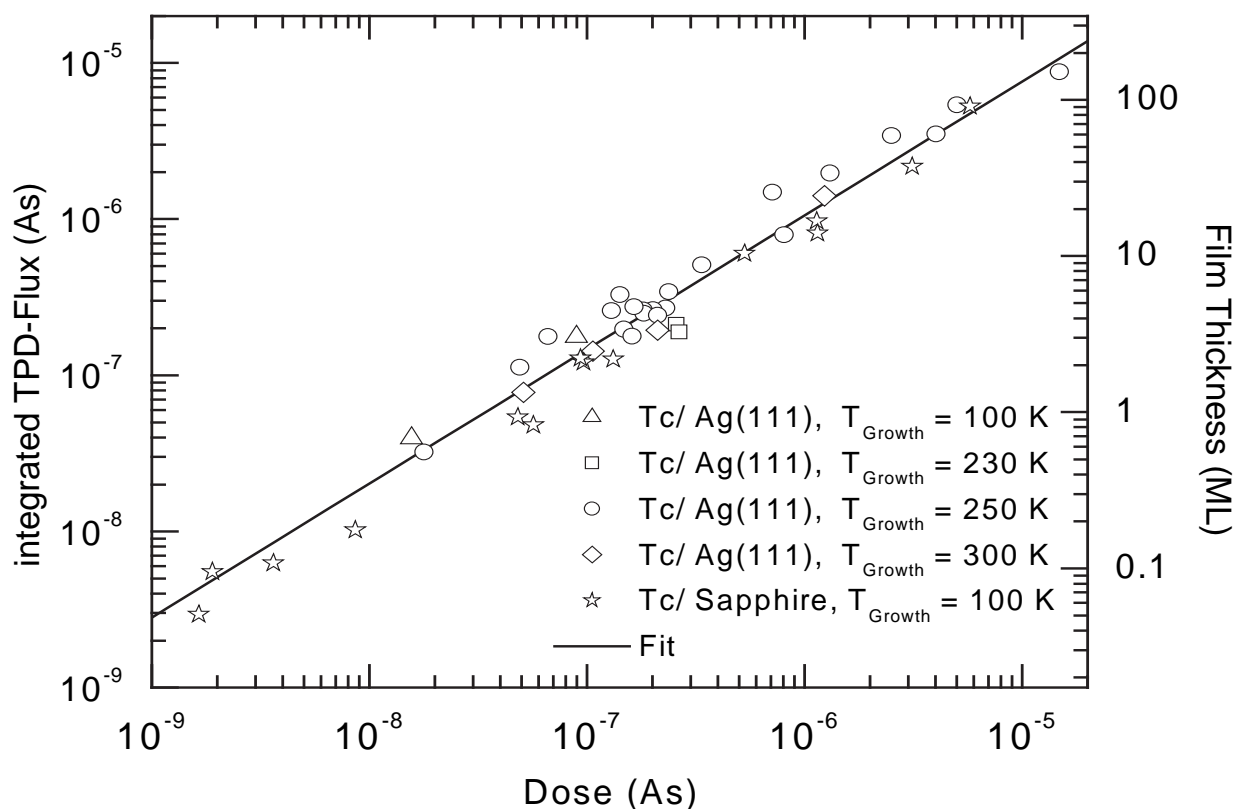


Abb. 4.6: Integrierter Tc-Fluss aus den TPD-Spektren von Tc/Ag(111) und Tc/Saphir(0001) als Funktion der aufgedampften Dosis. Die Filmdickenskala auf der rechten Ordinate wurde aus der Kalibrierung der Filmdicke über den Monolagensorptionspeak übernommen. Innerhalb des Fehlers liegen in der doppellogarithmischen Darstellung alle Messpunkte unabhängig vom Substrat und von der Präparationstemperatur auf einer Geraden. Die Aufdampfzeiten waren für alle Experimente vergleichbar und lagen zwischen 0,4 und 1,6 ML/min. Auf die Einzeichnung der Fehlerbalken wurde aufgrund der besseren Übersichtlichkeit verzichtet (Fehler $I_{TPD} \lesssim 10\%$, Fehler $I_{Dosis} \lesssim 25\%$; Fehlerabschätzung s. Text).

Um nun aus der Dosis (I_{Dosis}) die Filmdicke zu bestimmen, muss das Schichtäquivalent zur Dosis ermittelt werden. Da der integrierte TPD-Fluss (I_{TPD}) proportional zur Filmdicke ist (s. oben), wurden I_{TPD} und I_{Dosis} für mehrere Tc-Filme ermittelt und verglichen. In Abbildung 4.6 sind die Messwerte für unterschiedliche Präparationstemperaturen und für unterschiedliche Substrate (Ag(111) und Saphir(0001)) doppellogarithmisch in einem Diagramm aufgetragen. Alle Daten liegen in dieser Auftragung auf einer Geraden, die einem Exponenten von $0,85 \pm 0,03$ entspricht. Es ergeben sich

keine signifikanten Abweichungen der Messdaten für die unterschiedlichen Substrate bzw. Präparationstemperaturen. Deshalb kann man davon ausgehen, dass sich der Haftfaktor für Tc weder für die unterschiedlichen Präparationstemperaturen, noch für die unterschiedlichen Substrate unterscheidet. Theoretisch würde man einen linearen Zusammenhang zwischen I_{Dosis} und I_{TPD} erwarten. Dieser entspräche in der doppellogarithmischen Darstellung einem Exponenten von 1. Die Abweichung vom linearen Verhalten (Exponent 0.85) ist auf die oben erwähnte Überbewertung der Tc-Dosis für dickere Filme zurückzuführen. Durch eine Kurvenanpassung der Messdaten in Abbildung 4.6 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen integriertem TPD-Fluss und Dosis:

$$I_{TPD} = I_0 \cdot \left(\frac{I_{Dosis}}{As} \right)^\alpha \quad \text{mit} \quad (4.4)$$

$$I_0 = (0.16 \pm 0.07) \text{ As} \quad \text{und}$$

$$\alpha = 0.85 \pm 0.03.$$

Für einen Fehler in der Dosis von 25 % (s. oben) ergibt sich bei der Bestimmung von I_{TPD} aus der Dosis I_{Dosis} nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Fehler von maximal 75 %.

Durch Einsetzen von Gl. (4.4) in Gl. (4.2), die sich aus der Kalibrierung der Filmdicke über den TPD-Monolagenpeak ergibt, kann man aus der gemessenen Dosis die nominelle Filmdicke errechnen:

$$d(\text{ML}) = \frac{0.16 \text{ As} \cdot \left(\frac{I_{Dosis}}{\text{As}} \right)^{0.85}}{5.8 \cdot 10^{-8} \text{ As}} \cdot 1 \text{ ML}. \quad (4.5)$$

Auch bei der Schichtdickenbestimmung aus der aufgedampften Dosis beträgt der Fehler maximal 75 %. D. h. die Bestimmung der Filmdicke über die Integration der TPD-Spektren ist folglich wesentlich zuverlässiger (Fehler hier 15 %, s. oben). Deshalb wurde in dieser Arbeit die Filmdicke normalerweise über die TPD-Spektren ermittelt.

Kalibrierung der Filmdicke mit Hilfe photometrischer Methoden:

Für eine zweite, unabhängige, absolute Kalibrierung der Filmdicke wurde bei 280 K ein Multilagen-Tetracenfilm gewachsen. Nach Gl. (4.5) ergab sich aus der Dosis des Filmes eine Filmdicke von 128 ML. Als Wachstumstemperatur wurde 280 K gewählt, damit die Probe aus dem UHV ausgebaut werden konnte, ohne dass Wasser auf dem Tc-Film kondensierte. Da der Tc-Haftfaktor im Rahmen des Messfehlers für Wachstumstemperaturen zwischen 100 K und 300 K konstant ist (siehe Abb. 4.6), kann man den 280 K-Film mit 250 K-Filmen vergleichen.

Nach der Präparation des Tc-Filmes wurde die Probe aus dem UHV ausgebaut. Anschließend wurde die Probe mit der bedampften Seite für ca. 20 min in ein Becherglas mit 10 ml Toluol eingetaucht, um das Tc von der Oberfläche abzulösen. Dabei wurde

darauf geachtet, dass nur die Probenoberfläche von der Toluollösung benetzt wurde und sich das Tetracen vollständig von der Probenoberfläche ablöste. Die erhaltene Lösung wird im Folgenden als Probenlösung bezeichnet.

Um die Tc-Menge der Probenlösung photometrisch zu bestimmen, wurden Tc-Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Tc-Konzentrationen hergestellt. Dazu wurde $7.1 \text{ g} \pm 0.2 \text{ g}$ Tetracen in $250.00 \text{ ml} \pm 0.01 \text{ ml}$ Toluol gelöst und so eine Stammlösung hergestellt. Durch Verdünnen dieser Lösung mit Toluol wurden vier Vergleichslösungen mit unterschiedlichen Tc-Konzentrationen angesetzt (s. Tab. 4.1).

	Tc-Konzentration (mg/l)	Tc-Konzentration (10^{-6} mol/l)	PL-Intensität (Counts/s)	Absorption (bei 475 nm)
Kalibr.-Lsg. 1	0.57 ± 0.02	2.5 ± 0.1	11435	0.0157
Kalibr.-Lsg. 2	1.14 ± 0.03	5.0 ± 0.2	20945	0.0297
Kalibr.-Lsg. 3	2.28 ± 0.07	10.0 ± 0.3	41094	0.0618
Kalibr.-Lsg. 4	14.2 ± 0.5	62 ± 2	147074	0.3598
Proben-Lsg.	gesucht	gesucht	728	0.0092

Tab. 4.1: Tc-Konzentration, PL-Intensität der 0-2-Bande (549 nm) und Absorption der 0-0-Bande (475 nm) der Kalibrierlösungen und der Probenlösung. Die Photolumineszenz wurde mit dem Ar-Laser mit 12.5 mW bei einer Wellenlänge von 458 nm angeregt. Die gemessenen PL- und Absorptionsspektren sind vergleichbar mit denen aus Abb. 6.1, Abschn. 6.1.

Die Probenlösung und die Kalibrierlösungen wurden nacheinander jeweils in eine Quarzglas-Küvette (Dicke von $d = 1.0 \text{ cm}$) gefüllt. Anschließend wurden an den unterschiedlichen Lösungen sowohl optische Absorptions- als auch Photolumineszenz-Messungen (PL) durchgeführt. Die Absorptionsexperimente wurden mit einem Beckman-Absorptions-Spektrometer (DU Series 7000) gemessen. Bei den PL-Experimenten wurden die unterschiedlichen Lösungen mit einem Ar^+ -Laserstrahl bei einer Wellenlänge von 458 nm mit einer Leistung von 12.5 mW von der Seite angeregt. Senkrecht zur Anregung wurden Photolumineszenz-Spektren im Bereich von 463 nm bis 600 nm aufgenommen. Durch Vergleich der Probenlösung mit den Kalibrierlösungen kann aus den optischen Experimenten die tatsächliche Konzentration der Probenlösung durch Extrapolation ermittelt werden. Ein typisches Absorptions- und das zugehörige PL-Spektrum ist in Abschn. 6.1, Abb. 6.1 exemplarisch gezeigt.

Die Absorption A eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein Medium ist definiert als [155]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (4.6)$$

Dabei ist die Transmission T der Quotient aus der transmittierten Intensität I_T und der eingestrahlten Intensität I_0 [155]:

$$T = \frac{I_T}{I_0}. \quad (4.7)$$

Durch Einsetzen von Gl. (4.7) in Gl. (4.6) folgt:

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-A}. \quad (4.8)$$

Ferner lässt sich die transmittierte Intensität nach dem Lichtdurchgang durch ein absorbierendes Medium mittels Lambert-Beerschem Gesetz beschreiben [156]:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot d \cdot c}. \quad (4.9)$$

Hierbei ist d die Dicke des durchstrahlten Mediums, ε die molare Extinktion der untersuchten Substanz und c die Konzentration der Substanz. Vergleicht man Gl. (4.8) mit Gl. (4.9) folgt für die Absorption:

$$A = \log_{10}(e) \cdot \varepsilon \cdot d \cdot c. \quad (4.10)$$

Da die Dicke d des Mediums konstant ist und sich die Extinktion ε für eine bestimmte Wellenlänge nicht ändert, erwartet man für die Absorption A als Funktion der Konzentration c eine Ursprungsgerade. Die gemessene Absorption der Kalibrierlösungen, die am Maximum der 0-0-Bande ($S_0 \rightarrow S_1$, 475 nm) gemessen wurde, ist in Abbildung 4.7 als Funktion der Tc-Konzentration aufgetragen. Der erwartete lineare Zusammenhang ist in der Tat auch in der linearen Darstellung erfüllt, zur übersichtlicheren Darstellung wurde jedoch in Abb. 4.7 eine doppellogarithmische Darstellung gewählt. Durch die Anpassung einer Ursprungsgeraden an die Messwerte (vgl. Absorption, Tab. 4.1) erhält man für die Absorption am Maximum der 0-0-Bande folgende Abhängigkeit von der Tc-Konzentration:

$$A = (5.79 \pm 0.46) \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot c. \quad (4.11)$$

Der Fehler in der Geradensteigung wurde durch Extremalgeraden abgeschätzt. Die Ursprungsgerade wurde in Abb. 4.7 als Fitgerade eingezeichnet. Für die Probenlösung wurde eine Absorption am Maximum der 0-0-Bande von 0.0092 gemessen (s. Tab. 4.1). Daraus errechnet sich mit Gl. (4.11) die Konzentration der Probenlösung:

$$c_{Probe} = (1.59 \pm 0.13) \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}. \quad (4.12)$$

Die Probenlösung ist in Abb. 4.7 durch einen Stern symbolisiert. Bei einer Küvettendicke von $d = 1.0 \text{ cm}$ kann durch Gleichsetzen von Gl. (4.10) und Gl. (4.11) die Extinktion ε der 0-0-Bande (475 nm) bestimmt werden:

$$\varepsilon(475 \text{ nm}) = (1.33 \pm 0.14) \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \quad (4.13)$$

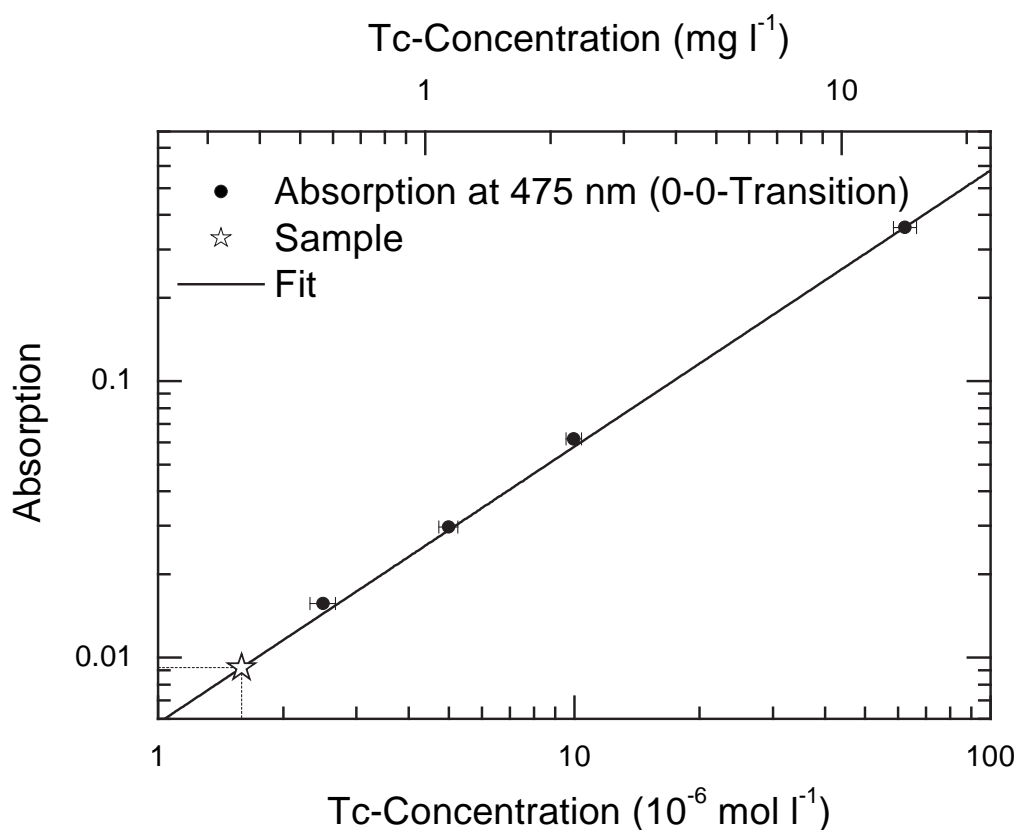


Abb. 4.7: Photometrische Kalibrierung der Filmdicke mit Hilfe von Absorptions-Messungen. Aufgetragen ist die Absorption am Maximum der 0-0-Bande der Kalibrierlösungen über der jeweiligen Konzentration. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde eine doppellogarithmische Darstellung gewählt. Die eingezeichnete Gerade ist auch in linearer Darstellung eine Gerade. Sie ergibt sich durch die Anpassung einer Ursprungsgeraden an die Messdaten. Durch Extrapolation wurde aus der gemessenen Absorption der Probenlösung die entsprechende Konzentration der Probenlösung bestimmt. Die Probenlösung wurde durch einen Stern symbolisiert.

Die experimentell ermittelte Extinktion stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Literaturwert von $\varepsilon = 14\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für Tc in Heptan [29], der ebenfalls für das Maximum der 0-0-Bande gemessen wurde, sehr gut überein.

Neben den Absorptionsmessungen wurden an den unterschiedlichen Tc-Lösungen unabhängige PL-Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.8 ist die gemessene PL-Intensität der 0-2-Bande (549 nm) als Funktion der Konzentration aufgetragen. Zur Auswertung der PL-Spektren wurde die 0-2-Bande gewählt, da bei den höherenergetischen Banden zusätzlich noch ein merklicher Streuanteil der anregenden Laserlinie im Spektrum zu detektieren ist, der insbesondere bei geringen Konzentrationen das Messergebnis verfälscht. Das gemessene PL-Signal I_{PL} ist proportional zur absorbierten Intensität

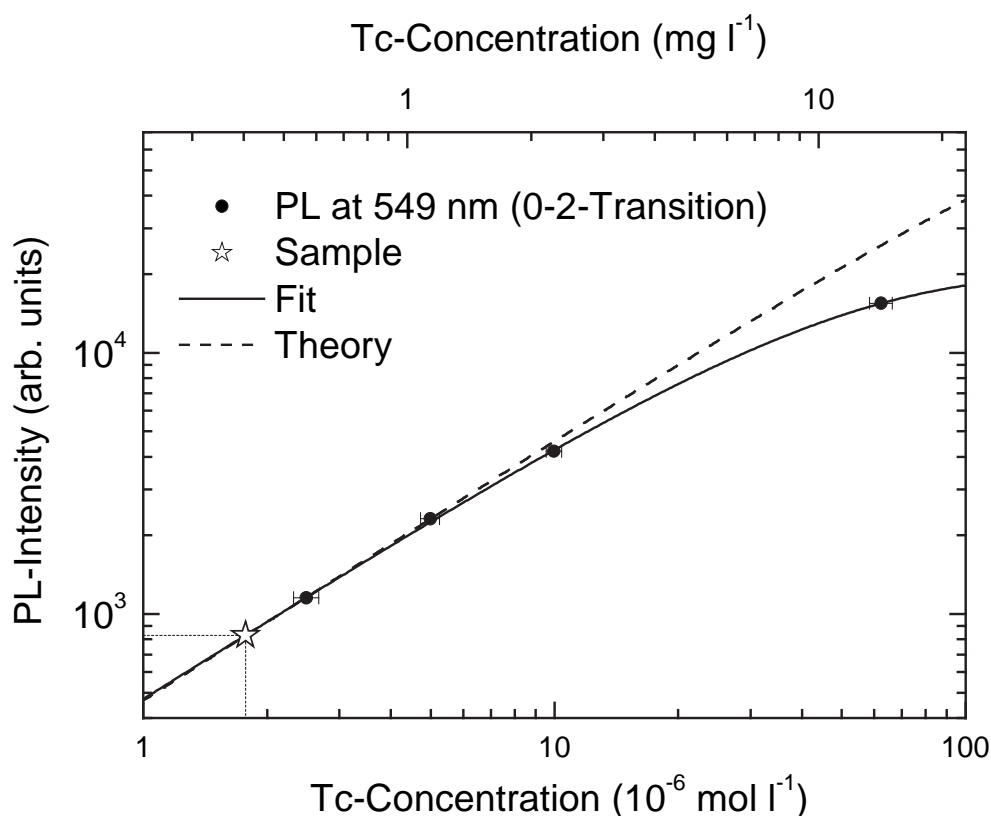


Abb. 4.8: Photometrische Kalibrierung der Filmdicke mit Hilfe von PL-Messungen. Aufgetragen ist die PL-Intensität der 0-2-Bande (549 nm) der Kalibrierlösungen über der Konzentration sowie der Fit der Messdaten. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde eine doppellogarithmische Darstellung gewählt. Die eingezeichnete theoretische Kurve ergibt sich aus der Extinktion, die für die Anregungswellenlänge 458 nm aus dem Absorptionsspektrum bestimmt wurde (s. Text). Die Probenlösung ist durch einen Stern symbolisiert.

I_{Abs} , die bei der PL-Anregungswellenlänge 458 nm im Medium absorbiert wird. Vernachlässigt man Intensitätsverluste durch Reflexion, sollte für das PL-Signal gelten:

$$I_{PL} \propto I_{Abs} = I_0 - I_T \stackrel{\text{Gl. (4.9)}}{=} I_0 (1 - e^{-\varepsilon \cdot d \cdot c}). \quad (4.14)$$

Legt man eine Küvettendicke von $d = 1.0$ cm dem Experiment zugrunde, erhält man durch Anpassung von Gl. (4.14) an die Messdaten (s. Tab. 4.1) folgende Fitparameter:

$$I_0 = (1.99 \pm 0.02) \cdot 10^4 \text{ Counts/s},$$

$$\varepsilon_{PL}(458 \text{ nm}) = (2.40 \pm 0.06) \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \quad (4.15)$$

Die Fitfunktion ist in Abb. 4.8 eingezeichnet (durchgezogene Linie).

Zum Vergleich wurde für Kalibrierlösung 4 bei 458 nm eine Absorption von 0.1074 gemessen. Daraus errechnet sich nach Gl. (4.10) eine Extinktion von $\varepsilon_{Abs}(458 \text{ nm}) = (4.0 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist jedoch deutlich kleiner als $\varepsilon_{PL}(458 \text{ nm})$ (s. Gl. (4.15)). Setzt man die aus der Absorption ermittelte Extinktion $\varepsilon_{Abs}(458 \text{ nm})$ und die Küvettendicke $d = 1.0 \text{ cm}$ in Gl. (4.14) ein, ergibt sich der theoretisch erwartete Kurvenverlauf für die PL-Intensität. Dieser ist ebenfalls in Abb. 4.8 eingezeichnet (gestrichelte Linie). Man sieht hier, dass die gemessenen PL-Intensitäten insbesondere für hohe Konzentrationen deutlich unter den theoretisch erwarteten Intensitäten liegen. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die PL-Messgeometrie zurückzuführen. Bei den durchgeführten PL-Experimenten wurde das PL-Signal senkrecht zum Anregungsstrahl gemessen. Man detektiert hierbei das PL-Signal aus einem kleinen Volumen in der Mitte der Küvette. Der anregende Strahl wird jedoch, bis er die Küvettenmitte erreicht, bereits maßgeblich von den Molekülen in der Lösung absorbiert. Dies führt dazu, dass insbesondere für höhere Konzentrationen eine geringere PL-Intensität beobachtet wird als erwartet. In der Literatur ist dieser Effekt auch bekannt als „innerer Filtereffekt“ [17]. Die zu geringe Zunahme der PL-Intensität für höhere Konzentrationen führt zu einer zu hohen Extinktion.

Trotz der zu hohen Extinktion $\varepsilon_{PL}(458 \text{ nm})$ (s. Gl. (4.15)) kann man aus der PL-Intensität der Probenlösung zuverlässig die Probenkonzentration bestimmen, da auch bei der Probenlösung der „innere Filtereffekt“ auftritt. Für die Probenlösung wurde auf der 0-2-Bande eine PL-Intensität von 728 Counts/s gemessen. Mit Gl. (4.14) und den Fitparametern (Gl. (4.15)) ergibt sich aus der PL-Intensität eine Konzentration von:

$$c_{Probe} = (1.55 \pm 0.12) \cdot 10^{-6} \cdot \text{mol/l}. \quad (4.16)$$

Die bestimmte Konzentration der Probenlösung ist in Abb. 4.8 durch einen Stern symbolisiert. Die aus der Absorption und der PL-Messung bestimmten Konzentrationen (Gl. (4.12) und Gl. (4.16)) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein.

Aus der ermittelten Probenkonzentration c (Gl. (4.12) bzw. (4.16)) kann nun die Moleküldichte auf der Probenoberfläche bzw. die nominelle Filmdicke bestimmt werden. Die Moleküle des Probenfilmes wurden in $V = 10 \text{ ml}$ Toluol gelöst. Die Zahl N der auf der Probenoberfläche $A_{Probe} = 0.785 \text{ cm}^2$ aufgedampften Moleküle errechnet sich gemäß $N = N_A \cdot c \cdot V$. Dabei ist N_A die Avogadrozahl. Für die Flächendichte Z der Moleküle auf der Oberfläche gilt dann:

$$Z = \frac{N}{A_{Probe}} = \frac{c \cdot N_A \cdot V}{A_{Probe}}. \quad (4.17)$$

Aus der Konzentration des Probenfilms, die mit Hilfe der Absorption (Gl. (4.12)) bzw.

der Photolumineszenz (Gl. (4.16)) bestimmt wurde, ergibt sich eine Moleküldichte auf der Oberfläche von:

$$Z_{Abs} = (1.22 \pm 0.10) \cdot 10^{16} \cdot \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2} \quad \text{bzw.} \quad (4.18)$$

$$Z_{PL} = (1.19 \pm 0.10) \cdot 10^{16} \cdot \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}. \quad (4.19)$$

Bei der Kalibrierung der Filmdicke über die TPD-Spektren von Tc auf Ag(111) (s. o.), wurde eine Monolage (ML) definiert als eine Moleküllage, in der die Tc-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche in der α -Phase angeordnet sind (siehe auch Abschn. 5.2). Aus der Einheitszelle der α -Phase (vgl. Abschn. 5.2, Tab. 5.1) ergibt sich die Moleküldichte einer Monolage:

$$Z_{ML} = 1.00 \cdot 10^{14} \cdot \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}. \quad (4.20)$$

Somit kann man die Moleküldichte des Probenfilmes, die aus der Absorption (Gl. (4.18)) bzw. aus der PL (Gl. (4.19)) bestimmt wurde, auf eine nominelle Filmdicke umrechnen:

$$\begin{aligned} d_{Abs} &= \frac{Z_{Abs}}{Z_{ML}} = (122 \pm 10) \text{ ML} \quad \text{bzw.} \\ d_{PL} &= \frac{Z_{PL}}{Z_{ML}} = (119 \pm 10) \text{ ML}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit der Filmdicke von 128 ML überein, die aus dem aufgenommenen Dosisspektrum ermittelt wurde (s. oben). Die photometrischen Methoden bestätigen die Kalibrierung der Filmdicke über den Monolagenpeak von Tc auf Ag(111).

5

Strukturelle Untersuchungen an Tc auf Ag(111)

In diesem Kapitel wird die Struktur und die Morphologie von Tetracen-Filmen auf der Ag(111)-Oberfläche mit Hilfe von SPA-LEED- und TPD-Experimenten untersucht. Dieses System wurde bereits vor vielen Jahren von Yannoulis et al. im Wesentlichen mit NEXAFS (Nahkanten-Röntgenabsorption) untersucht [84, 98]. Damals konnten mit Hilfe von LEED-Messungen keine geordneten Überstrukturen beobachtet werden [84]. Die folgenden Untersuchungen (vgl. Abschn. 5.1) zeigen jedoch, dass bei bestimmten Präparationsparametern hochgeordnete Überstrukturen zu beobachten sind. Der Grund, weshalb Yannoulis et al. keine geordneten Überstrukturen beobachten konnte, dürfte die gewählte Proben­temperatur von 80 K während des Aufdampfens sein. Bei dieser Temperatur sind die Moleküle so immobil, dass keine hochgeordneten Phasen entstehen.

Die Präparation des Substrates und der Tetracenfilme wurde, wie in Abschn. 4.2 beschrieben, durchgeführt.

5.1 Monolagenphasen

Wächst man Tc auf Ag(111) bei einer Substrattemperatur von 300 K auf, so erhält man ein LEED-Bild einer langreichweitig geordneten Überstruktur (s. Abb. 5.1 (a)). Diese Struktur ist mit SPA-LEED jedoch erst bei einer Proben­temperatur von weniger als 230 K beobachtbar. Diese Struktur wird im Folgenden als α -Phase bezeichnet. Erstaunlich ist, dass bei der Wachstumstemperatur (300 K) kein geordnetes LEED-Bild beobachtbar ist, sondern nur eine ungeordnete Phase existiert (vgl. Abb. 5.1 (b)). Diese ungeordnete Phase ordnet, wenn man die Probe auf unter 230 K abkühlt. Dabei entsteht die α -Phase. Die α -Phase kann man auch präparieren, indem man die saubere Ag(111)-Probe ca. zwei Tage dem Tc-Hintergrunddruck der Kammer aussetzt und anschließend

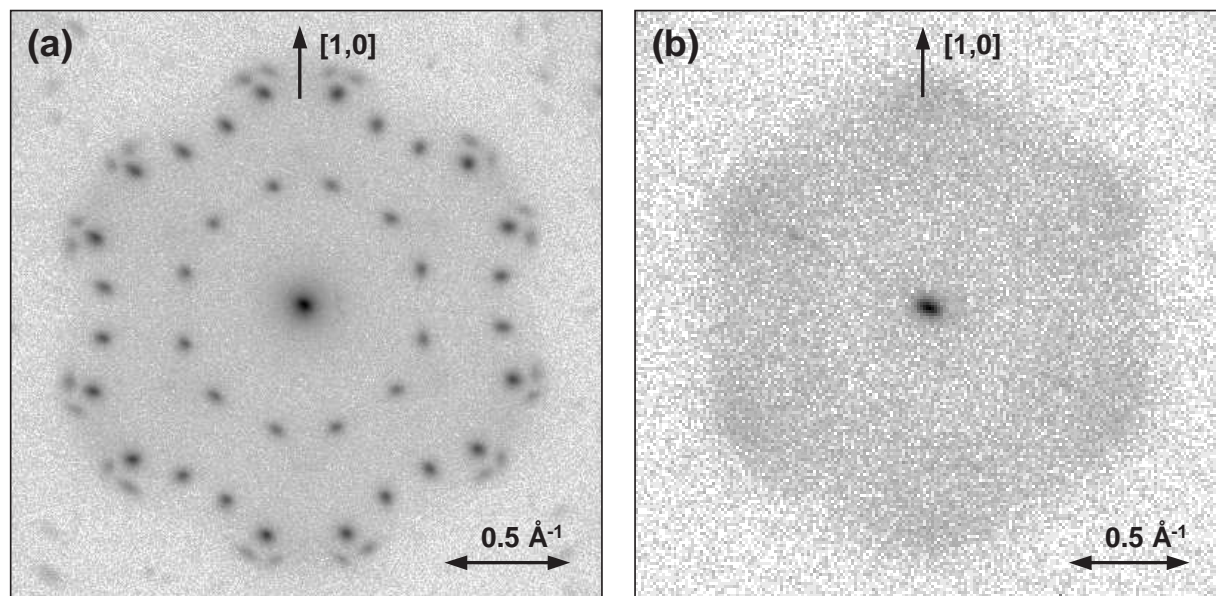


Abb. 5.1: SPA-LEED-Bilder von Tc/Ag(111) jeweils bei 25 eV (nominell glatte Oberfläche): (a) Langreichweitig geordnete α -Phase bei ca. 100 K, (b) gleiche Bedeckung, aber bei ca. 230 K. Die Pfeile und in eckigen Klammern angegebenen Zahlen deuten die Richtung an, in der die 1. Ordnungsreflexe des Substrates liegen.

abkühlt. Eine Monolage (1 ML) bezieht sich im Folgenden immer auf die optimale Bedeckung der α -Phase.

Das Auftreten diskreter Reflexe ist ein Indiz dafür, dass es sich bei der α -Phase um eine hochgeordnete Phase handelt. Deutlich erkennt man die sechszählige Symmetrie, die vom Ag(111)-Substrat vorgegeben wird und die auf eine entsprechende Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat hindeutet. Wäre die Orientierung zum Substrat beliebig, würde man keine scharfen Beugungsreflexe erwarten. Es sollten dann analog zur Methode der Pulverdiffraktometrie vielmehr konzentrische Ringe zu sehen sein. Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass das Beugungsbild der α -Phase sowohl auf dem Ag(111)-Einkristall mit der nominell glatten, als auch auf dem Ag(111)-Einkristall mit der vicinalen Oberfläche stets die volle sechszählige Symmetrie der Oberfläche aufweist.

Wächst man Tc hingegen bei Substrattemperaturen unterhalb von 230 K auf und kühlt man die Probe anschließend weiter ab, kann man eine zweite langreichweitig geordnete Phase beobachten, die im Folgenden mit β -Phase bezeichnet wird.

Auch bei der β -Phase treten, wie schon bei der α -Phase, diskrete Beugungsreflexe auf, was für den hohen Ordnungsgrad der Filme spricht. Die Symmetrie des LEED-Bildes entspricht abermals der Symmetrie der Oberfläche. Anzumerken ist hier aber, dass beim Wachstum der β -Phase auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche die Intensität

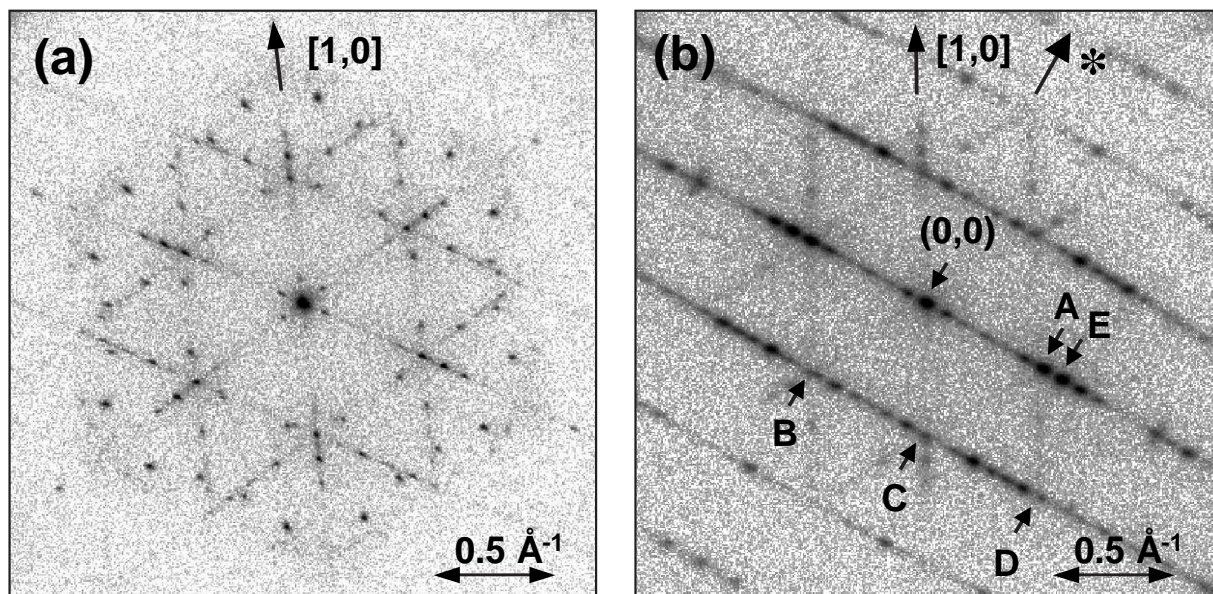


Abb. 5.2: SPA-LEED-Bilder von Tc/Ag(111) jeweils bei 25 eV: (a) Koexistenz der α - und β -Phase bei ca. 100 K. Das LEED-Bild wurde auf der nominell glatten Ag(111)-Oberfläche aufgenommen. Die sechs Rotations- und Spiegeldomänen der β -Phase sind gleichmäßig besetzt. (b) Reine β -Phase. Das LEED-Bild wurde auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche beobachtet. Hier ist eine starke Bevorzugung von den beiden Domänen zu beobachten, deren Domänenwände parallel zu den Stufen verlaufen. Die Richtung der Stufen ist durch „*“ angezeigt. Die Buchstaben A bis E dienen der Zuordnung der Richtungen der Linien-Scans in Abb. 5.9.

aller symmetrieäquivalenter Reflexe der einzelnen Rotations- und Spiegeldomänen im LEED-Bild nicht gleich hoch ist. Es bilden sich vielmehr zwei Vorzugsdomänen aus. Es stellt sich dabei heraus (s. unten), dass dies gerade die Domänen sind, in denen die Domänenwände parallel zu den Stufen verlaufen. Diese Anisotropie in den Intensitäten ist in Abbildung 5.2 (b) deutlich zu sehen. Hier wurde die mittlere Richtung der Stufen mit „*“ angedeutet.

Präpariert man einen Tc-Multilagenfilm bei einer Proben temperatur von 100 K, erhält man ein sehr schwaches, diffuses LEED-Bild mit einem sehr breiten (0,0)-Spot (vgl. Abb. 5.3 (a)). Dies liefert ein Indiz für die Annahme, dass sich im Temperaturbereich unterhalb von 100 K aufgrund der geringen Mobilität der Tc-Moleküle auf der Oberfläche ein Tc-Film ausbildet, der ungeordnet bzw. nur kurzreichweitig geordnet ist. Wie schon eingangs erwähnt, ist die Immobilität der Moleküle bei tiefen Temperaturen vermutlich auch der Grund, weshalb Yanoullis et al. mit einem konventionellen Vier-Gitter-LEED-Instrument bei einer Präparationstemperatur von 80 K an dem System Tc auf Ag(111) keine geordneten Überstrukturen beobachten konnte [84]. Für Filmdicken im Bereich einer Monolage wurde das Wachstumsverhalten bei 100 K Substrattemperatur nicht ex-

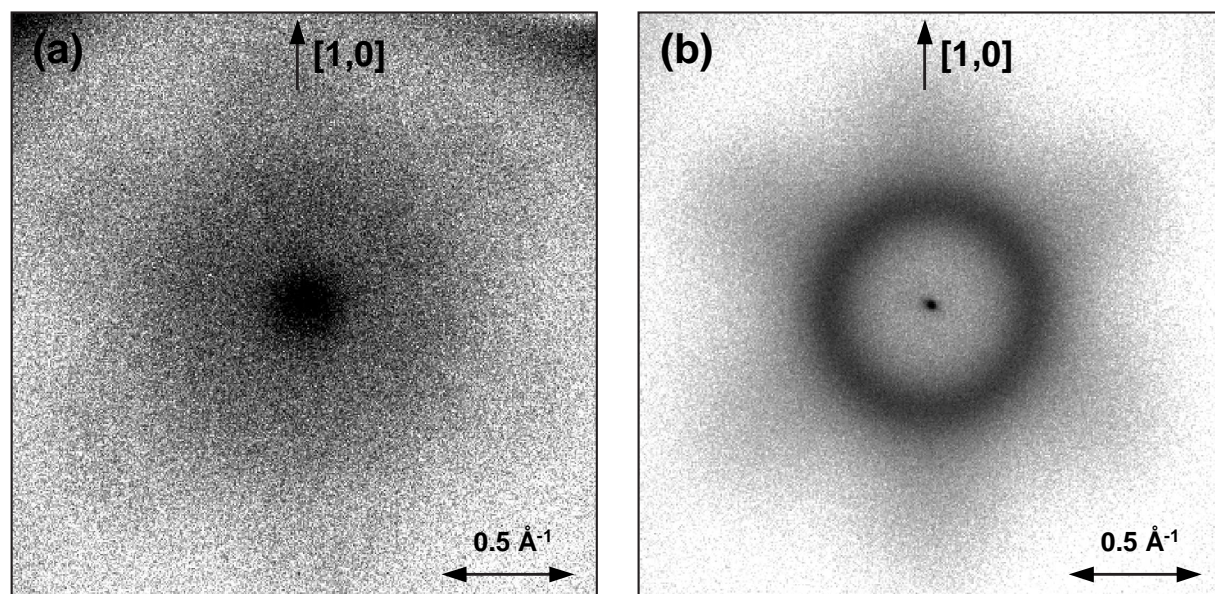


Abb. 5.3: SPA-LEED-Bilder Tc/Ag(111) jeweils bei 100 K und 25 eV Elektronenenergie (nominal glatte Oberfläche): (a) Ungeordnete Tieftemperaturphase (Filmdicke 17 ML), gewachsen bei 100 K Proben­temperatur. (b) Ungeordnete Submonolage (Filmdicke 0.5 ML) gewachsen bei 300 K.

plizit untersucht. Man kann jedoch davon ausgehen, dass auch hier die Moleküle so immobil sind, dass sich keine langreichweitig geordneten Strukturen ausbilden.

Wächst man zwischen 230 K und 300 K dagegen nur eine geringe Menge an Tc auf, so dass die Oberfläche mit etwa einer halben Monolage bedeckt ist, erhält man nach anschließendem Kühlen auf 100 K eine ringförmige Struktur im LEED-Bild mit einem hexagonalen Untergrund (siehe Abb. 5.3 (b)). Dies deutet darauf hin, dass sich eine ungeordnete, flüssigkeitsähnliche Submonolagenphase bildet, die auch unterhalb von 100 K nicht ordnet. Der Radius des beobachteten Ringes entspricht etwa 16 Å im Realraum ($r = 2\pi/k_{\parallel}$), was annähernd der Tc-Moleküllänge von 13.7 Å entspricht. Der hexagonale Untergrund, den man auch andeutungsweise bei der Tieftemperaturphase (Wachstumstemperatur 100 K, s. Abb. 5.3 (a)) erkennen kann, deutet darauf hin, dass eine gewisse Vorzugsorientierung der Moleküle durch das darunterliegende Substrat aufgeprägt wird. Die Unordnung in der Submonolagenphase ist vermutlich eine Folge von repulsiven Wechselwirkungen der Tc-Moleküle untereinander, da man sonst die Bildung von geordneten Inseln erwarten würde, wie man sie z. B. für PTCDA auf Ag(111) beobachten kann [157].

Erstaunlicherweise ist die Proben­temperatur während des Wachstums der einzige strukturbestimmende Parameter, der vorherbestimmt, welche Monolagenstruktur (α -

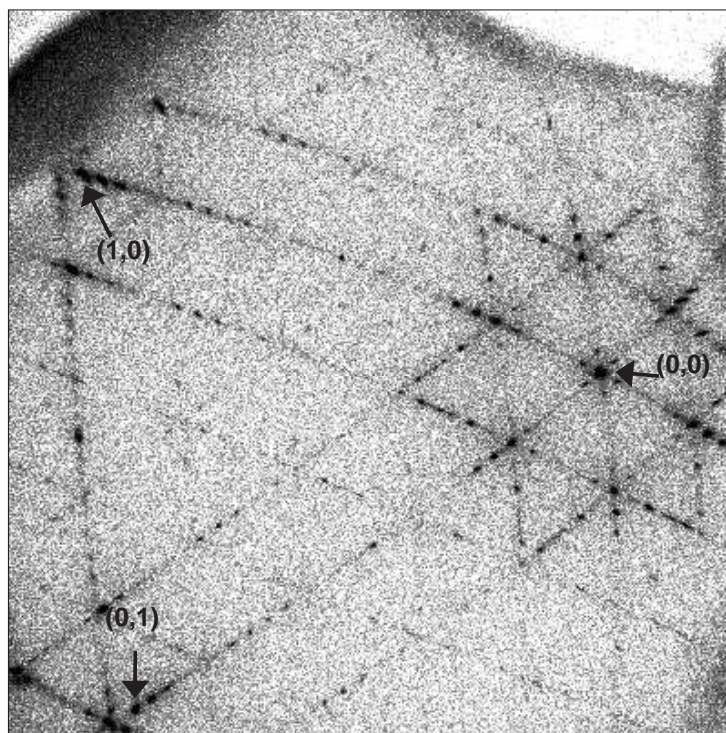


Abb. 5.4: Multilagen-LEED-Bild der β -Phase auf der nominell glatten Ag(111)-Oberfläche (Filmdicke 35 ML, $T_{mess} = 80$ K, $E = 25$ eV). Um bei 25 eV Elektronenenergie auch die Ag(111)-Substratreflexe abbilden zu können, wurde die Probe vor dem SPA-LEED-Instrument um ca. 15° gegen den einfallenden Elektronenstrahl verkippt. Trotz der Filmdicke von 35 ML sind neben den Reflexen der β -Phase auch die Ag(111)-Substratreflexe zu sehen (Substratreflexe sind durch Pfeile angedeutet). Dies deutet auf Stranski-Krastanov-Wachstum hin.

oder β -Phase) entsteht. Die Bedeckung des Filmes oder die nominelle Filmdicke hingegen haben keinen Einfluss auf die Ausbildung der α - oder β -Phase. Sowohl das LEED-Bild der α - als auch das der β -Phase kann über einen weiten Bedeckungsbereich (1 ML bis ca. 50 ML) beobachtet werden. Beispielsweise kann man selbst bei sehr dicken Multilagenfilmen, die mit bloßem Auge als matter grünlicher Film auf dem Substrat zu sehen sind, immer noch ein typisches Tc-Monolagen-LEED-Bild und die Substratreflexe des Ag(111) beobachten (vgl. Abb. 5.4). Dies lässt sich durch ein Stranski-Krastanov-Wachstum erklären, bei dem sich Cluster auf der Oberfläche bilden. Man erhält vermutlich sehr schmale, hohe Tc-Kristallite mit einem großen Höhe-zu-Breite-Verhältnis (s. Abb. 5.5 (a)). Die Kristallite wachsen auf einer geschlossenen Monolage (α - oder β -Phase) auf, sie bedecken jedoch nur einen sehr kleinen Teil der Monolage. Auf das LEED-Bild haben diese kleinen Bereiche der Oberfläche jedoch aufgrund ihres geringen Flächenanteils und evtl. aufgrund einer fehlenden Orientierung relativ zum Substrat keinen Einfluss, so dass man selbst für Multilagenfilme immer noch das LEED-Bild

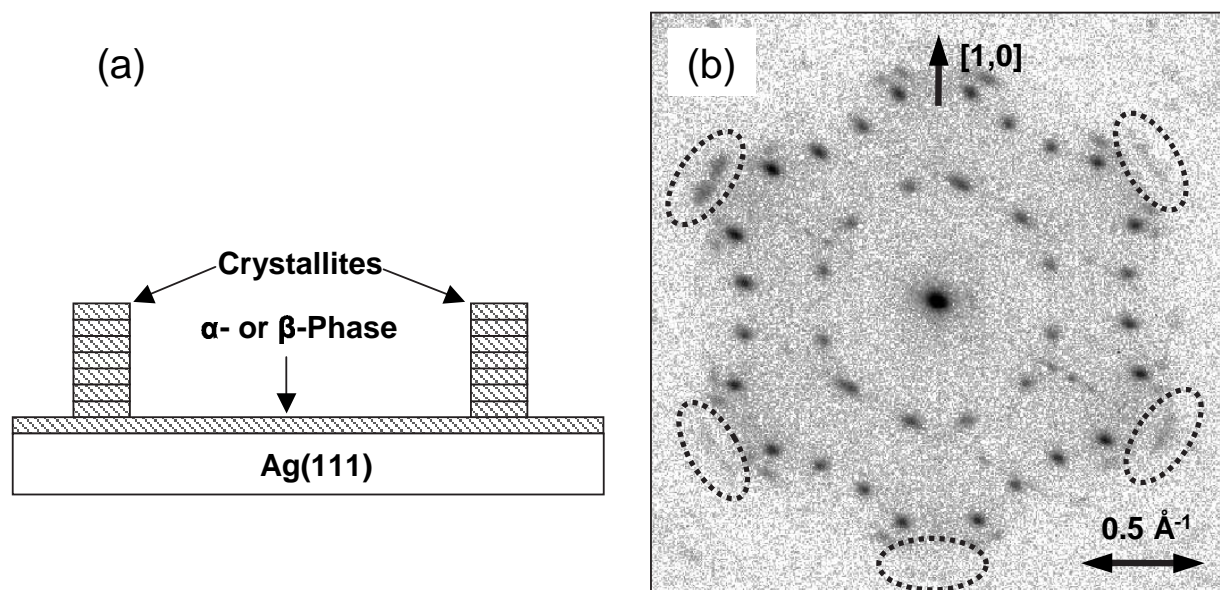


Abb. 5.5: (a) Morphologie der Tc-Filme auf Ag(111). Man findet Stranski-Krastanov-Wachstum. Mit dem LEED wird maßgeblich die Monolage (Majoritätsphase) auf der Oberfläche abgebildet. Die Multilage erzeugt schwache Zusatzreflexe. (b) Multilagen-LEED-Bild (Filmdicke 8 ML, $T_{mess} = 86\text{ K}$, $E = 25\text{ eV}$). Das LEED-Bild besteht im Wesentlichen aus der α -Phase und einem sehr schwachen Anteil der β -Phase. Die gepunkteten Ellipsen markieren die zusätzlichen Spots, die vermutlich auf geordnete Kristallite zurückzuführen sind.

der Monolage detektieren kann. Lediglich für dickere Filme lassen sich gelegentlich sehr verwaschene zusätzliche Reflexe im LEED-Bild identifizieren (vgl. Abb 5.5 (b)), die wahrscheinlich auf die Kristallite der Multilage zurückzuführen sind. Eine sehr ähnliche Situation kann man für PTCDA auf Ag(111) bei einer Wachstumstemperatur von 400 K beobachten [157]. Wie bereits bei der β -Phase ist auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche die Intensität der zusätzlichen Reflexe nicht gleichmäßig verteilt (siehe Abbildung 5.5 (b)). Dies deutet darauf hin, dass die Kristallite mit den Stufen wechselwirken und eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Die β -Phase kann durch Tempern der Probe für ca. 30 min bei 270 K und anschließendes Kühlen unter 230 K vollständig und irreversibel in die α -Phase überführt werden. Das bedeutet, dass die β -Phase metastabil ist. Während dieses Phasenübergangs durchläuft der Tc-Film ein Phasengebiet, in dem α - und β -Phase koexistieren. In Abbildung 5.2 (a) ist ein entsprechendes Mischphasen-LEED-Bild gezeigt. Aus der Schärfe und Intensität der LEED-Reflexe kann man folgern, dass die Bereiche beider Phasen auf der Oberfläche groß sind. Präpariert man den Tc-Film bei 250 K anstelle von 230 K, so erreicht man direkt dieses Koexistenzgebiet. Die β -Phase ist dichter gepackt als die α -Phase (vgl. Abschn. 5.2). Da die Desorption der Multi- bzw. der Monolage erst oberhalb von 300 K auftritt, muss man annehmen, dass beim Tempern die überschüssige

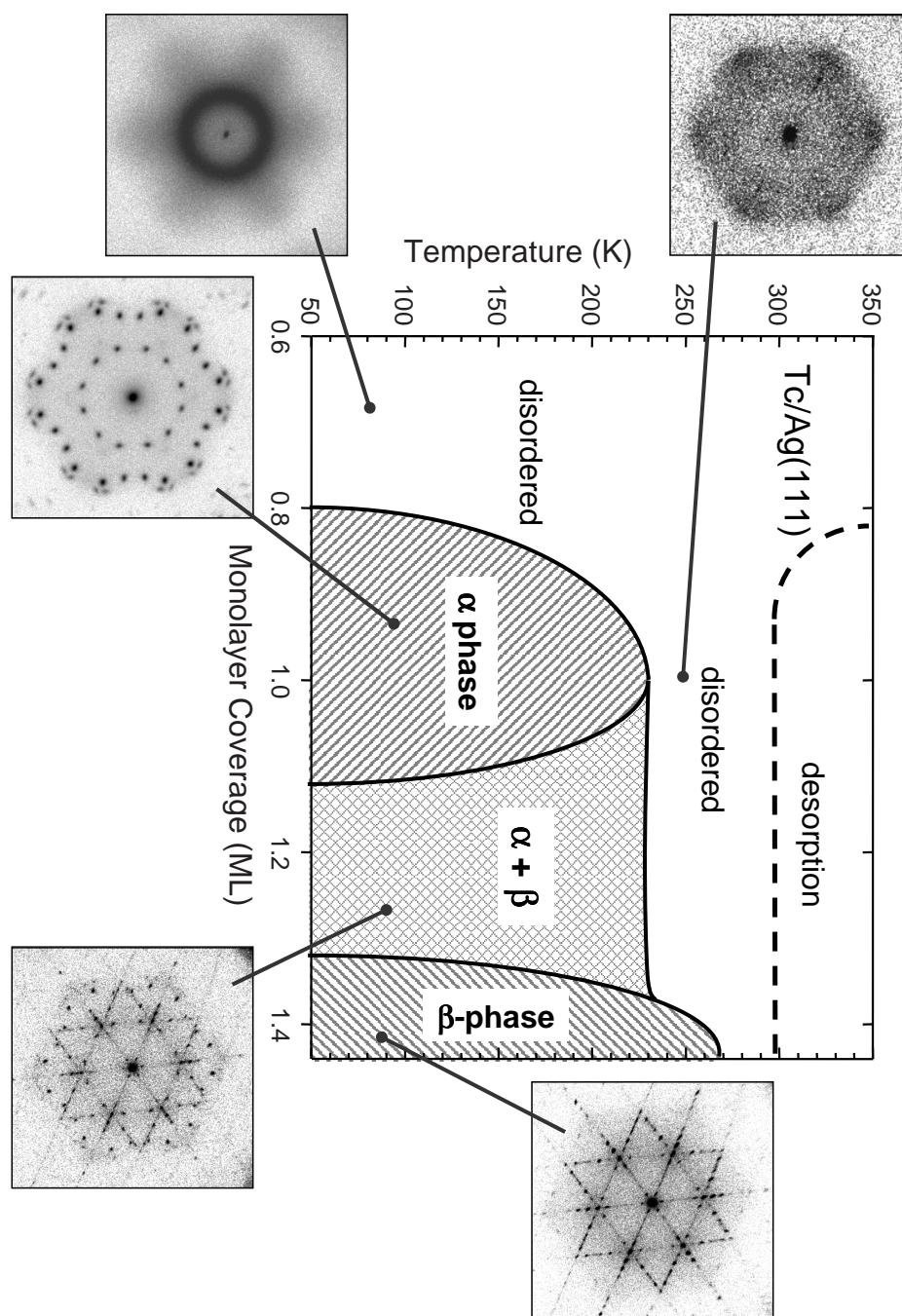


Abb. 5.6: Schematisches Phasendiagramm von Tc-Monolagen auf Ag(111) mit beobachteten LEED-Strukturen. Die Temperatur, bei der die Monolagen-Desorption einsetzt, ist durch die gepunktete Linie angedeutet. Die Präparation der α - und β -Phase unterscheidet sich lediglich in der Wachstumstemperatur, nicht aber in der angebotenen Tc-Dosis beim Wachstum. Die Moleküle sind in der β -Phase etwas komprimierter angeordnet. Dadurch begründet sich der Unterschied in der Bedeckung.

Bedeckung aus der β -Phase zu einer Clusterbildung führt (vgl. Abschn. 5.4, Abb. 5.13). Das schematische Phasendiagramm von Tc/Ag(111) ist in Abb. 5.6 gezeigt.

Setzt man die α -Phase bei Multilagen-Bedeckung längere Zeit (> 1 h) einer hohen Dosis von LEED-Elektronen aus, treten zusätzliche Spots im LEED-Bild auf, die der β -Phase zuzuordnen sind. Dies deutet darauf hin, dass für die Bildung der β -Phase eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Eine vollständige Umwandlung der α -Phase in die β -Phase wurde jedoch nie beobachtet. Da die β -Phase eine höhere Bedeckung aufweist als die α -Phase (siehe Abschn. 5.2 bzw. Abb. 5.6), kommen die nötigen Tc-Moleküle für die Bildung der β -Phase vermutlich aus den Clustern der Multilage.

5.2 Strukturmodelle

Abbildung 5.7 zeigt eine Gegenüberstellung des gemessenen SPA-LEED-Bildes der α -Phase mit dem dazugehörigen simulierten LEED-Bild. Die sechs symmetrieäquivalenten Domänen sind durch unterschiedliche Symbole angedeutet.

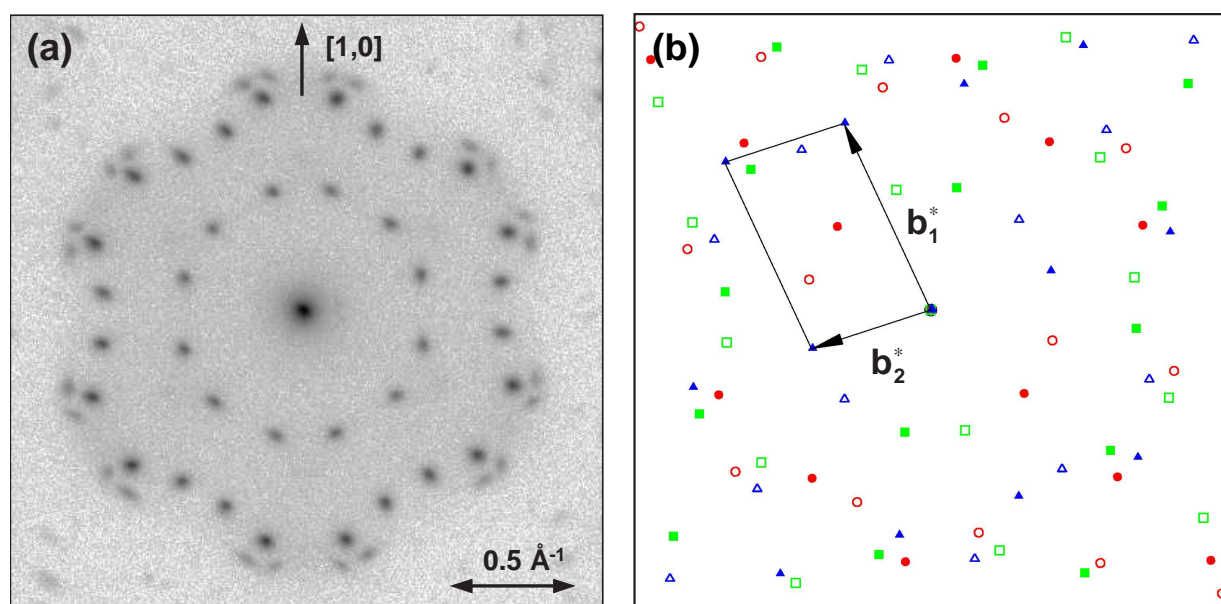


Abb. 5.7: α -Phase Tc/Ag(111): (a) SPA-LEED-Bild, (b) Simulation des LEED-Bildes. Die sechs symmetrieäquivalenten Domänen sind durch unterschiedliche Symbole angedeutet.

Die aus den Simulationen ermittelten Parameter der beobachtbaren Monolagen-Überstrukturen von Tc auf Ag(111) sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Fläche der Einheitszelle der α -Phase von 100.0 \AA^2 ist etwas größer als die geometrische Fläche eines planar adsorbierten Tc-Moleküls, die ca. $13.7 \text{ \AA} \times 7.0 \text{ \AA} = 95.9 \text{ \AA}^2$ beträgt [158]. Dies

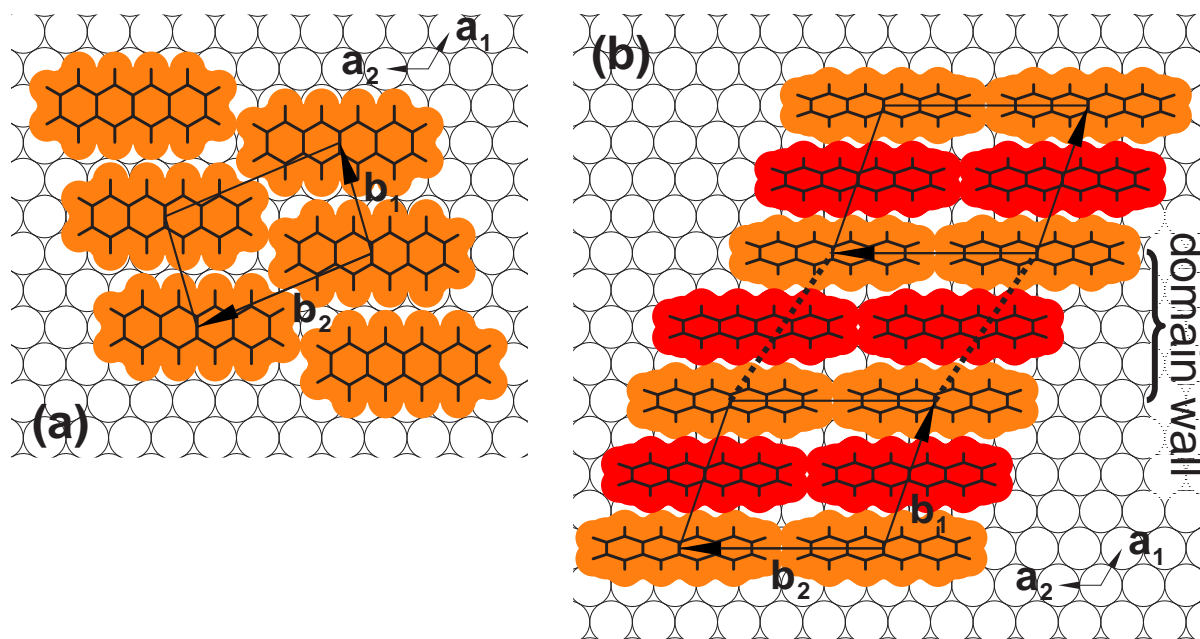


Abb. 5.8: Hardkugelmodell der beobachteten Monolagenstrukturen bei Tc/Ag(111): (a) α -Phase und (b) β -Phase [158]. Man beachte, dass in (b) die Moleküle nicht planar auf der Oberfläche angeordnet sind wie in (a), sondern um ca. 40° verkippt sind, was die Grundfläche der Moleküle auf der Oberfläche reduziert. In (b) ist eine Domänenwand zwischen zwei Domänen eingezeichnet.

spricht für ein Strukturmodell, das ein flach liegendes Molekül pro Einheitszelle (EZ) aufweist (vgl. Abb. 5.8 (a)). Die azimuthale Orientierung der Moleküle wurde so gewählt, dass der Überlapp der benachbarten Moleküle minimal ist. Diese Adsorptionsgeometrie (im Gegensatz zu aufrecht stehenden Molekülen) wird zusätzlich gestützt durch die photometrische Bestimmung der absoluten Filmdicke (vgl. Abschn. 4.3). Darüber hinaus scheint eine planare Adsorptionsgeometrie der Regelfall für planare aromatische Moleküle auf Metalloberflächen zu sein [72, 159]. Im Gegensatz zur β -Phase (s. unten) sieht man bei der α -Phase keine Wechselwirkung der Domänen mit der Richtung der Stufen der vicinalen Ag(111)-Oberfläche. Alle sechs symmetrieäquivalenten Domänen weisen im LEED-Bild auch auf der vicinalen Oberfläche die gleiche Intensität auf (vgl. Abb. 5.7 (a)).

Während die α -Phase vollständig durch eine homogene Überstruktur beschrieben werden kann, ist die Struktur der β -Phase komplizierter. Dies ist schon anhand der viel höheren Dichte der LEED-Reflexe der β - im Vergleich zur α -Phase zu erwarten (vgl. Abb. 5.1 (a), Abb. 5.2 (a) und (b)). Charakteristisch für das LEED-Bild der β -Phase sind Linien mit äquidistanten Reflexen, die durch den (0,0)-Reflex gehen (siehe Abb. 5.2 bzw. Linienscan Abb. 5.9, unterer Graph). Der Abstand zwischen zwei Reflexen in diesen Linien ist verknüpft mit einer Periodizität von 70 \AA im Realraum. Das LEED-Bild der

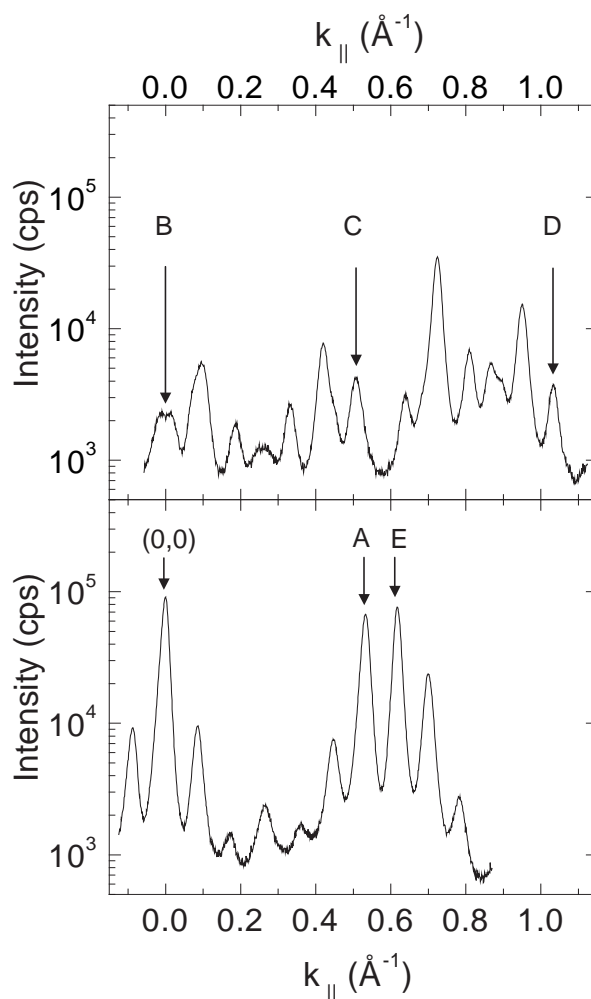


Abb. 5.9: SPA-LEED Linien-Scans der β -Phase Tc/Ag(111) senkrecht zu den Domänenwänden. Die Stellen der Linien-Scans sind in Abb. 5.2 (b) zur genauen Zuordnung durch die Buchstaben A bis E gekennzeichnet.

β -Phase kann deshalb durch eine Struktur mit parallelen Domänenwänden (DW) interpretiert werden. Die Domänenwände haben jeweils einen Abstand von 70 Å zwischen den Wänden. Die Richtung der DW verläuft entlang der dicht gepackten Reihen des Ag(111)-Substrates, wie z. B. der $[\bar{1}10]$ -Richtung (vgl. Abb. 5.8 (b)). Wegen der Symmetrie des Substrates gibt es drei Rotationsdomänen. Aus der Simulation des β -Phasen-LEED-Bildes (Abb. 5.10) ergibt sich in der Basis der Ag(111)-Substratvektoren folgende Überstrukturmatrix für die DW (Erläuterungen zur Matrix und zur Wahl der Basisvektoren finden sich im Anhang E):

$$\begin{pmatrix} 28 & 14 \\ 0 & 4.8 \end{pmatrix}_{120^\circ} \quad (5.1)$$

Der Vektor $(28, 14)$ beschreibt die relative Anordnung bzw. den Abstand benachbarter Domänenwände, der Vektor $(0, 4.8)$ entspricht in etwa einer Moleküllänge und beschreibt die Periodizität der Struktur entlang der Domänenwand (s. Abb. 5.8). Der laterale Versatz der Einheitszellen zwischen zwei benachbarten Domänen ist am Ende dieses Abschnittes erläutert. In seltenen Fällen kann man LEED-Bilder beobachten, die Domänen mit dem halben Abstand von 35 \AA zwischen den Domänenwänden entsprechen.

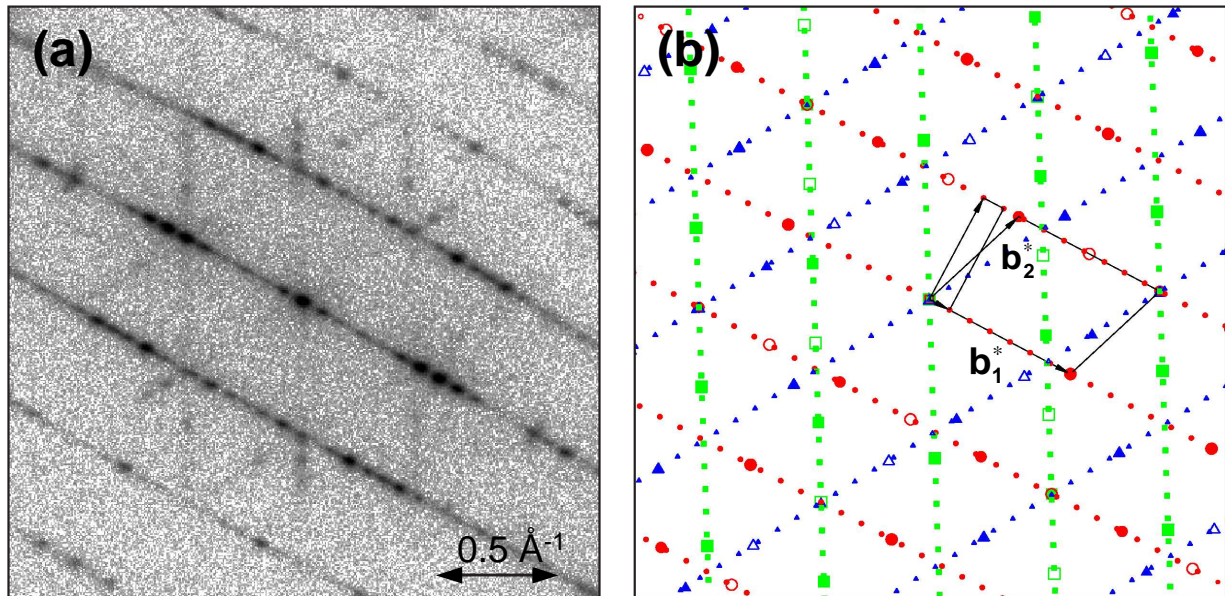


Abb. 5.10: β -Phase Tc/Ag(111): (a) SPA-LEED-Bild, (b) Simulation des LEED-Bildes. Die sechs symmetrieäquivalenten Domänen sind durch unterschiedliche Symbole angedeutet. Man beobachtet eine Überlagerung von zwei Strukturen, die im Text mit DW-Gitter und Domänenkern-Gitter bezeichnet werden.

Während die α -Phase nicht mit den Stufen der Oberfläche wechselwirkt, findet man bei der β -Phase eine starke Wechselwirkung mit den Stufen des Substrates. Die Domänen, bei denen die Domänenwände parallel zur Stufenrichtung verlaufen, sind klar bevorzugt. Dies erkennt man deutlich an den LEED-Bildern, die auf der vicinalen Oberfläche aufgenommen wurden (s. Abb. 5.10 (a)). Hier sind die LEED-Reflexe einer der drei symmetrieäquivalenten Rotationsdomänen dominant, wodurch sich eine Anisotropie der Reflexintensitäten im LEED-Bild ergibt. Die Struktur innerhalb der DW wird durch die Basis-Einheitszelle der β -Phase beschrieben. Diese wird im Folgenden auch mit Domänenkern bezeichnet. Für den Domänenkern kann man aus der Simulation der LEED-Bilder (S. Abb. 5.10) folgende Überstrukturmatrix angeben:

$$\begin{pmatrix} 4 & 0.8 \\ 0 & 4.8 \end{pmatrix}_{120^\circ} \quad (5.2)$$

Diese Matrix und die zugehörigen Gitterparameter sind in Tab. 5.1 nochmals aufgelistet. Eine Darstellung der Einheitszelle im Realraum ist in Abb. 5.8 (b) dargestellt. Der experimentelle Beweis für diese Einheitszelle der β -Phase beruht auf der Analyse der relativen Intensitäten der LEED-Reflexe in Abbildung 5.2 (b). Insbesondere sieht man, dass einige der DW-LEED-Reflexe intensiver sind. Dies lässt sich nicht allein auf der Basis zusammenfallender Spots aus unterschiedlichen Rotationsdomänen verstehen. Die Verstärkung der Intensität beruht vielmehr auf der Multiplikation des reziproken Gitters der Domänenwand-Struktur mit dem reziproken Gitter des Domänenkerns, bzw. einer Faltung der beiden Gitter im Realraum. Beide reziproken Gitter sind in der kinematischen Simulation in Abbildung 5.10 (b) zu sehen. Aus Abbildung 5.2 (b) geht hervor, dass das Gitter des Domänenkerns aus sechs Rotations-Spiegel-Domänen besteht. Die Reflexe des vorgeschlagenen Domänenkern-Gitters (große Symbole, Abb. 5.10 (b)) sind im LEED-Bild in der Nähe von Reflexen des DW-Gitters (kleine Symbole). Somit ergibt sich für diese Reflexe des DW-Gitters eine sehr große Intensität im LEED-Bild. Das Gitter des Domänenkerns gibt die erhöhte Intensität, die bei einigen Reflexen des DW-Gitters beobachtet wird, richtig wieder.

Wie man aus Tabelle 5.1 entnehmen kann, ist die Größe der Einheitszelle der β -Phase um einen Faktor 1.44 größer als die der α -Phase. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Zelle der β -Phase zwei Moleküle beinhaltet. Auf Basis eines Hardkugelmodells von Tc ist die beste Raumausnutzung erreicht, wenn man annimmt, dass die Tc-Moleküle in linearen Reihen entlang der dicht gepackten Ag-Reihen (z. B. entlang $[\bar{1}10]$ -Richtung) angeordnet sind (siehe Abb. 5.8 (b)). Die Länge des Domänenkern-Vektors $\mathbf{b}_2 = (0, 4.8)$ stimmt mit 13.9 \AA ziemlich gut mit der langen Tc-Molekülachse von 13.7 \AA überein (vgl. Abb. 5.8 (b)). Trotzdem können wegen der zu geringen Größe der Einheitszelle des Domänenkerns bei zwei Molekülen pro EZ nicht alle Moleküle flach auf der Oberfläche liegen. Eine Möglichkeit ist, dass sich alternierende Reihen bilden, in denen die Moleküle abwechselnd flach liegen und entlang der kürzeren Achse um 90° gedreht sind. Die Molekülebene der gedrehten Moleküle steht dann senkrecht auf der Oberfläche. Eine Adsorptionsgeometrie dieses Types wurde für eine gesättigte Monolage von Quaterphenyl (4P) auf Au(111) vorgeschlagen [101, 160, 161]. Die zweite Möglichkeit ist eine schuppenförmige Anordnung der Moleküle, bei der jede zweite Molekülreihe alternierend so versetzt ist, dass die Einheitszelle wiederum zwei Moleküle enthält. Man würde jedoch erwarten, dass dieser Versatz der Moleküle nicht perfekt alternierend ist, sondern eher statistisch in die eine oder andere Richtung springt, so dass die Periodizität der Molekülanordnung wiederum gestört wird. Dafür gibt es aber keine Indizien im LEED-Bild. Die dritte Möglichkeit, die hier bevorzugt wird, ist, dass die Moleküle in alternierenden Reihen um einen Winkel von $\pm 40^\circ$ gegen die Oberflächennormale verkippt angeordnet sind (siehe Abb. 5.8 (b)). Man beachte, dass für das Hardkugelmodell die beiden Tc-Moleküle in der Einheitszelle zwei unterschiedliche Adsorptionsgeometrien einnehmen müssen, da sonst für identische Adsorptionsgeometrien im LEED-Bild ein Muster mit halber Einheitszellengröße zu erwarten ist. Dies ist in dem gegebenen Strukturvorschlag durch eine dachförmige Anordnung der Moleküle in der Einheitszel-

le verwirklicht, was in Abbildung 5.8 (b) durch die beiden unterschiedlich eingefärbten Moleküle angedeutet ist. Welche der drei hier vorgestellten Anordnungen in der Einheitszelle tatsächlich verwirklicht ist, lässt sich mit den LEED-Experimenten nicht feststellen. Die Aufklärung der tatsächlichen Struktur in der Einheitszelle ist vermutlich mit Raster-Tunnel-Mikroskopie möglich.

Phase		Matrix	ideale Bedeckung	b_1 (Å)	b_2 (Å)	γ (°)	α (°)	A (Å ²)
Tc/ Ag(111)	α -Phase, 1 Molekül pro EZ	$\begin{pmatrix} 3 & 2.25 \\ -2 & 3.1 \end{pmatrix}$ 6 Domänen	1 ML	7.8	12.9	96.8	46.1	100.0
	β -Phase, DW-Kern, 2 Moleküle pro EZ	$\begin{pmatrix} 4 & 0.8 \\ 0 & 4.8 \end{pmatrix}$ 6 Domänen	1.44 ML	10.6	13.9	109.1	10.9	139.1
	β -Phase, DW- Struktur	$\begin{pmatrix} 28 & 14 \\ 0 & 4.8 \end{pmatrix}$ 6 Domänen	1.44 ML	70.1	13.9	90.0	30.0	973.5

Tab. 5.1: Überblick über die Überstruktur-Einheitszellen von Tc/Ag(111): γ bezeichnet den Winkel zwischen den beiden Vektoren der b_1 und b_2 der Einheitsmasche, α den Winkel zwischen b_1 und dem Einheitszellenvektor (1, 0) des Ag(111)-Substrates und A die Größe der Einheitszelle. Der Winkel in der Ag(111)-Einheitszelle beträgt 120° .

Die Bedeckung im DW-Gitter ist genauso groß wie im Domänenkern. Der Grund für die Bildung von DW ist vermutlich auf ein Einrasten der Struktur in das Substrat zurückzuführen, da der gefundene Vektor (28, 14), der sich auf die relative Anordnung der Domänenwände bezieht, innerhalb der Fehlergrenzen kommensurabel zum Ag(111)-Substrat ist [162]. Es gibt immer sieben Einheitszellen zwischen zwei DW. Wie Abbildung 5.8 (b) verdeutlicht, bildet die DW selbst einen lateralen Versatz zwischen zwei anstoßenden Tc-Reihen, der durch den Vektor (0, -1.2) beschrieben wird. Selbstverständlich ist es genauso verträglich mit dem LEED-Bild, wenn diese Versetzung kontinuierlich über die Domäne verläuft und mehrere Tc-Reihen mit einbezieht, ähnlich wie es bei STM-Untersuchungen zu Tc auf Cu(110) beobachtet wurde [91]. Das beobachtete DW-Gitter ist vermutlich nicht perfekt und dürfte wahrscheinlich auch die symmetrieäquivalente, entgegengesetzte Verschiebung (0, 1.2) an der DW beinhalten. Ein experimentelles Indiz hierfür liefert die Untersuchung der DW-LEED-Reflexe, die auf Linien liegen, die nicht durch den (0,0)-Reflex gehen. Eine solche Linie wird im LEED-Bild in Abb. 5.2 beispielsweise durch die eingezeichneten Punkte B, C und D aufgespannt. Auf

einer solchen Linie sind die Reflexe nicht äquidistant, wie man im Linienscan in Abb. 5.9 (oberer Graph) sehen kann.

Interessanterweise findet man in beiden Phasen (α und β) parallele Ketten von Tc-Molekülen. Dieses Strukturmotiv wurde auch bei Tc auf Cu(110) [91], bei Anthracen (Ac) auf (111) orientierten Terrassen auf Cu(443) [92] und bei Pc auf verschiedenen gepackten Oberflächen [72], wie z. B. auf Au(111) [163], beobachtet. Eine Wechselwirkung der molekularen Ketten mit Stufen, wie es hier für die β -Phase beobachtet wurde, ist in der Literatur auch für Ac auf Cu(443) beschrieben [88].

5.3 Temperaturinduzierte Phasenübergänge

Aus den bereits vorgestellten LEED-Experimenten geht hervor, dass weder die α - noch die β -Phase bei Raumtemperatur geordnet sind. Um die Temperaturstabilität beider Phasen explizit zu untersuchen, wurden LEED-Reflex-Profile als Funktion der Temperatur gemessen. Die Intensitäten am Peakmaximum und die FWHM der Reflexprofile sind in Abbildung 5.11 (a) und (b) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Typische Linienscans werden in Abbildung 5.12 (a) und (b) gezeigt.

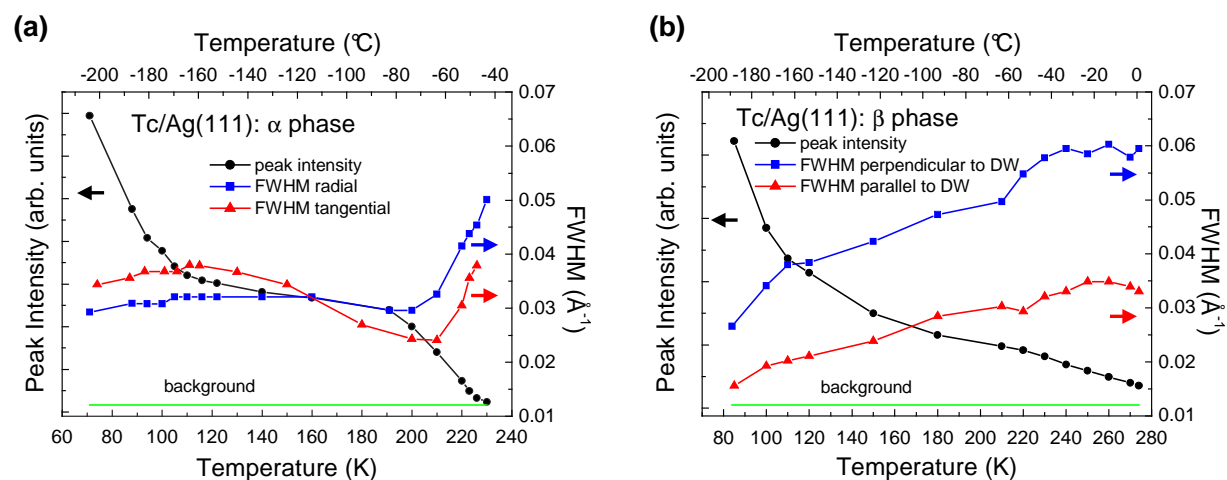


Abb. 5.11: Temperaturinduzierte Phasenübergänge bei Tc-Monolagen: (a) α -Phase: Peakintensität und FWHM in radialer und tangentialer Richtung eines Überstruktur-Reflexes 1. Ordnung als Funktion der Temperatur. (b) β -Phase: Peakintensität und FWHM parallel und senkrecht zur Domänenwand (DW) gemessen auf dem Spot, der in Abb. 5.2 (b) mit „E“ bezeichnet wurde. Die Messdaten von (a) wurden auf der nominell glatten, die Messdaten von (b) auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche aufgenommen. Die Intensität ist jeweils in beiden gemessenen Richtungen gleich. Die Experimente wurden bei steigender Temperatur durchgeführt.

Startet man mit einer geordneten α -Phase bei tiefen Temperaturen (< 200 K), findet man einen reversiblen Phasenübergang in eine ungeordnete Phase bei 230 K. Ein typisches LEED-Bild dieser ungeordneten Phase bei 230 K ist in Abbildung 5.1 (b) dargestellt. In Abbildung 5.11 (a) ist das Verhalten der Peakintensität (Intensität am Maximum des beobachteten Reflexes) und die FWHM eines LEED-Reflexes erster Ordnung als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man beobachtet einen Rückgang der Peakintensität, der sich im Wesentlichen in zwei Schritten ereignet: Eine erste Abnahme auf ca. 50 % findet man zwischen 70 K und 110 K und eine zweite Abnahme auf das Niveau des Untergrundes zwischen ca. 210 K und 230 K. Die FWHM bleibt in radialer Scanrichtung bei einer Temperaturerhöhung bis zu einer Temperatur von 210 K konstant, in tangentialer Richtung beobachtet man bis 210 K eine Verschmälerung der FWHM um etwa 50 %. Die konstante oder sich sogar verschmälernde FWHM zwischen 110 K und 210 K deutet darauf hin, dass keine korrelierten Defekte in diesem Temperaturbereich thermisch induziert werden. Der Rückgang der Intensität kann deshalb nur von einer Anregung von Phononen (Debye-Waller-Effekt) oder von unkorrelierten Punktdefekten stammen.

Oberhalb von 210 K steigt bei der α -Phase die FWHM in beiden Richtungen rasch an, bis die Reflexe im Untergrund verschwinden. Dieses Temperaturverhalten ist typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung, den man hier auch auf der Basis der niedrigen Symmetrie der geordneten Phase erwarten kann [164]. Das Gitter wird über einen großen Temperaturbereich bis hin zu 210 K aufrechterhalten. Der rasche Anstieg der FWHM am Phasenübergang ereignet sich aufgrund des endgültigen Verlusts von Korrelationen, während das schmelzende Gitter aufbricht. Wie man anhand des LEED-Bildes der ungeordneten α -Phase (Abb. 5.1 (b)) erkennen kann, gibt es hier, im Gegensatz zur Submonolagen-Phase (Abb. 5.3 (b)), keine dominante Nächste-Nachbarn-Korrelation, die sich in Form einer Ringstruktur im LEED-Bild äußern würde.

In Abbildung 5.11 (b) bzw. 5.12 (b) sind die entsprechenden Messdaten für den Phasenübergang der β -Phase abgebildet. Die beobachteten LEED-Reflexe stammen vom DW-Gitter und geben den Zusammenbruch dieses Gitters wieder. Die Reflexprofile wurden in den Richtungen parallel und senkrecht zu den Domänenwänden auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche gemessen. Wie zuvor bei der α -Phase findet man auch hier einen Rückgang der Intensität in zwei Schritten: Eine erste Intensitätsabnahme ereignet sich zwischen 80 K und 140 K und eine zweite Abnahme zwischen 200 K und 270 K, bis die Reflexe auch hier im Untergrund verschwinden. Solange die Temperatur unter 230 K bleibt, kann keine Phasenumwandlung in die α -Phase beobachtet werden. Oberhalb von 230 K geht die β - langsam in die α -Phase über. Da die Monolage der β -Phase eine höhere Bedeckung aufweist als die α -Phase, müssen bei der Phasenumwandlung, wie bereits in Abschn. 5.1 beschrieben, die überschüssigen Moleküle aus der β -Phasen-Monolage in die Multilagencluster übergehen, wobei unterhalb von ca. 280 K noch keine thermische Desorption der Moleküle stattfindet. Der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der β -Phase ist nicht reversibel, wenn die Temperatur über 230 K ansteigt. Im Gegensatz zur α -Phase steigt bei der β -Phase die FWHM der LEED-Reflexe in beiden Richtungen ab 80 K aufwärts kontinuierlich an (s. Abb. 5.11 (b)). Das bedeutet, dass das DW-Gitter bereits ab tiefen Temperaturen korreliert thermisch

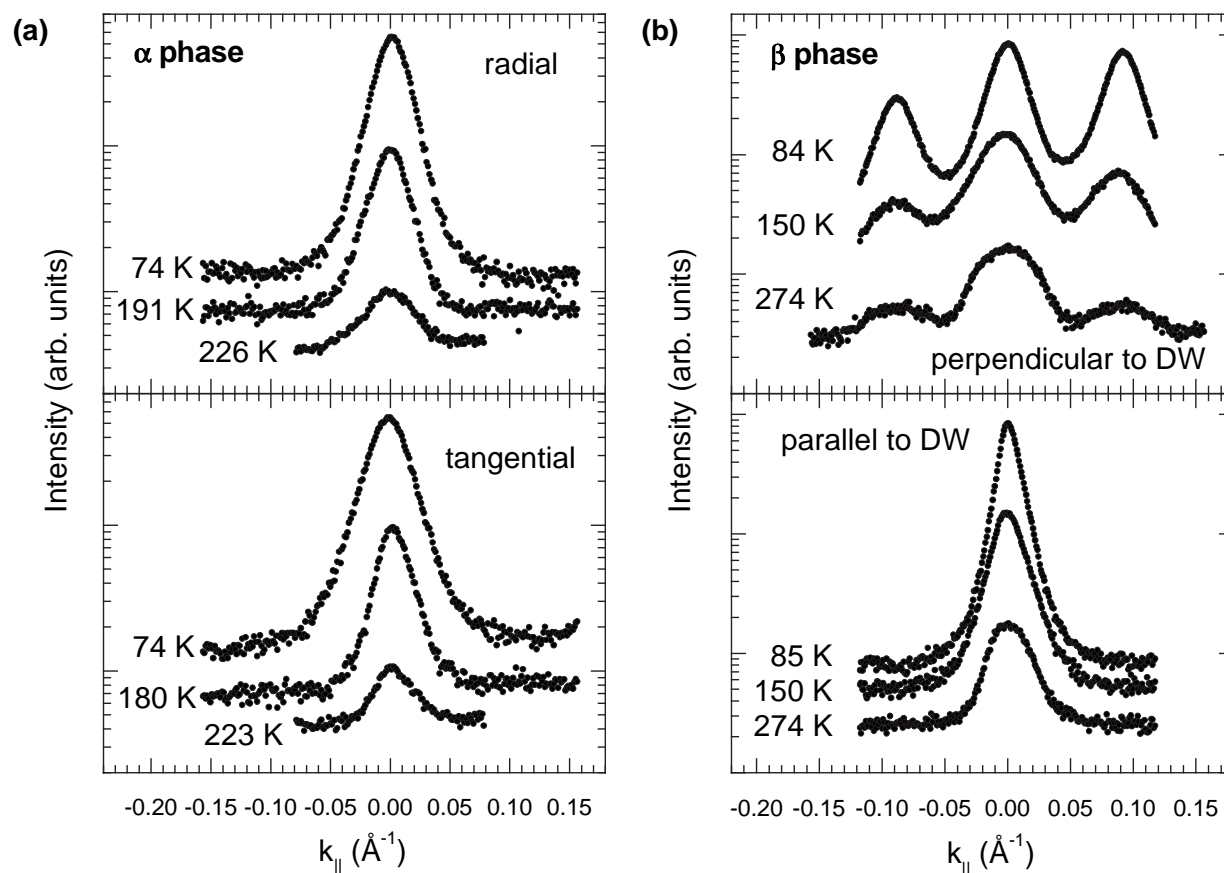


Abb. 5.12: Temperaturinduzierte Phasenübergänge bei Tc-Monolagen: (a) α -Phase bzw. (b) β -Phase: Typische Reflexprofile als Funktion der Temperatur. Die Messdaten von (a) wurden auf der nominell glatten Oberfläche auf einem LEED-Reflex 1. Ordnung, die Messdaten von (b) auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche auf einem Reflex parallel und senkrecht zur Domänenwand (DW) aufgenommen. Die Experimente wurden jeweils bei steigender Temperatur durchgeführt.

angeregt wird. Außerdem kann man sehen, dass die Reflexbreite in der Richtung senkrecht zu den Domänenwänden etwa um einen Faktor zwei größer ist als die Breite der Reflexe in paralleler Richtung zu den Domänenwänden. Dies deutet darauf hin, dass die Schwankungen der Abstände zwischen den Domänenwänden dominanter sind als das Zusammenbrechen der Ordnung parallel zu den Domänenwänden.

In der Literatur wurden Phasenübergänge von Domänenwand-Gittern bereits ausführlich diskutiert, weil sie vermutlich in die universelle Kosterlitz-Thouless-Klasse fallen [165]. Zu dieser Thematik wurden hauptsächlich atomare Adsorbate oder kleine Moleküle untersucht. Der Phasenübergang der β -Phase zeigt, dass solche Phasenübergänge eventuell auch für große molekulare Adsorbate wichtig sind.

5.4 Wachstum und thermisch programmierte Desorption

Multilagenwachstum

Die untersuchten Tc-Multilagen-Filme wurden analog Abschn. 4.2.2 bei Substrattemperaturen von 300 K, 250 K und 230 K präpariert und anschließend mit 10 K/min abgekühlt (zum Teil bis auf ca. 36 K). Wie schon in Abschn. 4.3 gesagt, erhält man, wenn man das Integral unter den TPD-Spektren über der beim Filmwachstum angebotenen Tc-Dosis aufträgt, innerhalb der Fehlergrenzen für alle drei Wachstumstemperaturen das gleiche Verhalten (s. Abschn. 4.3, Abb. 4.6). Dies spricht dafür, dass der Haftfaktor für alle Präparationstemperaturen gleich ist. Im Allgemeinen wurden die Tc-Filme nach der Präparation zuerst mittels optischer Spektroskopie (PL und PLE) und mit SPA-LEED untersucht. Im Anschluss daran wurden TPD-Spektren, wie in Abschn. 4.1 beschrieben, aufgenommen. Die Abbildungen 5.13 (a) und (b) zeigen typische TPD-Spektren im Bedeckungsbereich 0.1 ML bis 160 ML. Mit Ausnahme der Filme d, e, f in Abbildung 5.13 (a), die bei 300 K präpariert wurden, gehören alle dargestellten TPD-Spektren zu Filmen, die bei 250 K gewachsen wurden. Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die TPD-Spektren ist nur sehr gering. Dies ist auch verständlich, da sich vor der Desorption die β -Phase in eine ungeordnete α -Phase umwandelt. Die Desorption der Multilage findet vermutlich aus Kristalliten statt, die strukturell sehr ähnlich zu Tc-Einkristallen sind.

In Abbildung 5.13 (a) kann man die Entstehung eines nicht-sättigenden, scharfen Multilagen-Peaks beobachten, der sich ausbildet, sobald der breite Monolagen-Peak vollständig gesättigt ist. Wie bereits in Abschn. 5.1 festgestellt, wächst das Tc auf Ag(111) im Stranski-Krastanov-Modus und ordnet, je nach Wachstumstemperatur, in der α - oder β -Phase. Aus der filmdickenabhängigen Entwicklung der Lumineszenz bei Tc auf Ag(111) gibt es Hinweise, dass bei 250 K die zweite Moleküllage noch geschlossen aufwächst und erst ab der dritten Moleküllage Stranski-Krastanov-Wachstum einsetzt (s. Abschn. 6.10). Vermutlich desorbieren die Moleküle der zweiten Lage bei der Thermodesorption über die Cluster der Multilage. Deshalb ist kein TPD-Peak zu beobachten, der der zweiten Lage zugeordnet werden kann. Aufgrund der Filmdickenkalibration (s. Abschn. 4.3) kann man ausschließen, dass der sättigende Desorptionspeak auf die gemeinsame Desorption der ersten und zweiten Lage zurückzuführen ist.

Das Wachstum bei einer Proben temperatur von 300 K, das zur α -Phase führt, unterscheidet sich in mehreren Gesichtspunkten vom Wachstum bei 250 K oder 230 K. Die Desorption der Multilage setzt ab einer Substrattemperatur von ca. 280 K ein. Diese Temperatur liegt aber unterhalb der Wachstumstemperatur von 300 K. Folglich desorbiert bereits während der Filmpräparation bei 300 K ein kleiner Anteil der Moleküle wieder von der Oberfläche. Dieser Anteil wird jedoch durch den Depositionsfluss beim Wachsen des Tc-Filmes überkompensiert. Die Desorption bei 300 K lässt sich auch belegen durch die Tatsache, dass ein Tc-Multilagen-Film, der bei 300 K im UHV steht, innerhalb von zwei Tagen allmählich bis auf die Monolage von der Probe desorbiert. Das

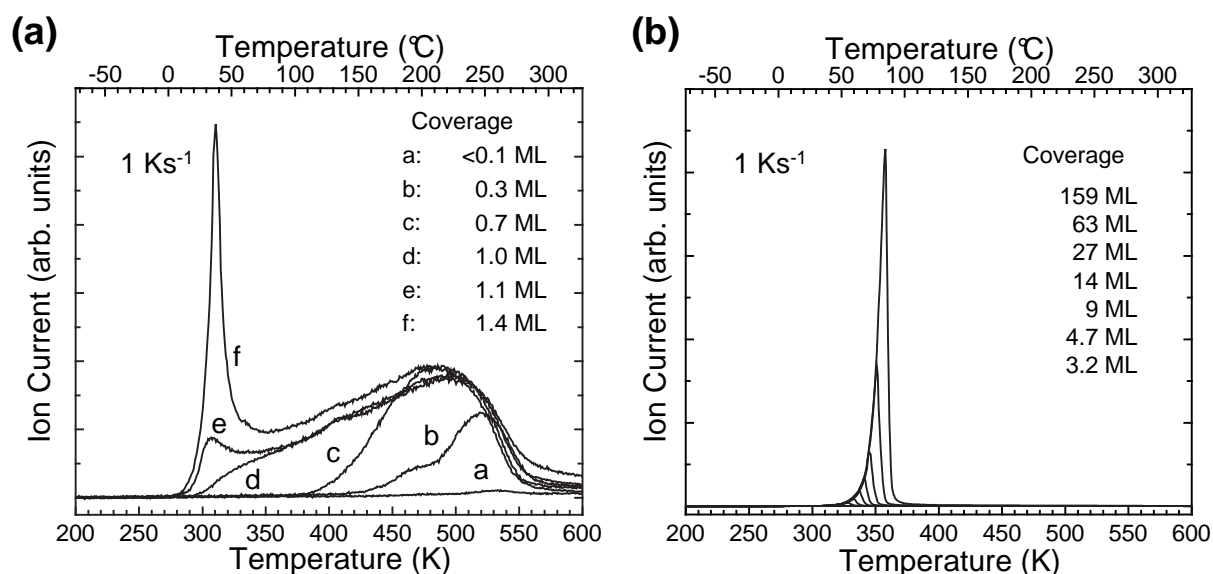


Abb. 5.13: TPD-Spektren von Tc/Ag(111) ($m/z = 228$ amu): (a) Bereich geringer Bedeckung, (b) Bereich hoher Bedeckung. Alle Spektren wurden auf der vicinalen Ag(111)-Oberfläche aufgenommen, man kann jedoch keine systematischen Unterschiede zu den TPD-Spektren erkennen, die auf der nominell glatten Probe aufgenommen wurden. Die Ordinate in (b) ist im Vergleich zu (a) um den Faktor 850 komprimiert. Die Wachstumstemperatur der Filme d, e und f betrug 300 K, alle anderen Filme wurden bei 250 K präpariert.

Multilagenwachstum bei 300 K findet effektiv auf einer ungeordneten Monolage statt (siehe Abschn. 5.1), die sich beim Abkühlen auf unter 230 K in eine geordnete α -Phase umwandelt. Man kann keine Aussagen darüber machen, wie die erste Monolage unter den Tc-Clustern aussieht. Die Struktur kann hier deutlich von der Monolagen-Struktur auf der „freien“ Oberfläche abweichen. Im Gegensatz zum Multilagenwachstum bei 300 K wächst die Multilage bei 230 K bis 250 K auf einer Monolage mit geordneten Bereichen der β -Phase in Koexistenz mit ungeordneten Bereichen der α -Phase auf.

Der Multilagen-Desorptionspeak (s. Abb. 5.13 (b)) entspricht einer Desorptionskinetik nullter Ordnung. Bereits in einer früheren Arbeit der Arbeitsgruppe wurde das Desorptionsverhalten von Tc auf Ag(111) näher untersucht [67] und für unterschiedliche Bedeckungen mit Hilfe der Leading-Edge-Methode [69] im Bereich $T = 300$ K bis 360 K ausgewertet. Für dickere Filme (> 10 ML) ermittelte S. Fahrenholz eine Desorptionsenergie E_d zwischen 120 kJ mol^{-1} und 130 kJ mol^{-1} (1.2 eV bis 1.3 eV) für das Filmwachstum bei 250 K und 300 K [67]. Diese Werte stimmen auch mit den Desorptionsenergien, die sich aus Abb. 5.13 nach der Leading-Edge-Methode ergeben, überein. Exemplarisch ist in Abb. 5.14 eine arrheniusähnliche Auftragung der TPD-Spektren und der Fit der Anstiegsflanke für den 63 ML dicken Tc-Film gezeigt. Hieraus ergibt sich nach dem Leading-Edge-Verfahren eine Desorptionsenergie von $(121 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$. Die

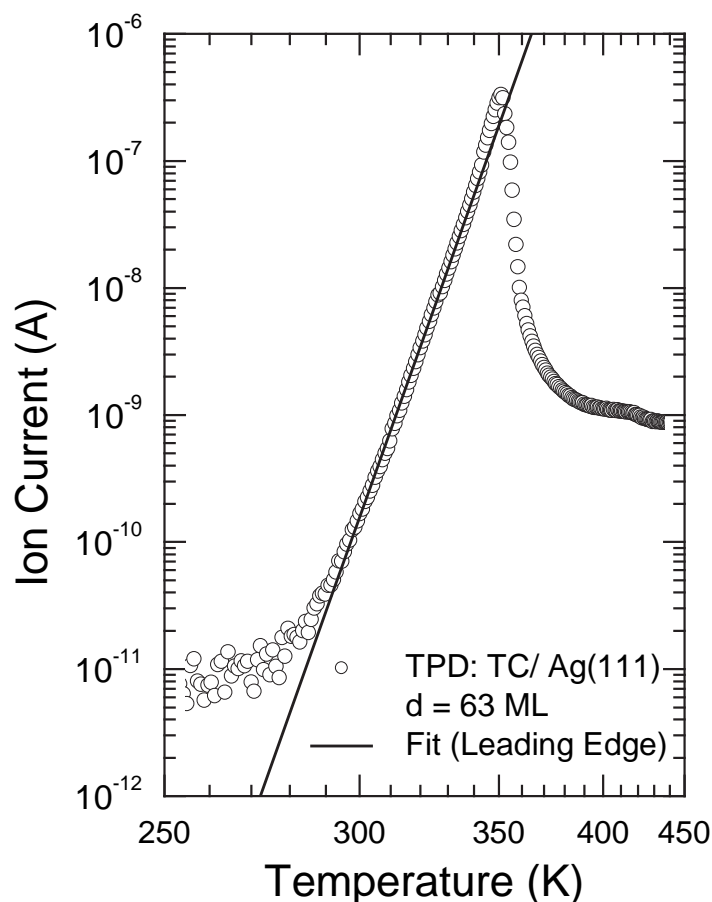


Abb. 5.14: Arrheniusähnliche Auftragung der Thermodesorption eines 63 ML dicken Tc-Filmes (Heizrate 1 K s^{-1}). Auf der Abszisse ist die Temperatur in einer reziproken Skala aufgetragen. Die Ordinate ist logarithmisch dargestellt. Zusätzlich ist der lineare Fit der Anstiegsflanke des Desorptionssignals eingezeichnet. Nach Leading-Edge ergibt sich eine Desorptionsenergie von 121 kJ mol^{-1} .

Werte der bestimmten Desorptionsenergien liegen in der Größenordnung der Sublimationsenthalpie von 113 kJ mol^{-1} , die für Tc-Einkristalle gemessen wurde [78]. Das deutet darauf hin, dass die Multilagen-Desorption aus Clustern stattfindet, die sehr ähnlich zu Tc-Einkristallen sind. Für kleinere Bedeckungen ($< 10 \text{ ML}$) wurden, je nach Wachstumstemperatur, von S. Fahrenholz leicht unterschiedliche Tendenzen in der Desorptionsenergie E_d der Filme gefunden. Für das Wachstum bei 250 K war eine leichte Abnahme von E_d um etwa 20 % zu verzeichnen, bei 300 K hingegen war ein kleiner Anstieg um etwa 20 % zu beobachten [67]. Die Unterschiede dürften wohl auf morphologische und strukturelle Unterschiede der Tc-Cluster aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen zurückzuführen sein. Der Einfluss der Wachstumsbedingung ist vermutlich am größten, wenn die Cluster noch sehr klein sind und der Einfluss der Grenzfläche

zum Substrat entsprechend hoch ist. Das Ergebnis könnte darauf hindeuten, dass beim Wachstum bei 300 K die erste Monolage besser geordnet ist als bei 250 K und weniger Defekte aufweist, was zu einem kleineren Wert von E_d führt.

Wachstum der Mono- und Submonolage

Das breite, sättigende Desorptionssignal, das man in Abbildung 5.13 (a) zwischen 300 K und 550 K sehen kann, beruht auf der Desorption der ersten Monolage. Zwei Indizien deuten darauf hin, dass es sich bei diesem Desorptionsspeak tatsächlich um die desorbierende Monolage und nicht um die zweite Lage handelt, die von einer nur in dissoziierten Bruchstücken desorbierenden Monolage desorbiert [166,167]. Zum einen ist nach der Thermodesorption das LEED-Bild einer sauberen Ag(111)-Oberfläche beobachtbar. Zum anderen kann man für eine nicht intakt desorbierende Monolage erwarten, dass nach der Thermodesorption die Substratoberfläche sehr stark mit Kohlenstoff kontaminiert ist. Diese Verunreinigungen sollten negative Auswirkungen auf das Monolagenwachstum haben und somit im LEED beobachtbar sein. Dies war aber nicht der Fall. Die Filmpräparationen sowohl auf einem durch Sputter-Ausheil-Zyklen präparierten Substrat als auch auf einem nach der Thermodesorption unpräparierten Substrat liefern ein identisches LEED-Bild und ein identisches Desorptionsverhalten bei den TPD-Experimenten.

Die Monolagendesorption findet aus der ungeordneten Monolage statt, da keine der beiden beobachteten Monolagenphasen oberhalb von 300 K stabil ist (vgl. Abschn. 5.1). Die Breite des Monolagensignals kann mit repulsiver Wechselwirkung zwischen den Tc-Molekülen erklärt werden [168]. Da die β -Phase sich zwischen 230 K und 270 K, d. h. unterhalb der Desorptionsgrenze, in die α -Phase umwandelt, muss das Integral unter dem gesättigten Monolagenpeak zwischen 300 K und 500 K der Bedeckung der α -Phase entsprechen. Die Bedeckung des gesättigten Monolagenpeaks wurde normiert auf eine Monolage (1 ML). Alle in dieser Arbeit angegebenen nominellen Filmdicken beziehen sich auf diese Normierung.

Die absolute Bedeckung der aufgedampften Tc-Moleküle pro cm^2 wurde zusätzlich unabhängig durch Photometrie und durch Photolumineszenz-Messungen kalibriert. Die Ergebnisse der Filmdicken-Kalibrierung wurden in Abschn. 4.3 vorgestellt. Beide Messungen stimmen mit der Schichtdicken-Kalibrierung über den TPD-Monolagenpeak bis auf einen Faktor 1.08 bzw. 1.05 überein. Dadurch wird die Interpretation des Monolagenpeaks zusätzlich abgesichert.

Im Vergleich zur Auswertung des Desorptionsverhaltens der Multilage gestaltet sich die Auswertung der Mono- bzw. Submonolage schwieriger. Dies liegt zum einen daran, dass sich die Desorptionsordnung bei wechselwirkenden Teilchen ändern kann. Z. B. wurde beobachtet, dass eine Desorptionskinetik erster Ordnung bei repulsiver Wechselwirkung der Moleküle untereinander ein ähnliches Desorptionsverhalten zeigt, wie eine Desorption zweiter Ordnung [62] (siehe Abschn. 2.3). Zum anderen werden bei den unterschiedlichen Auswertemethoden (vgl. Abschn. 2.3) i. Allg. Näherungen angenommen (z. B. $E_d = \text{const}$, $\nu = \text{const}$), wodurch sich teilweise große Abweichungen in den

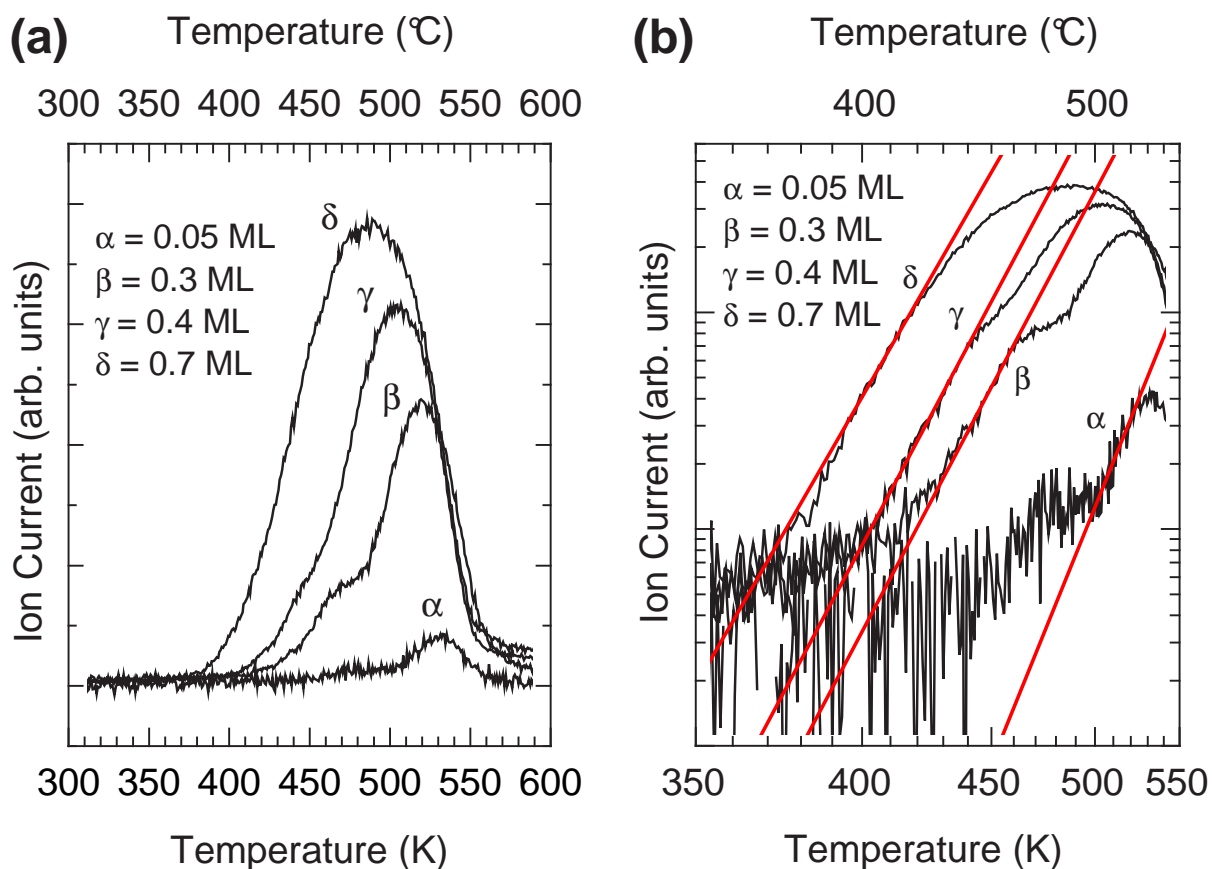


Abb. 5.15: Submonolagen-TPD-Spektren von Tc/Ag(111) ($m/z = 228$ amu, Heizrate 1 K s^{-1}). (a) Vergrößerte Darstellung der Submonolagen-TPD-Spektren aus Abb. 5.13 mit einem zusätzlichen Spektrum (γ). (b) Arrheniusähnliche Auftragung der Submonolagenspektren aus Abb. 5.13 (a). Zusätzlich wurden die linearen Fits der Anstiegsflanken eingezeichnet, aus denen die Desorptionsenergien bestimmt wurden (s. Text).

ermittelten Desorptionsenergien ergeben [62]. Abbildung 5.15 (a) zeigt nochmals vergrößert die TPD-Spektren für verschiedene Anfangsbedeckungen im Submonolagenbereich 0.05 ML bis ca. 0.8 ML. Zum Teil sind die Spektren auch in Abb. 5.13 (a) dargestellt. In Abb. 5.15 (b) ist die arrheniusähnliche Auftragung der TPD-Spektren und der lineare Fit der Anstiegsflanken zu sehen. Aus den Fits wurde nach dem Verfahren von Habenschaden et al. (s. Abschn. 2.3) die Desorptionsenergie E_d bestimmt. Teilweise ist es schwierig die Anstiegsflanke sinnvoll zu fitten. Deshalb liegen die Fehler für die Desorptionsenergie, die sich durch Extremalgeraden beim linearen Fit der Anstiegsflanke ergeben, im Bereich 10 % bis 20 %. Neben dem Verfahren nach Habenschaden et al. wurden noch weitere Methoden zur Bestimmung von E_d angewendet (siehe Abschn. 2.3). Prinzipiell ergeben alle Methoden, dass die Desorptionsenergie bedeckungsabhängig ist und mit zunehmender Anfangsbedeckung kleiner wird. Wie bereits erwähnt, diffe-

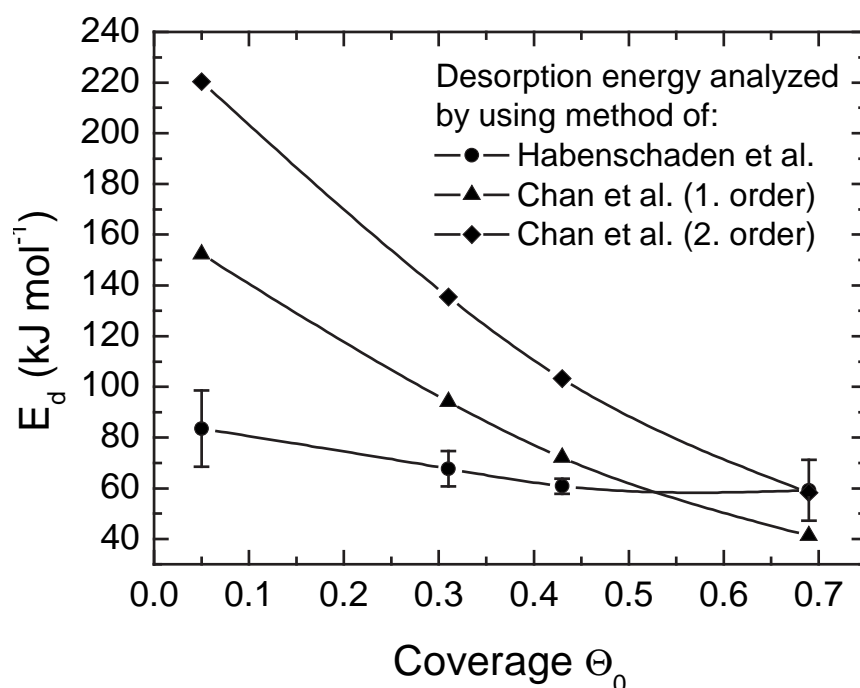


Abb. 5.16: Desorptionsenergien als Funktion der Anfangsbedeckung Θ_0 , wie sie sich aus den Submonolagen-TPD-Spektren von Tc/Ag(111) nach unterschiedlichen Auswerteverfahren (Habenschaden et al., bzw. Chan et al., siehe Abschn. 2.3) ergeben. Je nach Analyseverfahren differieren die Ergebnisse stark voneinander. Prinzipiell gilt aber für alle Methoden, dass die Desorptionsenergie mit zunehmender Filmdicke abnimmt. Dies ist ein Indiz für die repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander.

rieren die ermittelten Desorptionsenergien jedoch für die verschiedenen Auswertemethoden stark. Eine Auftragung der ermittelten Desorptionsenergien als Funktion der Anfangsbedeckung ist für die verwendeten Auswertemethoden in Abbildung 5.16 dargestellt. In der Literatur wurden die unterschiedlichen Analysemethoden anhand simulierter TPD-Spektren verglichen [62]. Das realistischste Ergebnis lieferte dabei die Auswertung nach Habenschaden et al. Deshalb werden hier die nach diesem Verfahren ermittelten Energien bevorzugt. In allen Fällen beobachtet man aber eine Abnahme der Desorptionsenergie mit wachsender Bedeckung. Dies spricht für eine repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander.

Aus dem Verhalten der vollen Halbwertsbreite (FWHM) und der Lage des Desorptionsmaximums T_{\max} kann man ebenfalls zuverlässig Aussagen treffen, welcher Art die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist (siehe Abschn. 2.3). Hierzu trägt man $Y = \frac{FWHM}{T_{\max}}$ über der Anfangsbedeckung Θ_0 auf (vgl. Abb. 5.17). Der ansteigende Verlauf der Funktion $Y(\Theta_0)$ ist ein weiteres eindeutiges Indiz für repulsive Wechselwirkung (siehe Abschn. 2.3). Der leicht nach oben gekrümmte Verlauf von $Y(\Theta_0)$ deutet

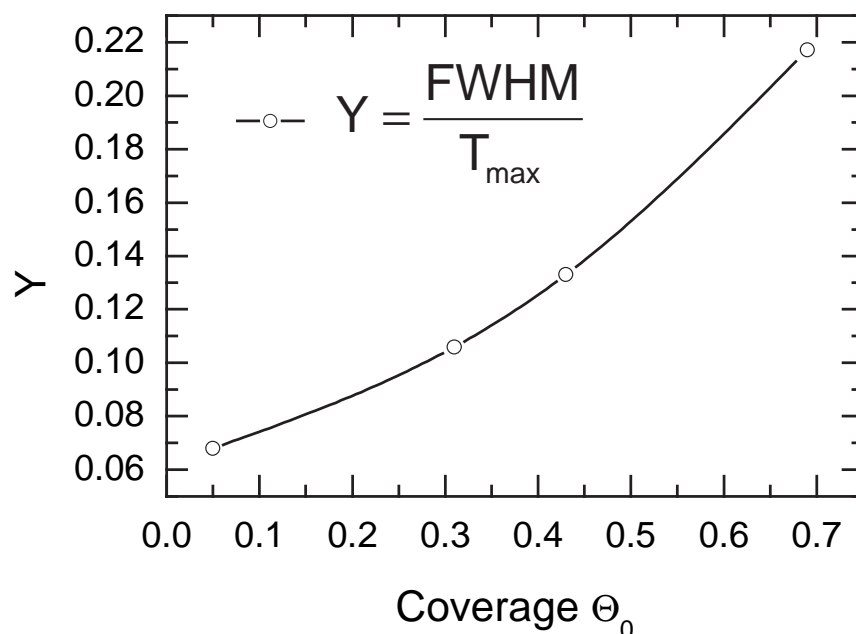


Abb. 5.17: Bedeckungsabhängigkeit des Y-Parameters; ermittelt aus den Submonolagen-TPD-Spektren von Tc/Ag(111). Der steigende Verlauf dieses Parameters ist ein Indiz für die repulsive Wechselwirkung der Moleküle [62].

auf ein Desorptionsverhalten 2. Ordnung hin (vgl. Abb. 2.8, Abschn. 2.3). Das Konzept der Desorptionsordnung stößt hier allerdings an seine Grenzen.

Wie man in Abbildung 5.16 sehen kann, zeigt die nach dem Auswerteverfahren von Habenschaden et al. ermittelte Desorptionsenergie als Funktion der Anfangsbedeckung $E_d(\Theta_0)$ einen näherungsweise linearen Abfall. In Abb. 5.18 ist die Desorptionsenergie nochmals dargestellt. Legt man das Bragg-Williams-Modell zugrunde (vgl. Abschn. 2.3) [62,65], in dem man von der linearen Näherung $E_d(\Theta) = E_{d_0} \cdot (1 + b \cdot \Theta)$ ausgeht, kann man die Desorptionsenergie E_{d_0} und den lateralen Wechselwirkungs-Parameter b der Moleküle durch einen linearen Fit der Desorptionsenergien in Abb. 5.18 bestimmen. Aus der linearen Kurvenanpassung ergeben sich die folgenden Parameter:

$$E_{d_0} = (82 \pm 5) \text{ kJmol}^{-1}, \quad b = - (40 \pm 12) \%$$

Der negative Wechselwirkungs-Parameter b deutet auf eine repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander hin.

Bemerkung: Aus der intakten und vollständigen Desorption der Monolage kann man schließen, dass Tc auf der Ag(111)-Oberfläche physisorbiert ist. Die ermittelte Desorptionsenergie E_{d_0} liegt jedoch für ein Physisorbat etwas hoch. Für Physisorption erwartet man Desorptionsenergien $\lesssim 40 \text{ kJmol}^{-1}$, während bei Chemisorption die Energien

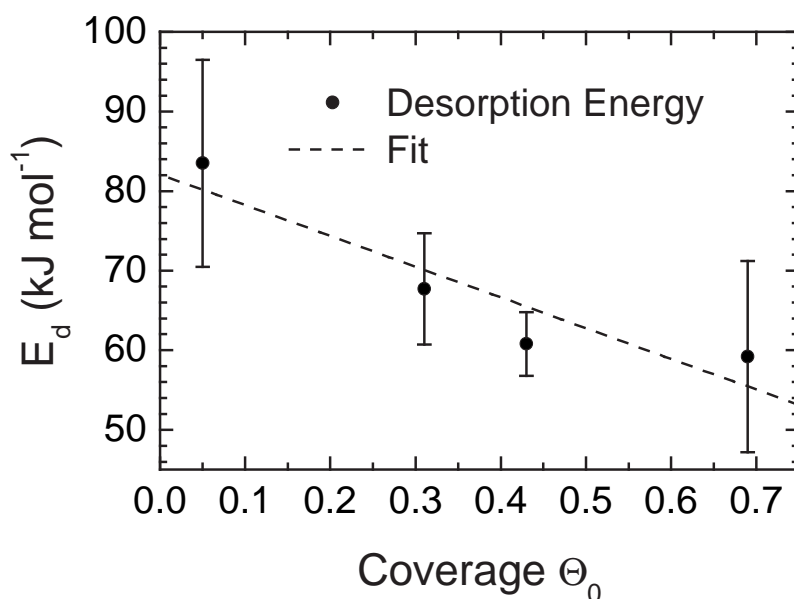


Abb. 5.18: Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie. Die Desorptionsenergie E_d wurde nach Habenschaden et al. aus den Submonolagen-TPD-Spektren von Tc/Ag(111) bestimmt (siehe Abschn. 2.3). Die eingezeichnete Gerade gibt den linearen Fit zur Ermittlung von E_{d0} nach dem Bragg-Williams-Modell wieder. Die eingezeichneten Fehler wurden bei der Auswertung nach Habenschaden et al. durch Extremalgeraden bestimmt (s. Text).

meist zwischen 50 kJ mol^{-1} und 400 kJ mol^{-1} liegen [62]. Der erhöhte Wert für Tc könnte darauf zurückzuführen sein, dass Tc ein relativ großes Molekül ist. Außerdem verläuft der Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption fließend. Die hier beobachtete Bindung liegt wahrscheinlich im Bereich zwischen den beiden Bindungstypen. Erstaunlich ist, dass die ermittelte Desorptionsenergie für die Submonolage unter der Desorptionsenergie der Multilage liegt. In Abb. 5.15 sieht man, dass sich der Submonolagenpeak aus einer Überlagerung mehrerer Peaks zusammensetzt. Vermutlich sind die unterschiedlichen Peaks auf die unterschiedliche Desorption der Moleküle von Defekten und von der freien Oberfläche zurückzuführen. Aufgrund des überlagerten Submonolagenpeaks ist es schwierig, die Anstiegsflanke des TPD-Signals sinnvoll zu fitten, wodurch die nach Habenschaden et al. bestimmte Desorptionsenergie möglicherweise zu niedrig ist.

5.5 Diskussion der strukturellen Ergebnisse

Je nach Präparationstemperatur kann man zwei unterschiedliche, langreichweitig geordnete Monolagenphasen (α und β) für Tc auf Ag(111) beobachten. Bei Raumtempera-

tur existiert nur eine ungeordnete Phase. Während in der α -Phase die Moleküle voraussichtlich flach auf der Oberfläche liegen, deutet das Strukturmodell der metastabilen β -Phase darauf hin, dass die β -Phase vermutlich komprimierter ist und die Moleküle gegen die Oberfläche verkippt sind.

Die ganzzahligen Einträge in der ersten Spalte der Matrix der α -Phase (s. Abschn. 5.2, Tab. 5.1) zeigen an, dass die Überstruktur dem so genannten „point on line“-Prinzip folgt [135, 169], bei dem alle Adsorbatgitterpunkte auf Linien des Substratgitters liegen. Dies ist typisch für schwächer gebundene, große, aromatische Moleküle auf Oberflächen, während kommensurable Überstrukturen eher bei stärker gebundenen Molekülen auftreten [170]. Es fällt auf, dass bei den vorgeschlagenen Modellen (siehe Abschn. 5.2, Abb. 5.8) die lange Tc-Molekülachse entlang der dicht gepackten Richtung der Ag(111)-Oberfläche (d. h. entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung) liegt. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Polyacenen und bei mehreren kettenförmigen Oligomeren auf (111)-Oberflächen von fcc-Metallen gefunden (s. Abschn. 3.2). Es scheint ein allgemeines Prinzip für den Adsorptionsplatz solcher Moleküle auf fcc-(111)-Oberflächen zu sein.

Da sowohl die α - als auch die β -Phase eher dicht gepackt ist, scheint es plausibel, dass die beiden temperaturinduzierten Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge nicht einfach zweidimensional sein können. Es müssen Bewegungen der Moleküle senkrecht zur Oberfläche stattfinden, um entweder die effektive Grundfläche des Moleküls oder die Bedeckung der Monolage zu reduzieren, da sonst nicht genug Platz zur Verfügung stünde, um eine Bewegung der Moleküle in lateraler Richtung zu erlauben. Vertikale Bewegungen von kettenähnlichen Molekülen bei einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang wurden von Hansen und Taub für Butan und Hexan gefunden, das auf Graphit adsorbiert wurde [171]. Da Tc jedoch deutlich starrer als diese Moleküle ist, scheint eine partielle Anhebung eines Molekülteils von der Oberfläche, wie sie für Hexan auf Graphit angenommen wird, eher unwahrscheinlich. Plausibler ist, dass sich, insbesondere bei der β -Phase, die Tc-Molekülebene gegen die Oberfläche verkippt, um die Grundfläche zu reduzieren. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Moleküle in die zweite Lage über der ersten Monolage gehen. Einen solchen Molekültransport in die zweite Lage würde man auch erwarten, wenn sich die β - in die α -Phase durch Tempern umwandelt. Da die β -Phase dichter gepackt ist als die α -Phase, muss die Überschussbedeckung bei der Phasenumwandlung in höhere Moleküllagen wandern. Somit muss ein 3D-Molekültransport bei der Umwandlung der β - in die α -Phase stattfinden.

Eine solche Ablösung der Tc-Moleküle von der Ag(111)-Oberfläche ist auch konsistent damit, dass die Monolage beim Heizen vollständig desorbiert, was für eine schwache Bindung des Tc an das Ag(111)-Substrat spricht. Dies steht im Gegensatz zu anderen, stärker gebundenen aromatischen Molekülen ähnlicher Größe, wie z. B. Quaterthiophen (4T) auf Ag(111), das beim Heizen dissoziiert [172].

Das Multilagenwachstum findet in einem so genannten Stranski-Krastanov-Modus statt, wobei sich Cluster bilden und ein großer Teil der geordneten Monolage unbedeckt

bleibt. Dieser Wachstumsmodus ist wahrscheinlich die Folge einer beträchtlichen Abweichung zwischen der Gitterstruktur der Monolage und der Multilage [173].

Die TPD-Spektren der Submonolage deuten auf eine repulsive Wechselwirkung der Moleküle untereinander hin (s. Abschn. 5.4). Die beobachtete repulsive Wechselwirkung ist konsistent mit der Tatsache, dass für die Submonolage keine geordneten Strukturen im LEED-Bild zu erkennen sind (s. Abschn. 5.1). Die Moleküle bilden folglich in der Submonolage keine geordneten Cluster, sondern gehen sich auf der Oberfläche so gut es geht aus dem Weg. Erstaunlicherweise liegt die ermittelte Desorptionsenergie der Moleküle in der Submonolage (ca. 80 kJ mol^{-1}) unterhalb der ermittelten Desorptionsenergie der Multilage (ca. 120 kJ mol^{-1}). Möglicherweise ist das verwendete Auswerteverfahren zur Bestimmung der Desorptionsenergie bei der hier beobachteten Wechselwirkung der Moleküle nicht anwendbar.

6

Optische Untersuchungen an Tc auf Ag(111)

Tc ist ein Molekül, das in der Vergangenheit schon eingehend mittels optischer Spektroskopie untersucht wurde. Insbesondere die optischen Eigenschaften von Tc in Lösung und von Tc-Einkristallen sind gut erforscht. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Experimenten sind in Abschn. 3.3 zusammengefasst.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der optischen Untersuchungen an dünnen Tc-Filmen auf Ag(111) vorgestellt. Zu Beginn des Kapitels wird ein Überblick über die beobachteten Lumineszenzspektren von Tc auf Ag(111) gegeben. Die beobachteten Spektren werden im Vergleich zu Einkristallspektren diskutiert. Daran schließt sich eine Betrachtung an, inwieweit die im LEED beobachteten Monolagenstrukturen (siehe Kap. 5) Einfluss auf die Lumineszenz haben. Ferner wird die temperaturabhängige und filmdickenabhängige Evolution der Lumineszenzspektren untersucht. Zudem ist hier die Fragestellung interessant, ob die Lumineszenz ultradünner Tc-Filme im Bereich unterhalb 3 ML Filmdicke auch durch das Metall-Substrat unterdrückt wird, wie das bereits bei Quaterthiophen (4T) oder PTCDA auf Ag(111) beobachtet wurde [24]. Denkbar ist, dass sich aufgrund der im Vergleich zum 4T schwächeren Bindung der Tc-Moleküle an das Ag(111) (vgl. Abschn. 5.4) das Lumineszenzverhalten ultradünner Tc-Filme gegenüber 4T unterscheidet bzw. die Lumineszenz weniger stark gelöscht wird.

6.1 Übersichtsspektren Tc auf Ag(111)

„Tc-Lösungsmittelspektren“

Um eine Vorstellung von den intrinsischen Eigenschaften von Tetracen zu bekommen, wurde Tc in Toluol gelöst und anschließend mittels PL- und optischer Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Die Absorption der Tc-Lösung wurde mit einem Beckman-Absorptions-Spektrometer (DU Series 7000) gemessen. Zur PL-Messung wurde

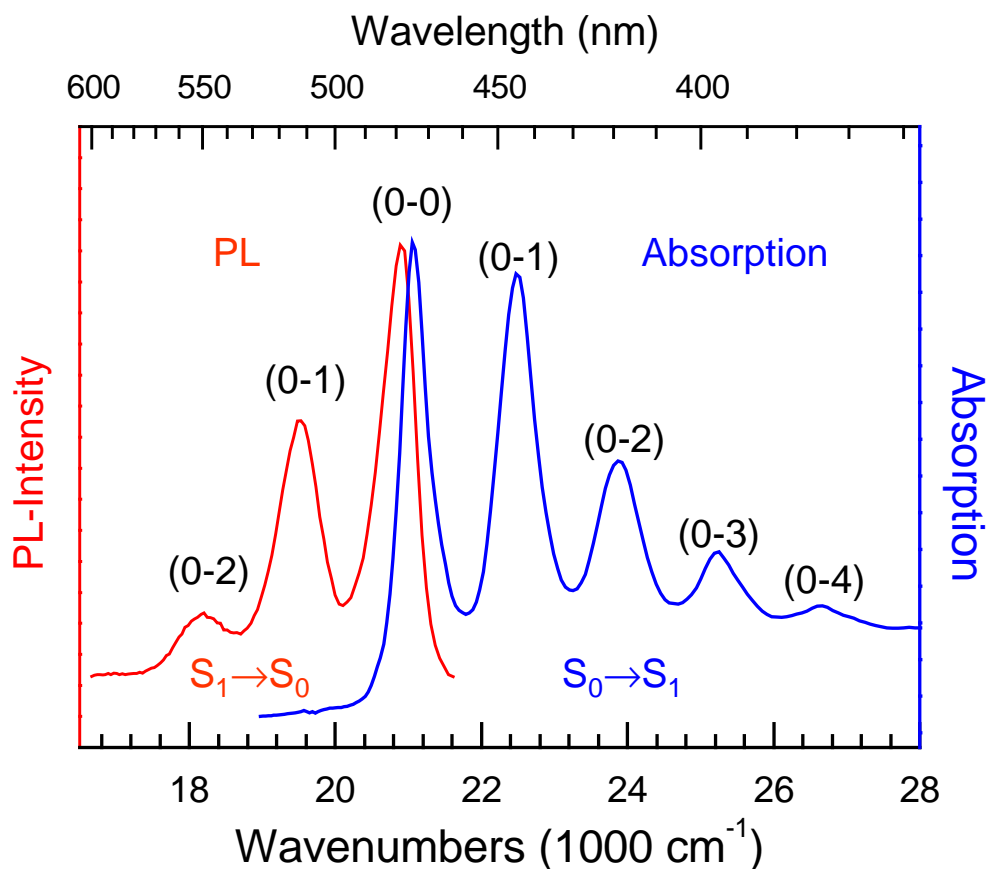


Abb. 6.1: PL- und Absorptionsspektren von Tc gelöst in Toluol bei Raumtemperatur (Tc-Konzentration: $c = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Sowohl in der PL als auch in der Absorption sieht man den elektronischen (0-0)-Übergang und die ankoppelnde vibronische Schwingungsprogression.

die Tc-Lösung mit einem Ar-Laserstrahl der Wellenlänge 458 nm mit einer Leistung von 12.5 mW angeregt. Die Lumineszenz wurde senkrecht zum Anregungsstrahl detektiert (Details zu den Messungen s. Abschn. 4.3). Die gemessenen Spektren sind in Abb. 6.1 dargestellt. Die Spektren sind vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Monomer-Spektren von Tc in Lösung (s. Abschn. 3.3, Abb. 3.3) [25,45]. Wie erwartet findet man einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf der Lumineszenz und der Absorption [28]. Sowohl in der Photolumineszenz als auch in der Absorption erkennt man neben dem rein elektronischen 0-0-Übergang zusätzlich eine vibronische Schwingungsprogression. Die vibronischen Banden sind in Abb. 6.1 mit (0-1), (0-2), ... bezeichnet. Die Stokes-Verschiebung ($\hat{=}$ Abstand der 0-0-Banden ($S_0 \rightarrow S_1$) in PL und Absorption) beträgt 163 cm^{-1} . Sie ist auf eine im Vergleich zum Grundzustand leicht geänderte Molekülgeometrie im angeregten Zustand zurückzuführen. Der Abstand benachbarter vibronischer Banden beträgt in der Absorption 1340 cm^{-1} bis 1420 cm^{-1} und in der Photolumineszenz 1330 cm^{-1} bis 1360 cm^{-1} .

Beim Übergang vom Einzelmolekül zum Festkörper ändern sich die optischen Eigenschaften grundlegend. Die erwarteten Änderungen wurden in Abschn. 2.1.4 vorgestellt.

Übersichtsspektren von Tc-Dünnschichten auf Ag(111)

Wächst man Tetracen, wie in Abschn. 4.2.2 beschrieben, auf einem Ag(111)-Kristall bei 250 K auf, so unterscheiden sich alle beobachteten Spektren deutlich von den Tc-Lösungsmittelspektren in Abbildung 6.1. Aufgrund des Solvent-Shifts ist der elektronische 0-0-Übergang aller beobachteten Tc-Spektren auf Ag(111) um mindestens 2000 cm^{-1} in den niederenergetischen Bereich verschoben. Die gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur der Lösungsmittelspektren ist auf der Ag(111)-Oberfläche nicht mehr zu beobachten.

Abbildung 6.2 zeigt eine Übersicht über die beobachteten PL-Spektren von Tc auf Ag(111). Alle Spektren wurden im Temperaturbereich um 50 K gemessen und auf die jeweils maximale Peakintensität normiert (Film- und Messparameter s. Abb. 6.2). Man erhält bei gleichen Präparations-Parametern der Tc-Filme zum Teil sehr unterschiedliche Spektren. Prinzipiell lassen sich die beobachteten Spektren in zwei grundlegend unterschiedliche Klassen einteilen. Eine Klasse beinhaltet die „breitbandigen“ Spektren (s. Abb. 6.2, Spektrum a bis f), die zweite Klasse die „schmalbandigen“ Spektren (s. Abb. 6.2, Spektrum g und h).

Die Klasse der „breitbandigen“ Spektren zeichnet sich durch eine Vielzahl vibronischer Banden aus (Abb. 6.2, Spektrum a bis f). Aufgrund der energetischen Peakbreite sind die Einzelbanden in ihrer Form nicht aufgelöst. Innerhalb dieser Klasse findet man eine starke Variation der vibronischen Ankopplung, so dass die Gestalt der einzelnen Spektren sich deutlich unterscheiden kann. Dadurch, dass die Einzelbanden nicht aufgelöst werden können, ist eine exakte Bestimmung der Halbwertsbreite (FWHM) der Banden schwierig. Die beobachteten Banden sind jedoch sicher breiter als 700 cm^{-1} . Vergleicht man die beobachteten breitbandigen Spektren mit dem in Abb. 6.2 eingezeichneten Literaturspektrum (i) eines Tc-Einkristalls ([110]), so fällt auf, dass vor allem das Spektrum f in der Form sehr ähnlich zum Literaturspektrum ist. Auch die Banden des Einkristallspektrums sind eher breitbandig. Die FWHM des hochenergetischen Übergangs (0-0-Übergang) sowohl vom Spektrum f als auch vom Literaturspektrum beträgt ca. 600 cm^{-1} . Auffällig ist, dass die gemessenen Spektren auf Ag(111) im Vergleich zum Einkristallspektrum um ca. 400 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben sind. Die Richtigkeit der Wellenlängenkalibrierung des optischen Spektrometers wurde mehrfach mittels einer Xe-Eichlampe und mittels bekannter Laserwellenlängen überprüft (s. Anhang B.3), ein Fehler in der Wellenlängen-Kalibrierung des Spektrometers erscheint deshalb ausgeschlossen. Die PL-Verschiebung relativ zu den Literaturspektren von Tc-Einkristallen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls für Tc auf Saphir(0001) (s. Abschn. 7.2.1), Tc auf epitaktischen Al_2O_3 (s. Abschn. 7.2.2) und von M. Voigt et al. mit einem anderen optischen Setup für Tc auf HOPG beobachtet [174]. Deshalb ist die Ag-Oberfläche vermutlich nicht für die PL-Verschiebung verantwortlich.

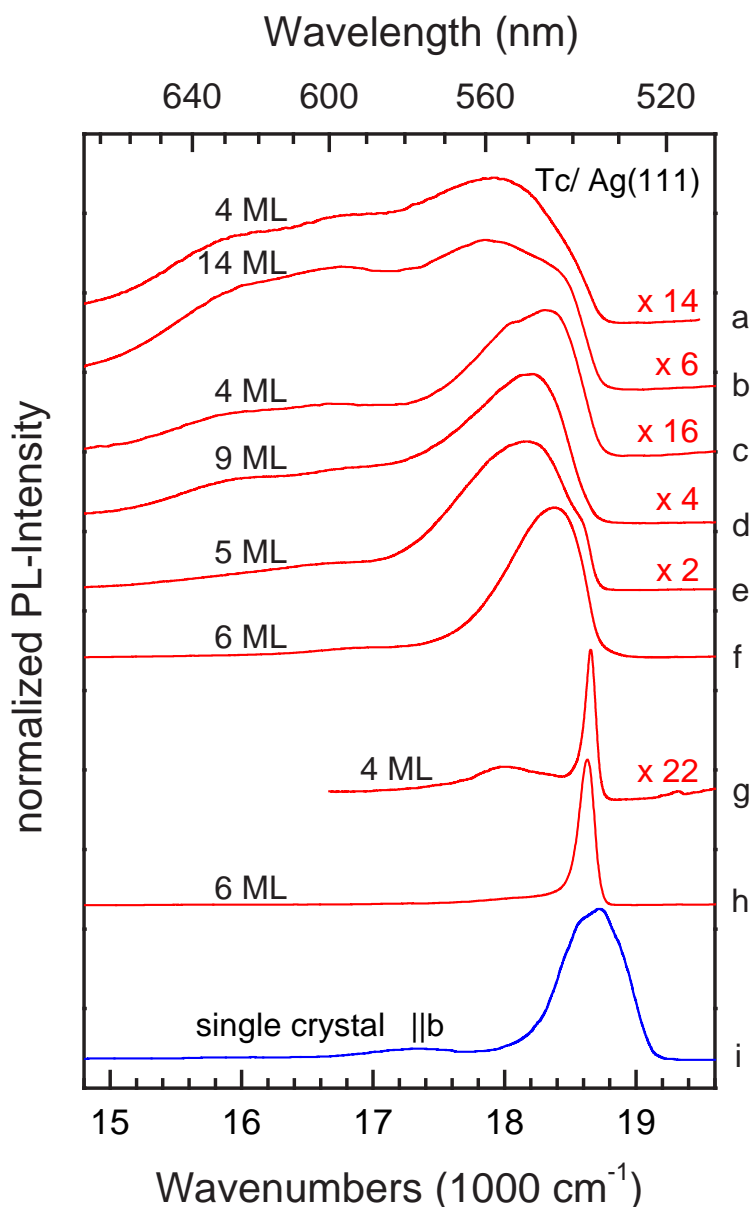


Abb. 6.2: Übersicht über die PL-Spektren von Tc-Dünnschichten auf Ag(111), die im Temperaturbereich um 50 K detektiert wurden (Spektrum a bis h). Zusätzlich wurde das PL-Spektrum eines Tc-Einkristalls beigelegt (Spektrum i) [110], das bei 8 K gemessen wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Spektren auf die gleiche maximale Intensität skaliert. Die Skalierungsfaktoren sind angegeben. Die zu den Spektren e und f gehörigen Dünnschichten wurden bei 230 K präpariert, der Film zu Spektrum f wurde zusätzlich vor der PL-Messung 5 min lang auf 250 K getempert. Die Dünnschichten aller anderen Spektren (a-d, g, h) wurden bei 250 K präpariert. Die Spektren a, c und d wurden bei 458 nm, die Spektren b und e bis h wurden bei 476 nm angeregt. Der z. T. beobachtete Intensitätsanstieg im Bereich $>19\,000\text{ cm}^{-1}$ ist auf das Streulicht des anregenden Lasers zurückzuführen. Zu den Spektren a, c, e, f und h wurden LEED-Bilder der Tc-Filme aufgenommen (s. Anhang E.3).

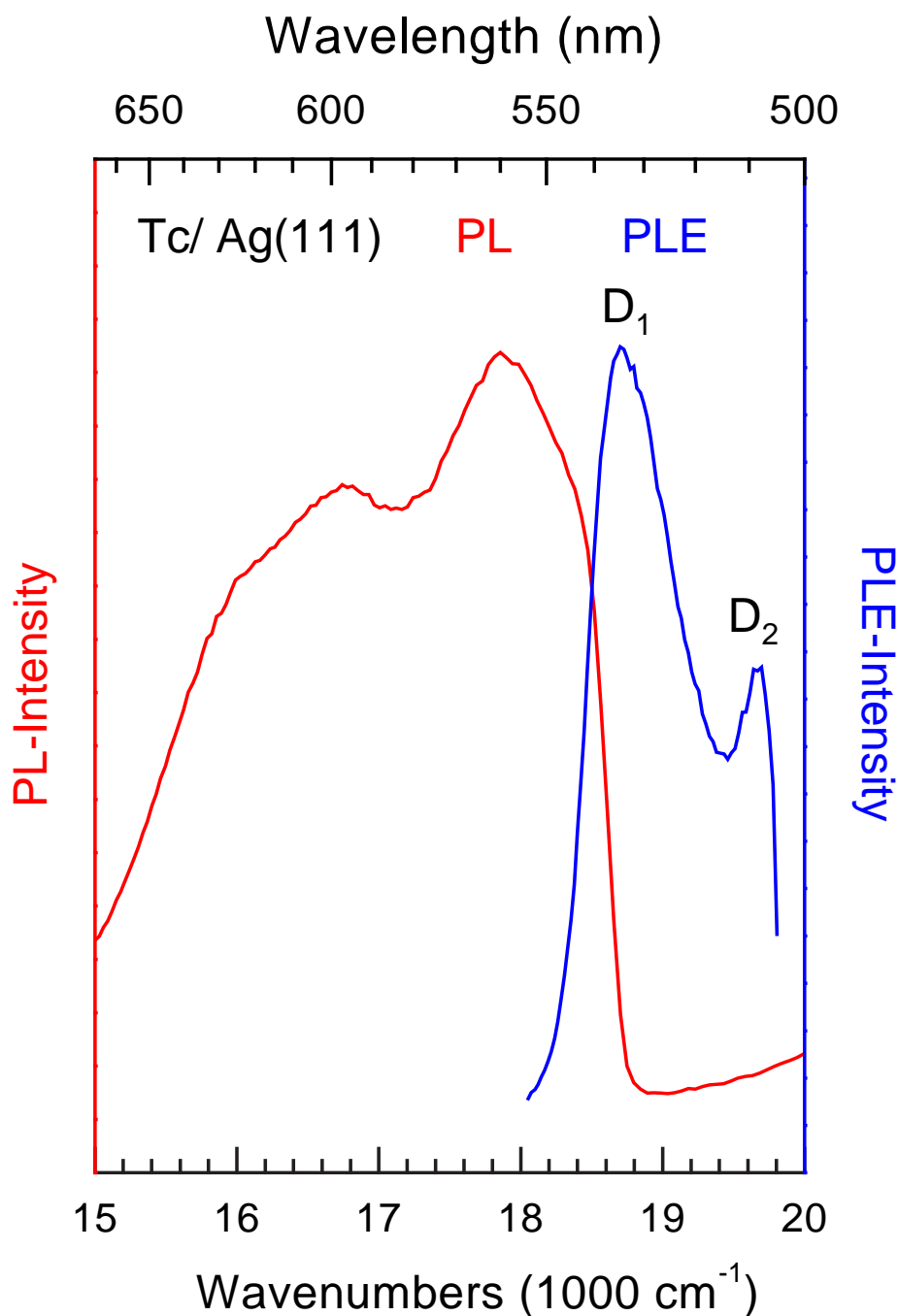


Abb. 6.3: Breitbandige Lumineszenz: PL- und PLE-Spektrum von Tc/Ag(111) (Film-Präparationstemperatur 250 K, Filmdicke 14 ML, Messtemperatur 55 K, $\lambda_{ex}(PL)$ 476 nm, $\lambda_{det}(PLE)$ 600 nm). Der Anstieg der PL-Intensität oberhalb von 19000 cm^{-1} ist auf Streulicht vom anregenden Laserstrahl zurückzuführen. Mit D_1 und D_2 sind die Übergänge von den unterschiedlichen Exzitonenbändern der Davydov-Aufspaltung bezeichnet. Das beobachtete PL-Spektrum entspricht Spektrum b in Abb. 6.2.

In Abb. 6.5 ist ein typisches breitbandiges PL-Spektrum nochmals herausgegriffen. Zusätzlich ist hier das zugehörige PLE-Spektrum gezeigt, das mit dem Farbstofflaser gemessen wurde (Farbstoff: Coumarin 7; Detektionswellenlänge 600 nm). Vergleicht man die Lage der PL-Banden mit den Werten, die aus Absorptionsmessungen an Einkristallen bekannt sind (Zusammenstellung s. Abschn. 3.3, Tab. 3.3), so kann man den Banden Übergänge auf die beiden unterschiedlichen Exzitonenzonen der Davydovaufspaltung zuordnen [110, 111, 114, 129]. Wie zuvor die PL-Spektren sind jedoch auch die gemessenen PLE-Spektren im Vergleich zu den Einkristalldaten um ca. 400 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Man beobachtet hier eine Davydov-Aufspaltung in der Größe von 940 cm^{-1} . Diese Aufspaltung ist ca. 300 cm^{-1} größer als die Aufspaltung, die an Einkristallen gemessen wurde. Eine mögliche Begründung für die größere Aufspaltung ist, dass die Moleküle im Dünnschicht vermutlich anders angeordnet sind als im Einkristall. Dadurch ergibt sich eine geänderte Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Da die Davydov-Aufspaltung durch die Wechselwirkung translationsinäquivalenter Moleküle in der Einheitszelle bestimmt wird (s. Abschn. 2.1.4), muss eine geänderte Molekülanordnung direkte Auswirkungen auf die Größe der Davydov-Aufspaltung haben. Als weitere Begründung für die sehr große Davydov-Aufspaltung kommen Probleme bei der Normierung der Spektren in Frage. Da die Emission der Farbstoff-Laserleistung im Tuningbereich nicht konstant ist (vgl. Abschn. 4.1, Abb. 4.3), wurden die Spektren zur Normierung (wie in Anhang B.2 beschrieben) durch die Anregungsleistung geteilt. Insbesondere die höherenergetische Davydov-Komponente D_2 liegt am Rand des Tuningbereiches, wodurch sich bei der Normierung Probleme ergeben können, da man hier durch sehr kleine Zahlenwerte teilt. Somit ist die exakte Position und die Intensität der beobachteten zweiten Davydovkomponente etwas fraglich.

Die Größe der Stokes-Verschiebung (Abstand der 0-0-Bande des PL- und PLE-Spektrums) ist nicht einfach zu bestimmen, da die 0-0-Bande in der Photolumineszenz nicht aufgelöst ist. Aus Abbildung 6.3 lässt sich ein Wert für die Stokes-Verschiebung von ca. 400 cm^{-1} abschätzen. Dieser Wert ist beispielsweise im Vergleich zum 4T (Quaterthiophen) auf Ag(111) (Stokes-Verschiebung hier 20 cm^{-1} [51]) sehr hoch. Die Stokes-Verschiebung lässt sich im Rahmen eines Bändermodells verstehen (s. Abb. 6.4). Bei $T = 0 \text{ K}$ befinden sich alle Moleküle im Grundzustand ($k = 0$). Aufgrund der Auswahlregel $\Delta k = 0$ für optische Übergänge sind nur Übergänge am Γ -Punkt möglich (s. Abschn. 2.1.2). Deshalb ist zu erwarten, dass die Stokes-Verschiebung für $T = 0 \text{ K}$ verschwindet, da sowohl beim Absorptions- (bzw. PLE-) als auch beim Photolumineszenz-Übergang die gleichen Energiezustände beteiligt sind (s. Abb. 6.4). Ist die thermische Energie ($k_B T$) jedoch größer als die Energie ν des Phononenbandes, können Gitterschwingungen angeregt werden und an den Grundzustand ankoppeln. Im Gegensatz zum 4T, bei dem im Temperaturbereich unterhalb von 100 K keine signifikante Änderung der Stokes-Verschiebung detektiert wurde [51, 175], scheint bei Tc die Energie der Gitterschwingungen im detektierten Temperaturbereich ($T > 40 \text{ K}$) tatsächlich klein gegenüber der thermischen Energie zu sein. Somit sind für $T > 40 \text{ K}$ in der Absorption

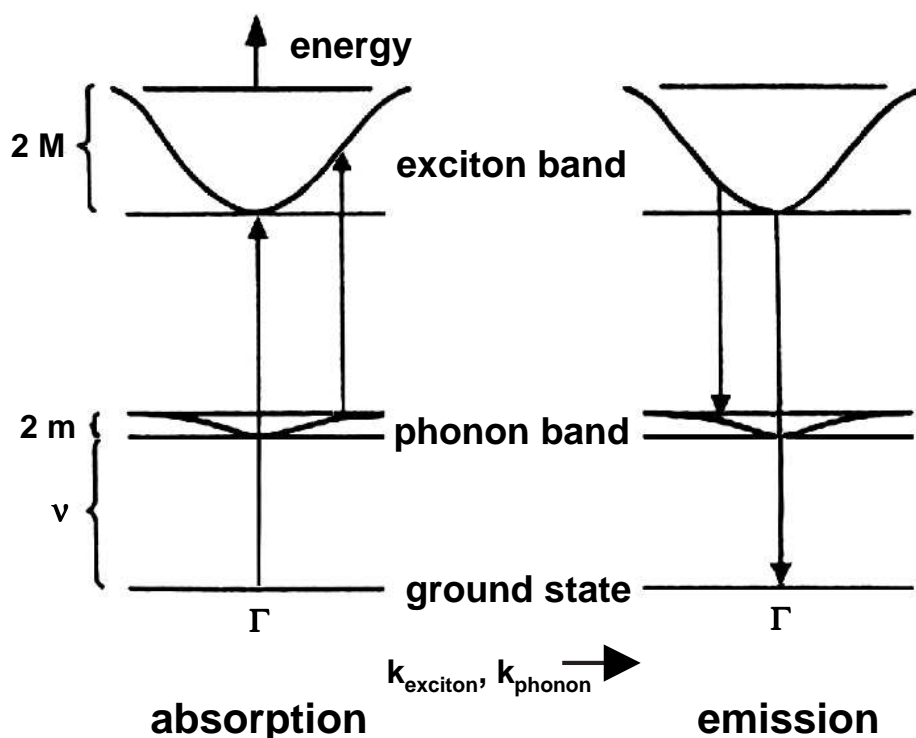


Abb. 6.4: Schematisches Bänderdiagramm zur Darstellung der optischen Übergänge in Absorption und Photolumineszenz (nach [15]). $2M$ und $2m$ ist die Breite des Exziton- bzw. Phononenbandes und ν die Energie des ankoppelnden Phonons. Γ bezeichnet den Punkt mit $k = 0$. Ist ν kleiner als die thermische Energie ($k_B T$), so können Phononen mit $k \neq 0$ am optischen Übergang beteiligt sein. Details s. Text.

(bzw. PLE) Übergänge aus Zuständen möglich, die weiter am Rand der Brillouin-Zone liegen ($k \neq 0$) (s. Abb. 6.4). Da i. Allg. die Breite des Exzitonbandes ($2M$) größer ist als die des Phononenbandes ($2m$) [15] und da Tc eine positive Exziton-Bandmasse aufweist [45], kann man erwarten, dass der Schwerpunkt der Absorptionsbande mit steigender Temperatur zu höheren Energien verschiebt. Im Exzitonband werden für $T > 0$ K ebenfalls Zustände mit $k \neq 0$ besetzt. Da die Krümmung des Exzitonbandes normalerweise jedoch größer ist als die des Phononenbandes [15], ist der thermisch angeregte Impuls k der Exziton kleiner als der thermisch angeregte Impuls der Phononen (s. o.). Der PL-Übergang findet deshalb in der Nähe des Γ -Punktes statt, so dass die Energie des PL-Übergangs bei $T > 0$ K im Vergleich $T = 0$ K nur geringfügig zunimmt. Die Absorptionsbande hingegen verschiebt sich bei $T > 0$ K zu höheren Energien, da im Vergleich zum PL-Übergang der Absorptionsübergang weiter am Brillouinzonrand erfolgen kann und die Krümmung des Exzitonbandes größer ist als die des Phononenbandes (s. oben). Daraus resultiert die beobachtete Stokes-Verschiebung.

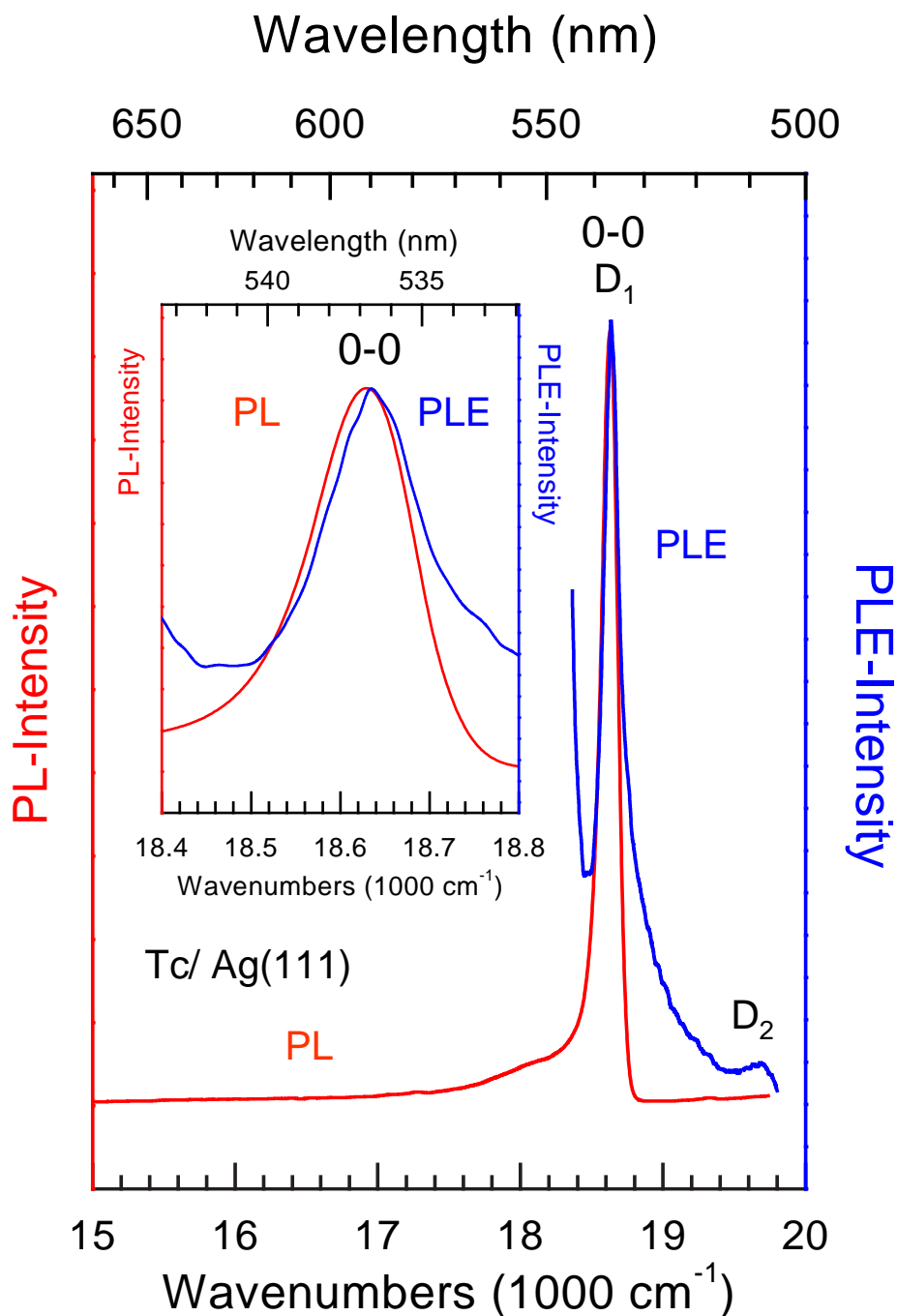


Abb. 6.5: Schmalbandige Lumineszenz: PL- und PLE-Spektrum von Tc/Ag(111) (Film-Präparationstemperatur 250 K, Filmdicke 6 ML, Messtemperatur 48 K, $\lambda_{ex}(PL)$ 476 nm, $\lambda_{det}(PLE)$ 547 nm). Der Anstieg der PLE-Intensität unterhalb von ca. 18400 cm^{-1} ist auf Streulicht vom anregenden Laserstrahl zurückzuführen. Das beobachtete PL-Spektrum entspricht Spektrum h in Abb. 6.2. Mit D_1 und D_2 sind die Übergänge von den unterschiedlichen Exzitonenzuständen der Davydov-Aufspaltung bezeichnet. Der Einsatz in dieser Abbildung zeigt den elektronischen 0-0-Übergang nochmals vergrößert.

Die Klasse der „schmalbandigen“ optischen Spektren zeichnet sich durch Banden mit geringer Halbwertsbreite (FWHM) aus. Die FWHM des hochenergetischsten Übergangs beträgt bei 48 K 140 cm^{-1} und ist damit um mindestens einen Faktor 4 bis 5 schmäler als die FWHM bei den breitbandigen Spektren. Selbst in der Literatur wurden keine vergleichbaren Spektren mit solch geringen Bandenbreiten beobachtet. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man in Abbildung 6.2 das gemessene schmalbandige Spektrum (h) mit dem Literaturspektrum eines Tc-Einkristalls (Spektrum i) vergleicht. Zusätzlich zu den schmalen Bandenbreiten fällt auf, dass die vibronische Ankopplung im Vergleich zu den breitbandigen Spektren viel geringer ausfällt bzw. fast verschwunden ist. Annähernd die gesamte Intensität ist im rein elektronischen Übergang vereint.

In Abbildung 6.5 ist das schmalbandige PL-Spektrum eines 6 ML dicken Tc-Filmes bei 48 K nochmals dargestellt. Zusätzlich ist hier das PLE-Spektrum, das mit dem Farbstofflaser bei der gleichen Temperatur gemessen wurde, gezeigt (Farbstoff: Coumarin 7; Detektionswellenlänge 547 nm). Der Anstieg der PLE-Intensität unterhalb von 18200 cm^{-1} ist auf die Annäherung der Primärlaserlinie an die Detektionswellenlänge zurückzuführen. Die FWHM der 0-0-Bande im PLE-Spektrum beträgt ca. 180 cm^{-1} und ist damit in der gleichen Größenordnung wie die FWHM des PL-Spektrums (140 cm^{-1} , s. o.). Die Stokes-Verschiebung ist bei dieser Temperatur sehr gering und beträgt 23 cm^{-1} . Sie ist im Vergleich zu den breitbandigen Spektren um etwa einen Faktor 15 kleiner. Die Stokes-Verschiebung kann ebenfalls im Rahmen des Bändermodells (vgl. Abb. 6.4) interpretiert werden. Diese Interpretation findet sich in Abschn. 6.5.

Auch im PLE-Spektrum in Abb. 6.5 kann man wie bereits zuvor beim PLE-Spektrum der breitbandigen Spektren die beiden Übergänge auf die unterschiedlichen Exzitonenzustände der Davydov-Aufspaltung beobachten. Die Größe der Davydov-Aufspaltung beträgt 1060 cm^{-1} . Somit ist die Aufspaltung hier im Vergleich zu den Literaturspektren von Einkristallen um 420 cm^{-1} und im Vergleich zu den breitbandigen Spektren um 120 cm^{-1} größer. Als Begründungen für die vergrößerte Aufspaltung können hier ebenfalls die Argumente angeführt werden, die bereits bei den breitbandigen Spektren zur Erklärung der Größe der Davydov-Aufspaltung vorgestellt wurden (geänderte Wechselwirkung der Nachbarmoleküle durch eine modifizierte Kristallstruktur und Probleme bei der Normierung der PLE-Spektren).

Im Rahmen der Messmöglichkeiten unterscheiden sich die Präparationsparameter (wie z. B. Wachstumstemperatur und Wachstumsgeschwindigkeit) der Tc-Filme in Abbildung 6.2 nicht. Auch von der Filmdicke hängt das Auftreten der breitbandigen und schmalbandigen Spektren nicht ab. Dies zeigt, dass die Struktur der Tc-Filme extrem empfindlich auf die Präparationsparameter reagiert. Somit ist die PL-Spektroskopie eine sehr gut geeignete Methode, um Unterschiede in der Struktur aufzuzeigen. Da man aufgrund des Stranski-Krastanov-Wachstums aus den LEED-Untersuchungen nur Informationen über die Monolage, nicht aber die Multilage erhält (s. Kap. 5), die Lumineszenz jedoch aus den Multilagen stammt (s. Abschn. 6.9), wurden zu den optisch charakterisierten Tc-Filmen nur exemplarisch LEED-Bilder aufgenommen. Zu den Spektren a,

c, e, f und h aus Abb. 6.2 existieren LEED-Bilder, die im Anhang E.3 dargestellt sind. Aus den LEED-Bildern gibt es keine Hinweise darauf, dass sich die Struktur der Filme unterscheidet, die für die breitbandigen bzw. schmalbandigen Spektren verantwortlich sind.

Hinsichtlich der Präparation der schmalbandigen Spektren fällt jedoch auf, dass die Filme, die schmalbandige Spektren aufwiesen, immer in mehreren Aufdampfzyklen gewachsen wurden. Trotzdem wurden zum Teil aber auch breitbandige Spektren beobachtet, wenn in mehreren Zyklen gewachsen wurde. Die Filme, die mit nur einem Wachstumszyklus präpariert wurden, zeigten jedoch immer breitbandige Spektren.

Abschließend lässt sich anmerken, dass bei den meisten präparierten Tc-Filmen breitbandige Spektren zu beobachten waren und die schmalbandigen Spektren eher die Ausnahme darstellten. Das Verhältnis der Zahl der Filme mit breitbandigen Spektren zur Zahl der Filme mit schmalbandigen Spektren beträgt etwa 10 zu 1.

6.2 Diskussion der Übersichtsspektren Tc auf Ag(111)

In dem vorangegangenen Abschnitt wurden die PL-Spektren verschiedener Tc-Filme, die bei gleichen Präparationsparametern (Wachstumstemperatur, Wachstumsgeschwindigkeit) gewachsen wurden, vorgestellt und verglichen. Die Tatsache, dass bei identischen Präparationsparametern bereits völlig unterschiedliche optische Spektren beobachtet werden können, unterscheidet Tc von vielen organischen Materialien. Beispielsweise wurden bei Quaterthiophen (4T) auf unterschiedlichen Substraten fast immer sehr ähnliche optische Spektren beobachtet (vgl. 4T/HOPG [16], 4T/Ag(111) [16, 51], 4T/ZnSe [176]). Ebenso hat die Kristallstruktur solcher 4T-Filme nur marginale Auswirkungen auf die Form der optischen Spektren (vgl. 4T/Ag(111) [16, 51]).

Ganz anders verhält es sich bei Tc. Bereits durch einen Vergleich der Literaturspektren, deren Ergebnisse im Literaturüberblick in Abschn. 3.2 zusammengestellt sind, sieht man, dass Tc je nach Probenpräparation sehr unterschiedliche optische Spektren aufweist. Die Reinheit der Moleküle, die strukturelle Phase, in der die Moleküle wachsen und die Zahl der Defekte in den Tc-Einkristallen scheint deshalb einen maßgeblichen Einfluss auf die Form der optischen Spektren zu haben. Beispielsweise berichtet Nishimura et al. [38] von einer starken Umverteilung der Intensitäten in den Lumineszenzbanden für unterschiedliche Tc-Einkristalle, die auf die gleiche Weise präpariert wurden. Diese Umverteilung wurde hier mit einer geänderten Wechselwirkung des „self-trapped“-Exzitons mit dem Kristallgitter begründet.

Das Auftreten so völlig unterschiedlicher PL-Spektren bei identischen Präparationsparametern deutet darauf hin, dass es viele energetisch sehr ähnliche Strukturen gibt, die bei der Präparation der Filme entstehen können. Diesen Effekt bezeichnet man als

Polymorphismus [177, 178]. Er äußert sich hier darin, dass bereits geringfügige Änderungen in der Kristallstruktur die Form der PL-Spektren modifiziert.

Ein wichtiges Indiz dafür, dass das unterschiedliche optische Verhalten auf die Kristallstruktur der Filme zurückzuführen ist, liefert die Tatsache, dass die „schmalbandigen“ Spektren nur beobachtet wurden, wenn in mehreren Zyklen aufgedampft wurde. Vermutlich findet nach jedem Aufdampfzyklus ein Reifungsprozess der Kristallite auf der Oberfläche statt, der zu einer deutlichen Verbesserung der Kristallstruktur bzw. zu einer Minimierung der Defekte in den Kristalliten führt.

Die schwache vibronische Ankopplung und der stark ausgeprägte elektronische 0-0-Übergang der „schmalbandigen“ Spektren deutet auf einen zusätzlichen Festkörpereffekt hin, nämlich die Superradianz. Superradianz liefert ein weiteres Indiz für die hohe Kristallqualität dieser Tc-Filme mit „schmalbandigen“ Spektren, da Superradianz nur auftreten kann, wenn ein freies Exziton gut mit anderen freien Exzitonen wechselwirken kann und nicht durch etwaige Defekte im Kristallgitter gestört wird (s. Abschn. 2.1.6). Das Phänomen einer möglichen Superradianz wird in Abschnitt 2.1.6 nochmals genauer untersucht.

6.3 Temperaturabhängige Evolution der optischen Eigenschaften

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Photolumineszenz von Tc-Einkristallen [38, 110, 111, 113, 117, 118] und Tc-Dünnschichten [120, 153] sich drastisch als Funktion der Temperatur ändern kann. Hierbei wurden eine Reihe von Phänomenen in den optischen Spektren beobachtet, wie z. B. Phasenübergänge, die mit strukturellen Übergängen gekoppelt sind oder z. B. „self-trapping“ von Exzitonen (s. Abschn. 3.3). In diesem Abschnitt wird nun untersucht, inwieweit man auch bei den auf Ag(111) gewachsenen Tc-Filmen temperaturabhängige Änderungen der PL-Spektren beobachten kann. Dazu wurde ein Tc-Film mit „breitbandiger“ und einer mit „schmalbandiger“ Lumineszenz untersucht. Beide Filme wurden wie üblich bei 250 K präpariert. Anhand des Temperaturverhaltens der optischen Spektren sollte eine Interpretation der gemessenen Banden im Bild des freien Exzitons (F-Exziton) und des „self-trapped“-Exzitons durch Vergleich mit den Literaturspektren von Tc-Einkristallen möglich sein (s. Abschn. 3.3).

Banden-Interpretation der breitbandigen PL-Spektren

Abbildung 6.6 zeigt die gemessenen PL-Spektren des breitbandigen Spektrentyps als Funktion der Temperatur. Mit steigender Temperatur findet eine starke Umverteilung der relativen Banden-Intensitäten statt. Im Bereich oberhalb von 230 K ist nur der mit

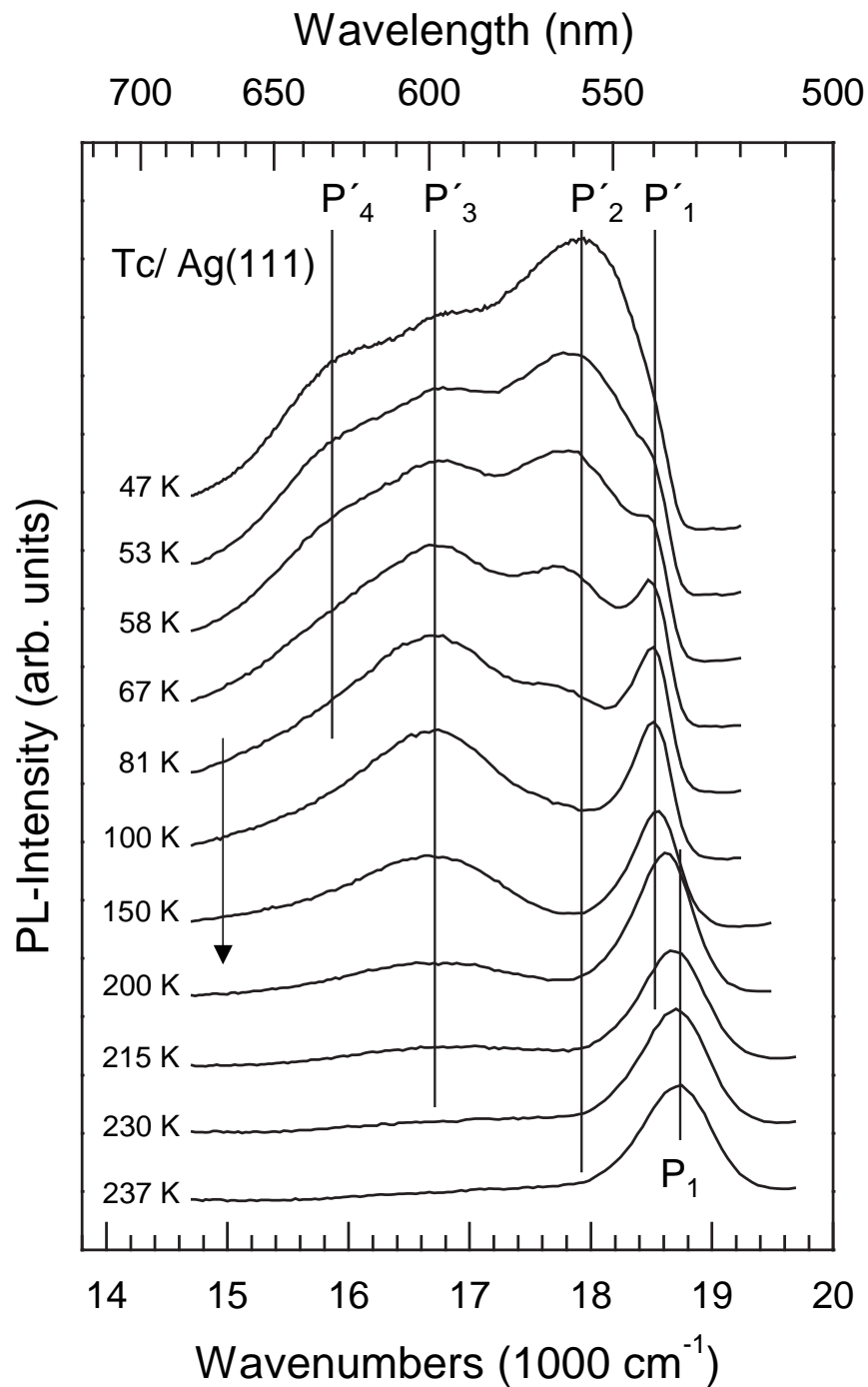


Abb. 6.6: Temperaturabhängige Evolution der breitbandigen PL-Spektren (Filmdicke 4 ML, Anregungswellenlänge 458 nm, Anregungsleistung 0.8 W, Laserstrahl unfokussiert, Laserspot-Durchmesser ca. 2 bis 3 mm). Die Spektrenserie wurde während des Aufwärmens aufgenommen. Der Pfeil zeigt die Temperaturentwicklung der Spektren an. Die Buchstaben P₁ bis P₄ bezeichnen die beobachteten Banden.

P_1 bezeichnete Übergang zu beobachten, dessen Maximum bei $(18\,700 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ liegt. Da es sich hierbei um den hochenergetischsten Übergang handelt, ist es sinnvoll, diesen als rein elektronischen Übergang des *freien Exzitons* ($F(0-0)$) zu interpretieren. Ein Vergleich mit den Literaturdaten des elektronischen Übergangs für Tc-Einkristalle (vgl. Abschn. 3.3, Tab. 3.2) stützt diese Interpretation. In der Literatur zu Tc-Einkristallen wurde typischerweise der elektronische Übergang der Tc-Hochtemperatur-Phase bei ca. $18\,800 \text{ cm}^{-1}$ bis $18\,900 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Wie bereits bei den 50 K-Übersichtsspektren von Tc auf Ag(111) (s. Abb. 6.2, Abschn. 6.1) sind die Literaturwerte des elektronischen Übergangs der Hochtemperatur-Phase leicht blau verschoben. Die Verschiebung des gemessenen 0-0-Übergangs (P_1) im Vergleich zu den Literaturwerten ist hier mit ca. 200 cm^{-1} geringer als bei tiefen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen betrug die Verschiebung etwa 400 cm^{-1} (s. Abschn. 6.1).

Oberhalb von 230 K sind in Abb. 6.6 keine Banden zu beobachten, die auf eine vibronische Ankopplung hindeuten. Zwischen 200 K und 150 K beobachtet man eine Rotverschiebung des elektronischen Übergangs (P_1) um ca. 200 cm^{-1} auf $(18\,470 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ (P'_1). Dies könnte auf einen Phasenübergang hindeuten, der in der Literatur bekannt ist und bei frei montierten Tc-Einkristallen im Bereich zwischen 160 K und 140 K oft beobachtet wurde [113, 117, 122]. Dieser Phasenübergang ist mit einer strukturellen Umwandlung verbunden. Für einen solchen Phasenübergang spricht, dass unterhalb von 150 K zusätzliche Banden (P'_2, P'_3, P'_4) auftreten, die ein Hinweis auf eine geänderte Wechselwirkung des freien Exzitons mit dem Kristallgitter liefern. Der Zustand P'_1 lässt sich somit ebenfalls einem *freien Exziton* ($F'(0-0)$) zuordnen. Im Folgenden wird die Zuordnung der Linien der Tieftemperaturphase, die sich nach einem möglichen Phasenübergang einstellt, mit einem Strich gekennzeichnet (z. B. $F'(0-0)$).

Unterhalb von 200 K wird zunehmend ein neuer Zustand (P'_3) besetzt, der bei etwa $(16\,670 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ liegt und dessen volle Halbwertsbreite um mehr als einen Faktor drei breiter ist als die des P_1 -Übergangs. Dieser Peak hat einen Abstand zum rein elektronischen $F'(0-0)$ -Übergang von $1\,800 \text{ cm}^{-1}$. In der Literatur zu Tc-Einkristallen beobachtet man einen Abstand zwischen dem $F'(0-1)$ - und dem $F'(0-0)$ -Übergang von etwa $(1\,200 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ [38, 45, 110, 119, 179]. Deshalb kann man, aufgrund des zu großen Abstandes ($1\,800 \text{ cm}^{-1}$), die Interpretation des P'_3 -Peaks als Schwingungsübergang $F'(0-1)$, bei dem ein Vibron an das freie Exziton ankoppelt, ausschließen. Die Interpretation des P'_3 -Peaks als Übergang in den zweiten schwingungsangeregten Zustand $F'(0-2)$ kann man ebenfalls ausschließen, da der Abstand zum $F'(00)$ mit $1\,800 \text{ cm}^{-1}$ viel zu gering ist. Man erwartet hier aus der Literatur einen Abstand von etwa $2\,600 \text{ cm}^{-1}$ [38, 45, 110]. Aufgrund der Bandenlage relativ zum elektronischen Übergang $F'(0-0)$ ist Interpretation des P'_3 -Übergangs als Emission aus einem Fallenzustand am plausibelsten. Dies wurde z. B. von Kolendritskii et al. für Tc-Einkristalle vorgeschlagen [113].

Unterhalb von etwa 100 K treten zwei weitere Banden bei $(17\,920 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ (P'_2) bzw. bei $15\,900 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ (P'_4) auf (vgl. Abb. 6.6). Auch die Interpretation dieser beiden Zustände ist nicht einfach möglich, da zum einen die gemessenen Peaklagen nicht

exakt mit den Peaklagen aus der Literatur übereinstimmen und zum anderen die Literatur teilweise sehr widersprüchliche Interpretationsansätze liefert. Durch Vergleich der Peaklagen mit den Literaturdaten kommen auf den ersten Blick für die Interpretation der P'_2 -Bande mehrere Möglichkeiten in Frage. Die Interpretation der P'_2 -Bande als $F'(0-1)$ -Übergang, bei dem das freie Exziton an eine Schwingung des elektronischen Grundzustandes ankoppelt, passt aufgrund des geringen Abstands nicht zum $F'(0-0)$ -Übergang (550 cm^{-1}). Man würde hier einen Abstand von etwa (1200 cm^{-1}) erwarten [38, 45, 110, 119, 179]. Zum anderen findet man in der Literatur zu Tc-Einkristallen, dass bei 17540 cm^{-1} eine Bande beobachtet wurde, die als Excimer-Zustand interpretiert wird [111–113]. Kolendritskii et al. stützt diese Interpretation auf PLE-Experimente, bei denen ein zusätzlicher Zustand im UV-Bereich zu beobachten war [113]. Die energetische Lage dieses zusätzlichen Zustandes in den PLE-Spektren entspricht der errechneten Position eines „Charge-Transfer“-Exzitons (CT), das mit der Entstehung eines Excimers auftritt [113]. Ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem in Abbildung 6.6 beobachteten P'_2 -Zustand ebenfalls um ein Excimer handelt, konnte anhand der durchgeführten PLE-Messungen nicht gefunden werden, da der Farbstoff-Laser nicht in dem Frequenzbereich arbeitete, in dem man das CT-Exziton erwartet. Die dritte und wahrscheinlichste Möglichkeit diesen Übergang zu interpretieren, ist im Bild des „self-trapped“-Exzitons (ST-Exziton). Ein ST-Exziton entsteht immer dann, wenn das freie Exziton stark mit dem Kristallgitter wechselwirkt. Die Ladung des Exzitons bewirkt eine Polarisation des Kristallgitters. Durch Polarisation wird das freie Exziton eingefangen und lokalisiert. Nishimura et al. fand ein solches ST-Exziton bei 18250 cm^{-1} für Temperaturen unterhalb von etwa 80 K [38]. Auch bei den hier vorgestellten Messungen wird die P_2 -Bande unterhalb von etwa 80 K dominant. Da das ST-Exziton auf die Wechselwirkung des Exzitons mit dem Kristallgitter zurückzuführen ist, können kleine Änderungen in der Kristallstruktur Auswirkungen auf die energetische Lage des ST-Exzitons haben. Zu bemerken ist, dass Excimer-Lumineszenz und ST-Exzitonen sich nicht gegenseitig ausschließen. Excimere sind spezielle ST-Exzitonen [13]. Aufgrund der Kristallstruktur von Tc ist jedoch kein Excimer zu erwarten (s. Absch. 2.1.5).

Die Interpretation des P'_4 -Zustandes ist ebenfalls schwierig. Der Zustand hat einen Abstand vom $F'(0-0)$ -Übergang von 2570 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt zwar innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert des Abstands zwischen $F'(0-0)$ und $F'(0-2)$ von $(2600 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ überein [38, 45, 110], trotzdem ist es ungewöhnlich, dass die $F'(0-2)$ -Bande zu beobachten ist, während die $F'(0-1)$ -Bande fehlt. Deshalb scheint auch hier die Interpretation des P'_4 -Peaks als Emission aus einem Fallenzustand sinnvoller.

Die gefundenen Bandenlagen wurden ebenfalls mit den Bandenlagen von Tc auf HOPG und den zugehörigen Banden-Interpretationen verglichen [174]. Die Ergebnisse stützen die Interpretation der Peaks P_1 und P'_1 als F-Exzitonen und die Interpretation des Peaks P'_2 als ST-Exziton. Die Peaks P'_3 und P'_4 sind hingegen bei Tc auf HOPG nicht zu beobachten.

Die beobachteten Banden der breitbandigen Spektren können nun wie folgt interpre-

tiert werden. Die Banden P_1 und P'_1 sind auf F-Exzitonen, die Bande P'_2 auf ST-Exzitonen und die Banden P'_3 und P'_4 auf die Emission aus Fallenzuständen zurückzuführen. Alle Bandenlagen aus Abbildung 6.6 und die zugehörigen Interpretationsmöglichkeiten sind in Tabelle 6.1 (Seite 113) nochmals zusammengestellt. Ferner werden in Abbildung 6.11 die beobachteten Peaklagen mit Literaturwerten von einem Tc-Dünnsfilm auf Glas bzw. mit den Literaturwerten von Tc-Einkristallen verglichen.

Temperaturabhängige Entwicklung der breitbandigen PL-Spektren

Betrachtet man in Abbildung 6.6 das Verhalten der PL-Intensität als Funktion der Temperatur, fällt auf, dass die Quantenausbeute Φ mit abnehmender Temperatur stark zunimmt. D. h. nichtstrahlende Prozesse verlieren mit fallender Temperatur an Bedeutung. Die Intensität der Photolumineszenz I_{PL} ist bestimmt durch die Quantenausbeute Φ gemäß [17]:

$$I_{PL} = \Phi \cdot I_0 = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \cdot I_0. \quad (6.1)$$

Dabei ist I_0 die anregende Intensität und k_r bzw. k_{nr} die Zerfallsrate für den strahlenden bzw. nichtstrahlenden Prozess. Die Zahl der nichtstrahlenden Prozesse nimmt mit steigender Temperatur exponentiell zu. Somit kann die nichtstrahlende Zerfallsrate k_{nr} analog zur Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionskinetik mit einem Arrheniusterm geschrieben werden [155]:

$$k_{nr} = k_{nr0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right). \quad (6.2)$$

Dabei ist ΔE die Aktivierungsenergie des nichtstrahlenden Prozesses. Somit lässt sich Gl. (6.1) mit Gl. (6.2) wie folgt umschreiben:

$$I_{PL} = \frac{1}{1 + \frac{k_{nr0}}{k_r} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)} \cdot I_0. \quad (6.3)$$

Für kleine Temperaturen T gilt nun $\frac{k_{nr0}}{k_r} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right) < 1$. Somit kann man Gl. (6.3) nähern durch (Bem.: $\frac{1}{1+x} \simeq 1 - x$, für $x < 1$):

$$I_{PL} \simeq \left(1 - \frac{k_{nr0}}{k_r} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)\right) \cdot I_0. \quad (6.4)$$

Nimmt man an, dass für $T \rightarrow \infty$ die PL-Intensität null ist, folgt:

$$I_{PL} \simeq \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)\right) \cdot I_0. \quad (6.5)$$

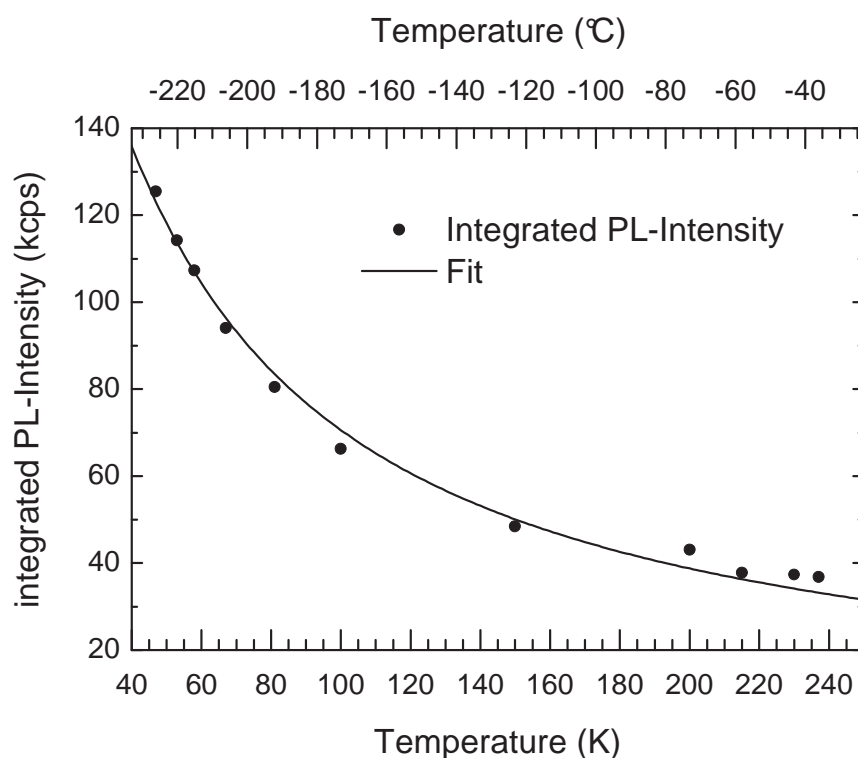


Abb. 6.7: Temperaturabhängige Evolution der integrierten Photolumineszenz. Aufgetragen wurden die integrierten PL-Intensitäten aus Abb. 6.6 über der zugehörigen Messtemperatur. Ferner ist das Ergebnis der Kurvenanpassung gemäß Gl. (6.5) eingezeichnet. Die PL-Intensität wurde auf die Filmdicke normiert.

Um die Aktivierungsenergie des nichtstrahlenden Prozesses zu bestimmen, wurde in Abbildung 6.7 die integrierte PL-Intensität als Funktion der Temperatur aufgetragen und anschließend mit Gl. (6.5) gefittet. Man erhält so eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = (3.4 \pm 0.5)$ meV. Dieser Wert stimmt innerhalb des Fehlers mit dem von Kazzaz et al. gefundenen Wert von 3.9 meV überein, der für kristallines Tetracen im Temperaturbereich unter 160 K durch eine Arrheniusauftragung ermittelt wurde [117]. Kazzaz et al. begründet die Aktivierungsenergie mit der Anregung von Gitterschwingungen [117]. Eine weitere mögliche Ursache für die Reduktion die PL-Emission bei höheren Temperaturen ist die nichtstrahlende Rekombination aus Fallenzuständen. Dabei wird das Exziton aus einem elektronisch angeregten Zustand, von dem es prinzipiell strahlend rekombinieren kann, durch thermische Anregung wieder entfernt und diffundiert durch den Kristall. Bei der Diffusion kann das Exziton von Fallenzuständen eingefangen werden, aus denen es nichtstrahlend rekombiniert. Bei höheren Temperaturen ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass das Exziton ein strahlendes Niveau durch thermische Anregung wieder verlässt. Somit erhöht sich auch mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit, dass das Exziton nichtstrahlende Fallenzustände erreicht. Dies hat eine Reduktion der Quanteneffizienz bei höheren Temperaturen zur Folge.

Treten in einem Molekülkristall freie Exzitonen (F) und „self-trapped“-Exzitonen (ST) auf, so stehen die F-Exzitonen und die damit verbundene F-Bande in der Lumineszenz im thermischen Gleichgewicht mit den ST-Exzitonen bzw. mit der ST-Bande. D. h. die Intensität der F-Bande nimmt mit sinkender Temperatur ab, gleichermaßen steigt die Intensität der ST-Bande [13]. Deshalb ist es prinzipiell möglich, aus dem Temperaturverhalten der Lumineszenz des F-Exzitons und des ST-Exzitons die „self-trapping“-Tiefe E_{SF} zu ermitteln. E_{SF} beschreibt die Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muss, um ein ST-Exziton in ein freies Exziton überzuführen (s. Abschn. 2.1.5, Abb. 2.4). Für das Intensitätsverhältnis von F-Exziton (I_F) und ST-Exziton (I_{ST}) als Funktion der Temperatur ergibt sich folgender arrheniusartiger Zusammenhang [38]:

$$\frac{I_F}{I_{ST}} \sim \frac{n_F}{n_{ST}} \sim \exp\left(-\frac{E_{SF}}{k_B \cdot T}\right). \quad (6.6)$$

Dabei ist n_F bzw. n_{ST} die Besetzungszahl des F- bzw. des ST-Exzitons. Da die Peaks des F- und des ST-Exzitons nicht getrennt aufgelöst werden konnten und auch eine Kurvenanpassung mittels überlagerter Voigt-Profile scheiterte, konnte diese Auswertung der „self-trapping“-Tiefe E_{SF} nicht durchgeführt werden. Man erwartet mit sinkender Temperatur einen Anstieg der Peakintensität des ST-Exzitons im Vergleich zum F-Exziton. Dieses Verhalten wird in der Tat auch qualitativ beobachtet (s. Abb. 6.6).

Banden-Interpretation der schmalbandigen PL-Spektren

Neben den temperaturabhängigen PL-Messungen an einem Tc-Film mit breitbandigem PL-Spektrum wurde auch ein 6 ML dicker Tc-Film mit schmalbandigem Spektrum temperaturabhängig vermessen. Abbildung 6.8 zeigt das gemessene Temperaturverhalten der PL-Spektren des schmalbandigen Spektrentyps, das während des Abkühlvorgangs gemessen wurde. Analog zu den breitbandigen Spektren (s. Abb. 6.6) wurde hier die Bezeichnung Q_1 bis Q_4 für die beobachtbaren PL-Übergänge eingeführt. Die beobachteten PL-Spektren ändern sich nicht als Funktion der Probenposition.

Schaut man sich die temperaturabhängigen PL-Spektren in Abb. 6.8 an, so fällt auf, dass die Bande Q_1 bei allen gemessenen Temperaturen das Spektrum dominiert. Da diese Bande die hochenergetischste Bande ist, liegt die Interpretation dieses Übergangs als rein elektronischer Übergang des freien Exzitons F(0-0) nahe. Im Vergleich zu den Literaturwerten für den F(0-0)-Übergang von Tc-Einkristallen [38, 45, 110] ist die Q_1 -Bande etwa um 250 cm^{-1} rot verschoben.

Vergleicht man das Verhältnis der Halbwertsbreite der 0-0-Bande zwischen den breit- und schmalbandigen Spektren (vgl. Abb. 6.8 bzw. Abb. 6.6), so ist die Halbwertsbreite des schmalbandigen Spektrums bei 200 K etwa um Faktor 1.6 geringer. Bei 50 K ist dieser Vergleich nicht möglich, da die 0-0-Bande des breitbandigen Spektrums nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Q_1 -Bande liegt 70 cm^{-1} unterhalb der P_1 -Bande der breitbandigen Spektren. Die P_1 -Bande wurde mit dem Übergang F(0-0) identifiziert. Ferner

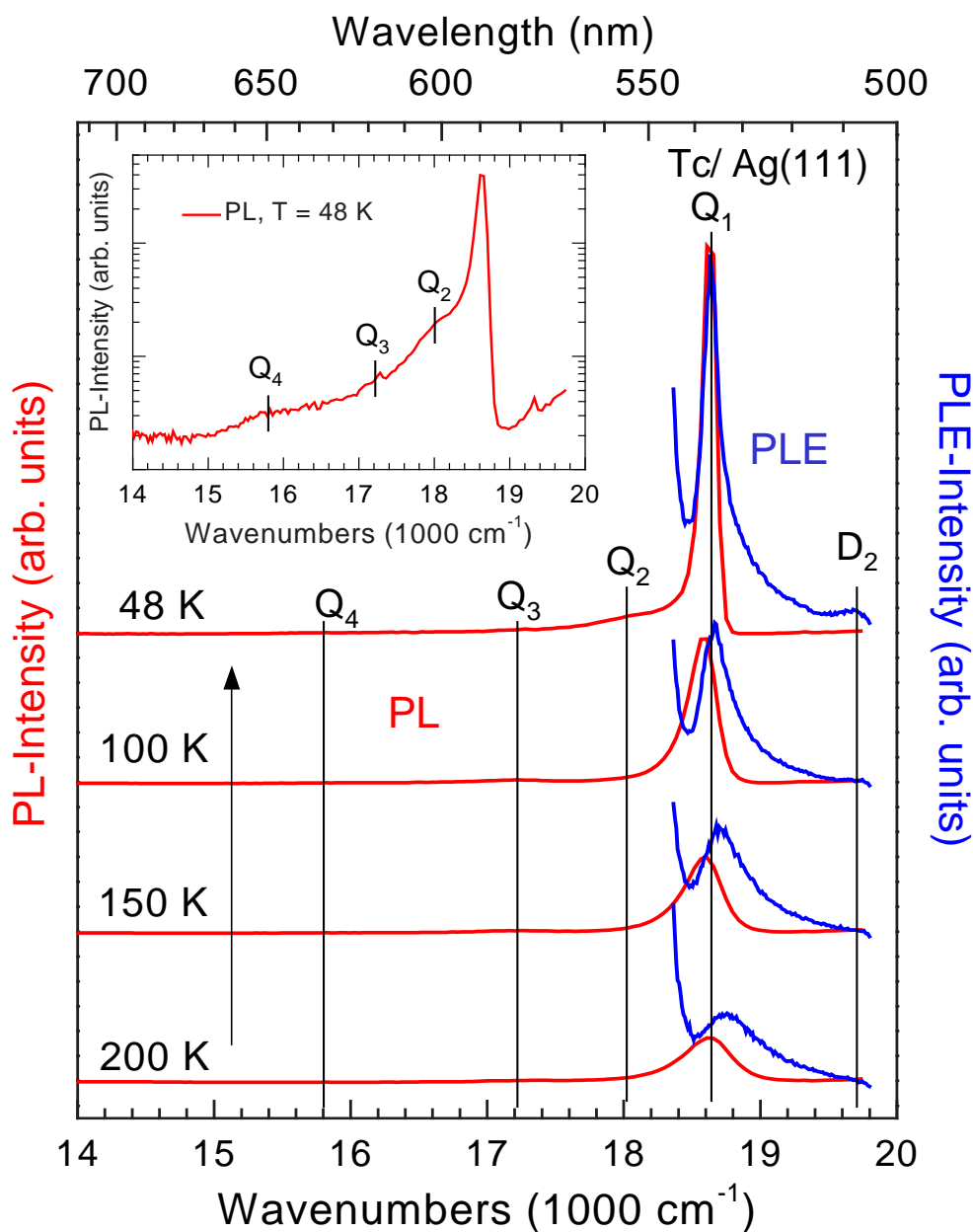


Abb. 6.8: Temperaturabhängige Evolution der schmalbandigen PL- bzw. PLE-Spektren (Filmdicke $d = 6$ ML, Anregungswellenlänge PL $\lambda_{ex}(PL) = 476$ nm, Anregungsleistung PL $P_{ex}(PL) = 500$ mW, Detektionswellenlänge PLE $\lambda_{det}(PLE) = 547$ nm, Anregungsleistung PLE $P_{ex}(PLE) \approx 40$ mW, Laserspot-Durchmesser bei PL und PLE fokussiert auf ca. 0.2 mm). Die Spektrenserie wurde während des Abkühlens aufgenommen (s. Pfeil). Die Buchstaben Q₁ bis Q₄ bezeichnen die beobachteten Banden. D₂ bezeichnet den Übergang auf das höherenergetische Exzitonenband der Davydov-Aufspaltung. Der Übergang auf das niederenergetische Band der Aufspaltung (D₁) wurde nicht eingezeichnet, für tiefe Temperaturen fällt er in etwa mit dem Übergang Q₁ zusammen. Im Einsatz in der Abbildung wurde das PL-Spektrum bei 48 K nochmals in logarithmischer Darstellung gezeigt, um die Lage der Banden Q₂ bis Q₄ identifizieren zu können.

liegt die Q_1 -Bande 160 cm^{-1} oberhalb der P'_1 -Bande, die dem Übergang des freien Exzitons $F'(0-0)$ nach dem temperaturabhängigen Phasenübergang zuzuordnen ist. Dies liefert ein Indiz dafür, dass die Interpretation der Q_1 -Bande mit dem elektronischen Übergang $F(0-0)$ korrekt ist.

Bei 200 K ähnelt das schmalbandige Spektrum in Form und Bandenlage sehr stark dem breitbandigen Spektrum (vgl. Abb. 6.6 und Abb. 6.8). Auch bei den breitbandigen Spektren ist bei hohen Temperaturen der $F(0-0)$ -Übergang dominant. Bei den schmalbandigen Spektren bleibt diese Dominanz des $F(0-0)$ -Übergangs (Q_1) jedoch auch bei tiefen Temperaturen erhalten. Die energetische Lage der Q_1 -Bande ändert sich beim Abkühlen nicht. Es scheint, als würde das Hochtemperaturspektrum beim Abkühlen „eingefroren“, ohne dass ein Phasenübergang stattfindet. Lediglich die Halbwertsbreite der Q_1 -Bande nimmt mit sinkender Temperatur ab und die Intensität steigt. Die Tatsache, dass die Bandenlage des elektronischen Übergangs (Q_1) sich nicht mit Temperatur ändert, deutet darauf hin, dass der Tc-Film hier im Gegensatz zum Tc-Film mit breitbandigen Spektren keinen Phasenübergang durchläuft.

Neben dem Q_1 -Übergang kann man bei tiefen Temperaturen mit gewisser Unsicherheit drei weitere Banden erkennen (Q_2 bis Q_4). Diese Banden sind jedoch so schwach, dass sie nur in der logarithmischen Darstellung als leichte Schultern des Q_1 -Übergangs zu erkennen sind (s. Einsatz in Abb. 6.8). Die Banden Q_2 bis Q_4 sind um einen Faktor 20 bis 100 schwächer als die Q_1 -Bande. Sie werden im Gegensatz zu den zusätzlichen Banden der breitbandigen Spektren (P'_2 bis P'_4) auch bei tiefen Temperaturen nicht dominant. Möglicherweise sind diese Banden auf eine zusätzliche Tc-Phase zurückzuführen, die sich ähnlich verhält wie Tc, das die breitbandigen Spektren hervorruft. Der Flächenanteil dieser Phase ist jedoch sehr gering, weshalb diese Bandenintensitäten sehr schwach sind. Vergleicht man die beiden schmalbandigen Spektren (g und h) in Abb. 6.2 (Abschn. 6.1) so fällt auf, dass die schwachen Zusatzbanden, die in Abb. 6.8 mit Q_2 bis Q_4 bezeichnet wurden, in beiden Spektren unterschiedliche Intensitätsverhältnisse relativ zum Hauptpeak (Q_1) aufweisen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die zusätzlichen Banden durch eine zweite Tc-Phase auf der Oberfläche hervorgerufen wurden, die in den beiden Filmen einen unterschiedlichen Flächenanteil aufweist. Im Vergleich zu den breitbandigen Spektren findet bei den schmalbandigen Spektren keine Umverteilung der relativen Bandenintensitäten als Funktion der Temperatur statt. Die integrale Gesamtintensität des schmalbandigen Spektrums ist, nachdem die Intensität auf die Filmdicke normiert wurde, bei der entsprechenden Temperatur im Rahmen des Messfehlers identisch mit der Gesamtintensität des breitbandigen Spektrums. Fast die gesamte Intensität ist bei den schmalbandigen Spektren im elektronischen Übergang ($F(0-0)$) vereint.

Die Q_3 -Bande, die bei $(17\,300 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird, hat von der $F(0-0)$ -Bande (Q_1) einen Abstand von ca. $1\,300 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Abstand ist typisch für den $F(0-1)$ -Schwingungsübergang in Tc-Einkristallen [38,45,110,119,179] (s. Abschn. 3.3, Tab. 3.2), so dass man die Q_3 -Bande als $F(0-1)$ -Schwingungsbande interpretieren kann.

Die Bande Q_2 liegt bei $(18\,030 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ und ist somit in ihrer energetischen Lage sehr ähnlich zur P'_2 -Bande des breitbandigen Spektrums (s. Abb. 6.6). Deshalb wird die Q_2 analog zur P'_2 -Bande (s. oben) und analog zur Literatur von Tc-Einkristallen [38] als ST-Exziton interpretiert. Für die Interpretation als ST-Exziton spricht, dass die Q_2 -Bande im Temperaturbereich unterhalb von ca. 100 K beobachtet wird. Dieses Verhalten ist typisch für das Auftreten von ST-Exzitonen bei Tc-Einkristallen [38].

Die Q_4 -Bande befindet sich bei $(15\,900 \pm 200) \text{ cm}^{-1}$. Der energetische Abstand dieses Peaks zur F(0-0)-Bande beträgt $(2\,700 \pm 200) \text{ cm}^{-1}$. Im Rahmen des Fehlers kann die Q_4 -Bande als Schwingungsübergang F(0-2) interpretiert werden, der für Tc-Einkristalle einen typischen Abstand von $2\,600 \text{ cm}^{-1}$ vom F(0-0)-Übergang aufweist [38, 45, 110].

Temperaturabhängige Entwicklung der schmalbandigen PL-Spektren

Wie bereits bei den breitbandigen Spektren erkennt man auch bei den schmalbandigen eine Zunahme der spektralen PL-Intensität mit sinkender Temperatur. Deshalb wurde hier, analog zur Analyse der breitbandigen Spektren, das PL-Signal über die gemessene Wellenlänge integriert und in Abbildung 6.9 über der Temperatur aufgetragen.

Auch bei den schmalbandigen Spektren steigt die PL-Intensität exponentiell mit sinkender Temperatur, so dass durch einen Fit der Messdaten mit Gl. (6.5) die Aktivierungsenergie für die nichtstrahlenden Prozesse ermittelt werden kann. Man erhält eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = (6.0 \pm 0.4) \text{ meV}$. Vergleicht man diesen Wert mit der Aktivierungsenergie, die für die breitbandigen Spektren aus Abbildung 6.7 ermittelt wurde, fällt auf, dass die hier ermittelte Aktivierungsenergie um einen Faktor 1.8 höher liegt als bei den breitbandigen Spektren. D. h., dass bei den schmalbandigen Spektren die nichtstrahlenden Prozesse weniger dominant sind. Wenn man bedenkt, dass ein möglicher nichtstrahlender Zerfallskanal der Einfang der freien Exzitonen in nichtstrahlenden Fallen an strukturellen Defekten sein könnte, ist die erhöhte Aktivierungsenergie ein Indiz dafür, dass die Kristallstruktur bei den schmalbandigen Spektren besser geordnet ist. Im Gegensatz zu den breitbandigen Spektren beobachtet man keine Umverteilung der Bandenintensitäten mit sinkender Temperatur. Annähernd die gesamte Intensität konzentriert sich auf den elektronischen 0-0-Übergang. Dieses Phänomen deutet auf das Auftreten von Superradianz hin, bei der durch Wechselwirkung der freien Exzitonen untereinander eine spontane verstärkte Emission auf der 0-0-Bande stattfindet. Diese spontane verstärkte Emission bewirkt, dass die nichtstrahlenden Prozesse unwahrscheinlicher werden. Das Phänomen der Superradianz wird in Abschn. 6.5 im Zusammenhang mit den hier beobachteten schmalbandigen PL-Spektren nochmals genauer diskutiert.

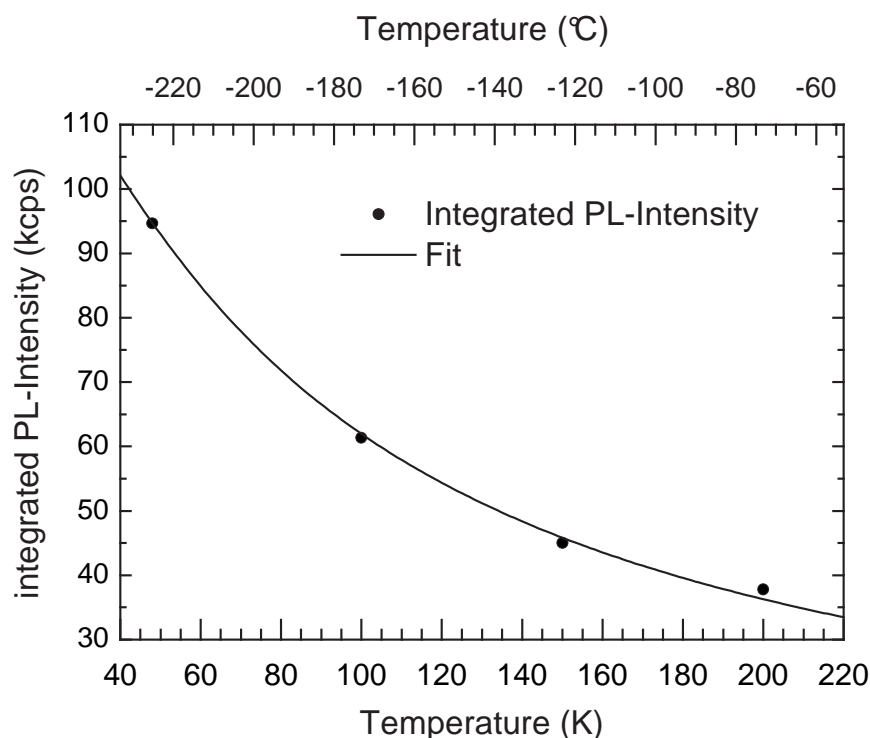


Abb. 6.9: Temperaturabhängige Evolution der integrierten Photolumineszenz. Aufgetragen wurden die integrierten PL-Intensitäten aus Abb. 6.8 über der zugehörigen Messtemperatur. Ferner ist das Ergebnis der Kurvenanpassung gemäß Gl. (6.5) eingezeichnet. Die PL-Intensität wurde auf die Filmdicke normiert.

Temperaturabhängige Entwicklung eines bei 100 K gewachsenen Tc-Filmes

Um den Einfluss der Kristallqualität auf das Lumineszenzverhalten der optischen Spektren näher zu untersuchen, wurde bei einer Ag(111)-Probentemperatur von 100 K ein 9 ML dicker Tc-Dünnsfilm gewachsen. Die Mobilität der Tc-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche sollte bei 100 K deutlich reduziert sein. Diese Annahme stützt sich auf LEED-Experimente, bei denen bei dieser Präparations-Temperatur keine geordnete Überstruktur beobachtet wurde (s. Abschn. 5.1, Abb. 5.3 (a)). Deshalb sollte der bei 100 K präparierte Film schlechter geordnet sein als ein bei 250 K gewachsener Film. Nach dem Wachsen des Filmes wurde die Probe weiter abgekühlt auf 43 K, um PL-Spektren des Filmes im Bereich 43 K bis 250 K bei steigender Temperatur aufzunehmen. Abbildung 6.10 (a) illustriert die temperaturabhängige Entwicklung der Photolumineszenz. Analog zu den temperaturabhängigen breitbandigen und schmalbandigen Spektren wurden die beobachteten PL-Banden mit R_i bzw. S_i ($i = 1, 2, \dots$) bezeichnet. Auch hier wurde die Bandenbezeichnung der Tieftemperspektren zur Kennzeichnung zusätzlich mit einem Strich versehen (z. B. R'_1).

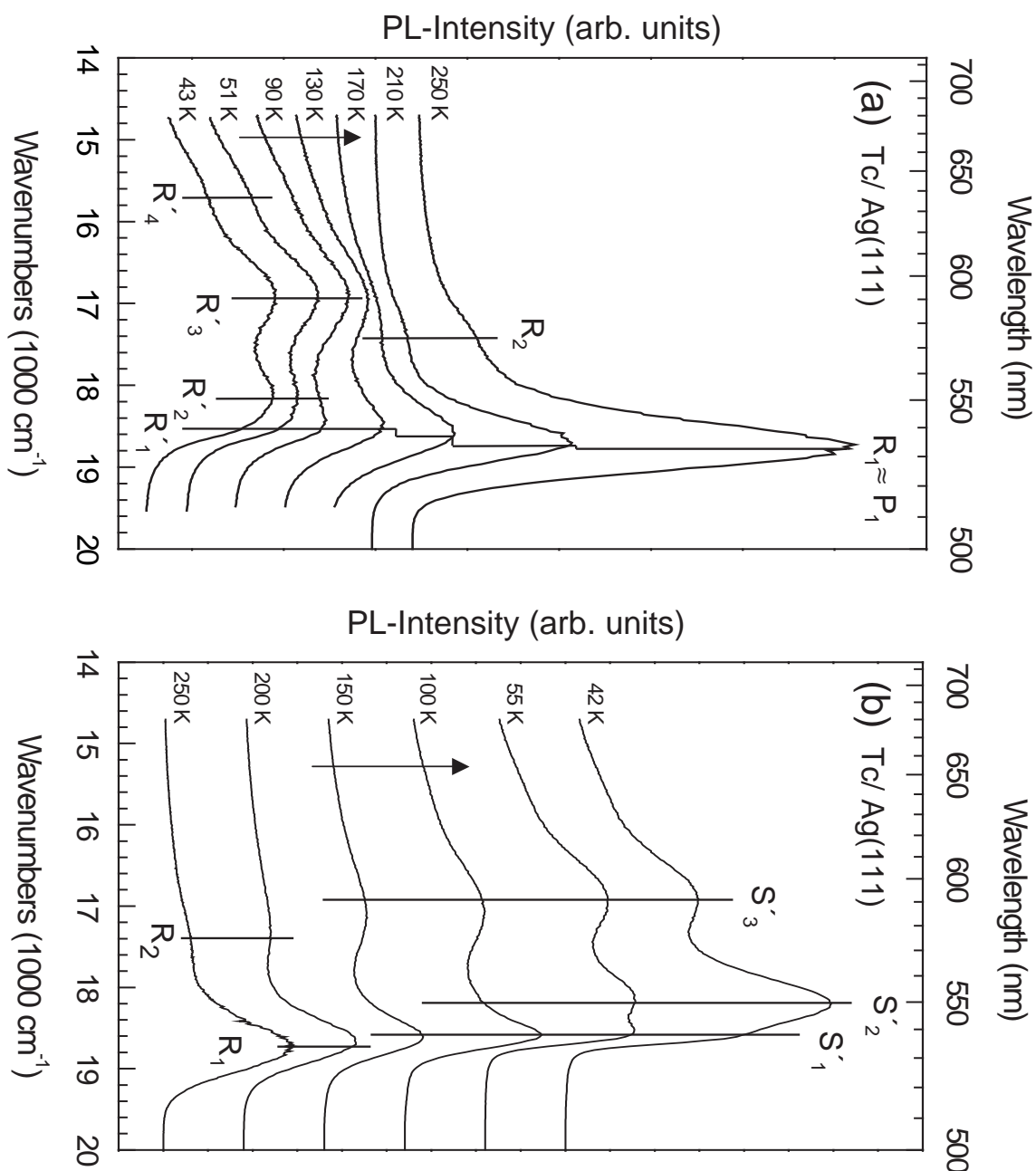


Abb. 6.10: Temperaturabhängige Evolution der PL-Spektren eines Tc-Filmes, der bei 100 K gewachsen wurde (Filmdicke 9 ML, Anregungswellenlänge 476 nm, Anregungsleistung 0.8 W, Laserstrahl unfokussiert, Laserspot-Durchmesser ca. 2 bis 3 mm). Die Pfeile zeigen die Temperaturentwicklung der Spektren an. (a) Die PL-Spektren wurden während des Aufwärmens auf 250 K aufgenommen. (b) Hier ist die weitere Entwicklung der PL-Spektren während des erneuten Abkühlens gezeigt. Die Ordinate in (b) ist im Vergleich zu (a) um einen 2 Faktor komprimiert. Die beiden 250 K-Spektren in (a) und (b) sind somit in der Bandenlage und Intensität gleich. Deshalb wurden die beobachtbaren Banden in beiden Abbildungen mit gleichen Buchstaben bezeichnet (R₁ und R₂).

Vergleicht man die in Abbildung 6.10 (a) dargestellten Tieftemperaturspektren mit denen in Abbildung 6.6, so kann man vier Banden (R'_1 bis R'_4) beobachten, die in ihrer energetischen Lage fast identisch mit den Banden P'_1 bis P'_4 sind. Somit lässt sich analog zur Interpretation der breitbandigen Spektren (Abb. 6.6) (siehe oben) die R'_1 -Bande als elektronischer Übergang $F'(0-0)$ und die R'_2 -Bande als ST-Exziton deuten. Für die Interpretation der R'_2 -Bande als ST-Exziton spricht die energetische Lage von ca. $18\,200\text{ cm}^{-1}$ und der tiefe Temperaturbereich bei dem dieser Zustand beobachtet wird. Die R'_3 -Bande und R'_4 -Bande können analog zur P'_3 - bzw. P'_4 -Bande (vgl. Abb. 6.6) als Fallenzustand interpretiert werden.

Bei Temperaturen höher als 170 K fällt auf, dass die energetische Lage der $F'(0-0)$ -Bande sich zu größeren Wellenzahlen verschiebt und den Zustand R_1 bildet. Dies deutet auf einen Phasenübergang bei ca. 170 K hin, der bereits bei den breitbandigen Spektren (Abb. 6.6) vermutet wurde. Des Weiteren verschwinden die Tieftemperaturbanden R'_2 , R'_3 und R'_4 und es bildet sich eine neue Bande R_2 . Die R_1 -Bande kann anhand der energetischen Lage als rein elektronischer $F(0-0)$ -Übergang des freien Exzitons identifiziert werden. Die R_2 -Bande entspricht aufgrund des Abstandes zum $F(0-0)$ -Übergang von $1\,330\text{ cm}^{-1}$ dem ersten schwingungsangeregten Übergang $F(0-1)$, bei dem ein Vibron an den elektronischen Übergang ankoppelt.

Ungewöhnlich ist die Temperaturentwicklung der PL-Spektren des bei 100 K gewachsenen Filmes (s. Abb. 6.10 (a)). Die PL-Gesamtintensität nimmt insbesondere oberhalb von ca. 130 K mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten ist gegenläufig zur Temperaturentwicklung der breitbandigen und schmalbandigen PL-Spektren, deren integrierte PL-Intensitäten mit steigender Temperatur abnahm (vgl. Abb. 6.6 und 6.8). Dies lässt sich mit einer Neuorientierung der Moleküle während des Temperns erklären, die durch die steigende Mobilität der Tc-Moleküle beim Tempern verursacht wird. Durch die Neuordnung der Moleküle wird die Zahl der Defekte, aus denen die Anregung nichtstrahlend rekombinieren kann, reduziert und die Kristallstruktur verbessert sich. Deshalb kommt es bei steigender Temperatur zum beobachteten Anstieg der Quanteneffizienz bzw. zur Zunahme der PL-Gesamtintensität.

Nachdem der bei 100 K gewachsene Film ca. 10 h bei 180 K bis 250 K gehalten wurde, wurden temperaturabhängige PL-Spektren beim erneuten Abkühlen aufgenommen. Abbildung 6.10 (b) zeigt die dabei detektierten PL-Spektren. Vergleicht man diese Spektren mit den breitbandigen Spektren (Abb. 6.6), scheinen die Spektren auf den ersten Blick unterschiedlich zu sein. Betrachtet man aber die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Banden etwas allgemeiner und vernachlässigt man, dass die relativen Bandenintensitäten sich in beiden Abbildungen unterscheiden, erkennt man in beiden Fällen ähnliche Tendenzen. Mit sinkender Temperatur nimmt die integrierte PL-Intensität in beiden Fällen zu. Die einzelnen Bandenlagen sind in beiden Abbildungen sehr ähnlich. Außerdem treten die beobachtbaren Banden jeweils in beiden Abbildungen im gleichen Temperaturintervall auf. Deshalb kann man annehmen, dass es sich in beiden

Fällen um strukturell sehr ähnliche Tc-Phasen handelt. Eine der wesentlichen Gemeinsamkeiten beider Spektrenserien (Abb. 6.6 und Abb. 6.10 (b)) ist, dass sich bei ca. 150 K die hochenergetischste Bande, die mit dem F(0-0)-Übergang identifiziert werden kann, beim Abkühlen zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Dies deutet auf den bereits in Abb. 6.7 vermuteten strukturellen Phasenübergang hin, bei dem die F(0-0)-Bande R_1 in die $F'(0-0)$ -Bande S'_1 übergeht. Im Bereich unterhalb von 100 K entsteht die Bande S'_2 , die in ihrem Temperaturverhalten und ihrer energetischen Position ähnlich zur P'_2 in Abbildung 6.6 ist. Diese Bande deutet auf die Existenz eines ST-Exzitons hin, welches das Tieftemperaturspektrum klar dominiert.

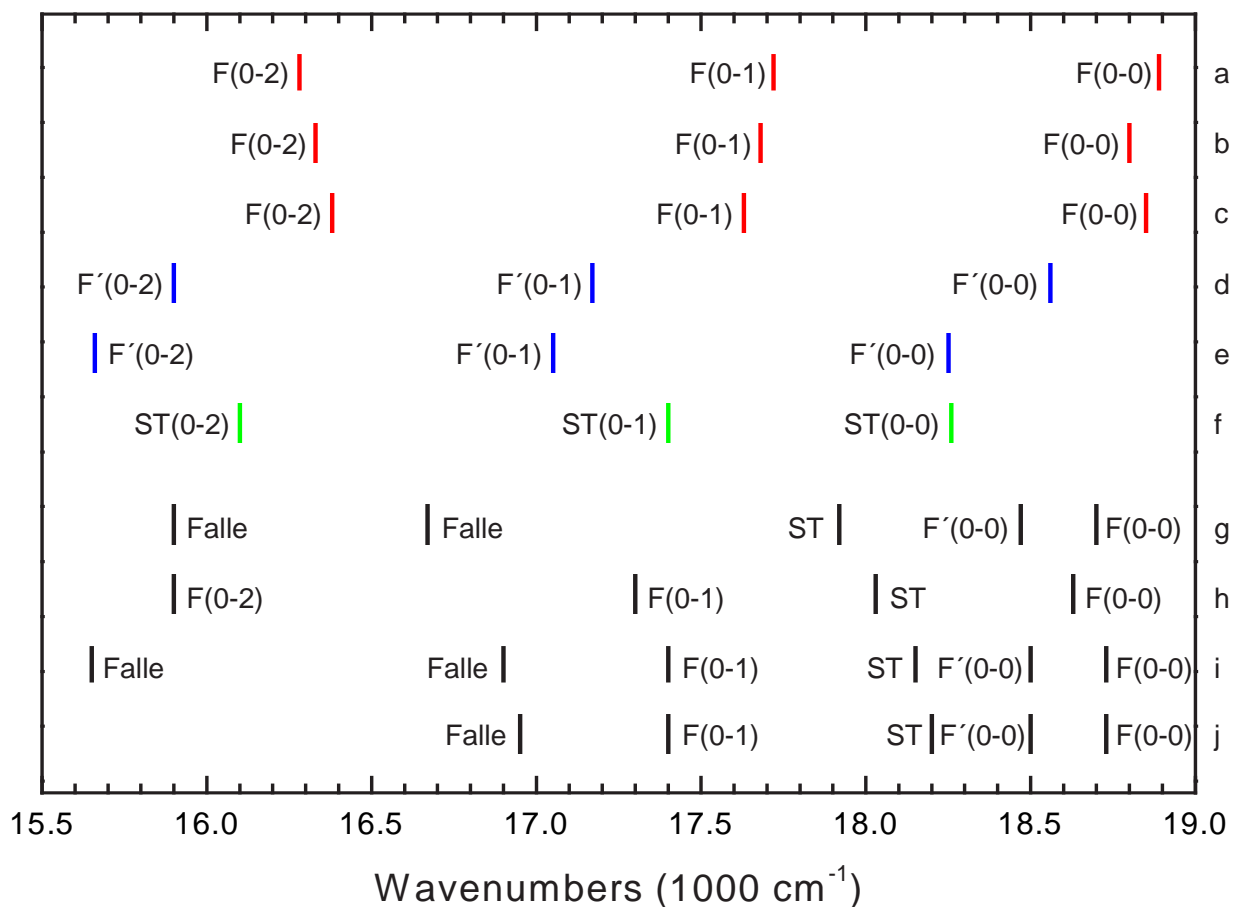


Abb. 6.11: Vergleich der hier beobachteten Bandenlagen (g bis j) mit den Literaturdaten von Tc-Einkristallen (a [110], b [38], d [110], e [38], f [38]) und den Literaturdaten von einem Tc-Dünnsfilm auf Glas (c [45]). a bis c stellt die Literaturwerte der Bandenlage von Tc-Einkristallen bei Raumtemperatur dar, d und e die Bandenlage der Tc-Tieftemperaturphase, f deutet die Lage des ST-Exzitons an, g gibt die Bandenlagen aus Abb. 6.6, h die aus Abb. 6.8, i die aus Abb. 6.10 (a) und j die aus Abb. 6.10 (b) wieder. Zu allen Banden wurde die mögliche Interpretation angegeben.

Abb.	Filmpräparation	spektr. Form	Bande	Energie (cm ⁻¹)	Temp. (K)	Interpretation	Phasenübergang
6.6	T _{Substrat} = 250 K	breit	P ₁	18 700	> 150	F(0-0)	evtl. bei 150 K
			P' ₁	18 470	< 150	F'(0-0)	
			P' ₂	17 920	< 100	ST	
			P' ₃	16 670	< 200	Falle	
			P' ₄	15 900	< 100	Falle	
6.9	T _{Substrat} = 250 K	schmal	Q ₁	18 630	< 200	F(0-0)	nein
			Q ₂	18 030	< 80	ST	
			Q ₃	17 300	< 200	F(0-1)	
			Q ₄	15 900	< 200	F(0-2)	
6.10 (a)	T _{Substrat} = 100 K	breit	R' ₁	18 500	< 170	F'(0-0)	evtl. bei 170 K
			R' ₂	18 150	< 90	ST	
			R' ₃	16 900	< 130	Falle	
			R' ₄	15 650	< 90	Falle	
			R ₁	18 730	> 170	F(0-0)	
			R ₂	17 400	> 170	F(0-1)	
6.10 (b)	T _{Substrat} = 100 K nach Tempern auf 250 K	breit	S' ₁	18 500	< 150	F'(0-0)	evtl. bei 150 K
			S' ₂	18 200	< 100	ST	
			S' ₃	16 950	< 150	Falle	

Tab. 6.1: Überblick über die in Abb. 6.6, 6.8, 6.10 (a) und (b) beobachteten Banden. Es wurden die Präparationsparameter der entsprechenden Tc-Filme, die Bezeichnung und energetische Lage der beobachteten Peaks, der Temperaturbereich, in dem die Peaks auftraten und entsprechende Interpretations-Möglichkeiten der Banden zusammengestellt. F(0-0), F(0-1) und F(0-2) bezeichnen die elektronischen Schwingungsübergänge des freien Exzitons. Mit F'(0-0) wird der rein elektronische Übergang des freien Exzitons bei tiefen Temperaturen bezeichnet. ST ist auf optische Übergänge von „self-trapped“-Exzitonen zurückzuführen.

Mit sinkender Temperatur verschwindet in Abbildung 6.10 (b) die R₂-Bande, die dem Schwingungsübergang F(0-1) zugeordnet wurde. Nach dem Phasenübergang entsteht die S'₃-Bande. Diese Bande liegt energetisch 180 cm⁻¹ oberhalb der P'₃ aus Abb. 6.6, die als Falle interpretiert wurde (s. oben). Der beobachtete Abstand zwischen der S'₃-Bande und der F'(0-0)-Bande (S'₁) ist mit 1 550 cm⁻¹ auch hier zu groß, um eine Interpretation als Schwingungsübergang F'(0-1) zu stützen. Die S'₃-Bande ist also in ihrer ener-

getischen Lage und in ihrem Temperaturverhalten vergleichbar mit der P'_3 in Abb. 6.6 bzw. mit R'_3 in Abb. 6.10 (a). Deshalb wird die S'_3 -Bande als Falle interpretiert.

Das Experiment in Abb. 6.10 (a) und (b) lässt erkennen, dass die strukturelle Qualität und damit die Intensität und die Form der PL-Spektren entscheidend von der Präparationstemperatur der Filme beeinflusst wird. Die PL-Spektren der bei 100 K gewachsenen Tc-Filme unterscheiden sich deutlich von den Spektren der bei 250 K gewachsenen Filme (vgl. Abb. 6.6 und 6.8).

Um nochmals einen Überblick über die Ergebnisse der einzelnen temperaturabhängigen Experimente zu bekommen, wurden in Abbildung 6.11 alle beobachteten Banden graphisch den Literaturwerten zu Tc-Einkristallen gegenüber gestellt. Man sieht, dass die Bandenlagen zum Teil deutlich untereinander und von den Literaturwerten abweichen. Betrachtet man aber jeweils die relative Bandenlage zum jeweiligen $F(0-0)$ - bzw. $F'(0-0)$ -Übergang, sieht man, dass die Zuordnung der Banden eine gute Übereinstimmung mit der Literatur liefert. In Tabelle 6.1 sind die Peaklagen und zugehörigen Interpretations-Möglichkeiten der einzelnen Banden zusammengestellt.

6.4 Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Die beobachteten „breitbandigen“-PL-Spektren verhalten sich als Funktion der Temperatur sehr ähnlich wie die in der Literatur untersuchten PL-Spektren von Einkristallen. Im Bereich um ca. 150 K deutet die Verschiebung des elektronischen Übergangs ($F(0-0) \rightarrow F'(0-0)$) und das Auftreten zusätzlicher Banden auf einen Phasenübergang hin, den man in der Literatur auch bei Tc-Einkristallen beobachtet hat [110, 113, 114]. Unterhalb von ca. 80 K entsteht eine weitere Bande, die vermutlich auf „self-trapped“-Exzitonen zurückzuführen ist, die unterhalb von ca. 50 K das Spektrum dominiert. Sehr wahrscheinlich geht der in der Lumineszenz beobachtete Phasenübergang, wie in der Literatur zu Tc-Einkristallen berichtet, mit einer strukturellen Änderung und Volumenkontraktion einher [110, 111, 113, 114]. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.12 (a) dargestellt. Die Wechselwirkung mit dem Substrat bzw. der ersten Monolage scheint schwach zu sein, da sich die breitbandige Lumineszenz ähnlich verhält wie die Lumineszenz von Tc-Einkristallen. Deshalb ist es plausibel, dass die Moleküle in der Multilage mit ihrer langen Molekülachse näherungsweise senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, da hier die π -Systeme der Moleküle der Multilage nur wenig mit den π -Systemen der Monolage wechselwirken. Einen direkten experimentellen Beweis für diese Annahme gibt es aber im Moment nicht.

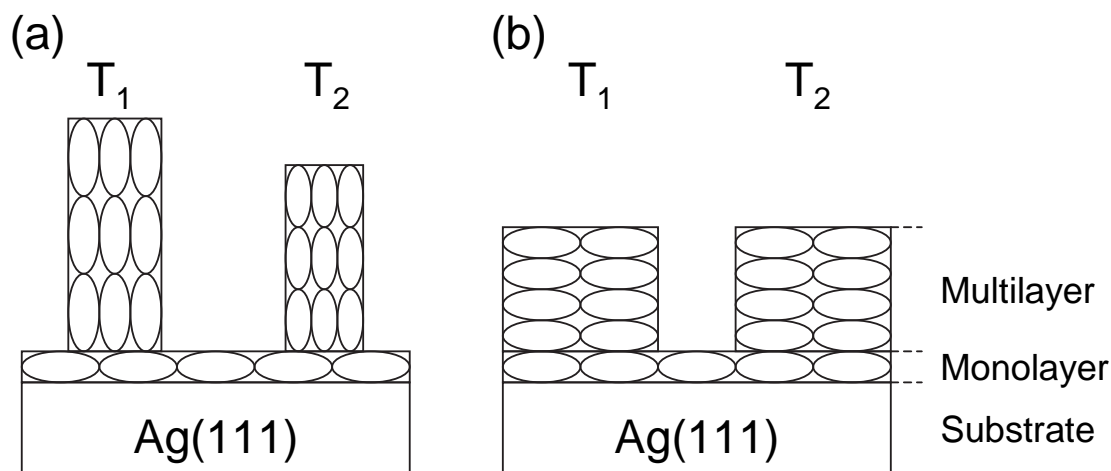


Abb. 6.12: Strukturmodelle, die das Zustandekommen der beobachteten PL-Spektren für die unterschiedlichen Spektraltypen („breit-“ bzw. „schmalbandig“) bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 > T_2$) erklären. Für die gezeigte Orientierung der Tc-Moleküle in der Multilage gibt es keine experimentellen Beweise. (a) „Breitbandige“ PL: Das Multilagenwachstum wird nur wenig durch das Substrat und die erste Monolage beeinflusst. Bei Temperaturerniedrigung findet ein Phasenübergang statt, bei dem sich die Kristallite kontrahieren und die PL sich ändert. (b) „Schmalbandige“ PL: Das Multilagenwachstum wird durch das Substrat geprägt, die erste Monolage dient als Templat für die Multilage. Bei Temperaturerniedrigung findet kein Phasenübergang statt, da die Multilage von der Monolage stabilisiert wird.

Vergleicht man die beobachteten „schmalbandigen“ PL-Spektren mit den aus der Literatur bekannten Spektren von Tc-Einkristallen (s. z. B. Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Spektrum h bzw. i), so wird deutlich, dass man hier völlig neuartige optische Eigenschaften von Tc beobachtet. Alle in der Literatur zu Tc-Einkristallen beobachteten Mechanismen, die drastische Auswirkungen auf die Form der optischen Spektren haben, wie temperaturabhängige Phasenübergänge und „Self-trapping“ von Exzitonen, treten bei den „schmalbandigen“ PL-Spektren nicht auf. Es scheint vielmehr so, als würde die Raumtemperatur-Phase von Tc beim Abkühlen eingefroren. Dadurch wird zwar die Linienbreite der beobachteten Banden beim Abkühlen immer schmaler, da z. B. die Einflüsse von thermisch angeregten Gitterschwingungen reduziert werden, die Lage der beobachteten Banden ändert sich jedoch nicht. Ebenfalls deutet das Ausbleiben der zusätzlichen Schwingungsbanden bei tiefen Temperaturen darauf hin, dass kein struktureller Phasenübergang während des Kühlens stattfindet. Die im Vergleich zu den breitbandigen Spektren völlig neuartige Lumineszenz deutet darauf hin, dass sich beide Tc-Filme in ihrer Struktur deutlich unterscheiden. Möglicherweise wachsen die Moleküle in den Filmen mit „schmalbandigen“ Spektren in einer Struktur auf, die durch die Ag(111)-Oberfläche bzw. durch die erste Tc-Monolage stabilisiert wird, so dass kein

Phasenübergang auftritt. Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung der Multilage mit der ersten Monolage hin. Man kann sich vorstellen, dass die erste Monolage hier als eine Art Templat für das Wachstum der Multilage dient, so dass die Moleküle der Multilage mit ihren π -Systemen parallel zum π -System der Monolage orientiert sind. Da man aus den LEED-Untersuchungen (s. Kap. 5) folgern kann, dass die Moleküle in der Monolage mit der Molekülebene näherungsweise parallel zur Oberfläche liegen, kann man vermuten, dass sich auch die Moleküle der Multilage hier mit ihrem π -Systemen parallel zur Oberfläche ausrichten. Dies ist in Abbildung 6.12 (b) illustriert. Für die genaue Anordnung der Moleküle in den höheren Moleküllagen gibt es momentan keinen experimentellen Beweis. Durch die Stabilisierung der Multilage mit der Monolage bleibt das Kristallgitter beim Abkühlen in der Tc-Raumtemperaturphase. Es findet kein Phasenübergang statt, so dass auch das Auftreten von „self-trapped“ Exzitonen und die Umverteilung der relativen Bandenintensitäten unterbunden wird.

Geht man davon aus, dass die in Abb. 6.12 vorgestellten Strukturmodelle annähernd richtig sind, so scheint die Qualität der ersten Tc-Monolage eine zentrale Rolle dabei zu spielen, wie die Multilage auf der Monolage aufwächst.

6.5 Superradianz bei Tc auf Ag(111)

Lim et al. verglichen mittels zeitaufgelöster PL-Spektroskopie die optischen Eigenschaften von Tc-Nanopartikeln in wässriger Lösung und von Tc-Dünnschichten auf Glassubstraten mit den Eigenschaften von isolierten Tc-Molekülen, die in Tetrahydrofuran (THF) gelöst wurden [45]. Aus den zeitaufgelösten Experimenten folgte eine Reduktion der strahlenden Lebensdauer τ_r in den Tc-Nanoaggregaten bzw. Tc-Filmen relativ zur Lebensdauer in den isolierten Tc-Molekülen in der THF-Lösung. Ferner wurde bei den Tc-Aggregaten bzw. Tc-Filmen ein Anstieg der rein elektronischen Bande (0-0-Übergang) mit sinkender Temperatur beobachtet, während die Intensität der vibronischen Banden mit sinkender Temperatur in etwa unverändert blieb. Lim et al. interpretieren das beobachtete Zeit- und Temperaturverhalten der PL-Spektren als Indiz für Superradianz (vgl. Abschn. 2.1.6). In Abbildung 6.13 (a) sind die Spektren dieser Tc-Dünnschichten bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Diese werden im Folgenden als Literaturspektren bezeichnet. Bei den Literaturspektren (s. Abbildung 6.13 (a)) ist die vibronische Ankopplung schwach. Ferner ist kein temperaturabhängiger Phasenübergang zu beobachten und es treten keine zusätzlichen Zustände auf, die auf ST-Exzitonen hindeuten. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.13 (b) die in dieser Arbeit gemessenen schmalbandigen Spektren von Tc auf Ag(111), die bereits in Abschn. 6.3, Abb. 6.8 vorgestellt wurden, im gleichen Maßstab aufgetragen.

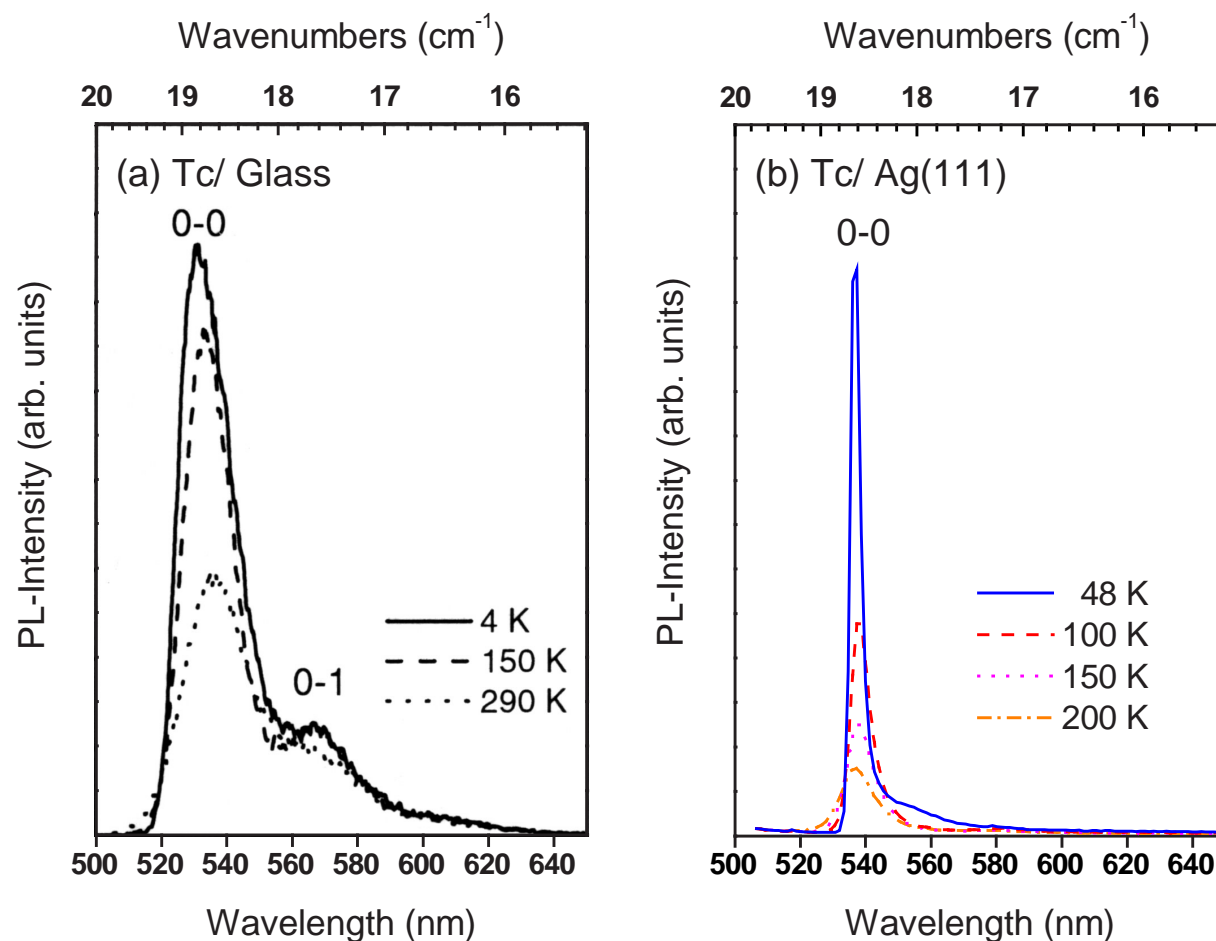


Abb. 6.13: (a) Literaturspektren von Tc-Dünnschichten auf Glas [45] (b) Schmalbandige Spektren von Tc auf Ag(111). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Spektren auf die gleiche Größe skaliert. Wie bereits zuvor bei den Übersichtsspektren (s. Abschn. 6.1) beobachtet man eine Rotverschiebung der hier gemessenen Spektren im Vergleich zu den Literaturspektren.

Im vorangegangenen Abschnitt 6.3 wurde bereits eine Interpretation der beobachteten Banden für die schmalbandigen PL-Spektren von Tc auf Ag(111) diskutiert. Außerdem wurden die optischen Eigenschaften dieser Spektren vorgestellt. Deshalb werden hier nur stichpunktartig die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst:

- Der 0-0-Übergang dominiert bei allen gemessenen Temperaturen das Spektrum. Die Intensität des 0-0-Übergangs steigt stark mit sinkender Temperatur.
- Die volle Halbwertsbreite (FWHM) des 0-0-Übergangs nimmt mit sinkender Temperatur ab, während die energetische Lage dieses Übergangs bei sinkender Temperatur unverändert bleibt.

- Die vibronischen Banden sind sehr schwach; lediglich in logarithmischer Darstellung sind die Banden zu sehen.
- Bei tiefen Temperaturen (48 K) findet man schwach ausgeprägt eine Bande bei ca. 555 nm, die auf ein ST-Exziton hindeutet. Vermutlich kommt dieses ST-Exziton von einer zweiten Tc-Phase mit geringem Oberflächenanteil, die sich wie die Tc-Phase mit breitbandigen Spektren verhält.

In Abb. 6.8 (Abschn. 6.3) sind neben den temperaturabhängigen schmalbandigen PL-Spektren auch temperaturabhängige PLE-Spektren des gleichen Tc-Films dargestellt. Man beobachtet zwei Übergänge (D_1 , D_2), die jeweils dem 0-0-Übergang von den unterschiedlichen Exzitonenzuständen der Davydov-Aufspaltung entsprechen (siehe Abschnitt 2.1.4). Wie bereits bei den PL-Spektren nimmt auch bei den PLE-Spektren die volle Halbwertsbreite des niederenergetischen 0-0-Übergangs mit sinkender Temperatur deutlich ab. Außerdem verschiebt sich der niederenergetische 0-0-Übergang zu kleineren Energien. Da hingegen die Lage des 0-0-Übergangs in den PL-Spektren mit sinkender Temperatur konstant bleibt, nimmt der Abstand zwischen dem 0-0-Übergang im PL-Spektrum und dem niederenergetischen 0-0-Übergang im PLE-Spektrum mit sinkender Temperatur ab. Dieser Abstand, der i. Allg. als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird, beträgt bei 200 K 135 cm^{-1} und reduziert sich bei 48 K auf ca. 20 cm^{-1} (s. Abb. 6.8, Abschn. 6.3). Auf die Abnahme der Stokesverschiebung mit sinkender Temperatur wird im Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen (s. unten).

Die wichtigsten Indizien dafür, dass man bei den schmalbandigen Spektren von Tc auf Ag(111) (s. Abb. 6.8, Abschn. 6.3) ebenfalls Superradianz beobachtet, sind die starke Intensitätszunahme der 0-0-Bande beim Abkühlen, die vernachlässigbare vibronische Ankopplung sowie die Reduktion der Halbwertsbreite bei sinkender Temperatur.

Um weitere Hinweise zu erhalten, ob bei den schmalbandigen PL-Spektren tatsächlich Superradianz zu beobachten ist, wurde das Verhalten des elektronischen Übergangs aus Abbildung 6.13 (b) als Funktion der Temperatur näher untersucht. In Abschn. 2.1.6 wurden die aus der Literatur bekannten Merkmale für Superradianz ausführlicher vorgestellt [41,44,45]. Hier werden zur Interpretation der PL-Spektren die relevanten Kennzeichen nochmals zusammengefasst und auf die schmalbandigen Spektren angewendet. Man erwartet, dass mit sinkender Temperatur die Zahl der kohärent emittierenden Moleküle N_c und damit die Intensität des elektronischen 0-0-Übergangs I_{0-0} zunimmt [41]. In Abb. 6.14 (a) wurden deshalb die Peakintensität I_{0-0} und die über das PL-Spektrum integrierte PL-Intensität über der Temperatur (T) mit einer reziproken Skala aufgetragen. Man beobachtet in dieser Darstellung einen linearen Anstieg der Peakintensität I_{0-0} . Daraus folgt, dass I_{0-0} proportional zu $1/T$ ist und somit I_{0-0} zu tiefen Temperaturen ansteigt, wie man es im Fall der Superradianz erwartet. Allerdings kann man aus diesem Verhalten momentan nicht schließen, dass man hier tatsächlich Superradianz beobachtet, da I_{0-0} im realen System auch durch nichtstrahlende

temperaturabhängige Zerfallskanäle bestimmt ist, die hier experimentell nicht erfasst wurden. Um ein Indiz dafür zu erhalten, ob hier Superradianz zu beobachten ist, wäre es erforderlich, in einem zeitaufgelösten PL-Experiment die strahlende Lebensdauer τ_r der Exzitonen als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Aufgrund der kohärenten Emission der koppelnden Exzitonen erwartet man eine Verkürzung der strahlenden Lebensdauer mit sinkender Temperatur, die proportional zur Temperatur ist (vgl. Gl. (2.17), Abschn. 2.1.6, S. 17). Das in Abb. 6.14 gezeigte Temperaturverhalten der integrierten PL-Intensität wurde bereits in Abschn. 6.3 in Abb. 6.9 aufgetragen und ausgewertet. Hier zeigt sich ein exponentielles Verhalten, aus dem gemäß Gl. (6.5) (S. 103) eine Aktivierungsenergie für einen möglichen nichtstrahlenden Prozess von 6.0 meV ermittelt wurde. Das unterschiedliche Verhalten der Peakintensität I_{0-0} und der integrierten PL-Intensität ist darauf zurückzuführen, dass bei sinkender Temperatur die Halbwertsbreite der 0-0-Bande abnimmt und gleichzeitig die Peakintensität verstärkt zunimmt (s. Abb. 6.14 (a)).

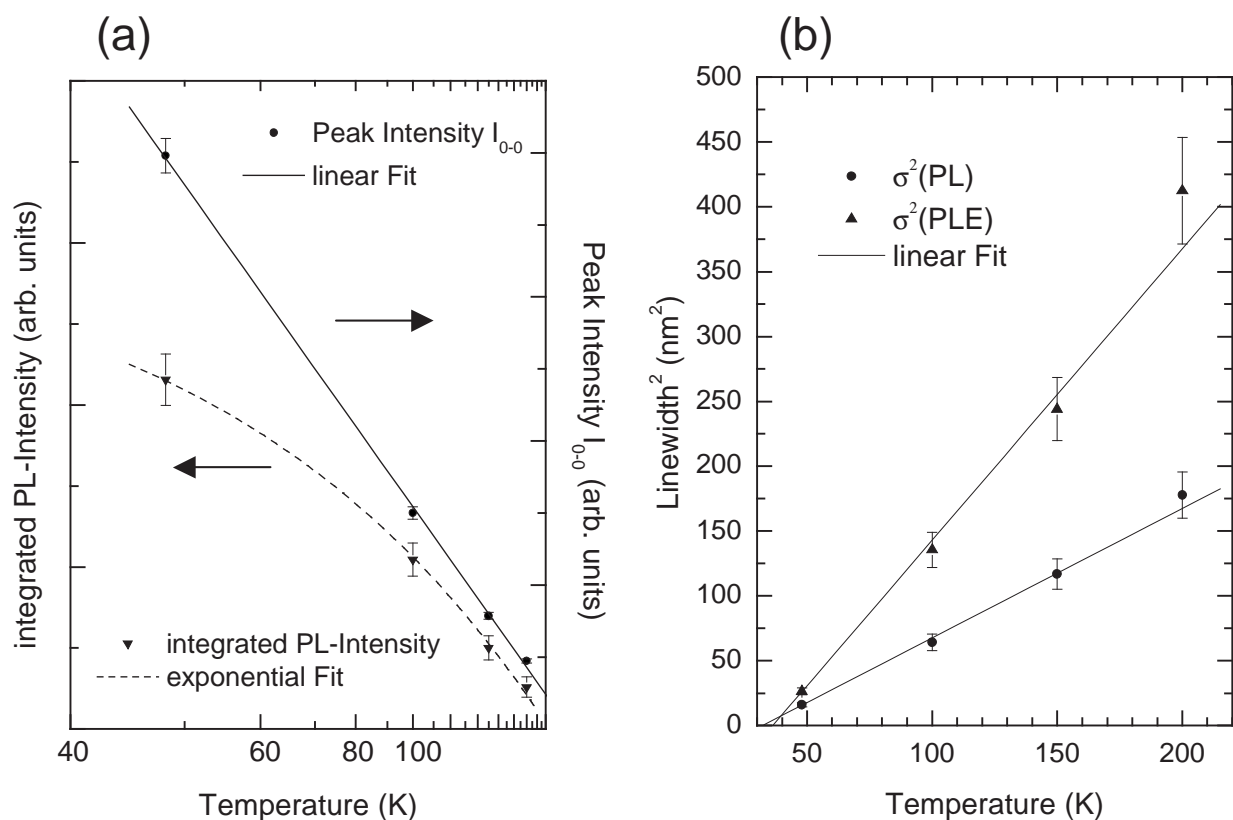


Abb. 6.14: Temperaturabhängiges Verhalten des 0-0-Übergangs der schmalbandigen Spektren von Tc auf Ag(111) (s. Abb. 6.13 (b), bzw. Abb. 6.8, Abschn.6.3). (a) Verhalten der maximalen PL-Peakintensität bzw. der integrierten PL-Gesamtintensität. (b) Entwicklung der Linienbreite des 0-0-Übergangs der PL- und der PLE-Spektren.

Neben dem Anstieg der Intensität mit sinkender Temperatur erwartet man zusätzlich, dass die Linienbreite σ des elektronischen Übergangs mit der Zahl der kohärent emittierenden Moleküle N_c bzw. mit sinkender Temperatur abnimmt gemäß [41,47]:

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sim \sqrt{T} \quad \Rightarrow \quad \sigma^2 \sim T. \quad (6.7)$$

In Abbildung 6.14 (b) wurde deshalb zur Auswertung das Quadrat der Linienbreite (σ^2) sowohl für den 0-0-Übergang der schmalbandigen PL-Spektren als auch für den 0-0-Übergang vom niederenergetischen Band der Davydov-Aufspaltung der schmalbandigen PLE-Spektren über der Temperatur aufgetragen. Wie erwartet, beobachtet man für die PL- und PLE-Spektren eine starke Abnahme der Linienbreite mit sinkender Temperatur. Im Rahmen des Fehlers ist der nach Gl. (6.7) erwartete lineare Zusammenhang zwischen σ^2 und T sowohl für die PL- als auch näherungsweise für die PLE-Spektren erfüllt. Leichte Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit für höhere Temperaturen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zusätzliche Mechanismen die Linie verbreitern, wie z. B. Verbreiterung durch Anregung von Phononen, die in Abschn. 6.1 (siehe S. 94) diskutiert wurden. Abschließend ist noch zu bemerken, dass die beobachteten Linienbreiten auch bei tiefen Temperaturen immer noch wesentlich breiter sind als die natürliche Linienbreite ($\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1}$), die sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustands ($\tau \simeq 10^{-9}$ s [17]) ergibt. Die beobachteten Banden sind folglich immer noch inhomogen verbreitert.

Sowohl temperaturabhängige Evolution der Linienintensität als auch der Linienbreite des elektronischen Übergangs liefern wichtige Indizien für das Auftreten von Superradianz. Vergleicht man die Literaturspektren von Tc-Dünnschichten (Abb. 6.13 (a)) mit den hier gemessenen schmalbandigen Spektren (Abb. 6.13 (b)), fällt auf, dass die Linienbreite des 0-0-Übergangs der schmalbandigen Spektren um etwa einen Faktor 4 schmaler ist. Da beim Auftreten von Superradianz die Linienbreite von der Zahl der koppelnden und kohärent emittierenden Exzitonen N_c abhängt [41,47], folgt, dass bei den schmalbandigen Spektren wesentlich mehr Exzitonen kohärent emittieren als bei den Literaturspektren (Abb. 6.13 (a)). Die Zahl der kohärent emittierenden Exzitonen ist bestimmt durch die Delokalisierung der angeregten Exzitonen. Je delokalisiert ein einzelnes Exziton ist, desto mehr kann es mit anderen Exzitonen wechselwirken und superradiant emittieren. Das bedeutet, dass die Exzitonen der schmalbandigen Spektren stärker delokalisiert sein müssen, als in den Tc-Dünnschichten, die in der Literatur untersucht wurden [45]. Eine größere Delokalisierung der Exzitonen erfordert aber im Gegenzug eine bessere Qualität des Molekülkristalls, da die Delokalisierung im Wesentlichen durch Unordnung und Defekte im Kristallgitter gestört wird [41,45]. Die Qualität der optischen Spektren deutet somit auf sehr hochgeordnete Tc-Kristallite hin. Die Linienbreite der schmalbandigen Tc-Spektren ist bislang einzigartig und mit keinem der bereits bekannten Spektren von Tc-Einkristallen vergleichbar. Deshalb muss man schlussfolgern, dass bei den schmalbandigen PL-Spektren eine geänderte Dipol-Dipol-Kopplung auftritt, die vermutlich auf eine andersartige Struktur der Moleküle zurückzuführen ist.

Es ist bekannt, dass Superradianz erst einsetzt, wenn die Anregungsleistung einen bestimmten Schwellenwert überschreitet [180]. Dieses Schwellenverhalten ist verständlich, da eine Mindest-Exzitonendichte im Molekülkristall überschritten werden muss, damit ein Exziton innerhalb seiner Lebensdauer überhaupt die Möglichkeit hat auf ein weiteres Exziton zu treffen und mit ihm zu koppeln. Ist die Exzitonendichte zu gering, wird das Exziton innerhalb seiner Lebensdauer im zeitlichen Mittel auf kein anderes Exziton treffen. Die minimale Anregungsleistung pro Fläche für Superradianz, die z. B. für R-Phycoerythin-Einkristalle bei Raumtemperatur gemessen wurde, liegt etwa im Bereich von 7 GW/cm^2 [180]. Meinardi et al., die von Superradianz bei Quaterthiophen-Einkristallen bei tiefen Temperaturen berichteten, gaben für ihr Experiment eine Anregungsleistung pro Fläche von ca. 60 kW/cm^2 an. Die Anregungsleistung pro Fläche der in dieser Arbeit gemessenen schmalbandigen Spektren betrug etwa 2 kW/cm^2 . Momentan ist noch unklar, ob bei so geringen Leistungsdichten überhaupt Superradianz möglich ist. Der Einfluss der Anregungsleistung auf die Form der PL-Spektren wurde nicht untersucht. Die relativ niedrige Anregungsleistung von ca. 2 kW/cm^2 liefert ein Argument, das möglicherweise gegen das Auftreten von Superradianz spricht. Allerdings ist umgekehrt zu bedenken, dass bei tiefen Temperaturen die Anregungsschwelle für Superradianz reduziert sein sollte, da die Delokalisierung der Exzitonen weniger gestört wird.

Aus der Anregungsleistung der schmalbandigen PL-Spektren pro Fläche von $I_{ex} = 2 \text{ kW/cm}^2$ und dem Wirkungsquerschnitt der Tc-Moleküle von $\sigma = 5.0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ (siehe Gl. (6.15), Abschn. 6.7, S. 132), der sich bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 476 \text{ nm}$ ergibt, kann man die Zahl ΔN_γ der pro Zeit und Molekül absorbierten Photonen berechnen:

$$\frac{\Delta N_\gamma}{\Delta t} = \frac{I_{ex} \cdot \sigma \cdot \lambda}{h \cdot c} = 2.4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}. \quad (6.8)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Geht man von einer Lebensdauer der Exzitonen im kristallinen Tc von $\tau_r \simeq 8 \text{ ns}$ aus [45], so wird im Mittel innerhalb der Lebensdauer τ_r jedes Molekül 0.002 mal angeregt. Daraus ergibt sich eine Exzitonendichte von einem Exziton pro 500 Molekülen.

Vergleicht man die integrale Gesamtintensität der breitbandigen PL-Spektren von Tc auf der Ag(111)-Oberfläche mit den schmalbandigen Spektren (vgl. Abschn. 6.3), so fällt auf, dass sich die Gesamtintensität in beiden Fällen kaum unterscheidet. Während sich jedoch die Gesamtintensität bei den breitbandigen Spektren bei tiefen Temperaturen auf mehrere breite Banden verteilt, ist bei den schmalbandigen Spektren fast die gesamte Intensität im 0-0-Übergang vereint (vgl. Abschn. 6.3, Abb. 6.6 und Abb. 6.8). Das Ausbleiben der vibronischen Banden ist ebenfalls ein Indiz für Superradianz bei den schmalbandigen Spektren.

Neben der Interpretation der schmalbandigen Spektren mit Hilfe der Superradianz ist auch eine Interpretation der Spektren im Bändermodell (s. Abb. 6.4, Abschn. 6.1,

S. 95) möglich. In der PL beobachtet man eine Reduktion der Linienbreite und einen Intensitätsanstieg der 0-0-Bande, wobei sich die energetische Lage der 0-0-Bande als Funktion der Temperatur nicht ändert. Da die Breite (bzw. die Krümmung) des Exzitonbandes größer ist als die des Phononenbandes (s. Abb. 6.4, Abschn. 6.1), und da bei T_c die untere Bandkante am Γ -Punkt ($k = 0$) liegt, können bei höheren Temperaturen im Exzitonband nur Zustände mit $k \neq 0$ thermisch angeregt werden, die in der Nähe des Γ -Punktes liegen ($k \ll \frac{2\pi}{a}$). Da aufgrund des geringen Photonenimpulses i. Allg. nur Übergänge möglich sind, die senkrecht im Energie-Impuls-Diagramm stattfinden (vgl. Abb. 6.4, Abschn. 6.1), kann sich der 0-0-Übergang nur in der Nähe des Γ -Punktes ereignen. Aufgrund der parabolischen Näherung des Exzitonbandes ändert sich die Energie des optischen Übergangs aus thermisch angeregten Zuständen, die in der Nähe des Γ -Punktes liegen, im Vergleich zur Energie des Übergangs direkt am Γ -Punkt nur unwesentlich. Dies erklärt, wieso die energetische Position des 0-0-Übergangs in den PL-Spektren sich nicht als Funktion der Temperatur ändert.

Die Zustände an der unteren Bandkante ($k = 0$) sind umso stärker besetzt, je tiefer die Temperatur ist. Deshalb werden optische Übergänge am Γ -Punkt mit sinkender Temperatur immer wahrscheinlicher. Somit erklärt sich auch die Intensitätszunahme und die Abnahme der Linienbreite des 0-0-Übergangs mit sinkender Temperatur. Übergänge aus thermisch angeregten Zuständen werden mit sinkender Temperatur immer unwahrscheinlicher. Da die Besetzung der thermisch angeregten Zustände ($k \neq 0$) einer Boltzmann-Statistik folgt, sind bei höheren Temperaturen zunehmend Übergänge bei größeren k -Werten möglich, die eine leicht größere Energie aufweisen als der Übergang am Γ -Punkt (s. Abb. 6.4, Abschn. 6.1). Dies führt mit steigender Temperatur zu einer zunehmenden Verbreiterung der 0-0-Bande im hochenergetischen Bereich. Zusätzlich beobachtet man insbesondere für tiefere Temperaturen eine Asymmetrie der 0-0-Bande, bei der der niederenergetische Bereich der 0-0-Bande angehoben ist. Dies ist auf die Ankopplung von Phononen an den elektronischen Übergang zurückzuführen.

Bei den PLE-Spektren beobachtet man mit sinkender Temperatur wie bei den PL-Spektren eine Reduktion der Halbwertsbreite sowie zusätzlich eine Verschiebung der 0-0-Bande zu kleineren Energien (vgl. Abb. 6.8, Abschn. 6.3). Diese Effekte lassen sich ebenfalls im Bändermodell (vgl. Abb. 6.4, Abschn. 6.1) verstehen. Ist die Temperatur so hoch, dass die thermische Energie ($k_B T$) größer als die Energie der Gitterschwingungen im T_c -Kristall ist, so können Gitterschwingungen (Phononen) thermisch angeregt werden. Der Übergang in der Absorption findet nun nicht mehr nur aus dem Grundzustand, sondern auch aus thermisch aktivierten Zuständen im Phononenband statt. Im Phononenband gibt es auch Zustände mit $k \neq 0$ (s. Abb. 6.4, Abschn. 6.1), diese liegen weiter am Rand der Brillouinzone. Da die Breite des Phononenbandes deutlich kleiner ist als die des Exzitonbandes, können im Phononenband im Vergleich zum Exzitonband bereits bei tieferen Temperaturen Zustände besetzt werden, die weiter am Rand der Brillouinzone liegen ($k > 0$). Von diesen Zuständen sind nun PLE-Übergänge (bzw. Absorptionsübergänge) ins Exzitonband an der Stelle $k \neq 0$ möglich. Da bei T_c die Bandbreite des Exzitonbandes größer ist als die des Phononenbandes und da

bei Tc das Exzitonenband eine positive Bandmasse aufweist, nimmt die Energie des PLE-Übergangs mit steigender Temperatur deutlich zu. Deshalb muss sich der energetische Schwerpunkt der 0-0-Bande mit steigender Temperatur zu größeren Energien verschieben. Da die Lage des 0-0-Übergangs in den PL-Spektren näherungsweise temperaturunabhängig ist (s. oben) und der energetische Schwerpunkt des 0-0-Übergangs in den PLE-Spektren mit sinkender Temperatur zu kleineren Energien verschiebt, ergibt sich eine Abnahme der Stokes-Verschiebung mit sinkender Temperatur. Im Gegensatz zum 4T, bei dem die thermische Energie bei Temperaturen zwischen 0 K und 100 K nicht ausreicht, um Phononen anzuregen [51, 175], kann man bei Tc die beobachteten PL und PLE-Spektren sehr gut mit der Ankopplung von Phononen erklären. Deshalb verschiebt die Lage des 0-0-Übergangs in den PLE-Spektren von Tc mit sinkender Temperatur, während sie bei 4T konstant bleibt [51, 175].

Die PLE-Spektren sitzen auf einem keilförmigen Untergrund, der durch Streulicht der anregenden Laserstrahlung verursacht wird (s. auch Bildunterschrift Abb. 6.5, S. 96, Abschn. 6.1). Wie schon zuvor in den PL-Spektren ist auch in den PLE-Spektren eine Asymmetrie des Linienprofils zu sehen, die sich mit steigender Temperatur verstärkt (vgl. Abb. 6.8, S. 106, Abschn. 6.3). Diese Asymmetrie entsteht durch die zunehmende thermische Besetzung des Phononenbandes bei steigender Temperatur. Die Besetzung des Phononenbandes folgt, wie die Besetzung des Exzitonenbandes, einer Boltzmann-Statistik. Somit sind mit steigender Temperatur zunehmend auch PLE-Übergänge möglich, die weiter am Rand der Brillouinzone liegen und eine größere Energie aufweisen. Dies führt zu einer Linienverbreiterung der PLE-Banden im hochenergetischen Bereich und somit zu einer Asymmetrie des Linienprofils.

Die beobachteten schmalbandigen Spektren können sowohl mit dem Phänomen der Superradianz als auch im Bild des Exzitonenbandes erklärt werden. Gegen Superradianz spricht die etwas geringe Exzitonendichte bei den hier durchgeführten Experimenten, so dass zum jetzigen Zeitpunkt die Erklärung mit Hilfe des Exzitonenbandes favorisiert wird.

6.6 Einfluss der Monolagenstruktur auf die optischen Eigenschaften der Tc-Filme

Ein Ergebnis aus den strukturellen SPA-LEED-Untersuchungen zu Tc auf Ag(111) ist, dass Tc je nach Präparationsbedingungen zwei unterschiedliche Monolagenstrukturen ausbildet, die mit α - bzw. β -Phase bezeichnet wurden (vgl. Abschn. 5.1 und 5.2). Aufgrund des beobachteten Stranski-Krastanov-Wachstums gibt es für Tc auf Ag(111) mit Hilfe des SPA-LEEDs keine strukturellen Informationen über die Orientierung der Moleküle in den höheren Moleküllagen (s. Abschn. 5.4). Wie im Abschn. 6.9 gezeigt wird, kann man aufgrund von Lumineszenzlöschungseffekten auf Ag(111) jedoch umge-

kehrt keine Photolumineszenz aus den ersten beiden Moleküllagen beobachten. Deshalb ist eine direkte Verknüpfung der beobachteten optischen Eigenschaften mit den mittels SPA-LEED beobachteten Monolagen-Strukturen nicht möglich.

In Abschn. 5.1 wurde gezeigt, dass sich die β -Phase durch Tempern in die α -Phase umwandelt. Da die β -Phase um einen Faktor 1.44 dichter gepackt ist als die α -Phase (vgl. Abschn. 5.2, Tab. 5.1), kann der Phasenübergang aber nicht zweidimensional ablaufen, sondern muss vielmehr mit einem Materietransport senkrecht zur Oberfläche verknüpft sein (s. Abschn. 5.5). Folglich sollte der Phasenübergang der Monolage auch direkte Auswirkungen auf die Struktur in höheren Moleküllagen haben. Zum einen haben Moleküle, nachdem sie aus der Monolage in höhere Lagen gewandert sind, einen größeren Abstand zum Metallsubstrat, so dass die Lumineszenzlöschungs-Mechanismen weniger effektiv sein sollten. Zum anderen ist zu erwarten, dass sich die Moleküle auch in höheren Moleküllagen aufgrund der erhöhten Molekülmobilität beim Tempern umorientieren, so dass die Zahl der strukturellen Defekte deutlich reduziert wird. Dies sollte auch Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften haben.

Um zu testen, inwieweit sich die optischen Eigenschaften der Multilagen unterscheiden, die mit beiden Monolagen-LEED-Bildern verknüpft sind, wurde auf der Ag(111)-Oberfläche ein nur 3.4 ML dicker Tc-Film bei einer Substrattemperatur von 230 K gewachsen. Anschließend wurde bei 48 K ein Photolumineszenz-Spektrum aufgenommen und danach die Struktur mit Hilfe des SPA-LEEDs kontrolliert. Wie nach Abschn. 5.1 zu erwarten, war bei der Präparationstemperatur die Struktur der β -Phase zu beobachten. Nach den optischen und strukturellen Messungen wurde die Probe eine Stunde lang auf 270 K getempert, um einen strukturellen Phasenübergang von der β - zur α -Phase zu induzieren. Im Anschluss daran wurde der Tc-Film erneut auf 48 K abgekühlt. Danach wurden ebenfalls Photolumineszenz- und LEED-Messungen durchgeführt. Die LEED-Experimente ergaben eine vollständige Umwandlung der β - in die α -Phase beim Tempern. Die entsprechenden LEED-Bilder sind im Anhang E.3, Abb. E.4, dargestellt.

Abbildung 6.15 zeigt das gemessene PL-Spektrum vor dem Tempern, das mit der β -Phase korreliert ist, und stellt es dem Spektrum nach dem Tempern, das mit der α -Phase im Zusammenhang steht, gegenüber. Der Einfachheit halber werden im Folgenden die beiden Spektren mit α - bzw. β -Phasen-PL-Spektrum bezeichnet, obwohl sich die Nomenklatur α - bzw. β -Phase auf die Monolagenphasen zwischen den Tc-Multilagenclustern bezieht. Um die beiden Spektren besser vergleichen zu können, wurden sie auf einen gemeinsamen Untergrund normiert. Zusätzlich wurde zur besseren Übersichtlichkeit das β -Phasen-PL-Spektrum um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt.

Die integrierte Gesamtintensität des α -Phasen-PL-Spektrums ist um etwa einen Faktor 7 höher als die des β -Phasen-PL-Spektrums. Dies ist vermutlich auf eine geänderte Struktur oder eine bessere Kristallinität in der Multilage nach dem Tempern zurückzuführen. Da die Lumineszenz aus strukturellen Defekten nichtstrahlend rekombinieren kann, nimmt nach dem Tempern die Zahl der nichtstrahlenden Prozesse durch eine Reduzierung der Defektdichte in der Kristallstruktur ab. Die Umwandlung der Mono-

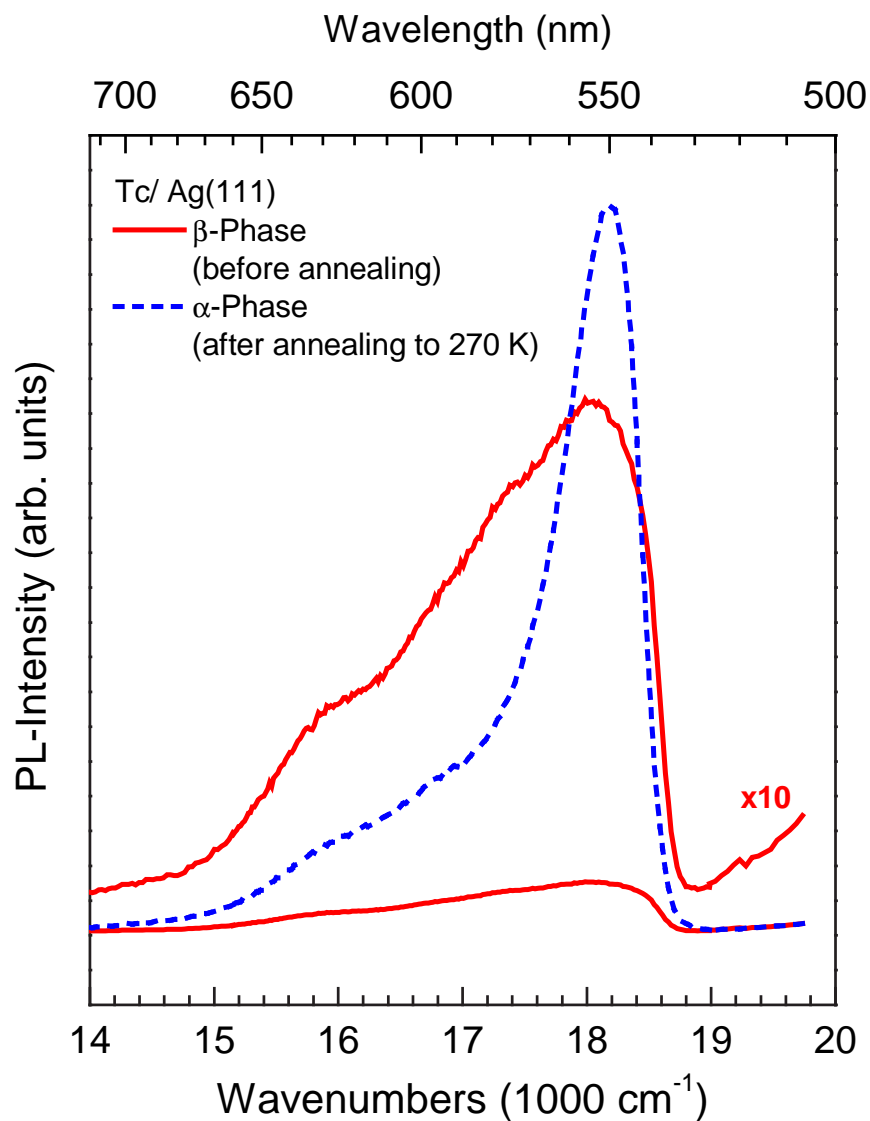


Abb. 6.15: Einfluss der Monolagenstruktur auf die Photolumineszenz-Spektren der Multilage von Tc/Ag(111). Nach Tempern (1 h bei 270 K) eines Tc-Multilagenfilms mit β -Phasen-LEED-Bild war mittels SPA-LEED eine α -Phasen-Struktur beobachtbar. Diese Abbildung zeigt die PL-Spektren des Filmes vor und nach dem Tempern (Filmdicke 3.4 ML, Messtemperatur 48 K, Anregungswellenlänge 476 nm, Anregungsleistung 0.5 W fokussiert, Laserspot-Durchmesser ca. 0.2 mm). Beide Spektren wurden auf einen gemeinsamen Untergrund normiert. Das Spektrum mit β -Phasen-LEED-Bild ist zusätzlich um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt.

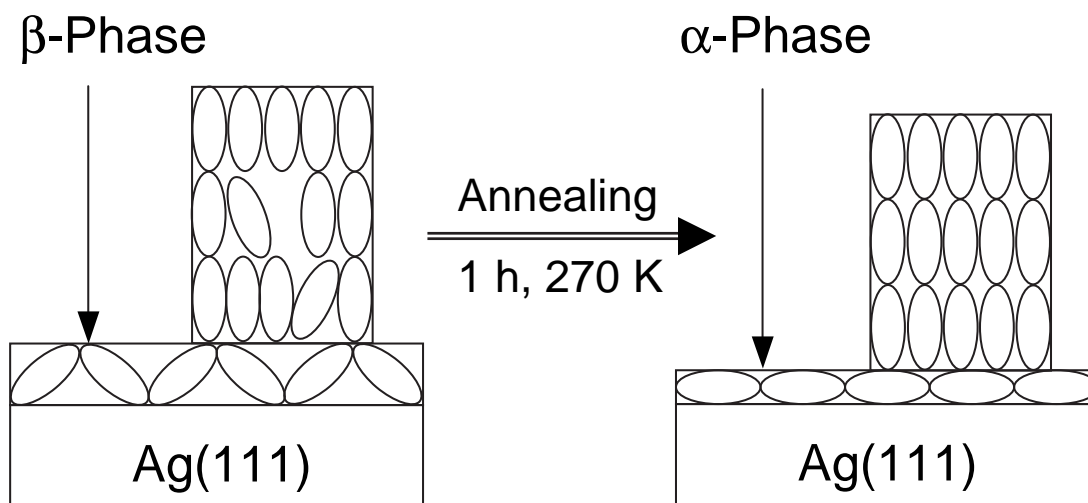


Abb. 6.16: Strukturmodell vor und nach dem Tempern. Für die gezeigte Orientierung der Tc-Moleküle in der Multilage und in der Monolage direkt unter der Multilage gibt es momentan keinen experimentellen Beweis. Vor dem Tempern beobachtet man das Monolagen-LEED-Bild der β -Phase. Die Multilagenstruktur weist vermutlich eine Vielzahl von Defekten auf, die die Lumineszenz reduzieren. Nach dem Tempern hat sich die Monolage in die α -Phase umgewandelt. Es hat ein Materietransport in die Multilage stattgefunden. Die Zahl der Defekte hat sich reduziert, deshalb steigt die PL-Intensität an.

lagenphase und die Reduktion der Defektdichte beim Tempern ist in Abb. 6.16 schematisch illustriert. Neben der Gesamtintensität haben sich auch die relativen Bandenintensitäten in Abb. 6.6 nach dem Tempersschritt deutlich geändert. Die hochenergetischste Bande des α -Phasen-PL-Spektrums bei ca. $18\,200\text{ cm}^{-1}$, die dem elektronischen 0-0-Übergang zugeordnet werden kann, gewinnt an Intensität, die Banden unterhalb $18\,200\text{ cm}^{-1}$ werden relativ zur hochenergetischsten Bande schwächer. Die Lage der beobachtbaren Banden verschiebt aber innerhalb des Fehlers nicht. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur in beiden Phasen sehr ähnlich ist.

Die Halbwertsbreiten im α -Phasen-PL-Spektrum nehmen scheinbar ab, dies könnte aber auch darauf zurückzuführen sein, dass sich die niederenergetischeren Banden aufgrund ihrer geringeren relativen Intensitäten weniger stark mit der 0-0-Bande überlagern. Die ermittelte Halbwertsbreite des 0-0-Übergangs im α -Phasen-PL-Spektrum ist mit ca. 780 cm^{-1} immer noch etwa um einen Faktor 5.5 breiter als die der schmalbandigen PL-Spektren von Tc auf Ag(111) (vgl. Abschn. 6.3, Abb. 6.8). Deshalb zählt auch das hier gemessene α -Phasen-PL-Spektrum (s. Abb. 6.15) zu den so genannten breitbandigen Spektren. Mit dem hier durchgeführten Temperexperiment wurde gezeigt, dass die Kristallstruktur von Tc einen großen Einfluss auf die Gesamtintensität und die Form der optischen Spektren hat. Aber auch in diesem Temperexperiment wurde die Qualität der schmalbandigen Spektren nicht erreicht. Vermutlich unterscheidet sich nach dem

Tempern die Anordnung der Moleküle in höheren Moleküllagen immer noch von der Anordnung der Moleküle bei den schmalbandigen Spektren, obwohl die Monolage in beiden Fällen eine sehr ähnliche Struktur aufweist. (Bem.: Das LEED-Bild der schmalbandigen Spektren (s. Anhang E.3, Abb. E.1) ist ein Mischphasen-LEED-Bild aus α - und β -Phase, die Reflexe der β -Phase sind jedoch deutlich schwächer als die der α -Phase.)

6.7 Auswirkung der Anregungsleistung des Lasers auf die Form der Photolumineszenz-Spektren

Um zu untersuchen, inwieweit die Anregungsleistung einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von Tc-Filmen hat, wurde ein Tc-Multilagenfilm (Filmdicke 12 ML) bei einer Substrattemperatur von 250 K präpariert. Anschließend wurde die Probe auf 41 K abgekühlt und eine Serie von PL-Spektren unter Variation der Anregungsleistung des Ar-Lasers (Anregungswellenlänge 476 nm) aufgenommen. Um eine größere Leistungsdichte an der Probenoberfläche zu erhalten, wurde der Laserstrahl mit Hilfe einer Linse auf die Probe fokussiert. Dabei reduzierte sich der Durchmesser des Laserspots auf der Probe von ca. 4 mm auf etwa 0.2 mm. Bei dem Experiment wurde die Anregungsleistung sukzessive von 4 mW auf 2 W erhöht. Durch die Fokussierung ergaben sich dabei Leistungsdichten auf der Probenoberfläche von 12 W/cm² bis 6.4 kW/cm². Abbildung 6.17 (a) zeigt die leistungsabhängigen Lumineszenzspektren. Um die einzelnen PL-Spektren vergleichen zu können, wurden die Spektren in Abbildung 6.17 (b) auf gleiche Maximalintensität normiert.

Bei den PL-Spektren fällt auf, dass die Bande bei ca. 18400 cm⁻¹ dominiert. Analog zur Interpretation der PL-Spektren in Abschnitt 6.3 kann diese Bande aufgrund der energetischen Lage dem elektronischen 0-0-Übergang zugeordnet werden. Die Halbwertsbreite der 0-0-Bande beträgt ca. 500 cm⁻¹, deshalb sind die Spektren als breitbandig zu klassifizieren (vgl. Abschn. 6.1). Es ist keine vibronische Progression zu beobachten. Mit steigender Anregungsleistung verschiebt sich die Lage des Bandenmaximums zu höheren Wellenzahlen und somit zu höheren Energien. Dieser Effekt ist besonders in der intensitätsnormierten Abbildung 6.17 (b) zu erkennen. Um die Beobachtung zu quantifizieren, wurde in Abbildung 6.18 die energetische Lage des Peakmaximums über der Leistungsdichte der Laseranregung aufgetragen. Um den Kurvenverlauf beschreiben zu können, wurde folgende Exponentialfunktion an die Messdaten angepasst:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\infty} \cdot \left(1 - \alpha \cdot \exp\left(-\frac{I}{\beta}\right) \right). \quad (6.9)$$

Hierbei ist $\bar{\nu}$ die aktuelle Peakposition der 0-0-Bande, $\bar{\nu}_{\infty}$ die Position bei unendlicher Anregungsleistung und I die Anregungsleistung pro Fläche bzw. die Anregungsinten-

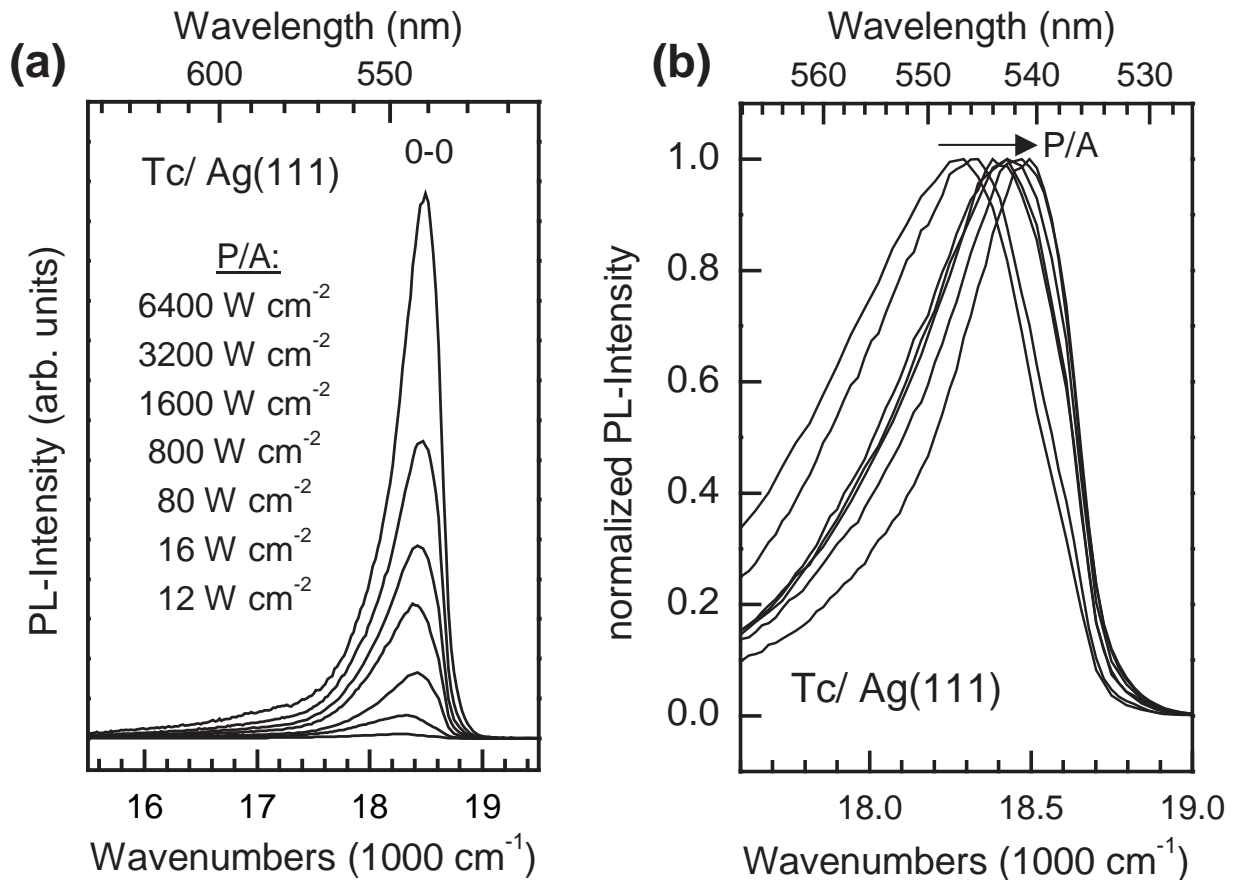


Abb. 6.17: Einfluss der Laser-Anregungsleistung auf die optischen Eigenschaften von Tc/Ag(111) (Filmdicke 12 ML, Messtemperatur 41 K, Anregungswellenlänge 476 nm, Laserleistung variiert zwischen 4 mW und 2 W bei fokussiertem Laserspot, Spotdurchmesser ca. 0.2 mm). (a) PL-Spektren als Funktion der Anregungsleistung pro Fläche (P/A). Je höher die Anregungsleistung, desto höher ist die PL-Intensität und desto stärker ist die elektronische Bande zu größeren Wellenzahlen verschoben. (b) Um die leistungsabhängige Verschiebung der PL-Bande zu verdeutlichen, wurden alle Spektren im Maximum auf 1 normiert. Mit wachsender Anregungsleistung verschieben die Spektren zunehmend zu größeren Wellenzahlen.

sität. Die Parameter α und β sind Fitparameter. Nach Kurvenanpassung erhält man folgende Werte für die Fitparameter:

$$\bar{\nu}_{\infty} = (18490 \pm 20) \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha = 0.011 \pm 0.001, \quad \beta = (1.3 \pm 0.3) \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}.$$

Am größten ist die Änderung der Peaklage im Bereich zwischen 12 W/cm^2 und ca. 3 kW/cm^2 . Oberhalb von 3 kW/cm^2 ändert sich die Peakposition bei Erhöhung der Anregungsleistung nur noch geringfügig. Die Position von $(18490 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$, die sich

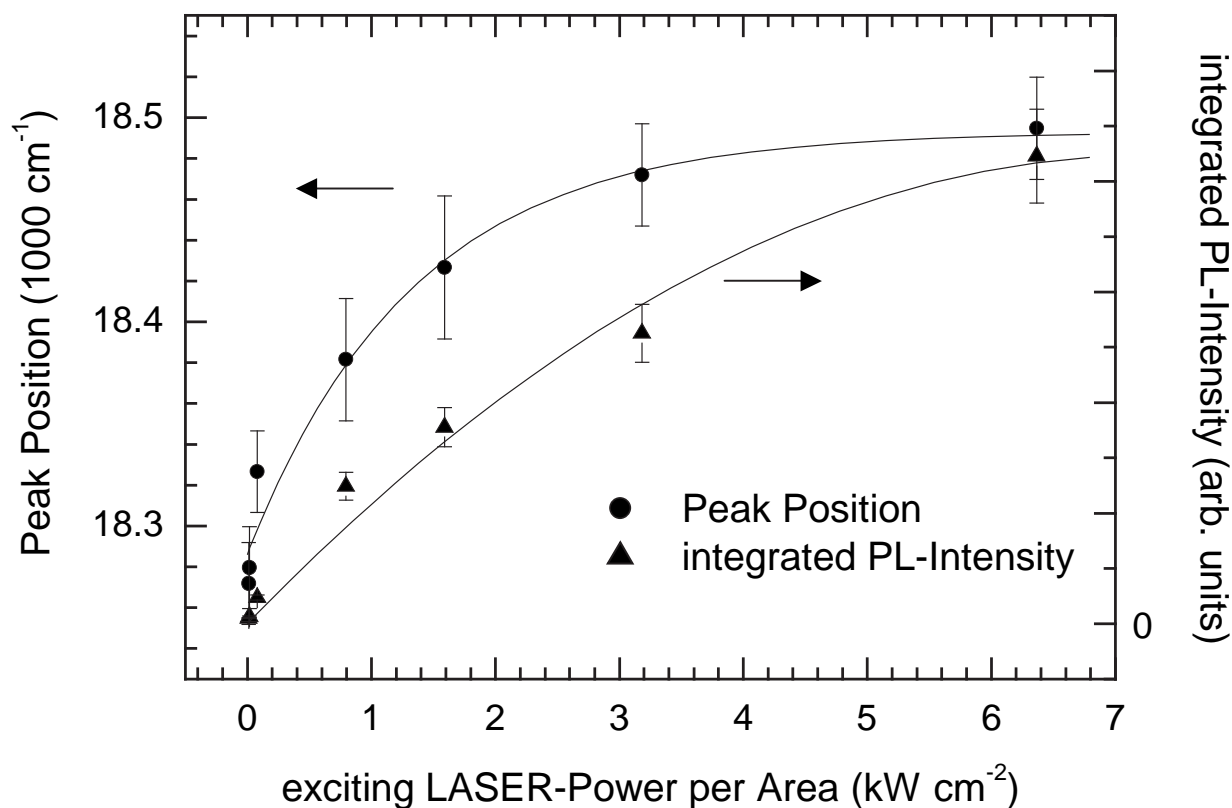


Abb. 6.18: Einfluss der Laserleistung auf die energetische Lage des Peakmaximums und auf die integrierte PL-Intensität. Die durchgezogenen Linien stellen die Kurvenanpassungen nach Gl. (6.9) bzw. Gl. (6.11) dar.

für hohe Anregungsleistungen ergibt, stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Lage der $F'(0-0)$ -Bande von 18470 cm^{-1} , die in Abschnitt 6.3 für Tc auf Ag(111) bei tiefen Temperaturen gemessen wurde, überein.

Die beobachtete Leistungsabhängigkeit der Peaklage ist sehr ungewöhnlich. Um zu überprüfen, ob dieses Verhalten auch Auswirkungen auf die PL-Intensität bzw. auf die Quantenausbeute besitzt, wurde die Intensität der in Abbildung 6.17 dargestellten PL-Spektren über der Wellenzahl integriert. Da die Zahl der anregenden Photonen vom Laser proportional zur Laserleistung ist und die Lumineszenzintensität proportional zur Zahl der anregenden Photonen sein sollte, erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen der integrierten PL-Intensität und der Anregungsleistung pro Fläche. In Abbildung 6.18 ist die integrierte PL-Intensität über der Anregungsleistung des ArLasers pro Fläche aufgetragen. Es ergibt sich eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten. Solche Effekte sind aus der nichtlinearen Laserspektroskopie bekannt [181]. Ist die anregende Laserintensität I_0 so hoch, dass die Entleerung des Grundzustandes $|i\rangle$ durch Absorption stärker ist als die Neubesetzung des Grundzustandes durch Re-

laxationsprozesse vom angeregten Zustand $|k\rangle$, sinkt die Besetzungszahl des Grundzustandes N_i vom gesättigten Wert $N_i(0)$ auf [181]:

$$N_i(I_0) = N_i(0) - a \cdot I_0. \quad (6.10)$$

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der angeregte Zustand sehr langlebig ist. Mit der Einstein-Beziehung für die Absorption im Strahlungsfeld der Intensität I_0 [181,182], mit Gl. (6.10) und der Beziehung $I_0 = c \cdot \varrho$ [181] kann die Absorptionsrate und damit die PL-Intensität folgendermaßen beschrieben werden [181]:

$$I_{PL} \sim I_{Abs} \sim N_i(I_0) \cdot \varrho \cdot B_{ik} = (N_i(0) \cdot I_0 - a \cdot I_0^2) \cdot \frac{B_{ik}}{c} = \alpha \cdot I_0 - \beta \cdot I_0^2. \quad (6.11)$$

Dabei ist B_{ik} der Einsteinkoeffizient der Absorption, ϱ die spektrale Leistungsdichte, c ist die Lichtgeschwindigkeit und α sowie β sind Fitparameter. In Abbildung 6.18 ist die Anpassung von Gl. (6.11) an die Messdaten der integrierten PL-Intensität zu sehen. Der Fit stimmt bis auf einen Datenpunkt im Rahmen des Fehlers mit den Messdaten überein, so dass hier die Theorie der nichtlinearen Laserspektroskopie gerechtfertigt ist. Aus dem Fit lassen sich die folgenden Parameter bestimmen:

$$\alpha = 580 \text{ counts} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}, \quad \beta = 0.040 \text{ counts} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{W}^{-2}. \quad (6.12)$$

Gl. (6.11) kann aus den Ratengleichungen für die Absorption und die spontane Emission hergeleitet werden (s. Anhang F). Aus dieser Herleitung ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ_r des angeregten Zustandes und den Fitparametern α und β :

$$\tau_r = \frac{c \cdot \beta}{B_{ik} \cdot \alpha}. \quad (6.13)$$

Der Einsteinkoeffizient B_{ik} für monoenergetische Strahlung ist gegeben durch (s. Gl. (F.10), Anhang F):

$$B_{ik} = \frac{\varepsilon \cdot \lambda}{h \cdot N_A}. \quad (6.14)$$

Dabei ist N_A die Avogadrozahl, ε die Extinktion und h das Plancksche Wirkungsquantum. Bei der Anregungswellenlänge der PL-Spektren ($\lambda = 476 \text{ nm}$) beträgt die Extinktion von Tc $\varepsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ l cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ (s. Abschn. 4.3). Somit kann man mittels Gl. (6.13) und Gl. (6.14) sowie den Fitparametern α und β (s. Gl. (6.12)) die Lebensdauer des angeregten Molekülzustandes berechnen. Man erhält eine Lebensdauer von $\tau_r \simeq 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Dieser Wert ist verglichen mit einer typischen Lebensdauer für die Fluoreszenz von 10^{-9} s [17, 55] relativ langlebig und deutet auf die Lumineszenz aus einem Fallenzustand hin.

6.8 Diskussion der Abhängigkeit der PL-Spektren von der Anregungsleistung

Die beobachtete Verschiebung der Peaklage des elektronischen Übergangs als Funktion der Anregungsleistung ist ungewöhnlich, da man erwartet, dass die Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen aus dem niederenergetischsten Zustand stattfindet. Deshalb ist es nicht sofort verständlich, dass sich die 0-0-Bande mit Erhöhung der Anregungsleistung zu höheren Wellenzahlen verschiebt.

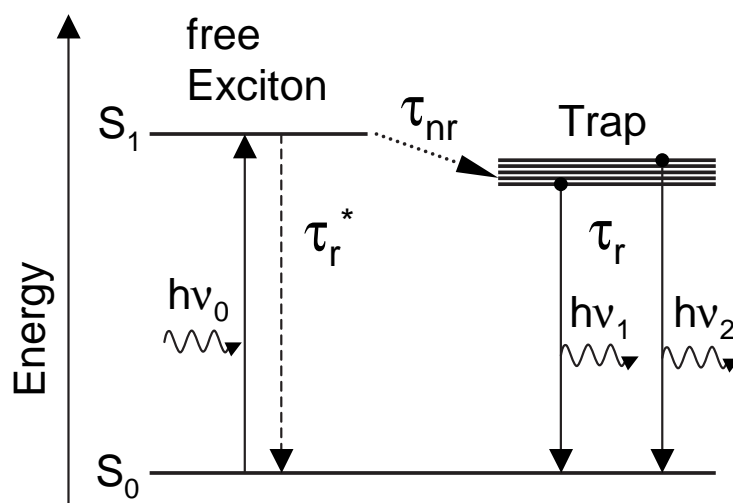


Abb. 6.19: Lichtemission aus einer Falle. Der Fallenzustand bestehe aus mehreren, leicht unterschiedlichen Energieniveaus. Ist die nichtstrahlende Relaxationszeit τ_{nr} für den Übergang vom freien Exziton zum Fallenzustand viel kleiner als die Lebensdauer τ_r^* des freien Exzitons, so relaxiert das freie Exziton in den Fallenzustand, von dem es unter Lichtemission mit einer Lebensdauer von τ_r in den Grundzustand übergeht. Weitere Details s. Text.

Ein Modell, um dieses Verhalten zu beschreiben, ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Es beruht darauf, dass die Lumineszenz nicht auf den kurzlebigen S_1 - S_0 -Übergang ($\tau_r^* \simeq 10^{-9}$ s [17, 55]) zurückzuführen ist, sondern auf einen Übergang aus einem Zustand, der sehr viel langlebiger ist ($\tau_r \gg \tau_r^*$). Denkbar ist, dass es sich bei dem langlebigen Zustand um eine Falle handelt, in die das System nach elektronischer Anregung so schnell relaxiert, dass die Lumineszenz nicht über das freie Exziton stattfindet (s. Abb. 6.19). Dieser schnelle Transferprozess ist nur möglich, wenn die Lebensdauer für den strahlenden S_1 - S_0 -Übergang (τ_r^*) viel größer ist als die nichtstrahlende Relaxationszeit τ_{nr} vom freien Exziton zum Fallenzustand.

Man nehme im Folgenden an, dass der Fallenzustand aus mehreren Zuständen bestehe, die energetisch leicht unterschiedlich sind. Die Verteilung der Fallen lässt sich als ein Energieband interpretieren. Erzeugt man durch eine niedrige Anregungsleistung eine

geringe Anzahl von Exzitonen, so können die Exzitonen aufgrund der Exzitonendiffusion im Kristall und aufgrund ihrer langen Lebensdauer (τ_r) die niederenergetischsten Fallenzustände erreichen. Von diesen Zuständen findet anschließend die Lumineszenz statt. Erhöht man die Anregungsleistung, erhöht sich auch die Zahl der Exzitonen. Ist die Anregungsleistung hoch genug, tritt eine Sättigung der niederenergetischen Fallenzustände auf, so dass einige Exzitonen innerhalb ihrer Lebensdauer τ_r nicht mehr die niederenergetischsten Fallenzustände erreichen können, da diese bereits mit anderen Exzitonen besetzt sind. Somit werden mit zunehmender Zahl der Exzitonen auch höherenergetische Fallenzustände aufgefüllt, von denen die Exzitonen strahlend rekombinieren. Dies führt mit steigender Anregungsleistung zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums zu höheren Wellenzahlen (s. Abb. 6.19). Je länger die Lebensdauer des Fallenzustands τ_r ist, desto geringer ist die nötige minimale Anregungsleistung ab der die niederenergetischen Fallen gesättigt werden.

Erhöht man im Experiment die Anregungsleistung pro Fläche von 12 W cm^{-2} auf mehr als 3 kW cm^{-2} , so beobachtet man maximal eine Verschiebung der Peaklage um 220 cm^{-1} (s. Abb. 6.18). Mit diesem Wert kann man die Breite der energetischen Verteilung der Fallenzustände abschätzen. Man erhält eine Breite von ca. 27 meV.

Mit Hilfe des Wirkungsquerschnitts σ der Tc-Moleküle und der Anregungsleistung pro Fläche I_s , bei der die Sättigung der Fallenzustände bemerkbar ist, kann man die Zahl der Photonen abschätzen, die bei Sättigung pro Zeit von einem Molekül absorbiert werden. Aus Abb. 6.18 erhält man Sättigungseffekte, sobald die Anregungsleistung pro Fläche einen Wert von $I_s \simeq 3 \text{ kW cm}^{-2}$ überschreitet. Aus den Absorptionsspektren von Tc in Toluol-Lösung (vgl. Abschn. 6.1, Abb. 6.1) erhält man für die molare Extinktion ε von Tc bei der Wellenlänge der Laseranregung (476 nm) einen Wert von $\varepsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Daraus lässt sich der Wirkungsquerschnitt σ der Tc-Moleküle bei 476 nm bestimmen [17] ($N_A = \text{Avogadrozahl}$):

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{\log_{10}(e) \cdot N_A} = 5.0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2. \quad (6.15)$$

Somit kann man nun die Zahl ΔN_γ der pro Zeit und Molekül absorbierten Photonen bestimmen:

$$\frac{\Delta N_\gamma}{\Delta t} = \frac{I_s \cdot \sigma}{h \cdot \nu} = 3.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}. \quad (6.16)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz anregende Wellenlänge (476 nm). Aus ΔN_γ lässt sich die Lebensdauer des Fallenzustandes τ_r abschätzen, die nötig ist, damit bei der Anregungs-Leistungsdichte I_s Sättigung beobachtbar ist. Man erhält:

$$\tau_r \approx \frac{1}{\Delta N_\gamma} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}. \quad (6.17)$$

Die so ermittelte Lebensdauer τ_r stimmt gut mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes von $1.4 \cdot 10^{-6}$ s überein, die aus dem nichtlinearen Verhalten der PL-Intensität als Funktion der Anregungsleistung pro Fläche ermittelt wurde (vgl. Abb. 6.18, s. oben). Verglichen mit einer typischen Lebensdauer für die Fluoreszenz von 10^{-9} s [17, 55] ist die ermittelte Lebensdauer des angeregten Zustandes sehr groß. Falls die beobachteten Effekte bei den verwendeten Anregungsleistungen tatsächlich auf eine Sättigung des angeregten Zustandes zurückzuführen sind, muss dieser sehr langlebig sein. Sowohl das nichtlineare Verhalten der PL-Intensität als auch das Verschieben der Peakposition als Funktion der Anregungsleistung deuten allerdings konsistent auf die Lumineszenz aus einer langlebigen Falle hin. Durch die Sättigung der niederenergetischen Fallenzustände wird die Lumineszenzbande zu höheren Energien verschoben und die Zahl der Moleküle im Grundzustand so weit reduziert, dass die PL-Intensität nicht linear mit der Anregungsleistung ansteigt.

Durch die lange Lebensdauer im angeregten Zustand sollten auch Übergänge auf das S_2 -Energieniveau wahrscheinlicher werden. Dabei wird ein bereits elektronisch angeregtes Molekül unter Absorption eines zweiten Photons auf die nächsthöhere elektronische Energiestufe angeregt. Man spricht hierbei von „SHG“-Theorie („second harmonic generation“). Bei einer solchen Anregung wird die hier beobachtete PL-Intensität weiter reduziert. Man erwartet bei SHG eine weitere Emissionsbande bei der doppelten Wellenzahl. Diese Bande liegt im UV-Bereich und konnte deshalb nicht detektiert werden.

Bei den schmalbandigen Spektren betrug die eingestrahlte Anregungsleistung pro Fläche 2 kW cm^{-2} . Ob hier als Funktion der Anregungsleistung ebenfalls Sättigungseffekte auftraten, die auf die Emission aus einer Falle zurückzuführen sind, wurde nicht untersucht. Das Maximum der 0-0-Bande bei den schmalbandigen Spektren ist bei 48 K im Vergleich zu den in Abb. 6.17 gemessenen Spektren bei vergleichbarer Anregungsleistung um 200 cm^{-2} zu höheren Energien verschoben. Da man erwartet, dass der S_1 - S_0 -Übergang höherenergetischer ist als die Lumineszenz aus der Falle, deutet die Blauverschiebung der schmalbandigen Spektren darauf hin, dass man hier tatsächlich den S_1 - S_0 -Übergang und keine Fallen-Lumineszenz beobachtet.

6.9 Filmdickenabhängige Evolution der Photolumineszenz-Spektren

In früheren Arbeiten zu 4T- und PTCDA-Filmen auf Ag(111) wurde gezeigt, dass die Lumineszenz auf dem Metallsubstrat gelöscht wird [16, 24, 51, 52]. Die Löschungs- bzw. „Quenchings“-Mechanismen wurden bereits in Abschn. 2.1.7 vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch für Tc auf Ag(111) die Lumineszenzentwicklung im Bereich weniger Lagen detailliert untersucht. Dazu wurden dünne Tc-Filme mit einer Filmdicke

zwischen 0.5 ML und 15 ML, wie in Abschn. 4.2.2 beschrieben, bei einer Proben­temperatur von 250 K präpariert. Anschließend wurde die Probe auf ca. 50 K bis 60 K abgekühlt. Danach wurden PL-Spektren gemessen, wobei die Probe mit der Ar^+ -Laserlinie der Wellenlänge 476 nm oder 458 nm und einer typischen Laserleistung zwischen 100 mW und 500 mW angeregt wurde.

Abbildung 6.20 zeigt filmdickenabhängig die Entwicklung der Photolumineszenz für die breitbandigen PL-Spektren und Abbildung 6.21 die der schmalbandigen PL-Spektren. Die beiden unterschiedlichen Tc-Filme wurden so präpariert, dass die Filme in mehreren Zyklen bei 250 K gewachsen wurden. Nach jedem Wachstumszyklus wurde die Probe auf ca. 50 K bis 60 K abgekühlt, anschließend wurden PL-Spektren aufgenommen. Trotz gleicher Präparationsparameter beider Tc-Filme sind auch hier die PL-Spektren, wie bereits in Abschn. 6.1 beschrieben, völlig unterschiedlich. In Abbildung 6.20 kann man sogar deutliche Änderungen der PL-Spektren des gleichen Tc-Films für unterschiedliche Filmdicken beobachten. Mit zunehmender Filmdicke ändern sich hier die relativen Bandenintensitäten der vibronischen Progression. Der hier beobachtete Effekt der geänderten Bandenintensitäten ist kein Temperatureffekt, wie er in Abschn. 6.3 beobachtet wurde, da beide Spektren bei der gleichen Temperatur aufgenommen wurden. Die Änderungen müssen deshalb auf eine modifizierte Kristallstruktur nach weiterem Aufdampfen zurückzuführen sein. Die filmdickenabhängige Umverteilung der Bandenintensitäten verdeutlicht nochmals klar, dass die PL-Spektren maßgeblich von der Kristallstruktur geprägt werden. Denkbar ist, dass der Film in der Nähe zum Substrat eine höhere Defektdichte aufweist, da in der Grenzschicht zwischen der Monolagenstruktur und der Struktur der Kristallite vermutlich ein Strukturübergang stattfindet. In dieser defektreichen Grenzschicht ist das Lumineszenzverhalten der Tc-Moleküle vermutlich anders als in höheren Moleküllagen.

Bei den schmalbandigen PL-Spektren (vgl. Abb. 6.21) setzt die Lumineszenz ab einer nominellen Filmdicke von ca. 3.5 ML ein. Zwischen der 3 ML und der 4 ML ereignet sich ein deutlicher Anstieg des Lumineszenzsignals. Die vibronische Ankopplung an den elektronischen Übergang ist deutlich geringer als bei den breitbandigen Spektren (s. Abb. 6.20). Außerdem bleibt die spektrale Form mit wachsender Filmdicke erhalten. Auch die Umverteilung der relativen Bandenintensitäten ist vernachlässigbar. Dies deutet darauf hin, dass bei den schmalbandigen Spektren die Grenzschicht, in der die Monolagenstruktur in die Struktur der Kristallite übergeht, eine geringere Defektdichte aufweist als bei den breitbandigen Spektren.

Die PL-Spektren in Abb. 6.20 mit einer nominellen Filmdicke von 0.8 ML und 1.2 ML und die Spektren in Abb. 6.21 mit einer nominellen Filmdicke von 1.0 ML bzw. 1.8 ML zeigen keine Photolumineszenz. Die hier gemessenen Banden sind Messartefakte, die auch bei der sauberen Probe zu beobachten sind. Vergleicht man beide Abbildungen, so fällt auf, dass sich die Messartefakte je nach Anregungswellenlänge (458 nm in Abb. 6.20 und 476 nm in Abb. 6.21) unterscheiden. Bei den Multilagenspektren hingegen, bei denen eine deutliche Lumineszenz detektierbar ist, ändert sich weder die Form der Spek-

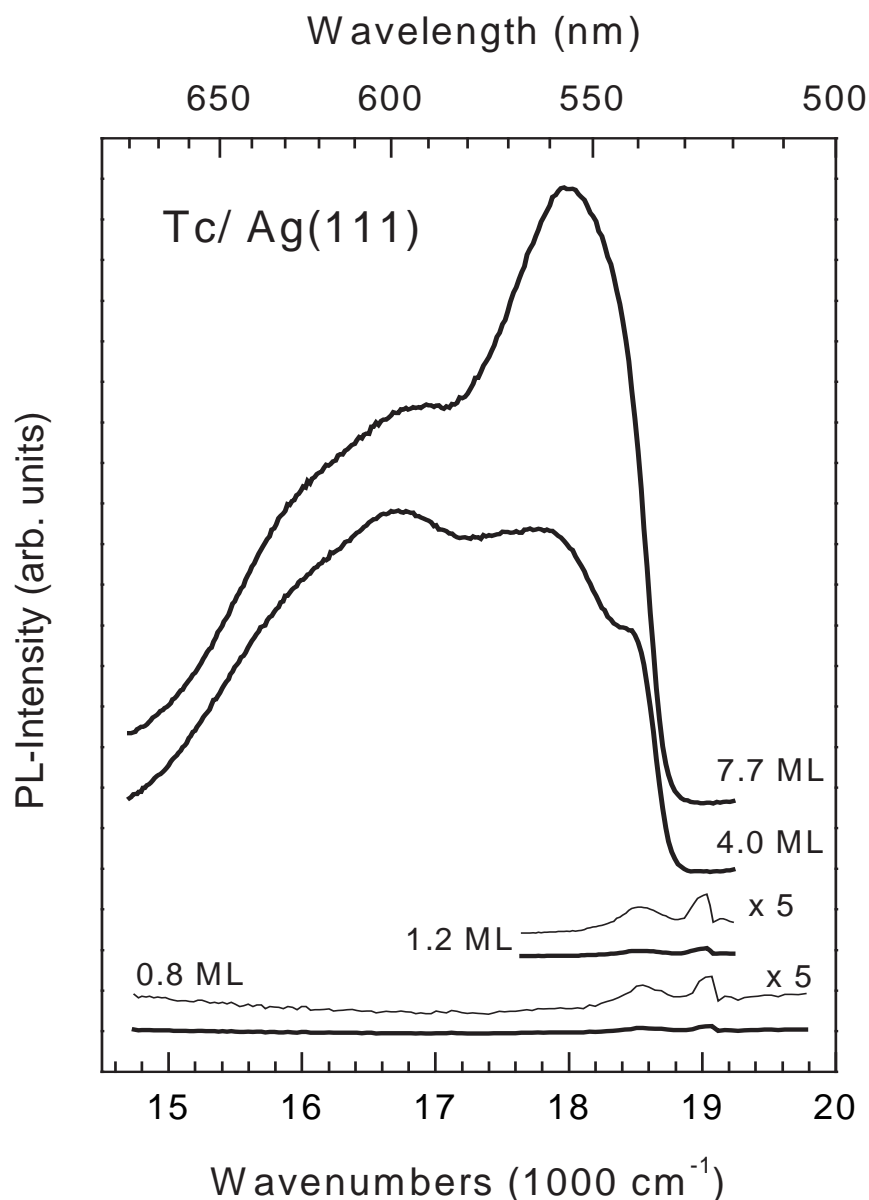


Abb. 6.20: Filmdickenabhängige Entwicklung der breitbandigen PL-Spektren (Proben temperatur 60 K, Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 458$ nm, Anregungsleistung 300 mW, Laserspot unfokussiert, Spotdurchmesser ca. 4 mm). Zur besseren Darstellung sind alle Spektren gegeneinander verschoben dargestellt. Das 0.8 ML- und das 1.2 ML-Spektrum ist in der Originalskalierung (dicke Linien) und um einen Faktor 5 vergrößert gezeigt (dünne Linien). Die Banden in den Dünnsfilmspektren (0.8 ML und 1.2 ML) bei 18550 cm^{-1} und 19000 cm^{-1} sind Messartefakte, die sowohl auf der sauberen Ag(111)- als auch auf der sauberen Al_2O_3 -Oberfläche (s. Abb. 7.11, Abschn. 7.2.2) zu beobachten waren.

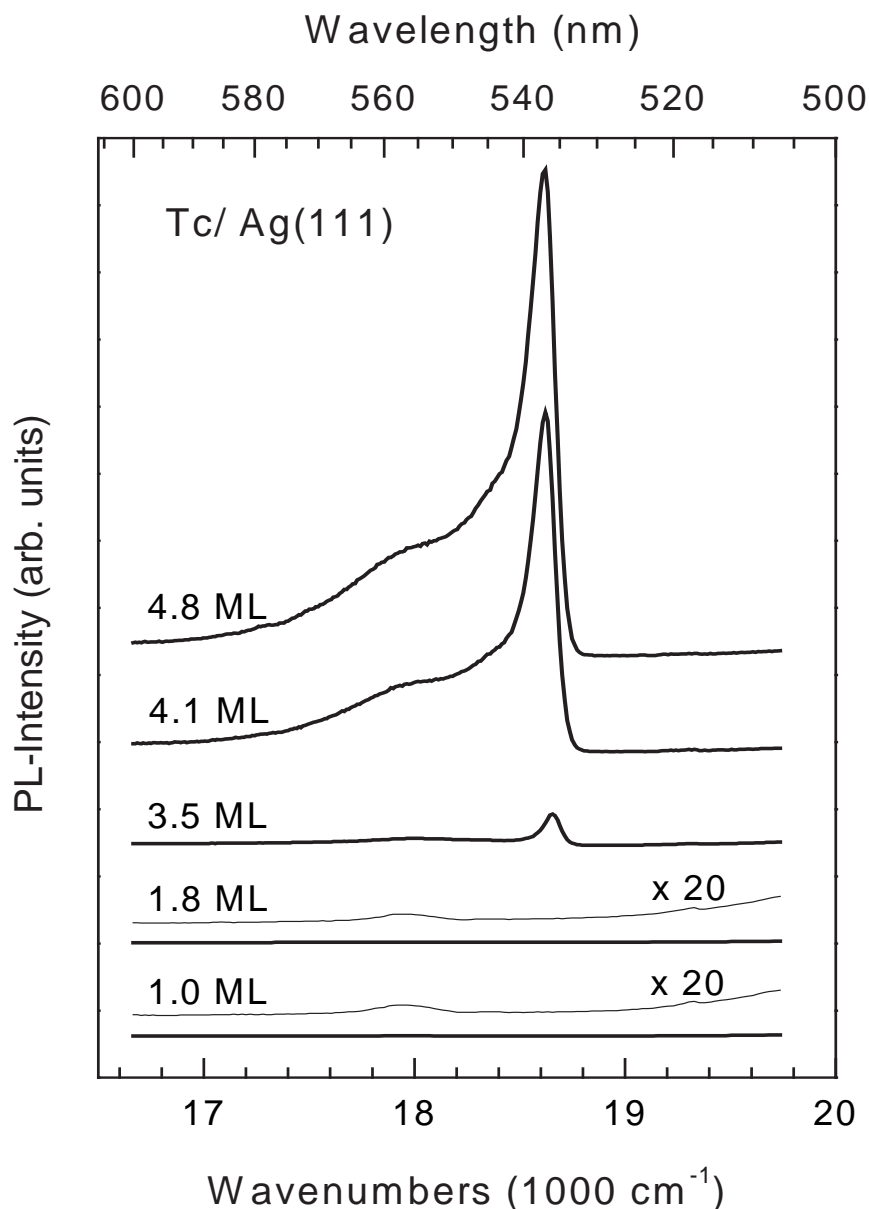


Abb. 6.21: Filmdickenabhängige Entwicklung der schmalbandigen PL-Spektren (Probentemperatur 60 K, Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 458$ nm, Anregungsleistung 300 mW, Laserspot unfokussiert, Spotdurchmesser ca. 4 mm). Zur besseren Darstellung sind alle Spektren gegeneinander verschoben dargestellt. Das 1.0 ML- und das 1.8 ML-Spektrum ist in der Originalskalierung (dicke Linien) und um einen Faktor 20 vergrößert gezeigt (dünne Linien). Die Banden der beiden Dünnsfilmspektren (1.0 ML und 1.8 ML) im Bereich um 17950 cm^{-1} sind Messartefakte, die ebenfalls auf der sauberen Probe zu beobachten waren. Im Vergleich zu Abb. 6.20 sind die Messartefakte um ca. 600 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Dies ist auf eine geänderte Anregungswellenlänge zurückzuführen. Die Ordinate ist hier im Vergleich zu Abb. 6.20 um einen Faktor 6 komprimiert.

tren noch die Lage der Banden bei Änderung der Anregungswellenlänge. Die Messartefakte sind auch auf dem sauberen Oxidfilm, der epitaktisch auf Ni₃Al gewachsen wurde, zu sehen. Selbst wenn sich keine Probe im Strahlengang befindet, sind die Messartefakte im Streulicht des Lasers schwach nachzuweisen. Deshalb sind die Banden der ultradünnen Filme möglicherweise auf eine Anregung des Glaskopfes mit dem Laserstrahl zurückzuführen, in den die Probe für die optischen Experimente transferiert wird.

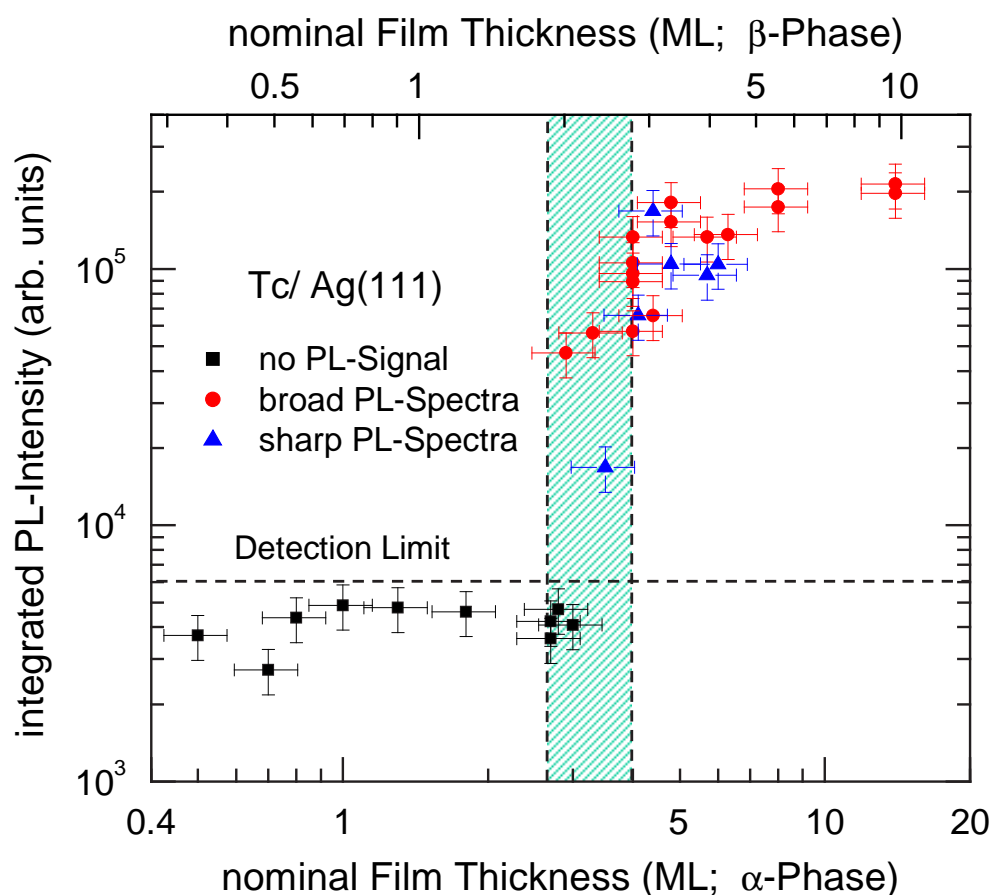


Abb. 6.22: Integrierte PL-Intensitäten von Tc/Ag(111) als Funktion der nominellen Filmdicke. Es wurden sowohl schmal- als auch breitbandige Spektren ausgewertet. Der schraffierte Bereich deutet den Einsatz der Lumineszenz an. Alle Filme wurden bei einer Substrattemperatur von 250 K gewachsen. Bei diesen Filmen findet man bei LEED-Experimenten i. Allg. eine Mischphase aus α - und β -Phase. Da sich die Moleküldichte beider Phasen unterscheidet, wurde zusätzlich die Filmdicke kalibriert auf die β -Phase angegeben (obere Abszisse). Die drei PL-Spektren, die den Bereich darstellen, in dem die Lumineszenz einsetzt, sind im Anhang B.4 dargestellt. Die Messpunkte, die unterhalb des Detektionslimits liegen, ergeben sich aus dem Untergrund der PL-Spektren, bei denen keine Tc-Lumineszenz beobachtbar ist.

In beiden Abbildungen 6.20 und 6.21 setzt die PL bei einer nominellen Filmdicke unterhalb von vier Monolagen ein. Um die Evolution der Photolumineszenz besser zu verstehen und um den Bereich, in dem die Photolumineszenz einsetzt, genau zu bestimmen, wurden die Lumineszenzsignale weiterer Proben mit unterschiedlichen Filmdicken gemessen. Um die Spektren miteinander vergleichen zu können, wurden die PL-Spektren analog Anhang B auf Spaltbreite, Anregungsleistung und Messzeit normiert. Außerdem wurden alle Spektren auf eine gemeinsame Höhe des Untergrunds skaliert, da die detektierte Intensität bei den einzelnen Experimenten aufgrund leicht geänderter Linseneinstellung vor dem Spektrometer zum Teil deutlich schwankte. Anschließend wurden die Spektren über den gemessenen Wellenzahlenbereich integriert. Der Fehler bei der Integration der Spektren, der sich durch leicht unterschiedliche Linseneinstellungen ergibt, wird auf maximal 20 % geschätzt. Die T_c -Filmdicke und der Fehler der Filmdicke wurde aus den TPD- bzw. Dosisspektren analog Abschn. 4.3 bestimmt. In Abbildung 6.22 ist doppellogarithmisch die integrierte PL-Intensität über der nominellen Filmdicke aufgetragen. Da bei der Präparations-Temperatur der Filme von 250 K in der Monolage i. Allg. eine Mischphase aus α - und β -Phase vorliegt (vgl. Abschn. 5.1), wurde zusätzlich die Filmdicke auf die β -Phase normiert.

In Abbildung 6.22 wurden die integrierten PL-Intensitäten der beiden unterschiedlichen Spektraltypen (schmal- und breitbandig) mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet. Es fällt auf, dass sich die integrierten PL-Intensitäten beider Spektraltypen im Rahmen des Messfehlers nicht signifikant unterscheiden. Dieses Verhalten stimmt mit den temperaturabhängigen Beobachtungen überein (s. Abschn. 6.3).

6.10 Diskussion der Filmdickenabhängigkeit der Photolumineszenz

Über die genaue Morphologie der T_c -Multilagenfilme ist bislang nur sehr wenig bekannt. Aufgrund des beobachteten Stranski-Krastanov-Wachstums ist es schwer eine exakte Aussage darüber zu treffen, ab welcher Filmdicke die Lumineszenz einsetzt. Wenn man postuliert, dass die Lumineszenz von T_c auf $Ag(111)$ ähnlich gelöscht wird, wie die Lumineszenz von 4T bzw. PTCDA auf $Ag(111)$ [24], so sollten Moleküle ab der dritten Moleküllage leuchten. Übernimmt man in Abbildung 6.22 die Filmdickenkalibrierung der β -Phase (obere Abszisse), so beobachtet man tatsächlich ein Einsetzen der Lumineszenz ab der dritten Lage. Das bedeutet aber, dass die ersten beiden Lagen geschlossen aufwachsen. Da man mit LEED keine strukturellen Unterschiede der zweiten Lage („Bilage“) beobachtet, muss man davon ausgehen, dass die Moleküle in der zweiten Lage angeordnet sind wie in der Monolage, also in der β -Phasenstruktur. Somit könnte dann das in Kap. 5 beobachtete Stranski-Krastanov-Wachstum frühestens ab der dritten Moleküllage einsetzen. In den TPD-Spektren beobachtet man zwei getrennte Desorptionsspeaks (s. Abb. 5.13, Abschn. 5.4, S. 80). Aufgrund der Filmdickenkalibration

in Abschn. 4.3 kann ein Peak der Multilage und der zweite Peak der Monolage zugeordnet werden. In den TPD-Spektren gibt es kein Hinweis auf die Existenz eines Bilagen-Peaks. Das bedeutet, dass die zweite Lage bei der Thermodesorption vermutlich in die Cluster der Multilage wandert und so mit der Multilage desorbiert.

Für die nun folgende Diskussion der Filmdickenabhängigkeit der Lumineszenz wird entgegen der bisherigen Konvention in dieser Arbeit die Filmdicke mit Hilfe der β -Phase festgelegt. Für die anschließenden Kapitel gelte aber weiterhin die bisher verwendete Definition der Filmdicke mit Hilfe der α -Phase von Tc auf Ag(111).

Aus Abbildung 6.22 kann man entnehmen, dass die Lumineszenz für die ersten beiden Lagen (β -Phase) vollständig gelöscht wird. Man beobachtet nur ein Untergrundsignal, das keine typischen Tc-Banden aufweist (vgl. z. B. Abb. 6.20, 0.8 ML-Spektrum). Selbst nach Erhöhung der Anregungsleistung auf über 500 mW ist die Lumineszenz noch vollständig gelöscht. Mit dem Entstehen der dritten Moleküllage setzt schlagartig die Lumineszenz ein. Dabei steigt die detektierte Intensität innerhalb von zwei Lagen um ca. 2 Größenordnungen an. Man kann also vermuten, dass die ersten beiden Lagen geschlossen wachsen und dass ab der dritten Lage Stranski-Krastanov-Wachstum beginnt, so dass die effektive Filmdicke ab einer Filmdicke von mehr als zwei Moleküllagen deutlich größer ist als die nominelle Filmdicke. Dies erklärt auch den rapiden Anstieg der Lumineszenz innerhalb von zwei Moleküllagen. Für Filme mit einer Dicke größer als 5 ML steigt die Lumineszenz deutlich schwächer an. Vermutlich wird die Lumineszenz der Moleküle ab der nominell fünften Moleküllage nur noch wenig vom Substrat gelöscht, da der Abstand der Moleküle zum Substrat zu groß ist.

In Abschn. 2.1.7 wurde erörtert, welche Mechanismen auf metallischen Substraten zu einer Reduktion oder sogar zu einer vollständigen Löschung der Lumineszenz führen. Dabei wurde zwischen dem Nahbereich (1 - 2 ML) und dem Fernbereich (> 2 ML) unterschieden. Im Nahbereich findet ein Ladungstransfer über die chemische Bindung der ersten Moleküllage und ein resonanter Förstertransfer zwischen der zweiten und der ersten Moleküllage statt. Im Fernbereich wird die Lumineszenz über induzierte Bildlagungsdipole im Metall reduziert (CPS-Theorie). Ein Versuch, dieses Modell aus Abschn. 2.1.7 durch einen Fit an den gemessenen Kurvenverlauf (Abb. 6.22) anzupassen, lieferte keine sinnvollen Ergebnisse, da die Lumineszenz ab der dritten Moleküllage innerhalb einer Lage stärker ansteigt, als man das vom Modell her erwartet. Vermutlich ist das Stranski-Krastanov-Wachstum für den rapiden Intensitätsanstieg ab der dritten Lage verantwortlich. Aufgrund des Inselwachstums befindet sich ein Großteil der Moleküle effektiv in einer höheren Moleküllage, als dies die nominelle Filmdicke, die auf einem Lage-für-Lage-Wachstum beruht, suggeriert (s. Abb. 6.23). In den höheren Lagen sind die Quenchings-Mechanismen deutlich reduziert. Daraus resultiert zum einen der starke Intensitätsanstieg zu Beginn der Lumineszenz und der sehr viel schwächer ansteigende Intensitätsverlauf ab etwa der fünften Moleküllage.

Abschließend kann man feststellen, dass das hier beobachtete Lumineszenzverhalten damit konsistent ist, dass die ersten beiden Moleküllagen geschlossen aufwachsen und

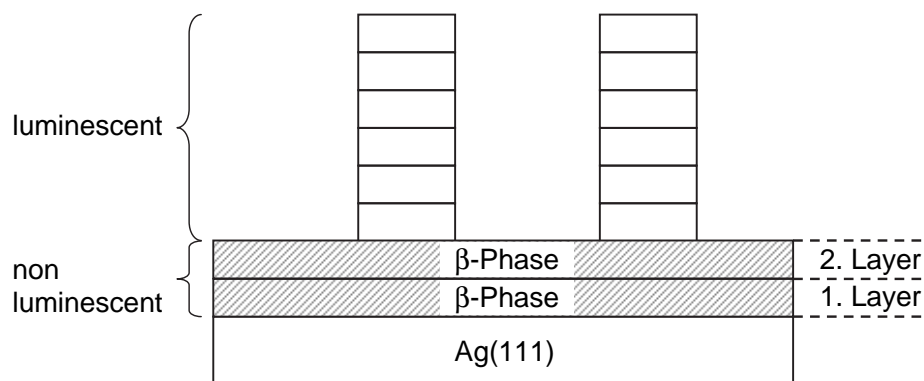


Abb. 6.23: Strukturmodell von Tc/Ag(111), das das Einsetzen der Lumineszenz beschreibt. Die ersten beiden Moleküllagen wachsen geschlossen in der β -Phase auf. Die Lumineszenz der Lagen ist vollständig gelöscht. Ab der 3. Lage setzt die Lumineszenz ein. Aufgrund des Stranski-Krastanov-Wachstums ist die effektive Filmdicke in den Kristalliten jedoch deutlich größer als die nominelle Filmdicke.

die Moleküldichte dieser Lagen der Moleküldichte der β -Phase von Tc/Ag(111) entspricht. Die Lumineszenz dieser beiden Lagen ist vollständig gelöscht. Ab der dritten Lage setzt die Lumineszenz ein, durch das Stranski-Krastanov-Wachstum findet der Anstieg der PL-Intensität als Funktion der Filmdicke aber deutlich schneller statt, als man das bei Frank-van der Merwe-Wachstum (Lagenwachstum) erwarten würde. Abbildung 6.23 zeigt das aus diesen Beobachtungen resultierende Strukturmodell, das das Einsetzen der Lumineszenz erklärt.

7

Experimentelle Ergebnisse zu Tc auf Isolatoroberflächen

Eine der Hauptfragestellungen dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob man mittels optischer Spektroskopie isolierte Moleküle, die direkt auf einer Oberfläche adsorbiert sind, untersuchen kann und inwieweit die Oberfläche die Lumineszenz isolierter Moleküle beeinflusst. Der Übergang vom Einzelmolekül über das Molekülencluster hin zur 3D Molekülanordnung sollte gravierende Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften haben, da sich hierbei die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ändert. Dieser Effekt ist z. B. auch beobachtbar, wenn man die Lumineszenz einzelner Moleküle in Lösung mit der Lumineszenz der Moleküle in Dünnschichten vergleicht (siehe z. B. Abschn. 6.1).

Prinzipiell ist es sogar möglich, Einzelmoleküle mittels optischer Spektroskopie und Lichtmikroskopie auf Oberflächen zu untersuchen, wobei die fluoreszenten Moleküle in den aus der Literatur bekannten Experimenten entweder auf oder in einem Polymerfilm untersucht wurden [19,20] oder über ein Anker-molekül an das Substrat (Glas-substrat) angebunden waren [21]. Meist wurden die organischen Moleküle jedoch auf metallischen Substraten untersucht, da die starke elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat das Wachstum der Moleküle beeinflusst und so oft hochgeordnete Strukturen entstehen [135], die andere optische Eigenschaften zeigen, als vergleichbare Volumen-Molekülkristalle [16, 52, 183]. Der entscheidende Nachteil der metallischen Substrate wie z. B. Ag(111) ist, dass ein ultraschneller Ladungstransfer an das Substrat stattfindet, der die Lumineszenz aus den ersten beiden Moleküllagen unterdrückt und so die optische Spektroskopie der Moleküle, die in direktem Kontakt mit diesen Oberflächen stehen, unmöglich macht (s. Abschn. 2.1.7 und Abschn. 6.9) [16,24,51,52].

Auf Oberflächen mit großen Bandlücken, wie z. B. Isolatoren, sollte es möglich sein, optische Experimente an isolierten Molekülen durchzuführen, da hier aufgrund der i. Allg. schwachen, physisorptiven Bindung der Moleküle zum Substrat kein Ladungstransfer stattfinden sollte. Ebenso ist zu erwarten, dass ein Energietransfer zum Substrat über Bildladungsdipole entfällt. So wurden bei tiefen Temperaturen tatsächlich

PL-Spektren von PTCDA-Monolagen auf Glas [22] und Reflexionsspektren auf Glimmer [23] beobachtet.

Um die Lumineszenz-Löschungsmechanismen, die auf der Ag(111)-Oberfläche beobachtet wurden, zu unterbinden (s. Abschn. 6.9) und so möglicherweise die Lumineszenz isolierter Tc-Moleküle untersuchen zu können, wurde Al_2O_3 als Isolatoroberfläche gewählt. Die Experimente wurden auf zwei unterschiedlichen Substraten durchgeführt, zum einen auf Saphir(0001)-Einkristallen und zum anderen auf einem dünnen Al_2O_3 -Film, der epitaktisch auf einer Ni_3Al -Oberfläche gewachsen wurde. Im Folgenden wird dieser Al_2O_3 -Film auch als Oxidfilm bezeichnet. In diesem Kapitel werden nun die optischen und soweit möglich die strukturellen Eigenschaften von Tc auf den Al_2O_3 -Isolatoroberflächen vorgestellt.

Alle Tc-Filme wurden bei tiefen Temperaturen (100 K bzw. 45 K) gewachsen, um die Moleküle auf der Oberfläche so stark zu immobilisieren, dass sie sich nicht sofort zu Clustern zusammenlagern und keine thermodynamisch stabilen evtl. hochgeordneten Strukturen bilden. Man vermeidet so ein effektives Kristallitwachstum und erhält einen eher ungeordneten, amorphen Molekülfilm. Wächst man Dünnschichten mit einer Bedeckung von weniger als einer Monolage, sollte es möglich sein, die Lumineszenz von isolierten Molekülen zu spektroskopieren, sofern die Lumineszenz nicht durch Löschungsmechanismen unterdrückt wird. Beim Tempern eines solchen Tieftemperaturfilmes erwartet man sowohl bei den Multilagenfilmen als auch bei den Submonolagenfilmen aufgrund der erhöhten Mobilität der Moleküle eine Umlagerung in eine thermodynamisch stabilere Phase. Eine solche Umorientierung der Moleküle müsste Auswirkungen auf die optischen Spektren haben, da sich die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ändert.

7.1 Strukturelle Untersuchungen an Tc auf Isolatoroberflächen

Für das Verständnis der Lumineszenz-Eigenschaften von Tc auf Isolatoroberflächen sind Informationen über die Bindung der Moleküle zum Substrat und über die strukturelle Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche hilfreich. Deshalb wurden sowohl auf dem Saphir(0001)-Einkristall als auch auf dem Al_2O_3 -Film, der epitaktisch auf einem Ni_3Al -Einkristall gewachsen wurde, zusätzlich zu den optischen Experimenten auch LEED- und TPD-Experimente durchgeführt.

Vor der Präparation der Tc-Filme wurden die beiden verwendeten Isolatorsubstrate (Saphir(0001) und epitaktisches Al_2O_3), wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, präpariert. Aus der Literatur ist bekannt, dass auf einer $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Einkristalloberfläche bei geeigneten Oxidationsparametern ein epitaktischer, zwei Lagen dicker Aluminiumoxid-Film entsteht, der sich durch eine hohe strukturelle Ordnung auszeichnet [147–149, 151, 184–

189]. An diesen Isolatorfilmen können LEED-Experimente bei niedrigen Elektronenenergien und kleinen Probenströmen durchgeführt werden. In Abschn. 7.1.1 wird deshalb die Struktur des epitaktisch auf Ni₃Al(111) gewachsenen, hochgeordneten Al₂O₃-Filmes mittels SPA-LEED charakterisiert.

Wie schon erwähnt, wurden die Tc-Filme zur Immobilisierung der Tc-Moleküle bei tiefen Substrattemperaturen präpariert, um eine Clusterbildung zu unterbinden. Die Tc-Filmpräparation erfolgte, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, auf dem Saphir(0001) bei 100 K. Auf der epitaktischen Al₂O₃-Oberfläche wurde die Präparationstemperatur sogar noch weiter auf 45 K reduziert, um wirklich sicherzugehen, dass die Moleküle nicht auf der Oberfläche diffundieren können. Nach der Filmpräparation wurde die Probe gewöhnlich für weiterführende Experimente (PL-Spektroskopie, LEED, TPD) auf ca. 40 K abgekühlt.

Da bei Beschuss der Saphir(0001)-Oberfläche starke Aufladungseffekte auftraten, war es nicht möglich, an den Tc-Filmen auf dem Saphirsubstrat LEED-Experimente durchzuführen. Auf dem epitaktischen Al₂O₃-Film hingegen konnten auch LEED-Experimente bei kleinen Elektronenenergien (ca. 25 eV) und niedrigen Probenströmen (ca. 10 nA) durchgeführt werden, so dass die auf dem Al₂O₃-Film gewachsenen Tc-Filme strukturell charakterisiert werden konnten (s. Abschn. 7.1.3).

Im Anschluss an die LEED- und optischen Experimente wurden TPD-Experimente durchgeführt, um zum einen ein Maß für die aufgedampfte Tc-Menge zu bekommen und zum anderen Aussagen über die Desorptionskinetik und die Bindungsenergie der Moleküle treffen zu können.

Die Filmdicke wurde, wie zuvor beim Ag(111)-Substrat, mit Hilfe des Massenspektrometers zum einen über das aufgedampfte Dosissignal und zum anderen über die TPD-Spektren bestimmt. Die Kalibrierung der aufgedampften Menge entspricht der Kalibrierung der Filmdicke auf dem Ag(111)-Substrat (s. Abschn. 4.3). Die im Folgenden angegebenen Filmdicken in Monolagen (ML) beziehen sich auf eine Lage flach liegender Moleküle der α -Phase auf Ag(111) (Definition s. Abschn. 4.3). Diese Festlegung ist jedoch willkürlich, da mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nur begrenzt Aussagen über die Filmmorphologie möglich sind.

7.1.1 Strukturelle Charakterisierung eines epitaktischen Al₂O₃-Films auf Ni₃Al(111)

Vor der Präparation des hochgeordneten Al₂O₃-Films wurde zuerst die Ni₃Al(111)-Oberfläche, wie im Abschnitt 4.2.1 beschrieben, durch mehrere Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. Dabei wurde die Oberfläche so lange präpariert, bis die Halbwertsbreite der Reflexe nicht weiter abnahm und die Transferweite ($\hat{=}$ Kohärenzlänge der Oberfläche) stagnierte. Bei 79 eV wurde eine maximale Transferweite von ca. 500 Å gemessen.

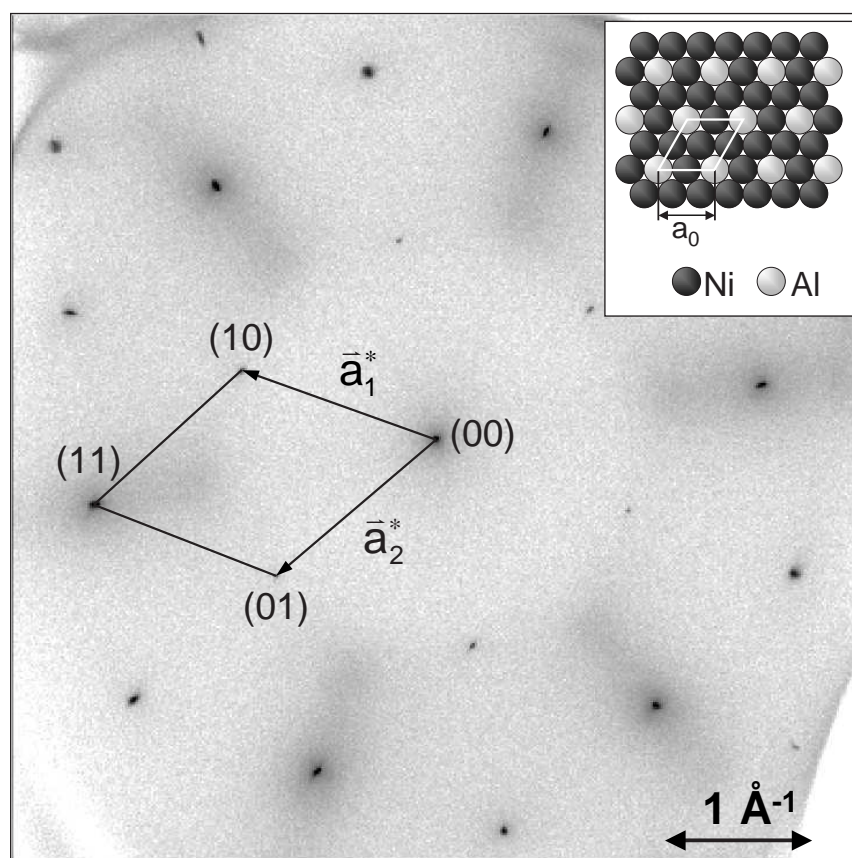


Abb. 7.1: SPA-LEED-Bild einer präparierten $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche bei einer Elektronenenergie von 79 eV. Es sind Beugungsreflexe bis zur vierten Ordnung zu erkennen. Die eingezeichnete Einheitszelle entspricht der $p(2 \times 2)$ -Überstruktur der Al-Atome, die sich auf der $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche ergibt und die als Strukturmodell im Bildeinsatz rechts oben dargestellt ist. Die Länge der Gittervektoren der $p(2 \times 2)$ -Strukturen beträgt jeweils $a_0 = 5.076 \text{ \AA}$ [190], die der zugehörigen reziproken Gittervektoren jeweils $a^* = 1.429 \text{ \AA}^{-1}$.

Ein typisches SPA-LEED-Bild einer gut präparierten, sauberen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Das LEED-Bild wurde bei einer Elektronenenergie von 79 eV gemessen. Die $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche zeigt eine hexagonale Symmetrie, wobei die Al-Atome in der Basis der Ni-Atome eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Gitterkonstanten von 5.076 \AA bilden [190]. Das Strukturmodell der idealen Oberfläche ist im Einsatz rechts oben in Abb. 7.1 dargestellt. Die reziproken Gittervektoren der $p(2 \times 2)$ -Überstruktur haben jeweils eine Länge von 1.429 \AA^{-1} und sind im LEED-Bild in Abbildung 7.1 eingezeichnet. Aus dem LEED-Bild kann man erkennen, dass die Oberfläche unrekonstruiert ist. Die leicht streifige Form der Reflexe höherer Beugungsordnung ist apparaturbedingt und auf Verzerrung im SPA-LEED-Bild sowie auf nicht perfekt abgeschirmte Magnetfelder in der UHV-Kammer zurückzuführen. Auffällig ist, dass

insbesondere um die Reflexe der zweiten Ordnung herum ein streifenförmiger diffuser Untergrund zu sehen ist. Dieser Untergrund ist auf eine leichte Fehlordnung in der Ni₃Al-Kristallstruktur zurückzuführen. Diese Fehlordnung kann auch in der Oberflächenröntgenbeugung beobachtet werden [191]. Hier wurde in den obersten zwei Kristalllagen eine leichte Ni-Anreicherung gefunden. Erst ab etwa der sechsten Lage ist der Ni₃Al-Einkristall perfekt geordnet [191].

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Oxidation der Ni₃Al(111)-Oberfläche bei 1000 K ein hochgeordneter Oxidfilm gewachsen werden kann, der aus zwei Lagen Al₂O₃ besteht [147, 149, 184, 185, 191]. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass bei diesen Oxidfilmen je nach Bias-Spannung zwei langreichweitig geordnete Überstrukturen mit dem STM zu beobachten sind [149, 151, 186]. Die Struktur, die bei einer Bias-Spannung von 3.2 V auftritt, wird in Anlehnung an Maroutian et al. im Folgenden als *Netzwerkstruktur* bezeichnet und die Struktur bei ca. 2.0 V als *Punktstruktur*. Außerdem weiß man, dass die Punktstruktur ein $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Übergitter zur Netzwerkstruktur bildet [149, 186]. Obwohl viele strukturelle Eigenschaften des Al₂O₃-Filmes bereits bekannt waren, konnte bisher noch keine genaue strukturelle Beziehung zwischen Substrat und Oxidfilm ermittelt werden. Deshalb wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wandelt an den Oxidfilmen STM- und SPA-LEED-Untersuchungen durchgeführt. Apparaturbedingt fanden die beiden Experimente in zwei unterschiedlichen UHV-Kammern statt.

Der Oxidfilm wurde, wie in Abschn. 4.2.1 beschrieben, durch Oxidation der sauberen Ni₃Al(111)-Oberfläche bei einem O₂-Basisdruck von $p_{\text{O}_2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Proben temperatur von $T = 1000$ K präpariert. Abbildung 7.2 (a) zeigt das typische SPA-LEED eines hochgeordneten Al₂O₃-Filmes auf Ni₃Al(111) bei einer Elektronenenergie von 110 eV. Neben den $p(2 \times 2)$ -Reflexen der Al-Überstruktur des Substrates sind eine Vielzahl von Beugungsreflexen zu beobachten, die auf die Al₂O₃-Überstruktur zurückzuführen sind. Abbildung 7.2 (c) zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den (1,1)-Reflex der $p(2 \times 2)$ -Struktur. Um Verzerrungen zu vermeiden, die immer am Rand von SPA-LEED-Bildern entstehen, wurde in Abb. 7.2 (c) die Probe vor dem SPA-LEED so weit verkippt, dass die Elektronen, die den (1,1)-Reflex hervorrufen, ohne Anlegen einer zusätzlichen Spannung an den Ablenkplatten des SPA-LEEDs direkt ins Channeltron fielen. Zur Kalibrierung der SPA-LEED-Bilder wurde ein Al-Al-Abstand von $a = 5.076$ Å angenommen [190] (vgl. Strukturmodell in Abb. 7.1 rechts oben).

Um den spekularen Reflex herum kann man in unterschiedlichem Abstand zwei Ringe aus sechs Überstruktur-Reflexpaaren beobachten (vgl. Abb. 7.2 (a)). Diese beiden Ringe sind auf die beiden aus STM-Messungen bekannten Strukturen zurückzuführen. Der innere Ring beschreibt die Netzwerkstruktur, der äußere die Punktstruktur. Die sechs Reflexpaare ergeben sich durch die Überlagerung von drei Rotations- und drei Spiegeldomänen. Da beide Vektoren der Überstrukturen jeweils gleich lang sind, kann man die Spiegeldomänen auch als Rotationsdomänen interpretieren, die um einen festen Winkel rotiert werden.

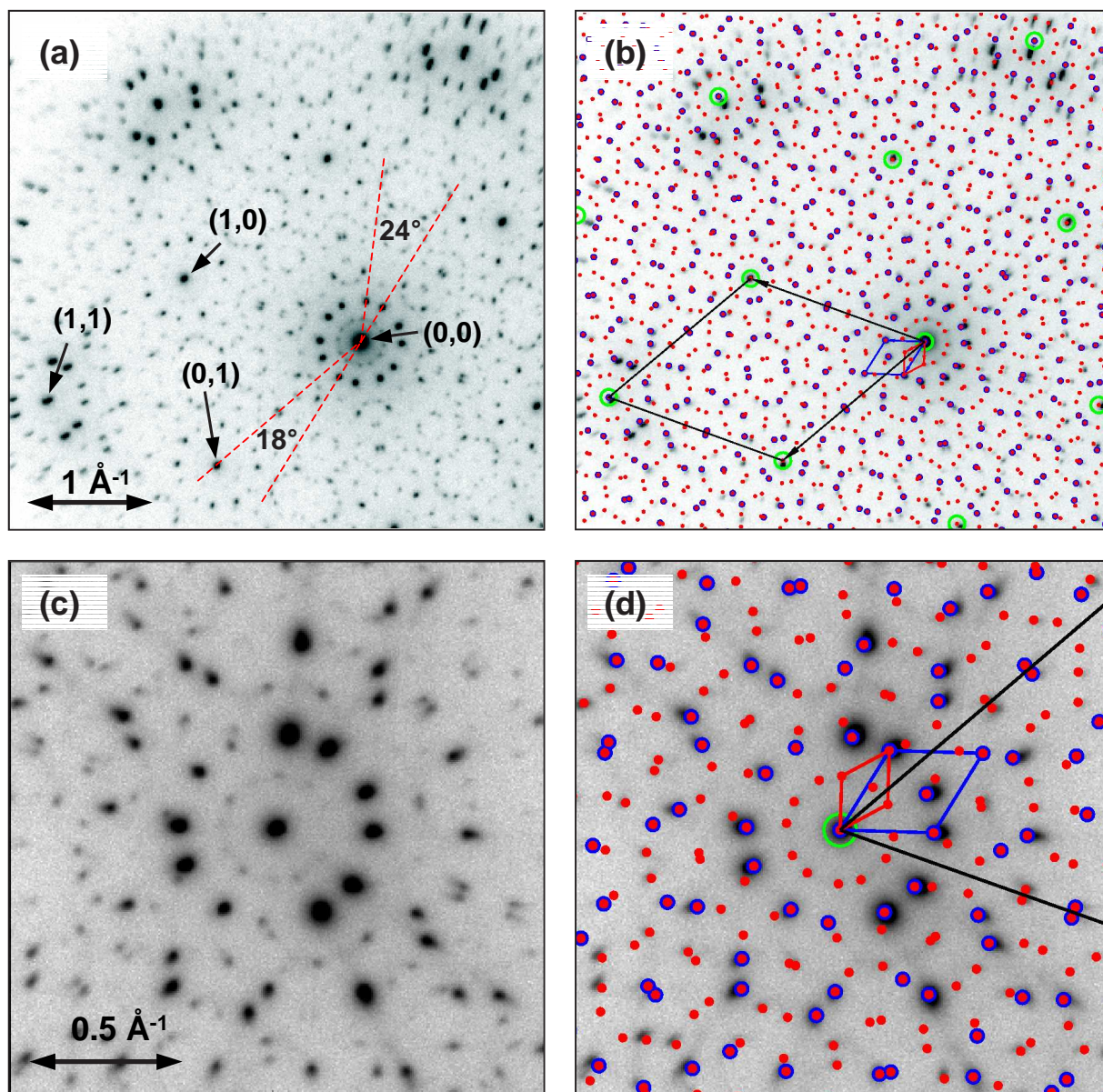


Abb. 7.2: (a) SPA-LEED-Bild eines hochgeordneten Aluminiumoxid-Filmes auf einer $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche bei einer Elektronenenergie von 110 eV. (b) Simulation des LEED-Bildes; eingezeichnete Einheitszellen: $p(2 \times 2)$ -Al-Überstruktur des Substrates (schwarz), Netzwerkstruktur (blau), Punktstruktur (rot). Die grünen Ringe markieren die Substratreflexe. (c) SPA-LEED-Bild in der Nähe des (1,1)-Substratreflexes. (d) Simulation mit Netzwerkstruktur (große blaue Punkte) und Punktstruktur (kleine rote Punkte).

Für die Netzwerkstruktur ergibt sich für die beiden unterschiedlichen Rotationsdomänen aus dem SPA-LEED-Bild ein Winkel von ca. 24° (vgl. Abb. 7.2 (a)). Dieser Winkel stimmt mit dem Winkel überein, der in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wandelt mittels STM-Experimenten für dieses System gefunden wurde. Der Rotationswinkel zwischen Netzwerkstruktur und Substratvektor beträgt ca. 18° . Auch dieser Winkel ist in guter Übereinstimmung mit den STM-Untersuchungen. Der Winkel in der Einheitszelle der Netzwerkstruktur beträgt 60° . Die Länge der Überstrukturvektoren der Netzwerkstruktur ergibt sich durch Vergleich mit den $p(2 \times 2)$ -Substratvektoren. Man erhält aus dem SPA-LEED-Bild eine Länge der Vektoren von $b_{\text{Netz}} = 2.40 \text{ nm}$. Mit den so gefundenen Winkeln und Längen kann man eine geometrische Simulation des LEED-Bildes durchführen (siehe Abb. 7.2 (a) und (b)) und so die Strukturparameter weiter verfeinern. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment liefert für die Netzwerkstruktur die folgende Überstrukturmatrix, wobei als Basis die $p(2 \times 2)$ -Substratüberstruktur gewählt wurde:

$$\begin{pmatrix} \frac{11}{3} & -\frac{5}{3} \\ \frac{5}{3} & \frac{16}{3} \end{pmatrix}_{120^\circ} \quad (7.1)$$

Die drittelzahligen Einträge in der Matrix deuten an, dass die Struktur in dritter Ordnung zum Substrat kommensurabel ist. Vergleicht man die Simulation dieser Struktur mit dem tatsächlich gemessenen LEED-Bild, so beschreibt der Strukturvorschlag zwar die meisten intensiveren Reflexe richtig (vgl. Abb. 7.2 (a) und (b), große blaue Punkte), es gibt aber noch eine Vielzahl schwacher Reflexe, die von diesem Strukturvorschlag nicht wiedergegeben werden. Dies deutet darauf hin, dass die Netzwerkstruktur alleine nicht ausreichend ist, um das beobachtete LEED-Bild zu beschreiben. Wie bereits erwähnt, ist aus STM-Untersuchungen bekannt [149, 151, 186], dass in Abhängigkeit von der Bias-Spannung noch eine zweite Struktur, die so genannte Punktstruktur, existiert, die sich in der Basis der Netzwerkstruktur als eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beschreiben lässt. Unter dieser Annahme wurde eine zweite Simulation durchgeführt, um die Matrix der Punktstruktur zu bestimmen. Die Simulation dieser Struktur, die in Abbildung 7.2 (a) und (b) durch kleine rote Punkte symbolisiert ist, beschreibt das LEED-Bild vollständig. Die Matrix der Punktstruktur lautet in der Basis der $p(2 \times 2)$ -Substratvektoren:

$$\begin{pmatrix} 9 & 2 \\ -2 & 7 \end{pmatrix}_{120^\circ} \quad (7.2)$$

Hauptmerkmal dieser Matrix ist, dass sie nur ganzzahlige Einträge aufweist. Das bedeutet, dass die Punktstruktur kommensurabel zur $p(2 \times 2)$ -Struktur des Substrates ist. Die Kommensurabilität der Punktstruktur beweist, dass die Überstruktur des Aluminiumoxid-Films nicht auf ein Moiré-Muster zurückzuführen ist, wie es von Rosenhahn et al. vorgeschlagen wurde [188], sondern dass vielmehr das Substrat bei der Bildung der Aluminiumoxid-Überstruktur eine wichtige Rolle spielen muss.

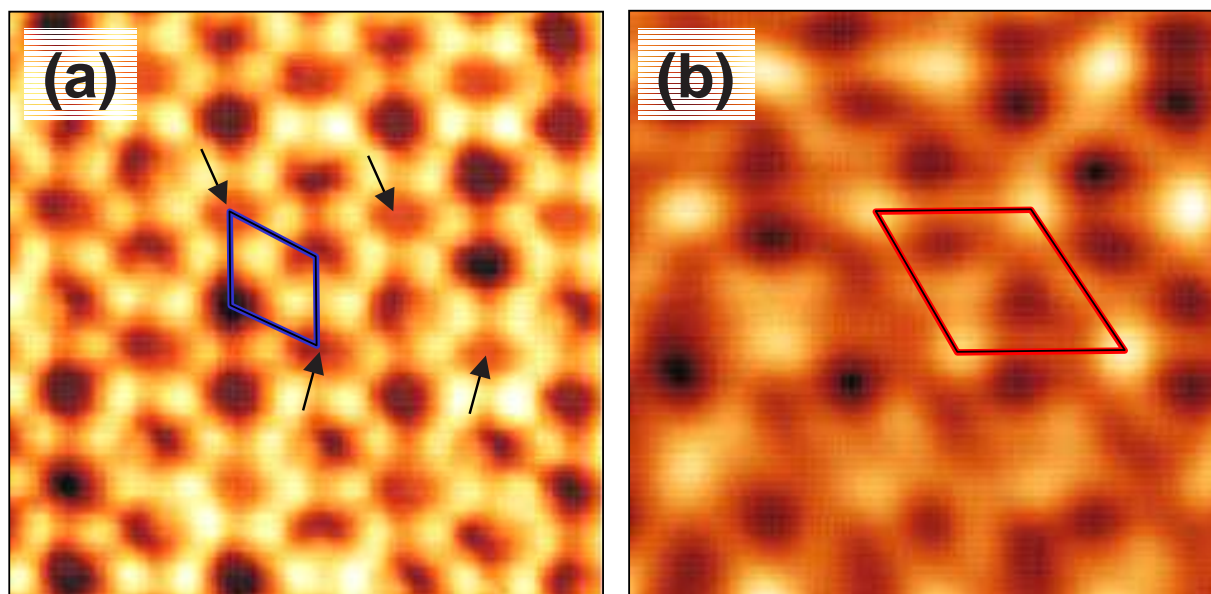


Abb. 7.3: Tieftemperatur-STM-Bilder eines Aluminiumoxid-Films auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ gemessen bei 23 K mit unterschiedlichen Bias-Spannungen (Bildgröße jeweils $27.8 \text{ nm} \times 27.8 \text{ nm}$) [187]: **(a)** Netzwerkstruktur, $U_{\text{Bias}} = 3.2 \text{ V}$, $I_T = 122 \text{ pA}$. Die Netzwerkstruktur ergibt sich durch eine hexagonale Anordnung von Vertiefungen. Einige Vertiefungen sind etwas flacher (siehe Pfeile). Die flachen Vertiefungen fallen mit den „Punkten“ der Punktstruktur zusammen **(b)** Punktstruktur, $U_{\text{Bias}} = 2.0 \text{ V}$, $I_T = 105 \text{ pA}$.

Das Auftreten diskreter Reflexe, die alleine der Punktstruktur zuzuordnen sind, deutet darauf hin, dass es sich bei der Punktstruktur um eine geometrische Struktur handelt und nicht um einen rein elektronischen Effekt, wie es von S. Degen vorgeschlagen wurde [150]. In den neueren STM-Untersuchungen an den Al_2O_3 -Filmen auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ konnte S. Degen jedoch zeigen, dass auch bei der Bias-Spannung, bei der die Netzwerkstruktur zu sehen ist, die Punktstruktur überlagert ist (vgl. Abb. 7.3). Die Netzwerkstruktur ist gekennzeichnet durch eine hexagonale Anordnung von Vertiefungen (s. Abb. 7.3 (a)). Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass einige Vertiefungen etwas flacher sind als andere (s. Pfeile in Abb. 7.3 (a)). Diese flacheren Vertiefungen fallen genau zusammen mit den „Punkten“ der Punktstruktur (s. Abb. 7.3 (b)), so dass in den STM-Aufnahmen der Netzwerkstruktur auch die Punktstruktur enthalten ist. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Punktstruktur die einzige echte Überstruktur des untersuchten Al_2O_3 -Films auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ darstellt [187]. Eine genauere Diskussion und Auswertung der STM-Bilder findet sich in der Literatur [187, 192].

Die hohe Qualität des Aluminiumoxid-Films, die wichtig für die Gültigkeit der hier gefundenen Ergebnisse ist, lässt sich aus dem Linienscan der Überstrukturreflexe zweiter Ordnung und dem (0,0)-Reflex ableiten (siehe Abb. 7.4). Aus der vollen Halbwerts-

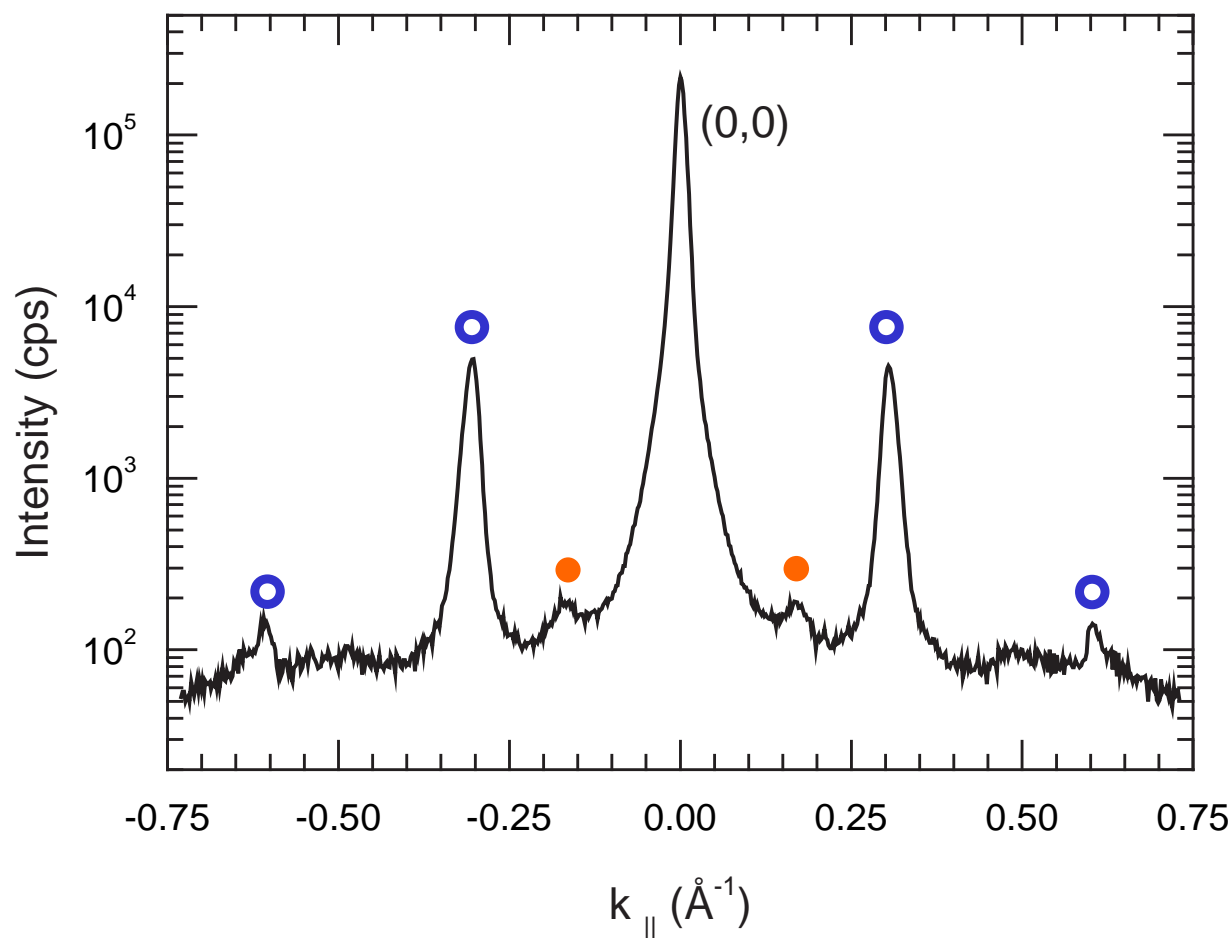


Abb. 7.4: SPA-LEED-Profil eines Aluminiumoxid-Films gemessen durch den (0,0)-Spot bei einer Elektronenenergie von 79.2 eV und einer Proben temperatur von 300 K. Die blauen offenen Kreise symbolisieren Reflexe der Netzwerkstruktur, die roten gefüllten Kreise die der Punktstruktur.

breite des (0,0)-Reflexes lässt sich die Transferweite der Oberfläche von 500 Å bestimmen, was typisch für ein gut geordnetes Metallsubstrat ist. Aus der vollen Halbwertsbreite eines Überstrukturreflexes 2. Ordnung ergibt sich eine Transferweite des Aluminiumoxids von 340 Å. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als die Transferweite des Substrates und vermutlich auf Domänengrenzen zurückzuführen. Die relativ hohe effektive Transferweite des Oxidfilms ist ein Indiz für den hohen Ordnungsgrad des Films, da man bei schlechterer Ordnung eine kleinere Transferweite erwarten würde.

7.1.2 Thermische Desorption von Tc auf Al₂O₃-Substraten

Um Aussagen über die Bindungsenergie und die Desorptionskinetik der Tc-Moleküle auf den beiden unterschiedlichen Al₂O₃-Substraten (Saphir(0001) und Al₂O₃-Film auf Ni₃Al(111)) treffen zu können, wurden auf beiden Substraten TPD-Spektren für unterschiedliche Filmdicken gemessen. Vor der Durchführung der TPD-Experimente wurden die optischen Eigenschaften der Tc-Filme i. Allg. mittels PL-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurden die Proben auf ca. 40 K abgekühlt und teilweise mehrfach kurzzeitig für etwa 1 min auf 240 K getempert. Auf die Gestalt der TPD-Spektren hatten die Kühl-Temperzyklen jedoch keinen Einfluss. Ebenso zeigte ein bei 298 K auf Saphir(0001) gewachsener Tc-Film gegenüber den bei tiefen Temperaturen (100 K bzw. 45 K) präparierten Filmen keine signifikanten Veränderungen im TPD-Spektrum, wie z. B. eine Verschiebung des Desorptionsmaximums oder zusätzliche Desorptionsbanden.

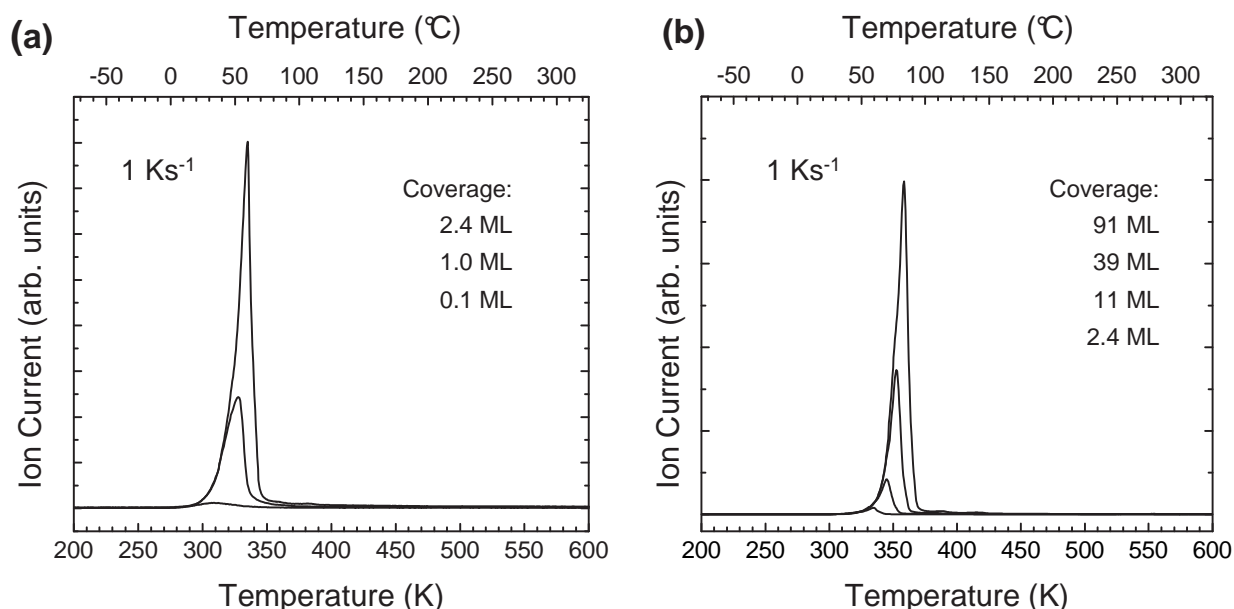


Abb. 7.5: TPD-Spektren von Tc/Saphir(0001) ($m/z = 228$ amu): (a) Bereich geringer Bedeckung, (b) Bereich hoher Bedeckung. Die Ordinate in (b) ist im Vergleich zu (a) um den Faktor 55 komprimiert. Die angegebenen nominellen Filmdicken beziehen sich auf eine Monolage flach liegender Tc-Moleküle der α -Phase von Tc/Ag(111) (vgl. Abschn. 4.3). Diese Festlegung ist jedoch willkürlich.

In Abbildung 7.5 sind die TPD-Spektren von Tc auf Saphir(0001) für unterschiedliche Bedeckungen dargestellt. Die TPD-Spektren wurden mit einer konstanten Heizrate von 1 K/s aufgenommen. Im Gegensatz zu Tc auf Ag(111) (vgl. Abschn. 5.13, Abb. 7.5 (a)) findet man auf der Saphir-Oberfläche keinen separaten, sättigenden Monolagenpeak. Sobald man Tc auf die Saphiroberfläche aufbringt, beobachtet man in den

TPD-Spektren einen nicht-sättigenden Multilagen-Peak. Das Fehlen eines Monolagen-Desorptionspeaks deutet darauf hin, dass das Tc auf der Saphiroberfläche viel schwächer gebunden ist, als auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Desorption wird hier maßgeblich durch die van-der-Waals-Bindung der Moleküle untereinander bestimmt.

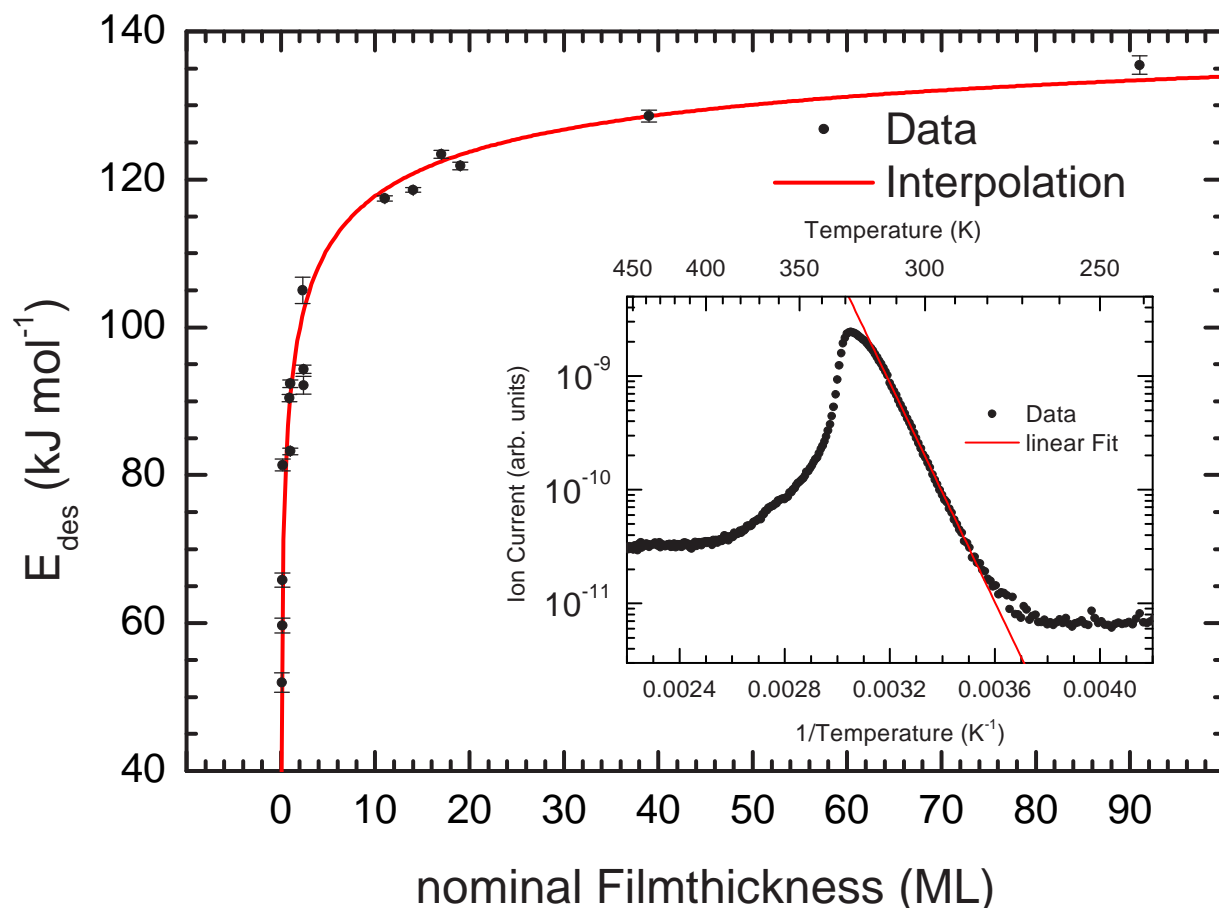


Abb. 7.6: Entwicklung der Desorptionsenergie E_{des} als Funktion der Filmstärke von Tc auf Saphir(0001). Die eingezeichnete Kurve stellt die Extrapolation der Messdaten dar. Die Desorptionsenergien wurden durch eine Arrhenius-Auftragung der ansteigenden TPD-Flanke und anschließender linearer Kurvenanpassung ermittelt. Der Einsatz in der Abbildung zeigt beispielhaft die Arrhenius-Auftragung des TPD-Signals eines Tc-Films mit einer nominellen Filmstärke von 2.4 ML mit zugehörigem linearem Fit der Anstiegsflanke.

Wie auf der Ag(111)-Oberfläche (vgl. Abschn. 5.13) beginnt auf dem Saphir die Tc-Desorption bei etwa 280 K. Der beobachtete Desorptionspeak entspricht einer Desorptionskinetik nullter Ordnung, die charakteristisch für Multilagen-desorption ist, bei der die gebundene Phase als Teilchenreservoir dient. Durch eine Arrhenius-Auftragung der Desorptionsspektren aus Abbildung 7.5 kann man mittels eines linearen Fits der ansteigenden Desorptionsflanke die Desorptionsenergie für unterschiedliche Filmstärken

nach dem Leading-Edge-Verfahren (siehe Abschn. 2.3) ermitteln. Im Einsatz in Abbildung 7.6 ist exemplarisch die Arrhenius-Auftragung eines typischen Desorptionspeaks und der zugehörige lineare Fit der Desorptionsflanke dargestellt. Abbildung 7.6 zeigt die Entwicklung der so ermittelten Desorptionsenergie als Funktion der Filmdicke. Die dargestellten Fehler ergeben sich durch die Fehler der linearen Kurvenanpassungen an die Arrhenius-Auftragungen. Die in Abbildung 7.6 eingezeichnete Kurve stellt die Interpolation der Messdaten dar.

Bei der Entwicklung der Desorptionsenergie als Funktion der Filmdicke (s. Abb. 7.6) fällt auf, dass im Bereich 0 ML bis etwa 5 ML die Desorptionsenergie stark ansteigt und für Filme mit einer Filmdicke größer als 90 ML gegen ca. 135 kJ mol^{-1} konvergiert. Die gemessene Multilagen-Desorptionsenergie entspricht in etwa dem Wert von 120 kJ mol^{-1} bis 130 kJ mol^{-1} , der für Tc auf Ag(111) ermittelt wurde (vgl. Abschn. 5.4). Wie zuvor auf der Ag(111)-Oberfläche, liegt auch hier die ermittelte Desorptionsenergie in der gleichen Größenordnung wie die Sublimationsenthalpie von Tc-Einkristallen (113 kJ mol^{-1} [78]). Die Abnahme der Desorptionsenergie für sehr dünne Filme ($> 5 \text{ ML}$) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass hier die Moleküle auf der Oberfläche in kleinen Clustern angeordnet sind, die die Oberfläche jedoch nicht vollständig bedecken. Die Volumeneigenschaften der Molekülkristalle sind bei solch dünnen Filmen noch nicht völlig ausgebildet, deshalb weicht die Desorptionsenergie vom Wert der Multilagensorption (135 kJ mol^{-1}) ab. Aufgrund des fehlenden TPD-Monolagenpeaks erwartet man, dass die Monolage zusammen mit den Clustern der Multilage desorbiert und dass die Moleküle in der Monolage nur schwach gebunden sind.

Die TPD-Experimente wurden zusätzlich auch auf dem Al_2O_3 -Film, der epitaktisch auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ gewachsen wurde, wiederholt. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Tc auf reinem Saphir überein. Man beobachtet auch auf dem Aluminiumoxidfilm nur einen Desorptionspeak der Multilage und keinen der Monolage. Dies liefert ein Hinweis darauf, dass die Wechselwirkung der Moleküle auch mit dem Oxidfilm nur schwach ist. Die nach der Leading-Edge-Methode bestimmte Desorptionsenergie zeigt, wie schon auf dem reinen Saphir (vgl. 7.1.2), einen sprunghaften Anstieg der Desorptionsenergie innerhalb der nominell ersten 5 Moleküllagen und pendelt sich für Multilagenfilme bei ca. 130 kJ mol^{-1} ein.

Bei den niedrigen Präparations-Temperaturen der Tc-Filme auf Saphir (100 K) bzw. auf dem Al_2O_3 -Film (45 K) kann man erwarten, dass die Tc-Moleküle nur eine geringe Mobilität auf der Oberfläche haben. Deshalb sollten Tc-Moleküle Lage für Lage aufwachsen und einen defektreichen, amorphen Film ausbilden. Da sich sowohl bei den TPD-Experimenten als auch beim Tempern der Tc-Filme die Mobilität der Moleküle mit steigender Temperatur erhöht, ist eine Umorientierung der Moleküle bei den Temperexperimenten wahrscheinlich. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat (s. oben) ist es denkbar, dass die Moleküle während des Temperns die relative Lage ihres π -Systems zum Substrat ändern und von einer eher zufälligen, ungeordneten Anordnung beim Wachsen in eine Geometrie übergehen, bei

der die π -Systeme der Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen und gut untereinander wechselwirken können. Um Informationen darüber zu erhalten, ob beim Tempern tatsächlich eine Umorientierung der Moleküle stattfindet und wie sich die Orientierung vor und nach einem Temperzyklus ändert, wurden Tc-Filme auf dem epitaktischen Al_2O_3 -Film mit Hilfe des SPA-LEED-Instruments untersucht. Im Gegensatz zu der Saphir(0001)-Oberfläche, bei der aufgrund von Aufladungseffekten keine LEED-Experimente durchgeführt werden konnten, waren auf dem Al_2O_3 -Film LEED-Messungen bei kleinen Elektronenenergien (25 eV) und kleinen Probenströmen (10 nA) möglich. Bei diesen LEED-Parametern wurden die gewachsenen Tc-Filme nicht durch den Elektronenbeschuss zerstört. Die Ergebnisse der LEED-Experimente werden im folgenden Abschnitt 7.1.3 vorgestellt.

7.1.3 SPA-LEED-Experimente an Tc auf epitaktischem Al_2O_3 auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Die Tc-Filme wurden, wie in Abschn. 4.2.2 beschrieben, auf der sauberen Al_2O_3 -Oberfläche bei einer Substrattemperatur von ca. 45 K gewachsen. Mit Hilfe des SPA-LEED-Instruments wurde untersucht, ob die Filme bei den tiefen Temperaturen geordnet wachsen und ob sich Veränderungen in der Filmmorphologie nach einem einminütigen Tempersschritt auf 240 K einstellen (Heizrate $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$).

Wächst man Tc-Filme im Submonolagenbereich (ca. 0.5 ML) bei tiefen Temperaturen (ca. 45 K), erhält man sowohl vor als auch nach einem Tempersschritt (1 min, 240 K, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) bei tiefen Temperaturen lediglich das LEED-Bild der reinen Oxidoberfläche ohne zusätzliche Reflexe, die Hinweise auf eine Tc-Überstruktur geben. Die Intensität der LEED-Substratreflexe ist jedoch im Vergleich zur sauberen Probe deutlich vermindert. Dies deutet darauf hin, dass die Moleküle auf der Oberfläche vor dem Tempern ungeordnet vorliegen und die Beugungsintensität der Substratreflexe somit reduziert wird. Nach dem Tempern haben sich die Tc-Moleküle vermutlich zu kleinen Clustern zusammengelagert. Diese Cluster sind aber aufgrund der schwachen Wechselwirkung zum Substrat azimuthal ungeordnet und weisen nur einen geringen Flächenanteil auf. Deshalb werden durch die Cluster keine zusätzlichen Beugungsreflexe hervorgerufen.

Wächst man hingegen bei 45 K anstelle eines Submonolagenfilms einen Multilagenfilm (Filmdicke $\gtrsim 7 \text{ ML}$), so kann man vor dem Tempersschritt kein LEED-Bild detektieren. Sogar der Spekularreflex ist verschwunden. Dies deutet darauf hin, dass der gewachsene Tc-Film das Substrat vollständig benetzt, da man sonst Substratreflexe im LEED-Bild sehen sollte. Die Struktur dieses Tc-Films ist jedoch ungeordnet, so dass keine diskreten Beugungsreflexe beobachtbar sind. Nach dem Tempersschritt (1 min, 240 K, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) beobachtet man ein LEED-Bild, das aus einer Ringstruktur aufgebaut ist. Ein solches Multilagen-LEED-Bild (nominelle Filmdicke 9 ML) ist in Abb. 7.7 (a) dargestellt. Man erkennt vier Ringe, die ähnlich zum Debye-Scherrer-

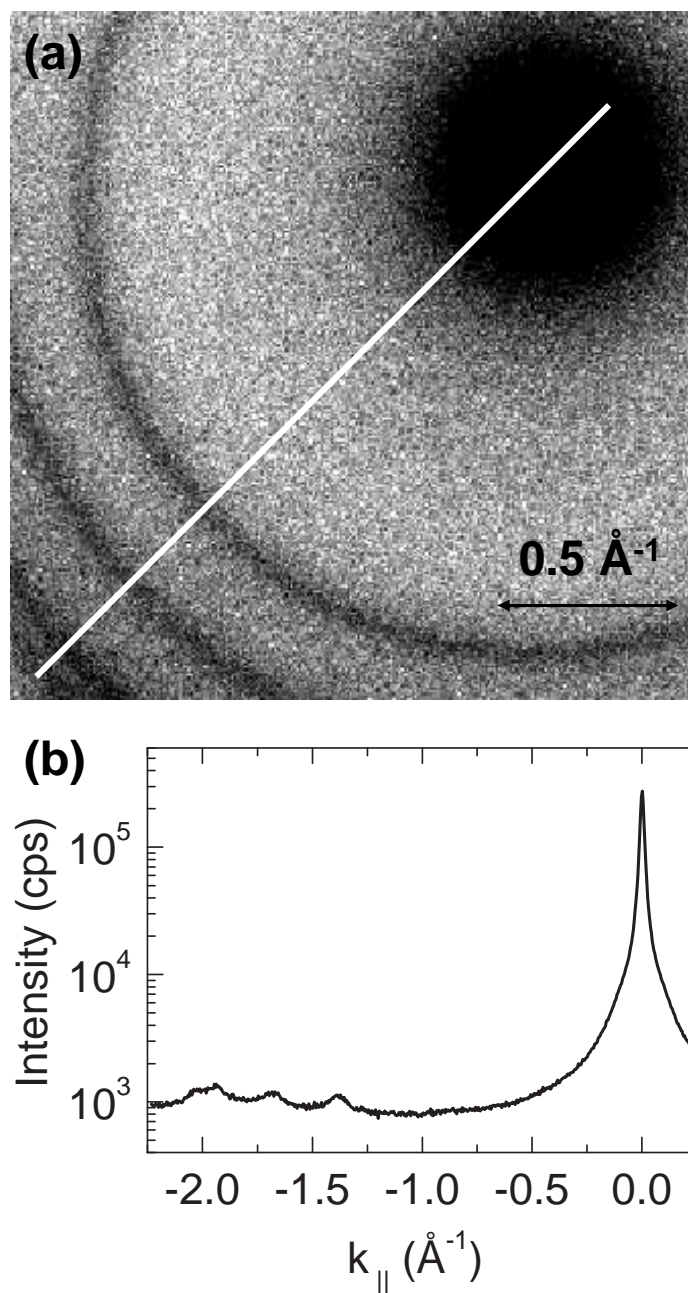


Abb. 7.7: (a) SPA-LEED-Aufnahme eines getemperten nominell 9 ML dicken Tc-Filmes, der auf einem epitaktisch auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ gewachsenen Al_2O_3 -Film präpariert wurde. Das LEED-Bild wurde bei einer Elektronenenergie von 25 eV und einer Proben temperatur von 48 K aufgenommen. Man erkennt eine Ringstruktur von vier Ringen, die auf zufällig angeordnete Tc-Kristallite zurückzuführen ist. (b) SPA-LEED-Profil entlang der im LEED-Bild eingezeichneten Linie.

Pulverkristallverfahren in der Röntgenbeugung [156, 193, 194] auf eine azimutal zufällige Anordnung von geordneten Tc-Kristalliten auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Moleküle mit dem Isolatorsubstrat ordnen sich die Moleküle in einem polykristallinen Film an, wobei die Kristallite aber eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratoberfläche aufweisen. Deshalb sind keine diskreten Beugungsreflexe sondern nur Beugungsringe zu beobachten.

In Abb. 7.7 (b) ist ein Linienprofil der Ringstruktur (Abb. 7.7 (a)) in logarithmischer Darstellung gezeigt. Das Profil wurde entlang der in Abb. 7.7 (a) eingezeichneten Linie detektiert. Der intensivste Reflex stellt den spekularen Reflex dar, dessen Halbwertsbreite mit einer effektiven Transferweite der Al_2O_3 -Oberfläche von $(320 \pm 20) \text{ \AA}$ verknüpft ist, die vergleichbar mit der Transferweite der sauberen Al_2O_3 -Oberfläche von 340 \AA ist (vgl. Abschn. 7.1.1). Weiterhin erkennt man die vier weniger intensiven Reflexe, die sich durch den Schnitt durch die Beugungsringe ergeben. Die Profile aller Ringe stimmen in der Halbwertsbreite Δk_{\parallel} innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen überein. Aus diesen Halbwertsbreiten kann die mittlere Größe d der Tc-Kristallite abgeschätzt werden [57]:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta k_{\parallel}} = (81 \pm 13) \text{ \AA} \quad (7.3)$$

Man erhält nach Tempern des ungeordneten Tc-Multilagenfilmes einen geschlossenen, polykristallinen Tc-Film, der aus sehr kleinen Kristallitkörnern besteht, die azimutal ungeordnet aber einachsrig orientiert auf der Oxidoberfläche vorliegen.

Aus der beobachteten Ringstruktur ist analog zum Pulverkristallverfahren in der Röntgenbeugung die Bestimmung der Einheitszelle der Tc-Kristallite möglich. Zur Auswertung der Beugungsringe standen unterschiedliche SPA-LEED-Aufnahmen bei zwei Elektronenenergien (25 eV bzw. 60 eV) zur Verfügung, aus denen die Radien $|\vec{g}_{\text{hk}}^*|$ der Ringe im reziproken Raum ermittelt wurden. Die Ringradien $|\vec{g}_{\text{hk}}^*|$ wurden durch Vergleich mit den Beugungsreflexen der sauberen Al_2O_3 -Oberfläche bestimmt, deren reziproke Länge k_{\parallel} bekannt ist (vgl. Abschn. 7.1.1). In Tabelle 7.1 sind die gemessenen Ringradien im reziproken Raum zusammengestellt.

Die reziproken 2D-Gittervektoren \vec{g}_{hk}^* , die die Ringradien widerspiegeln, sind gegeben durch die reziproken Gittervektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* der Tc-Oberflächen-Einheitszelle:

$$\vec{g}_{\text{hk}}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* \quad (7.4)$$

h und k sind hierbei ganzzahlige Parameter, die die Beugungsordnung der Ringe und somit die Indizierung der Ringe beinhalten.

Zur Bestimmung der Einheitszelle ist es erforderlich, die beobachteten Ringe zu indizieren, d. h. die ganzzahligen Parameter h und k aus Gl. (7.4) richtig zu wählen. Dies ist mit Hilfe des graphischen Auswerteverfahrens von Hull und Davy möglich [193].

Ring	$ \vec{g}_{hk}^* $ (\AA^{-1})
a	1.32 ± 0.03
b	1.69 ± 0.03
c	1.94 ± 0.03
d	2.03 ± 0.03
e	2.58 ± 0.03
f	3.16 ± 0.03

Tab. 7.1: Zusammenstellung der gemessenen Ringradien im reziproken Raum, die aus den LEED-Bildern von Tc/ Al₂O₃/ Ni₃Al bei 25 eV bzw. 60 eV ermittelt wurden. Möglicherweise liegt zwischen Ring d und e noch ein weiterer Ring, der aber im LEED-Bild nur andeutungsweise zu erkennen ist und dessen Lage aufgrund der schwachen Intensität nicht ermittelt werden konnte.

Durch Quadrieren der Gl. (7.4) erhält man:

$$|\vec{g}_{hk}^*|^2 = h^2 \cdot |\vec{a}^*|^2 + k^2 \cdot |\vec{b}^*|^2 + 2 \cdot h \cdot k \cdot |\vec{a}^*| \cdot |\vec{b}^*| \cdot \cos(\gamma^*) \quad (7.5)$$

Dabei ist γ^* der Winkel zwischen den beiden reziproken Vektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* . Durch Ausklammern von $|\vec{a}^*|^2$ auf der rechten Seite der Gl. (7.5), Logarithmieren der Gleichung und Substituieren von $|\vec{b}^*|/|\vec{a}^*| = x$ folgt:

$$\log(|\vec{g}_{hk}^*|^2) = \log(|\vec{a}^*|^2) + \log(h^2 + k^2 \cdot x^2 + 2 \cdot h \cdot k \cdot x \cdot \cos(\gamma^*)) \quad (7.6)$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite, der auch mit R_{hk} bezeichnet wird, ergibt für unterschiedliche (h, k) -Werte eine Kurvenschar in Abhängigkeit von x ($= |\vec{b}^*|/|\vec{a}^*|$). Zur graphischen Indizierung der Ringe zeichnet man im ersten Schritt für einen vorgegebenen Winkel γ^* die Kurvenscharen für die in Frage kommenden (h, k) -Werte. Im zweiten Schritt trägt man den Logarithmus des Quadrates der gemessenen Ringradien ($\log(|\vec{g}_{hk}^*|^2)$, vgl. Tab 7.1) im gleichen Maßstab wie die Kurvenscharen auf einem zweiten Blatt auf und verschiebt diese Auftragung der Messwerte so lange frei über der Auftragung der Kurvenschar, bis die Messwerte mit Punkten auf den Kurvenscharen zusammenfallen. Die Abszisse der Kurvenschar, bei der die Messwerte nun angelegt sind, gibt das Verhältnis von $|\vec{b}^*|/|\vec{a}^*|$ wieder. Die Verschiebung der Messwerte gegen die Ordinate der Kurvenschar ergibt $\log(|\vec{a}^*|^2)$. Somit kann man nun $|\vec{a}^*|$ und $|\vec{b}^*|$ bestimmen.

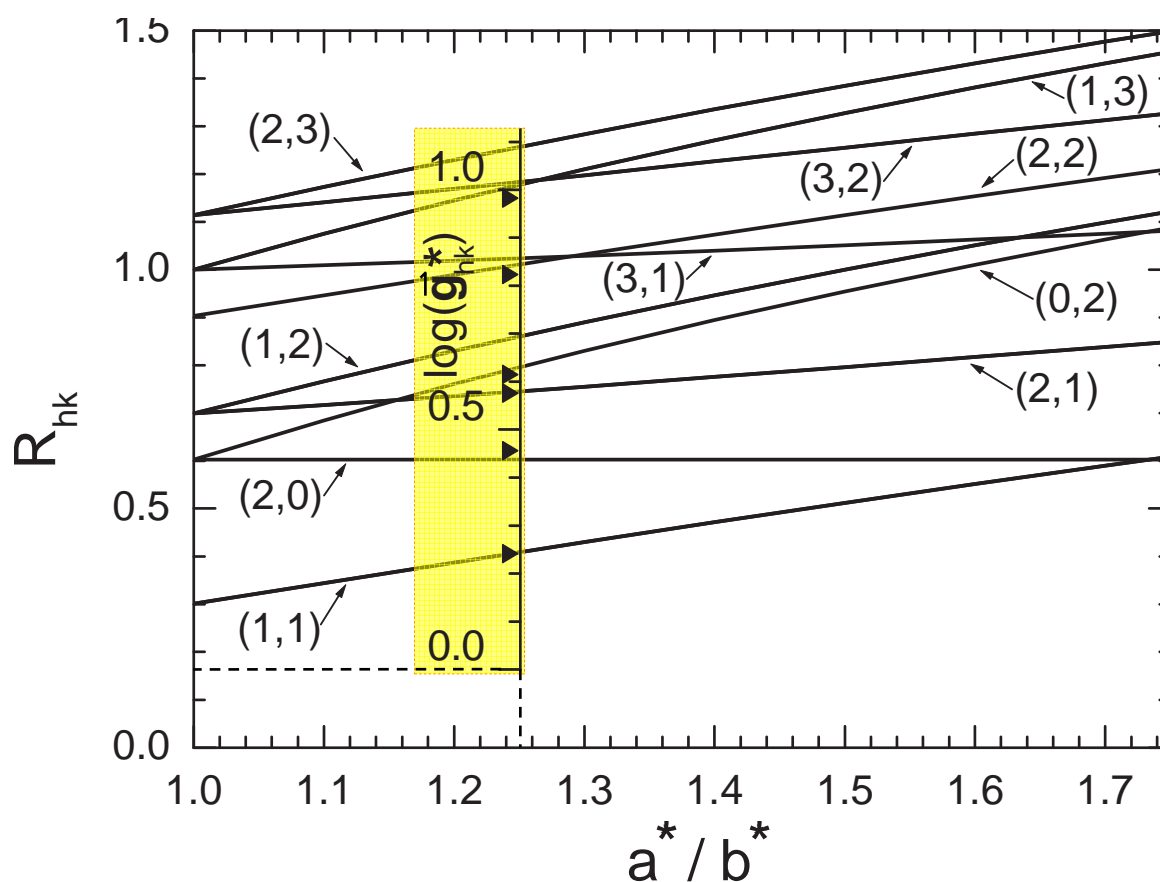


Abb. 7.8: Indizierung der LEED-Ringstruktur von Tc/ Al₂O₃/ Ni₃Al nach dem graphischen Auswerteverfahren von Hull und Davy [193] für den Winkel $\gamma^* = 90^\circ$. Die Messwerte sind durch Dreiecke symbolisiert, die mit der Kurvenschar zur Deckung gebracht wurden. Die Verschiebung der Messwerte auf der Ordinate gibt $\log(|\vec{a}^*|^2)$ an. Aus der Verschiebung auf der Abszisse ist das Verhältnis $|\vec{b}^*|/|\vec{a}^*|$ bestimmt. $|\vec{b}^*|$ und $|\vec{a}^*|$ sind die Längen der Vektoren der gesuchten Tc-Oberflächen-Einheitszelle.

Die graphische Auswertung wurde für unterschiedliche Winkel γ^* in der Einheitszelle vorgenommen (80° , 90° , 100° und 110°). Lediglich die Auswertung für den Winkel 90° ergab eine sinnvolle Indizierung der Ringe. In Abb. 7.8 ist die graphische Auswertung für $\gamma^* = 90^\circ$ gezeigt. Für eine rechtwinklige Einheitszelle ist ein Symmetrieverbot zu berücksichtigen, bei dem solche Indizierungen (h, k) nicht möglich sind, bei denen ein Parameter (h oder k) null ist und der zweite ungeradzahlig. Aus der graphischen Anpassung folgen die Längen der reziproken Gittervektoren von $(0.82 \pm 0.02) \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $(1.03 \pm 0.023) \text{ \AA}^{-1}$. Diese Vektorlängen entsprechen im Realraum Vektoren der Länge $(7.6 \pm 0.2) \text{ \AA}$ bzw. $(6.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$. Vergleicht man die gefundenen Längen und den Winkel der Einheitszelle mit den Literaturwerten der Gitterparameter von Tc-Einkristallen [49, 75], ergibt sich im Rahmen der Auswertegenauigkeit eine gute Übereinstimmung

mit den beiden kürzeren Tc-Einkristall-Achsen $a = 7.9 \text{ \AA}$ und $b = 6.0 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\gamma = 86^\circ$. Auch wenn strenggenommen für einen Winkel von 86° das Symmetrieverbot für bestimmte (h, k) -Werte (s. oben) nicht mehr gilt, kann man im Rahmen der Auswertegenauigkeit den Winkel von 86° für die hier bestimmte Oberflächen-Einheitszelle nicht ausschließen. Da im Einkristall die lange L-Molekülachse näherungsweise senkrecht auf der a-b-Ebene steht, deuten die ermittelten Gitterparameter darauf hin, dass die Moleküle mit der langen Achse in etwa senkrecht auf der Oberfläche stehen.

Somit scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die senkrechte Orientierung der Moleküle durch die schwache Wechselwirkung mit dem Substrat und die stärkere Wechselwirkung der π -Systeme untereinander begünstigt wird.

7.2 Optische Untersuchungen an Tc auf Isolatoroberflächen

Um der Fragestellung nachzugehen, ob man isolierte Moleküle auf Isolatoroberflächen mittels optischer Spektroskopie untersuchen kann, wurden auf der Saphir(0001)-Oberfläche bei 100 K und auf dem epitaktischen Al_2O_3 -Dünnsfilm (Oxidfilm) bei 45 K Substrattemperatur mehrere Tc-Filme unterschiedlicher Dicke präpariert. Im Anschluss daran wurden bei ca. 40 K bis 60 K Substrattemperatur PL-Spektren der Filme aufgenommen. Nach den Lumineszenzmessungen wurden die Tc-Dünnsfilme ca. 10 min lang bei 240 K getempert (Heizrate $\beta = 10 \text{ K min}$), um eine Umorientierung der Moleküle zu induzieren. Nach dem Tempersschritt wurden die Tc-Filme wieder auf 40 K bis 60 K abgekühlt (Kühlrate $\beta = 10 \text{ K min}$), um erneut ein PL-Spektrum aufzunehmen.

Alle hier gezeigten PL-Spektren, die auf dem Saphir(0001) aufgenommen wurden, sind mit einem Gelbfilter OG515 (Abschneidekante 515 nm) vor dem Spektrometer-Eintrittsspalt gemessen, um Streulicht vom Laser zu unterdrücken. Die PL-Spektren von Tc auf dem Al_2O_3 -Dünnsfilm auf Ni_3Al wurden hingegen ohne Gelbfilter gemessen, um sicherzustellen, dass durch das Filter keine Tc-PL-Banden unterdrückt werden.

Die Tc-Filme wurden entweder mit der Wellenlänge 458 nm oder 476 nm und einer Anregungsleistung von 100 mW bis 300 mW bei unfokussiertem Ar^+ -Laserstrahl angeregt (Spotdurchmesser auf der Probe ca. 4 mm). Die genauen Messparameter sind den Bildunterschriften zu den PL-Spektren zu entnehmen.

7.2.1 Optische Untersuchungen an Tc auf Saphir(0001)

Abbildung 7.9 zeigt die PL-Spektren eines bei 100 K auf der Saphir(0001)-Oberfläche gewachsenen, etwa 1 ML dicken Tc-Filmes vor und nach dem Tempersschritt auf 240 K. Außerdem ist in dieser Abbildung das PL-Signal der sauberen Oberfläche dargestellt.

Das PL-Signal der sauberen Saphir-Oberfläche (Abb. 7.9, untere blaue Kurven) weist unterhalb von etwa $16\,500\text{ cm}^{-1}$ PL-Intensität auf, die auf die so genannte Autofluoreszenz des Saphirs zurückzuführen ist und die vermutlich durch Verunreinigungen im Saphir hervorgerufen wird. Im Vergleich zur sauberen Probe zeigt der bei 100 K gewachsene, ungetemperte Tc-Film (Abb. 7.9, mittlere grüne Kurven) ein sehr schwaches breitbandiges Lumineszenzsignal, das keine Feinstruktur oder Banden aufweist, die direkt Tc-Molekülen zugeordnet werden können. Die Lumineszenz wird, wie schon auf dem Ag(111)-Substrat, gelöscht bzw. sehr stark reduziert.

Nach dem Temperzyklus auf 240 K und anschließendem Kühlen des Tc-Filmes auf 60 K ändert sich das PL-Spektrum grundlegend. Wie man in Abbildung 7.9 (obere rote Kurve) sieht, kann man nach dem Tempern einen Anstieg des Lumineszenzsignals um etwa drei Größenordnungen verzeichnen. Die Bande bei $18\,600\text{ cm}^{-1}$ wird, da sie die hochenergetischste Bande im Spektrum ist, als elektronischer 0-0-Übergang interpretiert. Die zweite Bande bei ca. $18\,100\text{ cm}^{-1}$ weist mit 500 cm^{-1} einen zu geringen Abstand zur 0-0-Bande auf, um eine Interpretation der Bande als Schwingungsprogression zu rechtfertigen. Für die erste Schwingungsbande würde man aus der Literatur zu Tc vielmehr einen Wert von $1\,200\text{ cm}^{-1}$ bis $1\,300\text{ cm}^{-1}$ erwarten [38, 45, 110]. Der geringe Abstand zur 0-0-Bande spricht eher für die Interpretation dieses Peaks als „self-trapped“-Exziton [38] analog zu den breitbandigen PL-Spektren von Tc auf Ag(111) (vgl. Abschn. 6.3). Die Form des beobachteten PL-Spektrums nach dem Tempern ähnelt der Form der breitbandigen Tc-Spektren auf Ag(111) (vgl. Abschn. 6.3). Bei Tc auf Ag(111) wurde ein Phasenübergang bei ca. 150 K beobachtet, bei dem sich die Position der 0-0-Bande von $18\,700\text{ cm}^{-1}$ für die Hochtemperaturphase auf ca. $18\,500\text{ cm}^{-1}$ für die Tieftemperaturphase verschiebt. Auffällig ist, dass die Lage der 0-0-Bande auf Saphir(0001) mit $18\,600\text{ cm}^{-1}$ genau zwischen den beiden Positionen der 0-0-Bande der Hoch- und Tieftemperaturphase von Tc auf Ag(111) liegt. Dies könnte entweder darauf hindeuten, dass Tc auf Saphir(0001) in einer anderen Struktur aufwächst als auf Ag(111), oder dass auf der Ag(111)-Oberfläche Abschirmungseffekte auftreten, die die Lumineszenz der Tc-Moleküle modifizieren.

Während sich das Autofluoreszenzsignal des Saphirs beim ungetemperten Tc-Film im Vergleich zur sauberen Probe nicht ändert, ist die Intensität des Autofluoreszenzsignals bei dem getemperten Film, der eine typische Tc-Lumineszenz zeigt, um einen Faktor drei reduziert. Die temperaturabhängige Entwicklung der PL-Spektren auf der Saphir(0001)-Oberfläche wurde nicht untersucht, so dass keine Aussagen möglich sind, ob Tc auf der Saphiroberfläche beim Abkühlen des getemperten Films einen Phasenübergang durchläuft.

Vor dem Tempern des Tc-Filmes tritt also ein Prozess auf, der die Lumineszenz des Tc sehr effektiv löscht. Dieser Lumineszenz-Löschungsprozess wird durch das Tempern und die damit vermutlich verbundene Umorientierung der Moleküle auf der Oberfläche deutlich ineffektiver. Mögliche Quenching-Prozesse wären z. B. ein ultraschneller Ladungstransfer an das Substrat, der aber aufgrund der großen Bandlücke des Substra-

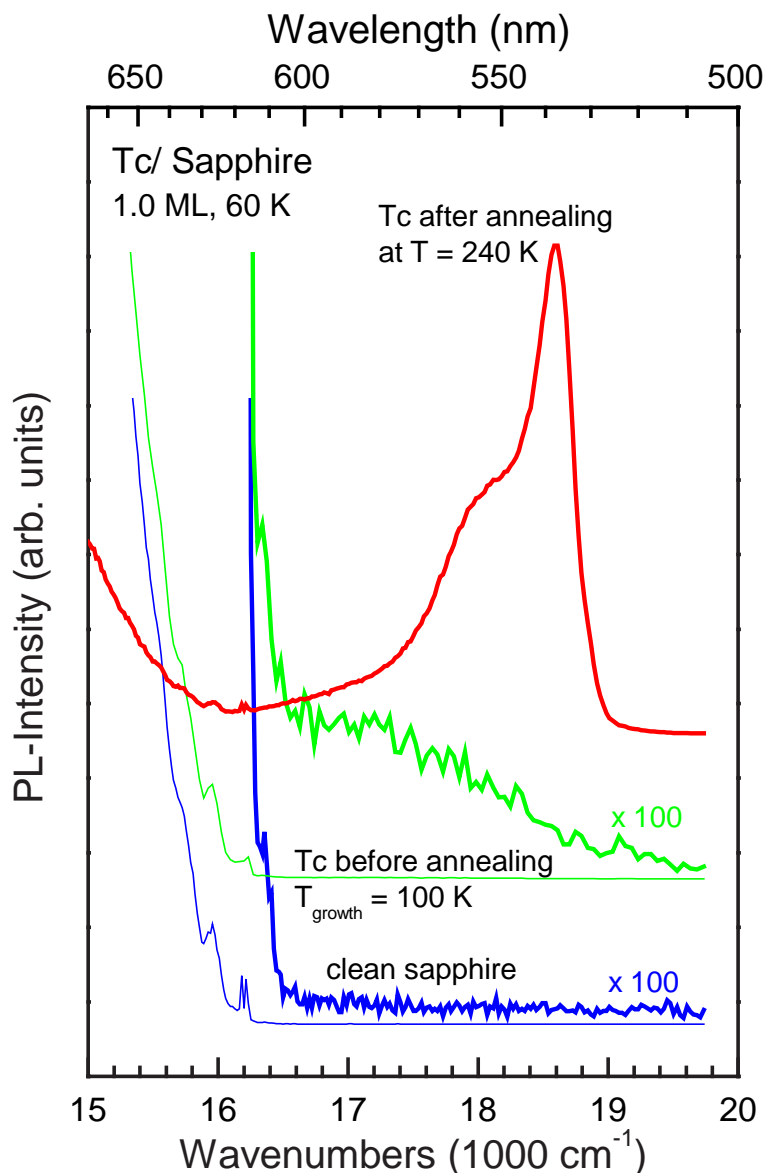


Abb. 7.9: PL-Spektren eines ultradünnen Tc-Filmes auf Saphir(0001) mit einer nominellen Filmdicke von 1.0 ± 0.2 ML (flach liegende Moleküle). Alle dargestellten Spektren wurden bei 60 K gemessen. Die Probe wurde mit einer Leistung von 300 mW bei einer Wellenlänge von 476 nm angeregt. Die untersten beiden (blauen) Spektren zeigen das PL-Referenzsignal der sauberen Probe. Die mittleren (grünen) Spektren zeigen die Photolumineszenz des bei 100 K gewachsenen Tc-Films und das obere (rote) Spektrum wurde nach zehnteiliger Tempern der Probe auf 240 K aufgenommen. Zur besseren Darstellung wurden die Lumineszenzspektren gegeneinander verschoben dargestellt. Zusätzlich wurde das blaue und grüne Spektrum nochmals mit einem Faktor 100 skaliert abgebildet (dicke Linien).

tes von ca. 7 eV [149,186] eher unwahrscheinlich sein dürfte. Ebenso ist ein nichtstrahlender Prozess denkbar, der aufgrund von Deformationen der Moleküle im ungeordneten Film zustande kommen könnte. Durch die Moleküldeformation und die strukturelle Unordnung können evtl. Fallenzustände entstehen, in denen die freien Exzitonen eingefangen werden und aus denen sie nichtstrahlend rekombinieren. Während des Temperns findet vermutlich eine Umorientierung der Moleküle statt. Zwei unterschiedliche Szenarien der Molekülorientierung nach dem Tempern sind hierbei vorstellbar. Zum einen könnten die Moleküle beim Tempern ihre relative Orientierung des π -Systems zum Substrat ändern. Da die Wechselwirkung der Molekül- π -Systeme mit dem Substrat aufgrund der schwachen Bindung vermutlich geringer ist, als die Wechselwirkung der π -Systeme untereinander, ist es denkbar, dass sich die Moleküle so anordnen, dass die π -Systeme nach dem Tempern senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, während sie vor dem Tempern wahrscheinlich eher zufällig zum Substrat ausgerichtet waren. D. h. die Moleküle stehen nach dem Tempern mit der langen Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche. Hinweise für die senkrechte Orientierung der Moleküle gibt es aus den LEED-Experimenten zu Tc auf dem dünnen Aluminiumoxidfilm (s. Abschn. 7.1.3). Da sich die Ergebnisse der TPD-Experimente für die beiden hier untersuchten Isolatorsubstrate nicht unterscheiden (s. Abschn. 7.1.2), kann man vermuten, dass auch das Tc-Wachstumsverhalten und die Orientierung der Moleküle nach dem Tempern auf den beiden Isolatoren gleich ist. Durch die geänderte Orientierung der π -Systeme zum Substrat nach dem Tempern wird ein effektiver Energietransfer zum Substrat stark reduziert. Das zweite mögliche Szenario der Molekülanordnung nach dem Tempern ist, dass die Moleküle nach dem Tempern schmale, aber sehr hohe 3D-Kristallite bilden, wodurch der Abstand der Moleküle zum Substrat effektiv vergrößert wird und somit der Lösungsmechanismus des Substrates ebenfalls reduziert wird. Eine ausführlichere Diskussion der Lumineszenzlösungs-Mechanismen auf Isolatoren findet sich in Abschn. 7.3.

Um zu untersuchen, ob Lumineszenzlösung auch bei Multilagfilmen beobachtbar ist, wurde ein nominell 20 ML dicker Tc-Film bei einer Substrattemperatur von 100 K gewachsen und mittels PL-Spektroskopie untersucht. Auch hier wurde die Intensität und die Form der PL-Spektren jeweils vor und nach einem zehnminütigen Temperzyklus auf 240 K mit dem PL-Spektrum der sauberen Oberfläche verglichen. Abbildung 7.10 zeigt die gemessenen Multilagenspektren. Bereits das Spektrum des ungetemperten Tc-Filmes (Abb. 7.10, mittlere grüne Kurve) weist ein deutlich messbares Lumineszenzsignal auf. Das beobachtete PL-Spektrum unterscheidet sich jedoch grundlegend von den Spektren, die bei Tc auf Ag(111) (s. Abschn. 6.3) gemessen wurden oder aus der Literatur zu polykristallinen Tc-Filmen [45] und Tc-Einkristallen [110] bekannt sind. Die Banden sind im Vergleich zu den bekannten PL-Spektren wesentlich breiter und deutlich rot verschoben.

Wie Abbildung 7.10 zeigt, können die hier gemessenen PL-Spektren durch eine Kurvenanpassung mittels drei gaußförmiger Peaks adäquat beschrieben werden. Die drei beobachtbaren Banden sind nicht getrennt voneinander aufgelöst. Durch den Fit sind

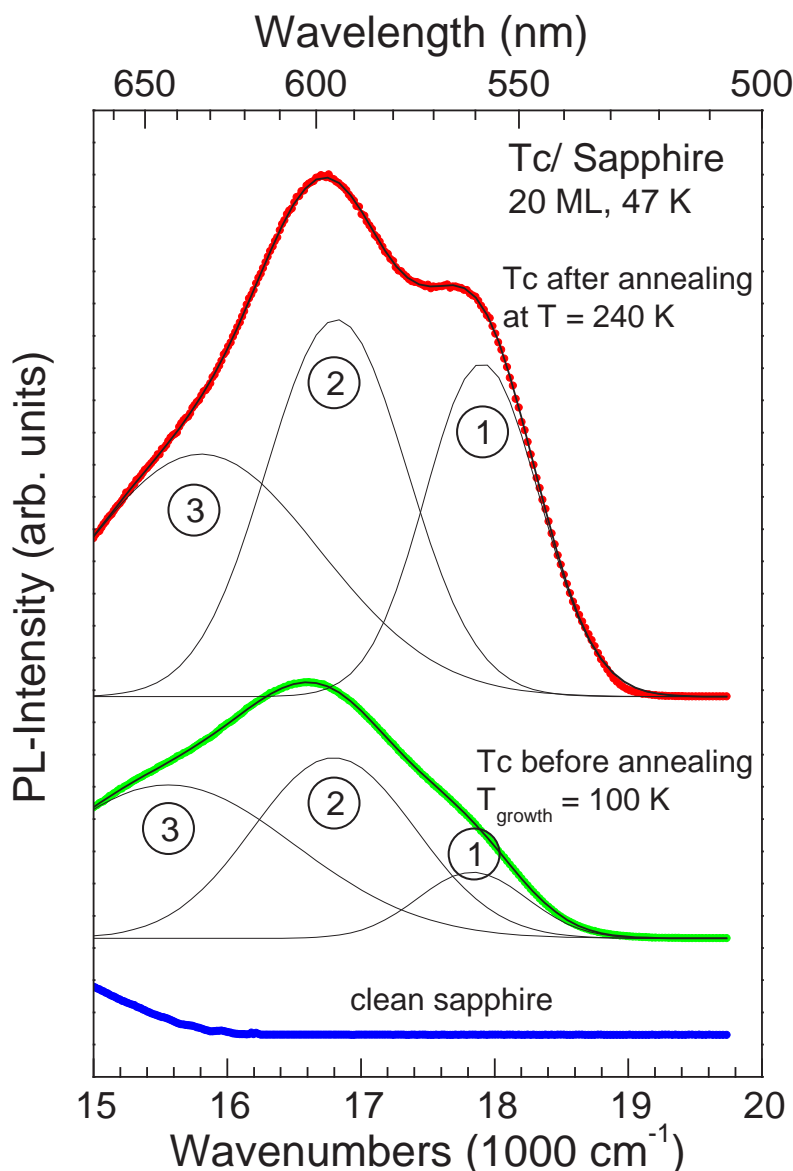


Abb. 7.10: PL-Spektrum eines Multilagen-Tc-Filmes auf Saphir(0001) mit einer nominellen Filmdicke von 20 ML (flach liegende Moleküle). Alle dargestellten Spektren wurden bei 47 K gemessen. Die Probe wurde mit einer Leistung von 150 mW bei einer Wellenlänge von 476 nm angeregt. Das unterste (blaue) Spektrum zeigt das PL-Referenzsignal der sauberen Probe. Das mittlere (grüne) Spektrum zeigt die Photolumineszenz des bei 100 K gewachsenen Tc-Films und das rote Spektrum wurde nach zehnminütigem Tempern der Probe auf 240 K aufgenommen. Die Ordinate ist im Vergleich zu Abb. 7.9 um einen Faktor 25 komprimiert. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben aufgetragen. Der hochenergetische Fuß der Spektren gibt jeweils die Nulllinie wieder.

Aussagen über die Lage der beobachteten Banden möglich. Die ermittelten Fitparameter sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die gaußförmigen, sehr breiten Peaks deuten darauf hin, dass der Tc-Film sehr inhomogen ist und viele Defekte aufweist. Vermutlich handelt es sich bei dem Tc-Film um einen amorphen Film, der keinerlei strukturelle Ordnung aufweist. Die hochenergetischste Bande liegt sowohl vor als auch nach dem Temperzyklus unterhalb von $18\,000\text{ cm}^{-1}$. Damit liegt sie energetisch deutlich unterhalb der Position bei der die 0-0-Bande z. B. für Tc-Einkristalle oder für Tc auf Ag(111) beobachtet wurde ($18\,500\text{ cm}^{-1}$ bis $18\,900\text{ cm}^{-1}$, vgl. Abschn. 3.3 und 6.3). Nach einem Temperzyklus auf 240 K ändert sich die Form des PL-Spektrums (Abb. 7.10, rote Kurve). Die relativen Intensitäten der drei beobachtbaren Banden ändern sich deutlich, während die energetische Bandenlage fast konstant bleibt. Das Spektrum lässt sich immer noch durch drei gaußförmige Peaks beschreiben. Dies spricht dafür, dass der Tc-Film weiterhin stark inhomogen ist. Eine Zuordnung der beobachteten Banden durch Vergleich mit den Messdaten von Tc auf Ag(111) (s. Abschn. 6.3) ist nicht möglich, da auf der Ag(111)-Oberfläche keine vergleichbaren Banden auftreten. Die Umverteilung der relativen Bandenintensitäten deutet darauf hin, dass sich einzelne Bereiche des Tc-Films umgeordnet haben. Die Moleküle in diesen geordneten Bereichen können anders mit den Nachbarmolekülen wechselwirken als im untempernten, amorphen Tc-Film. Auffällig ist, dass nach dem Tempern trotzdem kein typisches Tc-Spektrum zu beobachten ist.

Das PL-Spektrum des getemperten Multilagenfilmes (s. Abb. 7.10) ist im Vergleich zum PL-Spektrum des getemperten Tc-Dünnschichtes (vgl. Abb. 7.9) immer noch relativ breitbandig und deutlich rot verschoben. Bei schlecht geordneten Multilagenfilmen scheint Tempern keine wesentliche Verbesserung in der Qualität der Spektren zu bewirken. Vermutlich haben die Moleküle in solch ungeordneten Filmen keine Möglichkeit sich vollständig neu zu orientieren. Die PL-Gesamtintensität der Multilagenfilme nimmt nach dem Temperzyklus nur um etwa einen Faktor zwei zu. Dies ist wahrscheinlich durch eine teilweise Umordnung der Moleküle und eine damit verbundene Reduktion von strukturellen Defekten verursacht. Vermutlich sind die geordneten Bereiche aber sehr kleinkristallin, so dass der Film immer noch sehr viele Korngrenzen und Defekte aufweist. Durch diese Inhomogenität des Tc-Films bleibt die Form der PL-Spektren nach dem Tempern immer noch extrem breitbandig.

Vergleicht man das PL-Spektrum des untempernten 1 ML-Films (Abb. 7.9) mit dem des untempernten 20 ML-Films (Abb. 7.10), so fällt auf, dass die energetische Position des Lumineszenzmaximums in beiden Fällen sehr ähnlich ist und etwa bei $17\,000\text{ cm}^{-1}$ liegt. Dies legt den Schluss nahe, dass die beobachtete Lumineszenz des untempernten 1 ML-Films tatsächlich auf die Lumineszenz der ungeordneten Tc-Moleküle zurückzuführen ist. Unklar ist aber, ob die Moleküle, die direkten Kontakt zur Oberfläche haben, leuchten oder ob die Lumineszenz lediglich von Molekülen stammt, die zufällig in der zweiten Lage adsorbiert sind. Aufgrund der geringen Mobilität der Moleküle beim Wachstum der Filme kann man annehmen, dass Moleküle zum Teil schon in der zweiten Lage aufwachsen, bevor die erste Molekülschicht geschlossen ist. Somit ist es durchaus

Spektrum:	Fitparameter:			
	Peaknummer	Position x_0 (cm^{-1})	Fläche A (arb. units)	FWHM w (cm^{-1})
Tc vor Tempern	1	$17\,830 \pm 5$	$2\,090 \pm 35$	960 ± 5
	2	$16\,800 \pm 5$	$8\,550 \pm 320$	$1\,430 \pm 20$
	3	$15\,560 \pm 25$	$11\,340 \pm 320$	$2\,240 \pm 60$
Tc nach Tempern	1	$17\,905 \pm 5$	$11\,000 \pm 70$	$1\,000 \pm 5$
	2	$16\,820 \pm 5$	$15\,330 \pm 690$	$1\,230 \pm 20$
	3	$15\,810 \pm 40$	$16\,660 \pm 730$	$2\,080 \pm 50$

Tab. 7.2: Fitparameter der Kurvenanpassungen in Abb. 7.10 (Peakposition x_0 , Peakfläche A und FWHM w). Die Spektren wurden mit Gaußfunktionen gefittet:

$$I_{PL} = \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right), \text{ für die Halbwertsbreite gilt } w = 2\sqrt{2 \ln(2)} \cdot \sigma$$

möglich, dass die Lumineszenz in der ersten Lage gelöscht wird und die Moleküle erst in höheren Lagen leuchten.

7.2.2 Optische Untersuchungen an Tc auf epitaktischem Al_2O_3 auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Die optischen Experimente an Tetracen auf dem epitaktisch auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ gewachsenen Al_2O_3 -Film (Oxidfilm) wurden analog zu den Experimenten auf Saphir(0001) durchgeführt. Die Präparationstemperatur der Tc-Filme wurde auf dem Oxidfilm jedoch noch von 100 K auf 45 K reduziert, um sicherzustellen, dass die Moleküle beim Wachsen tatsächlich immobil sind.

Abb. 7.11 zeigt die gemessenen PL-Spektren des 7 ML dicken Tc-Films vor und nach einem Temperzyklus (240 K, 1 min, Heiz- und Kühlrate 1 K/min) im Vergleich zur sauberen Probe. Alle Spektren wurden bei 42 K aufgenommen. Die Lumineszenz wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda = 458 \text{ nm}$ und einer Laserleistung von 100 mW angeregt. Es wurde hier im Vergleich zu den Experimenten auf Saphir(0001) (s. Abschn. 7.2.1) kein Farbfilter zur Unterdrückung des Laserstreulichtes vor dem Spektrometer verwendet, da nur so die Banden des ungetemperten Films zwischen $18\,400 \text{ cm}^{-1}$ und $19\,400 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten waren. Durch Vergleich mit dem Spektrum der sauberen Probe stellt sich heraus, dass es sich bei diesen Banden nicht um Tc-Banden handelt. Da die Lumineszenzsignale der sauberen Probe und des ungetemperten Tc-Films nahezu identisch sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen schwachen Banden um Messartefakte

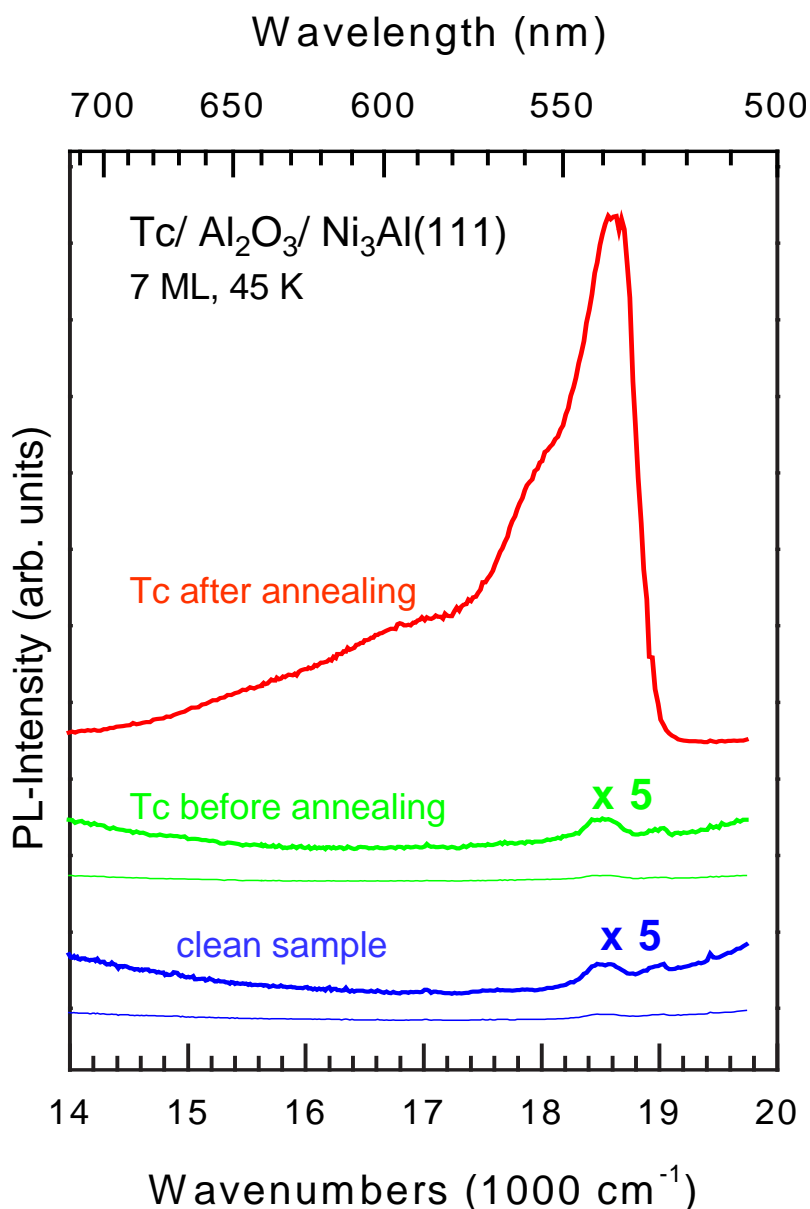


Abb. 7.11: PL-Spektren eines nominell 7 ML dicken Tc-Filmes (flach liegende Moleküle), der bei $T = 45$ K auf einem epitaktischen Al₂O₃-Film gewachsen wurde. Die PL-Spektren des Filmes wurden vor (mittleres Spektrum) und nach (oberes Spektrum) einem Tempersschritt auf 240 K aufgenommen. Zum Vergleich ist zusätzlich das PL-Spektrum der sauberen Oberfläche gezeigt (unteres Spektrum). Die Lumineszenz aller Spektren wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda = 458$ nm und einer Laserleistung von 100 mW (unfokussiert) angeregt. Alle Spektren wurden bei $T = 42$ K gemessen. Zur besseren Darstellung wurden die Spektren vertikal verschoben aufgetragen. Die Banden der sauberen Probe und des ungetemperten Films zwischen $18\,400$ cm⁻¹ und $19\,400$ cm⁻¹ sind Messartefakte, die auch auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche beobachtet wurden (s. Abb. 6.20, S. 135).

handelt. Diese Artefakte wurden auch auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche beobachtet (vgl. Abb. 6.20, Abschn. 6.9, S. 135)) und wurden vermutlich beim Einkoppeln des Laserlichtes in die UHV-Kammer hervorgerufen.

Im Vergleich zu den Experimenten auf der Saphir(0001)-Oberfläche, bei denen direkt nach dem Aufdampfen ein schwacher, breiter, unstrukturierter PL-Untergrund zu beobachten war, ist auf der epitaktischen Oxidoberfläche vor dem Tempern überhaupt kein Lumineszenzsignal zu beobachten. Die Lumineszenz ist hier vollständig gelöscht. Nach dem Tempersschritt beobachtet man, wie schon auf dem Saphir(0001), einen starken Anstieg der Lumineszenzintensität. Das hier nach dem Tempern gemessene PL-Spektrum ist sehr ähnlich zum PL-Spektrum des getemperten 1 ML dicken Tc-Films auf der Saphir(0001)-Oberfläche. Die Bandenlagen der ersten beiden Peaks stimmen in beiden Spektren überein (vgl. Abb. 7.11 und 7.9, Abschn. 7.2.1)

Der hier untersuchte Tc-Film zeigte vor dem Tempersschritt kein LEED-Bild, so dass man davon ausgehen kann, dass die Moleküle in einem ungeordneten, aber geschlossenen Film auf der Oberfläche vorlagen, der geprägt war durch eine Vielzahl an Defekten. Nach dem Tempern war mit SPA-LEED-Instrument die typische Ringstruktur zu detektieren (s. Abb. 7.7), die einem polykristallinen, geschlossenen Film entspricht, in dem die Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht auf der Oberfläche stehen (vgl. Abschn. 7.1.3).

Das hier vorgestellte PL-Experiment wurde für einen 0.4 ML dicken Submonolagenfilm wiederholt. Auch hier ergab sich das gleiche Resultat. Vor dem Tempern war die Lumineszenz vollständig gelöscht, nach dem Tempern beobachtete man einen starken Anstieg der Lumineszenz und ein für Tc typisches Lumineszenzsignal.

Im folgenden Abschnitt wird die Frage ausführlich diskutiert, welche Mechanismen die Lumineszenz der Moleküle reduzieren bzw. löschen, die bei tiefen Temperaturen auf eine Oberfläche aufgebracht wurden.

7.3 Diskussion der Lumineszenzlöschung von Tc auf Isolatoren

Die optischen Untersuchungen an Tc-Filmen, die bei 100 K auf Saphir(0001) bzw. bei 45 K auf einem epitaktisch gewachsenen Al₂O₃-Dünnsfilm (Oxidfilm) durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass direkt nach dem Aufdampfen die Lumineszenz der Tc-Filme auf Saphir stark reduziert ist (s. Abschn. 7.2.1) und auf dem Oxidfilm sogar vollständig gelöscht wird (s. Abschn. 7.2.2).

Diese Reduktion bzw. Löschung der Lumineszenz ist unerwartet. Die hier vorgestellten Messungen stehen im Gegensatz zu den Experimenten an PTCDA-Submonolagen, bei denen von Reflexionsspektren auf Glimmer [23] und von PL-Spektren auf Quarz [195] berichtet wird. Ebenso ist aus der Literatur bekannt, dass unter einer STM-Spitze

die Lumineszenz von einzelnen Porphyrin-Molekülen durch den Tunnelstrom angeregt werden kann [196, 196]. Bei diesen Experimenten wurden unterschiedliche Porphyrin-Derivate entweder auf einem dünnen Aluminiumoxid-Film auf NiAl(110) [196] oder auf Cu(100) [197] untersucht, wobei auf der NiAl(110)-Oberfläche der Oxidfilm und auf der Cu-Oberfläche zusätzliche Tert-Butyl-Gruppen am Molekül als Abstandshalter zum Metallsubstrat fungierten. Umso wichtiger ist deshalb die Frage, welche Mechanismen für die in dieser Arbeit beobachtete Lumineszenzlöschung auf den Isolator-Substraten verantwortlich sind.

Wie man aus Abbildung 7.11 (Abschn. 7.2.2) entnehmen kann, ist im Gegensatz zu Tc auf Ag(111) bei den auf dem Al₂O₃-Film kalt gewachsenen Tc-Filmen die Lumineszenz sogar für Multilagenfilme größer als 2 ML gelöscht. Vermutlich kommen hier film-dickenabhängig unterschiedliche Lösungsmechanismen in Frage. Deshalb werden im Folgenden die Lösungsmechanismen für Filmdicken ≤ 2 ML und für Filmdicken > 2 ML getrennt diskutiert.

7.3.1 Lumineszenzlöschung für ultradünne Filmdicken ($\lesssim 2$ ML)

Die elektronische Struktur von Molekülen, die auf einer chemisch reaktiven Oberfläche chemisorbiert sind, sollte durch die Bindung zum Substrat so stark verändert sein, dass kein strahlender Zerfall der Exzitonen möglich ist. Diese Lumineszenz-Lösungsmechanismen kommen beispielsweise auf metallischen Substraten in Frage und wurden in Abschnitt 2.1.7 vorgestellt. Auch bei Tc auf der metallischen Ag(111)-Oberfläche sind diese Lumineszenz-Lösungsmechanismen zu beobachten (s. Abschn. 6.9). Die Lumineszenz wird dabei im Wesentlichen durch einen ultraschnellen Ladungstransfer über die chemische Bindung der ersten Molekülschicht, über einen Tunnelprozess durch die erste Lage und über einen resonanten Förstertransfer zwischen erster und zweiter Lage an das Substrat abgegeben (s. Abschn. 2.1.7). Die Lumineszenzlöschung über die chemische Bindung sollte aber auf den Isolatoren eher unwahrscheinlich sein, da diese Oberflächen chemisch inert sind. Ein Indiz dafür liefern die TPD-Spektren zu Tc auf beiden untersuchten Isolator-Oberflächen (Saphir bzw. Al₂O₃-Film). Man beobachtet hier keine getrennte Multi- und Monolagensorption, wie z. B. auf der Ag(111)-Oberfläche, sondern nur einen Desorptionsspektrum. Dies deutet darauf hin, dass die Monolage chemisch nicht durch das Isolatorsubstrat modifiziert wird und dass die Wechselwirkung der Moleküle untereinander größer ist als mit dem Substrat. Deshalb sollte ein Ladungstransfer über die chemische Bindung zum Substrat sowohl auf der Saphir(0001)-Oberfläche als auch auf dem Oxidfilm (Al₂O₃-Film auf Ni₃Al(111)) unmöglich sein.

Eine weitere Möglichkeit der Lumineszenzlöschung könnte die Unordnung der Moleküle in den gewachsenen Filmen sein. Ein Indiz für das hohe Maß an Unordnung der bei tiefen Temperaturen gewachsenen Filme ist, dass bei der Präparation der Tc-Multilagenfilme auf dem epitaktischen Al₂O₃-Film kein LEED-Bild zu beobachten ist (vgl. Abschn. 7.1.3). Im Gegensatz zu den Tc-Filmen, die bei 45 K auf dem Al₂O₃-Film

präpariert wurden und bei denen die Lumineszenz direkt nach der Präparation vollständig gelöscht ist, beobachtet man bei den bei 100 K auf der Saphir(0001)-Oberfläche gewachsenen Tc-Filmen direkt nach dem Aufdampfen eine sehr schwache, breitbandige Lumineszenz (vgl. Abb. 7.2.1). Möglicherweise besitzen die Tc-Moleküle bei 100 K auf dem Saphir eine höhere Mobilität als auf dem Al_2O_3 -Film bei 45 K, so dass die Tc-Filme auf dem Saphir einen etwas höheren Ordnungsgrad aufweisen als auf dem Al_2O_3 -Film. Deshalb kann man momentan nicht ausschließen, dass die Unterschiede im Lumineszenzverhalten auf die unterschiedlichen Präparationsbedingungen und einen unterschiedlichen Ordnungsgrad der Filme zurückzuführen sind. Auf dem Al_2O_3 -Film beobachtet man nach dem Tempern eine Zunahme der Ordnung (s. Abschn. 7.1.3) sowie einen starken Anstieg der Lumineszenz. Der Lumineszenzanstieg nach dem Tempern findet auch auf dem Saphir statt. Deshalb lässt sich folgern, dass auf beiden Isolatoroberflächen die Unordnung der Moleküle die Lumineszenz deutlich reduziert. Obwohl aus der Literatur bekannt ist, dass die Unordnung z. B. in polykristallinen 4T-Filmen das Lumineszenzsignal deutlich schwächt [198], ist die beobachtete völlige Löschung der Lumineszenz auf dem epitaktischen Al_2O_3 -Film zu stark, um ausschließlich durch Unordnung erklärt zu werden. Deshalb muss hier wenigstens noch ein weiterer Mechanismus für die vollständige Lumineszenzlöschung verantwortlich sein. Man sollte erwarten, dass trotz Unordnung noch ein Teil der Moleküle fluoresziert.

Da der zwei Lagen dicke Al_2O_3 -Film epitaktisch auf der metallischen Ni_3Al -Oberfläche gewachsen wurde, kann hier zusätzlich ein Energietransfer an das Metallsubstrat über einen Bildladungsdipol gemäß der klassischen CPS-Theorie stattfinden (s. Abschn. 2.1.7) [50]. Dabei induzieren die Übergangsdipolmomente der Moleküle Bildladungen im Substrat, über die die Anregung nichtstrahlend an das Substrat abgegeben wird. Jedoch wurde bei Tc auf Ag(111) beobachtet, dass Lumineszenz ab der dritten Moleküllage beobachtbar ist (s. Abschn. 6.9). Deshalb sollte auch der isolierende Al_2O_3 -Film dick genug sein, um die Lumineszenz-Löschungsmechanismen so weit zu reduzieren, dass ein strahlender Zerfall der Exzitonen möglich ist. Lumineszenzlöschung aufgrund von Bildladungsdipolen kann deshalb als dominanter Effekt ausgeschlossen werden. Diese Schlussfolgerung wird ferner dadurch gestützt, dass auf dem Saphir-Einkristall die Lumineszenz ebenfalls stark vermindert wird. Lumineszenz-Löschung aufgrund von Bildladungsdipolen sollte auf dem Saphir aufgrund seiner Isolatoreigenschaften unmöglich sein.

Es muss also noch einen weiteren Mechanismus geben, der die Lumineszenz effektiv unterdrückt. Dieser Mechanismus könnte auf beiden Isolatorsubstraten ein ultraschneller Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen den Molekülen und dem Substrat sein. Dabei tunnelt ein Elektron vom LUMO des angeregten Moleküls in das Leitungsband des Substrates. Der Prozess ist in Abb. 7.12 schematisch angedeutet. Der Prozess ist besonders effizient, wenn resonantes Tunneln in eine hohe Zustandsdichte am Leitungsbandminimum möglich ist. Ein solcher Prozess kommt immer dann in Frage, wenn die Anregungsenergie des Moleküls vergleichbar mit der Energie der Bandlücke des Substrates ist. Ein solcher Ladungstransfer-Prozess, bei dem das Elek-

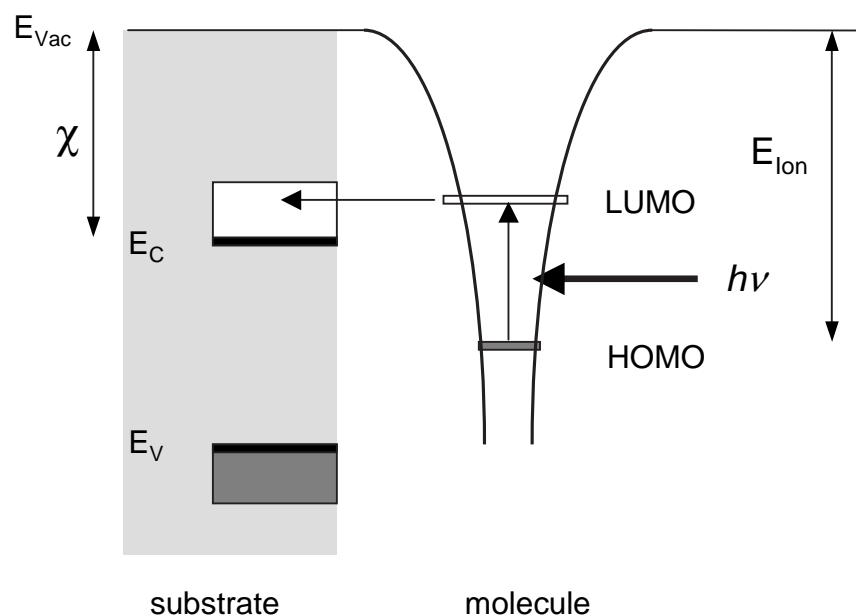


Abb. 7.12: Schematisches Energiediagramm, das allgemein veranschaulicht, wie ein möglicher Ladungstransfer zum Substrat nach einer optischen Anregung stattfinden könnte. Das Diagramm ist unter der Annahme eines gemeinsamen Vakuumniveaus von Substrat und Adsorbat konstruiert. χ bezeichnet die Elektronenaffinität des Substrates.

tron aus dem LUMO des Moleküls in das Leitungsband des Substrates wandert, wurde ausführlich für farbstoffsensibilisierte AgBr-Teilchen beim fotografischen Prozess [199] oder für farbstoffsensibilisierte TiO_2 -Partikel in elektrochemischen Solarzellen diskutiert [195, 200]. Natürlich ist auch der alternative Transferprozess möglich, bei dem das im HOMO des Moleküls erzeugte Loch in das Substrat delokalisiert bzw. von einem Elektron aus dem Valenzband des Substrates aufgefüllt wird. Dieser Prozess ist jedoch nur möglich, wenn das HOMO des Moleküls unter der oberen Valenzbandkante des Substrates liegt. Die hier diskutierten Ladungstransfer-Prozesse liegen auf der Zeitskala von 10^{-15} s bis 10^{-12} s und sind damit wesentlich schneller als der Fluoreszenzzerfall (10^{-9} s) [201]. Angetrieben wird der Ladungstransfer dadurch, dass das nach der optischen Anregung erzeugte Exziton die Tendenz besitzt, zu delocalisieren und dass die Elektronen beim Übergang ins Leitungsband des Substrates Energie gewinnen. Das in Abb. 7.12 vorgeschlagene Energiediagramm ist aber wahrscheinlich für Tc auf der Saphir-Oberfläche und dem Al_2O_3 -Film so nicht zutreffend. Die Bandlücke des Substrates ist mit ca. 7 eV [151, 188] deutlich größer als der $S_0 - S_1$ -Übergang des Tc-Moleküls, der 2.3 eV aufweist [29]. Deshalb wurde in Abbildung 7.13 ein modifiziertes Energiediagramm entwickelt, das die realen Verhältnisse vermutlich deutlich besser beschreibt.

Da Photoemissionsdaten der Tc/ Al_2O_3 -Grenzfläche fehlen, wurde das Energieschema in Abbildung 7.13 aus den Literaturdaten der Energieniveaus von freien Tc-Molekü-

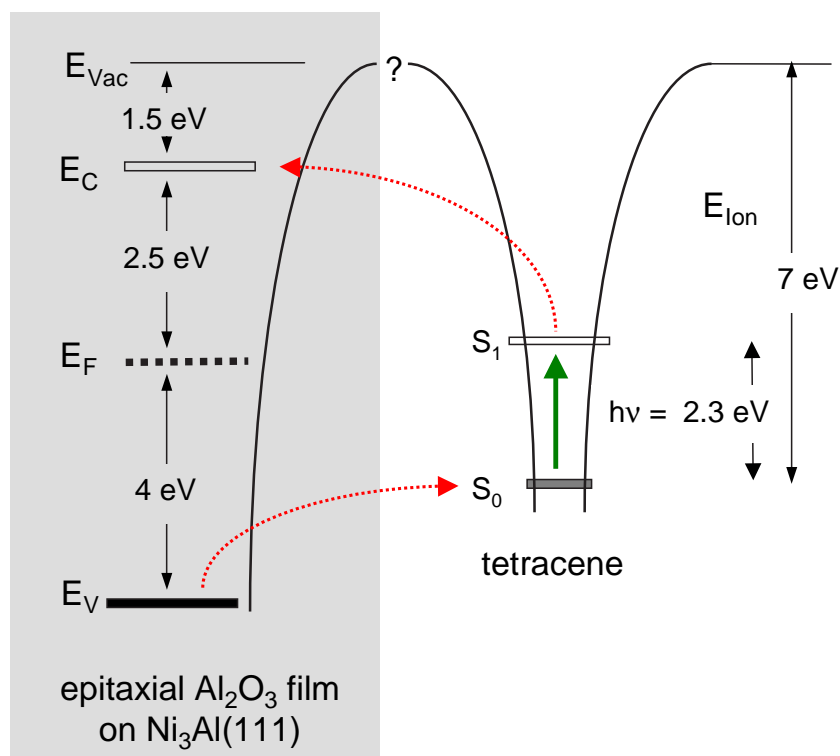


Abb. 7.13: Schematisches Energiediagramm von Tc, das auf einem epitaktischen Al_2O_3 -Dünnschicht auf Ni_3Al aufgewachsen wurde. Die eingezeichneten Einteilchen-Energieniveaus sind den Literaturstellen entnommen, die im Text angegeben sind. Die gepunkteten Pfeile symbolisieren einen ungewöhnlichen Ladungstransfer zwischen dem angeregten Molekül und dem Substrat. Die optische Anregung ist durch einen durchgezogenen Pfeil angedeutet.

len und von einer sauberen Al_2O_3 -Oberfläche konstruiert. Die Positionen der Leitungs- und Valenzbandkanten des Substrates stammen aus UPS-Messungen [188] bzw. aus Raster-Tunnel-Spektroskopie-Messungen (STS) [151]. Die Lage des Tc-HOMOs wurde aus der Ionisationsenergie von Tc in der Gasphase (6.9 eV) [202] abgeschätzt. Auf Isolatoren wird dieser Wert vermutlich nur wenig durch Abschirmungseffekte geändert, wobei hierüber derzeit noch keine experimentell weiter gestützten Aussagen gemacht werden können. Momentan ist auch die Verschiebung des Vakuumniveaus an der Tc/ Al_2O_3 -Grenzfläche aufgrund von Grenzflächendipolen unbekannt. Der Verlauf des Vakuumniveaus ist deshalb in Abbildung 7.13 mit einem „?“ angedeutet. Typischerweise ändert sich der Verlauf des Vakuumniveaus für Physisorbate an der Grenzfläche um maximal 1 eV [203]. Berücksichtigt man die eben erwähnten Unsicherheiten im Energieschema in Abb. 7.13, scheint ein ultraschneller Ladungstransfer weder vom angeregten Tc-Molekül zum Substrat noch vom Substrat zum Molekül möglich zu sein, so dass die Tc-Moleküle auf der Al_2O_3 -Oberfläche bereits ab der ersten Moleküllage fluoreszieren müssten. Die experimentellen Ergebnisse zu Tc auf dem Al_2O_3 -Film zeigen

aber, dass die Lumineszenz für die bei tiefen Temperaturen gewachsenen Filme vollständig gelöscht ist. Deshalb kann Ladungstransfer-Mechanismus für die Löschung der Lumineszenz ausgeschlossen werden.

Demzufolge muss die Lumineszenzlöschung andere Ursachen als ein Ladungstransfer haben. S. Degen konnte kürzlich mittels STS-Messungen zeigen, dass im Bereich der Bandlücke des Al_2O_3 -Filmes noch schwache Zustände existieren, die auf das Leitungsband des metallischen Ni_3Al -Substrat zurückzuführen sind [192]. Gegebenenfalls sollte es deshalb für Moleküle, die direkten Kontakt zu dem Al_2O_3 -Film haben, möglich sein, durch einen Tunnelprozess Ladung an das Ni_3Al abzugeben, so dass die Lumineszenz unterbunden wird. Für Moleküle, die auf der Saphir-Oberfläche adsorbiert sind, sowie für Moleküle, die sich in höheren Moleküllagen befinden, sollte dieser Ladungstransfer-Prozess aber unmöglich sein, so dass die Lumineszenzlöschung für Multilagenfilme mit diesem Modell nicht erklärt werden kann. Außerdem ist durch die isolierende Wirkung des Al_2O_3 -Films zu erwarten, dass der Tunnelprozess zum Substrat nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit aufweist.

Momentan kann man nur Vermutungen über weitere Lumineszenz-Löschungsmechanismen anstellen. Eine Vermutung ist, dass Molekülschwingungen, die zusätzlich zum optischen Übergang angeregt werden, einen nichtstrahlenden Zerfallskanal öffnen. Insbesondere die externen Schwingungen der Moleküle senkrecht zum Substrat kommen hierbei in Frage. Im Allgemeinen ändert sich die Gleichgewichtslage des angeregten Moleküls im Vergleich zum Molekül im Grundzustand, wodurch die Moleküle bei der optischen Anregung entweder vom Substrat weg oder in Richtung des Substrates beschleunigt werden. Diese Bewegung wiederum kann eine Deformation der Moleküle bewirken, wodurch ein nichtstrahlender Zerfallskanal möglich wird. Außerdem werden bei nichtresonanter optischer Anregung des $S_0 - S_1$ -Übergangs intramolekulare Vibronen angeregt, die ein Übergang auf eine nichtstrahlende Potentialfläche ermöglichen. Solche Abregungsprozesse, bei denen Vibrationen senkrecht zur Oberfläche beteiligt sind, wären sehr ähnlich zu den Abregungsprozessen, wie sie bereits vor einigen Jahren im Rahmen des MRG-Modells bei ionisierten Atomen und Molekülen auf Metalloberflächen beschrieben wurden [204, 205]. Um die Anregung solcher intramolekularer Vibronen zu unterbinden und den eben diskutierten, nichtstrahlenden Zerfallskanal zu unterdrücken, wurde der $S_0 - S_1$ -Übergang auch resonant angeregt. Jedoch auch bei resonanter Anregung konnte bei den ungeordneten Tc-Filmen auf dem Al_2O_3 -Film keine Lumineszenz beobachtet werden.

In Tabelle 7.3 (S. 176) sind die möglichen Lumineszenz-Löschungsmechanismen auf Saphir bzw. auf dem Al_2O_3 -Film für die ultradünnen Tc-Filme (nominelle Filmdicke $\lesssim 2$ ML) nochmals zusammengestellt.

7.3.2 Lumineszenzlöschung bei ungeordneten Multilagenfilmen (> 2 ML)

Für die ungeordneten Tc-Filme beobachtet man auf der Saphir-Oberfläche eine Reduktion der Lumineszenz bzw. auf dem Al_2O_3 -Film eine vollständige Löschung der Lumineszenz. Diese Lumineszenz-Unterdrückung kann insbesondere für Filmdicken größer als zwei Moleküllagen nicht mit einem Ladungstransfer erklärt werden (s. Abschn. 7.3.1).

In Abschnitt 7.3.1 wurde auf dem Al_2O_3 -Film als ein möglicher Lumineszenz-Löschungsmechanismus die Induktion von Bildladungsdipolen im Ni_3Al gemäß der klassischen CPS-Theorie vorgeschlagen (s. Abschn. 2.1.7) [50]. Dieser Mechanismus ist jedoch nicht begrenzt auf die ersten beiden Moleküllagen. Auch für dickere Molekülfilme ist zu erwarten, dass die Lumineszenz durch die induzierten Bildladungsdipole reduziert wird. Allerdings sollte die Lumineszenzlöschung über Bildladungsdipole mit wachsender Filmdicke an Einfluss verlieren. Deshalb ist die vollständige Löschung der Lumineszenz, die auf dem Al_2O_3 -Film auch für Tc-Multilagenfilme beobachtet wurde, nicht mit der klassischen CPS-Theorie zu erklären. Im Saphir können keine Bildladungsdipole induziert werden, deshalb entfällt hier dieser Löschungsmechanismus.

Eine weitere Vermutung für einen Lumineszenz-Löschungsmechanismus steht im Zusammenhang mit der regellosen Anordnung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle im ungeordneten Film. Möglicherweise wird durch die regellose Anordnung der Dipolmomente eine Art „Kurzschluss“ im Film induziert, so dass die Anregung eines Moleküls von den Nachbarmolekülen über Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgenommen und ausgelöscht wird.

Im Gegensatz zum Al_2O_3 -Film, bei dem für alle untersuchten Filmdicken (1 ML bis 7 ML) keine Lumineszenz der ungetemperten Tc-Filme beobachtet wurde, zeigte ein 20 ML dicker, ungetemperter Tc-Film auf der Saphiroberfläche breitbandige Lumineszenz (s. Abb. 7.10, Abschn. 7.2.1). Diese Lumineszenz kann zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist die Dicke dieses 20 ML-Films deutlich größer als die der untersuchten Tc-Filme auf dem Al_2O_3 -Film. Möglicherweise sind bei solch dicken Tc-Filmen die Lumineszenz-Löschungsmechanismen weniger stark ausgeprägt als bei Tc-Filmen im Bereich 1 ML bis 7 ML. Zum anderen wurden die Tc-Filme auf dem Saphir bei höheren Temperaturen präpariert (100 K) als auf dem Al_2O_3 -Film (45 K). Die höhere Präparationstemperatur bedingt evtl. eine leicht höhere Mobilität der Moleküle, so dass der Ordnungsgrad der Tc-Filme auf dem Saphir möglicherweise höher ist als auf dem Al_2O_3 -Film. Für den besseren Ordnungsgrad und die höhere Beweglichkeit der Moleküle auf dem Saphir spricht, dass sogar bei den ultradünnen Tc-Filmen auf Saphir vor dem Tempern Lumineszenz zu beobachten war. Deshalb erscheint die zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher.

Wie schon für die ultradünnen Tc-Filme (nominelle Filmdicke $\lesssim 2$ ML) sind in Tab. 7.3 (S. 176) die Lumineszenz-Löschungsmechanismen auch für die dickeren Tc-Filme (nominelle Filmdicke > 2 ML) zusammengestellt.

7.3.3 Lumineszenzverhalten der getemperten Tc-Filme

Die Tc-Filme, die bei 100 K auf dem Saphir-Einkristall bzw. bei 45 K auf dem epitaktischen Al_2O_3 -Film präpariert wurden, zeigen nach einminütigem Tempern auf 240 K einen deutlichen Anstieg des Lumineszenzsignals. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ab welcher Filmdicke die Lumineszenz der getemperten Filme einsetzt, wurde in Abbildung 7.14 das über der Wellenlänge integrierte PL-Signal für unterschiedliche Filmdicke bestimmt und aufgetragen. Aus den SPA-LEED-Experimenten gibt es Hinweise, dass die Moleküle beim Tempern ihre Orientierung ändern und anschließend nicht flach oder ungeordnet auf der Oberfläche liegen, sondern mit der langen Molekülachse näherungsweise senkrecht auf der Oberfläche stehen (s. Abschn. 7.1.3). Ferner deuten die LEED-Experimente darauf hin, dass die Filme bei genügend großer Tc-Menge (ab nominell ca. 7 ML) geschlossen sind. Deshalb wurde die nominelle Filmdicke (flach liegende Moleküle) auf eine effektive Filmdicke mit senkrecht stehenden Molekülen umgerechnet. Diese Umrechnung beruht auf der Annahme, dass die Tc-Moleküle auf den Isolatoroberflächen ähnlich angeordnet sind wie in der Volumenstruktur von Tc-Einkristallen (s. Tab. 3.1, Abschn. 3.1) [49]. Diese neue Filmdickenkalibrierung wurde in der oberen Abszisse in Abb. 7.14 aufgetragen. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts bezieht sich die angegebene effektive Filmdicke, abweichend von der bisherigen Konvention der nominellen Filmdicke (s. Abschn. 4.3), auf geschlossene Moleküllagen mit senkrecht stehenden Molekülen.

Vergleicht man die filmdickenabhängige Entwicklung der Lumineszenz der getemperten Tc-Filme auf Isolatoren mit der Entwicklung auf Ag(111) (vgl. Abb. 7.14 und Abb. 6.22, S. 137), so fällt auf, dass die Lumineszenz auf den Isolatoroberflächen im Gegensatz zur Ag(111)-Oberfläche nicht erst ab der dritten Moleküllage einsetzt, sondern bereits mit dem Entstehen der effektiv ersten Moleküllage beginnt. Der Anstieg der Lumineszenz nach dem Tempern kann drei unterschiedliche Ursachen haben, die im Folgenden vorgestellt werden. Durch das Tempern der Moleküle wird eine Umordnung der Moleküle im Tc-Film induziert. Es bilden sich kleine, hochgeordnete Kristallite. Diese Kristalliten sind auf der Oberfläche zwar azimuthal regellos angeordnet, in den Kristalliten sind die Moleküle aber so orientiert, dass die lange Molekülachse immer senkrecht auf der Oberfläche steht. Demzufolge sind auch die Kristallite einachsrig auf der Oberfläche orientiert. Durch die Umordnung der Moleküle in den Kristalliten wird die Zahl der Defekte im Tc-Film minimiert. Dadurch wird die Dominanz des nicht-strahlenden Zerfallskanals, der auf der Unordnung der Moleküle beruht, vermindert. Die zweite Möglichkeit für den Anstieg der PL-Intensität ergibt sich dadurch, dass die Moleküle beim Tempern die Lage ihres π -Systems relativ zum Substrat ändern. Somit

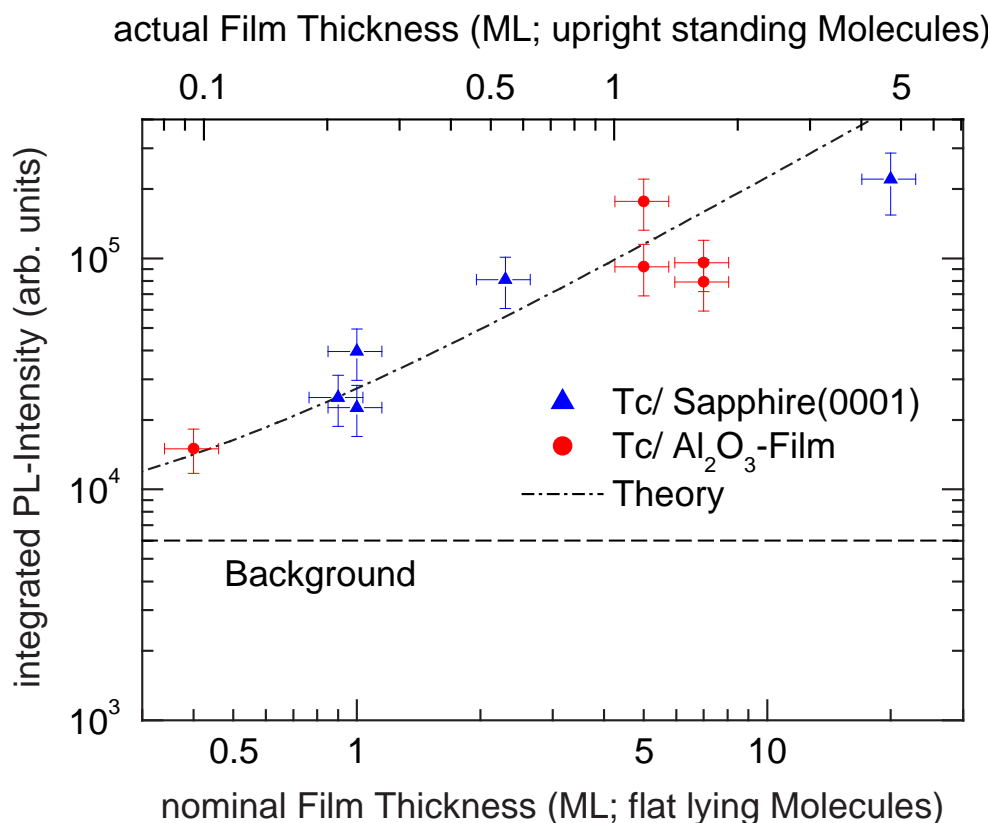


Abb. 7.14: Integrierte PL-Intensität von Tc auf Saphir(0001) und auf epitaktischem Al_2O_3 -Film als Funktion der nominellen Filmdicke. Die nominelle Filmdicke bezieht sich auf flach liegende Moleküle der α -Phase von Tc/Ag(111) (Konvention, s. Abschn. 4.3). In der oberen Abszisse wurde die Filmdicke umgerechnet auf eine Lage aufrecht stehender Moleküle, wie sie sich aus der Volumenstruktur von Tc-Einkristallen [49] ergibt. Tritt hier keine Lumineszenzlöschung auf, so ergibt sich die eingezeichnete Theoriekurve. Details s. Text.

wird ein evtl. möglicher Energietransfer zum Substrat über das π -System der Moleküle ebenfalls unwahrscheinlicher. Als dritte denkbare Ursache für den PL-Anstieg beim Tempern kommt eine Neuordnung der Moleküle in Inseln in Frage. Dabei ordnen sich die Moleküle in Kristalliten an, die ein sehr großes Höhe-zu-Breite-Verhältnis aufweisen. Solche Tc-Filme entnetzen vom Substrat, und der mittlere Abstand der Moleküle von der Oberfläche erhöht sich im Vergleich zu den ungetemperten, amorphen Tc-Filmen deutlich. Durch den größeren Abstand der Moleküle zum Substrat werden Lumineszenzlöschungsmechanismen, die von der Substratoberfläche hervorgerufen werden, ineffektiver, so dass Lumineszenz möglich sein sollte. Gegen diese Möglichkeit sprechen jedoch die LEED-Experimente auf dem Al_2O_3 -Film (s. Abschn. 7.1.3). Die hier beobachtete Unterdrückung der Substratreflexe und das Auftreten von ringförmigen Strukturen bei Tc-Filmen ab einer nominellen Filmdicke von ca. 7 ML ($\hat{=}$ effektive Film-

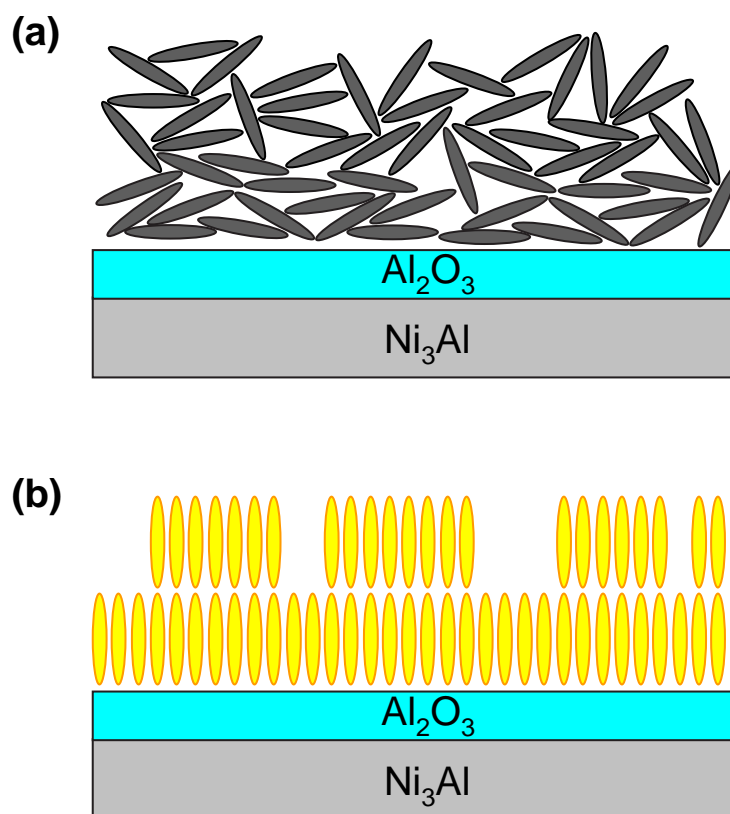


Abb. 7.15: Schematische Skizze der geometrischen Anordnung der bei tiefen Temperaturen aufgewachsenen Moleküle vor (a) und nach (b) dem Tempern auf 240 K. Die dunklen Moleküle in (a) symbolisieren nichtleuchtende Moleküle, die hellen Moleküle in (b) stellen Moleküle dar, die nach dem Tempern fluoreszieren.

dicke von 1.7 ML) deuten darauf hin, dass die Tc-Filme nach dem Tempern immer noch geschlossen sind und nicht entnetzen.

Die hohe PL-Intensität der Tc-Filme mit einer effektiven Filmdicke < 1 ML deuten darauf hin, dass nicht nur die Moleküle in höheren Lagen leuchten, sondern dass die Moleküle bereits in der ersten Moleküllage zum PL-Signal beitragen. Unter der Annahme, dass die Tc-Multilagenfilme geschlossen aufwachsen und dass die Moleküle ab der ersten Moleküllage fluoreszieren, ergibt sich ein Modell für die Anordnung und für das Lumineszenzverhalten der Moleküle vor und nach dem Temperzyklus. Dieses Modell ist in Abbildung 7.15 schematisch illustriert.

Der beobachtete Anstieg im PL-Signal nach dem Tempern lässt sich also durch die höhere strukturelle Ordnung der Moleküle, durch die Reduktion von Defekten und durch die senkrechte Anordnung der Molekül- π -Systeme auf der Oberfläche erklären.

Während man für die getemperten und damit geordneten Tc-Filme auf Saphir keine Lumineszenzlösung erwartet (s. Abschn. 7.3.1 und 7.3.2), sollte auf dem Al_2O_3 -

Film eine Reduktion der Lumineszenz durch eine Induktion von Bildladungsdipolen im Ni₃Al-Substrat möglich sein. Deshalb sollte die Lumineszenz auf dem Saphir linear mit der Zahl der adsorbierten Moleküle bzw. der Filmdicke ansteigen, während die Lumineszenz auf dem Al₂O₃-Film nach der klassischen CPS-Theorie (Löschung durch Bildladungsdipole) insbesondere für kleine Filmdicken reduziert sein müsste (s. Abschn. 2.1.7) [50]. Folglich erwartet man für die integrierte PL-Intensität für Tc auf dem Al₂O₃-Film ein nichtlineares Verhalten. Abbildung 7.14 zeigt jedoch, dass entgegen der Erwartung die integrierte PL-Intensität auf beiden Substraten im Rahmen des Fehlers übereinstimmt. Die Theoriekurve in Abb. 7.14 gibt den filmdickenabhängigen Verlauf eines linear ansteigenden PL-Signals wieder. Der abknickende Kurvenverlauf im Bereich ultradünner Filme ergibt sich dadurch, dass auf der sauberen Probe immer noch ein Untergrundsignal zu beobachten ist, das in den Spektren nicht abgezogen wurde und in der linearen Theoriekurve als Offset mitberücksichtigt wurde. Näherungsweise werden die Messdaten durch den theoretischen Kurvenverlauf richtig wiedergegeben. Aufgrund der Streuung der Messdaten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass trotzdem Lumineszenz-Löschungsmechanismen existent sind, die die Lumineszenz reduzieren.

Substrat	Filmdickenbereich (nominelle Filmdicke, flach liegende Moleküle)	Lumineszenz	Lumineszenz- Löschungs- mechanismus
Al ₂ O ₃ -Film	≲ 2 ML, ungetempert	gelöscht	Unordnung, Ladungstransfer, Bildladungsdipol
	≲ 2 ML, getempert	intensiv	Bildladungsdipol
	> 2 ML, ungetempert	gelöscht	Unordnung, Bildladungsdipol
	> 2 ML, getempert	intensiv	Bildladungsdipol
Saphir(0001)	≲ 2 ML, ungetempert	sehr schwach	Unordnung
	≲ 2 ML, getempert	intensiv	–
	> 2 ML, ungetempert	breitbandig, intensiv	Unordnung
	> 2 ML, getempert	breitbandig, intensiv, Anstieg um Faktor 3	–

Tab. 7.3: Zusammenstellung der möglichen Lumineszenz-Löschungsmechanismen und des Lumineszenzverhaltens der untersuchten Tc-Filme auf Saphir(0001) und auf dem Al₂O₃-Film.

Abschließend sind in Tab. 7.3 die möglichen Lumineszenz-Löschungsmechanismen und das Lumineszenzverhalten der ungetemperten und getemperten Tc-Filme auf Saphir(0001) und auf dem Al₂O₃-Film für die betrachteten Filmdickenbereiche ($\lesssim 2$ ML und > 2 ML) zusammengestellt.

8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturellen und optischen Eigenschaften von Tetracen-Dünnschichten (Tc-Dünnschichten) auf unterschiedlichen anorganischen Substraten untersucht. Dabei standen zur Strukturaufklärung die Methoden der hochauflösenden Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) und die thermisch programmierte Desorption (TPD) zur Verfügung. Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der Photolumineszenz- (PL-) und Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE) untersucht. Eine wichtige Fragestellung war hierbei, inwieweit sich die optischen Eigenschaften durch die Wahl des Substrates ändern und ob Lumineszenz von vereinzelt Molekülen auf Oberflächen beobachtet werden kann. Deshalb wurde zum einen die Ag(111)-Oberfläche als metallisches Substrat und zum anderen Saphir(0001) und ein Al₂O₃-Film, der epitaktisch auf einer Ni₃Al(111)-Oberfläche gewachsen wurde, als isolierende Substrate mit großer Bandlücke gewählt.

Bei den strukturellen Untersuchungen auf der Ag(111)-Oberfläche wurden bei Temperaturen unterhalb von 230 K mittels SPA-LEED zwei langreichweitig geordnete Monolagenphasen (α und β) beobachtet. Die Entstehung beider Phasen ist durch die Substrattemperatur während der Tc-Filmpräparation induziert. Während die α -Phase bei einer Substrattemperatur von ca. 300 K und anschließendem Abkühlen auf unter 230 K entsteht, kann die β -Phase bei einer Substrattemperatur von ca. 230 K präpariert werden. Bei Raumtemperatur ist keine der beiden Phasen stabil, man beobachtet hier nur eine ungeordnete Phase. Während die Moleküle in der α -Phase wahrscheinlich mit der Molekülebene flach auf der Ag(111)-Oberfläche liegen, deutet das Strukturmodell der metastabilen β -Phase darauf hin, dass die Molekülebene hier um ca. 40° gegen die Oberfläche verkippt ist. Somit ist die β -Phase vermutlich stärker komprimiert als die α -Phase.

In einem Temperexperiment wurde ein irreversibler Phasenübergang von der metastabilen β - zur stabilen α -Phase beobachtet. Dieser Phasenübergang muss aufgrund der unterschiedlichen Packungsdichte in beiden Phasen mit einem Materietransport aus der Monolage in höhere Moleküllagen verbunden sein. Sowohl die α - als auch die β -Phase sind Monolagen-Phasen. Die LEED-Bilder dieser Phasen können über einen

weiten Filmdickenbereich (1 ML bis 50 ML) beobachtet werden. Dies ist plausibel, da das Multilagenwachstum im so genannten Stranski-Krastanov-Modus stattfindet, bei dem die Moleküle in Inseln aufwachsen, die ein großes Höhe-zu-Breite-Verhältnis aufweisen. Zwischen den Inseln befinden sich große Bereiche, die nur mit der geordneten Tc-Monolage bedeckt sind.

Trotz konstanter Präparationsparameter bei der Tc-Filmpräparation auf der Ag(111)-Oberfläche tritt eine große Photolumineszenz-Spektrenvielfalt auf. Dies deutet auf Polymorphismus [177] hin, bei dem die Tc-Moleküle in einer Vielzahl energetisch ähnlicher Kristallstrukturen aufwachsen können. Das Auftreten völlig unterschiedlicher PL-Spektren, die sich zum Teil deutlich von den bekannten PL-Spektren von Tc-Einkristallen [38, 110] unterscheiden, ist ein Indiz für die starke Wechselwirkung der angeregten Exzitonen mit dem Kristallgitter. Prinzipiell kann man die auf der Ag(111)-Oberfläche beobachteten PL-Spektren in zwei Klassen einteilen: breitbandige und schmalbandige PL-Spektren.

Die breitbandigen Spektren weisen auch bei tiefen Temperaturen (ca. 40 K) Peaks mit vollen Halbwertsbreiten auf, die vergleichbar sind mit denen von Tc-Einkristallen (600 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}). Mit sinkender Temperatur beobachtet man eine große Umverteilung der relativen Bandenintensitäten, Verschiebungen der Bandenlagen und das Auftreten zusätzlicher Banden. Dies deutet auf einen strukturellen Phasenübergang hin, der sich aufgrund starker Wechselwirkung der Exzitonen mit dem Kristallgitter in den optischen Spektren bemerkbar macht.

Völlig gegensätzlich zu den breitbandigen PL-Spektren verhalten sich die schmalbandigen PL-Spektren. Hier ist annähernd die gesamte PL-Intensität im elektronischen 0-0-Übergang vereint. Beim Abkühlen des Filmes beobachtet man weder eine Umverteilung der relativen Bandenintensitäten, noch eine Verschiebung der Peaklagen. Besonders auffällig ist jedoch, dass die volle Halbwertsbreite (FWHM) des 0-0-Übergangs beim Abkühlen extrem abnimmt (bei ca. 50 K beträgt die FWHM etwa 120 cm^{-1}) und die Intensität des elektronischen Übergangs relativ zur Intensität der vibronischen Banden überproportional ansteigt. Die spektrale Form ändert sich beim Abkühlen nicht. Vermutlich wächst hier das Tc in einer völlig anderen Struktur auf als bei den breitbandigen Spektren. Diese Struktur wird beim Abkühlen des Tc-Filmes durch die Ag(111)-Oberfläche stabilisiert, wodurch ein Phasenübergang, der bei den breitbandigen Spektren beobachtet wird, unterbunden wird. Dieses optische Verhalten der schmalbandigen PL-Spektren ist für Tc bislang einzigartig und wurde in der Literatur zu Tetracen noch nicht beobachtet. Das Ausbleiben vibronischer Banden, die extreme Abnahme der FWHM sowie der starke Intensitätsanstieg der 0-0-Bande beim Kühlen deuten auf das Phänomen der Superradianz hin, bei der durch induzierte Spontanemission eine große Zahl der Exzitonen miteinander wechselwirken und kohärent emittieren.

Die filmdickenabhängige Entwicklung der PL-Spektren von Tc auf der Ag(111)-Oberfläche zeigt, dass die Lumineszenz der Tc-Moleküle aus den ersten beiden Moleküllagen vollständig gelöscht ist. Dieses Verhalten wurde in der Literatur bereits bei 4T und

PTCDA auf Ag(111) beobachtet [24]. Geht man davon aus, dass bei Tc auf Ag(111) die ersten beiden Moleküllagen geschlossen aufwachsen, wird die Lumineszenz dieser beiden Lagen vor allem durch einen ultraschnellen Ladungstransfer über die chemische Bindung der Tc-Moleküle an das Substrat und über einen resonanten Förstertransfer gelöscht. Somit können auf der Ag(111)-Oberfläche keine vereinzelteten Moleküle mittels PL-Spektroskopie untersucht werden. Ab der dritten Moleküllage findet ein Anstieg der Lumineszenz statt, der wahrscheinlich durch das Stranski-Krastanov-Wachstum verstärkt wird. Durch diesen Wachstumsmodus ist der effektive Abstand der Moleküle zum Ag(111)-Substrat im Mittel deutlich größer als die gemessene nominelle Filmdicke, bei der idealisierend ein Lage-für-Lage-Wachstum angenommen wird.

Ultradünne Tc-Filme im Bereich weniger Moleküllagen, die, um ein Clusterwachstum zu vermeiden, bei tiefen Temperaturen (45 K bzw. 100 K) auf zwei unterschiedlichen Isolator-Oberflächen (epitaktischer Al_2O_3 -Film auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ bzw. Saphir(0001)) gewachsen wurden, zeigen wie zuvor Tc auf Ag(111) keine bzw. eine extrem reduzierte Lumineszenz. Momentan ist der Lumineszenz-Löschungsmechanismus dafür noch unklar. Aufgrund des Energieschemas der beteiligten Energieniveaus kann ein einfacher Ladungstransfer über die Organik-Isolator-Grenzfläche ausgeschlossen werden. Nach einem einminütigen Tempersschritt auf 240 K und anschließendem Abkühlen ist ein deutlicher Anstieg der Lumineszenz zu verzeichnen. Dieser Lumineszenzanstieg ist vermutlich auf eine Erhöhung der strukturellen Ordnung, auf eine Neuorientierung der Moleküle in den Tc-Filmen und evtl. auf eine Clusterbildung zurückzuführen. Die filmdickenabhängige Auswertung der Lumineszenz und die strukturellen Eigenschaften der getemperten Tc-Filme deuten darauf hin, dass nach dem Tempern sowohl die Moleküle der höheren Moleküllagen als auch die Moleküle der ersten Moleküllage fluoreszieren. Deshalb muss man feststellen, dass es bei den bei tiefen Temperaturen gewachsenen Tc-Filmen auch auf den Isolatoroberflächen nicht möglich war, vereinzeltete Moleküle mittels optischer Spektroskopie zu untersuchen.

Um in Zukunft trotzdem vereinzeltete Moleküle auf Oberflächen spektroskopieren zu können und die Moleküle evtl. als Sonde zu verwenden, mit der man mittels Lumineszenz-Spektroskopie die kinetischen Prozesse auf Oberflächen sichtbar machen kann, ist der Einsatz andersartiger Moleküle denkbar. In Frage kommen hierfür z. B. Moleküle mit einem ausgedehnten π -System, bei denen an den Seiten des Moleküls zusätzliche Molekülgruppen angebracht sind, die als Abstandshalter dienen und so das π -System effektiv von der Oberfläche entkoppeln. Ein Beispiel hierfür könnte Rubren sein.

A

Anhang: Verwendete Abkürzungen

4P	Quaterphenyl
6P	Sexiphenyl
4T	Quaterthiophen
Ac	Anthracen
AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy)
Bc	Benzen
CT-Exziton	„Charge-Transfer“-Exziton
DW	Domänenwand
EC4T	End-capped Quaterthiophen
EZ	Einheitszelle
F-Exziton	Freies Exziton
FM-Wachstum	Frank-van der Merwe-Wachstum
FWHM	Volle Halbwertsbreite
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	Pyrolytisches Graphit
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

ML	Nominelle Filmdicke in Monolagen (bezieht sich auf eine geschlossene Lage flach liegender Tc-Moleküle auf Ag(111))
Na	Naphthalen
NEXAFS	Nahkanten-Röntgenabsorption
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
Pc	Pentacen
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregung
PTCDA	Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
SPA-LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Spotprofile
SK-Wachstum	Stranski-Krastanov-Wachstum
ST-Exziton	„Self-trapped“-Exziton
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie
STS	Raster-Tunnel-Spektroskopie
Tc	Tetracen
TDS	Thermische Desorptions-Spektroskopie
TPD	Thermisch programmierte Desorption
T_{Präp}	Substrattemperatur bei der Präparation der Tc-Filme
UHV	Ultrahochvakuum
VW-Wachstum	Volmer-Weber-Wachstum
λ_{det}	Detektionswellenlänge bei den PLE-Experimenten
λ_{ex}	Anregungswellenlänge des Lasers

B

Anhang: Kalibrierung der optischen Spektren

B.1 Photolumineszenz – PL

Die PL-Messungen wurden mit Hilfe eines Gittermonochromators durchgeführt, der die PL-Intensität jeweils im Intervall $d\lambda$ misst. Physikalisch ist aber i. Allg. eine Auftragung der gemessenen Intensität über der Wellenzahl $\bar{\nu}$ sinnvoller, da die Wellenzahl proportional zur gemessenen Energie ist. Man kann so die Energieabhängigkeiten im PL-Spektrum besser bewerten. Damit die gemessene Intensität im Frequenzintervall $d\bar{\nu}$ richtig dargestellt wird, ist eine Umrechnung der spektralen Intensität nötig gemäß:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad d\lambda \propto \lambda^2 d\bar{\nu}$$
$$I_\lambda \cdot d\lambda = I_{\bar{\nu}} \cdot d\bar{\nu} \quad \Rightarrow \quad I_{\bar{\nu}} = I_\lambda \cdot \frac{d\lambda}{d\bar{\nu}} = I_\lambda \cdot \lambda^2$$

Deshalb wurden alle gemessenen Intensitäten mit einem Faktor proportional zu λ^2 multipliziert.

Sowohl die Transmissionsfunktion des Gittermonochromators als auch Empfindlichkeit des Photomultipliers hängen von der Wellenlänge ab. Um zu überprüfen, wie sich die Transmission des Monochromators und die Empfindlichkeit des Photomultipliers mit der Wellenlänge ändert bzw. ob Anomalien im verwendeten Detektionsbereich auftreten, wurde das Spektrum einer Wolfram-Glühfadenlampe mit und ohne Polarisationsfilter gemessen (s. Abb. B.1). Die gezeigten Spektren wurden bereits mit dem λ^2 -Faktor multipliziert. In dem in dieser Arbeit verwendeten Messbereich ($14\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $20\,000\text{ cm}^{-1}$) treten keinerlei Anomalien im Spektrum auf, so dass auf eine Korrektur der Spektren verzichtet wurde. Ferner wurde eine Korrektur der Spektren dadurch erschwert, dass i. Allg. der Polarisationsgrad des emittierten Lumineszenzlichtes nicht bekannt ist.

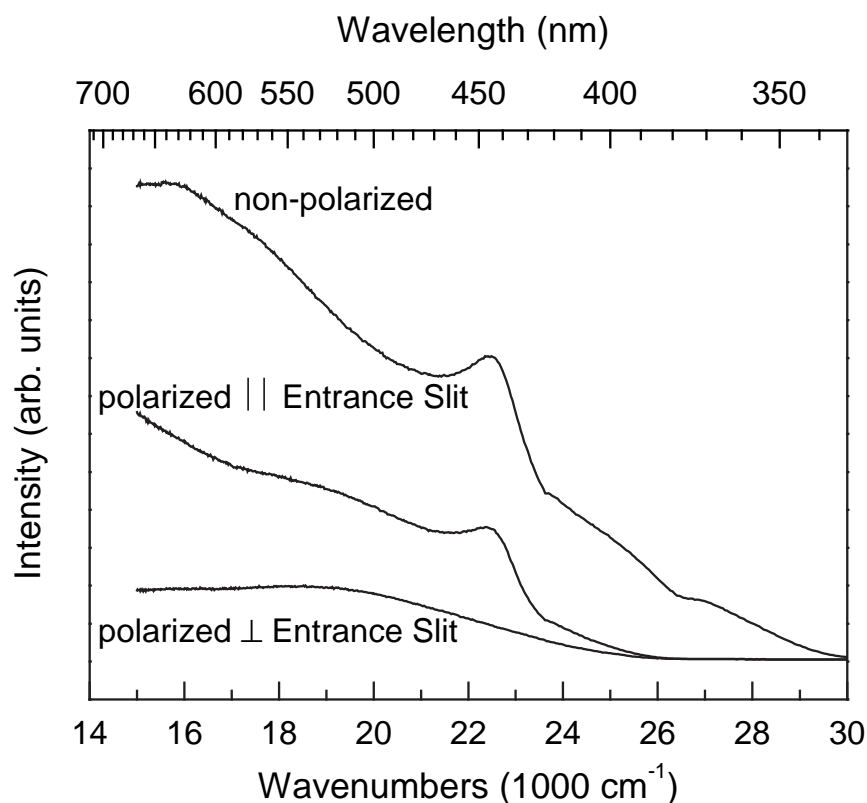


Abb. B.1: Spektrum einer Wolfram-Glühfadenlampe gemessen mit dem verwendeten Monochromator-Photomultiplier-Setup. Das Spektrum der Lampe wurde zum einen ohne Polarisationsfilter (oberes Spektrum), zum anderen mit Polarisationsfilter parallel (mittleres Spektrum) bzw. senkrecht (unteres Spektrum) zum Monochromator-Eintrittsspalt gemessen.

Die eingestellte Spaltbreite des Monochromators hat große Auswirkungen auf die gemessene Intensität der Spektren. Deshalb wurde innerhalb einer Messserie darauf geachtet, die Spaltbreiten des Ein- und Austrittsspalt nicht zu verändern. Für den Ein- und Austrittsspalt wurden stets die gleichen Spaltbreiten gewählt. Typischerweise wurden hier Breiten zwischen 0.4 mm und 1.0 mm eingestellt. Die Spalthöhen waren stets auf den Maximalwert von 10.0 mm eingestellt. Angaben zum verwendeten optischen Spektrometer (wie z. B. Typ, Auflösung, Länge und Dispersion) finden sich in Abschn. 4.1. Um Spektren, die mit unterschiedlicher Spaltbreite gemessen wurden, trotzdem vergleichen zu können, wurden alle PL- und PLE-Spektren auf die Spaltbreite normiert. Zur Normierung wurde die PL-Intensität einer Strahlungsquelle bei einer festen Wellenlänge für unterschiedliche Spaltbreiten gemessen. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Eintrittsspalt vollständig ausgeleuchtet war. In Tabelle B.1 sind diese Messwerte zusammengestellt. Zur Normierung wurden alle Spektren durch den zugehörigen Intensitätswert aus Tab. B.1 geteilt.

Spaltbreite (mm):	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Intensität (arb. units):	0.25	0.9	1.9	3.3	5.2	7.2	9.7	12.6	15.7	18.0

Tab. B.1: Abhängigkeit der detektierten PL-Intensität von der Spaltbreite. Die hier zusammengestellten Intensitäten wurden zur Normierung der in dieser Arbeit dargestellten Spektren verwendet.

Bei einer Verdopplung der Laserleistung oder der Messzeit pro Messpunkt verdoppelte sich i. Allg. jeweils auch die Signalintensität. Um die Einflüsse der Messzeit und der Laserleistung auszuschließen, wurden die Spektren durch die Messzeit und die Laserleistung geteilt.

B.2 Photolumineszenzanregung – PLE

Bei den PLE-Messungen wird ein Farbstofflaser innerhalb seines Tuningbereiches in der Wellenlänge durchgestimmt, indem ein doppelbrechender Kristall über einen Schrittmotor im Laserresonator rotiert wird. Das Problem bei der PLE-Messung ist, dass nur die Position des Schrittmotors, nicht aber die aktuelle Wellenlänge der Laserlinie bekannt ist. Deshalb muss vor der eigentlichen PLE-Messung die Schrittmotorposition einer Laserwellenlänge zugeordnet werden.

Um die Schrittmotoreinstellung einer Wellenlänge zuzuordnen, wird der Schrittmotor so verfahren, dass der Farbstofflaser am kurzwelligen Rand seines Tuningbereiches läuft. Ein Teil des Laserlichtes wird in das Spektrometer eingekoppelt. Mit Hilfe des entwickelten Programms „EICH.EXE“, das in der Lage ist, sowohl das Spektrometer, als auch den Schrittmotor des Farbstofflasers zu steuern, wird nun schrittweise die Detektionswellenlänge des Spektrometers so lange verfahren und die Intensität aufgenommen, bis die Laserlinie im Spektrum zu sehen ist. Nachdem die Laserlinie vollständig detektiert wurde, wird der Schrittmotor des Laser eine definierte Schrittweite weitergefahren. So wird die vom Laser emittierte Wellenlänge verändert. Danach wird die Detektionswellenlänge des Spektrometers wieder so lange nachgefahren und ein Spektrum aufgenommen, bis erneut die Laserlinie im Spektrum zu sehen ist. Nach mehreren solcher „Fahr-Mess-Zyklen“ erhält man ein Spektrum aus diskreten Laserlinien als Funktion der Wellenlänge. Zu jeder dieser Laserlinien ist die entsprechende Schrittmotorstellung bekannt. Aus dem gemessenen Spektrum kann man die zugehörigen Wellenlängen ermitteln. Man erhält eine Wertetabelle, die diskreten Schrittmotorpositionen eine Wellenlänge zuordnet. Durch einen Fit der Wertepaare kann man eine Funktion erzeugen, mit deren Hilfe man jede beliebige Schrittmotorposition des Lasers in eine Wellenlänge umrechnen kann. Bei jeder neuen Justierung des Farbstofflasers ändern sich die ermittelten Parameter der Fitfunktion geringfügig, so dass eine neue Kalibrierung

durchgeführt werden muss. Wird diese Neukalibrierung nicht durchgeführt, können sich Fehler von bis zu 15 Å in der Wellenlängenskala ergeben.

Ein zusätzliches Problem bei der PLE-Messung ist, dass die Laserleistung des Farbstofflasers nicht über den gesamten Tuningbereich des Lasers konstant ist. Um Änderungen und Schwankungen in der Laserleistung aus den Spektren herausnormieren zu können, wird etwa 10 % des Laserstrahls aus dem Strahlengang ausgekoppelt und die Laserleistung mit einem Powermeter gemessen. Am Ende können die Spektren auf die Laserleistung normiert werden, indem die gemessenen PL-Intensitäten durch die zugehörigen Laserleistungen geteilt werden.

Auch die PLE-Experimente wurden innerhalb einer Messreihe alle mit den gleichen Spaltbreiten (0.4 mm bis 1.0 mm) durchgeführt, um die Spektren untereinander leichter vergleichen zu können. Zusätzlich wurden alle Spektren gemäß Anhang B.1 auf die Spaltbreite normiert. Da das PLE-Messsignal proportional zur Messdauer ist, wurden die PLE-Spektren durch die Messdauer eines Messpunktes geteilt, um Einflüsse der Messdauer auf die Signalhöhe auszuschließen.

Da auch die PLE-Spektren über der Wellenzahl aufgetragen wurden, mussten die Spektren, wie in Anhang B.1 beschrieben, mit einem Faktor λ^2 multipliziert werden.

B.3 Spektrometerkalibrierung

Da im verwendeten Spektrometer statt des Standard-Blazegitters mit 1200 Strichen/mm ein Gitter mit 1800 Strichen/mm zum Einsatz kam, stimmte die vom Spektrometer angezeigte und gespeicherte Wellenlänge ($\lambda_{gemessen}$) nicht mit der realen Wellenlänge (λ_{real}) überein. Deshalb wurde die Wellenlängenskala des optischen Spektrometers mit Hilfe einer Xe-Eichlampe, die mehrere bekannte Spektrallinien im Bereich 400 nm bis 700 nm aufweist, kalibriert. Abb. B.2 zeigt das gemessene Spektrum der Xe-Lampe als Funktion der gemessenen Wellenlänge ($\lambda_{gemessen}$). Die reale Wellenlänge der gemessenen Xe-Linien konnte anhand von Literaturdaten [206] zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist in Abb. B.2 eingetragen. Somit konnte eine Kalibrierfunktion erstellt werden, die es ermöglichte, mit Hilfe von Origin nachträglich die gemessene Wellenlänge auf die reale Wellenlänge umzurechnen:

$$\lambda_{real}(\text{Å}) = 0.66598 \cdot \lambda_{gemessen}(\text{Å}) + 5.4 \text{ Å} \quad (\text{B.1})$$

Die obere Abszisse in Abb. B.2 ist die reale Wellenlänge, die sich nach der Neukalibrierung für das gemessene Xe-Spektrum ergibt. Die Kalibrierung wurde im Laufe der Arbeit mehrfach mit Hilfe unterschiedlicher Laserlinien des Ar⁺-Lasers und der 6328 Å-Linie eines He-Ne-Lasers überprüft. Die gemessenen Wellenlängen der Laserlinien und die daraus errechneten Wellenlängen sowie die Literaturwerte der Linien sind

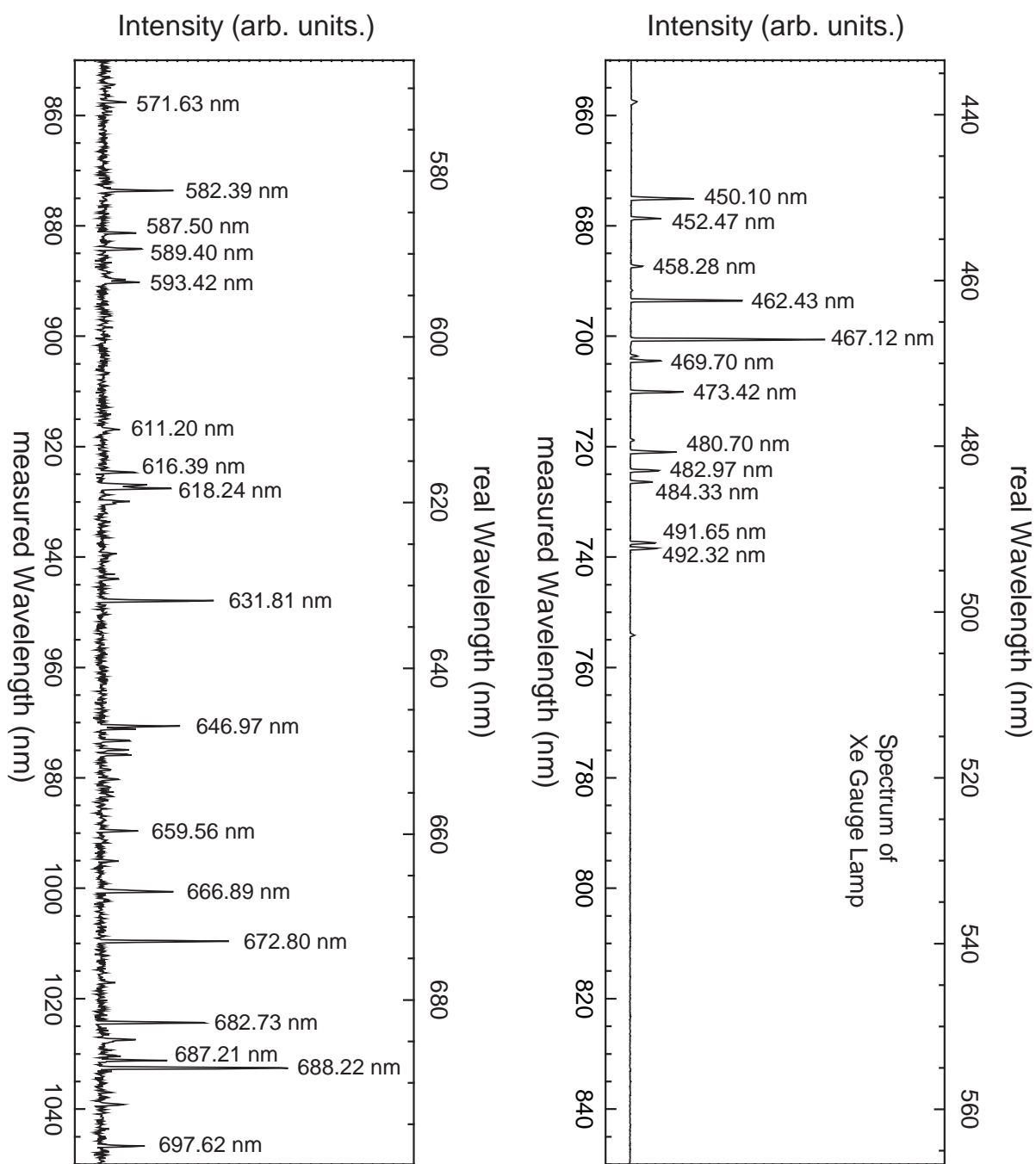


Abb. B.2: Spektrum einer Xe-Eichlampe. Da die gemessene Wellenlänge nicht mit der realen Wellenlänge übereinstimmt, dient das gezeigte Xe-Spektrum zur Wellenlängen-Kalibrierung der gemessenen Spektren. Die gemessenen Xe-Linien wurden anhand der Literatur zugeordnet [206].

in Tab. B.2 zusammengefasst. Die gemessenen Wellenlängen stimmen mit den jeweiligen Literaturwerten [133,182] im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Der Fehler in der Wellenlängenkalibrierung ist kleiner als 0.5 Å.

Laser-Typ	$\lambda_{gemessen}$ (Å)	λ_{real} (Å)	$\lambda_{Literatur}$ (Å)	Ref.
Ar	6868	4579.4	4579	[133,182]
Ar	7146	4764.5	4765	[133,182]
Ar	7319	4879.7	4880	[133,182]
Ar	7717	5144.8	5145	[133,182]
He-Ne	9493	6327.5	6328	[182]

Tab. B.2: Überprüfung der Wellenlängen-Kalibrierung des optischen Spektrometers mittels unterschiedlicher Laserlinien. Gemessene Wellenlänge, mit Hilfe der Kalibrierfunktion (Gl. (B.1)) errechnete Wellenlänge und zugehöriger Literaturwert für unterschiedliche Laserlinien.

B.4 PL-Dünnsfilm-Spektren von Tc auf Ag(111)

In Abschnitt 6.9 wurde filmdickenabhängig das Verhalten der Lumineszenz von Tc auf Ag(111) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Lumineszenz der ersten beiden Moleküllagen vollständig gelöscht wird. Abb. B.3 zeigt die PL-Spektren, bei denen die Lumineszenz gerade einsetzt (nominelle Filmdicke ca. 3 ML).

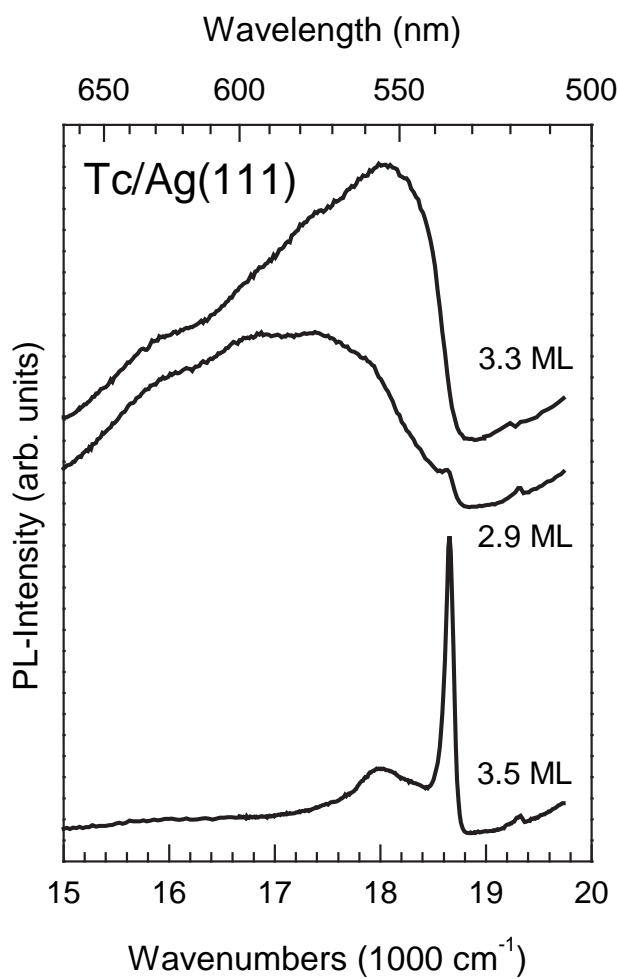


Abb. B.3: Einsetzen der Lumineszenz von Tc auf Ag(111). Die integrierte PL-Intensität dieser Spektren ist in Abb. 6.22, S. 137, Abschn. 6.9 dargestellt. Für Filme mit einer geringeren Filmdicke ist keine Lumineszenz beobachtbar.

C

Anhang: Verwendete Messsoftware für die Durchführung der optischen Experimente

Für die Durchführung der optischen Experimente wurden im Rahmen dieser Dissertation mehrere Programme entwickelt, die auf der Programmiersprache Turbopascal basieren. Diese Programme werden im Folgenden kurz vorgestellt.

C.1 Software für PL-Messung

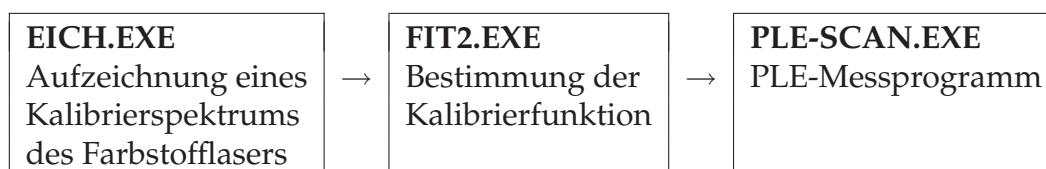
Die PL-Messung erfolgt mit dem Programm „PL-SCAN.EXE“. Das Programm steuert das Spektrometer und speichert dabei in der vom Benutzer vorgegebenen Datei „DATEINAME.DAT“ die gemessene PL-Intensität als Funktion der Spektrometer-Wellenlänge ($\lambda_{gemessen}$) als ASCII-Werte ab. Die wesentlichen Einstellungen im Programm sind:

- Dateiname: Datei, unter der die Messwerte abgespeichert werden (z. B. „DATEINAME.DAT“)
- Scanbereich: Anfangs- und Endwellenlänge der PL-Messung
- Zahl der Messpunkte
- Messdauer pro Messpunkt
- Neueinstellung der aktuellen Spektrometer-Wellenlänge

Um eine Hysterese in der Spektrometer-Mechanik zu vermeiden, wird jede Messung vom Kurzwelligen ins Langwellige durchgeführt. Das Messprogramm ist so aufgebaut, dass es vor der Aufnahme des ersten Datenpunktes zuerst 20 Å unter die Wellenlänge des ersten Messpunktes und anschließend auf die Wellenlänge des ersten Messpunktes fährt, um eine eventuelle Zählerhysterese zu umgehen.

C.2 Software für PLE-Messung

Zur Durchführung der PLE-Messung sind drei Programme nötig, die in folgender Abfolge ausgeführt werden:



Die Funktionsweisen der Programme sind:

EICH.EXE: Unterschiedliche Schrittmotorpositionen des Farbstofflasers bewirken diskrete Laserlinien mit unterschiedlichen Wellenlängen. Durch die Variation der Schrittmotorposition kann man, wie im Anhang B.2 beschrieben, ein diskretes Laser-Linienspektrum erzeugen. Dieses Programm misst ein solches Linienspektrum für unterschiedliche Schrittmotorpositionen des Farbstofflasers. Für jede Laserlinie ist die Schrittmotorposition bekannt, die zugehörige Wellenlänge wird gemessen. Die Messwerte des Spektrums werden in einer vom Benutzer gewählten Datei (z. B. „EICHDATEI.DAT“) als ASCII-Werte gespeichert.

FIT2.EXE: Das Programm lädt die zuvor erstellte Datei „EICHDATEI.DAT“, liest die Schrittmotorposition und die Wellenlänge der diskreten Laserlinien aus und erzeugt so eine Wertetabelle, die in der Datei „EICHDATEI.FIT“ als ASCII abgespeichert wird. Anschließend wird durch einen linearen Fit der Wertetabelle eine Kalibrierfunktion erstellt, die eine Umrechnung der Schrittmotorposition in eine Wellenlänge ermöglicht. Die Parameter der Fitfunktion werden in der fest vorgegebenen Datei „EICHMESS.DYE“ und zusätzlich in der Datei „EICHDATEI.DYE“ abgelegt.

PLE-SCAN.EXE: Dies ist das eigentliche PLE-Messprogramm. Hier werden die Parameter für die Umrechnung zwischen Schrittmotorposition und Laserwellenlänge aus der Datei „EICHMESS.DYE“ ausgelesen. Das Programm steuert den Schrittmotor des Farbstofflasers und liest die anregende Laserintensität am Powermeter

und die PLE-Intensität am Photomultiplier aus. Anschließend wird die aktuelle Wellenlänge, die PLE-Intensität, die anregende Laserintensität und die Schrittmotorposition in der vom Benutzer frei wählbaren Datei „DATEINAME.DAT“ gespeichert. Die wesentlichen Einstellmöglichkeiten des Programms sind die Zahl der Messpunkte, der Scanbereich der Messung und die Messzeit pro Datenpunkt. Außerdem kann in diesem Programm die Detektionswellenlänge des Spektrometers verstellt werden und die Wellenlänge des Lasers verändert werden.

Bem.: Über das diskrete Linienspektrum, das vom Programm „EICH.EXE“ in der frei wählbaren Datei „EICHDATEI.DAT“ abgespeichert wird, ist nachträglich, durch einen Fit mittels Polynom höherer Ordnung, eine genauere Umrechnung der Schrittmotorposition in die Laserwellenlänge möglich. Hierbei hat sich der Fit mit einem Polynom 3. Ordnung bewährt. Man erreicht so eine Genauigkeit in der Laserwellenlänge von $\pm 0.5 \text{ \AA}$. Diese Genauigkeit ist vergleichbar mit der des Spektrometers. Da bei den gemessenen PLE-Spektren auch die Schrittmotorposition abgespeichert wird, kann so nachträglich die Wellenlängenskala der PLE-Spektren mit der genaueren Kalibrierfunktion neu berechnet werden.

Weitere hilfreiche Programme für die Durchführung der optischen Experimente:

ZAEHLRATE.EXE: Dieses Programm gibt die momentan im Spektrometer mit dem Photomultiplier gemessene Zählrate auf dem Computermonitor aus. Das Programm ist insbesondere hilfreich bei der Justierung des optischen Setups.

DYETERM3.EXE: Mit dem Programm lässt sich die Schrittmotorposition des Farbstoff-Lasers verfahren und die aktuelle Position des Schrittmotors neu einstellen. Die Option „home“ fährt den Schrittmotor zurück auf Anschlagposition und setzt den Zähler, der die Position des Schrittmotors angibt, auf den Wert 0 zurück.

D

Anhang: Gruppentheorie und Auswahlregeln für optische Übergänge von Tetracen

Tetracen ist ein planares Molekül und besitzt die Symmetriegruppe D_{2h} . Zu dieser Symmetriegruppe gehört die Charaktertafel in Tabelle D.1.

D_{2h}	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Tab. D.1: Charaktertafel der D_{2h} -Symmetriegruppe.

Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen lassen sich Auswahlregeln für optische Übergänge herleiten (vgl. Abschn. 2.1.2). Anhand des HOMO-LUMO-Übergangs von Tc soll verdeutlicht werden, wie man ermitteln kann, ob ein elektronischer Übergang erlaubt ist und in welche Richtung der Übergang polarisiert ist.

In Abbildung D.1 ist das HOMO bzw. LUMO von Tc, das mit dem Programm Hyperchem gezeichnet wurde, dargestellt. Anhand dieser Abbildung kann man die Symmetrien der Gesamtwellenfunktion für das HOMO bzw. LUMO bestimmen. Dazu geht man wie folgt vor: Da man weiß, dass Tc zur Symmetriegruppe D_{2h} gehört, wendet man auf das HOMO bzw. das LUMO alle möglichen Symmetrieeoperationen dieser Gruppe

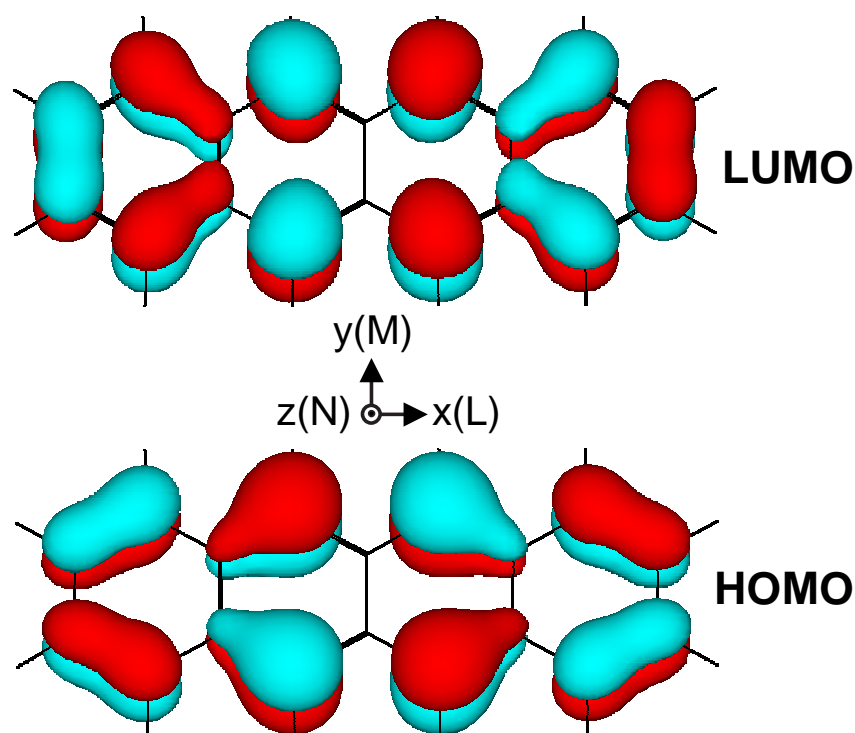


Abb. D.1: Darstellung der Molekülorbitale des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) bzw. des höchsten besetzten Orbitals (HOMO). Die Parität der Wellenfunktionen ist mit unterschiedlichen Farben gekennzeichnet. Die Molekülorbitale wurden mit Hyperchem gezeichnet. Die Festlegung des Koordinatensystems ist in Übereinstimmung mit der Literatur gewählt [14].

an. Bleibt die Parität der Wellenfunktion bei einer Symmetrieoperation erhalten, so ergibt sich für die Operation der Charakter „1“. Ändert sich die Parität der Wellenfunktion jedoch bei der entsprechenden Symmetrieoperation, so folgt für die Operation der Charakter „-1“. Im letzten Schritt muss man nur noch die gefundenen Charaktere der einzelnen Symmetrieoperationen mit den Einträgen der Charaktertafel (Tab. D.1) vergleichen und kann so die Symmetrie der Wellenfunktion bestimmen.

D_{2h}	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Symmetrie
LUMO	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
HOMO	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_u

Tab. D.2: Symmetrie des HOMOs bzw. LUMOs von Tc .

In Tabelle D.2 sind die für das HOMO bzw. LUMO ermittelten Charaktere der einzelnen Symmetrieoperationen und die daraus resultierenden Symmetrien der Gesamtwellenfunktionen zusammengestellt.

Um zu ermitteln, ob ein Dipolübergang zwischen HOMO und LUMO erlaubt ist und in welche Richtung dieser Übergang polarisiert ist, muss man die Symmetrie des Übergangsdipolmoments $\hat{M} = \langle \psi_f^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) | \hat{\Theta} | \psi_i^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle$ (vgl. Abschn. 2.1.2) bestimmen. Damit ein Übergang erlaubt ist, muss die Darstellung von \hat{M} totalsymmetrisch sein, d. h. das Produkt aus Endzustand, Übergangsdipol und Anfangszustand muss die totalsymmetrische A_g -Darstellung ergeben.

Aus der Charaktertafel der D_{2h} -Gruppe (s. Tab. D.1) kann man entnehmen, dass die Übergangsdipole x, y bzw. z die Symmetrie B_{3u} , B_{2u} bzw. B_{1u} aufweisen. Wählt man das HOMO als Anfangs- und das LUMO als Endzustand, so ergibt sich für den Anfangszustand die Symmetrie A_u und für den Endzustand die Symmetrie B_{2g} (vgl. Tab. D.2). Zur Bestimmung der Symmetrie des Übergangsdipolmoments \hat{M} muss man jeweils die Charaktere der einzelnen Symmetrioperationen für Anfangs-, Endzustand und Übergangsdipol miteinander multiplizieren. In Tab. D.3 sind die entsprechenden Produkte ausgeführt. Durch Vergleich mit der Charaktertafel (Tab. D.1) lässt sich die Symmetrie des Übergangsdipolmoments bestimmen.

$\hat{\Theta}$	$\langle \psi_f \hat{\Theta} \psi_i \rangle$	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Symmetrie
x	$B_{2g} \cdot B_{3u} \cdot A_u$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}
y	$B_{2g} \cdot B_{2u} \cdot A_u$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
z	$B_{2g} \cdot B_{1u} \cdot A_u$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}

Tab. D.3: Symmetrie des Übergangsdipolmoments \hat{M} für unterschiedlich polarisierte Dipolübergänge zwischen dem HOMO und LUMO von Tc. Dipolerlaubt ist nur der Übergang, bei dem das Übergangsdipolmoment totalsymmetrisch ist, d. h. A_g -Symmetrie aufweist.

Der einzige Übergang, der die totalsymmetrische Darstellung A_g des Übergangsdipolmomentes aufweist, ist der Übergang, bei dem das Übergangsdipolmoment parallel zur y-Achse (d. h. entlang der M-Achse) des Moleküls polarisiert ist (vgl. Tab. D.3). Somit lässt sich anhand der Gruppentheorie zeigen, dass der niederenergetischste elektronische Übergang im Tc-Molekül entlang der kurzen M-Molekülachse polarisiert sein muss, da nur hier das Übergangsdipolmoment \hat{M} totalsymmetrisch ist.

E

Anhang: LEED

E.1 Konvention für die Festlegung der Gittervektoren

Adsorbatüberstrukturen lassen sich mit Hilfe einer Matrixnotation in der Basis der Substratvektoren beschreiben. Damit man aus einer Matrixnotation direkt die Adsorbatvektoren bestimmen kann, ist es wichtig, dass bei der Aufstellung der Gittervektoren bestimmte Konventionen beachtet werden [159], auf die nun etwas genauer eingegangen werden soll:

1. Festlegung der Substratvektoren im Realraum:

- (a) Die aufgestellte Substratbasis mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschreibt ein rechtshändiges System (sowohl im Realraum, als auch im reziproken Raum). D. h. der Vektor \vec{a}_1 muss gegen den Uhrzeigersinn gedreht werden, um in Richtung von \vec{a}_2 zu zeigen.
- (b) Es muss gelten $|\vec{a}_1| \leq |\vec{a}_2|$.
- (c) Der Vektor \vec{a}_1 wird so gewählt, dass er abwärts zeigt und \vec{a}_2 zeigt nach rechts.
- (d) Der Winkel γ zwischen den Substratvektoren ist $\geq 90^\circ$. D. h. bei einem fcc-Kristall schließen die Basisvektoren der (111)-Oberfläche im Realraum einen Winkel von 120° ein, während die zugehörigen reziproken Gittervektoren in einem Winkel von 60° zueinander stehen.

2. Festlegung der Überstrukturvektoren im Realraum

- (a) Auch hier beschreiben die Adsorbatvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 sowohl im Realraum als auch im reziproken Raum ein rechtshändiges System.
- (b) \vec{b}_1 zeigt abwärts und \vec{b}_2 - wenn möglich - nach rechts.

- (c) Auch hier ist der Winkel zwischen den Überstrukturvektoren $\geq 90^\circ$ im Realraum, d. h. die reziproken Überstrukturvektoren \vec{b}_1^* und \vec{b}_2^* schließen einen Winkel $\leq 90^\circ$ ein.

E.2 Beschreibung von Adsorbatüberstrukturen mittels Matrixnotation

Die Matrixnotation ist eine hilfreiche Darstellung, um die Überstruktur eines Adsorbates zu beschreiben. D. h. bei einer bekannten Überstrukturmatrix \hat{M} kann man aus den Substratvektoren (\vec{a}_1, \vec{a}_2) die Vektoren der Adsorbateinheit zelle (\vec{b}_1, \vec{b}_2) folgendermaßen bestimmen:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \hat{M} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.1})$$

Zur Bestimmung der Überstrukturmatrix aus dem Beugungsbild geht man wie folgt vor:

1. Mit Gl. (2.22) (S. 23, Abschn. 2.2) kann man aus den Basisvektoren des Substrates (\vec{a}_1, \vec{a}_2) die reziproken Gittervektoren des Substrates $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ errechnen.
2. Man wählt die Vektoren der Überstruktur (\vec{b}_1, \vec{b}_2) zum einen so, dass sie den Konventionen in Anhang E.1 entsprechen und zum anderen so, dass sich bei Simulation des LEED-Bildes mit diesen Vektoren eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem tatsächlich beobachteten LEED-Bild ergibt.
3. Nun kann man aus den Vektoren $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{b}_1$ und \vec{b}_2 die Überstrukturmatrix des reziproken Raumes \hat{M}^* ermitteln:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = \hat{M}^* \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix}. \quad (\text{E.2})$$

4. Im letzten Schritt wird aus den Einträgen der Matrix des reziproken Raums \hat{M}^* die Überstrukturmatrix im Realraum \hat{M} berechnet [61, 207]:

$$\hat{M} = \frac{1}{\det \hat{M}^*} \begin{pmatrix} m_{22}^* & -m_{21}^* \\ -m_{12}^* & m_{11}^* \end{pmatrix}. \quad (\text{E.3})$$

Die so ermittelte Matrix beschreibt jedoch nur eine Domäne auf der Oberfläche. Die (111)-Oberfläche von fcc-Einkristallen hat jedoch eine dreizählige Symmetrie. Deshalb gibt es noch zwei weitere Rotationsdomänen, die eine äquivalente Struktur beschreiben. Zu jeder Rotationsdomäne gibt es eine Spiegeldomäne, so dass man auf einer Oberfläche insgesamt 6 äquivalente Domänen beobachten kann. Die Matrizen der Rotations- und Spiegeldomänen \hat{M}' lassen sich durch Anwenden einer Transformationsmatrix \hat{T} bestimmen [207]:

$$\hat{M}' = \hat{M} \cdot \hat{T}. \quad (\text{E.4})$$

Dabei haben die Transformationsmatrizen der Drehung um 120° bzw. 240° folgende Gestalt:

$$\hat{T}_{120^\circ} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \hat{T}_{240^\circ} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.5})$$

Für die Bestimmung der Spiegeldomänen muss man gemäß Gl. (E.4) die Transformationsmatrix der Spiegelung \hat{T}_S auf die ermittelten Matrizen der Rotationsdomänen \hat{M}' anwenden:

$$\hat{T}_S = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.6})$$

Somit können alle Rotations-Spiegeldomänen auf der (111)-Oberfläche von fcc-Kristallen bestimmt werden.

E.3 LEED-Bilder von Tc auf Ag(111)

Bei Tc auf Ag(111) war keine Lumineszenz aus der Monolage sondern nur aus der Multilage zu beobachten. Aufgrund des Stranski-Krastanov-Wachstums konnte mit dem LEED-Instrument jedoch nur die Monolage detektiert werden. Deshalb wurde darauf verzichtet, systematische LEED-Experimente an den optisch charakterisierten Tc-Filmen durchzuführen. Trotzdem wurden exemplarisch LEED-Bilder aufgenommen, die hier gezeigt werden. Die zugehörigen optischen Spektren finden sich in Abschn. 6.1 und 6.6.

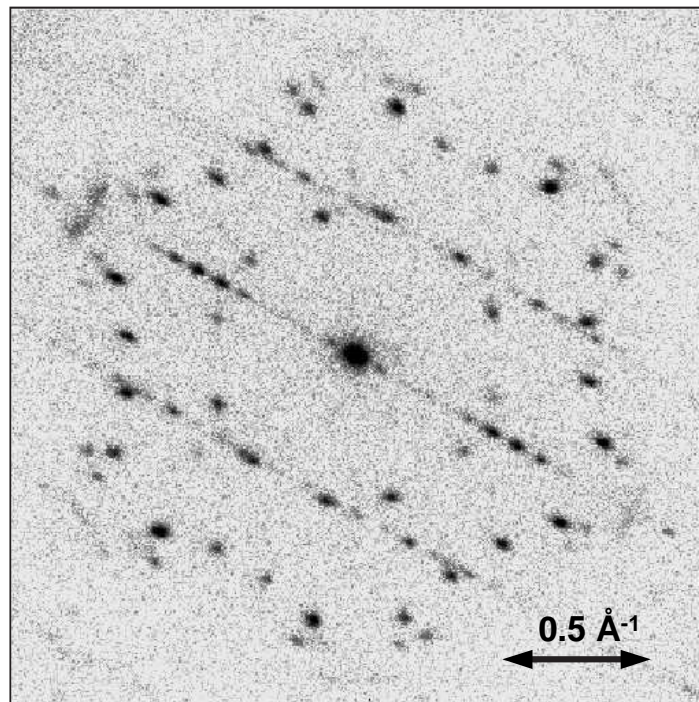


Abb. E.1: LEED-Aufnahme von Tc/Ag(111) ($E = 25$ eV) zum PL-Spektrum h (Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Filmdicke 6 ML) .

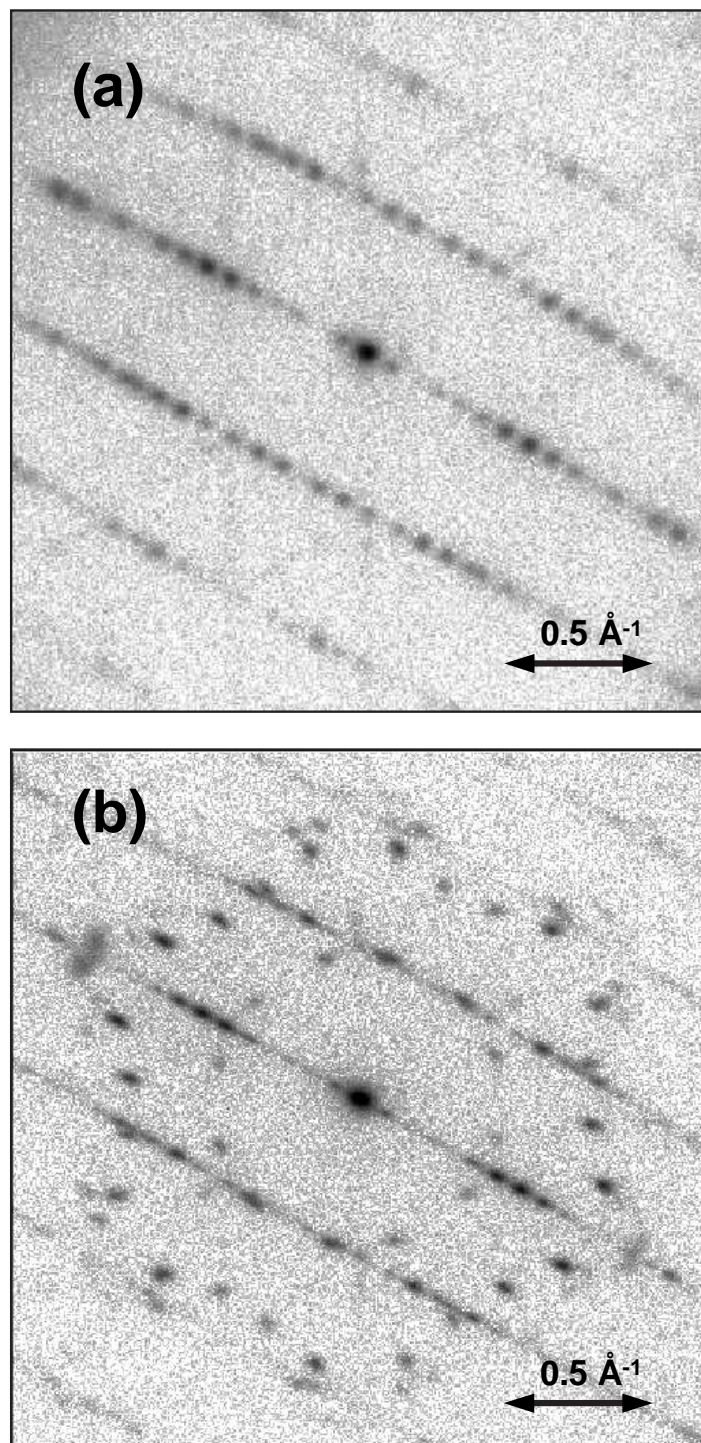


Abb. E.2: LEED-Aufnahmen von Tc/Ag(111) ($E = 25 \text{ eV}$):
(a) LEED-Aufnahme zum PL-Spektrum a (Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Filmdicke 4 ML),
(b) LEED-Aufnahme zum PL-Spektrum c (Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Filmdicke 4 ML).

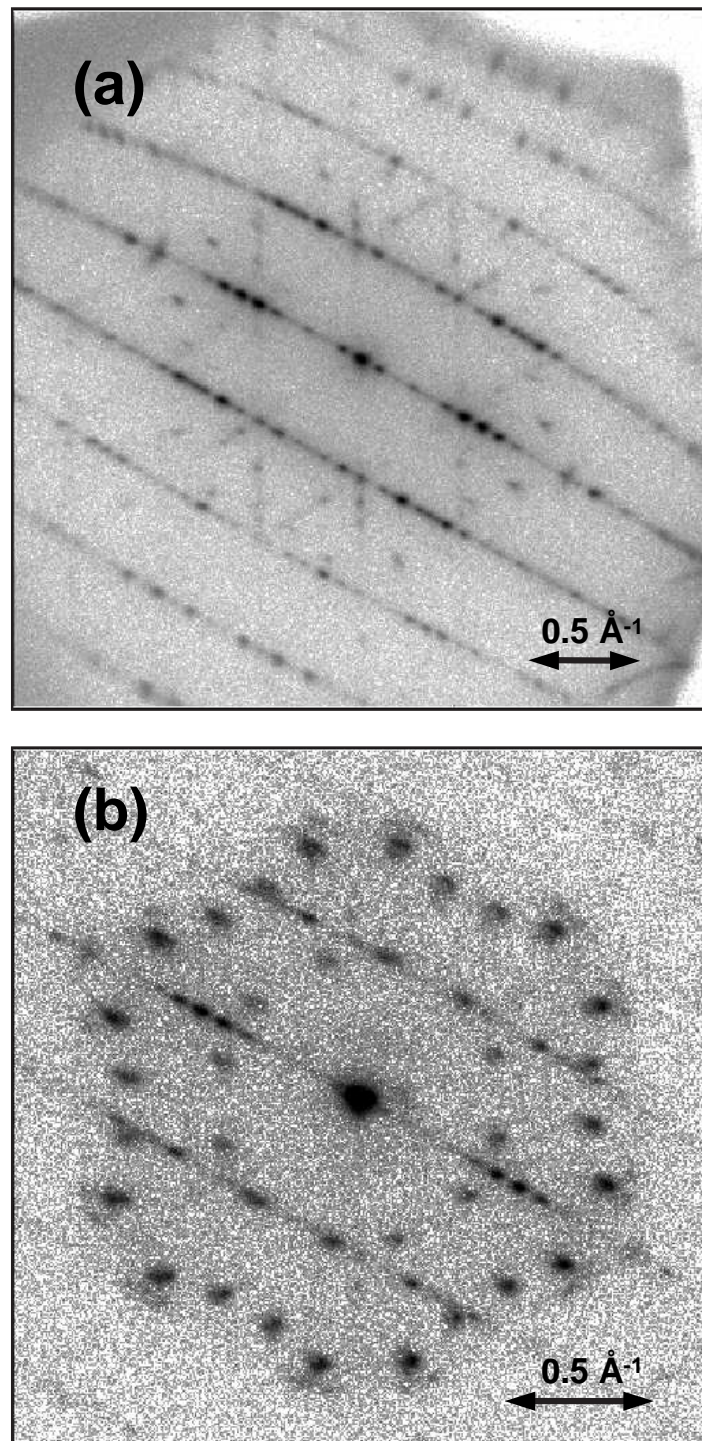


Abb. E.3: LEED-Aufnahmen von Tc/Ag(111) ($E = 25 \text{ eV}$):
(a) LEED-Aufnahme zum PL-Spektrum e (Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Filmdicke 5 ML),
(b) LEED-Aufnahme zum PL-Spektrum f (Abschn. 6.1, Abb. 6.2, Filmdicke 6 ML).

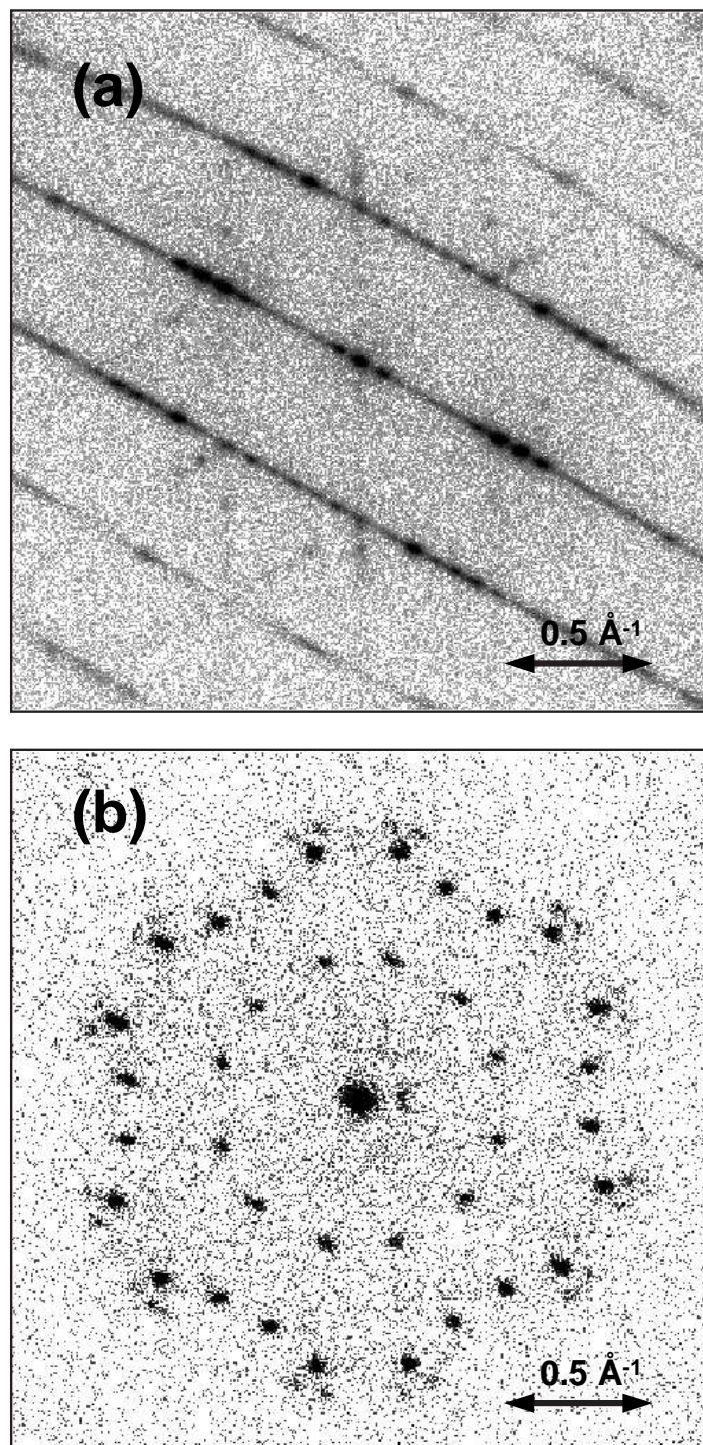


Abb. E.4: LEED-Aufnahmen von Tc/Ag(111) ($E = 25 \text{ eV}$):

(a) LEED-Aufnahme zum β -Phasen-PL-Spektrum, Abschn. 6.6, Abb. 6.15, Filmdicke 3.4 ML,
(b) LEED-Aufnahme zum α -Phasen-PL-Spektrum, Abschn. 6.6, Abb. 6.15, Filmdicke 3.4 ML .

F

Anhang: Nichtlineare Effekte in der optischen Spektroskopie

Zur Herleitung der nichtlinearen Effekte in der Laserspektroskopie werde ein Zwei-Niveau-System betrachtet. N_i bzw. N_k sei die Zahl der Teilchen im Grundzustand $|i\rangle$ bzw. angeregten Zustand $|k\rangle$ im Strahlungsfeld mit der Intensität I . N_{i_0} sei die Zahl aller Teilchen, die sich aus der Summe von N_i und N_k ergibt:

$$N_{i_0} = N_i + N_k. \quad (\text{F.1})$$

Für die Absorption gilt folgende Ratengleichung [181,182]:

$$r_1 = \frac{dN_i}{dt} = \frac{N_i \cdot B_{ik} \cdot I}{c}. \quad (\text{F.2})$$

Hierbei ist B_{ik} der Einsteinkoeffizient der Absorption und c die Lichtgeschwindigkeit. Vernachlässigt man stimulierte Emission, so gilt für die Ratengleichung der Emission [181,182]:

$$r_2 = \frac{dN_k}{dt} = N_k \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (\text{F.3})$$

wobei τ die Lebensdauer des angeregten Zustandes darstellt. Im Gleichgewicht gilt:

$$\left| \frac{dN_i}{dt} \right| = \left| \frac{dN_k}{dt} \right|. \quad (\text{F.4})$$

Durch Einsetzen von Gl. (F.2) und (F.3) in Gl. (F.4) folgt:

$$N_k = \frac{N_i \cdot \tau \cdot B_{ik} \cdot I}{c}. \quad (\text{F.5})$$

Setzt man N_k aus Gl. (F.1) in Gl. (F.5) ein und löst anschließend nach N_i auf, so folgt:

$$N_i = \frac{N_{i_0}}{1 + \frac{\tau \cdot B_{ik} \cdot I}{c}}. \quad (\text{F.6})$$

Nähert man Gl. (F.6) mit $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$ (für kleine x), so folgt:

$$N_i \approx N_{i_0} \left(1 - \frac{\tau \cdot B_{ik} \cdot I}{c} \right). \quad (\text{F.7})$$

Für die PL-Intensität gilt allgemein [17]:

$$\begin{aligned} I_{PL} &\sim N_k \stackrel{\text{Gl. (F.5)}}{=} \frac{N_i \tau B_{ik} I}{c} \\ &\stackrel{\text{Gl. (F.7)}}{=} \left(\frac{N_{i_0} \tau B_{ik} I}{c} - \frac{N_{i_0} \tau^2 B_{ik}^2 I^2}{c^2} \right) \\ &= \alpha \cdot I - \beta \cdot I^2. \end{aligned} \quad (\text{F.8})$$

Somit kann man bei bekanntem Einsteinkoeffizienten B_{ik} und bekannten Parametern α und β aus Gl. (F.8) die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes bestimmen gemäß:

$$\tau = \frac{c \cdot \beta}{\alpha \cdot B_{ik}}. \quad (\text{F.9})$$

Der Einsteinkoeffizient B_{ik} für monoenergetische Strahlung ergibt sich gemäß Steinfeld [208] aus dem Absorptionsgesetz und den Ratengleichungen für die Absorption und die Emission zu:

$$B_{ik} = \frac{c \cdot \varepsilon}{h \cdot \nu \cdot N_A}. \quad (\text{F.10})$$

Diese Betrachtung gilt nur für monoenergetische Photonen der Frequenz ν . Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und N_A die Avogadrozahl. Für eine spektrale Verteilung der Photonen muss über alle Frequenzen integriert werden. Hierbei modifiziert sich der Einsteinkoeffizient B_{ik} . Weitere Details finden sich in der Literatur [17, 25, 208].

Literaturverzeichnis

- [1] Helfrich, W. und Schneider, W. G., *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
- [2] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. und Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578 (1977).
- [3] Shirakawa, H., MacDiarmid, A. und Heeger, A., *Chem. Commu.*, 1 (2003).
- [4] Tang, C. W. und van Slyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [5] Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. und Saito, S., *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, 269 (1988).
- [6] Dimitrakopoulos, C. D., Brown, A. R. und Pomp, A., *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501 (1996).
- [7] Lee, J.-H., Kim, D.-Y., Choi, J. S., Kim, J.-S., Kang, D.-Y. und Shin, D.-M., *J. Korean Phys. Soc.*, **38**, 282 (2001).
- [8] Gundlach, D. J., Nichols, J. A., Zhou, L. und Jackson, T. N., *App. Phys. Lett.*, **80**, 2925 (2002).
- [9] Hepp, A., Heil, H., Wiese, W., Ahles, M., Schmechel, R. und v. Seggern, H., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 157406 (2003).
- [10] B.Chwang, A., Rothman, M. A., Mao, S. Y., Hewitt, R. H., Weaver, M. S., Silvernail, J. A., Rajan, K., Hack, M., Brown, J. J., Chu, X., Moro, L., Krajewski, T. und Rutherford, N., *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 413 (2003).
- [11] Davydov, A. S., *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York (1971).
- [12] Craig, D. P. und Walmsley, S. H., *Excitons in Molecular Crystals*, W. A. Benjamin, Inc., New York (1968).
- [13] Silinsh, E. und Cápek, V., *Organic Molecular Crystals, Interaction, Localization and Transport Phenomena*, AIP Press, New York (1994).

- [14] Pope, M. und Swenberg, C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1982).
- [15] Broude, V. L., Rashba, E. I. und Sheka, E. F., *Spectroscopy of Molecular Excitons*, Springer Series in Chemical Physics, Band 16, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [16] Gebauer, W., Dissertation, Universität Würzburg (1997).
- [17] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [18] Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D. und Brus, L. E., *Science*, **272**, 255 (1996).
- [19] Betzig, E. und Chichester, R. J., *Science*, **262**, 1422 (1993).
- [20] Sick, B., Hecht, B. und Novotny, L., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4482 (2000).
- [21] Ha, T., Glass, J., Enderle, T., Chemla, D. S. und Weiss, S., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2093 (1998).
- [22] Gómez, U., Leonhardt, M., Port, H. und Wolf, H. C., *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 1 (1997).
- [23] Proehl, H., Nitsche, R., Dienel, T., Leo, K. und Fritz, T., *Phys. Rev. B.*, **71**, 165207 (2005).
- [24] Gebauer, W., Langner, A., Schneider, M., Sokolowski, M. und Umbach, E., *Phys. Rev. B.*, **69**, 155431 (2004).
- [25] Haken, H. und Wolf, H. C., *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Berlin (1997).
- [26] Klessinger, M. und Michl, J., *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Verlag, Weinheim (1989).
- [27] Mortimer, C. E., *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
- [28] Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [29] Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London (1971).
- [30] Su, W. P., Schrieffer, J. R. und Heeger, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
- [31] Su, W. P., Schrieffer, J. R. und Heeger, A. J., *Phys. Rev. B.*, **22**, 2099 (1980).
- [32] Sakurai, J. J., *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Verlag, Reading (1995).
- [33] Jackson, J. D., *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter, Berlin (1983).
- [34] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1997).

- [35] Mayer-Kuckuk, T., *Atomphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- [36] Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) wurde mit Hilfe des Programms „Hyperchem“ mittels einer DFT-Rechnung berechnet und gezeichnet. Anhand dieser Rechnung wurde die Symmetrie des HOMOs bzw. LUMOs bestimmt.
- [37] Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München (1996).
- [38] Nishimura, H., Yamaoka, T., Matsui, A., Mizuno, K. und Sloan, G. J., *J. Phys. Soc. Jap.*, **54**, 1627 (1985).
- [39] Mizuno, K., Matsui, A. und Sloan, G. J., *J. Phys. Soc. Jap.*, **53**, 2799 (1984).
- [40] Toyozawa, Y., in: P. Reinecker, H. Haken und H. C. Wolf (Hrsg.), *Organic Molecular Aggregates*, Springer Verlag, Berlin (1983).
- [41] Meinardi, F., Cerminara, M., Sassella, A., Bonifacio, R. und Tubino, R., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 247401 (2003).
- [42] Dicke, R. H., *Phys. Rev.*, **93**, 99 (1954).
- [43] Bonifacio, R., Schwendimann, P. und Haake, F., *Phys. Rev. A*, **4**, 302 (1971).
- [44] Spano, F. C., *J. Chem. Phys.*, **120**, 7643 (2004).
- [45] Lim, S.-H., Bjorklund, T. G., Spano, F. C. und Bardeen, C. J., *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 107402 (2004).
- [46] Scheblykin, I. G., Sliusarenko, O. Y., Lepnev, L. S., Vitukhnovsky, A. G. und Van der Auweraer, M., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4636 (2001).
- [47] Knapp, E. W., *Chem. Phys*, **85**, 73 (1984).
- [48] Kirstein, S., Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz (1992).
- [49] Campbell, R. B., Robertson, J. M. und Trotter, J., *Acta Cryst.*, **15**, 289 (1962).
- [50] Chance, R. R., Prock, A. und Silbey, R., in: S. A. Rice und I. Prigogine (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Band 37, Wiley Interscience, New York (1978).
- [51] Langner, A., Diplomarbeit, Universität Würzburg (2000).
- [52] Schneider, M., Dissertation, Universität Würzburg (2002).
- [53] Dong, Z.-C., Guo, X.-L., Trifonov, A. S., Dorozhkin, P. S., Miki, K., Kimura, K., Yokoyama, S. und Mashiko, S., *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 086801 (2004).
- [54] Avouris, P. und Demuth, J. E., *J. Chem. Phys.*, **75**, 4783 (1981).

- [55] Hopmeier, M., Gebauer, W., Oestreich, M., Sokolowski, M., Umbach, E. und Mahrt, R. F., *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 9 (1999).
- [56] Umbach, E., Glöckler, K. und Sokolowski, M., *Surf. Sci.*, **402-404**, 20 (1998).
- [57] Horn-von Hoegen, M., *Z. Kristallogr.*, **214**, 1 (1999).
- [58] Henzler, M. und Göpel, W., *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- [59] Zangwill, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [60] Scheithauer, U., Meyer, G. und Henzler, M., *Surf. Sci.*, **178**, 441 (1986).
- [61] Ertl, G. und Küppers, J., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verl. Chemie, Weinheim (1985).
- [62] Gumhalter, B., Milun, M. und Wandelt, K., *Selected Studies of Adsorption on Metal and Semiconductor Surfaces*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (1990).
- [63] Menzel, D., *Desorption Phenomena*, Topics in App. Phys., Band 4, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975).
- [64] Woodruff, D. P. und Delchar, T. A., *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge (1986).
- [65] Schlichting, H., Dissertation, Technische Universität München (1990).
- [66] Li, R., Dissertation, Universität Würzburg (1994).
- [67] Fahrenholz, S., Diplomarbeit, Universität Bonn (2002).
- [68] Redhead, P. A., *Vacuum*, **12**, 203 (1962).
- [69] Habenschaden, E. und Küppers, J., *Surf. Sci. Lett.*, **138**, L147 (1984).
- [70] Chan, C. M., Aris, R. und Weinberg, W. E., *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 360 (1978).
- [71] Schreiber, F., *Phys. Stat. Sol. (A)*, **201**, 1037 (2004).
- [72] Witte, G. und Wöll, C., *J. Mater. Res.*, **19**, 1889 (2004).
- [73] Hertel, E. und Bergk, H. W., *Z. Phys. Chem. B*, **33**, 319 (1936).
- [74] Robertson, J. M., Sinclair, V. C. und Trotter, J., *Acta Cryst.*, **14**, 697 (1961).
- [75] Sondermann, U., Kutoglu, A. und Bäessler, H., *J. Phys. Chem.*, **89**, 1735 (1985).
- [76] Frommer, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1298 (1992).

- [77] Overney, R. M., Howald, L., Frommer, J., Meyer, E. und Güntherodt, H.-J., *J. Chem. Phys.*, **94**, 8441 (1991).
- [78] Inokuchi, H. und Akamatu, H., in: F. Seitz und D. Turnbull (Hrsg.), *Advances in Research and Applications, Solid State Phys.*, Band 12, Academic Press, New York (1961).
- [79] Nelson, S. F., Lin, Y.-Y., Gundlach, D. J. und Jackson, T. N., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1854 (1998).
- [80] Voigt, M. V., Dissertation, Universität Bonn (in Vorbereitung).
- [81] Jentsch, T., Juepner, H. J., Brzezinka, K.-W. und Lau, A., *Thin Solid Films*, **315**, 273 (1998).
- [82] Minakata, T., Imai, H., Ozaki, M. und Saco, K., *J. Appl. Phys.*, **72**, 5220 (1992).
- [83] Yannoulis, P., Dudde, R., Frank, K. H. und Koch, E. E., *Surf. Sci.*, **189/190**, 519 (1987).
- [84] Frank, K. H., Yannoulis, P., Dudde, R. und Koch, E. E., *J. Chem. Phys.*, **89**, 7569 (1988).
- [85] Yannoulis, P., Frank, K. H. und Koch, E. E., *Surf. Sci.*, **241**, 325 (1991).
- [86] Casalis, L., Danisman, M. F., Nickel, B., Bracco, G., Toccoli, T., Iannotta, S. und Scoles, G., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 206101 (2003).
- [87] Wang, Y. L., Li, W., Shi, D. X., Du, S. X., Seidel, C., Ma, Y. G., Gao, H.-J., Chi, L. F. und Fuchs, H., *Phys. Rev. B*, **69**, 075408 (2004).
- [88] Lukas, S., Witte, G. und Wöll, C., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 028301 (2002).
- [89] Söhnchen, S., Lukas, S. und Witte, G., *J. Chem. Phys.*, **121**, 525 (2004).
- [90] Lukas, S., Söhnchen, S., Witte, G. und Wöll, C., *ChemPhysChem*, **5**, 266 (2004).
- [91] Chen, Q., McDowall, A. J. und Richardson, N. V., *Langmuir*, **19**, 10164 (2003).
- [92] Lukas, S., Vollmer, S., Witte, G. und Wöll, C., *J. Chem. Phys.*, **114**, 10123 (2001).
- [93] Wan, L.-J. und Itaya, K., *Langmuir*, **13**, 7173 (1997).
- [94] Schroeder, P. G., France, C. B., Park, J. B. und Parkinson, B. A., *J. Appl. Phys.*, **91**, 3010 (2002).
- [95] Kang, J. H. und Zhu, X.-Y., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3248 (2003).
- [96] Beernink, G., Strunskus, T., Witte, G. und Wöll, C., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 398 (2004).

- [97] Yannoulis, P., Frank, K. H. und Koch, E. E., *Surf. Sci.*, **243**, 58 (1991).
- [98] Yannoulis, P. und Koch, E. E., *Surf. Sci.*, **192**, 299 (1987).
- [99] France, C. B., Schroeder, P. G., Forsythe, J. C. und Parkinson, B. A., *Langmuir*, **19**, 1274 (2003).
- [100] Kilian, L., Weigand, W., Umbach, E., Langner, A., Sokolowski, M., Meyerheim, H. L., Maltor, H., Cowie, B. C. C., Lee, T. und Bäuerle, P., *Phys. Rev. B*, **66**, 075412 (2002).
- [101] Müllegger, S., Salzmann, I., Resel, R. und Winkler, A., *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4536 (2003).
- [102] Winter, B., Ivanco, J., Netzer, F. P., Ramsey, M. G., Salzmann, I. und Resel, R., *Langmuir*, **20**, 7512 (2004).
- [103] Winter, B., Ivanco, J., Netzer, F. P. und Ramsey, M. G., *Thin Solid Film*, **433**, 269 (2003).
- [104] Mayer zu Heringsdorf, F.-J., Reuter, M. C. und Tromp, R. M., *Nature*, **412**, 517 (2001).
- [105] Klevens, H. B. und Platt, J. R., *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949).
- [106] van Herpen, W. M., Meerts, W. L. und Dymanus, A., *J. Chem. Phys.*, **87**, 182 (1987).
- [107] Amirav, A., Even, U. und Jortner, J., *J. Chem. Phys.*, **75**, 3770 (1981).
- [108] Hartmann, M., Lindinger, A., Toennies, J. P. und Vilesov, A. F., *Chem. Phys.*, **239**, 139 (1998).
- [109] Koog, S.-K. und Kopelman, R., *J. Phys. Chem.*, **96**, 10672 (1992).
- [110] Mizuno, K., Matsui, A. und Sloan, G. J., *Chem. Phys.*, **131**, 423 (1989).
- [111] Piryatinskii, Y. P. und Kurik, M. V., *Mol. Mat.*, **1**, 43 (1992).
- [112] Kurik, M. V. und Piryatinskii, Y. P., *J. of Luminescence*, **31 & 32**, 619 (1984).
- [113] Kolendritskii, D. D., Kurik, M. V. und Piryatinskii, Y. P., *Opt. Spectrosc.*, **44**, 162 (1978).
- [114] Prikhotko, A. F. und Skorobogatko, A. F., *Opt. Spectrosc.*, **20**, 33 (1966).
- [115] Tomkiewicz, Y., Groff, R. P. und Avakian, P., *J. Chem. Phys.*, **54**, 4504 (1971).
- [116] Glinski, J. und Kalinowski, J., *J. of Luminescence*, **22**, 147 (1981).

- [117] Kazzaz, A. A. und Zahlan, A. B., J. Chem. Phys., **48**, 1242 (1968).
- [118] Sakurai, T. und Hayakawa, S., Jap. J. App. Phys., **13**, 1733 (1974).
- [119] Wappelt, A., Bergmann, A., Napiwotzki, A., Eichler, H. J., Jüpner, H. J., Kummrow, A., Lau, A. und Woggon, S., J. Appl. Phys., **78**, 5192 (1995).
- [120] Müller, H. und Bässler, H., Chem. Phys. Lett., **36**, 312 (1975).
- [121] Jankowiak, R., Kalinowski, J., Konys, M. und Buchert, J., Chem. Phys. Lett., **65**, 549 (1979).
- [122] Turlet, J. M. und Philpott, M. R., J. Chem. Phys., **62**, 4260 (1975).
- [123] Merrifield, R. E., Avakian, P. und Groff, R. P., Chem. Phys. Lett., **3**, 155 (1969).
- [124] Alfano, R. R., Shapiro, S. L. und Pope, M., Opt. Com., **9**, 388 (1973).
- [125] Arnold, S. und Whitten, W. B., J. Chem. Phys., **75**, 1166 (1981).
- [126] Smith, A. W. und Weiss, C., Chem. Phys. Lett., **14**, 507 (1972).
- [127] Vaubel, G. und Bässler, H., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 47 (1970).
- [128] Müller, H., Bässler, H. und Vaubel, G., Chem. Phys. Lett., **29**, 102 (1974).
- [129] Hofberger, W., Phys. Stat. Sol. A, **30**, 271 (1975).
- [130] Maruyama, Y. und Iwasaki, N., Chem. Phys. Lett., **24**, 26 (1974).
- [131] Kalinowski, J. und Jankowiak, R., Chem. Phys. Lett., **53**, 56 (1978).
- [132] Kalinowski, J., Godlewski, J. und Jankowiak, R., Chem. Phys. Lett., **43**, 127 (1976).
- [133] *Operator's Manual: The Coherent Innova Sabre R Series Ion Laser* (1996).
- [134] Feulner, P. und Menzel, D., J. Vac. Sci. Technol., **17**, 662 (1980).
- [135] Kilian, L., Dissertation, Universität Würzburg (2002).
- [136] Soares, E. A., Nascimento, V. B., de Carvalho, V. E., de Castilho, C. M. C., de Carvalho, A. V., Toomes, R. und Woodruff, D. P., Surf. Sci., **419**, 89 (1999).
- [137] Lewis, L. J., Phys. Rev. B, **50**, 17693 (1994).
- [138] Statiris, P., Lu, H. C. und Gustafsson, T., Phys. Rev. Lett., **72**, 3574 (1994).
- [139] Botez, C. E., Elliott, W. C., Miceli, P. F. und Stephens, P. W., Phys. Rev. B, **63**, 113404 (2001).

- [140] Al-Rawi, A. N., Kara, A., Staikov, P., Ghosh, C. und Rahman, T. S., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2074 (2001).
- [141] Kara, A., Staikov, P., Al-Rawi, A. N. und Rahman, T. S., *Phys. Rev. B*, **55**, R13440 (1997).
- [142] French, T. M. und Somorjai, G. A., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2489 (1970).
- [143] Barth, C. und Reichling, M., *Letters to Nature*, **414**, 54 (2001).
- [144] Breitel, G., Markert, K., Wiechers, J., Hrbek, J. und Behm, R. J., in: H.-J. Freund und E. Umbach (Hrsg.), *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*, Springer Series in Surface Science, Band 33, Springer Verlag, Berlin (1993).
- [145] Vilfan, I., Deutsch, T., Lançon, F. und Renaud, G., *Surf. Sci.*, **505**, L215 (2002).
- [146] Becker, T., Birkner, A., Witte, G. und Wöll, C., *Phys. Rev. B*, **65**, 115401 (2002).
- [147] Becker, C., Kandler, J., Raaf, H., Linke, R., Pelster, T., Dräger, M., Tanemura, M. und Wandelt, K., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1000 (1998).
- [148] Kandler, J., Dissertation, Universität Bonn (1997).
- [149] Rosenhahn, A., Dissertation, Universität Bonn (2000).
- [150] Degen, S., Diplomarbeit, Universität Bonn (2001).
- [151] Maroutian, T., Degen, S., Becker, C., Wandelt, K. und Berndt, R., *Phys. Rev. B*, **68**, 155414 (2003).
- [152] Sondericker, D., Jona, F. und Marcus, P. M., *Phys. Rev. B*, **34**, 6770 (1986).
- [153] Voigt, M. V., Diplomarbeit, Universität Bonn (2001).
- [154] de Boer, R. W. I., Jochemsen, M., Klapwijk, T. M., Morpurgo, A. F., Niemax, J., Tripathi, A. K. und Pflaum, J., *J. App. Phys.*, **95**, 1196 (2004).
- [155] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlags-GmbH, Weinheim (1996).
- [156] Vogel, H., *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, Berlin (1995).
- [157] Glöckler, K., Seidel, C., Soukopp, A., Sokolowski, M., Umbach, E., Böhringer, M., Berndt, R. und Schneider, W.-D., *Surf. Sci.*, **405**, 1 (1998).
- [158] Das Hardkugelmodell eines Tetracen-Moleküls basiert auf den Standard-Bindungslängen und den van-der-Waals Radien. Zusätzlich wurde das Modell durch quantenmechanische Rechnungen, die mit dem Programm „Hyperchem“ durchgeführt wurden, überprüft.

- [159] Barlow, S. M. und Raval, R., *Surf. Sci. Rep.*, **50**, 201 (2003).
- [160] Müllegger, S., Stranik, O., Zojer, E. und Winkler, A., *Appl. Surf. Sci.*, **221**, 184 (2004).
- [161] Müllegger, S., Salzmann, I., Resel, R., Hlawacek, Teichert, C. und Winkler, A., *J. Chem. Phys.*, **121**, 2272 (2004).
- [162] Innerhalb des Fehlers ist die lokale Dichte des Adsorbats an der Domänenwand identisch zur Dichte innerhalb des Domänenkerns. Unter diesem Gesichtspunkt weicht diese Situation von der Situation ab, wie man sie für viele atomare Adsorbate findet [165].
- [163] France, C. B., Schroeder, P. G., Forsythe, J. C. und Parkinson, B. A., *Nano Lett.*, **2**, 693 (2002).
- [164] Patrykiewicz, A., Sokolowski, S. und Binder, K., *Surf. Sci. Rep.*, **37**, 207 (2000).
- [165] Strandburg, K. J., *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 161, und alle hier zitierten Referenzen (1988).
- [166] Kilian, L., Umbach, E. und Sokolowski, M., *Surf. Sci.*, **573**, 359 (2004).
- [167] Soukopp, A., Glöckler, K., Kraft, P., Schmitt, S., Sokolowski, M., Umbach, E., Mena-Osteritz, E., Bäuerle, P. und Hädicke, E., *Phys. Rev. B*, **58**, 13882 (1998).
- [168] Groß, A., *Theoretical Surface Science*, Springer Verlag, Berlin (2003).
- [169] Hooks, D. E., Fritz, T. und Ward, M. D., *Adv. Mater.*, **13**, 227 (2001).
- [170] Umbach, E., Sokolowski, M. und Fink, R., *Appl. Phys. A*, **63**, 565 (1996).
- [171] Hansen, F. Y. und Taub, H., *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 652 (1992).
- [172] Li, R., Bäuerle, P. und Umbach, E., *Surf. Sci.*, **331-333**, 100 (1995).
- [173] Holmes, D., Kumaraswamy, S., Matzger, A. J. und Vollhardt, K. P. C., *Chem. Eur. J.*, **5**, 3399 (1999).
- [174] Voigt, M., Langner, A., Schouwink, P., Lupton, J., Mahrt, R. F. und Sokolowski, M., to be published.
- [175] Gebauer, W., Langner, A., Schneider, M., Sokolowski, M. und Umbach, E., *Phys. Rev. B*, **69**, 125420 (2004).
- [176] Schneider, M., Umbach, E., Langner, A. und Sokolowski, M., *J. Lumi.*, **110**, 275 (2004).
- [177] Bernstein, J., *Polymorphism in Molecular Crystals*, Clarendon Press, Oxford (2002).

- [178] Kitaigorodsky, A. I., *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York (1973).
- [179] Sidman, J. W., *J. Chem. Phys.*, **25**, 122 (1956).
- [180] Wang, H. Z., Zheng, X. G., Zhao, F. L., Gao, Z. L. und Yu, Z. X., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4079 (1995).
- [181] Demtröder, W., *Molekülphysik - Theoretische Grundlagen und Experimentelle Methoden*, Oldenbourg Verlag, München (2003).
- [182] Kneubühl, F. K. und Sigrist, M. W., *Laser*, Teubner Verlag, Stuttgart (1999).
- [183] Gebauer, W., Sokolowski, M. und Umbach, E., *Chemical Physics*, **227**, 33 (1998).
- [184] Bardi, U., Atrei, A. und Rovida, G., *Surf. Sci.*, **239**, L511 (1990).
- [185] Bardi, U., Atrei, A. und Rovida, G., *Surf. Sci.*, **286**, 87 (1992).
- [186] Rosenhahn, A., Schneider, J., Becker, C. und Wandelt, K., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 1923 (2000).
- [187] Degen, S., Krupski, A., Kralj, M., Langner, A., Becker, C., Sokolowski, M. und Wandelt, K., *Surf. Sci.*, **576**, L57 (2005).
- [188] Rosenhahn, A., Schneider, J., Kandler, J., Becker, C. und Wandelt, K., *Surf. Sci.*, **433-435**, 1652 (1999).
- [189] Rosenhahn, A., Schneider, J., Becker, C. und Wandelt, K., *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 169 (1999).
- [190] Hansen, M. und Anderko, K., *Constitutions of Binary Alloy*, McGraw-Hill Book Company, New York (1958).
- [191] Moritz, W., Universität München (2004), private Kommunikation.
- [192] Degen, S., Dissertation, Universität Bonn (in Vorbereitung).
- [193] Kirschner, H. und Koppelhuber-Bitschnau, B., *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig (1994).
- [194] Kopitzki, K., *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1993).
- [195] Bach, U., Tachibana, Y., Moser, J.-E., Haque, S. A., Durrant, J. R., Grätzel, M. und Klug, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7445 (1999).
- [196] Qui, X. H., Nazin, G. V. und Ho, W., *Science*, **299**, 542 (2003).

- [197] Deng, W., Fujita, D., Ohgi, T., Yokoyama, S., Kamikado, K. und Mashiko, S., *J. Chem. Phys.*, **117**, 4995 (2002).
- [198] Gebauer, W., Bäßler, M., Soukopp, A., Väterlein, C., Fink, R., Sokolowski, M. und Umbach, E., *Synth. Met.*, **83**, 227 (1996).
- [199] Tani, T., *Photographic Sensitivity: Theory and Mechanisms*, Oxford University Press, New York (1995).
- [200] Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H. und Grätzel, M., *Nature*, **395**, 583 (1998).
- [201] Haque, S. A., Tachibana, Y., Willis, R. L., Moser, J. E., Grätzel, M., Klung, D. R. und Durrant, J. R., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 538 (2000).
- [202] Coropceanu, V., Malagoli, M., da Silva Filho, D. A., Gruhn, N. E., Bill, T. G. und Brédas, J. L., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 275503 (2002).
- [203] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. und Seki, K., *Adv. Mater.*, **11**, 605 (1999).
- [204] Menzel, D. und Gomer, R., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3311 (1964).
- [205] Redhead, P. A., *Can. J. Phy.*, **42**, 886 (1964).
- [206] Zaidel', A. N., Pokof'ev, V. K. und Raiskii, S. M., *Tables of Spectrum Lines*, Pergamon Press, Oxford (1961).
- [207] Held, G., Dissertation, Technische Universität München (1994).
- [208] Steinfeld, J. I., *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, MIT Press, Cambridge (1978).

Erklärung

An Eides statt versichere ich, dass ich die Dissertation „*Wachstum und optische Anregung in dünnen Tetracenfilmen auf einkristallinen Oberflächen*“ selbst und ohne jede unerlaubte Hilfe angefertigt habe, dass diese oder eine ähnliche Arbeit noch keiner anderen Stelle als Dissertation eingereicht worden ist und dass sie an den nachstehenden Stellen auszugsweise veröffentlicht worden ist:

- Schneider, M., Umbach, E., Langner, A., and Sokolowski, M.: „*Luminescence of molecules adsorbed on surfaces of wide gap materials*“, *Journal of Luminescence*, **110**, 275 (2004).
- Langner, A., Hauschild, A., Fahrenholz, S., and Sokolowski, M.: „*Structural properties of tetracene films on Ag(111) investigated by SPA-LEED and TPD*“, *Surface Science*, **574**, 153 (2005).
- Degen, S., Krupski, A., Kralj, M., Langner, A., Becker, C., Sokolowski, M., and Wandelt, K.: „*Determination of the coincidence lattice of an ultra thin Al₂O₃ film on Ni₃Al(111)*“, *Surface Science*, **576**, L57 (2005).

Bonn, 27. Juli 2005

Andreas Peter Langner

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen sehr herzlich bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. M. Sokolowski für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Durch seine vielfältige Unterstützung meiner Forschungsarbeit (Ideen, Anträge, ...), die sehr gute Betreuung und die besonders hilfreichen Diskussionen während meiner Doktorarbeit und beim Verfassen dieser Dissertation, hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die gute Kooperation bei der Untersuchung der Aluminiumoxid-Filme.
- Herrn Prof. Dr. D. Meschede und Herrn Priv.-Doz. Dr. T. Bredow für die Teilnahme an der Prüfungskommission.
- Meinen Arbeitskollegen für die gute Arbeitsatmosphäre und die stets bereitwillige Hilfe bei allen Auf- und Umbauaktionen (z. B. Umbau der UHV-Apparatur, Aufstellung des optischen Tisches und der Laser-Apparatur usw.).
- Herrn D. Gauer für die Unterstützung in technischen Fragen, insbesondere für die Hilfe bei UHV-Problemen und für die Wartung der Pumpen.
- Herrn M. Voigt vor allem für die Aufreinigung der Tc-Moleküle und für die gute Zusammenarbeit bei der Filmdickenbestimmung mittels Photometrie.
- Frau A. Hausschild für die nette Zusammenarbeit an der SPA-LEED-Apparatur.
- Herrn I. Kossev für die motivierenden Diskussionen.
- Herrn Dr. C. Becker und Herrn S. Degen für die gute Zusammenarbeit bei der strukturellen Untersuchung der Aluminiumoxid-Filme und für die Tipps bei der Präparation der Oxidfilme.
- Herrn Prof. Dr. S. Tautz von der International University of Bremen für die Zusammenarbeit.
- Allen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für die stets schnelle unbürokratische Hilfe sowohl während der Aufbauphase meines Experiments als auch bei technischen Problemen während der Messphase.
- Herrn K. Hintzen für die Hilfe bei Computerproblemen.
- Meinen Eltern und meiner Großmutter Anna Rückert für ihre Unterstützung.
- Meiner Frau Patrizia, die mich während meines Studiums und während meiner Promotion stets unterstützte und das Manuskript dieser Arbeit korrigiert hat.

Liste eigener Publikationen

- Kilian, L., Weigand, W., Umbach, E., Langner, A., Sokolowski, M., Meyerheim, H. L., Mal-tor, H., Cowie, B. C. C., Lee, T., and Bäuerle, P.: „Adsorption site determination of a large π -conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: End-capped-quater-thiophene on Ag(111)“, *Physical Review B*, **66**, 075412 (2002).
- Gebauer, W., Langner, A., Schneider, M., Sokolowski, M., and Umbach, E.: „Exciton disper-sion in a π -conjugated oligomer film: α -quaterthiophene on highly oriented pyrolytic graphite and Ag(111)“, *Physical Review B*, **69**, 125420 (2004).
- Gebauer, W., Langner, A., Schneider, M., Sokolowski, M., and Umbach, E.: „Luminescence quenching of ordered π -conjugated molecules near a metal surface: Quaterthiophene and PTCDA on Ag(111)“, *Physical Review B*, **69**, 155431 (2004).
- Schneider, M., Umbach, E., Langner, A., and Sokolowski, M.: „Luminescence of molecules adsorbed on surfaces of wide gap materials“, *Journal of Luminescence*, **110**, 275 (2004)
- Langner, A., Hauschild, A., Fahrenholz, S., and Sokolowski, M.: „Structural properties of tetracene films on Ag(111) investigated by SPA-LEED and TPD“, *Surface Science*, **574**, 153 (2005).
- Degen, S., Krupski, A., Kralj, M., Langner, A., Becker, C., Sokolowski, M., and Wandelt, K.: „Determination of the coincidence lattice of an ultra thin Al_2O_3 film on $Ni_3Al(111)$ “, *Surface Science*, **576**, L57 (2005).