

**Untersuchung der elektronischen  
Wechselwirkungen an Grenzflächen zwischen  
Organischen Halbleitermaterialien und ultra-  
dünnen Oxidfilmen**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Mathias Glaser  
aus Böblingen

Tübingen  
2016

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

19.07.2016

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

**0. Inhalt****0.1. Inhaltsverzeichnis**

0.	Inhalt.....	3
0.1.	Inhaltsverzeichnis .....	3
0.2.	Abbildungsverzeichnis .....	6
0.3.	Tabellenverzeichnis .....	10
0.4.	Abkürzungsverzeichnis .....	11
1.	Einleitung .....	14
1.1.	Einführung und Motivation .....	14
2.	Theoretische Grundlagen .....	17
2.1.	Kobalt(II)- und Eisen(II)-Phthalocyanin.....	17
2.2.	Mangan- und Titan-Oxide.....	21
2.2.1.	MnO und epitaktische ultra-dünne MnO-Filme.....	21
2.2.1.	TiO <sub>2</sub> und ultra-dünne TiO <sub>x</sub> -Filme .....	23
2.3.	Photoelektronen-Spektroskopie (PES) .....	26
2.3.1.	Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer .....	27
2.3.2.	Funktionsweise gängiger Analysatoren und Detektoren in der PES .....	29
2.3.3.	Photoelektronen-Spektrum.....	30
2.3.4.	Oberflächenempfindlichkeit.....	33
2.4.	Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED).....	35
2.4.1.	Beschreibung von Überstrukturen mittels Wood- und Matrix-Notation .....	38
2.5.	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie .....	39
2.5.1.	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) .....	39
2.6.	Halbleiter .....	44
2.6.1.	Halbleitereigenschaften .....	44

2.6.2.	Bandverbiegung .....	45
2.7.	Wachstum und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen .....	45
2.7.1.	Aufdampfen von dünnen Filmen im Vakuum .....	45
2.7.2.	Wachstumsarten .....	47
2.7.3.	Chemi- und Physisorption .....	50
2.7.4.	Push-Back-Effekt .....	50
2.8.	Datenauswertung .....	51
2.8.1.	Bestimmung der nominellen Schichtdicken .....	51
2.8.2.	Fit-Prozedur via Unifit 2011 .....	54
2.8.3.	Datenauswertung der Röntgenabsorptions-Spektren .....	57
3.	Experimentelles .....	58
3.1.	Verwendete Materialien .....	58
3.2.	Verwendete Gerätschaften .....	59
3.2.1.	UHV-Photoemissions-Spektrometer (PES, LEED, UPS) .....	59
3.2.2.	WERA beamline (PES, XAS, SXMCD) .....	61
3.2.3.	D1011 beamline (XAS, PES) .....	62
3.2.4.	UHV-Koffer (Eigenkonstruktion) .....	63
3.3.	Substrate und deren Präparation .....	63
3.3.1.	Präparation der Einzelkristalle .....	63
3.3.2.	Präparation der epitaktischen MnO-Filme .....	65
3.3.3.	Präparation der TiO <sub>x</sub> -Filme .....	65
4.	Diskussion der Ergebnisse .....	67
4.1.	Oxidische Dünnschicht-Filme .....	67
4.1.1.	Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme .....	67
4.1.2.	Unvollständige reaktive Verdampfung von Mn .....	72
4.1.3.	Ultra-dünne TiO <sub>x</sub> Filme (Charakterisierung) .....	73

4.2. CoPc und FePc Filme .....	82
4.2.1. Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs .....	82
4.3. CoPc und FePc auf MnO .....	88
4.3.1. Molekulare Orientierung .....	88
4.3.2. Grenzfläche CoPc / MnO .....	93
4.3.3. Grenzfläche FePc / MnO .....	102
4.3.4. Adsorptionsinduzierte Verschiebung der MnO-Rumpfelektronen-Signale .....	109
4.4. CoPc und FePc auf TiO <sub>x</sub> .....	114
4.4.1. Grenzfläche CoPc / Pt(111) als Referenz .....	114
4.4.2. Grenzflächen CoPc / TiO <sub>x</sub> und FePc / TiO <sub>x</sub> .....	119
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	130
6. Literaturverzeichnis .....	134
7. Publikationsliste .....	154
7.1. Artikel in Fachzeitschriften .....	154
7.2. Vorträge auf Konferenzen .....	155
7.3. Poster-Beiträge auf Konferenzen .....	155

## 0.2. Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1: Struktur-Formel der Übergangs-Metall-Phthalocyanine CoPc und FePc</b>	18
<b>Abbildung 2.2: Fischgräten-Anordnung der CoPc- und FePc-Moleküle im Festkörper</b>	18
<b>Abbildung 2.3: Liganden-Feld-Aufspaltung 3d-Orbitale</b>	20
<b>Abbildung 2.4: In der Literatur diskutierte Aufspaltung der 3d Orbitale für einige TMPcs</b>	20
<b>Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Superaustausches am Beispiel von MnO</b>	22
<b>Abbildung 2.6: Schematische Darstellungen des Photoionisations-Prozesses und eines Hemisphärischen Elektronen Analysators (HSA)</b>	30
<b>Abbildung 2.7. Übersichts-Spektren einer gesputterten Ag(001)-Oberfläche</b>	32
<b>Abbildung 2.8: Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Abhängigkeit Ihrer Kinetischen Energie</b>	34
<b>Abbildung 2.9: Messgeometrie bei senkrecht zum Analysator und verkippt zum Analysator ausgerichteter Probe</b>	35
<b>Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Rearview-4-Gitter-LEED-Systems</b>	36
<b>Abbildung 2.11: Beispiele für Überstrukturen</b>	38
<b>Abbildung 2.12: Energie-Schema des Röntgen-Absorptions-Prozesse und dessen Folgeprozesse, sowie Detektionsmöglichkeiten</b>	42
<b>Abbildung 2.13: Messgeometrie für Röntgen-Absorptions-Experimente mit linear polarisierter Anregungsstrahlung</b>	44
<b>Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi für unterschiedlich ausgeprägte Bedeckungen</b>	49
<b>Abbildung 2.15: Beispiel eines mit Unifit 2011 gefitteten C 1s-Spektrums</b>	56
<b>Abbildung 2.16: Beispiel eines normierten Röntgen-Absorptions-Spektrum</b>	57
<b>Abbildung 3.1: verwendete Metall-Verdampfer</b>	60
<b>Abbildung 4.1: Rumpfelektronen- und Röntgenabsorptionsspektren von ultradünnen MnO Filmen</b>	68
<b>Abbildung 4.2: LEED Aufnahmen</b>	69
<b>Abbildung 4.3: Schichtdickenabhängige Serie von Mn 2p- und 3s-PE-Spektren</b>	70

<b>Abbildung 4.4: Mn 2p-Rumpfelektronen-Spektren von unvollständig präparierten MnO-Filmen.....</b>	<b>72</b>
<b>Abbildung 4.5: Beispiel für ein gefittetes Ti 2p-Spektren eines TiO<sub>x</sub>-Filmes .....</b>	<b>74</b>
<b>Abbildung 4.6: Temperatur-Einfluss bei der Nachbehandlung (Post-Growth-Annealing) der TiO<sub>x</sub>-Filme .....</b>	<b>75</b>
<b>Abbildung 4.7: LEED-Muster: Temperatur-Einfluss des Post-Growth-Annealings auf die Oberflächen-Struktur eines TiO<sub>x</sub>-Films.....</b>	<b>76</b>
<b>Abbildung 4.8: LEED-Pattern von TiO<sub>x</sub>-Filmen entsprechend der in der Literatur beschriebenen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel) .....</b>	<b>77</b>
<b>Abbildung 4.9: LEED-Pattern zweier TiO<sub>x</sub>-Filme entsprechend der in der Literatur beschriebenen z-TiO<sub>x</sub>-Phase (zigzag) und w'-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon wheel) .....</b>	<b>77</b>
<b>Abbildung 4.10: LEED-Pattern von TiO<sub>x</sub>-Filmen entsprechend der in der Literatur beschriebenen w-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel) .....</b>	<b>78</b>
<b>Abbildung 4.11: Vergleich der LEED-Muster von TiO<sub>x</sub>-Filmen.....</b>	<b>78</b>
<b>Abbildung 4.12: Vergleich von Rumpfelektronen-Spektren zweier TiO<sub>x</sub>-Substrate bei unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit .....</b>	<b>80</b>
<b>Abbildung 4.13: C1s Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen.....</b>	<b>85</b>
<b>Abbildung 4.14: N1s Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen .....</b>	<b>86</b>
<b>Abbildung 4.15: Co 2p<sub>3/2</sub> und Fe 2p<sub>3/2</sub> Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen .....</b>	<b>87</b>
<b>Abbildung 4.16: Messgeometrie für die XAS-Untersuchung der molekularen Orientierung der TMPc-Filme mit p-polarisierter Röntgenstrahlung .....</b>	<b>90</b>
<b>Abbildung 4.17: Stickstoff K-Kanten von Multi- und Monolagen Bedeckung von CoPc und FePc jeweils auf MnO-Substraten zur Untersuchung der molekularen Orientierung .....</b>	<b>92</b>
<b>Abbildung 4.18: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf MnO.....</b>	<b>95</b>
<b>Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Ladungstransfers in Richtung Zentralatom de TMPcs.....</b>	<b>95</b>
<b>Abbildung 4.20: Linear polarisierte Co L-Spektren .....</b>	<b>97</b>
<b>Abbildung 4.21 Schematische Darstellung zum Auftreten der Resonanzen A1 und A0 durch eine mögliche Hybridisierung von Kobalt- und Substrat-Orbitalen .....</b>	<b>97</b>

<b>Abbildung 4.22: Vergleich der <math>\pi^*</math>-Resonanzen der N K-Kanten von ultra-dünnen CoPc-Filmen (0.35 nm und 0.9 nm) auf MnO (1.9 nm )</b> .....	100
<b>Abbildung 4.23: Austrittsarbeit des Systems CoPc / MnO (8.2 nm) in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke von CoPc</b> .....	102
<b>Abbildung 4.24: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von FePc-Filmen auf MnO</b> .....	105
<b>Abbildung 4.25: : Linear polarisierte Röntgen-Adsorptions-Spektren der Fe L-Kante und der N K-Kante.</b> .....	106
<b>Abbildung 4.26: Auftragung der relativen Intensitätsverhältnisse <math>I_A/I_C</math> der Signalfeatures A &amp; C der Stickstoff K-Kanten-Spektren diverser Systeme gegen die nominelle Schichtdicke der TMPcs</b> .....	109
<b>Abbildung 4.27: CoPc-Adsorptionsinduzierte Verschiebung der Bindungsenergie der MnO-Rumpfelektronen</b> .....	112
<b>Abbildung 4.28: FePc-Adsorptionsinduzierte Verschiebung der Bindungsenergie der MnO-Rumpfelektronen</b> .....	113
<b>Abbildung 4.29: Linear polarisierte Röntgen-Absorptions-Spektren der N K- und Co L-Kanten von CoPc auf Pt(111)</b> .....	115
<b>Abbildung 4.30: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf Pt(111)</b> .....	118
<b>Abbildung 4.31: Linear polarisierte Röntgen-Absorptions-Spektren der N K- und Co L-Kanten von CoPc auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm)</b> .....	121
<b>Abbildung 4.32: Auftragung der relativen Intensitätsverhältnisse <math>I_A/I_C</math> der Signalfeatures A &amp; C der Stickstoff K-Kanten-Spektren diverser Systeme gegen die nominelle Schichtdicke der TMPcs</b> .....	123
<b>Abbildung 4.33: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf TiO<sub>x</sub></b> .....	124
<b>Abbildung 4.34: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von FePc-Filmen auf TiO<sub>x</sub></b> .....	126
<b>Abbildung 4.35: Ti 2p<sub>3/2</sub>- und O1 s-Spektren vor und nach der Adsorption von CoPc (a und b) bzw. FePc (c) auf TiO<sub>x</sub></b> .....	128



**Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Ergebnisse bezüglich beobachteter, auf einem Ladungstransfer basierenden Wechselwirkungen zwischen TMPc und Oxid-Substrat..... 133**

### 0.3. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1: Wood- und Matrix Notation der sechs in der Literatur beschriebenen ultra-dünnen TiO<sub>x</sub>-Phasen im Bereich von zwei bis vier Monolagen .....</b>	<b>25</b>
<b>Tabelle 4.1: Stöchiometrien von Multilagen-Filme zur Überprüfung der molekularen Intaktheit. ....</b>	<b>83</b>
<b>Tabelle 4.2: Verhältnis zwischen Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatomen in den TMPC Multilagen-Filmen .....</b>	<b>83</b>
<b>Tabelle 4.3 Vergleich der intensivsten <math>\pi^*</math>-Signal-Features der Stickstoff K-Kanten von CoPc.....</b>	<b>101</b>
<b>Tabelle 4.4: Relative Intensitäten <math>I_A/I_C</math> der Features A und C der N K-Kanten-Spektren für eine Auswahl an TMPc-Substrat-Systemen .....</b>	<b>108</b>
<b>Tabelle 4.5: Intensitäts-Verhältnisse der <math>\pi^*</math>-Resonanzen der N K-Kanten-Spektren für CoPc/P(111) .....</b>	<b>116</b>
<b>Tabelle 4.6: Relative Intensitäten <math>I_A/I_C</math> der Features A und C der N K-Kanten-Spektren für eine Auswahl an TMPc-Substrat-Systemen .....</b>	<b>122</b>

**0.4. Abkürzungsverzeichnis**

AlK <sub>α</sub>	Aluminium-Röntgen-Emissionslinie
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
BE	Bindungsenergie
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung
CoPc	Kobalt(II)-Phthalocyanin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> → XPS
eV	Elektronenvolt
et al.	<i>et alii, et aliae</i> oder <i>et alia</i> → u. a.
FePc	Eisen(II)-Phthalocyanin
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Linienbreite bei halber Intensität)
ggf.	gegebenenfalls
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
IMFP	<i>Inelastic Mean Free Path</i> (Inelastische mittlere freie Weglänge)
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i> (Beugung niederenergetischer Elektronen)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MCD	Multi-Channel-Detektor

MCP	<i>Multi-Channel plate</i>
MgK $\alpha$	Magnesium-Röntgenemissionslinie
ML	Monolage
MnPc	Mangan(II)-Phthalocyanin
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Organische Leuchtdiode)
OPV	Organische Photovoltaik
pBN	pyrolytisches Bornitrid
Pc	Phthalocyanin
PED	<i>Photoelectron Diffraction</i> (Photoelektronen-Beugung) → XPD
PES	<i>Photoemission Spectroscopy</i> (Photemissions-Spektroskopie, Photoelektronen-Spektroskopie) → XPS
RD	Reaktive Deposition
SGM	sphärischer Gitter-Monochromator
TM	<i>Transition Metal</i> (Übergangsmetall)
TMO	<i>Transition Metal Oxide</i> (Übergangs-Metall-Oxid)
TMPC	<i>Transition Metal Phthalocyanine</i> (Übergangs-Metall-Phthalocyanin)
u. a.	und andere
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
VB	Valenzband

vgl.	vergleiche
WERA	Weichröntgen-Analytik-Anlage
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Fine Structure</i> → NEXAFS
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (Röntgen-Absorptions-Spektroskopie)
XMCD	<i>X-ray Magnetic Circular Dichroism</i> (Zirkularer magnetischer Röntgen-Dichroismus)
XPD	<i>X-ray Photoelectron Diffraction</i> (Röntgen-Photoelektronen-Beugung)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)
z.B.	zum Beispiel

## 1. Einleitung

Teile dieser Arbeit wurden vorab in den Referenzen [1, 2] veröffentlicht.

### 1.1. Einführung und Motivation

Im letzten Jahrzehnt ist die Nachfrage an preiswerten elektronischen Geräten immens angestiegen. Besonders in der Unterhaltungs- und der Mobilfunk-, sowie in der Computer-Elektronik steigen die Anforderungen an elektronischen Bauelemente stetig an. Fernsehgeräte, Mobiltelefone, Tablet-Computer werden immer flacher und die Displays immer größer. In Gerätschaften unseres alltäglichen Lebens - seien es Drucker, Navigations-Systeme, Fahrkarten-, Parkticket- oder Bankautomaten etc. - werden immer häufiger Touchscreens als Bedienfelder verbaut. Mittlerweile haben sich Organische Halbleiter als Materialien für die elektronischen Bauelemente etabliert. Als leichte und flexible Materialien bieten sie gegenüber den auf Silizium basierenden Materialien den Vorteil einer kostengünstigen Herstellung.[3-5] Bei der Entwicklung entsprechender Anwendungen, sowie die darauf bezogene Forschung ist der Fokus seit geraumer Zeit auf organische Leuchtdioden (OLEDs, *Organic Light Emitting Diodes*), Organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs, *Organic Field Effect Transistors*) und Organische Photovoltaik (OPV, *Organic Photovoltaics*) gerichtet.[6-12] Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften werden bestimmte Organische Halbleitermaterialien vermehrt für neue Anwendungen im Bereich der Spintronik diskutiert, wie z.B. für Spin-Ventile oder auf Spin-Zustände basierende Daten-Speicher-Systeme.[13-21]

Neben bestimmten Polymeren werden verschiedene kleinere Molekül-Sorten zu den Organischen Halbleitern gezählt, darunter z.B. die Übergangsmetall-Phthalocyanine (TMPcs, *Transition Metal Phthalocyanines*). Aufgrund ihrer thermischen, chemischen und photochemischen Stabilität,[22] sowie ihrer vom Metall-Zentral-Atom abhängigen magnetischen Eigenschaften,[23] sind die TMPcs vielversprechende Kandidaten für die oben beschriebenen Anwendungen.

Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen dem Organischen und dem Elektroden-Material können die elektronischen Eigenschaften, unter anderem Transport-Prozesse, und auch magnetische Eigenschaften bezüglich molekularer Spins beeinflussen. Grundlegende Untersuchungen dieser Wechselwirkungen sind deshalb unerlässlich für die

Entwicklung neuer Anwendungen. Im Falle der TMPCs hängen solche Wechselwirkungen stark von der Kombination des Metall-Zentral-Atoms des Phthalocyanins und dem Substrat ab. Beispielsweise wurde für Kobalt(II)-Phthalocyanin (CoPc) an der Grenzfläche zu Metallen wie Gold,[24-28] Silber[26, 29-33], Platin[34] oder Nickel[26, 35] ein lokaler Ladungstransfer in unbesetzte Kobalt-Zustände beschrieben, welcher in Begleitung eines Rücktransfers über die Liganden auftreten kann, der wiederum zu einer Akkumulation positiver Ladung an diesen Liganden führt.[25, 28, 36] Vergleichbare Wechselwirkungs-Prozesse wurden auch an Grenzflächen zwischen Eisen(II)-Phthalocyanin und Silber-, [37-39] Gold-[40] oder Nickel-[41]-Substraten beobachtet. Im Falle der Gold- und Silber-Substrate wurde nach der Adsorption der TMPCs eine Änderung des molekularen Spins beschrieben.[27, 30, 33] Die Wechselwirkungen zwischen TMPC und Substrat lassen sich z.B. durch eine Zwischenschicht bestehend aus Graphen gezielt beeinflussen.[26, 34, 35, 41-44] Des Weiteren wurden in jüngerer Literatur magnetische Kopplungen zwischen magnetischen Substraten und TMPCs, sowie deren verwandten Übergangs-Metall-Porphyrine beschrieben, welche eine Wichtige Rolle für die Entwicklung und das Design von bestimmten Bauelementen im Spintronic-Sektor spielen können.[13, 14, 23, 45, 46]

Im Hinblick auf Anwendungen in diesem Bereich und auch im Bereich der Solar-Zellen, erweisen sich Übergangsmetall-Oxide (TMOs, *Transition Metal Oxides*) als vielversprechende Substrate. Des Öfteren sind an den Grenzflächen zwischen TMPCs und Oxiden Ladungstransfer-Prozesse beschrieben worden. Beispielsweise tritt in speziellen photokatalytischen und Grätzel-Zellen unter Bestrahlung ein Ladungstransfer von organischen Molekülen jeweils zu einem  $\text{TiO}_2$ -Substrat auf.[47, 48] Des Weiteren beobachteten Palmgren et. al. eine starke Kopplung zwischen der ersten Monolage von FePc und einer Rutil-(110)-Oberfläche, welche ebenfalls zu einem Ladungstransfer von den Molekülen zum  $\text{TiO}_2$ -Substrat führt.[49] Auch an der Grenzfläche zu defekt-reichem  $\text{MoO}_x$  wurde ein Ladungstransfer ausgehend von FePc-Molekülen hin zum Substrat gefunden.[50] Neben einkristallinen Oxid-Substraten sind entsprechende Prozesse auch an der Grenzfläche zu dünnen Oxid-Film-Substraten zu beobachten. Beispielsweise er-

laubt der Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen CuPc und  $\text{TiO}_x$ -Filmen die Herstellung neuer opto-elektronischer Materialien mittels organisch-anorganischer Hetero-Multilagen-Systemen.[51-53]

Des häufigeren gestaltet sich die Präparation von Oxid-Einkristall-Oberflächen, egal ob mittels Sputter-Prozessen oder in-situ-Spaltung, als schwierig. Aufgrund der unterschiedlichen Sputter-Raten verschiedener Atomsorten, können beim Sputtern der Oxid-Oberflächen bestimmte Atom-Sorten bevorzugt abgetragen werden. Bei Oxiden kann dies zur Reduktion der Oberfläche führen.[54] Die elektrische Leitfähigkeit dieser Oxid-Kristalle ist zudem häufig unzureichend für elektronenspektroskopische Untersuchungen. Als Alternative bietet sich die Präparation ultra-dünner Oxidfilme auf Metall-Oberflächen als Substrate für TMPCs an. Aufladungseffekte während Photoemissions- und Röntgen-Absorptions-Messungen werden vermieden, da die Elektronen für den Potential-Ausgleich über die Metall-Substrate transportiert werden können. Ultra-dünne Oxid-Filme können - je nach Kombination von Oxid und Metall - epitaktisch auf den Metall-Substraten wachsen. Im Gegensatz zu Volumen-Oxiden können die epitaktischen TMO-Filme besondere chemisch-physikalische Eigenschaften besitzen, welche sich beispielsweise durch die Schichtdicke gezielt beeinflussen lassen.[55]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist der Vergleich der Art der Wechselwirkungen für zwei Übergangs-Metall-Phthalocyanine an der Grenzfläche zu ultra-dünnen epitaktischen MnO- und  $\text{TiO}_x$ -Substraten. Als Vertreter eines Oxids mit magnetischen Eigenschaften wurde MnO gewählt.[56] Ultra-dünne epitaktische MnO-Filme bilden auf Ag(001) pseudomorphe Schichten mit tetragonal gespannten Einheitszellen.[57-62] Ab bestimmten Schichtdicken relaxieren diese zur Festkörper-Struktur von MnO.[57-62] In der Literatur wurde der Zusammenhang zwischen geometrischer und elektronischer Struktur dieses Systems bereits gut untersucht.[57-62] Als Vertreter eines Oxids, welches für den Einsatz in opto-elektronischen Bauelementen in Frage kommt, wurde  $\text{TiO}_x$  gewählt.[52] Abhängig von den Präparations-Bedingungen sind verschiedene Modifikationen (mit  $1.1 < x < 2.0$ ) zugänglich und bieten daher eine gute Alternative zu einkristallinen  $\text{TiO}_2$ -Substraten.[63-65]. Als TMPCs wurden dabei CoPc und FePc aufgrund ihrer bei verwandten Systemen beobachteten interessanten Grenzflächen-Eigenschaften ausgewählt.



## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verwendeten Übergangs-Metall-Phthalocyanine und Oxid-Materialien und deren prinzipielle Eigenschaften vorgestellt. Im Anschluss werden die Messmethoden vorgestellt und deren die Grundlagen erläutert. Des Weiteren werden prinzipielle Halbleitereigenschaften, sowie Wachstumsprozesse und damit in Verbindung stehende Effekte behandelt. Abschließend befasst sich das Kapitel mit der Vorgehensweise bei der Datenauswertung der Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

### 2.1. Kobalt(II)- und Eisen(II)-Phthalocyanin

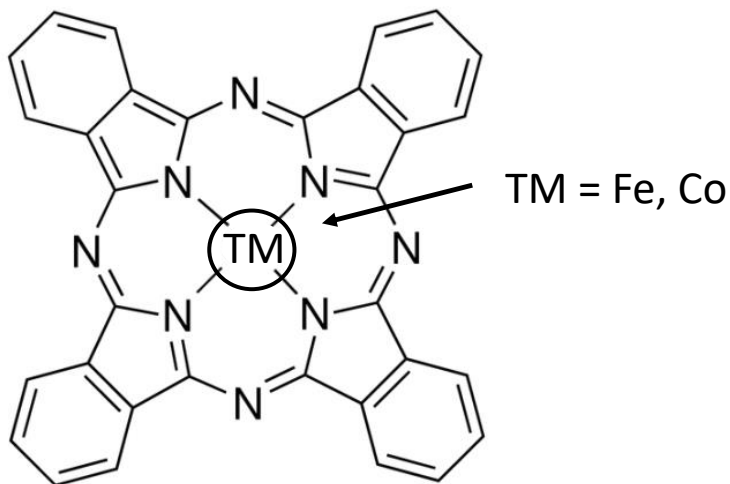
Bei den Übergangs-Metall-Phthalocyaninen (TMPCs) handelt es sich um auf Kohlenstoff basierende (und daher Organische) heteroaromatische, makrozyklische Moleküle, welche auf ihrer halbleitenden Eigenschaften zur Kategorie der Organischen Halbleitermaterialien gezählt werden. Das in der Regel formal zweiwertige Übergangs-Metall-Ion befindet sich im Zentrum des Moleküls und bildet über vier Stickstoff-Atome (Liganden) einen quadratisch-planaren Komplex mit dem (zweifach negativ geladenen) Phthalocyanin-Ion (Pc).[66] In **Abbildung 2.1** ist die Strukturformel eines Kobalt(II)-Phthalocyanins (CoPc) oder Eisen(II)-Phthalocyanins (FePc) dargestellt. Das (ohne Metall) zweifach geladene Phthalocyanin-Ion erfüllt mit 42  $\pi$ -Elektronen die Hückel-Regel ( $4n + 2$ ). Es besteht aus vier Stickstoff-verbrückten Isoindol-Einheiten, über die sich ein zyklisches  $\pi$ -System erstreckt. Von den auch in der Natur vorkommenden Porphyrinen - zu denen beispielsweise das Häm gehört, welches Bestandteil des für den Sauerstoff-Transport im Blut verantwortliche Hämoglobins ist – unterscheidet sich das Phthalocyanin-Grundgerüst durch die Verbrückung der vier aromatischen Einheiten über die Stickstoff-Einheiten, welche im Falle der Porphyrine über eine Methin-Gruppen erfolgt.[66]

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten CoPc- und FePc-Moleküle besitzen aufgrund des  $\pi$ -Systems eine planare Struktur. Je nach Zentral-Atom kann die Struktur, unter Bildung eines permanenten Dipols, allerdings deformiert sein. Chemische und physikalische Eigenschaften können, wie generell bei Organischen Molekülen, durch Substitution verändert werden. Neben dem Zentral-Metall-Atom werden meist die peripheren Kohlenstoffatome substituiert. Zum Beispiel weisen bestimmte halogenierte

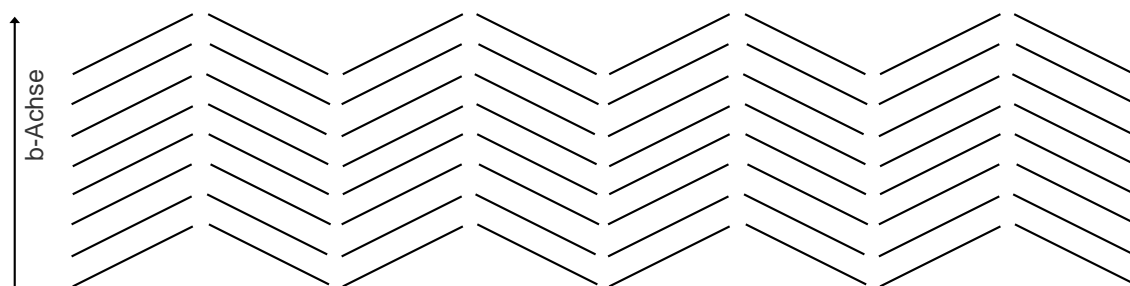
## Kapitel 2. Theoretische Grundlagen: 2.1. Kobalt(II)- und Eisen(II)-Phthalocyanin

Phthalocyanine n-halbleitende Eigenschaften auf, wohingegen entsprechenden halogenfreien p-halbleitende Eigenschaften aufweisen.[67]

Im kristallinen Festkörper von CoPc und FePc sind die Moleküle in der Fischgräten-Struktur angeordnet (herring-bone arrangement),[68] welche optisch dem Muster der Fischgratbindung[69] in Textilien gleicht (vgl. **Abbildung 2.2**). Dabei lassen sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen unterschieden, welche sich hauptsächlich im Verkippungswinkel der Moleküle bezüglich der b-Achse des Kristalles unterscheiden.[68, 70-72] Zwischen den Molekülen herrschen neben van-der-Waals-Wechselwirkungen  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen, [73] auf denen die stapelförmige Anordnung der TMPcs beruht.



**Abbildung 2.1: Struktur-Formel der Übergangsmetall-Phthalocyanine CoPc und FePc.**

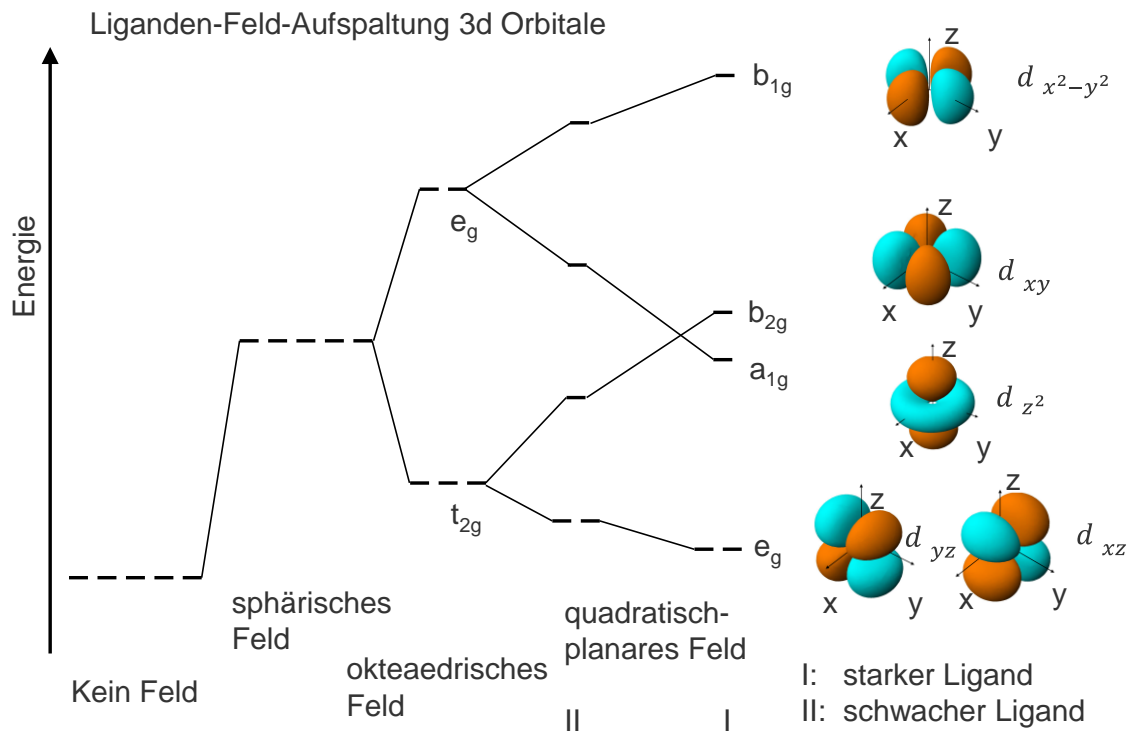


**Abbildung 2.2: Fischgräten-Anordnung der CoPc- und FePc-Moleküle im Festkörper.**

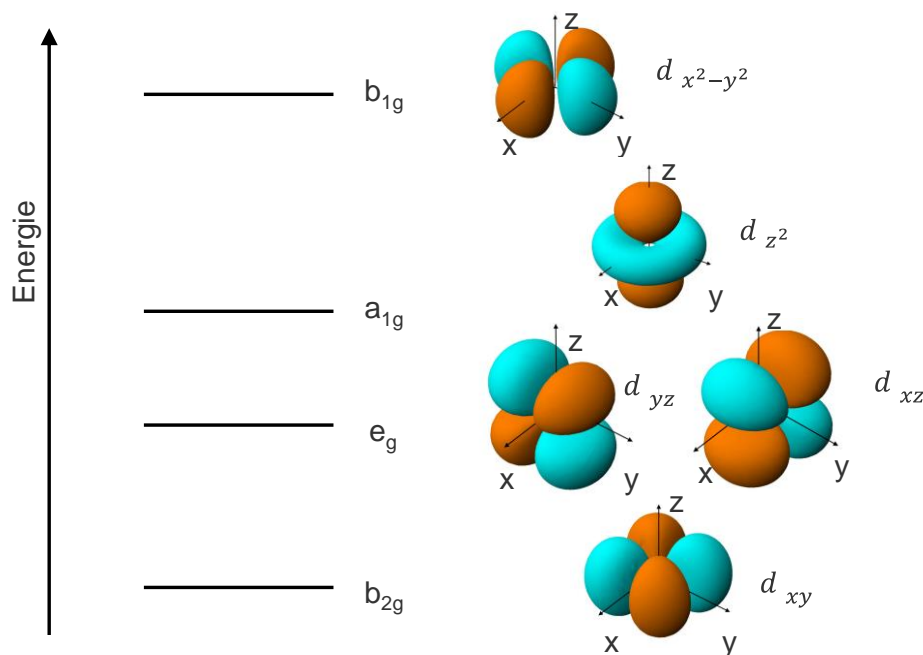
In einer anderen Betrachtungsweise können CoPc und FePc als quadratisch-planare Übergangsmetall-Komplexe aufgefasst werden. Im Rahmen der Liganden-Feld-Theorie werden dabei zwei verschiedene Anordnungen der 3d-Orbitale beschrieben, abhängig davon, ob es sich bei den Liganden um starke oder schwache Liganden handelt. Im Sinne

der Liganden-Feld-Theorie sind in **Abbildung 2.3** verschiedene Aufspaltungs-Möglichkeiten der 3-Orbitale, in Abhängigkeit verschiedener Geometrien des Liganden-Felds dargestellt. Ohne Feld, also in wechselwirkungs-freier Umgebung liegen die 3d-Orbitale entartet vor. Aufgrund abstoßender Wechselwirkungen, welche in einem kugelförmigen Liganden-Feld isotrop, also von allen Richtungen in gleicherweise, auf die 3d-Orbitale wirken, werden diese energetisch gleichmäßig angehoben, also unter Beibehaltung der Entartung. In einem oktaedrischen Feld ist die Entartung nicht mehr gegeben, weswegen die Orbitale aufgespalten sind. Die  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ( $e_g$ ), welche in die Richtung der oktaedrisch angeordneten Liganden zeigen, werden energetisch angehoben und die sterisch günstiger liegenden  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale ( $t_{2g}$ ) werden energetische abgesenkt (vgl. **Abbildung 2.3**). Das quadratisch-planare Liganden-Feld wird im Rahmen der Liganden-Feld-Theorie auf der Grundlage des oktaedrischen Liganden-Feldes beschrieben, bei dem zwei sich gegenüberliegende Liganden entfernt werden. Die 3d-Orbitale spalten dabei weiter auf. Dabei werden die Orbitale energetisch abgesenkt, welche in Richtung der nun nicht mehr vorhandenen Liganden zeigen (in **Abbildung 2.3** die  $d_{z^2}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale). Die anderen 3d-Orbitale (in **Abbildung 2.3** die  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{xy}$ -Orbitale) werden energetische angehoben. Je nach Stärke der Liganden, welche sich auf die Größe der Aufspaltung auswirkt, resultieren zwei unterschiedliche energetische Anordnung der 3d-Orbitale, welche sich in der relativen Lage der  $d_{xy}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitale unterscheiden (vgl. **Abbildung 2.3**).

Allerdings handelt es sich bei der Liganden-Feld-Theorie um ein einfaches, idealisiertes Model, bei dem nur die d-Orbitale des Metalls in einem elektrostatischen Liganden-Potential betrachtet werden. Die Besetzung dieser Orbitale, der Einfluss der Liganden-Elektronen, der Einfluss benachbarter Moleküle, welche in Form von Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung, Spin-Bahn-Kopplung sowie intra- und intermolekulare Ladungstransfers die energetische Lage der Orbitale beeinflussen können, werden dabei vollständig außer Acht gelassen. Unter Berücksichtigung solcher Wechselwirkungen werden in der Literatur für CoPc und FePc noch weitere Aufspaltungen beschrieben, wie z.B. die in **Abbildung 2.4** dargestellte, bei der, nicht die entarteten  $d_{xy}$ - und  $d_{xz}$ -Orbitale ( $e_g$ ), sondern das  $d_{xy}$ -Orbital ( $b_{2g}$ ) dem energetisch niedrigsten entspricht.[74-78]



**Abbildung 2.3: Liganden-Feld-Aufspaltung 3d-Orbitale** für unterschiedliche Liganden-Feld-Geometrien.



**Abbildung 2.4: In der Literatur diskutierte Aufspaltung der 3d Orbitale für einige TMPcs.** Für CoPc und FePc wird in der Literatur unter anderem auch diese Aufspaltung der 3d Orbitale diskutiert.

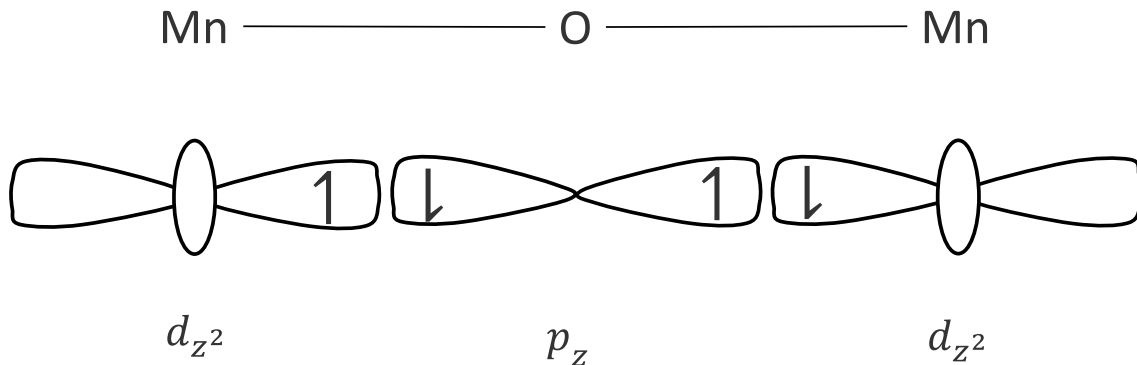
## 2.2. Mangan- und Titan-Oxide

Mangan(II)-Oxid (MnO) und Titan(IV)-Oxid (TiO<sub>2</sub>) sind prominente Vertreter von binären Oxiden. In der vorliegenden Arbeit werden aufgrund gewisser Nachteile bezüglich der in-situ Präparation entsprechender Einkristall-Oberflächen und deren spektroskopische Untersuchung (vgl. Kapitel 1.1 *Einführung und Motivation*), ultra-dünne Filme dieser Oxide als Substrate für die TMPcs verwendet. In den folgenden Unter-Kapiteln werden die Einkristallinen und die ultra-dünnen Oxidfilme, sowie deren grundlegende Eigenschaften vorgestellt.

### 2.2.1. MnO und epitaktische ultra-dünne MnO-Filme

Trotz halbbesetzter d-Bänder handelt es sich bei MnO um einen antiferromagnetischen Isolator mit einer Bandlücke von 3.6 eV.[79, 80] Oberhalb der Néel-Temperatur ( $T_N = 118\text{ K}$ ) ist es paramagnetisch und besitzt eine kubische NaCl-Kristall-Struktur ( $a = 0.44448\text{ nm}$ ), bei der die Mn<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen jeweils von sechs oktaedrisch angeordneten Nachbar-Ionen der jeweils anderen Sorte umgeben sind. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_N$  ist die Kristallstruktur aufgrund der speziellen antiferromagnetischen Anordnung der magnetischen Momente rhomboedrisch entlang der (111)-Richtung verzerrt. Innerhalb der (111)-Ebenen sind die magnetischen Momente ferromagnetisch ausgerichtet. Die Ebenen selbst weisen untereinander antiferromagnetische Kopplungen auf, welche über das Modell des Superaustausches sehr gut erklärt werden können. Die magnetische Einheitszelle von MnO ist doppelt so groß wie die strukturelle. MnO wird deshalb gerne als Modell-System zur Erklärung des Superaustausches verwendet. Beim Superaustausch sind die Spins zweier Metall-Atome (hier Mn) über ein dazwischen liegendes Ion oder Teilchen ohne magnetisches Moment (hier Sauerstoff-Atom) antiferromagnetisch gekoppelt. Der Mechanismus dieser indirekte Kopplung zweier magnetischer Momente wurde von Kramers und Anderson beschrieben und vertieft untersucht [81, 82] und ist in **Abbildung 2.5** schematisch dargestellt. Beim Superaustausch induziert der Spins eines Metall-Orbitals (z.B. ein d-Orbital eines Mn-Atoms) in einem benachbarten, vollständig besetzten Atomorbitals eines Liganden (z.B. p-Orbital eines O-Atoms) eine Spin-Polarisation. Entsprechend dem Pauli-Verbot

müssen die Spins dabei antiparallel angeordnet sein. Der Spin eines weiteren benachbarten Metall-Atoms ist dementsprechend antiparallel zum Spin des ersten Metall-Atoms gekoppelt, wodurch eine antiferromagnetische Ordnung entsteht.



**Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Superaustausches am Beispiel von MnO.**

Für die Präparation ultra-dünner Oxid-Filme bedarf es eines Substrats. Aus Gründen der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Inertheit werden dafür meist Edelmetall-Einkristalle mit definierten Oberflächen verwendet. Trotz des relativ großen Gitter-Unterschieds von ca. 9 % eignet sich eine Ag(001)-Oberfläche dafür sehr gut. Die MnO-Filme adaptieren dabei die laterale Struktur der Ag(001)-Oberfläche. Trotz der prinzipiell chemisch inerten Metall-Oberfläche müssen deshalb an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall starke Wechselwirkungen herrschen. Aufgrund der Gitteranpassung des MnO an das Silber sind die Oxid-Filme, epitaktisch verspannt. Die Kristallstruktur ist tetragonal verzerrt. In der Literatur konnte mittels Röntgen-Absorptions- und Röntgen-Photoelektronen-Beugungs-Untersuchungen in Kombination mit Simulationen gezeigt werden, dass ab einer Schichtdicke der Filme von ca. 5 bis 6 nm die tetragonale Verzerrung abnimmt und die Gitterparameter wieder den Werten eines MnO-Einkristalls entsprechen.[57, 59-62] D.h. ab diesen Schichtdicken entsprechen die Eigenschaften der MnO-Filme denen des Volumenmaterials. Entsprechend dicke MnO-Filme bieten deshalb eine sehr gute Alternative zu MnO-Einkristallen für den Einsatz als Substrate für organische Moleküle und die Untersuchung entsprechender Grenzflächen.

### 2.2.1. TiO<sub>2</sub> und ultra-dünne TiO<sub>x</sub>-Filme

Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) ist aufgrund seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Gebieten - beispielsweise als Weiß-Pigment in Farben, als Lebensmittel-Zusatzstoff, als Fotokatalysator oder auch in Grätzel-Zellen der Photovoltaik, um nur einige zu nennen - das, am häufigsten untersuchte und am besten charakterisierte System der Metall-Oxide. Es kann in den Modifikationen Rutil, Brookit und Anatas vorliegen. Im Review-Artikel von Ulrike Diebold sind eine Vielzahl und Untersuchungen an Rutil-(110)-, -(100)-, -(001)- und Anatas-Oberflächen ausführlich beschrieben.[83] Für eine fundierte und ausführliche Übersicht über TiO<sub>2</sub>, seinen Anwendungen und an den genannten Oberflächen relevanten Prozesse wird deshalb auf dieses umfangreiche Review verwiesen.[83] Die stabilste und auch am häufigsten verwendete Modifikation ist die Rutil-Modifikation, welche in idealer Stöchiometrie ein Isolator mit einer Bandlücke von 3.1 eV ist. Allerdings reichen schon geringe Konzentrationen an Sauerstoff-Vakanzen für das Auftreten n-halbleitender Eigenschaften aus.[83, 84]

Die (110)-Oberfläche ist die stabilste Oberfläche von Rutil und wurde bisher nicht zu Letzt aufgrund dessen am häufigsten untersucht. Unter anderem wurden auch verschiedene Metalle auf dieser Oberfläche untersucht. Nach dem Aufdampfen von Platin bei Raumtemperatur auf eine Rutil-(110)-Oberfläche und anschließendem Heizen auf 700°C wurde das Auftreten von verkapselten Platin-Inseln beobachtet, welche von sehr dünnen TiO<sub>x</sub>-Filmen bedeckt sind.[85] 1995 veröffentlichten Boffa et al. eine auf Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS), Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED), Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS) und Rastertunnel-Mikroskopie (STM) basierende Studie über TiO<sub>x</sub>-Filme auf einem Pt(111)-Substrat und beobachteten zwei unterschiedliche Strukturen der TiO<sub>x</sub>-Filme in Abhängigkeit der Präparations-Bedingungen.[63] Bei der ersten Phase handelt es sich um ein hexagonale Struktur mit einer 18.2 Å × 18.2 Å großen Elementarzelle, welche auf dem Platin-Substrat eine ( $\sqrt{43} \times \sqrt{43}$ ) R 7.6° Überstruktur bildet und deren Stöchiometrie TiO<sub>2</sub> entspricht. Die Struktur entspricht dabei der einer Rutil-(111)-Oberfläche mit einem deutlich vergrößerten Abstand zwischen den Sauerstoff-Atomen. Die zweite Phase besitzt eine 18.2 Å × 13.9 Å große rechteckige Elementarzelle deren Stöchiometrie der Summenformel

Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> entspricht. Die Struktur wird dabei als Modifikation einer Rutil-(110)-Oberfläche mit einem geordneten Array von Sauerstoff-Defekten betrachtet.

In der Literatur wurden noch weitere ultra-dünne TiO<sub>x</sub>-Filme im Bereich weniger Monolagen mit unterschiedlicher Stöchiometrie und Strukturen beschrieben. [64, 65, 86-89] Mittels Variation der Präparations-Parameter, wie dem Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur des Erhitzens nach der Titan-Abscheidung (Post-Growth-Annealing, PGA), konnten sechs unterschiedliche TiO<sub>x</sub>-Phasen dargestellt werden, wobei jede TiO<sub>x</sub>-Phase dabei ein charakteristisches LEED-Muster aufweist.[64, 65, 86-89] Durch weiteres Post-Growth-Annealing (im UHV oder in Gegenwart von Sauerstoff eines bestimmten Partialdruckes) lassen sich die Phasen teilweise in einander überführen.[64, 65, 86-89] Die sechs unterschiedlichen TiO<sub>x</sub>-Phasen werden folgendermaßen bezeichnet: k-TiO<sub>x</sub>, z-TiO<sub>x</sub>, z'-TiO<sub>x</sub>, w-TiO<sub>x</sub>, w'-TiO<sub>x</sub>, und rect-TiO<sub>x</sub>. Die Bezeichnung leitet sich ab von deren Oberflächen-Struktur in Anlehnung an die in den STM-Aufnahmen gefundenen Struktur-Muster. Die STM-Aufnahmen der k-TiO<sub>x</sub>-Oberfläche zeigen ein Kagomé-artige Struktur, welches einem Flecht-Muster von Bambuskörben entspricht. Die STM-Aufnahmen der z-TiO<sub>x</sub>- und z'-TiO<sub>x</sub>-Oberflächen zeigen jeweils eine Zick-Zack-Struktur, welche sich unter anderem durch einen unterschiedlichen Abstand der Zick-Zack-Reihen unterscheiden. Die STM-Aufnahmen w-TiO<sub>x</sub>- und w'-TiO<sub>x</sub>-Oberflächen zeigen jeweils eine Wagenrad-Struktur, welche sich allerdings unter anderem in der Größe der Wagenräder unterscheiden. In **Tabelle 2.1** sind die Wood- und Matrix-Notationen der sechs TiO<sub>x</sub>-Strukturen zusammengefasst. Für eine Erläuterung der Wood- und Matrix-Notation zur Beschreibung von Überstrukturen wird auf das Kapitel *2.4.1 Beschreibung von Überstrukturen mittels Wood- und Matrix-Notation* verwiesen.



**Tabelle 2.1: Wood- und Matrix Notation der sechs in der Literatur beschriebenen ultradünnen TiO<sub>x</sub>-Phasen im Bereich von zwei bis vier Monolagen.** Die Werte sind aus den Referenzen [64, 65, 86-89] entnommen.

TiO <sub>x</sub> -Phase auf Pt(111)	Bedeckung	Wood-Notation	Matrix-Notation
k-TiO <sub>x</sub>	eine Doppellage aus Ti und O	(2.15 × 2.15)	$\begin{bmatrix} 2.15 & 0 \\ 0 & 2.15 \end{bmatrix}$
z-TiO <sub>x</sub>	eine Doppellage aus Ti und O	---	$\begin{bmatrix} 2.5 & 0 \\ 1.8 & 3.6 \end{bmatrix}$
z'-TiO <sub>x</sub>	eine Doppellage aus Ti und O	$(6 \times 3\sqrt{3}) R 7.6^\circ$	$\begin{bmatrix} 6 & 0 \\ 3 & 6 \end{bmatrix}$
w-TiO <sub>x</sub>	eine Doppellage aus Ti und O	$(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) R 8.3^\circ$	$\begin{bmatrix} 7 & 1 \\ -1 & 6 \end{bmatrix}$
w'-TiO <sub>x</sub>	eine Doppellage aus Ti und O	$(7 \times 7) R 21.8^\circ$	$\begin{bmatrix} 8 & 3 \\ -5 & 8 \end{bmatrix}$
rect-TiO <sub>x</sub>	zwei Doppellagen aus Ti und O	$(3.8 \times 3) R 8.3^\circ$	$\begin{bmatrix} 1.16 & 0.18 \\ 0.58 & 1.56 \end{bmatrix}$

### 2.3. Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

Die Photoemissions- oder Photoelektronen-Spektroskopie (PES) ist eine oberflächen-sensitive nicht-destruktive Analysemethode, bei der mittels elektromagnetischer Strahlung definierter Energie  $h\nu$  Rumpf- oder Valenzelektronen als Photoelektronen aus einem Festkörper oder Gas herausgeschlagen werden und beruht auf dem von Heinrich Hertz und Wilhelm Hallwachs (1887/1888) entdeckten und von Albert Einstein (1905) erklärten äußeren Photoeffekt.[90-92] Hallwachs erkannte, dass die Frequenz der anregenden Strahlung und nicht dessen Intensität verantwortlich ist, ob sich die Photoelektronen aus einer Photokathode emittieren lassen.[91] Einstein zeigte, dass als Voraussetzung für den Emissionsprozess die Energie eines eingestrahnten Lichtquants (Einsteins eingeführter Begriff für ein Photon) mindestens der Austrittsarbeit  $\Phi$  der Festkörperoberfläche entsprechen muss.[90] Als Anregungsquelle können in der Photoelektronen-Spektroskopie prinzipiell Röntgenstrahlung (z.B. die Röntgenemissionslinien Mg  $K_{\alpha}$  oder Al  $K_{\alpha}$ ), UV-Strahlung (z.B. durch He-Gasentladung) oder Synchrotron-Strahlung (durchstimmbare) im Energie-Bereich von UV- und Röntgenstrahlung verwendet werden. Aufgrund der unterschiedlichen energieabhängigen Photoionisations-Querschnitte von Rumpfelektronen und Valenzelektronen [93] wird zur Untersuchung der Bindungsenergie von Valenzelektronen UV-Strahlung verwendet. Deshalb wird in der Photoelektronen-Spektroskopie zwischen Röntgen-Photoelektronen- (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) unterschieden. Die gängigste Quelle für UPS ist eine Heliumgas-Entladungslampe, bei der mittels Hochspannung ein Plasma gezündet wird, welches laufend He-Atom anregt. Durch Emission der UV-Strahlung mit einer Energie von 21,22 eV, im Falle der He-I-Strahlung gelangen die Heliumatome wieder in ihren Grundzustand.

In den 1950er und 1960er Jahren wurde die Entwicklung der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) von Kai Siegbahn und seinen Mitarbeitern systematisch vorangetrieben und Energie-Auflösungen erreicht, die es ermöglichen die emittierten Photoelektronen entsprechend deren Ursprung, d.h. der emittierenden Atomsorte und Energie-Niveau (Schale), zuzuordnen.[94]. Eine Triebkraft dafür war die Entdeckung der Abhängigkeit der kinetischen Energien der emittierten Elektronen von der chemischen

Umgebung, weshalb sich in diesem Zeitraum der Begriff ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) etabliert hat.

Der Zusammenhang zwischen der Kinetischen Energie  $E_{Kin}$  der Photoelektronen und der Energie der anregenden Strahlung  $h\nu$  sowie der Bindungsenergie  $E_B(k)$  des Zustandes  $k$ , aus dem das emittierte Elektron stammt, und der Austrittsarbeit  $\Phi$  lässt sich mittels der Grundgleichung der Photoelektronen-Spektroskopie beschreiben:

$$E_{Kin} = h\nu - E_B(k) - \Phi_{Sp}$$

In Festkörpern wird die Bindungsenergie  $E_B(k)$  auf das Fermi-Niveau bezogen. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  entspricht dabei formal der Differenz zwischen Vakuum- und Fermi-Niveau. Da die Probe mit dem Spektrometer in elektrischem Kontakt steht, liegen die Fermi-Energien des Spektrometers und der Probe auf dem gleichen Niveau. Deshalb geht bei der Messung die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{Sp}$  in die Gleichung mit ein.[95] Mittels Kalibrierung des Spektrometers auf die Fermi-Energie kann die Austrittsarbeit über die Breite eines UP-Spektrums ermittelt werden. Die Breite des Spektrums umfasst dabei den Bereich zwischen den langsamsten emittierten Elektronen mit der kinetischen Energie von 0 eV und der Position der Fermi-Kante auf der Skala der kinetischen Energie. Die Differenz der Anregungsenergie und der Breite des Spektrums liefert die Austrittsarbeit. An der Kante mit den langsamsten emittierten wirkt das Spektrum wie abgeschnitten, weshalb die Kante auch als *Cut-off* oder *secondary electron cut-off* (SECO) bezeichnet wird. Um diese besser abbilden zu können, wird an die Probe ein negatives Potential (BIAS-Spannung) im Bereich weniger Volt angelegt, wodurch mehr dieser langsamen Elektronen in den Analysator gelangen und detektiert werden können.

### **2.3.1. Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer**

Eine anschauliche Beschreibung des Photoemissions-Prozess liefert das von Berglund und Spicer entwickelte Drei-Stufen-Modell, bei dem der Photoemissions-Prozess in drei Teilschritte separiert ist, mit denen jeweils ein bestimmter Modellparameter verknüpft ist.[96] Der erste Schritt beschreibt die Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons (Photoionisation) (vgl. **Abbildung 2.6**). Für die zugehörige Wahrscheinlichkeit

## Kapitel 2. Theoretische Grundlagen: 2.3. Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

$w_{fi}$  des Übergangs vom Anfangszustand (Index  $i$ ) in den Endzustand (Index  $f$ ) gilt Fermi's Goldene Regel. Das Photonenfeld kann dabei als zeitabhängige Störung (Störoperator  $\hat{H}'(t)$ ) betrachtet werden.[97]

$$w_{fi} = \frac{2\omega}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$\Psi_f, \Psi_i$  : Wellenfunktionen des End- (Index  $f$ ) und Anfangszustands ( $i$ ),  $E_f, E_i$  : Energien des End- (Index  $f$ ) und Anfangszustands ( $i$ ),  $\omega$  : Kreisfrequenz des Lichts,  $\hbar$  : reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum,  $\delta()$  : delta-Funktion.

Der zweite Teilschritt entspricht dem Transport des angeregten Elektrons durch die Probe zu deren Oberfläche. Dabei können sowohl elastische als auch inelastische Wechselwirkungen hauptsächlich mit anderen Elektronen, aber auch mit Atomrümpfen auftreten. Erstere (Elastische Streuprozesse mit anderen Elektronen) können zu Beugungsphänomenen führen, welche in der Röntgen-Photoelektronen-Beugung (XPD) zu Strukturuntersuchungen ausgenutzt werden. Inelastische Wechselwirkungen resultieren in Energieverlusten der Photoelektronen, und begrenzen dadurch die Informationstiefe auf wenige Nanometer, weshalb die Photoemissions-Spektroskopie zu den oberflächensensitiven Analyse-Methoden gezählt wird.

Der dritte Schritt entspricht dem Durchtritt der Photoelektronen durch die Festkörper-Oberfläche, bei dem das Elektron die Potentialbarriere zwischen dem Potential innerhalb und außerhalb des Festkörpers (Austrittsarbeit  $\Phi$ ) an der Oberfläche überwinden muss. Diese Potenzial-Differenz an der Oberfläche kann zu einer zusätzlichen Beugung führen, welche bei sehr kleinen kinetischen Energien größer ausfällt und deshalb in entsprechenden winkelabhängigen Messungen nicht vernachlässigt werden sollte.

Für die Beschreibung der einzelnen Prozesse werden im Drei-Stufen-Modell einige Vereinfachungen angenommen. Beispielsweise widerspricht die Annahme eines Ortes des Elektrons während des Absorption-Prozesses streng genommen der Heisenbergschen Unschärferelation.[98] Auch lassen sich die Inelastischen Wechselwirkungen nicht komplett auf den zweiten Schritt beschränken. Trotz einiger solcher Vereinfachungen, die

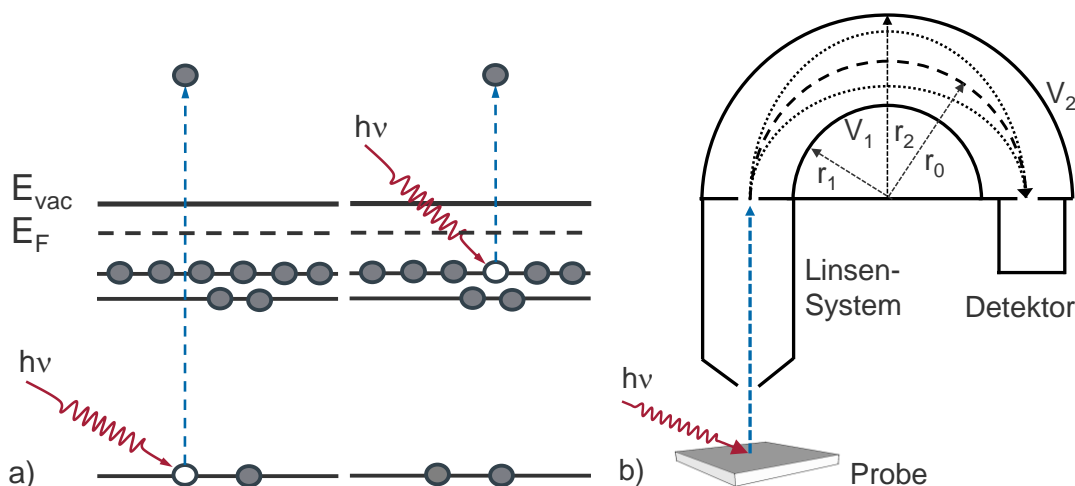
für das Drei-Stufen-Modell angenommen werden, lassen sich verschiedene Merkmale des Photoionisations-Prozesses durch das Drei-Stufen-Modell veranschaulichen.[99]

### **2.3.2. Funktionsweise gängiger Analysatoren und Detektoren in der PES**

Die emittierten Photoelektronen werden in einem Analysator anhand ihrer Kinetischen Energie unterschieden und detektiert. Ein heutzutage weitverbreiteter Analysator-Typ, der auch für die in dieser Arbeit vorgestellten Photoemissions-Untersuchungen Anwendung fand, ist der Hemisphärische Elektronen Analysator (HSA). In **Abbildung 2.6** ist der prinzipielle Aufbau eines solchen Hemisphärischen Analysators dargestellt. Grob kann zwischen drei Bauteilen unterschieden werden: Das (Elektronen-)Linsensystem, die beiden Halbkugeln und der Detektor. Ein gängiger Betriebsmodus ist der sogenannte *Fixed-Analyser-Transmission-Modus* (FAT). Dabei werden mittels elektrischer Felder im Linsensystem die Elektronen fokussiert und auf eine gewählte Passenergie abgebremst oder beschleunigt, sowie auf die halbkreisförmige Bahn zwischen den Halbkugeln des Analysators in Richtung Detektorsystem geführt. Für jede zu messende Kinetische Energie ist dabei eine bestimmte Beschleunigungs- bzw. Abbrems-Spannung notwendig. Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt deshalb schrittweise. Die zu messenden Energien werden sozusagen durchgeföhren, wobei einer dieser „Durchgänge“ als Scan oder Sweep bezeichnet wird. Für Winkelabhängige Messungen (z.B. für Röntgen-Photoelektronen-Beugung (XPD)) kann dabei über verschiedene Linsenmodi die Winkelakzeptanz des Analysators beeinflusst werden. Zwischen den Halbkugeln ist während der Messung eine Spannung angelegt, die auf die Passenergie abgestimmt ist, d.h. den Detektor erreichen nur Elektronen mit der entsprechenden Passenergie plus einer gewissen Unschärfe (endliches Auflösungsvermögen). Elektronen mit geringerer oder höherer Energie werden entweder so stark oder schwach abgelenkt, dass sie den Raum der beiden Halbkugeln nicht passieren können und eine Detektion verhindert wird. Als Detektor kommen meist Multichannel-Detektor-Systeme, bestehend aus mehreren Kanalelektronenvervielfachern (KEV, geläufig sind auch die Begriffe Channeltron oder *Channel Electron Multiplier* (CEM)) oder einer Mikrokanalplatte (*Micro-channel Plate* (MCP)) [100] zum Einsatz. Die eintreffenden Elektronen lösen dabei eine Kaskade von Sekundärelektronen (Elektronen-Lawine bis ca.  $10^8$  Elektronen) aus, deren Stromfluss

(proportional zur Anzahl der ursprünglich eingetroffenen Elektronen) als Messgröße (Intensität der Photoelektronen) im Detektor registriert wird.

Einer andere Analysator-Kategorie sind Time-of-Flight-(TOF)-Analysatoren zuzuordnen, bei denen die Kinetische Energie der zu analysierenden Photoelektronen anhand deren Flugzeit für eine bestimmte Strecke bzw. für bestimmte Trajektorien innerhalb eines Flugrohres bestimmt wird.[101] Ein Vorteil dieser Analysatoren ist ihr im Vergleich zu den HSAs erheblich größere Elektronen-Transmission.[101] Für die Bestimmung der Flugzeiten der Photoelektronen, wird allerdings ein "Start"-Signal benötigt, welches sich z.B. eine gepulste Anregungsquelle, allerdings mit einem erheblich gesteigerten technischen Aufwand, ermöglichen lässt (z.B. Single-Bunch-Modus an Synchrotrons oder Chopper-Wheels).[102, 103]



**Abbildung 2.6: Schematische Darstellungen des Photoionisations-Prozesses und eines Hemisphärischen Elektronen Analysators (HSA).** a) Photoemissions-Prozess für kernnahe Rumpfelektronen (links) und Valenzelektronen (rechts). b) Aufbau eines HSAs. Die emittierten Elektronen durchqueren zunächst das (Elektronen-)Linsensystem, in dem sie fokussiert und auf die Passenergie abgebremst werden (FAT-Modus). Aufgrund der Potential-Differenz der beiden Halbkugeln können nur Elektronen, deren Kinetische Energie der Passenergie entspricht, den Detektor erreichen.

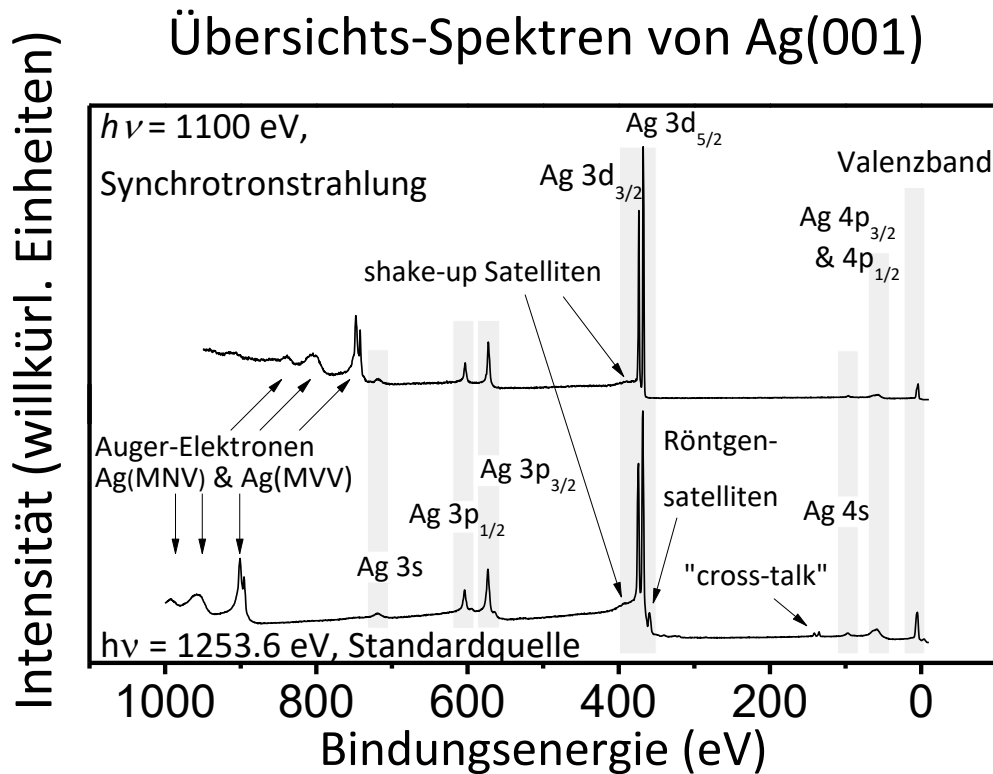
### 2.3.3. Photoelektronen-Spektrum

In einem Photoelektronen-Spektrum wird üblicherweise die Signal-Intensität in Form von Counts oder der Zählrate (*counts per second*: cps) der detektierten Photoelektronen gegen deren Bindungsenergie  $E_B$  oder Kinetischen Energie  $E_{Kin}$  aufgetragen. In **Abbildung 2.7** sind zwei Röntgen-Photoelektronen-Spektren eines Silber-Einkristalls

(Ag(001)) dargestellt, welche mit unterschiedlicher Anregungsstrahlung (monochromatische Synchrotronstrahlung der Energie 1100 eV und Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung einer Standard-Röntgenquelle der Energie 1253.6 eV) gemessen wurde und als Beispiel für ein typisches Übersichts-Spektrum mit allen Charakteristika dienen sollen. Im Bereich niedriger Bindungsenergien befinden sich die Emissionslinien des Valenzbandes. Die Rumpfniveau-Linien sind bei größeren Energien zu finden (im Silber-Spektrum ab ca. 50 eV). Die Intensität der Rumpfelektronen-Signale ist dabei abhängig von mehreren Parametern wie die Anzahl der Emitter, die Intensität der Anregungs-Strahlung, die Inelastische Mittlere freie Weglänge, die Sensitivitätsfaktoren bzw. Wirkungsquerschnitte und der Transmissions-Funktion des Analysators. Unter Berücksichtigung dieser Parameter lassen sich anhand der Intensitäten der Rumpfelektronen Aussagen über die Zusammensetzung der Probe treffen, wie z.B. über die relativen Atomverhältnisse oder nominellen Schichtdicken.

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist die Entartung der Rumpf-Niveaus mit gleicher Bahn-, aber unterschiedlicher Spin-Quantenzahl, also den p-, d- und f-Atomorbitalen, aufgehoben. Als Resultat sind die Signale der emittierten Rumpf-Elektronen mit einem Bahndrehimpuls von  $l \geq 1$ , in Dubletts aufgespalten. Die Besetzungsverhältnisse der aufgespaltenen Niveaus spiegeln sich in den Intensitätsverhältnissen der Dublett-Komponenten wider und entsprechen der Multiplizität  $(2j + 1)$  des Gesamtdrehimpulses  $j$ , welcher sich nach der Russel-Saunders-Kopplung aus der Addition des Bahndrehimpulses  $l$  und dem Spin  $s$  ergibt.

Direkt neben den Hauptlinien der Rumpfniveaus können bei höheren Bindungsenergien Nebenlinien auftreten, deren Intensität für eine Quantifizierung der Signale berücksichtigt werden müssen. Diese shake-up-, shake-off-Satelliten oder Plasmonen-Signale entstehen durch Energieverlustprozesse des Photoelektrons während der Emission. Ein gewisser Anteil der Photoelektronen überträgt dabei einen Teil seiner Energie entweder auf ein anderes Elektron im Festkörper, welches seinerseits dadurch angeregt (z.B. HOMO-LUMO-Übergang) oder emittiert wird, oder regt unter Energieübertragung Plasmonen im Festkörper an. Diese Photoelektronen besitzen entsprechend ihrem Energieverlust eine geringere kinetische Energie und erscheinen im Spektrum bei höherer Bindungsenergie.



**Abbildung 2.7.** Übersichts-Spektren einer gesputterten Ag(001)-Oberfläche, (oben) aufgenommen mit Synchrotron-Strahlung ( $h\nu = 1100$  eV), (unten) aufgenommen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung ( $h\nu = 1253.6$  eV) einer Standardquelle. In beiden Spektren sind neben den Rumpfelektronen-Linien und das Valenzband von Silber auch Auger-Elektronen-Linien zu sehen. Da die Kinetische Energie von Auger-Elektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist, erscheinen die Signale der Auger-Elektronen auf der Bindungsenergie-Skala bei unterschiedlichen Werten wenn unterschiedliche Anregungsenergien verwendet wurden. Im Spektrum der Standardquelle sind neben den Rumpfelektronen-Signalen jeweils bei niedrigeren Bindungsenergien Röntgensatelliten zuerkennen, welche bei monochromatischer Anregungsstrahlung nicht auftreten. Durch „Fremd“-Anregung durch die zweite Anode bei Twin-Anoden, welche oft in Standard-Röntgenquellen verwendet werden, können sogenannte „cross-talk“-Signale auftreten.

Als Folge-Prozess der Photoemission eines Rumpfelektrons kann das Rumpfloch durch ein Elektron aus einem höheren Energie-Niveau aufgefüllt werden. Das Elektron verliert dabei Energie, welche entweder als Licht (Fluoreszenz) freigesetzt oder für die Emission eines Auger-Elektrons (vgl. **Abbildung 2.12 b**) aufgewendet wird. Die Kinetische Energie des Auger-Elektrons hängt somit von dem Übergang des Elektrons von dem höheren Niveau auf das Niveau des Loches sowie der Ionisationsenergie des Auger-Elektrons ab und ist deshalb unabhängig von der Anregungsenergie. In den Photoemissions-Spektren erscheinen die Signale von bestimmten Auger-Elektronen immer bei denselben Kinetischen Energien, auf der Bindungsenergie-Skala variieren die Werte in



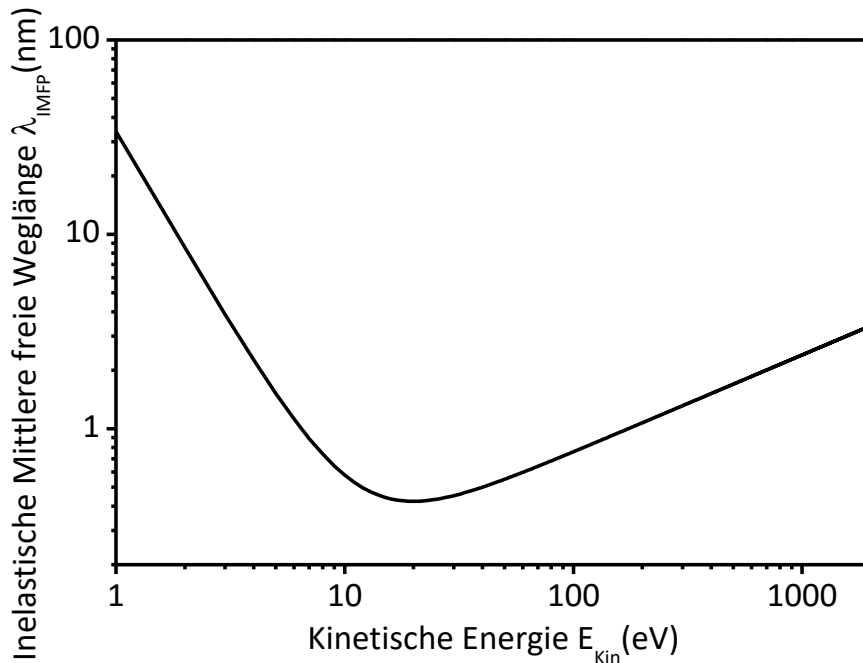
Abhängigkeit der Anregungsenergie (vgl. **Abbildung 2.7**). Bei der Verwendung von Standard-Röntgenquellen hängt die emittierte Strahlung (Anregungsenergie der Photoelektronen) von dem Anodenmaterial ab. Im Anodenmaterial treten neben dem „Haupt“-Übergang weitere Übergänge mit größerer emittierter Energie aber deutlich geringerer Intensität auf, die im Photoelektronen-Spektrum zu Röntgen-Satelliten führen. Im Prinzip wird das gesamte Spektrum noch einmal dargestellt, allerdings mit zu niedriger Bindungsenergien verschobener Energielage und (definiert) geringerer Intensität. Mittels eines Monochromators lässt sich das Auftreten von Röntgen-Satelliten in den Spektren verhindern.

Standard-Röntgenquellen sind meist mit einer Zwillings-Anode mit unterschiedlichen Anodenmaterialien ausgestattet (z.B. Aluminium und Magnesium). Unerwünschterweise können beim Betrieb der Quelle Elektronen auf die andere Seite der Zwillings-Anode und damit auf das andere Anoden-Material beschleunigt werden. Diese „Fremd“-Anregung kann zu sogenannten „cross-talk“-Signalen im Spektrum führen, welche um einen für dieses Anoden-Material charakteristischen Energiebetrag verschoben sind (vgl. **Abbildung 2.7** „cross-talk“-Signal bei 233 eV niedriger Bindungsenergie im Vergleich zum Ag 3d-Hauptsignal). In der Regel wird beim Design von Röntgenquellen mit Zwillings-Anoden darauf geachtet, den „cross-talk“ möglichst gering zu halten (Intensität < 0.35% [104]).

#### **2.3.4. Oberflächenempfindlichkeit**

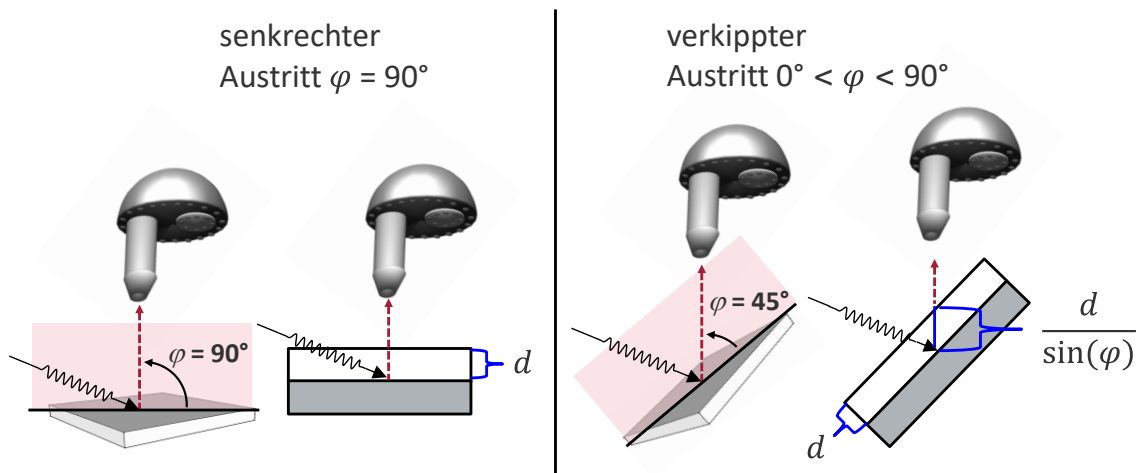
Die Eindringtiefe der Anregungs-Strahlung beträgt zwar mehrere Mikrometer, trotzdem wird die PES den oberflächensensitiven Messmethoden zugeordnet. Die Informationstiefe, welche durch die Austrittsweite der Photoelektronen festgelegt wird, ist als dreimal dem Wert der Inelastischen Mittleren freien Weglänge (IMFP)  $\lambda_{\text{IMFP}}(E_{\text{kin}})$  definiert und ist auf wenige Nanometer begrenzt. 95% der detektierten Photoelektronen mit einer bestimmten Kinetischen Energie stammen aus Atomen, die sich bis zu dieser Tiefe in der Probe befinden. Definitionsgemäß entspricht die IMFP der durchschnittlichen Strecke (entlang der Trajektorien), welche Teilchen (hier die Photoelektronen) mit einer definierten (kinetischen) Energie innerhalb eines Mediums zurücklegen können, bevor inelastische Kollisionen auftreten.[105] Der prinzipielle Verlauf der IMFP in

Abhängigkeit der kinetischen Energie ist zwar für jedes Material ähnlich (vgl. **Abbildung 2.8**), allerdings ist der genaue Verlauf von dem durchquerenden Material und dessen Dichte abhängig.[105]



**Abbildung 2.8: Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer Kinetischen Energie** berechnet nach Seah & Dench für Organische Materialien mit der Dichte  $1.45 \text{ g/cm}^2$ . [106]

Neben empirischen Beschreibungen [106] der Kurven für verschieden Arten von Materialien, sind in der Literatur auch theoretische Berechnungen [107-109] bekannt. Die Oberflächen-Sensitivität der Photoemissions-Spektroskopie kann also durch Erniedrigung der Anregungsenergie gesteigert werden. Aufgrund dessen besitzt die Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) generell eine höhere Oberflächenempfindlichkeit als die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. als die Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Oberflächen-Sensitivität besteht durch Verkippung der Probe bezüglich der Analysator-Achse, wodurch die effektive Austrittstiefe eines Photoelektrons erhöht wird, welches aus einem Atom einer bestimmten Festkörperschicht emittiert wurde (vgl. **Abbildung 2.9**). Die Erhöhung der Oberflächen-Sensitivität resultiert somit daraus, dass sich der maximale Abstand zwischen Festkörperoberfläche und dem „Emissions“-Atom, also die „Tiefe“ bei dem das Photoelektron gerade so noch detektiert werden kann, mit der Verkippung abnimmt.



**Abbildung 2.9: Messgeometrie bei senkrecht zum Analysator und verkippt zum Analysator ausgerichteter Probe.** Durch Verkippen der Probe kann der Austrittswinkel der detektierten Photoelektronen (unter Berücksichtigung der Winkeltoleranz des Analysators) und damit die Oberflächensensibilität der Messung variiert werden. Der Weg  $d$ , den ein emittiertes Elektron innerhalb der Probe zurücklegen muss, bevor es die Probenoberfläche erreicht, ist abhängig vom Winkel  $\varphi$ . Bei verkippter Messgeometrie ( $0^\circ < \varphi < 90^\circ$ ) ändert sich dieser um dem Faktor  $(\sin \varphi)^{-1}$  im Vergleich zu senkrechtem Austritt ( $\varphi = 90^\circ$ ).

## 2.4. Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED)

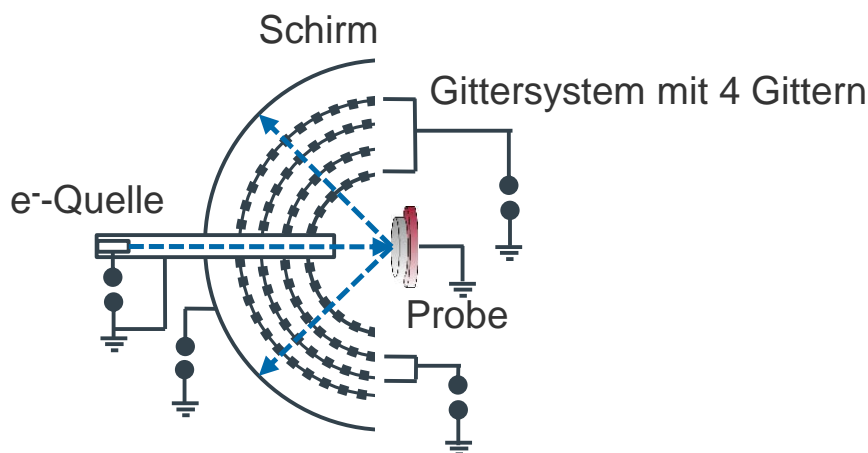
Die Beugung Niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) ist eine gut geeignete und dementsprechend weitverbreitete Methode zur Untersuchung der Fernordnung von Oberflächen. Die Beugung von Elektronen beruht auf deren Wellencharakter welcher 1924 von de Broglie postuliert [110] und drei Jahre später von Davison und Germer experimentell an einem Nickel-Kristall nachgewiesen wurde.[111] Für Geschwindigkeiten unterhalb der Lichtgeschwindigkeit kann in die de Broglie-Beziehung ( $\lambda = h / p$ ) der klassische Impuls ( $p = m_e v$ ) des Elektrons eingesetzt werden, woraus folgender Zusammenhang zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  des Elektrons und dessen kinetischer Energie resultiert:

$$\lambda = h / \sqrt{2m_e E_{Kin.}}$$

Die kinetische Energie der Elektronen ( $E_{Kin} = 10 - 500 \text{ eV}$ ) wird im LEED-Experiment so gewählt, dass deren Wellenlänge sich im Bereich atomarer Abstände befindet. Gleichzeitig entspricht die mittlere freie Weglänge der Elektronen (IMFP) bei diesen Energien einer bis weniger Atomlagen, weshalb die Messmethode als sehr oberflächenempfindlich einzustufen ist. Die senkrecht bestrahlte (meist) kristalline Probe dient

## Kapitel 2. Theoretische Grundlagen: 2.4. Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED)

dabei als Beugungsgitter für die Elektronen. In **Abbildung 2.10** ist ein Vier-Gitter-LEED-System in Rückstreu-Geometrie schematisch dargestellt. Die unter konstruktiver Interferenz rückgestreuten Elektronen werden an einem hemisphärischen Leuchtschirm detektiert. Dabei passieren sowohl die elastisch, als auch inelastisch gestreute Elektronen feldfrei den Raum zwischen Probe und dem ersten (innersten) Gitter (kleinster Durchmesser). Zwischen den Gittern zwei und drei wird eine variable Gegenspannung (Suppressor-Spannung) zur Reduktion der detektierten inelastisch gestreuten Elektronen angelegt. Das vierte (äußere) Gitter (größter Durchmesser) beschleunigt die Elektronen zur Detektion auf den Leuchtschirm.



**Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Rearview-4-Gitter-LEED-Systems.** Die Probe wird mit einem fokussierten Strahl niederenergetischer Elektronen aus der Elektronen-Quelle senkrecht beschossen. An der periodischen Struktur der Proben-Oberfläche werden diese gebeugt. Am Gitter-System werden inelastisch gestreute Sekundär-Elektronen durch eine Gegenspannung herausgefiltert. Das äußere Gitter beschleunigt die rückgestreuten Elektronen auf den Detektionsschirm.

Im Rahmen der einfachen kinematischen Theorie, unter der Näherung, dass alle Elektronen nur einfach gestreut werden, kann anhand dem Auftreten der Beugungsreflexe (Spots) und deren Anordnung, auf die periodische Struktur parallel der Oberfläche geschlossen werden. Beiträge weiterer Schichten knapp unterhalb der Oberfläche der Probe liefern zusätzlich Modulationen der Spotintensitäten in Abhängigkeit der Elektronen-Energie und können nur unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung beschrieben werden. Für die Analyse solcher  $I(E)$ -Kurven sollte deshalb auf die dynamische Theorie zurückgegriffen werden, welche eben auch Mehrfachstreuung berücksichtigt. Auf die dynamische Theorie wird hier nicht weiter eingegangen. Im

Nachfolgenden werden die Beugungs-Bedingungen für ein LEED-Bild anhand der kinematischen Theorie erklärt.

Ein LEED-Bild kann nur dann entstehen wenn die Laue-Bedingungen erfüllt werden. Konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn die Differenz der Wellenvektoren der elastisch gestreuten Welle  $\vec{k}'$  und der einfallenden ebenen Welle  $\vec{k}_0$  einem reziproken Gitter-Vektor  $\vec{G}$  entspricht. Da allerdings die Translations-Symmetrie senkrecht zur Oberfläche ziemlich eingeschränkt ist, ist die Laue-Bedingung senkrecht zur Oberfläche als sehr schwach anzusehen. Die senkrechte Komponente des Streuvektors ist somit nur durch die Energieerhaltung vorgegeben und nur die parallele Komponente  $\vec{k}'_{\parallel}$  muss einem reziproken Oberflächen-Vektor  $\vec{G}_{\parallel}$  entsprechen. Die Differenz  $\vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_0$  entspricht dabei dem Impulsübertrag  $\vec{K}_{\parallel}$ . Es gilt daher:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G}_{\parallel}$$

Jedem realen Gitter-Vektor  $\vec{a}_i$  ist ein entsprechender reziproker Gitter-Vektor  $\vec{a}_j^*$  im reziproken Raum zugeordnet:

$$\vec{a}_j^* \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$$

Jeder Punkt im reziproken Gitter entspricht dabei einer Ebenenschar des Raumgitters. Im zweidimensionalen Fall einer Oberfläche entspricht das reziproke Gitter allerdings Stäben. Für die Laue-Bedingung gilt nun:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{G}_{\parallel} = 2\pi n_i \quad \text{mit} \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Graphisch können die Laue-Bedingungen mit Hilfe der Ewald-Konstruktion dargestellt werden.[112] Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel, deren Radius dem Betrag des einfallendem Wellen-Vektors  $\vec{k}_0$  entspricht, mit den reziproken Gitterstangen ergeben nun die Richtungen, in denen Beugungsreflexe beobachtet werden können.

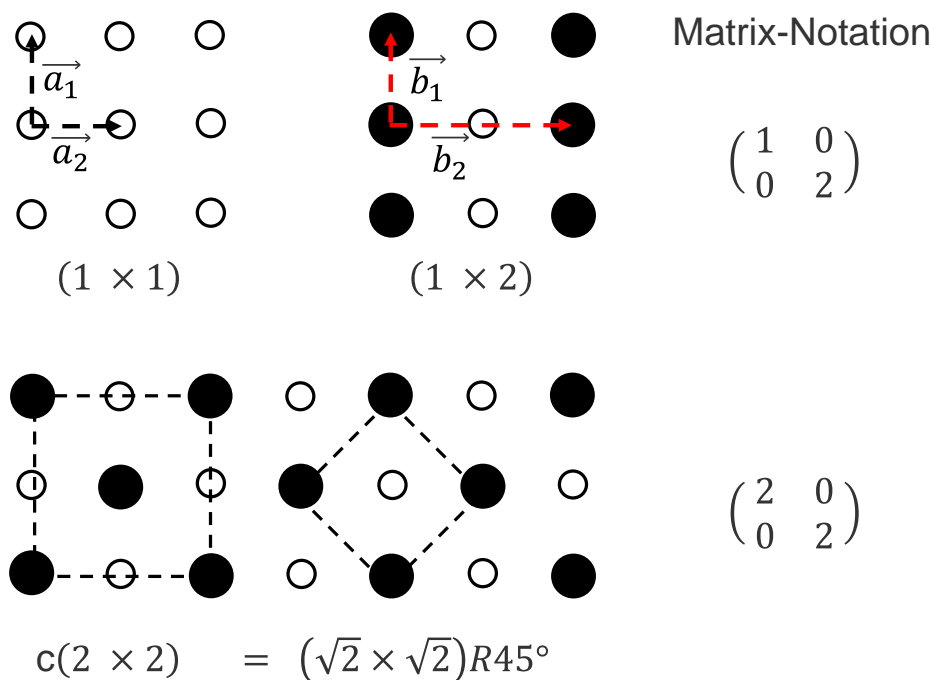
Für eine weitergehende Beschreibung beider Theorien sei auf folgendes sehr ausführliche Buch von van Hove et al. verwiesen.[113]

Anhand der Spots des LEED-Bildes kann die Güte der Oberfläche abgeschätzt werden. Je schärfer die Spots desto ungestörter die Ordnung der periodischen strukturierten

Oberfläche. Bei einer idealen Oberfläche wird die Breite der (scharfen) Spots im Beugungsbild auf dem Detektionsschirm nur noch von dem Auflösungsvermögen des verwendeten LEED-Systems begrenzt.

### 2.4.1. Beschreibung von Überstrukturen mittels Wood- und Matrix-Notation

Periodische Überstrukturen auf Festkörper-Oberflächen durch Adsorption (von Atomen, Ionen oder Molekülen) oder durch Rekonstruktion sind in den entsprechenden LEED-Aufnahmen als zusätzliche Spots bei kleineren Elektronen-Energien zu sehen. Die Beschreibung des Überstruktur-Gitters mit den Basis-Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  erfolgt dabei in Bezug auf das Gitter des Substrates mit den Basis-Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  und erfolgt in der Regel mittels der Wood- oder der Matrix-Notation. In **Abbildung 2.11** sind Beispiele für Überstrukturen inklusive deren Wood- und Matrix-Notation aufgeführt.



**Abbildung 2.11: Beispiele für Überstrukturen.** Oben links: Periodizität des Grundgitters (Keine wirkliche Überstruktur). Oben rechts: (1 x 2) –Überstruktur, daneben die entsprechende Matrix-Notation. Unten: c(2x2) – Überstruktur, inklusive anderer Schreibweise, daneben die entsprechende Matrix-Notation.

In der Wood-Notation werden die Längenverhältnisse der reziproken Gitter-Vektoren und den entsprechenden Gitter-Vektoren in Klammern gesetzt und ggf. der Winkel zwischen  $\vec{a}_1$  und  $\vec{b}_1$  mit  $R$  und dem Winkel angegeben.[95] Des Weiteren können die

Buchstaben p (für primitiv) oder c (für zentriert, d.h. das Zentrum der Zelle ist äquivalent zu den Eckpunkten) vorangestellt werden, wobei der Buchstabe p in der Regel nur dann vorangestellt wird, wenn es auch eine zentrierte Zelle gleicher Größe gibt. Voraussetzung für die Wood-Notation ist, dass der Winkel zwischen  $\vec{b}_1$  und  $\vec{a}_1$  gleich dem Winkel zwischen  $\vec{b}_2$  und  $\vec{a}_2$  ist oder die Überstruktur und die Unterlage den gleichen Bravaisnetztyp besitzen ansonsten muss auf die Matrix-Notation ausgewichen werden.[95] Mit der Matrix-Notation lassen sich alle möglichen periodischen Überstrukturen beschreiben. Die Matrix  $\mathcal{S}$  beschreibt dabei den Zusammenhang Netzvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  als Linearkombination der Basis-Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  der Grundstruktur:

$$\vec{b}_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2$$

$$\vec{b}_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2$$

Dabei lassen sich drei verschiedene Überstrukturen unterscheiden: einfache Strukturen, bei denen alle Positionen gleichwertig ist ( $S_{ij}$  ist ganzzahlig), Koinzidenz-Strukturen, bei denen nicht alle Positionen gleichwertig sind ( $S_{ij}$  ist rational), sowie inkohärente oder inkommensurable Strukturen, bei denen die Überstruktur unabhängig von der Unterstruktur ist ( $S_{ij}$  ist reell).

## 2.5. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie

Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) ist der Oberbegriff eine Reihe Spektroskopie-Methoden bei denen die Absorption von Röntgen-Strahlung untersucht wird. Eine gängige XAS-Methode ist z.B. die im Folgenden beschriebene Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.

### 2.5.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)

Bei der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS, *Near-edge X-ray Absorption Fine Structure*) handelt es sich um eine zur Gruppe der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie zugehörigen Spektroskopie-Methoden zur Untersuchung von Festkörpern. Wie bei allen verschiedenen Varianten der Röntgen-Absorptions-Spektroskopischen Methoden ist eine durchstimmbare monochromatische Anregungsquelle

notwendig, wie z.B. Synchrotron-Strahlung. Durch Anregung mittels weicher Röntgenstrahlung werden kernnahe Elektronen in unbesetzte Zustände (z.B. im Valenzband, Atom- oder Molekülorbitale) angeregt (vgl. **Abbildung 2.12 a** ). Die Anregungsenergie wird dabei im Bereich der Ionisationsschwelle des untersuchten Elements variiert. An der Absorptionskante entspricht die Energie der anregenden Photonen exakt der Resonanz-Energie eines Übergangs. Die Bezeichnung der Absorptionskante erfolgt meist (so auch in der vorliegenden Arbeit) nach den Schalen der Rumpfniveaus, aus denen die Elektronen angeregt werden (K-Kanten,  $L_{3,2}$ -Kanten). In der Literatur werden die Kanten aber auch des Öfteren nach den Rumpforbitalen bezeichnet (1s-Kante, 2s-Kante). Die Spektren werden im Bereich (also nahe) der Absorptionskante des zu untersuchenden Elements aufgenommen. Daher stammt der Name der Spektroskopie-Methode. Oberhalb der Ionisationsschwelle werden die Elektronen in unbesetzte Zustände des Kontinuums angeregt. Aufgrund deren sehr kurzen Lebensdauer führen diese Zustände zu stark verbreiterten Signalen in den Spektren. Bei höheren Photonenenergien findet Photoemission statt (vgl. **Abbildung 2.12 b** ).

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{fi}$  , für die Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau (Zustand  $i$ ) in einen unbesetzten Zustand (Zustand  $f$ ), lässt sich quantenmechanisch mit Fermis Goldener Regel beschreiben. Das Photonenfeld kann dabei als zeitabhängige Störung (Störoperator  $\hat{H}'(t)$ ) betrachtet werden.[97] Die Übergangswahrscheinlichkeit der Röntgen-Absorption  $w_{fi}$  ist proportional zum Produkt des Betragsquadrates des Matrixelement des Störoperators und der Zustandsdichte  $\rho_f(E)$ .

$$w_{fi} \sim \left| \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E)$$

Der Störoperator wird dabei durch das Produkt des elektrischen Feldvektors  $\underline{E}$  (oder  $\vec{E}$ ) der einfallenden Strahlung am Ort der Anregung und des Übergangsdipolmoments  $\underline{\mu}$  beschrieben.

$$w_{fi} \sim \left| \langle \Psi_f | \underline{E} \underline{\mu} | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho_f(E)$$

Im Rahmen der elektrischen Dipol-Näherung kann das Übergangsdipolmoment mit dem Ortsvektor  $\underline{r}$  beschrieben werden ( $\underline{\mu} = e \underline{r}$ ).

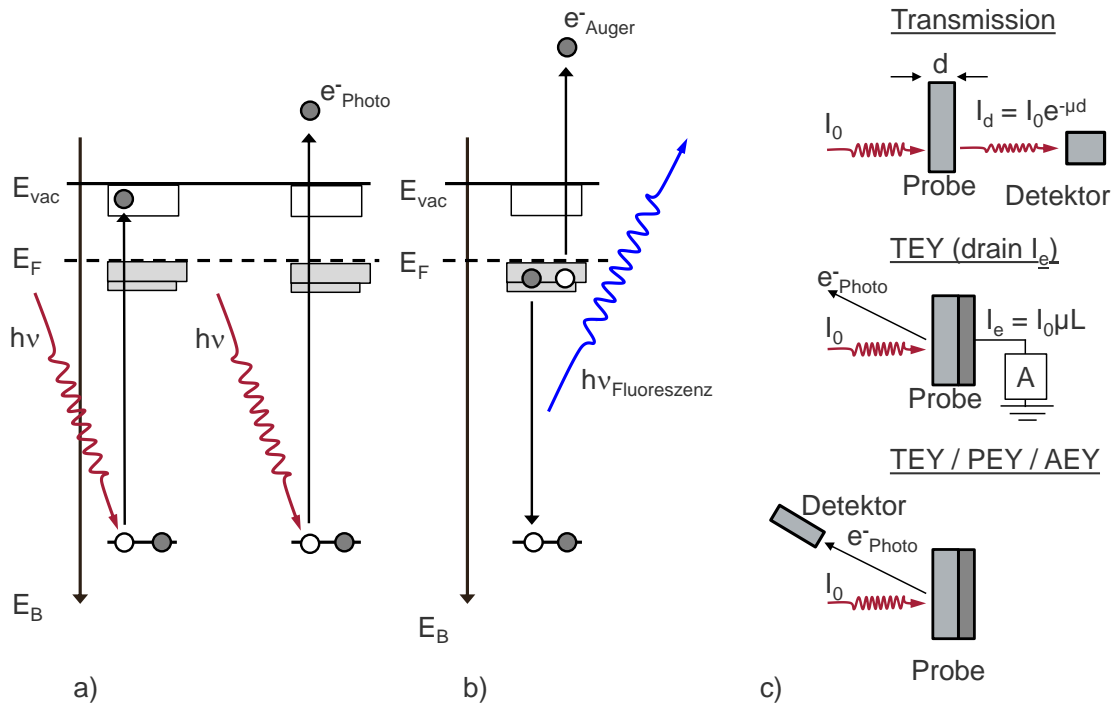


$$w_{fi} \sim |\langle \Psi_f | \underline{E} \cdot \underline{r} | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f(E)$$

Die bei der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie erhaltenen Informationen über die unbesetzten Zustände lassen Rückschlüsse auf die chemische Umgebung, sowie die Ladungsverteilung und Bindungseigenschaften der jeweiligen Atomsorten zu.[114] Des Weiteren können abhängig von der Art der adsorbierten Moleküle Informationen über deren molekulare Orientierung an der Substrat-Oberfläche erhalten werden.[114, 115] Zusammen mit den Informationen aus der Photoemissions-Spektroskopie über die besetzten Zustände, gewährt die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie somit einen erweiterten Einblick in die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Probe.

Für die Aufnahme von Spektren lassen sich prinzipiell verschiedene Detektionsmethoden verwenden (vgl. **Abbildung 2.12 c** ). Die Detektion der transmittierten Röntgen-Strahlung kann nur bei einer transparenten Probe oder einer Probe in der Gasphase angewendet werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit einkristallinen (vorwiegend metallischen) Substraten, kommen deshalb nur andere Detektionsmöglichkeiten in Frage, welche nicht direkt die Absorption sondern indirekt die Auswirkung von Folgeprozessen der Absorption detektieren. Als Folgeprozess der Röntgen-Absorption kann ein Elektron aus einem höheren Energie-Niveau das Rumpfloch auffüllen. Die überschüssige Energie kann dabei entweder als elektromagnetische Strahlung (Fluoreszenz) freigesetzt werden oder zur Emission eines Auger-Elektrons führen. Eine Möglichkeit ist die Detektion der fluoreszierten Strahlung. Allerdings ist diese Detektionsmöglichkeit vergleichsweise wenig oberflächenempfindlich und für die Untersuchung von ultradünnen Filmen deshalb weitestgehend ungeeignet. Aufgrund ihrer größeren Oberflächen-Empfindlichkeit sind deshalb die Sekundärelektronen detektierenden Methoden besser für die in dieser Arbeit untersuchten Proben geeignet. Dabei werden drei Detektionsmethoden unterschieden: *Total Electron Yield-Modus (TEY)*, *Partial Electron Yield-Modus (PEY)*, *Auger Electron Yield-Modus (AEY)*. Beim TEY-Modus werden alle emittierten Elektronen (d.h. mit allen möglichen unterschiedlichen kinetischen Energien) ermittelt und als Signal verwertet, welches allerdings einen großen Anteil an langsamen Elektronen besitzt, welche durch inelastische Stöße Energie verloren haben und eher aus tiefer liegenden Schichten der Probe emittiert worden sind. Deshalb ist der

TEY-Modus im Vergleich zum PEY- und AEY-Modus am wenigsten oberflächenempfindlich.



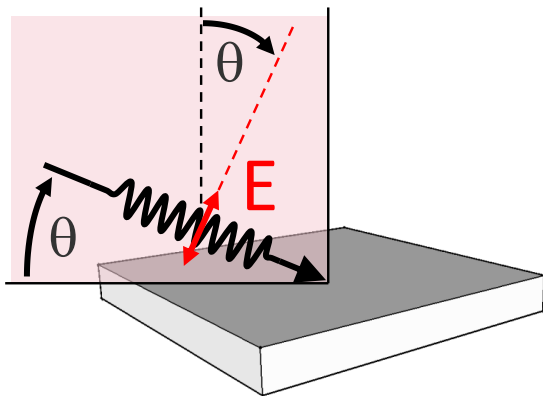
**Abbildung 2.12: Energie-Schema des Röntgen-Absorptions-Prozesse und dessen Folgeprozesse, sowie Detektionsmöglichkeiten.** a) Durch Röntgen-Absorption kann ein Rumpfelektron in gebundene (unbesetzte) (links) oder in ungebundene Zustände angeregt werden (Emission als Photoelektron). b) Als Folgeprozess der Röntgen-Absorption kann ein Elektron aus einem höheren Energie-Niveau das Rumpfloch auffüllen. Die überschüssige Energie kann dabei entweder als elektromagnetische Strahlung (Fluoreszenz) freigesetzt werden oder zur Emission eines Auger-Elektrons führen. c) Detektionsmöglichkeiten zur Aufnahme von Röntgen-Absorptions-Spektren. Oben: Detektion der transmittierten Röntgen-Strahlung (Transmission), bei bekanntem  $I_0$  (Detektion z.B. mittels Ionenkammer). Mitte: Die Messung des Probenstroms (*drain-current*) ermöglicht indirekt Zugang zum *Total-Electron-Yield*-(TEY)-Modus. Unten: Detektion der emittierten (Photo- und/oder Auger-) Elektronen. Vor dem Detektor (z.B. Channeltron) wird in der Regel ein Abschwächungsfeld angelegt, wodurch nicht nur im *Total-Electron-Yield*-(TEY), sondern auch im *Partial-Electron-Yield*-(PEY) oder auch im *Auger-Electron-Yield*-(AEY)-Modus gemessen werden kann.

Die Detektion im TEY lässt sich dabei auf zwei unterschiedliche Weisen realisieren: Entweder werden die emittierten Elektronen direkt mit einem Kanalelektronenvervielfacher detektiert, wobei natürlich nicht der gesamte sondern nur ein Teilbereich des Raumwinkels erfasst wird; oder die emittierten Elektronen werden indirekt durch Messung des Probenstroms (*drain-current*) detektiert, welcher fließt um die positive

Ladung der entstandenen Löcher zu kompensieren. Aufgrund der relativ einfachen Realisierung findet meist die Messung des Probenstroms Anwendung oder wird simultan zu den anderen Detektionsmöglichkeiten mitverwendet. Im PEY-Modus werden die emittierten Elektronen meist mittels einem Kanalelektronenvervielfacher detektiert, wobei hier die Elektronen mit niedrigeren kinetischen Energien über ein vor dem Detektor geschaltetes Abschwächungs-Feld, mit variabler Gegenspannung, gezielt herausgefiltert werden. Ein Vorteil gegenüber des TEY-Modus ist die gesteigerte Oberflächenempfindlichkeit und Elementspezifität. Im AEY-Modus werden ausschließlich die als Folgeprozess der Absorption emittierten Auger-Elektronen detektiert. Für die Detektion wird in der Regel ein Elektronenanalysator (wie auch bei der Photoemissions-Spektroskopie) verwendet, dessen Energiefenster auf sehr kleine Werte eingestellt ist und mit der durchgeführten Synchrotron-Energie synchronisiert ist. Beim AEY-Modus ist die Oberflächenempfindlichkeit noch einmal gesteigert. Aufgrund der hohen Elementspezifität besitzt diese Methode auch ein hohes Signal-Untergrund-Verhältnis, allerdings aufgrund des meist sehr geringen Detektionswinkel des Elektronenanalysators ein eher schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis.

Je nach Experiment kann zur Anregung von Röntgen-Absorptions-Prozessen linear polarisierte Röntgenstrahlung verwendet werden. Durch Variation des Einfall-Winkel  $\theta$ , welcher bei der in **Abbildung 2.13** dargestellten Messgeometrie, dem Winkel zwischen der Probennormalen und der Polarisations-Richtung der einfallenden Strahlung entspricht, können Aussagen über die Orientierung unbesetzter Zustände bezüglich der Probennormalen getroffen werden.[114, 116] Dazu werden in der Regel die Spektren mindestens zweier (Extrem-)Winkel miteinander verglichen:  $\theta = 90^\circ$  (senkrechter Einfall) und, abhängig von Experimentaufbau,  $\theta = 10$  oder  $20^\circ$  (streifender Einfall). Die Aufnahme von Spektren bei waagerechter Einfall ( $\theta = 0^\circ$ ) ist zwar theoretisch (geometrisch) möglich, führt aber praktisch zu keinen brauchbaren Ergebnissen (endlicher Strahldurchmesser auf infinitesimal kleiner Probenfläche), weshalb auf streifenden Einfall ausgewichen wird. Eine Anisotropie der unbesetzten Zustände ist als Dichroismus der aufgenommenen Signale zu sehen. Beispielsweise lassen sich Aussagen über die Anisotropie der  $\text{MnO}_6$ -Einheiten in den epitaktischen MnO-Filmen (siehe Kapitel 4.1.1 *Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme*) oder über die Orientierung

der Phthalocyanin-Molekülebene relativ zur Probenoberfläche treffen (siehe Kapitel 4.3.1 *Molekulare Orientierung* und 4.4.2 *Grenzflächen CoPc / TiOx*).



**Abbildung 2.13: Messgeometrie für Röntgen-Absorptions-Experimente mit linear polarisierter Anregungsstrahlung** ( $p$ -polarisiert), bei der der Vektor des elektrischen Feldes  $E$  parallel ist zur, von der einfallenden Strahlung und Probennormalen aufgespannten Ebene. Durch Variation des Winkels  $\theta$ , zwischen der Probennormalen und der Polarisations-Richtung der einfallenden Strahlung, können Übergänge in unbesetzte Zustände mit unterschiedlicher Orientierung bezüglich der Probennormalen unterschieden werden.

## 2.6. Halbleiter

In diesem Kapitel werden kurz die wichtigsten Halbleitereigenschaften und die bei Halbleitern auftretende Bandverbiegung beschrieben. Für detailliertere Information über Halbleiter sei an dieser Stelle auf gängige Lehrbücher der Physik bzw. Festkörperphysik verwiesen.

### 2.6.1. Halbleitereigenschaften

Im Gegensatz zu Metallen ist bei Halbleitern und Isolatoren das oberste besetzte Band bei einer Temperatur von  $T = 0 K$  vollständig gefüllt.[95] Um zur Leitfähigkeit beitragen zu können müssen die Elektronen unter Überwindung der Bandlücke in ein unbesetztes Band (Leitungsband) angeregt werden. Halbleiter und Isolatoren werden dabei anhand ihrer Bandlücke unterschieden: während die Bandlücke bei Halbleitern im Bereich von  $kT$  mit  $T = 300 K$  liegt und damit Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ermöglicht, ist die Bandlücke bei Isolatoren wesentlich größer und somit keine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur möglich.[95] Mittels Dotierung z.B. durch Fremdatome mit anderer Anzahl an Valenzelektronen ( $n$ -, oder  $p$ -Dotierung), lässt sich

Leitfähigkeit von Halbleitern immens erhöhen. Zusätzliche Elektronen vom Dotierungsatom führen dabei zu Donator-Niveaus knapp unter dem Leitungsband und somit zu einer Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit (n-Dotierung oder n-Halbleiter), nimmt das Dotierungsatom dagegen ein Valenzelektron auf, so führt das entstandene Loch zu Akzeptor-Niveaus knapp oberhalb der Valenzband-Kante und die Leitfähigkeit aufgrund dieser Defektelektronen gesteigert wird (p-Dotierung oder p-Halbleiter).[95]

### **2.6.2. Bandverbiegung**

Bei Halbleitern können neben der auch bei Metallen auftreten Dipolschicht - Oberflächendipol, welcher aufgrund der abrupt endenden Kristall-Oberfläche entsteht (genauerer siehe Kapitel 2.7.4 *Push-Back-Effekt*) - an der Oberfläche zusätzliche Oberflächenladungen entstehen, welche aufgrund der geringen Anzahl beweglicher kompensierender Ladungsträger im Halbleitermaterial zu einer Bandverbiegung führen.[95] Die Reichweite dieser Störung der elektrischen Felder wird als Debye-Länge bezeichnet und ist abhängig von der Dichte der freien Ladungen im Volumenmaterial.[95]

## **2.7. Wachstum und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen**

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Wachstumsarten bei der Deposition von organischen und anorganischen Materialien im Ultra-Hoch-Vakuum sowie dabei auftretende Molekül-Substrat-Wechselwirkungen beschrieben.

### **2.7.1. Aufdampfen von dünnen Filmen im Vakuum**

Für die Untersuchung von dünnen Filmen und deren mögliche Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Substrat ist vor allem eine saubere und kontrollierte Präparation der Filme entscheidend. Mittels Ultra-Hoch-Vakuum-(UHV)-Bedingungen lässt sich dies realisieren. Allerdings unbedingt notwendig sind UHV-Bedingungen für die Konservierung einer sauberen Substrate-Oberfläche für den Zeitraum dessen Charakterisierung und der Präparation der zu untersuchenden Filme. Bei einem Druck  $1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  und einem Haftkoeffizient von 1 (welcher für reale Systeme niedriger ist) erfolgt die Bedeckung der Substrat-Oberfläche mit einer Monolage Adsorbat (aus dem Restgas) innerhalb einer Sekunde. Bei UHV-Bedingungen verlängert sich die Zeit bis zur Bildung einer Monolage erheblich.

## Kapitel 2. Theoretische Grundlagen: 2.7. Wachstum und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen

Die Verdampfung (eigentlich Sublimation) der Materialien kann in einem Elektronenstrahl-Verdampfer, oder einer Verdampfer-Zelle erfolgen, bei der ein mit Material gefüllter Tiegel resistiv geheizt wird oder das Material (z.B. Titan-Draht) durch Strom direkt geheizt wird. Das Material wird dabei so weit erhitzt, bis sich ein definierter Dampfdruck eingestellt hat und das Material mit einer konstanten Rate sublimiert. Da für die Verdampfung von Metallen sehr hohe Temperaturen notwendig sind, sind entsprechende Zellen in der Regel wassergekühlt, wodurch die Wärmeabstrahlung der Zelle in das UHV-System minimiert wird. Für eine erfolgreiche und reproduzierbare Präparation dünner Filme sind konstante Aufdampffraten notwendig. Vor jedem Aufdampfprozess wird diese mittels Schwingquarz überprüft.

Besonders gut geeignet für einen kontrollierten Aufdampf-Prozess sind Knudsen-Zellen. Bei der Knudsen-Zelle wird auf der Grundlage der von Martin Knudsen beschriebenen Molekularen Strömung [117] ein Molekular-Strahl des verdampften Materials erzeugt. Dies wird erreicht, indem die gasförmigen Teilchen aus dem Tiegel der Zelle durch eine kleine Öffnung in die UHV-Kammer expandiert werden. Der Durchmesser der Öffnung ist dabei deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Teilchen. Die Knudsen-Zahl  $Kn$ , welche dem Quotient aus der mittleren freien Weglänge  $\lambda_{IMFP}$  und dem Durchmesser  $l$  entspricht, ist somit größer 1:

$$Kn = \frac{\lambda_{IMFP}}{l} > 1$$

Aufgrund der Molekularen Strömung wechselwirken die Teilchen im Molekularstrahl nicht untereinander, sondern höchstens über Stöße mit den begrenzenden Wänden des UHV-Systems. Innerhalb der Zelle herrscht bei Betriebsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen dem kondensierten und der Gasphase des zu abzuscheidenden Materials. Aufgrund der geringen Größe der Öffnung wird der Zustand des Gases innerhalb der Zelle nicht vom Austritt durch die Öffnung der gasförmigen Teilchen beeinflusst. Der durch die Öffnung entweichende Molekularstrahl besitzt einen gleichmäßigen Fluss, welcher nur von der Temperatur und Molekularen Masse des Gases abhängt. Mit Knudsen-Zellen lassen sich niedrige Aufdampffraten besonders reproduzierbar realisieren. Niedrige Aufdampffraten begünstigen dabei die Diffusion der Teilchen an der Oberflächen (siehe Kapitel 2.7.2 *Wachstumsarten*) können somit das Wachstum von

geschlossenen Schichten fördern. Verdampfung-Prozesse unter kontrollierten Bedingungen mittels Knudsen-Zelle werden deshalb auch als Molekularstrahl-Epitaxie (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*)[118, 119] oder Organische Molekularstrahl-Deposition (OMBD, *Organic Molecular Beam Deposition*)[3] bezeichnet.

Die Präparation von ultra-dünnen Oxid-Filmen kann - wie in der in der vorliegenden Arbeit - mittels Reaktiver Deposition (RD) des entsprechenden Metalls in Gegenwart von Sauerstoff erfolgen. In einer Metall-Verdampfer-Zelle (meist eine Knudsen-Zelle) wird das Metall verdampft und reagiert an der Substrat-Oberfläche (bzw. der Oberfläche des schon gewachsenen Oxid-Films) mit dem Sauerstoff zum entsprechenden Oxid. Bei den verwendeten Drücken ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen noch so groß, dass eine Kollision der Reaktanden in der Gasphase nahezu ausgeschlossen werden kann. Bei den hier verwendeten Sauerstoff-Drücken im Bereich von  $10^{-7}$  oder  $10^{-6}$  mbar (siehe Kapitel 3.3.2 *Präparation der epitaktischen MnO-Filme* und 3.3.3 *Präparation der TiOx-Filme*) treffen zwar um ein Vielfaches mehr Sauerstoff-Moleküle auf die Oberfläche als Mangan- oder Titan-Atome, allerdings ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff deutlich geringer als 1 und des Weiteren kann nur ein Bruchteil der Sauerstoff-Moleküle die nötige Aktivierungsenergie für die Reaktion mit den Metall-Atomen aufbringen.

### **2.7.2. Wachstumsarten**

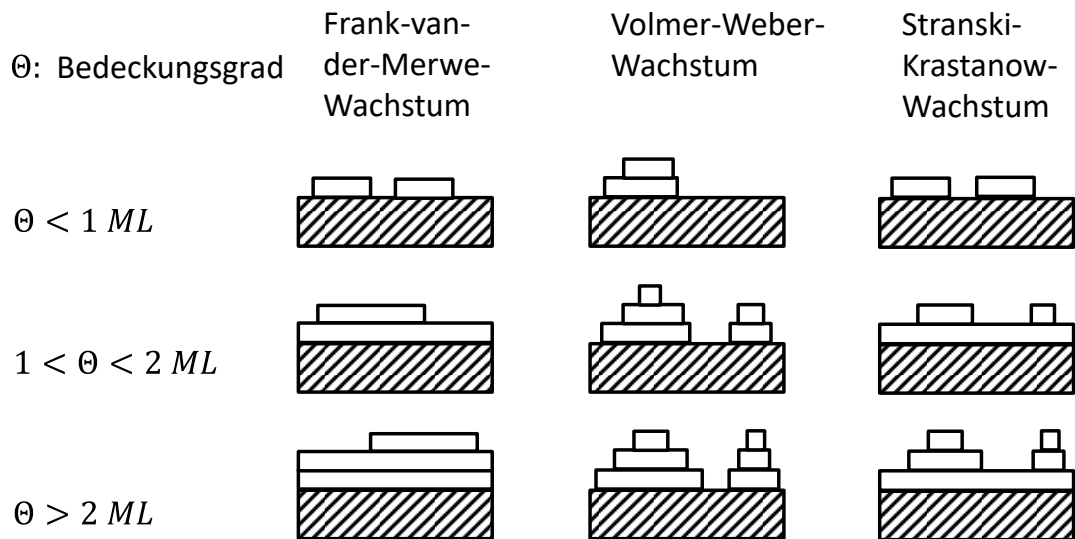
Nach dem die organischen oder anorganischen Materialien mittels Verdampfer-Zelle oder Knudsen-Zelle im UHV verdampft wurden, treffen die Moleküle oder Atome auf die Oberfläche des Substrates. Dort können verschiedene Prozesse ablaufen, welche gegenseitig in Konkurrenz stehen. Zum einen können die Atome oder Moleküle an der Substrat-Oberfläche adsorbieren. Im Gegenzug können adsorbierte Atome oder Moleküle wieder von der Substrat-Oberfläche desorbieren. Des Weiteren können Atome oder Moleküle in das Kristallgitter des Substrats eingebaut werden. Moleküle können an der Oberfläche dissoziieren. An der Substrat-Oberfläche können auch Diffusionsprozesse stattfinden, welche einen großen Einfluss auf das Wachstum ultra-dünner Filme besitzen können. Durch die Oberflächendiffusion wird die weitere Anlagerung von Atomen bzw. Molekülen an Wachstums-Keimen begünstigt. Das Verhältnis zwischen der Bildung neuer Keime und der Anlagerung von Teilchen an bereits bestehenden Keimen

## Kapitel 2. Theoretische Grundlagen: 2.7. Wachstum und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen

kann von der Aufdampftrate beeinflusst werden. Niedrige Aufdampfraten begünstigen die Oberflächen-Diffusion gegenüber der Bildung neuer Keime. Im Gegensatz dazu führen sehr hohe Aufdampfraten zu niedrigen Diffusionsraten und damit meist zu rauen Schichten.[120] Die Diffusionsrate hängt allerdings noch von weiteren Faktoren wie Rauigkeit der Substrat-Oberfläche und Substrat-Temperatur ab. In vielen Fällen lassen sich deshalb die Struktur und die Morphologie der aufgedampften Schichten durch nachträgliches Heizen der Probe – dem so genannten Post-Growth-Annealing (PGA) – beeinflussen.

Neben den Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Teilchen, spielen beim Wachstum dünner Schichten auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen eine Rolle. Je nachdem welche Kräfte überwiegen, werden dabei folgende Wachstumsmodi unterschieden [121]: reines Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Wachstum),[122] reines Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum),[123] sowie gemischtes Lagen-Insel-Wachstum (Stranski-Krastanow),[124] bei dem auf mindestens einer geschlossen gewachsenen Lage Inselwachstum stattfindet. In **Abbildung 2.14** sind diese drei unterschiedlichen Wachstumsmodi für verschieden ausgeprägte Bedeckungen schematisch dargestellt. Beim Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus wird auf der Substrat-Oberfläche erst eine Monolage (geschlossene Teilchen-Lage) ausgebildet, bevor die nächste Lage darauf weiterwächst. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Substrat sind dabei stärker als zwischen den Teilchen untereinander. Beim Vollmer-Weber-Wachstumsmodus bilden sich an den Wachstums-Keimen Cluster aus, die über die Substrat-Oberfläche verteilt sind und zu Inseln heranwachsen. Dabei können die Inseln ab einem bestimmten Bedeckungsgrad zusammenwachsen und geschlossene Schichten bilden. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen untereinander sind dabei stärker als zwischen den Teilchen und dem Substrat. Beim Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus handelt es sich um eine Kombination der beiden vorher beschriebenen Wachstumsmodi. Nach anfänglichem Lagen-Wachstum, wächst der Film unter Inselbildung weiter.





**Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi für unterschiedlich ausgeprägte Bedeckungen.** Dargestellt sind die drei im Text beschriebenen Modi für Filmwachstum auf Oberflächen für unterschiedlich ausgeprägte Bedeckungen.  $ML$  steht dabei für Monolage.

Ein geordnetes Wachstum einer Schicht auf einem Substrat wird als epitaktisches Wachstum bezeichnet. Nehmen die adsorbierten Teilchen dabei die Struktur des Substrates an, so wird dies als Pseudomorphie bezeichnet. Bei ultra-dünnen Anorganischen Filmen ist dies häufig zu beobachten. Als Voraussetzung für dieses Wachstum, dürfen sich die Gitterparameter des abgeschiedenen Materials und dem Substrat nicht besonders stark unterscheiden. Innerhalb der abgeschiedenen Schichten können aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter Verspannungen auftreten (epitaktische Spannung). Diese Spannungen innerhalb der Schichten können dabei sowohl kompressiv (laterale Druckspannung) als auch tensil (laterale Zugspannung) auftreten. Unter Umständen kann es deshalb zu Gitterfehlanspassungen kommen, welche in Versetzungen in den Schichten des aufgedampften Materials resultieren können. Organische Materialien können ebenfalls in epitaktischen Schichten wachsen.[3] Dabei weisen die gewachsenen organischen Filme oft eine wohldefinierte kristalline Ordnung auf, allerdings ohne Gitterübereinstimmung mit dem Substrat, weshalb dies auch als „quasi epitaktisches“ Wachstum bezeichnet wird.[3, 125] Für weiterführende Informationen zum Thema Wachstum von Materialien im UHV wird hier an entsprechende Fachliteratur verwiesen.[3, 126]

### **2.7.3. Chemi- und Physisorption**

Bei der Adsorption von Molekülen oder Materialien (z.B. Oxide) auf einem Substrat kann je nach Bindungsstärke zur Substrat-Oberfläche zwischen verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen unterschieden werden; insbesondere wird zwischen Physis- und Chemisorption unterschieden.[95] Bei der Physisorption sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in der Gasphase und der Substrat-Oberfläche schwach – mit einer Adsorptionseenthalpie kleiner als 50 kJ/mol – und beruhen auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Dipolen und / oder induzierten Dipolen (van-der-Waals-Kräfte). Bei der Chemisorption sind Wechselwirkungen stark – mit einer Adsorptionseenthalpie von mehr 50 kJ/mol im Bereich chemischer Bindungen angesiedelt.[95, 127] Allerdings kann nicht immer allein anhand der Adsorptionseenthalpie zwischen Chemi- und Physisorption unterschieden werden. Der bedeutendste Unterschied ist die Reversibilität der Prozesse. Im Gegensatz zur Physisorption erfordert die Chemisorption häufig eine Aktivierungsenergie und ist in der Regel nicht reversibel oder nur unter drastischen Bedingungen, wie z.B. hohe Temperaturen.[95, 127] Des Weiteren ist bei der Chemisorption eine Veränderung des adsorbierten Moleküls zu beobachten, z.B. Schwächung oder Auflösung (Dissoziation) von intramolekularen Bindungen in den adsorbierten Molekülen.[95, 127] Mittels Spektroskopischen Untersuchungen (z.B. PES) kann die Bindungsstruktur von adsorbierten Molekülen untersucht werden. Speziell der Vergleich mit den Spektren freier Moleküle, welche in der Gasphase gemessen oder berechnet wurden, kann deutlich machen, ob und ggf. wie stark die Moleküle bei der Adsorption an die Substrat-Oberfläche Veränderungen erfahren haben.

### **2.7.4. Push-Back-Effekt**

Der Push-Back-Effekt beschreibt Absenkung der Austrittsarbeit von Metallen als Folge der Adsorption von Atomen oder Molekülen. Wie in Kapitel 2.3 *Photoelektronen-Spektroskopie (PES)* erwähnt, entspricht die Austrittsarbeit der Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Vakuum-Niveau und hängt bei einem Metall-Einkristall von dem chemischen Potential des Metall-Festkörpers sowie einer Potentialdifferenz an der Metall-Oberfläche ab. Aufgrund der an Oberfläche abrupt endenden periodischen Volumen-Struktur des Kristalls, entsteht dort ein Oberflächendipol. Im

Gegensatz zur positiven Ladungsdichte der Atomrümpfe, welche ebenso abrupt abbricht, wie der Kristall an seiner Oberfläche endet, reicht die negative Ladungsdichte der Elektronen über die Grenzfläche zum Vakuum in dieses hinein.[128, 129] Die Oberfläche weist dabei eine Flächenladung aufgrund des Elektronendichte-Überschusses auf, welche durch Elektronendichte-Mangel innerhalb Festkörpers kompensiert wird. Aufgrund der hohen Dichte beweglicher Ladungen ist die Kompensation innerhalb einer Atomlage möglich.[129] Formal kann dies durch eine Dipolschicht an der Oberfläche beschrieben werden.[95] Ein austretendes Elektron muss den dadurch resultierenden Ladungsdichte-Gradienten zusätzlich überwinden: die Austrittsarbeit ist sozusagen erhöht. Durch Adsorption von Teilchen (Atomen oder Molekülen) wird die Überschuss-Elektronendichte an der Metalloberfläche verringert, in dem sie bildlich gesprochen in den Festkörper zurück gedrückt wird (push-back). D.h. die Strecke, welche die Überschuss-Elektronendichte über die Metalloberfläche hinausragt, wird dabei verringert, wodurch dementsprechend das Dipolmoment und folglich die Austrittsarbeit ebenfalls reduziert werden.[130] In der Literatur werden auf diesem Effekt beruhende Änderungen der Austrittsarbeit häufig im Bereich von 0.2 eV bis 0.3 eV beschrieben.[25, 131-134] Aufgrund des bildhaften Ausdrucks des Zurückdrückens der Elektronendichte wird dieser Effekt meist als Push-Back-Effekt bezeichnet,[134] wobei in der Literatur auch die Bezeichnung *Pauli repulsion* (Pauli-Abstoßung),[134] sowie die ebenfalls bildhaften Bezeichnungen *pillow-* [132, 133] oder *cushion*-Effekt [135] (beides englisch für Kissen) zu finden sind.

### **2.8. Datenauswertung**

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Schichtdicken der untersuchten Schichtsysteme ermittelt wurden. Des Weiteren wird die Fit-Prozedur der Photoemissions-Spektren mittels der Software Unifit 2011 erklärt und abschließend auf die Prozedur der Datenauswertung der Röntgenabsorptions-Spektren eingegangen.

#### **2.8.1. Bestimmung der nominellen Schichtdicken**

Für die Bestimmung der nominellen Schichtdicke einer Deckschicht auf einem Substrat anhand von Photoemissions-Spektren bieten sich zwei Möglichkeiten an. Eine Möglich-

keit besteht im Vergleich der Intensität eines Rumpfelektronen-Signales aus der Deckschicht mit der Intensität eines Rumpfelektron-Signales des Substrates. Die andere Möglichkeit besteht über die Abschwächung eines Rumpfelektron-Signales des Substrates beim Vergleich der Spektren vor und nach dem Aufbringen der Deckschicht. Für beide Methoden müssen allerdings folgende Annahmen getroffen werden, weshalb die auf diese Weise ermittelten Schichtdicken als nominelle Schichtdicken bezeichnet werden:

1. Die einzelnen Lagen innerhalb der Deckschicht sind geschlossen (Lagen-Wachstum).
2. Die Elemente im Substrat und in der Deckschicht, deren Rumpfelektronen-Signale verglichen werden, sind homogen verteilt (zumindest in vertikaler Richtung).
3. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen aus Substrat und Deckschicht werden als gleich angenommen.

Bei der ersten Methode wird die nominelle Schichtdicke anhand der Intensitäten eines Rumpfelektronen-Signales aus der Deckschicht und eines Rumpfelektron-Signales des Substrates ermittelt. Die Intensität des Substrat-Signals wird durch die Deckschicht abgeschwächt, wobei sich ein exponentieller, an das Gesetz von Lambert-Beer erinnernder Zusammenhang ergibt:

$$I_S = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_{IMFP} \cdot \cos \theta}}$$

$I_S$ : Intensität des Substrat-Signals nach der Deposition des Filmes,  $I_{S,0}$ : Ausgangs-Intensität des Substrat-Signals vor der Deposition des Filmes,  $\theta$ : Verkippungs-Winkel der Probe (wobei folgender Zusammenhang zwischen  $\theta$  dem in **Abbildung 2.9** beschriebenen Winkel  $\varphi$  gilt:  $\theta = 90^\circ - \varphi$ ),  $d$ : nominelle Schichtdicke,  $\lambda_{IMFP}$ : mittlere freie Weglänge.

Für die Intensität der Deckschicht gilt dabei folgender Zusammenhang:

$$I_D = I_{D,\infty} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{IMFP} \cdot \cos \theta}} \right)$$

$I_D$ : Intensität des Deckschicht-Signals nach der Deposition des Filmes,  $I_{D,\infty}$ : Intensität des Deckschicht-Signals bei einer angenommenen Schichtdickdicke, welche größer als die Informationstiefe ist.

$$d = \lambda_{IMFP} \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_D \cdot I_{S,0}}{I_S \cdot I_{D,\infty}} \right)$$

Da für Bestimmung anhand dieser Methode nur die Signale aus den Spektren nach erfolgter Film-Deposition verwendet werden, werden die Intensitäten  $I_{S,0}$  und  $I_{D,\infty}$  durch die Empfindlichkeits-Faktoren der Rumpfniveaus  $\sigma_S$  und  $\sigma_D$  (vgl. Kapitel 2.3 *Photoelektronen-Spektroskopie (PES)*) sowie der Anzahl der Emitter pro Volumeneinheit ersetzt, welche sich für Deckschicht und Substrat jeweils aus den Quotienten aus der Dichte  $\rho$  und molaren Masse  $M$ , ergeben. Des Weiteren werden noch die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente über die Faktoren  $x_S$  und  $x_D$  berücksichtigt. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d = \lambda_{IMFP} \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{x_S \cdot I_D \cdot \sigma_S \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_S}{x_D \cdot I_S \cdot \sigma_D \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_D} \right)$$

Bei der zweiten Methode erfolgt die Bestimmung der nominellen Schichtdicke  $d$  anhand der Abschwächung eines Substrat-Signals und der nominellen Schichtdicke. Es gilt der gleiche wie oben schon beschriebene Zusammenhang:

$$I_S = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_{IMFP} \cdot \cos \theta}}$$

$I_S$ : Intensität des Substrat-Signals nach der Deposition des Filmes,  $I_{S,0}$ : Ausgangs-Intensität des Substrat-Signals vor der Deposition des Filmes,  $\theta$ : Verkippungs-Winkel der Probe (wobei folgender Zusammenhang zwischen  $\theta$  dem in **Abbildung 2.9** beschriebenen Winkel  $\varphi$  gilt:  $\theta = 90^\circ - \varphi$ ),  $d$ : nominelle Schichtdicke,  $\lambda_{IMFP}$ : mittlere freie Weglänge.

Allerdings wird hier die Intensität  $I_{S,0}$  des Substrat-Signals aus dem Spektrum eingesetzt, welches vor der Deposition der Deckschicht aufgenommen wurde. Bei  $\theta = 0^\circ$  kann die Gleichung folgendermaßen umgeformt werden.

$$\Rightarrow d = \lambda_{IMFP} \cdot \ln \frac{I_{S,0}}{I_S}$$

Die Bestimmung der nominellen Schichtdicken (sowohl Oxid- als auch Phthalocyanin-Filme) in dieser Arbeit erfolgte nach der ersten Methode. Bei den Phthalocyanin-Filmen ist die nominelle Schichtdicke des Öfteren zusätzlich in Monolagen (ML) angegeben. Als Dicke einer Monolage der Phthalocyanin-Moleküle werden dabei 0.34 nm für eine flachliegende molekulare Orientierung angenommen, bei denen die Molekülebene parallel zur Substrat-Oberfläche orientiert ist und entspricht dem mittels Pulverdiffraktometrie ermitteltem Molekül-Abstand von  $\alpha$ -polymorphen TMPcs.[70-72]

### **2.8.2. Fit-Prozedur via Unifit 2011**

Die Peakfit-Analyse der Rumpfelektronen-Spektren wurde mittels des Programms Unifit 2011 (Unifit Scientific Software GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Prozedur des Peakfittings erfolgt in diesem Programm nach dem Marquardt-Levenberg-Verfahren, einem numerischen Optimierungsalgorithmus, der auf der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate basiert.[136-139] Für die Berechnung der Fit-Komponenten (Singulett- oder Dublett-Linien) kann dabei zwischen multiplikativ gekoppelten, additiv gekoppelten oder gefalteten Gauß- und Lorentz-Linien (Voigt-Profil) mit absoluten oder relativen Fitparametern gewählt werden.[136]

Während sich der Lorentz-Anteil sich im Wesentlichen auf die limitierte Lebenszeit des Rumpfloch-Zustandes zurückführen lässt, spielen bei dem Gauß-Anteil mehrere Effekte eine Rolle. Neben der Anregungsstrahlung und Spektrometer bedingten Prozessen der Messung der Photoelektronen, können auch thermische Anregungen, sowie chemische, strukturelle und elektronische (Doping) Inhomogenitäten im direkten Umfeld der Emitter-Atome zur Gauß-Verbreiterung beitragen.[140]

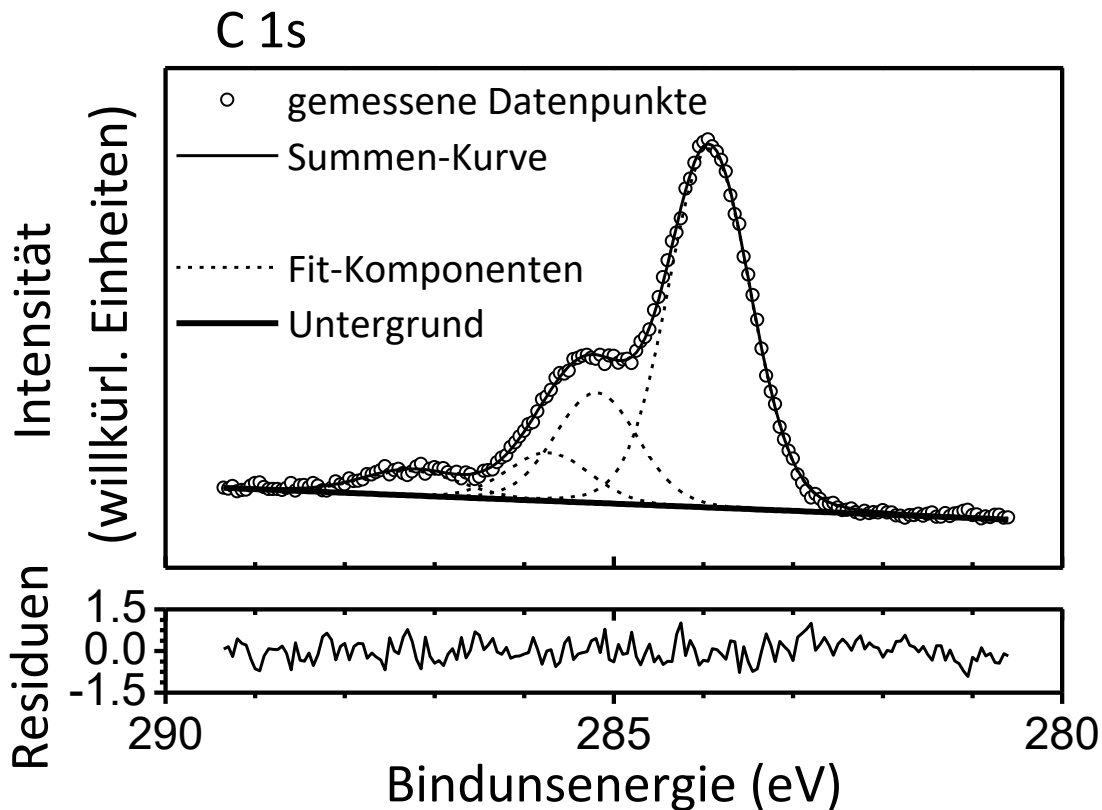
Für die Beschreibung der inhärenten asymmetrische Peakform von Metall-Signalen kann in den Fit-Parametern des Unifit-Programms ein Asymmetrie-Faktor  $\alpha$  zugeschaltet werden, wodurch die Lorentz-Funktion durch eine Doniach-Sunjic-Funktion ersetzt wird.[140, 141] Die Peakfit-Analysen der vorliegenden Arbeit wurden mittels gefalteten Gauß- und Lorentz-Linien, bzw. Gauß- und Doniach-Sunjic-Linien durchgeführt. Die Faltung der Funktionen ermöglicht eine physikalisch sinnvolle Signal-Beschreibung,

anhand derer sich aussagekräftige Signalparameter, wie z.B. charakteristische Halbwerts-Breiten der Gauß- und Lorentz- bzw. Doniach-Sunjic-Funktionen (bei ausreichender Signal-Auflösung) ableiten lassen.[140]

Standardmäßig stellt Unifit 2011 zu jedem gefittetem Spektrum das zugehörige normierte Residuum dar, welches der Abweichung der Summenkurve von der Kurve der gemessenen Datenpunkte entspricht. Die Normierung des Residuums auf die Quadratwurzel der Intensität gewährleistet dabei eine gleiche Gewichtung der Fehler aus der Zählstatistik über das gesamte Spektrum.[136]

Der Spektren-Untergrund kann bei Unifit 2011 vor der Peakfit-Analyse abgezogen oder mit in den iterativen Fit-Prozess einbezogen werden,[136] wobei letzteres für die meisten Analysezwecke sinnvoller ist und deshalb in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde (vgl. **Abbildung 2.15**). Unifit 2011 bietet dabei eine Reihe von Funktionen für die Approximation des Signal-Untergrunds an: Linearer Untergrund, Shirley-Untergrund [142] und Tougaard-Untergrund[143, 144]. Für die Rumpfelektronen-Spektren der TMPc-Filme mit nominellen Schichtdicken im Monolagenbereich wurde jeweils ein linearer Untergrund verwendet. Für Spektren von Multilagen-Filmen oder der Substrate eignen sich Shirley- und Tougaard-Untergrund. Im Shirley-Untergrund wird insbesondere der Anstieg des Untergrunds durch inelastische Streuelektronen berücksichtigt, welche aus dem Photoelektronen-Peak selbst erzeugt werden.[136, 142] Da die dafür verantwortlichen inelastischen Streuprozesse durch Wechselwirkung mit anderen Elektronen oder Atomrümpfen auf dem Weg des Photoelektrons zur Probenoberfläche stattfinden (vgl. Kapitel 2.3.1 *Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer*) ist der Shirley-Untergrund für die Beschreibung von Monolagen-Spektren ungeeignet. Für die Berechnung des Shirley Untergrundes wird im Programm Unifit 2011 das Verfahren von Proctor und Sherwood verwendet, welches auf der Annahme fundiert, dass die Änderung des Untergrunds an einem beliebigen Punkt des Spektrums proportional zur Gesamtzahl der Photoelektronen mit höherer kinetischer Energie ist.[136, 145] Beim Tougaard-Untergrund werden ebenfalls inelastische Streuprozesse dem Untergrund zugrunde gelegt, wobei die Berechnung nicht iterativ erfolgt, sondern die Messfunktion (Signal) mit einer universellen Verlustfunktion sowie der Mittleren freien Weglänge der

Elektronen  $\lambda_{IMFP}$  gewichtet wird.[136, 143, 144] Aufgrund der universellen Verlustfunktion lässt sich der Tougaard-Untergrund prinzipiell auf gesamte Übersichtsspektren und nicht nur auf Teilbereiche (Detail-Spektren) anwenden; des Weiteren ist der Tougaard-Untergrund bei inhärenten asymmetrischen Linien, wie bei Metallen, anstatt dem Shirley-Untergrund bevorzugt anzuwenden.[136]



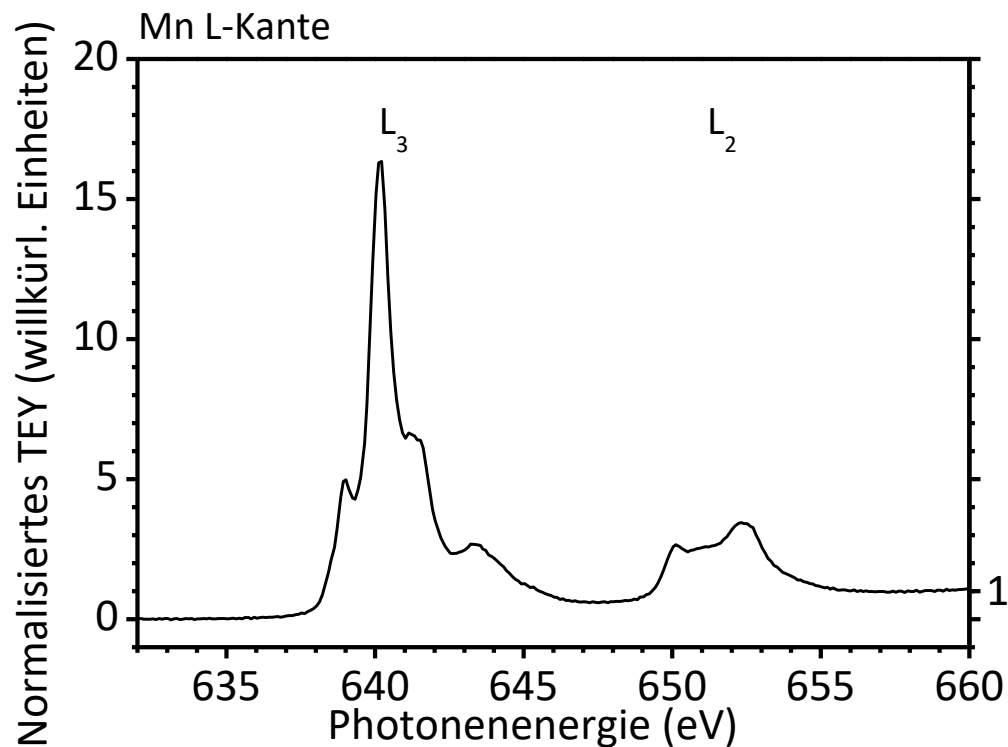
**Abbildung 2.15: Beispiel eines mit Unifit 2011 gefitteten C 1s-Spektrums (eines FePc-Films).** Die vier Komponenten des Fits entsprechen jeweils einer Faltung aus einer Lorentz- und Gauß-Funktion. Der (lineare) Untergrund wurde vor dem Fitting-Prozess nicht subtrahiert, sondern während den Iterationsschritten mit variiert. Im unteren Teil der Abbildung ist das Residuum dargestellt.

Bei den mit der Standard-Röntgenquelle aufgenommenen Spektren wurde vor dem Fitprozess eine Korrektur der Röntgensatelliten durchgeführt. Dabei werden die durch die  $K_{\alpha}$ -Satelliten der Primärstrahlung hervorgerufenen Spektren-Anteile subtrahiert.[136] Die dafür verwendeten Werte für die energetische Verschiebungen und Intensitäts-Verhältnisse der Anregungs-Satelliten für  $Mg K_{\alpha}$ - und  $Al K_{\alpha}$ -Anregung entsprechen denen in Referenz [146], welche in Unifit 2011 standardmäßig voreingestellt sind.



### 2.8.3. Datenauswertung der Röntgenabsorptions-Spektren

Für die Datenauswertung der aufgenommenen Röntgenabsorptions-Spektren wurde zunächst das Dunkelsignal des gemessenen Probenstroms (*drain-current*) von den Rohdaten abgezogen. Anschließend wurde durch das simultan gemessene und ebenfalls um den Dunkelstrom korrigierte  $I_0$ -Spektrum geteilt, welches via Probenstrom an einem Gold-Netz gemessen wurde). Anschließend wurden die Spektren auf eine Stufenhöhe von eins an der entsprechenden Absorptionskante normiert. Bei den Spektren der Phthalocyanin-Schichten mit nominellen Schichtdicken im Monolagen-Bereich wurde zu dem der Untergrund korrigiert, mittels Spektren (desselben Energiebereichs) des Substrats, welche vor dem Aufdampfen der organischen Filme aufgenommen wurden.



**Abbildung 2.16: Beispiel eines normierten Röntgen-Absorptions-Spektrum.** Nach der Korrektur des Dunkelstroms wurde das Spektrum des Probenstroms durch das ebenfalls um den Dunkelstrom korrigierte  $I_0$ -Spektrum geteilt und auf eine Stufenhöhe von eins normiert.

### **3. Experimentelles**

In diesem Kapitel werden die Verwendeten Materialien, sowie die verwendeten Gerätschaften wie z.B. Spektrometer und Synchrotron-Strahlrohre und -Experimentierkammern beschrieben. Des Weiteren wird die Vorgehensweise bei der Präparation der Einkristalle, der als Substrate dienender Oxid-Filme und der organischen Schichten erklärt.

#### **3.1. Verwendete Materialien**

Im Folgenden werden alle substantiellen Materialien aufgeführt, mit denen die in dieser Arbeit untersuchten Systeme / Proben dargestellt wurden.

Silber-Einkristalle: Als Substrat für die MnO-Schichten dienten zwei Ag(001)-Einkristalle unterschiedlicher Größe (Durchmesser = 10 mm, Dicke 1 mm, Reinheit 5N, TBL Kelpin GmbH, Deutschland und Durchmesser = 8 mm, Dicke 2 mm, Reinheit 5N, Mateck Material-Technologie & Kristalle GmbH).

Platin-Einkristall: Als Substrat für die TiO<sub>x</sub>-Schichten wurde ein Pt(111)-Einkristall verwendet (Durchmesser = 8 mm, Dicke 2 mm, Reinheit 4N, Mateck Material-Technologie & Kristalle GmbH, Deutschland).

Mangan(II)-oxid-Einkristall: Für Referenz-Messungen wurde ein MnO(001)-Einkristall verwendet (Größe: 7 x 7 x 0.5 mm, TBL Kelpin GmbH, Deutschland).

Elementares Mangan: Für die Darstellung der MnO Filme wurde elementares Mangan verwendet (unregelmäßige Manganstücke, Reinheit von 4N, Mateck Material-Technologie & Kristalle GmbH, Deutschland).

Elementares Titan: Für die Darstellung der TiO<sub>x</sub>-Filme wurden Filamente aus Titandraht verwendet (Durchmesser: 1.0 mm, Reinheit: > 99.6 %, Goodfellow GmbH, Deutschland).

Elementarer Sauerstoff: Für die Darstellung der Oxid-Filme (MnO und TiO<sub>x</sub>) wurde elementarer Sauerstoff verwendet (Reinheit 5.0, Westfalen AG, Deutschland).

Elementares Argon: Für die Präparation der Einkristall-Oberflächen mittels Sputtering wurde elementares Argon verwendet (Reinheit 5.0, Westfalen AG, Deutschland).

Kobalt(II)-Phthalocyanin: Für die Darstellung der CoPc-Filme wurde kommerziell erhältliches Kobalt(II)-Phthalocyanin Pulver verwendet (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland).

Eisen(II)-Phthalocyanin: Für die Darstellung der CoPc-Filme wurde kommerziell erhältliches Eisen(II)-Phthalocyanin Pulver verwendet (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland).

### **3.2. Verwendete Gerätschaften**

In diesem Kapitel werden die verwendeten Gerätschaften, wie Spektrometer und Synchrotron-Strahlrohre beschrieben. Die Messungen zu den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen erfolgten hauptsächlich an einem UHV- Photoemissions-Spektrometer im Labor des Arbeitskreises Chassé und am WERA-Strahlrohr am Synchrotron ANKA in Karlsruhe. Ergänzende Messungen wurden zudem an der D1011-Beamline des MAX IV Laboratory in Lund (Schweden) durchgeführt.

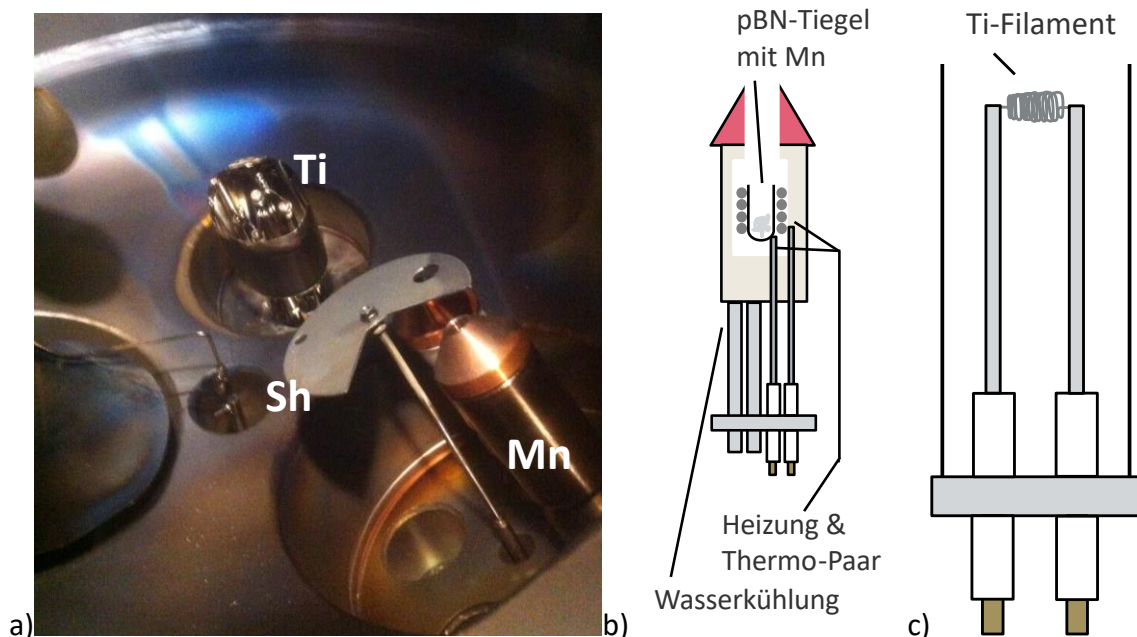
#### **3.2.1. UHV-Photoemissions-Spektrometer (PES, LEED, UPS)**

Der Großteil, der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen, wurde an einem der drei UHV-Photoemissions-Spektrometer des Arbeitskreises Chassé durchgeführt. Das Spektrometer besteht aus drei UHV-Kammern: Schleusenkammer (Load-Lock), Analysenkammer und Präparationskammer. Im ausgeheizten Zustand herrschen folgende Basisdrücke in den Kammern:  $10^{-9}$  mbar (Load-Lock),  $6 \times 10^{-10}$  mbar (Analyse-kammer) und  $6 \times 10^{-11}$  mbar (Präparationskammer).

Die Analysenkammer ist mit einer Standard-Röntgenquelle (XR50, SPECS GmbH) mit Mg-/Al-Zwillings-Anode, einer He-Gasentladungslampe (Eigenbau) als Quelle für UV-Strahlung und einem hemisphärischen Energie-Analysator (Phoibos 100, SPECS GmbH, Deutschland) mit einem Multi-Channel-Detektor ausgestattet. Des Weiteren beherbergt die Analysenkammer ein LEED-System (Zwei-Gitter-Konstruktion, Omicron, Deutschland) mit Kamera zur Aufnahme der Beugungsbilder und ein fünf-achsigen beheizbaren Manipulator (CreaTec Fischer & Co. GmbH, Deutschland). Zwei der fünf Achsen können mittels Schrittmotoren angesteuert werden, wodurch automatisierte Messungen bei

verschiedenen Polar- und Azimuthal-Winkeln, beispielsweise für Photoelektronen-Beugungs-Experimente (XPD), ermöglicht werden.

Die Präparationskammer dient der Präparation der Einkristall-Oberflächen (Reinigung durch Sputtern und Ausheilen durch Erhitzen) und der Oxid-Filme (reaktive Metallverdampfung in Gegenwart von  $O_2$ ) und ist dementsprechend ausgestattet: ein beheizbarer fünf-achsiger Manipulator (CreaTec Fischer & Co. GmbH, Deutschland), eine Sputter-Gun (IQE 11/35, SPECS GmbH, Deutschland), zwei Dosierventile (für Ar und  $O_2$ ), Titan-Verdampfer (Eigenkonstruktion), zwei wassergekühlte Metall-Verdampfer-Zellen (Knudsen-Zelle, pBN-Tiegel, Thermoelement Typ S) gefüllt mit Mn und Fe, Schwingquarz (Inficon, Deutschland). Mittels Drehdurchführung (siehe **Abbildung 3.1**) kann ein als Shutter dienendes Metall-Rad über den Metall-Knudsen-Zellen bewegt werden.



**Abbildung 3.1: verwendete Metall-Verdampfer** . a) Metall-Verdampfer in der Präparationskammer: wassergekühlte Knudsen-Zelle, mit Mangan gefüllt (Mn), „Shutter“-Rad (Sh) montiert auf einer Drehdurchführung, Titanverdampfer (Ti). b) Querschnittsskizze der wassergekühlten Mn-Knudsen-Zelle. c) Querschnittsskizze des Titan-Verdampfers.

Das ursprüngliche nur zum Einschleusen der Proben verwendete Load-Lock wurde zur „Organik-Kammer“ modifiziert, indem es zusätzlich mit einer Organik-Verdampfer-Zelle (Eigenkonstruktion: resistive Heizung, Thermoelement Typ K, Korund-Tiegel, Wasserkühlung), sowie einem Schwingquarz (tectra GmbH Physikalische Instrumente,

Deutschland) ausgestattet wurde. Ferner dient das Load-Lock als zweite Pumpstufe für die Helium-Entladungslampe.

### **3.2.2. WERA beamline (PES, XAS, SXMCD)**

Bei der Weichröntgen-Analytik-Anlage (WERA) des Instituts für Festkörperphysik (IFP) an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) handelt es sich um ein Synchrotron-Strahlrohr, das speziell für die Untersuchung elektronischer und magnetischer Eigenschaften von Festkörpern geeignet ist. Die verwendbare elektromagnetische Strahlung wird mittels Dipolmagnet (1.5 T) im Speicherring (Elektronen-Energie: 2.5 GeV, Ringstrom nach Induktion: 180 mA) erzeugt. Deren Energie liegt im Bereich der weichen Röntgenstrahlung zwischen 100 und 1500 eV. Zur Monochromatisierung der Strahlung wird ein sphärischer Gitter Monochromator (SGM) mit drei Gittern unterschiedlicher Liniendichte (350, 750 und 1400 Linien pro mm) verwendet. Die Energie-Auflösung liegt bei  $\Delta E/E = 10^{-4}$ . Mittels einer bewegbaren Apertur, kann zwischen linearer und zirkularer Polarisation gewechselt, sowie der Polarisationsgrad der Strahlung variiert werden. Über ein Goldnetz kann während den Messungen der Photonenfluss  $I_0$  der einfallenden Strahlung (z.B. für Untergrund-Korrekturen der Absorptions-Spektren) gemessen werden. Mittels einem NiO-Kristall, der in den Strahlengang gefahren werden kann, kann zu dem die Energie-Kalibrierung des Strahlrohres überprüft werden.

Für die Röntgen-Absorptions- und Photoemissions-Messungen sowie in-situ Präparation der Proben stehen drei UHV-Kammern (Basisdruck  $< 10^{-10}$  mbar) zur Verfügung. Für die Aufnahme von Photoemission-Spektren befindet sich in der Hauptkammer ein hemisphärischer Energie Analysator (Scienta SES 2002, VG Scienta, Schweden) mit einem Multi-Channelplate (MCP)/CCD-Kamera-Detektorsystem. Röntgen-Absorptions-Spektren können mittels Probenstrommessung (total electron yield, TEY), einem Channeltron-Detektor mit vorgeschaltetem, variabel einstellbarem retardierenden Feld (partial electron yield, PEY) oder einem Fluoreszenzdetektor (fluorescence yield, FY) aufgenommen werden. Der beheizbare (bis 500 K), motorgesteuerte Vier-Achsen-Manipulator ermöglicht Mess-Geometrien bei verschiedenen Winkeln der einfallenden Strahlung relativ zur Probennormale (verwendeter Winkelbereich zwischen  $\theta = 20^\circ$ ,

streifender Einfall und  $\theta = 90^\circ$ , senkrechter Einfall). Über der Hauptkammer befindet sich eine weitere Kammer, die für die Präparation der Oxid-Filme mit einer mit Shutter versehenen, wassergekühlten Metall-Verdampfer-Zelle (Knudsen-Zelle WKC3, tectra GmbH Physikalische Instrumente, Deutschland), einem Schwingquarz (Inficon, Deutschland) zur Bestimmung der Aufdampfraten und einem Dossierventil für den Einlass von Sauerstoff, ausgerüstete ist. Die dritte UVH-Kammer, dient zur Reinigung und Präparation der Einkristalle, und ist dementsprechend mit einer Sputter-Gun, einem Dossierventil für Argon und einem heizbaren Manipulator ausgestattet. Für die durchgeführten Experimente wurde die Kammer zu dem mit einer Verdampfer-Zelle für organische Materialien, einem Schwingquarz (tectra GmbH Physikalische Instrumente, Deutschland), einem Titanverdampfer (Eigenkonstruktion) sowie einem Dossierventil für Sauerstoff bestückt.

Eine separate Endstation, bereitgestellt vom Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme Stuttgart (MPI-IS), ermöglicht XMCD Messungen mittels TEY-Detektion im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 15 K (Helium-Durchfluss-Kryostat). Eine ausführliche Beschreibung des Strahlrohrs und des Synchrotrons ist in Referenz [147] zu finden. Der in Kapitel 3.2.4 *UHV-Koffer (Eigenkonstruktion)* beschriebene UHV-Proben-„Koffer“ wurde an dieser Endstation getestet.

### **3.2.3. D1011 beamline (XAS, PES)**

Bei der D1011 Beamline des MAX IV Laboratory in Lund (Schweden) handelt es sich um ein Dipolmagnet-Strahlrohr am Max II Speicherring (Elektronen-Energie: 1.5 GeV, maximaler Ringstrom: 280 mA). Die Energie der erzeugten Synchrotron-Strahlung liegt im Bereich der weichen Röntgenstrahlung zwischen 40 und 1500 eV. Zur Monochromatisierung der Strahlung wird ein planarer Gitter Monochromator (modifizierter SX-700 PGM) mit einem Gitter mit der Liniendichte 1200 Linien pro mm verwendet.[148] Die Energie-Auflösung ( $\Delta E/E$ ) liegt im Bereich von  $7 \times 10^{-4}$  und  $8 \times 10^{-5}$ . Für die Röntgen-Absorptions- und Photoemissions-Experimente sowie in-situ Präparation der Proben stehen zwei UHV-Kammern (Basisdruck  $10^{-10}$  mbar) zur Verfügung. Für die Aufnahme von Photoemission-Spektren befindet sich in der Hauptkammer ein hemisphärischer Energie Analysator (Scienta SES 200 upgraded, VG Scienta, Schweden) mit einem Multi-

Channelplate (MCP)/CCD-Kamera-Detektorsystem. Röntgen-Absorptions-Spektren können mit einem Multi-Channelplate-Detektor im TEY-Modus und mit vorgeschaltetem retardierendem Feld im PEY-Modus aufgenommen werden. Ein beheizbarer (resistive Heizung plus Elektronstoß-Heizung), motorgesteuerter Vier-Achsen-Manipulator ermöglicht Mess-Geometrien bei verschiedenen Winkeln der einfallenden Strahlung relativ zur Probennormale (verwendeter Winkelbereich zwischen  $\theta = 20^\circ$ , streifender Einfall und  $\theta = 90^\circ$ , senkrechter Einfall). Über der Hauptkammer befindet sich eine weitere Kammer, die für die Reinigung und Präparation der Einkristalle mit einer Sputter-Gun und einem Dosierventil für Ar ausgerüstet ist. Für die Präparation der untersuchten organischen Filme wurde die Kammer zusätzlich mit einer Organik-Verdampfer-Zelle und einem Schwingquarz (tectra GmbH Physikalische Instrumente, Deutschland).

#### **3.2.4. UHV-Koffer (Eigenkonstruktion)**

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein UHV-Proben-„Koffer“ (Eigenkonstruktion, in Zusammenarbeit mit Hilmar Adler, AK Chassé) konstruiert und getestet, der es ermöglichte im „heimischen“ Labor des Arbeitskreis Chassé präparierte Proben von Tübingen nach Karlsruhe zu überführen. Die Verwendung einer Hybridpumpe (NEG-Pumpe gekoppelt mit Ionengetterpumpe, NexTorr 100-5, SAES Getter S. p. A., Italien) ermöglichte den Transport von bis zu fünf Probenträgern (in einem vom MPI-IS Stuttgart ausgeliehenen Probenträger-Magazin) unter UHV-Bedingungen bei einem Druck im stromlosen Betrieb der NEG-Pumpe von  $p = 2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ . Da sich die Probenträgersysteme des zur Probenvorbereitung verwendeten UHV-Spektrometers im Arbeitskreis Chassé und der WERA Endstationen stark unterscheiden, wurde für den Zeitraum der Präparation der entsprechenden Schichtsysteme, das Transfersystem des UHV-Spektrometers dementsprechend modifiziert.

### **3.3. Substrate und deren Präparation**

#### **3.3.1. Präparation der Einzelkristalle**

Als Substrate für die in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetall-Oxid- und Übergangsmetall-Phthalocyanin-Filme wurden Silber- und Platin-Einkristalle mit folgenden Oberflächen-Orientierungen verwendet: Ag(001) und Pt(111). Für Referenz-

### Kapitel 3. Experimentelles: 3.3. Substrate und deren Präparation

Messungen wurde ein MnO(001)-Einkristall verwendet. Die Präparation dieser Kristalloberflächen erfolgte durch wiederholte Zyklen von Sputtering mit Argon-Ionen und anschließendem Ausheilen der Oberfläche durch Annealing von jeweils durchschnittlich 30 oder 60 minütiger Dauer. Beim Ag(001)-Kristall erfolgte das Sputtering bei einem Ar Partialdruck von 3 bis  $6 \times 10^{-5}$  mbar und Energien von 500 bis 1000 eV. Zur Entfernung der Oxidschichten waren allerdings meist höhere Energien (bis zu 5000 eV) notwendig, wobei dabei äußerst vorsichtig vorgegangen wurde, um die Kristalloberfläche nicht unbrauchbar zu machen. Das anschließende Ausheizen erfolgte bei Temperaturen von 550 bis 700 °C, überprüft mittels Thermospannung eines Thermoelements oder / gegebenenfalls und Pyrometer. Der Pt(111)-Kristall wurde auf analoge Weise präpariert, mit dem Unterschied, dass die Sputter-Energien im Bereich bei 1000 bis 1500 eV und die Temperaturen beim Annealing von 600 bis 750 °C lagen. Zwischen den Präparationszyklen wurde der Fortschritt der Reinigung via PES überprüft. Zur Überprüfung der Güte der Oberflächen wurden zudem LEED Messungen durchgeführt. Die Präparation erfolgte solange, bis die Intensität des C 1s Rumpfelektron-Signal in den Spektren im Bereich der Detektionsgrenze lag und die LEED Muster scharfe Reflexe der (001)- bzw. (111)-Oberfläche zeigte. Des Öfteren ließen sich die letzten C 1s-Kontaminationen an der Pt(111)-Oberfläche nur mittels Hilfe von Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-6}$  mbar, letzte 10 Minuten eines Heizzyklus) entfernen, der dabei den Kohlenstoff oxidiert, welcher dann als CO oder CO<sub>2</sub> abgepumpt werden kann.

Der MnO(001)-Einkristall wurde ebenfalls mittels Sputter-Annealing-Zyklen präpariert (1000 bis 1500 eV, 600 bis 750 °C). Die Präparation erfolgte hier ebenfalls solange, bis die Intensität des C1s Rumpfelektron-Signal in den Spektren im Bereich der Detektionsgrenze lag. Als Weiterer Indikator für eine erfolgreiche Präparation wurde zudem die Signal-Aufspaltung der Mn 3s Rumpfelektronen untersucht (siehe Kapitel 4.1.1 *Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme*). Da MnO als Festkörper (bulk-MnO) mit einer großen Bandlücke von 3.6 eV [79, 80] schon ausgeprägte Isolator-Eigenschaften aufweist, erschweren Aufladungseffekte die PES und LEED Messungen erheblich. Eine exakte genaue Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala der Photoemissions-Spektren ist deshalb ohne weiteres nicht möglich. Im Gegensatz zu den Oxid-Filmen, bei denen die Kalibrierung über die Signale der Metall-Substrate erfolgen kann,



fehlt in den Spektren des bulk-MnO-Substrats ein dementsprechendes ein Bezugssignal. Aufgrund dessen sind die entsprechenden durchgeführten Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit nicht aufgeführt. Mathias Nagel wies in seiner Doktorarbeit [59] darauf hin, dass auch die XAS Messungen an der Mn L<sub>3</sub>-Kante von bulk-MnO durch Aufladungseffekte und Signal-Sättigungs-Effekte erheblich erschwert werden können.

### **3.3.2. Präparation der epitaktischen MnO-Filme**

Zunächst wurde der Ag(001)-Kristall auf 200 °C geheizt. Die Präparation der epitaktischen MnO-Schichten erfolgte mittels reaktiver Verdampfung von Mangan in Gegenwart von Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 1 - 2 \times 10^{-7}$  mbar). Dabei wurde analog der in den Referenzen[1, 60] beschriebenen Prozedur vorgegangen. Um die Bildung höherer Oxidationsstufen von Mangan und die dabei resultierenden Manganoxide zu vermeiden, darf der Sauerstoff-Partialdruck  $2 \times 10^{-7}$  mbar nicht überschreiten. Die Parameter (Strom und Spannung) der wassergekühlten Metall-Knudsen-Zelle wurden im Vorfeld so gewählt, dass eine konstante Aufdampftrate von ca. 1 Å/min mittels Schwingquarz erhalten wurde. Die Schichtdicke der epitaktischen Filme konnte somit über die Dauer des reaktiven Verdampfungsprozesses eingestellt bzw. variiert werden. Nach der entsprechenden Aufdampfzeit wurden nahezu gleichzeitig mittels Schließen des Dossierventils die Sauerstoffzufuhr und mittels Schließen des Shutters die Mangan-Bedampfung unterbrochen. Um die Bildung gut geordneter Oxid-Filme zu gewährleisten, wurde die Temperatur des Ag-(001)-Kristalls während und im Anschluss der Schichtpräparation, für mindestens zwei Stunden, konstant auf 200 °C gehalten.

### **3.3.3. Präparation der TiO<sub>x</sub>-Filme**

Die Präparation der TiO<sub>x</sub>-Filme erfolgte ebenfalls mittels reaktiver Metall-Verdampfung in Gegenwart von Sauerstoff. Da bei den untersuchten TiO<sub>x</sub> Filmen mit  $1.5 < x \leq 2$  Titan-Oxidationsstufen von +3 und +4 zu erwarten waren, konnte der Sauerstoff-Partialdruck in einem etwas größeren Bereich ( $2.0 \times 10^{-7}$  bis  $2.0 \times 10^{-6}$  mbar), als bei der MnO-Darstellung, variiert werden. Für Stöchiometrien, welche mit  $1.8 < x \leq 2$  in der Nähe von TiO<sub>2</sub> lagen, wurde die Präparation der Oxid-Filme bei einem O<sub>2</sub>-Partial-Druck von  $2.0 \times 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Die Parameter (Strom und Spannung) der wassergekühlten Metall-Knudsen-Zelle wurden ebenfalls im Vorfeld so gewählt, dass eine

### Kapitel 3. Experimentelles: 3.3. Substrate und deren Präparation

konstante Aufdampfrate von ca.  $1 \text{ \AA}/\text{min}$  mittels Schwingquarz erhalten wurde, wodurch die Schichtdicke der Oxid-Filme anhand der Dauer des reaktiven Verdampfungsprozesses eingestellt bzw. variiert werden konnte. Um die Ordnung der Oxid-Filme zu steigern, wurde direkt im Anschluss an die Reaktive Verdampfung ein sogenanntes Post-Growth-Annealing (PGA) entweder bei UHV-Bedingungen oder in Gegenwart von Sauerstoff ( $p(O_2) = 2.0 \times 10^{-6}$  bis  $6.0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ) für jeweils 10 oder 60 Minuten durchgeführt. Über die Temperatur (300 bis  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in Kombination des Sauerstoffangebots während dem PGA kann dabei die Zusammensetzung (Ti(III)/Ti(IV)-Verhältnis) der  $\text{TiO}_x$ -Filme beeinflusst werden (siehe Kapitel 4.1.3. *Ultra-dünne  $\text{TiO}_x$  Filme (Charakterisierung)*).

## **4. Diskussion der Ergebnisse**

### **4.1. Oxidische Dünnschicht-Filme**

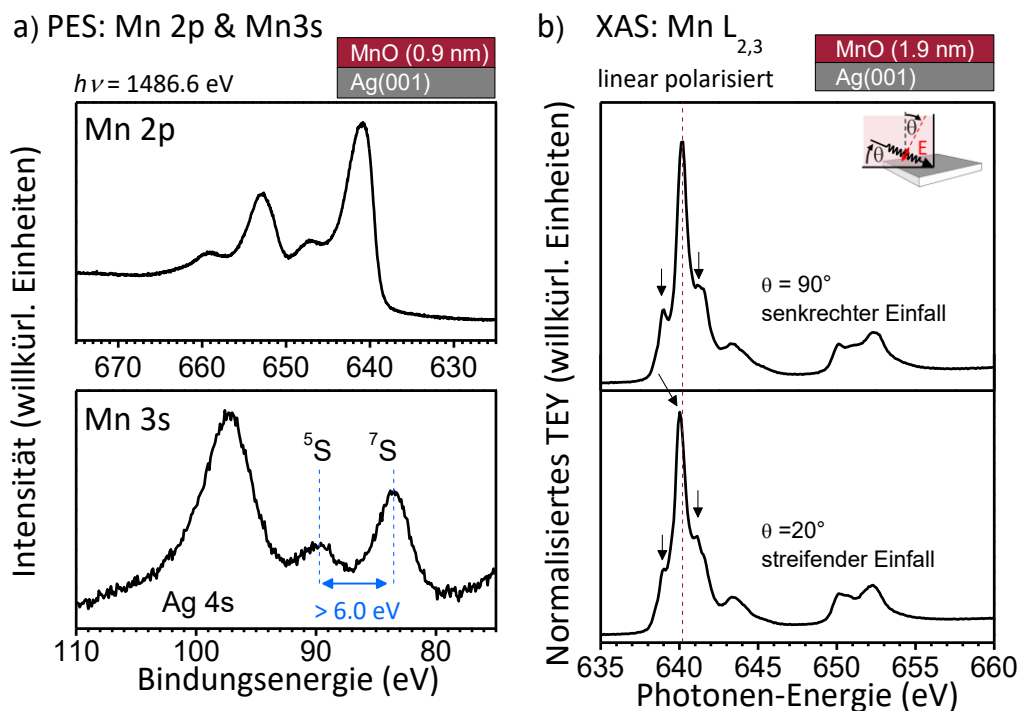
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Untersuchungen zur Charakterisierung der ultra-dünnen Oxid-Substrate. Zunächst werden die Ergebnisse der Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme präsentiert. Anschließend wird auf die Auswirkungen einer unvollständigen Reaktiven Verdampfung von Mangan während der MnO-Präparation eingegangen und wie in diesem Falle weitervorgegangen werden kann, um trotzdem die erwünschten epitaktischen MnO-Filme zu erhalten. Abschließend werden die untersuchten ultra-dünnen TiO<sub>x</sub>-Filme charakterisiert.

#### **4.1.1. Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme**

Die ultra-dünnen epitaktischen MnO-Filme wurden mittels PES und LEED charakterisiert. Proben, die am Synchrotron vermessen wurden (entweder in-situ hergestellt oder per UHV-Proben-„Koffer“ transportiert), wurden zudem mittels XAS untersucht.

Da die Oxidationsstufe von Mangan stark von den Präparationsbedingungen abhängt, wie die Substrat-Temperatur und vor allem der Sauerstoff-Partialdruck, soll die Bildung weiterer binärer Manganoxide (zum Beispiel: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>) neben der von MnO ausgeschlossen werden. Anhand der energetischen Position und der Form der Rumpfelektronen-Spektren von Metallen lassen sich prinzipiell Aussagen über deren formalen Oxidationszustand treffen. Bei Übergangsmetallen der ersten Periode im Periodensystem eignet sich dafür unter anderem das Metall 2p-Rumpfniveau. Das Mn 2p Rumpfelektron-Spektrum liefert aufgrund seiner ausgeprägten Multiplett-Struktur, vor allem für den Fall einer d<sup>5</sup> high-spin Konfiguration, wie bei es bei MnO der Fall ist, ein vergleichsweise breites Signal. Ein Beispiel eines Mn 2p Spektrums eines epitaktischen MnO-Films ist in **Abbildung 4.1** (a) zu sehen. Neben der Multiplett-Hauptlinie bei einer Bindungsenergie (BE) von 640.85 eV, welche durch lokale und nicht-lokale Abschirmungseffekte charakterisiert ist, ist eine Satelliten-Struktur bei etwa 6 eV höherer BE deutlich zu erkennen. Diese für MnO typische Satelliten-Struktur resultiert aus Beiträgen von Ladungstransfer-Zuständen zum rein ionischen Grundzustandsbeitrag.[58, 149-153] Allerdings unterscheiden sich die Chemischen Verschiebungen der verschiedenen binären Manganoxide nicht allzu sehr. Überlagerungen im Mn 2p Signal von Beiträgen

verschiedener Manganoxide erschweren zudem die Zuordnung sowie die Unterscheidung der verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans.

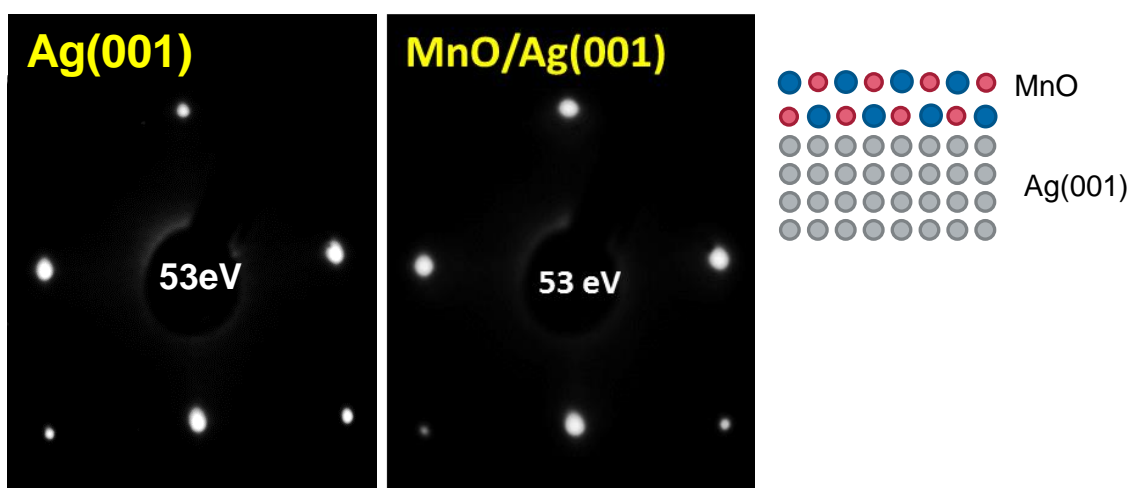


**Abbildung 4.1: Rumpfelektronen- und Röntgenabsorptionsspektren von ultra-dünnen MnO Filmen .** a) Mn2p (oben) und Mn 3s (unten) Rumpfelektronen-Spektren eines ultra-dünnen epitaktischen MnO Films der Schichtdicke 0.9 nm. Das Mn 2p Spektrum zeigt neben der Multipllett-Struktur deutlich eine Satelliten-Struktur bei etwa 6 eV höherer BE. Neben dem Ag 4s Signal ist das in die beiden Zustände  $^5S$  und  $^7S$  gesplittete Mn 3s Signal (Grundzustand  $^6S$ ) zu erkennen. Eine Aufspaltung von mehr als 6 eV verifiziert den Oxidationszustand +2 von Mangan. b) XAS Spektren der Mn  $L_{2,3}$ -Kante aufgenommen mit linear polarisierter Strahlung bei senkrechtem ( $\theta = 90^\circ$ , oben) und streifendem ( $\theta = 20^\circ$ , unten) Strahlungs-Einfall. Beide Spektren unterscheiden sich signifikant (siehe Pfeile) der energetischen Lage der relativen Intensität der einzelnen Multipllett Beiträge. Die Deformation der  $MnO_6$ -Einheiten entlang der Oberflächen-Normalen in den epitaktischen Filmen führt zu einer Anisotropie der elektronischen Struktur, die sich in den linear polarisierten Röntgenabsorption-Spektren widerspiegelt.

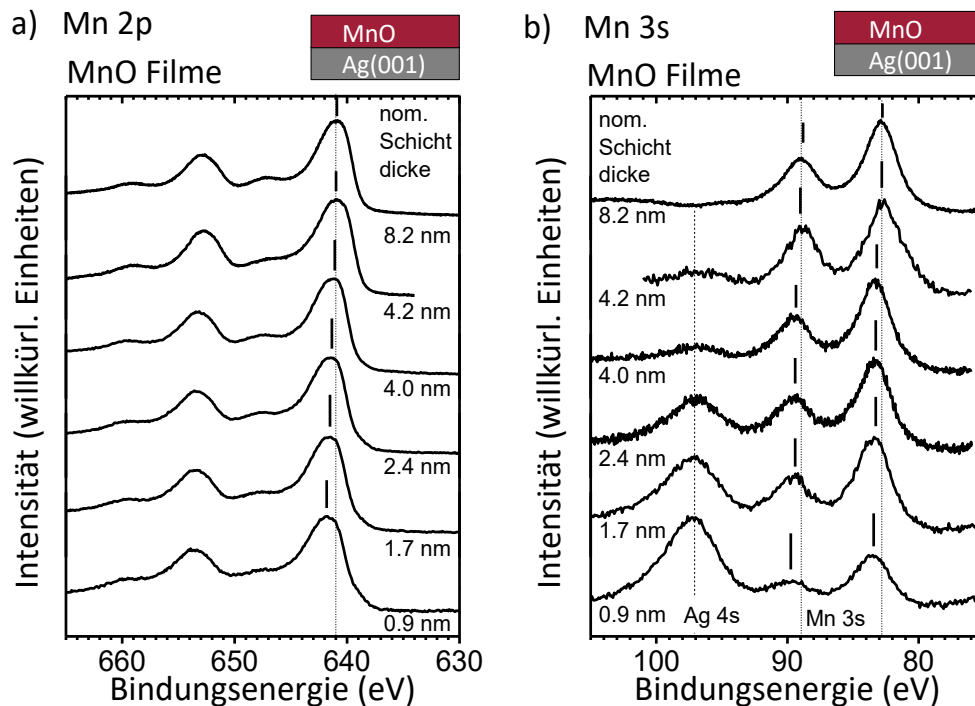
Noch unbefriedigender verhält es sich bei dem Vergleich der Spektren des O 1s Rumpfniveaus. Diese unterscheiden sich weder signifikant in der energetischen Position noch in der Signal-Form für die unterschiedlichen binären Manganoxide.[152] Eine weitaus erfolgreichere Möglichkeit zur Unterscheidung von MnO und den weiteren Manganoxiden bietet der Vergleich der Mn 3s-Rumpfelektronen-Spektren. Eine starke Überlappung der 3s-Rumpfelektronen-Wellenfunktionen mit den 3d-Valenzelektronen-

Wellenfunktion im Endzustand des Photoemissions-Prozesses führt dabei zu Austausch-Wechselwirkungen im Endzustand des Photoemissions-Prozesses zwischen dem Spin des verbleibenden 3s-Rumpfelektrons und dem Gesamtspin der 3d-Valenzelektronen. Daraus resultierend ist eine deutliche Signal-Aufspaltung des Mn 3s-Rumpfelektronen-Spektrums (Grundzustand  $^6S$ ) in die Zustände  $^7S$  und  $^5S$  zu beobachten (vgl. **Abbildung 4.1 a**) unten).[58, 150, 154, 155] Die Stärke der Aufspaltung steht in strenger Korrelation zur Oxidationsstufe des Mangans: Werte von 6.1 eV und höher verifizieren den Oxidationszustand +2, Werte kleiner als 6.0 weisen auf höhere Oxidationszustände hin.[58, 60, 155]

In den epitaktisch gewachsenen MnO-Filmen nehmen die Atome die Struktur des Ag(001)-Substrates an. Die LEED Muster der epitaktischen Filme zeigen somit dieselben Reflexe wie das Ag(001)-Substrat (siehe **Abbildung 4.2**). Unterschiede lassen sich allerdings im Intensitätsverlauf des 10-Spots feststellen. Der 10-Spot der Ag(001)-Oberfläche besitzt ein Intensitäts-Minimum im Energie-Bereich von etwa 78 bis 82 eV,[156] bei dem der Spot schlecht bis gar nicht zu sehen ist, wohingegen beim 10-Spot des MnO-Films, in diesem Energie-Bereich kein so deutlich ausgeprägtes Intensitätsminimum zu erkennen ist. Intensitäts-Spannungs-Kurven wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgenommen, allerdings wurde der Intensitätsverlauf der Spots in Abhängigkeit der Elektronen-Energie qualitativ betrachtet.



**Abbildung 4.2:** LEED Aufnahmen von der präparierten Ag(001) Oberfläche (links) und eines auf Silber gewachsenen MnO Films der Schichtdicke 0.9 nm (Mitte) bei einer Elektronen-Energie von 53 eV. Aufgrund des epitaktischen Wachstums (rechts) erscheinen bei beiden LEED Mustern die Reflexe bei denselben Positionen auf dem LEED-Schirm.



**Abbildung 4.3: Schichtdickenabhängige Serie von Mn 2p- und 3s-PE-Spektren.** a) Mn 2p- und b) Mn 3s-Spektren von MnO-Filmen mit nominellen Schichtdicken im Bereich von 0.9 nm bis 8.2 nm. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine Verschiebung der Mn-Signale zu niedriger Bindungs-Energie zu erkennen.

Die Gitter-Konstante von Silber beträgt  $4.086 \text{ \AA}$  ist deutlich kleiner als die von bulk-MnO mit  $4.445 \text{ \AA}$ . [157] Die Gitterfehlpassung beträgt etwa 8.8 Prozent. Dies führt zu einer Deformation der  $\text{MnO}_6$ -Einheiten im MnO Film und damit zu einer Symmetrie-Reduktion von  $O_h$  nach  $D_{4h}$ . Der Oxid-Film erfährt eine epitaktische Spannung, die mit zunehmender Oxid-Dicke abnimmt. Ab einer Schichtdicke von etwa 5 nm nimmt das MnO wieder die bulk-Struktur an. [57] In linear polarisierten Röntgen-Absorption-Spektren der Mangan L-Kante spiegelt sich die Anisotropie aufgrund der Deformation der  $\text{MnO}_6$ -Einheiten als Dichroismus wider. Aufgrund der theoretisch 110 verschiedenen möglichen Übergänge um ein 2p-Elektron im Falle von Mn(II) in ein 3d-Niveau anzuregen ( $2p^6 3p^5 \rightarrow 2p^5 3p^6$ ), besitzt das Röntgenabsorptions-Spektrum der Mn L-Kante von MnO eine komplexe Multiplett-Struktur. [158] **Abbildung 4.1** (b) zeigt die Röntgen-Absorption-Spektren der Mn  $L_{2,3}$ -Kante eines epitaktischen MnO-Films (nominelle Schichtdicke = 1.9 nm) aufgenommen bei senkrechtem ( $\theta = 90^\circ$ , oben) und streifendem ( $\theta = 20^\circ$ , unten) Einfall der linear polarisierten Strahlung. Der Haupt-Peak ist um etwa 0.2 eV

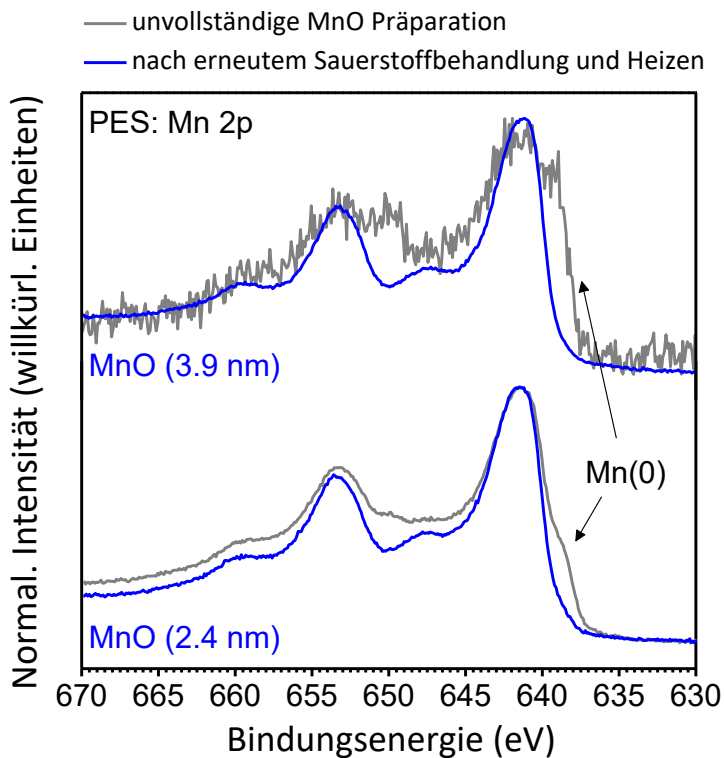
verschoben und die relativen Intensitäten einzelner Signal-Komponenten (siehe Pfeile in **Abbildung 4.1 b**) unterscheiden sich.[60, 61]

Vergleicht man die Mn 2p- und Mn 3s-Signale für die epitaktischen MnO-Filme verschiedener Schichtdicke, so ist folgender Trend festzustellen: mit zunehmender Schichtdicke sind die Signale der Mn 2p und Mn 3s Rumpfelektronen signifikant zu niedriger Bindungs-Energie verschoben. In **Abbildung 4.3** sind die Mn 2p- und Mn 3s-Rumpfelektronen-Spektren als Serie der MnO-Schichtdicke dargestellt. Im Vergleich zu den Signalen des dicksten gemessenen (8.2 nm) MnO-Films, liegen die Signale des dünnsten gemessenen (0.9 nm) MnO-Films liegen bei 0.7 eV höherer BE. Diese Verschiebung der Bindungsenergie resultiert aus einer Änderung der energetischen Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke in Abhängigkeit der Schichtdicke der MnO-Filme. Mit der Änderung der Schichtdicke der epitaktischen MnO-Filme ändert sich auch deren die tetragonale Verzerrung.[60] Bei den dickeren Filmen ist die tetragonale Verzerrung und damit die epitaktische Spannung weniger stark ausgeprägt. Die epitaktische Spannung kann zu Versetzungen in der Struktur der einzelnen MnO-Schichten führen, wodurch die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen beeinflusst werden. Die unterschiedlichen tetragonalen Verzerrungen beeinflussen somit die Konzentration intrinsischer Defekte und damit auch die energetische Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke.

Aufladungseffekte, die eine Verschiebung der Signale zu höheren Bindungsenergien bewirken, wurden bei den in dieser Arbeit untersuchten MnO-Filmen (mit nominellen Schichtdicken < 9 nm) nicht beobachtet. Bei deutlich größeren Schichtdicken können solche Aufladungseffekte allerdings in Erscheinung treten. Müller et al. beobachteten beim Vergleich der Photoemissions-Spektren von epitaktischen MnO-Filmen mit den Schichtdicken 5 bis 7 ML (ca. 1.1 bis 1.5 nm) mit denen einer Schichtdicke von 67 ML (ca. 14.7 nm) eine Verschiebung um 0.8 eV zu höheren Bindungsenergien.[58] Das Tunneln der Elektronen von der Metall-Oxide-Grenzfläche zu den obersten Oxid-Schichten reicht dann nicht mehr aus, um die, durch die Emission von Photoelektronen entstandene, positive Ladung auszugleichen.[58]

#### 4.1.2. Unvollständige reaktive Verdampfung von Mn

Werden die Parameter wie Temperatur, oder der Sauerstoff-Partialdruck während der MnO Präparation nicht richtig eingehalten, so können wie oben beschrieben Manganoxide mit formalen Oxidationsstufen des Mangans abweichend von +2 entstehen. Eine zu niedrig gewählte Substrat-Temperatur während und nach der Präparation, in Kombination mit einem Sauerstoff-Partialdruck von  $< 2 \times 10^{-7}$  mbar führt zu einem Oxid-Film, bei dem das Mangan unvollständig zu Mn(II) oxidiert ist. In den entsprechenden Mn 2p-Rumpfelektronen-Spektren ist deutlich eine Schulter einer Mn(0)-Komponente zu erkennen (siehe graue Kurven in **Abbildung 4.4**).



**Abbildung 4.4:** Mn 2p-Rumpfelektronen-Spektren von unvollständig präparierten MnO-Filmen (graue Kurven) und nach erneutem Heizen in Gegenwart von Sauerstoff (blaue Kurven). Nach der erneuten Behandlung mit Sauerstoff ist in den Mn 2p-Spektren beider MnO-Filme (nominelle Schichtdicke 3.9 nm oben und 2.4 nm unten) die Satelliten-Struktur bei einer BE von ca. +6 eV wieder deutlich zu erkennen und die Mn(0)-Komponente verschwunden.

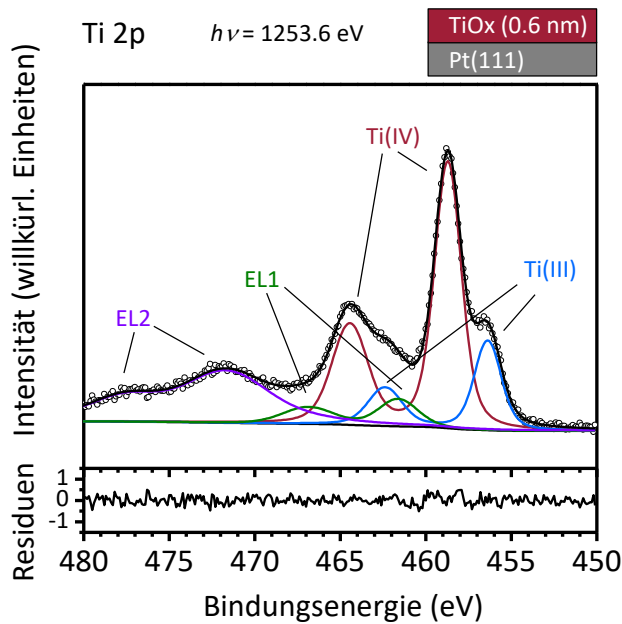
Allerdings können diese unvollständig oxidierten Filme durch weitere Präparation in epitaktische MnO-Filme umgewandelt werden. Durch erneutes Heizen (200 °C Substrat-Temperatur) in Gegenwart von Sauerstoff ( $2 \times 10^{-7}$  mbar) über einen Zeitraum von



mindestens zwei Stunden lässt sich das restliche Mn(0) vollständig zu Mn(II) oxidieren. In den Mn 2p-Spektren, die nach dem erneuten Heizen aufgenommen sind, ist die für MnO typische Satelliten-Struktur bei BE von ca. +6 eV zusehen, sowie keine Mn(0)-Spezies mehr zu erkennen (blaue Kurven in **Abbildung 4.4**). Die Mn 3s Spektren der „nachbehandelten“ Filme weisen die für MnO typische Signal-Aufspaltung von > 6.0 eV (siehe **Abbildung 4.3 b**) auf. Wichtig bei dieser Nachbehandlung ist es, die Parameter Temperatur und Sauerstoffzufuhr möglichst genau einzuhalten, da bei zu hohem Sauerstoffpartialdruck ( $> 2 \times 10^{-7}$  mbar) sehr leicht Manganoxide mit höheren Manganoxidationsstufen oder bei zu hohem Tempern ( $> 250$  °C) die Filme unter Inselbildung „aufreißen“ können, wodurch sich die Morphologie der Filme drastisch ändern würde.

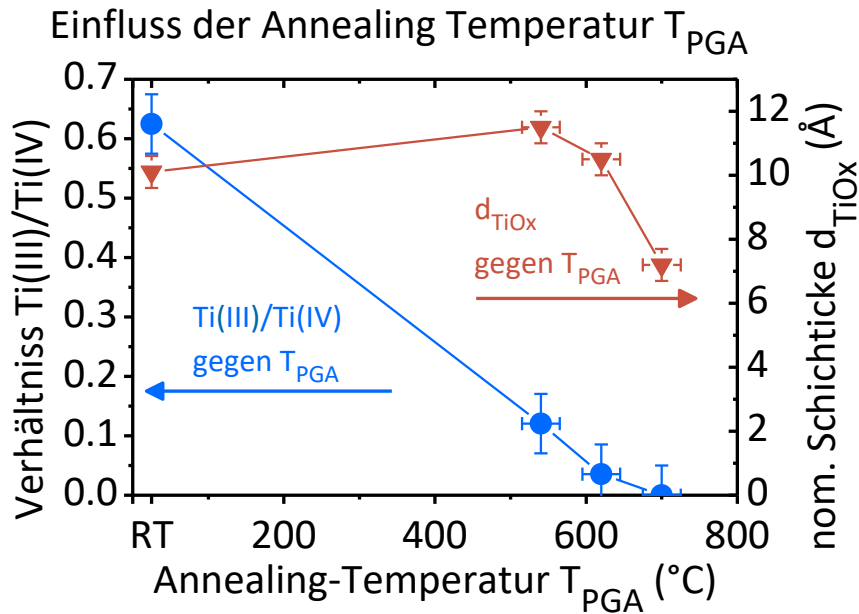
### **4.1.3. Ultra-dünne TiO<sub>x</sub> Filme (Charakterisierung)**

Die ultra-dünnen TiO<sub>x</sub>-Filme wurden mittels PES und LEED charakterisiert. Um Aussagen über die Zusammensetzung der TiO<sub>x</sub>-Filme bezüglich der relativen Verhältnisse der unterschiedlichen Oxidationszustände des Titans treffen zu können, wurden die Ti 2p-Spektren jeweils einer Peakfit-Analyse mit dem Programm Unifit 2011 (vgl. Kapitel 2.8.2 *Fit-Prozedur via Unifit 2011*) unterzogen. In **Abbildung 4.5** ist ein Beispiel eines gefitteten Ti 2p-Spektrums eines TiO<sub>x</sub>-Films dargestellt. Neben den Dubletts (Spin-Bahn-Aufspaltung 5.7 eV) der Ti(IV)- und Ti(III)-Komponenten bei 458.7 eV und 456.4 eV, weist der Peakfit zwei weitere Dublett-Komponenten auf: der Energieverlust-Peak EL1 bei ca. +3 eV (entspricht dem Wert der Bandlücke von TiO<sub>2</sub>), einem Shake-up-Satellit, der auf Übergänge im Valenzbereich zurückzuführen ist [159-161] und der Energieverlust-Peak EL2 bei ca. +13 eV (Shake-up-Satellit) [161-163], wobei die relativen Energie-Angaben jeweils auf die Energie der Ti(IV)-Komponente bezogen sind.



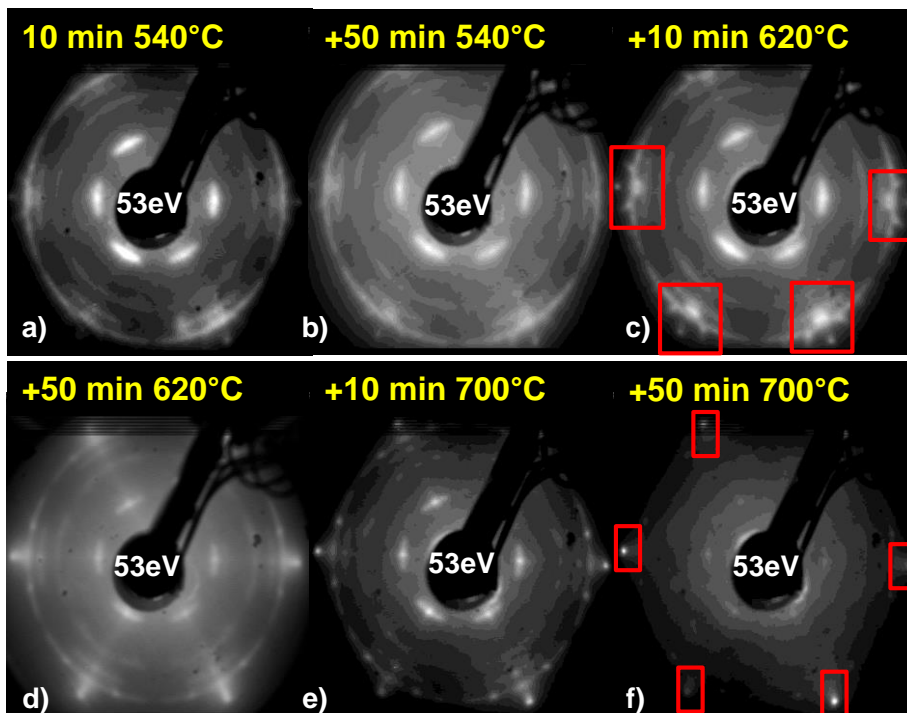
**Abbildung 4.5:** Beispiel für ein gefittetes Ti 2p-Spektren eines TiO<sub>x</sub>-Filmes mit der nominellen Schichtdicke 0.6 nm.

Sowohl die Stöchiometrie als auch die damit im Zusammenhang stehende Struktur der ultra-dünnen TiO<sub>x</sub>-Filme sind stark abhängig von den Präparations-Bedingungen sowie den Parametern des Post-Growth-Annealings (PGA). Erfolgt die Reaktive Deposition (RD) des Titans bei Raumtemperatur, so ist das Post-Growth-Annealing zwingend notwendig, um eine geordnete Struktur der TiO<sub>x</sub>-Filme zu erhalten. Allerdings kann der Einfluss dieser Nachbehandlung je nach gewählter Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck auf die TiO<sub>x</sub>-Filme noch erheblich größer sein. In **Abbildung 4.6** ist beispielsweise das Verhältnis der Ti(III)/Ti(IV)-Komponenten (blaue Punkte), sowie die nominelle Schichtdicke (rote Dreiecke) eines TiO<sub>x</sub>-Films jeweils gegen Temperatur  $T_{\text{PGA}}$  während des PGA-Prozesses bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur wird der Ti(III)-Anteil geringer, es wird durch den Sauerstoff zu Ti(IV) oxidiert. Gleichzeitig steigt die nominelle Schichtdicke zunächst durch den Einbau von Sauerstoff an. Ab Temperaturen über 550°C wird die errechnete nominelle Schichtdicke deutlich geringer. Die Oberfläche des Oxid-Films reißt dabei unter Inselbildung auf, wodurch das Substrat-Signal intensiver und die berechnete nominelle Schichtdicke dementsprechend scheinbar verringert erscheint.



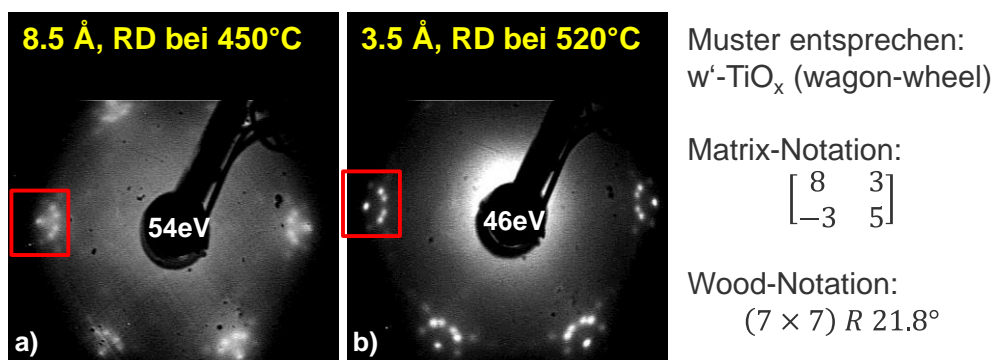
**Abbildung 4.6: Temperatur-Einfluss bei der Nachbehandlung (Post-Growth-Annealing) der  $\text{TiO}_x$ -Filme.** Aufgetragen sind jeweils das Verhältnis der Ti(III)- und Ti(IV)-Spezies (blaue Kreise, linke Achse), sowie die nominelle Schichtdicke der  $\text{TiO}_x$ -Filme (rote Dreiecke, rechte Achse) gegen die Temperatur während des sogenannten Post-Growth-Annealings-Prozesses bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $p(\text{O}_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . Der Abfall des Ti(III)/Ti(IV)-Verhältnisses durch Oxidation deutet auf eine Einarbeitung von Sauerstoff-Atomen in den Oxid-Film hin. Die nominelle Schichtdicke steigt dabei (durch Einbau von Sauerstoff) zunächst etwas an, fällt dann aber ab für Temperaturen  $> 550^\circ\text{C}$ . Der Abfall kann durch Inselbildung unter einem gleichzeitigen Aufreißen der Oxid-Film-Oberfläche erklärt werden, wodurch das Substrat-Signal intensiver und die berechnete nominelle Schichtdicke dementsprechend verringert erscheint.

Mittels LEED-Untersuchungen lässt sich diese Änderung der Struktur der  $\text{TiO}_x$ -Filme gut verfolgen. **Abbildung 4.7** zeigt die entsprechenden LEED-Muster, welche jeweils nach den einzelnen PGA-Schritten nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen wurden. Annealing-Temperaturen zwischen  $540$  und  $620^\circ\text{C}$  führten zu einem LEED-Pattern, welches bis auf die ringförmig verschmierten Spots, sehr stark an das LEED-Muster der  $w\text{-TiO}_x$ -Phase (wagon-wheel) erinnert, welche in den Referenzen [64, 65] beschrieben wurde. Längeres Heizen bei  $620^\circ\text{C}$  und höheren Temperaturen führt zu einem veränderten LEED-Muster, bei dem die für die  $w\text{-TiO}_x$ -Phase typischen Spots (siehe rote Markierungen in **Abbildung 4.7 c**) und **Abbildung 4.10**) nicht mehr zu sehen sind. Durch das Aufreißen des  $\text{TiO}_x$ -Films sind in den LEED-Bildern die (10)- und (01)-Spots der Pt(111)-Oberfläche deutlicher sichtbar, als bei den Aufnahmen bei niedrigeren Annealing-Temperaturen.

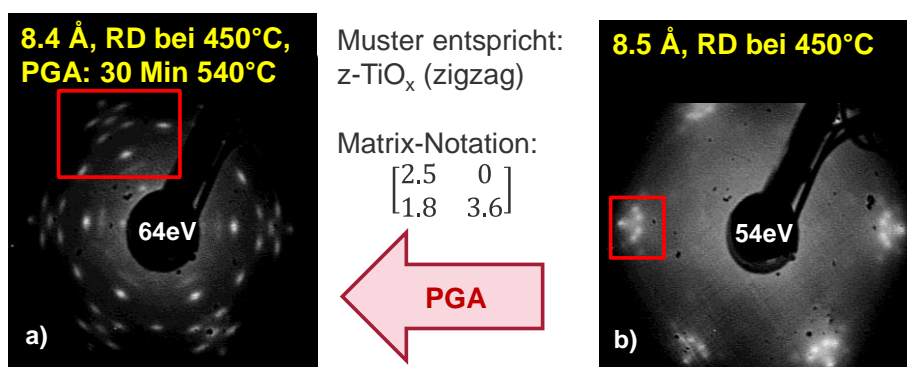


**Abbildung 4.7: LEED-Muster: Temperatur-Einfluss des Post-Growth-Annealings auf die Oberflächen-Struktur eines  $\text{TiO}_x$ -Films.** Die LEED-Muster des  $\text{TiO}_x$ -Films (vgl. **Abbildung 4.6**) wurden jeweils nach den einzelnen PGA-Schritten (in Gegenwart von Sauerstoff  $p(\text{O}_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ) nach Abkühlen auf RT aufgenommen ( $E = 53 \text{ eV}$ ). Vor dem PGA zeigten die LEED-Aufnahmen keine Spots. Annealing-Temperaturen zwischen 540 und 620°C führten zu einem LEED-Pattern, welches bis auf die ringförmig verschmierten Spots, sehr stark an das LEED-Muster der in den Referenzen [64, 65] beschriebenen  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase (wagon-wheel) erinnert (siehe rote Markierungen in c). Durch längeres Heizen bei 620°C und höheren Temperaturen verändert sich das LEED-Muster deutlich. Neben den nun deutlich sichtbaren Pt-Spots (siehe rote Markierungen in f) sind noch Spots einer Überstruktur zu erkennen.

Für Schichtdicken unterhalb ein bis zwei Nanometer lassen sich gezielt  $\text{TiO}_x$ -Filme darstellen, deren LEED-Muster den verschiedenen in der Literatur beschriebenen  $\text{TiO}_x$ -Phasen entsprechen, wenngleich die nominellen Schichtdicken größer sind, als die in der Literatur beschrieben ein bis zwei Doppellagen.[64, 65, 86, 87, 89] Je nachdem welche Temperaturen während der Reaktiven Deposition des Titans und des Post-Growth-Annealings herrschten ( $p(\text{O}_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  sowohl während RD als auch PGA), zeigten die LEED-Aufnahmen die typischen Muster der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -,  $w'$ - $\text{TiO}_x$ - sowie der  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phasen. Bei Temperaturen zwischen 450 und 520°C während die Reaktiven Deposition, deuten die LEED-Aufnahmen (vgl. **Abbildung 4.8**) der  $\text{TiO}_x$ -Filme auf eine Oberfläche entsprechend der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase hin.[64, 65] Durch weiteres Annealing bei ca. 540°C kann die Oberflächen-Struktur dieser Filme definiert umgewandelt werden.



**Abbildung 4.8:** LEED-Pattern von TiO<sub>x</sub>-Filmen entsprechend der in der Literatur beschriebenen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel). LEED-Pattern der mit folgenden Parametern präpartierten TiO<sub>x</sub>-Filme: a) RD bei 450°C,  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , kein PGA. b) RD bei 520°C,  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , kein PGA. Die LEED-Muster dieser beiden TiO<sub>x</sub>-Filme entsprechen den Mustern der in den Referenzen [64, 65] beschriebenen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel), mit der rechts in Matrix- und Wood-Notation angegebenen Überstruktur.

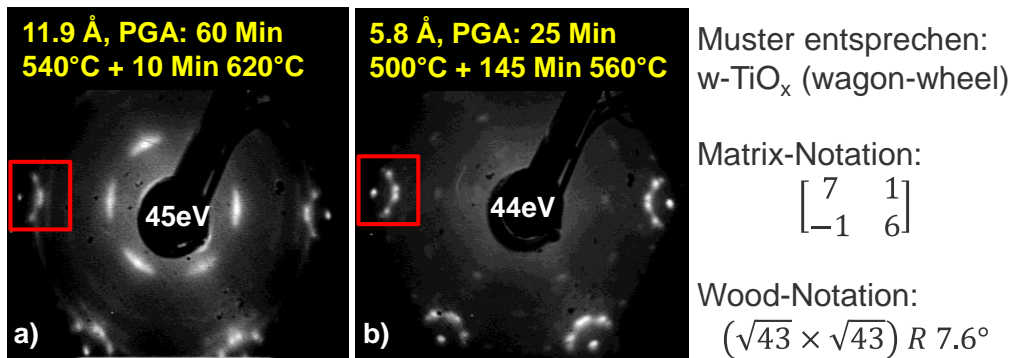


**Abbildung 4.9:** LEED-Pattern zweier TiO<sub>x</sub>-Filme entsprechend der in der Literatur beschriebenen z-TiO<sub>x</sub>-Phase (zigzag) und w'-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon wheel). a) LEED-Pattern des mit folgenden Parametern präpartierten TiO<sub>x</sub>-Films: RD bei 450°C, PGA: 30 Min bei 540°C,  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  jeweils während RD und PGA. Die LEED-Muster des TiO<sub>x</sub>-Films entsprechen den Mustern der in den Referenzen [65, 89] beschriebenen z-TiO<sub>x</sub>-Phase, mit der in Matrix-Notation angegebenen Überstruktur. b) Durch das PGA konnte die Struktur des TiO<sub>x</sub>-Films umgewandelt werden (w'-TiO<sub>x</sub>-Phase → z-TiO<sub>x</sub>-Phase).

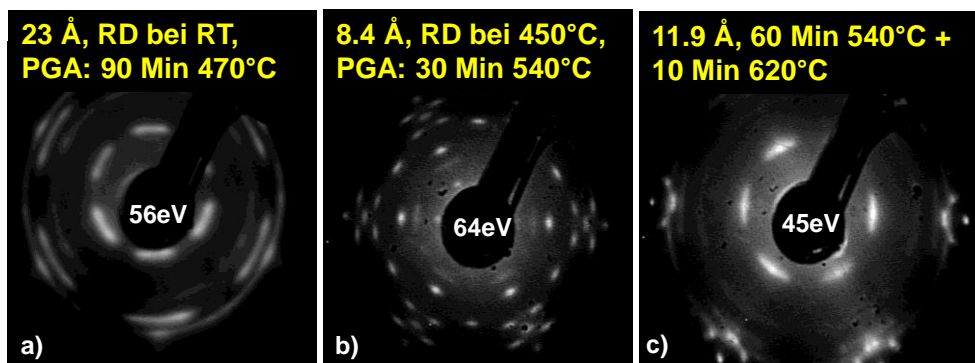
Die LEED-Aufnahmen (vgl. **Abbildung 4.9**) entsprechen dann denen der z-TiO<sub>x</sub>-Phase.[65, 89] TiO<sub>x</sub>-Filme, welche nach RD bei Raumtemperatur, Post-Growth-Annealing mit Temperaturen im Bereich von 500 bis 620°C unterzogen wurden, zeigen LEED-Muster (vgl. **Abbildung 4.10**), die denen der w-TiO<sub>x</sub>-Phase entsprechen. Allerdings weisen die LEED-Bilder eines TiO<sub>x</sub>-Films mit der nominelle Schichtdicke von 1.2 nm neben dem typischen Muster der w-TiO<sub>x</sub>-Phase einige Spots auf, deren Intensität kreisförmig verschmiert erscheint (vgl. **Abbildung 4.10 a** ). Generell sind bei TiO<sub>x</sub>-Filmen mit

## Kapitel 4. Diskussion der Ergebnisse: 4.1. Oxidische Dünnschicht-Filme

nominellen Schichtdicken von mehr als einem Nanometer sind in den LEED-Bildern neben den aus der Literatur bekannten Spot-Muster, auch bestimmte Spots mit ringförmig verschmierten Intensitäten zu sehen, welche auf Bereiche gewisser Unordnung auf der Oxid-Oberfläche hindeuten.



**Abbildung 4.10:** LEED-Pattern von TiO<sub>x</sub>-Filmen entsprechend der in der Literatur beschriebenen w-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel). LEED-Pattern der mit folgenden Parametern präpartierten TiO<sub>x</sub>-Filme: a) RD bei RT, PGA 60 Minuten bei 540°C und 10 Minuten bei 620°C,  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  jeweils während RD und PGA. b) RD bei 420°C, PGA 25 Minuten bei 500°C und 145 Min bei 560°C,  $p(O_2) = 2 \text{ bis } 6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  jeweils während RD und PGA. Die LEED-Muster dieser beiden TiO<sub>x</sub>-Filme (rot markierte Spots) entsprechen den Mustern der in den Referenzen [64, 65] beschriebenen w-TiO<sub>x</sub>-Phase (wagon-wheel), mit der rechts in Matrix- und Wood-Notation angegebenen Überstruktur.



**Abbildung 4.11:** Vergleich der LEED-Muster von TiO<sub>x</sub>-Filmen. a) LEED-Muster des für die TiO<sub>x</sub>-FePc-Grenzflächen-Untersuchung TiO<sub>x</sub>-Substrats. Das LEED Muster in (a) ist vermutlich das Resultat einer Überlagerung verschiedener Domänen der z-TiO<sub>x</sub>- und w-TiO<sub>x</sub>-Phasen in (b) und (c) (vgl. auch **Abbildung 4.9** und **Abbildung 4.10**).

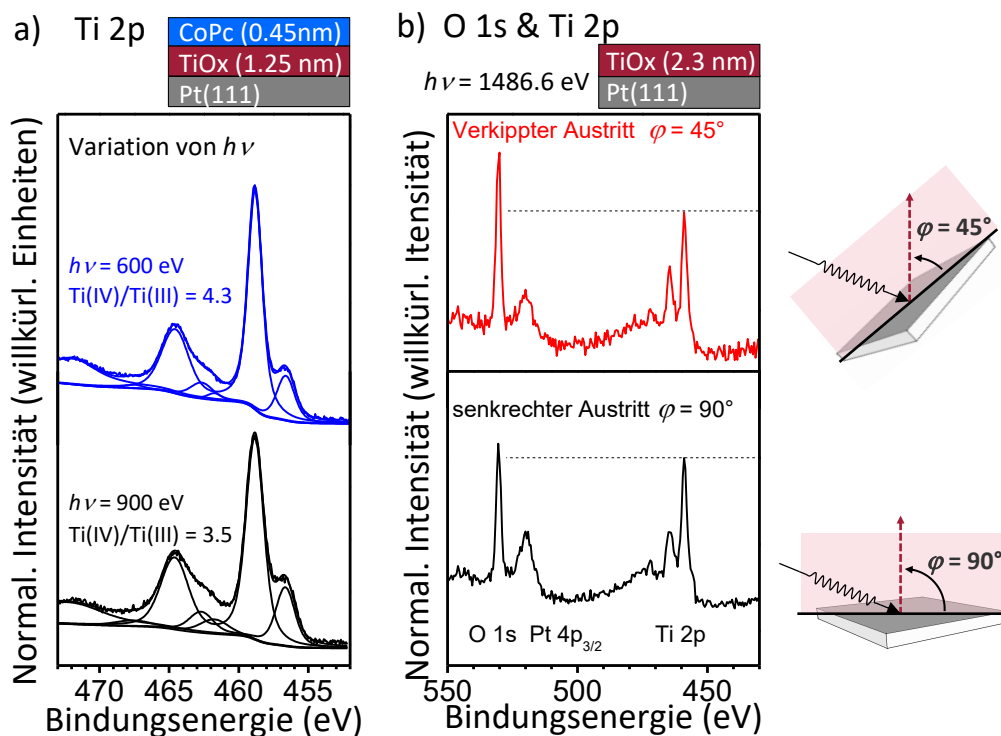
Um sicherzustellen, dass die TiO<sub>x</sub>-Filme geschlossen sind, also die gesamte Pt(111)-Oberfläche vom Oxid bedeckt ist und mögliche direkte Wechselwirkungen zwischen den TMPc-Molekülen und dem Platin-Substrat somit von vornherein ausgeschlossen werden

können, wurden für die Untersuchung der Grenzflächen zwischen den CoPc bzw. FePc und den  $\text{TiO}_x$ -Filmen, nominelle Schichtdicken im Bereich von 1.0 bis 2.5 nm gewählt. Allerdings zeigen die LEED-Muster der  $\text{TiO}_x$ -Filme dieser Schichtdicken nicht mehr so scharfe Spots, wie die der Filme mit Schichtdicken unterhalb von 1.0 nm. Die Spots scheinen vielmehr ringförmig verschmiert zu sein (vgl. **Abbildung 4.11 a** ). Eine Überlagerung verschiedener Domänen von  $z\text{-TiO}_x$ - und  $w\text{-TiO}_x$ -Phasen (vgl. **Abbildung 4.11 b** und **c** ) könnte der Grund für die ringförmig verschmierten Intensitäten in den LEED-Mustern sein. Die Oberfläche der für die Grenzflächen-Untersuchungen verwendeten  $\text{TiO}_x$ -Filme scheint also durchaus eine gewisse, wenn auch aus der Überlagerung mehrerer Domänen bestehende Fernordnung zu besitzen und nicht völlig ungeordnet (amorph) zu sein.

Die Präparations-Bedingungen für diese Filme wurden so gewählt, dass eine Stöchiometrie nahe derer von  $\text{TiO}_2$  erreicht werden konnte, welche über das Intensitätsverhältnis der Ti 2p- und O 1s-Signale überprüft wurde. Allerdings wurde die exakte  $\text{TiO}_2$ -Stöchiometrie nicht erreicht, weshalb auch diese Filme hier als  $\text{TiO}_x$ -Filme bezeichnet werden (mit  $1.8 < x < 2$ ). In den Ti 2p-Spektren sind dementsprechend neben den Ti(IV)- auch Ti(III)-Spezies zu sehen (vgl. **Abbildung 4.12 a** ). Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der  $\text{TiO}_x$ -Filme zu erhalten, wurde die Oberflächen-Sensitivität der Photoemissions-Untersuchungen zum einen durch Variation der Anregungsenergie und zum anderen durch Verkipfung der Probe (Änderung des Emissionswinkels der detektierten Photoelektronen) variiert. In **Abbildung 4.12 a** ) sind beispielhaft die gefitteten Ti 2p-Spektren eines  $\text{TiO}_x$ -Films dargestellt, welche bei 900 eV und 600 eV Anregungsenergie aufgenommen wurden. Der Fit wurde jeweils wie oben beschrieben durchgeführt (vgl. auch **Abbildung 4.5**). Bei gesteigerter Oberflächenempfindlichkeit (600 eV Anregungsenergie) ist der relative Anteil der Ti(III)-Spezies geringer, bzw. das Verhältnis Ti(IV)/Ti(III) größer (3.5 bei 900 eV und 4.3 bei 600 eV). Aufgrund dessen ist anzunehmen, dass Ti(III) hauptsächlich an der Grenzfläche zum Platin-Einkristall lokalisiert ist. Boffa et al. beobachteten mittels winkelabhängigen XPS-Untersuchungen für  $\text{TiO}_x$ -Filme auf einem Pt(111)-Substrat ebenfalls eine Konzentrierung von Ti(III) an der Grenzfläche zum Platin.[63] In **Abbildung 4.12 b** ) werden die Rumpf-

## Kapitel 4. Diskussion der Ergebnisse: 4.1. Oxidische Dünnschicht-Filme

elektronen-Spektren der Bereiche der Ti 2p-, O 1s- und Pt 4p<sub>3/2</sub>-Niveaus bei unterschiedlicher Verkipfung der Probe bezüglich des Analysators (unterschiedlicher Emissions-Winkel der detektierten Photoelektronen) verglichen. Unter der Annahme, dass Ti(III) eher an der Grenzfläche zum Platin lokalisiert ist, deutet das im Vergleich zur unverkippten Probe ( $\varphi = 0^\circ$ ) gesteigerte Intensitätsverhältnis O 1s/Ti 2p bei der verkippten Probe ( $\varphi = 45^\circ$ ), also bei der oberflächensensitiveren Geometrie, auf eine TiO<sub>2</sub>-Stöchiometrie im (Bulk-)Oxid, sowie möglicherweise auf eine Sauerstoff-Terminierung der TiO<sub>x</sub>-Filme hin.



**Abbildung 4.12: Vergleich von Rumpfelektronen-Spektren zweier TiO<sub>x</sub>-Substrate bei unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit.** a) Gefittete Ti 2p-Spektren gemessen bei unterschiedlichen Anregungsenergien (600 und 900 eV). Im Spektrum mit der oberflächensensitiveren Anregungsenergie (600 eV) ist das Intensitätsverhältnis Ti(IV) / Ti(III) größer als im Spektrum, welches mit 900 eV gemessen wurde. b) Bereich der O 1s- und Ti 2p-Signale gemessen bei unterschiedlicher Verkipfung der Probe bezüglich des Analysators. Das Intensitätsverhältnis O 1s / Ti 2p ist bei der oberflächensensitiveren Messung mit verkippter Probe größer.

Im Vergleich zu den epitaktischen MnO-Filmen ist die Oberfläche der TiO<sub>x</sub>-Filme vermutlich etwas rauer, zumal die Bildung von TiO<sub>2</sub>-Nanoclustern an der Oxid-Oberfläche, wie sie in der Literatur [164] beschrieben wurde, nicht komplett ausgeschlossen werden



kann. Allerdings wäre bei einer sehr stark ausgeprägten Rauigkeit der  $\text{TiO}_x$ -Filme die in Kapitel 4.4.2 *Grenzflächen CoPc / TiO<sub>x</sub> und FePc / TiO<sub>x</sub>* beschriebene starke Vorzugs-Orientierung der aufgedampften Phthalocyanin-Moleküle sehr unwahrscheinlich.

## 4.2. CoPc und FePc Filme

### 4.2.1. Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs

Grundlegend für die Untersuchung der elektronischen Struktur der aufgedampften TMPc-Filme ist die Überprüfung der organischen Moleküle auf Intaktheit. D.h. es muss sicher gegangen werden, dass die Moleküle durch den Verdampfungsprozess nicht zerstört oder chemisch verändert werden. Auch wenn aus der Literatur allgemein bekannt ist, dass CoPc und FePc sich im Vakuum zersetzungsfrei auf Substrate aufdampfen lassen,[24-27, 29-34, 37, 38, 40, 42, 50, 165-167] ist eine Überprüfung der Filme in dieser Hinsicht sinnvoll, da jedes Setup verschieden ist und somit mögliche Fehlerquellen sofort ausgeschlossen werden können. Beispielsweise weist jede Verdampfer-Zelle eine individuelle Strom-Spannungs-Charakteristik auf. Mittels Bestimmung der Stöchiometrie anhand der Rumpfelektronen-Spektren, sowie der Betrachtung der Signal-Form der einzelnen Detail-Spektren (C 1s, N 1s, Co 2p und Fe 2p) lassen sich hierzu entsprechende Aussagen treffen. Mögliche Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu dem jeweiligen Substrat, können ebenfalls zu einer Änderung der Signal-Form und ggf. der Stöchiometrie führen. Deshalb wird an dieser Stelle zunächst nur auf die Spektren der TMPc Filme im Multilag-Bereich (nominelle Schichtdicke ca. 1 nm und größer) eingegangen. Auftretende Grenzflächen-Wechselwirkungen werden in den entsprechenden nachfolgenden Kapiteln ausführlich diskutiert. Ermittelt wurden die Stöchiometrien anhand der Intensitäten der C 1s-, N 1s- und Co 2p-, bzw. Fe 2p-Signale in den entsprechenden Übersichts-Spektren unter Berücksichtigung der energieabhängigen Wirkungsquerschnitte der Photoionisation nach Yeh und Lindau [93] und einer für Hemisphärische-Elektronen-Analysatoren typische Transmissionsfunktion ( $E_{\text{kin}}^{-1}$ ). Die gefundenen Stöchiometrien der „bulk-like“ Filme sind in **Tabelle 4.1** aufgeführt und stimmen recht gut mit den zu erwartenden Werten für intakte Moleküle überein. Nur im Falle des CoPc-Films (1.5 nm) auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm) scheint der Anteil an Kobalt zu gering. Ein Grund dafür könnte sein, dass in diesem Fall, die Orientierung der CoPc-Moleküle bezüglich der Substratoberfläche, die Bestimmung der Stöchiometrie erschwert. Auf die molekulare Orientierung dieses Films wird in Kapitel 4.4.2 *Grenzflächen CoPc / TiO<sub>x</sub>* genauer eingegangen.

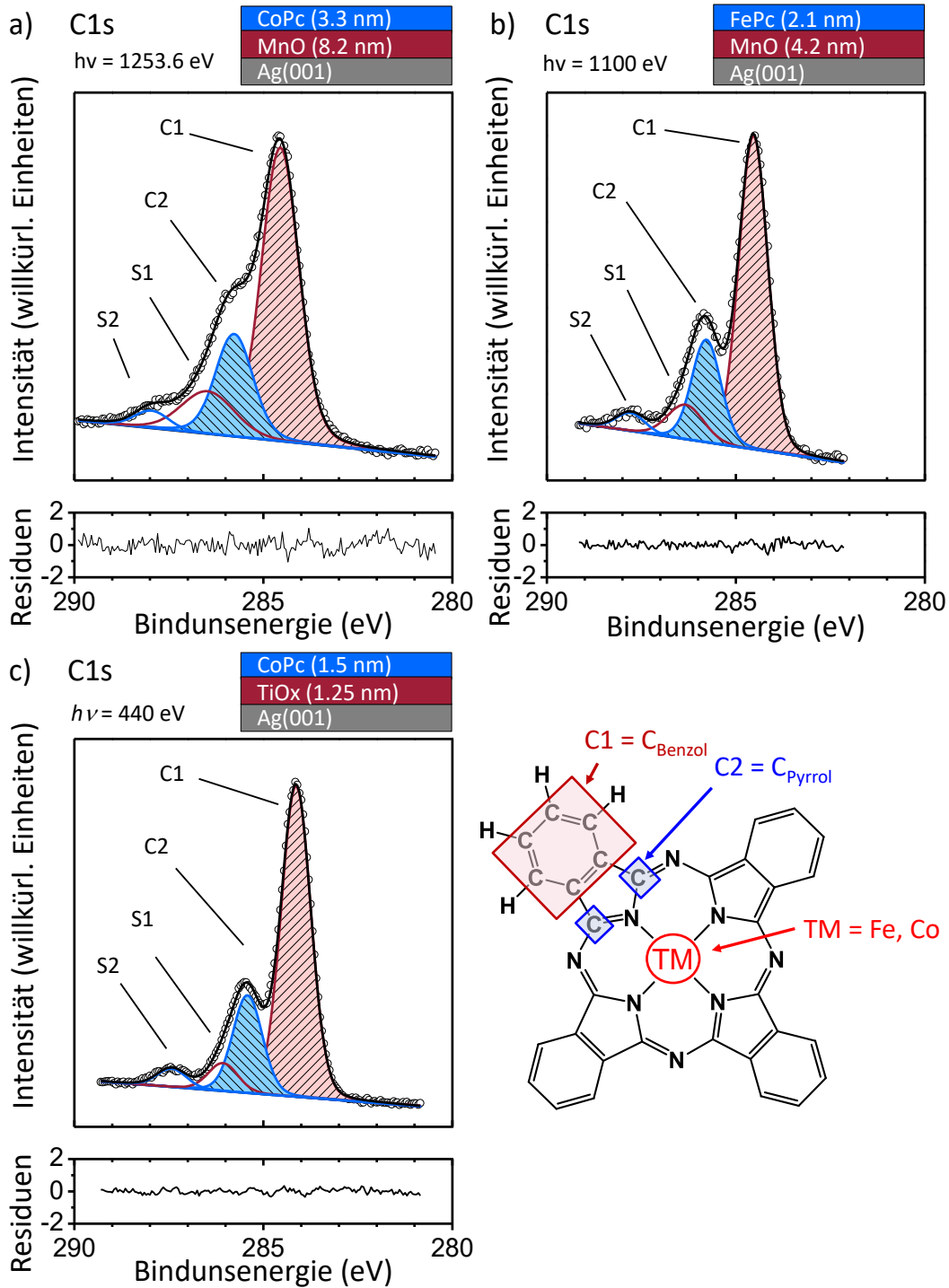
**Tabelle 4.1: Stöchiometrien von Multilagen-Filme zur Überprüfung der molekularen Intaktheit.**

Multilagen-Probe	Stöchiometrie aus Rumpfelektronen-Intensität			
	Bezogen auf	C	N	Co bzw. Fe
CoPc (3.3 nm) MnO (8.2 nm) Ag(001)	C	32.00	7.93	0.99
	N	32.27	8.00	1.00
	Co	32.41	8.03	1.00
FePc (2.1 nm) MnO (4.2 nm) Ag(001)	C	32.00	8.14	1.01
	N	31.43	8.00	0.99
	Fe	31.81	8.10	1.00
CoPc (1.5 nm) TiOx (1.25 nm) Pt(111)	C	32.00	7.49	0.70
	N	34.16	8.00	0.75
	Co	45.61	10.68	1.00
FePc (7.0 nm) TiOx (2.3 nm) Pt(111)	C	32.00	7.84	0.92
	N	32.64	8.00	0.94
	Fe	34.72	8.51	1.00
Stöchiometrie nach Strukturformel		<b>32</b>	<b>8</b>	<b>1</b>

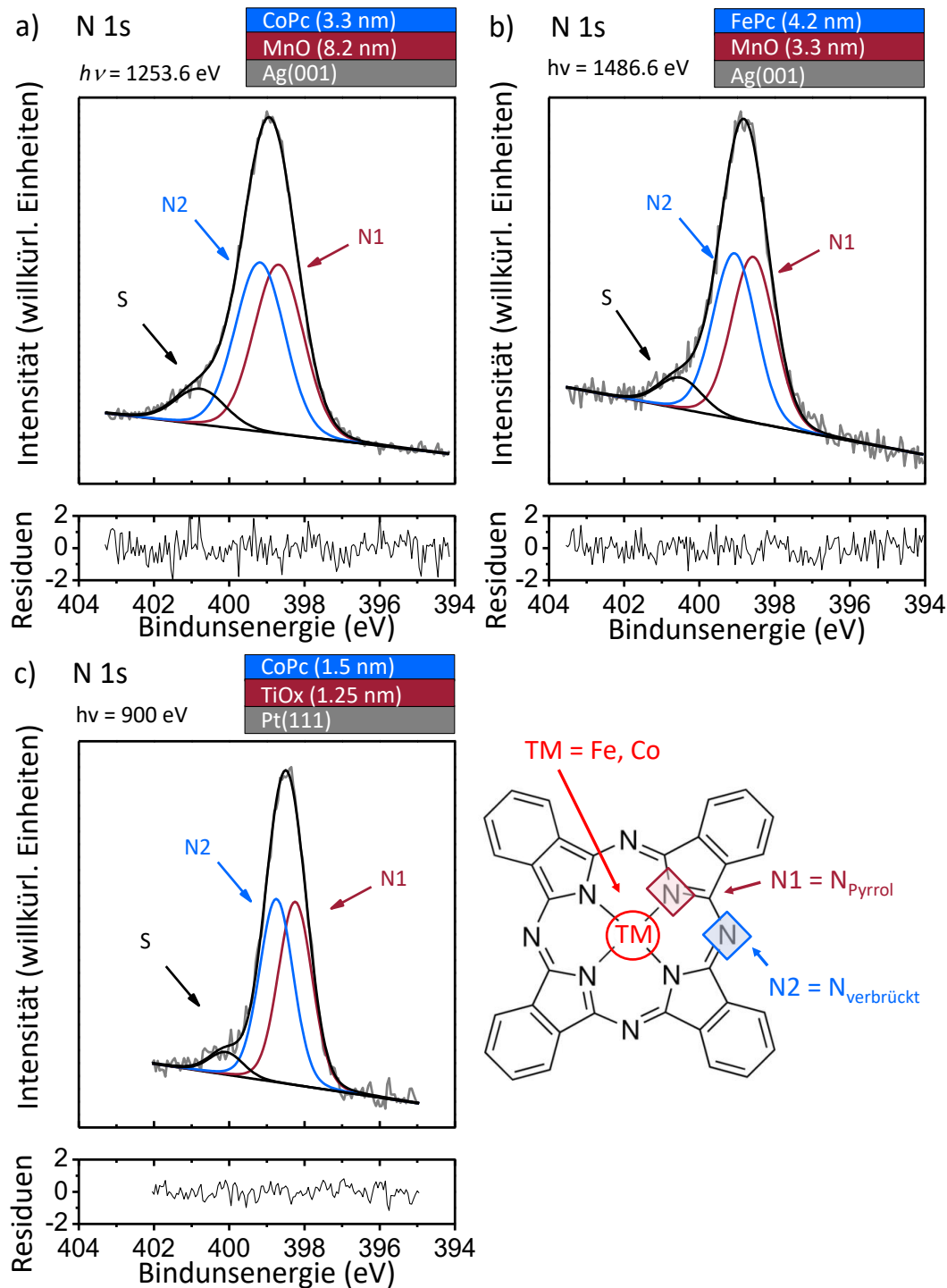
**Tabelle 4.2: Verhältnis zwischen Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatomen in den TMPC Multilagen-Filmen**

Multilagen-Probe	Verhältnis zwischen Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatomen aus den gefitteten C 1s Spektren	
	Verhältnis zwischen Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatomen	Kohlenstoffatome im Molekül
CoPc (3.3 nm) MnO (8.2 nm) Ag(001)	2.97	3.00
FePc (2.1 nm) MnO (4.2 nm) Ag(001)	2.95	3.00
CoPc (1.5 nm) TiOx (1.25 nm) Pt(111)	2.92	3.00

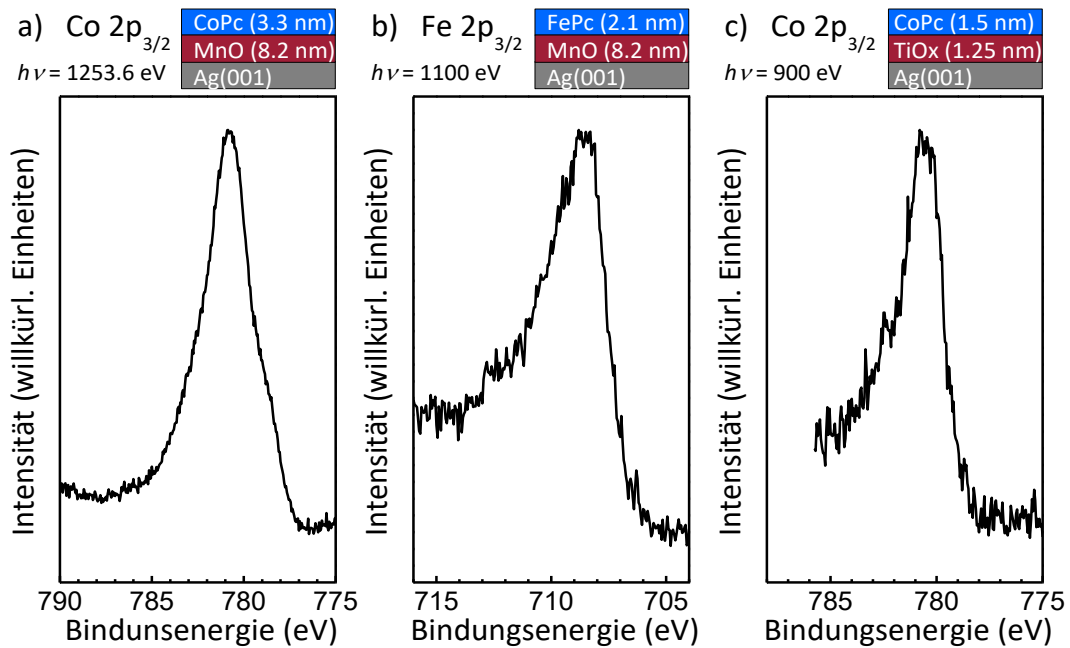
Für eine detaillierte Analyse der Signal-Form der C 1s- und N 1s-Spektren wurden diese mittels dem Programm Unifit 2011 einer Peak-Fit-Analyse unterzogen (siehe Kapitel 2.8.2. *Fit-Prozedur via Unifit 2011*). In **Abbildung 4.13** sind die gefitteten C 1s-Spektren solcher „bulk-like“ Filme exemplarisch aufgeführt. Das C 1s-Signal kann, wie in der Literatur für verschiedene Metall-Phthalocyanine beschrieben wurde, durch folgende vier Komponenten charakterisiert werden: die Benzol-Komponente (C1) bei einer BE von 284.55 eV, die Pyrrol-Komponente (C2) bei ca. 1.25 eV höherer BE, sowie die Shake-up-Satelliten S1 und S2.[168-170] Die Verschiebung zur höheren Bindungsenergie der C2-Komponente erfolgt aufgrund der niedrigeren Partialladung. Die Shake-up-Satelliten können, in erster Näherung betrachtet, durch Anregung von Übergängen im Valenzband (meistens Übergänge vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) ) entstehen.[168-170] Aufgrund möglicher unterschiedlicher (De-)Lokalisierungen des HOMOs und des LUMOs an unterschiedliche Positionen im Molekül, können sich die Energien der shake-up-Satelliten der einzelnen Kohlenstoff-Spezies unterscheiden.[169] Des Weiteren spiegelt sich in den Intensitäten der Satelliten die Mischung der Atomorbitale des HOMOs und des LUMOs wider, woraus sich unterschiedliche Intensitäten der beiden Satelliten S1 und S2 ergeben können.[171] In **Abbildung 4.13** ist neben den C 1s-Spektren des Weiteren die TMPc-Struktur inklusive der Zuordnung der C 1s-Komponenten dargestellt. Die beiden, chemisch nicht identischen, Gruppen der Kohlenstoffatome im Benzolring sind als Komponente C1 zusammengefasst, da deren chemische Verschiebung in den gemessenen Photoemissions-Spektren unterhalb der Auflösungsgrenze liegt.[169] Im Phthalocyanin-Molekül liegen die Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatome im Verhältnis 3:1 vor. Für die Bestimmung dieses Verhältnisses aus den C 1s-Signalbeiträgen der Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffatome müssen allerdings die Intensitäten der entsprechenden Satelliten berücksichtigt werden.[170] Die ermittelten Verhältnisse für die Multilagen-Filme („bulk-like“) stimmen recht gut mit dem zu erwarteten Wert von 3.0 (siehe **Tabelle 4.2**) überein und können als weitere Indizien für ein zersetzungsfreies Aufdampfen der Moleküle betrachtet werden.



**Abbildung 4.13: C1s Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen.** a) CoPc (3.3 nm) auf MnO (8.2 nm) aufgenommen mit der Standardquelle (1253.6 eV), b) FePc (2.1 nm) auf MnO (4.2 nm) aufgenommen am WERA-Strahlrohr (1100 eV), c) CoPc (1.5 nm) auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm) aufgenommen am WERA-Strahlrohr (900 eV). Unten rechts: Allgemeine Strukturformel eines TMPcs mit Zuordnung der C 1s Haupt-Komponenten.



**Abbildung 4.14: N1s Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen.** a) CoPc (3.3 nm) auf MnO (8.2 nm) aufgenommen mit der Standardquelle ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), b) FePc (4.2 nm) auf MnO (3.3 nm) aufgenommen mit der Standardquelle ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ), c) CoPc (1.5 nm) auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm) aufgenommen am WERA-Strahlrohr ( $h\nu = 900 \text{ eV}$ ). Unten rechts: Allgemeine Strukturformel eines TMPcs mit Zuordnung der N 1s Hauptkomponenten.



**Abbildung 4.15: Co 2p<sub>3/2</sub> und Fe 2p<sub>3/2</sub> Spektren von Multilagen (bulk-like) TMPc Filmen.**

a) CoPc (3.3 nm) auf MnO (8.2 nm) aufgenommen mit der Standardquelle (1253.6 eV), b) FePc (2.1 nm) auf MnO (4.2 nm) aufgenommen am WERA-Strahlrohr (1100 eV), c) CoPc (1.5 nm) auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm) aufgenommen am WERA-Strahlrohr (900 eV).

In **Abbildung 4.14** sind exemplarisch die gefitteten N 1s-Spektren einiger „bulk-like“ Filme dargestellt. Das N 1s-Signal besitzt ein Maximum bei ca. 398.8 eV mit einer Schulter, die bei ca. 1.8 eV höherer Bindungsenergie zu erkennen ist, die einem Shake-up-Satelliten zu Grunde liegt. Für die Peak-Fitting Analyse wurden die beiden unterschiedlichen Stickstoff-Spezies als Komponenten N1 und N2 mit gleicher Intensität berücksichtigt. Die Komponente N1 des Stickstoffs der Pyrrol-Einheit ist bei 0.5 eV niedrigerer Bindungsenergie zu finden, als die Komponente des Stickstoffs der zwei Isoindol-Einheiten verbindet.[31, 172]

Ebenfalls wie beim Mangan, sind bei Kobalt und Eisen die Wellenfunktionen der Rumpfniveaus mit denen der Valenzniveaus stark gekoppelt.[158, 173, 174] Bei CoPc und FePc liegen die Metallzentren in der Oxidationsstufe +2 vor. Komplexe Multiplett-Strukturen der 2p-Rumpfelektronen-Spektren und den Metall L-Kanten sind aus diesen Gründen zu erwarten.[158] In **Abbildung 4.15** sind exemplarisch Co 2p- und Fe 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfelektronen-Spektren von Filmen mit nominellen Schichtdicken größer 1.0 nm dargestellt. Die Multiplett-Signale besitzen ein Intensitätsmaximum bei 780.8 eV (Co 2p<sub>3/2</sub>) bzw. 708.55 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>). Im Spektrum des 3.3 nm dicken CoPc-Films ist, im

Gegensatz zu den beiden anderen gezeigten Spektren, eine Schulter bei etwa 778.5 eV zuerkennen. Mögliche Gründe für das Auftreten dieser Schulter werden in Kapitel 4.3.2. *Grenzfläche CoPc / MnO* erläutert.

### 4.3. CoPc und FePc auf MnO

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der auf PES- und XAS-Messungen basierenden Untersuchungen zu möglichen, an der Grenzfläche zwischen CoPc bzw. FePc und ultradünnen epitaktischen MnO-Substraten auftretenden Wechselwirkungsprozessen. Zunächst werden die Ergebnisse der XAS-Untersuchung bezüglich der molekularen Orientierung der TMPc-Filme vorgestellt. Anschließend werden jeweils die Ergebnisse zu Untersuchungen auf mögliche Wechselwirkungsprozesse an den Grenzflächen zwischen den TMPcs und den MnO-Filmen diskutiert. Abschließend wird auf beobachtete adsorptionsinduzierte Effekte auf die MnO-Substrate eingegangen.

#### 4.3.1. Molekulare Orientierung

Für die Untersuchung der Elektronischen Struktur an der Grenzfläche zum Substrat, ist die Kenntnis der Orientierung der TMPc-Moleküle bezüglich der Substratoberfläche notwendig. Aufgrund der planaren Struktur des  $\pi$ -Systems der Phthalocyanine, können Aussagen über die molekulare Orientierung der organischen Filme, mittels linear polarisierter (p-polarisiert) Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, getroffen werden. Besitzen die Moleküle eine bevorzugte Orientierung bezüglich ihrer Molekülebene und der Substrat-Oberfläche, so spiegelt sich diese als starke Anisotropie der Intensitäten der Signale in den p-polarisierten Spektren der Kohlenstoff K- und Stickstoff K-Kanten wider. Durch entsprechende Verkipfung der Probe, bei oben beschriebener Messgeometrie (siehe **Abbildung 4.16** und Kapitel 2.5.1 *Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie*, **Abbildung 2.13**), wird der Winkel  $\theta$  zwischen der Probenormalen und des Vektors  $\vec{E}$  des elektrischen Feldes der p-polarisierten Synchrotron-Strahlung variiert. Für den Fall, dass  $\vec{E}$  dabei parallel zur Molekülebene ist, also folglich auch parallel zu den chemischen Bindungen, so ist die Intensität der Übergänge in  $\sigma^*$ -Orbitale maximal. Für eine senkrechte Ausrichtung von  $\vec{E}$  bezüglich der Molekülebene, also folglich wenn  $\vec{E}$  parallel zu den  $p_z$ -Orbitalen ist, erscheinen dementsprechend die Übergänge in  $\pi^*$ -

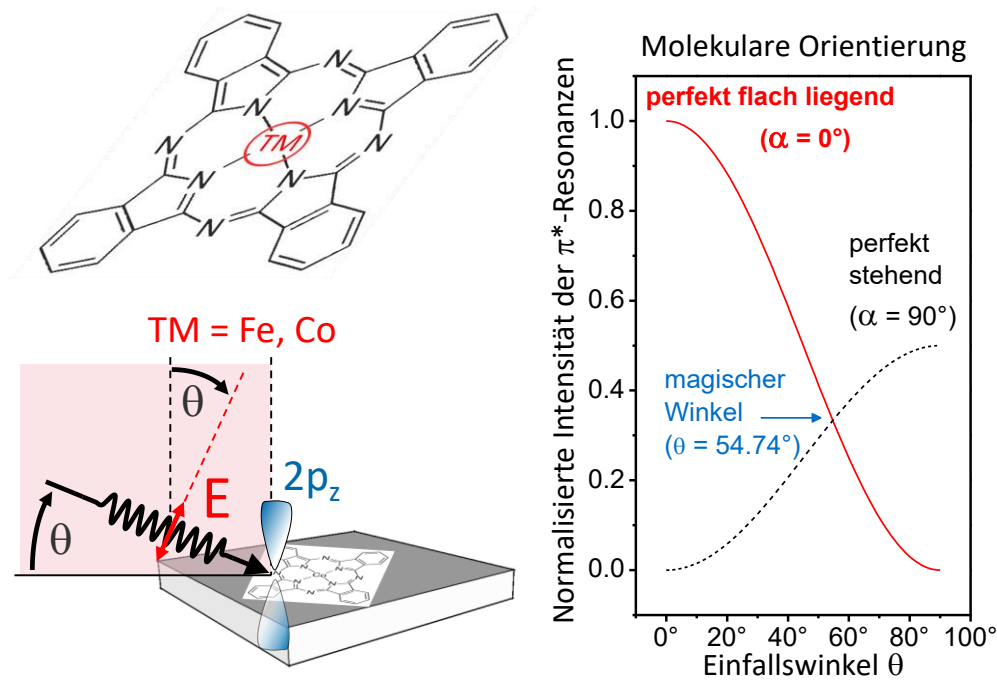


Orbitale mit maximaler Intensität.[114, 168, 175-177] In Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\theta$  der Strahlung und des Winkels  $\alpha$  zwischen der Molekülebene und der Substrat-Oberfläche, gilt nun folgende Gleichung für die Gesamtintensität der Röntgen-Übergänge

$$I \sim P(\sin^2 \theta \sin^2 \alpha + 2 \cos^2 \theta \cos^2 \alpha) + (1 - P) \sin^2 \alpha$$

mit dem Polarisationsgrad  $P$  der Röntgenstrahlung. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Pc-Moleküle alle azimuthalen Orientierungsmöglichkeiten einnehmen können. Aufgrund der hohen Symmetrie (mindestens dreifach) der hier verwendeten Substrate können deshalb alle möglichen azimuthalen Orientierungs-Möglichkeiten der TMPc-Moleküle in der Gleichung rausgemittelt werden.[116] Für eine genaue Herleitung dieser Gleichung, sowie einen guten Überblick über die Möglichkeiten der Charakterisierung der molekularen Orientierung speziell in dünnen  $\pi$ -konjugierten Organischen Filmen mittels NEXAFS wird auf die Referenzen [114-116] verwiesen. In **Abbildung 4.16** ist für  $P = 1$  der Verlauf der normierten Intensitäten der  $\pi^*$ -Resonanzen in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$ , jeweils für  $\alpha = 0^\circ$  (perfekt flach liegende Moleküle) und  $\alpha = 90^\circ$  (perfekt stehende Moleküle) aufgetragen. Zudem ist für  $P = 1$  bei einem Einfall-Winkel von  $\theta = 54.74^\circ$  (magischer Winkel) die Intensität für alle Winkel von  $\alpha$  gleich.[116] Bei flach auf dem Substrat liegenden Molekülen ( $\alpha = 0^\circ$ ) ist die Intensität der  $1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei senkrechtem Einfall ( $\theta = 90^\circ$ ) minimal und bei theoretisch waagerechtem Einfall ( $\theta = 0^\circ$ ) maximal. Aus praktischen Gründen werden die entsprechenden Messungen allerdings bei streifendem Einfall (d.h.  $\theta = 10^\circ$  oder  $20^\circ$ ) durchgeführt.

Aufgrund der im Vergleich zu Stickstoff erheblich höheren Anzahl an vorhandenen Kohlenstoff-Spezies im  $\pi$ -System, besitzen die Kohlenstoff K-Kanten eine wesentlich komplexere Signal-Struktur als die Stickstoff K-Kanten.[178] Ebenfalls erheblich erschwert wird die Analyse der Kohlenstoff Absorptions-Spektren durch Kohlenstoff-Kontaminationen in bestimmten Bauteilen der Strahlrohr-Optiken, wie z.B. Spiegel. Aus diesen Gründen, wurden für die Beschreibung der molekularen Orientierung, die Spektren der entsprechenden Stickstoff K-Kanten betrachtet.



**Abbildung 4.16:** Messgeometrie für die XAS-Untersuchung der molekularen Orientierung der TMPc-Filme mit p-polarisierter Röntgenstrahlung (links). Rechts: Verlauf der normalisierten Intensität der  $\pi^*$ -Resonanzen für  $P = 1$  in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$  der einfallenden Strahlung für perfekt flach liegende (rote Kurve) und für perfekt stehende (schwarze Kurve) molekulare Anordnung.

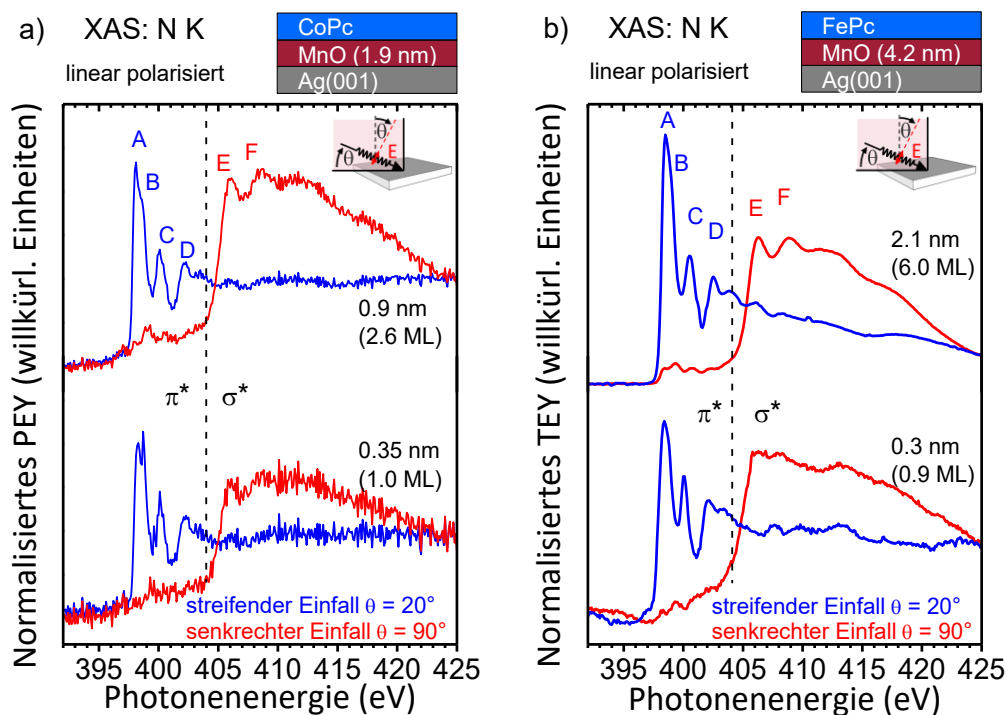
In Molekülen mit konjugiertem  $\pi$ -System sind die Molekülorbitale mit steigender Energie folgendermaßen angeordnet:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  und  $\sigma^*$ . Das heißt die Signale der  $\pi^*$ - und der  $\sigma^*$ -Übergänge in den entsprechenden Spektren lassen sich anhand deren energetischen Lage unterscheiden. In den Spektren der Stickstoff K-Kanten liegen die Signale der  $\pi^*$ -Übergänge im Energie-Bereich von 398 bis 404 eV, währenddessen die Signale der  $\sigma^*$ -Übergänge bei Energien größer als 404 eV zu finden sind. Bei den  $\pi^*$ -Zuständen handelt es sich um angeregte noch gebundene Zustände, welche sich unterhalb des Vakuum-Niveaus befinden (z.B. LUMO oder LUMO+1) und deren Lebensdauer vergleichsweise lang ist, weshalb die zugehörigen Absorptionslinien schmal sind. Die  $\sigma^*$ -Zustände befinden sich oberhalb des Vakuum-Niveaus im Kontinuum. Aufgrund ihrer vergleichsweise viel kürzeren Lebensdauer sind die entsprechenden Absorptionslinien im Spektrum dementsprechend breiter ausgeprägt.

In **Abbildung 4.17** sind ausgewählte Spektren der Stickstoff K-Kanten von CoPc- und FePc-Filmen auf MnO-Substraten dargestellt. Die Spektren, sowohl der Mono- als auch

der Multilagen, weisen alle eine sehr deutlich ausgeprägte Anisotropie der Signale auf, die für eine hochgeordnete Orientierung der Moleküle spricht. Entsprechend der Winkelabhängigkeit der Intensitäten der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen sind die Moleküle auf den MnO-Substraten flach-liegend (Molekül-Ebene parallel zur Substrat-Oberfläche) angeordnet: bei streifendem Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) besitzen die Signal-Features (A, B, C, D) der  $\pi^*$ -Übergänge maximale Intensität und bei senkrechten Einfall ( $\theta = 90^\circ$ ) gilt dies für die Signal-Features (E, F) der  $\sigma^*$ -Übergänge. Die intensivsten  $\pi^*$ -Resonanzen bei den niedrigsten Photonenenergien werden bei den Phthalocyaninen Übergängen vom N 1s Orbital in LUMO  $e_g$ -Orbitale zugeordnet.[179, 180]. Mit abnehmender Besetzung der d-Schale des Zentral-Metalls (von CuPc zu MnPc) wird die Signalform dieser Resonanzen komplexer, d.h. die Besetzung der d-Schale (von CuPc zu MnPc) hat einen direkten Einfluss auf die elektronische Struktur des Makrozyklus des Phthalocyanins.[26]

In den Spektren, die bei senkrechtem Strahlungseinfall gemessen wurden (**Abbildung 4.17**), sind im Energie-Bereich der  $\pi^*$ -Resonanzen noch Signale mit geringen Intensitäten zu erkennen. Diese zusätzlichen Signale treten allerdings nicht exakt bei denselben Energien auf, wie die Signale A bis D der  $\pi^*$ -Übergänge, und ihr Auftreten widerspricht deshalb nicht der Schlussfolgerung einer flach-liegenden Adsorptionsgeometrie. In der Literatur werden als mögliche Ursachen für deren Auftreten, für diese und verwandte Systeme eine Hybridisierung von unbesetzten Stickstoff  $2p_{x,y}$ -Orbitalen mit dem  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Phthalocyanin-Zentralatoms oder eine Verzerrung einiger Stickstoff Bindungen diskutiert.[1, 174, 179-181] Die Intensität dieser Signale ist schon ausreichend, um eine quantitative Auswertung bezüglich einer möglichen Verkippung der Moleküle signifikant zu beeinflussen.[179] Im Falle von CoPc liefert zudem auch die Co  $L_2$ -Kante durch Anregung zweiter Ordnung Signal-Beiträge in diesem Energiebereich (siehe blaue Kurven in **Abbildung 4.22**).[1, 174] Bezüglich möglicher schichtdickenabhängiger Unterschiede in der Signalform in den hier diskutierten N K-Kanten, wird auf die folgenden Kapitel 4.3.2 *Grenzfläche CoPc / MnO* und 4.3.3 *Grenzfläche FePc / MnO* verwiesen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl CoPc als auch FePc auf den epitaktischen MnO-Substraten eine flach-liegende Adsorptionsgeometrie besitzen, bei der die räumliche Überlappung der Orbitale des Substrat und dem  $\pi$ -System oder den d-Orbitalen des Zentralatoms maximal ist und die Orientierung der Moleküle mit

zunehmender Schichtdicke der Organischen Filme erhalten bleibt. Auf einkristallinen Metall-Substraten, wie z. B. Gold, Silber, Platin, Nickel, adsorbieren CoPc und FePc bekanntermaßen ebenfalls mit einer flach-liegenden molekularen Orientierung.[24-26, 29-32, 34, 37-40, 165, 174, 182] Auf Oxid-Substraten hingegen kann nicht generell von dieser Orientierung ausgegangen werden. Zwar wurde für Mangan(II)-Phthalocyanin (MnPc) auf einem epitaktischen CoO-Substrat von einer vergleichbaren Adsorptionsgeometrie berichtet,[23] allerdings gibt es in der Literatur einige Beispiele bei denen, abhängig von der Beschaffenheit der Oxid-Substrate, die aufgedampften Metall-Phthalocyanine eine bevorzugt liegende oder auch stehende Orientierung einnehmen[23, 183]. Vor allem die Rauigkeit der Substrat-Oberfläche scheint einen besonderen Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie zu haben.[184] Die wohl geordnete Oberfläche von epitaktischen Oxid-Filmen, wie z.B. CoO oder den hier untersuchten MnO-Filmen begünstigt eine flach-liegende Orientierung der Moleküle.



**Abbildung 4.17: Stickstoff K-Kanten von Multi- und Monolagen Bedeckung von CoPc und FePc jeweils auf MnO-Substraten zur Untersuchung der molekularen Orientierung**, aufgenommen mit linear polarisierter Synchrotron-Strahlung bei streifendem (blaue Kurven) und senkrechtem (rote Kurven) Einfall. a) CoPc (0.9 nm und 0.35 nm) auf MnO (1.9 nm) und b) FePc (2.1 nm und 0.3 nm) auf MnO (4.2 nm).

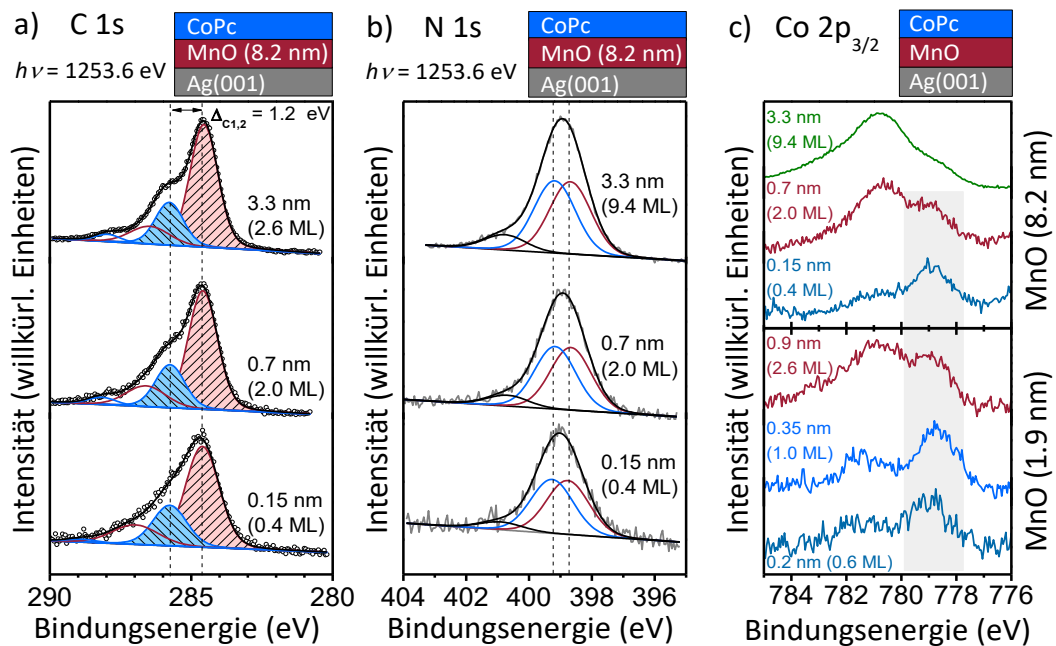
### 4.3.2. Grenzfläche CoPc / MnO

Die flach-liegende Adsorptionsgeometrie der CoPc-Moleküle auf den epitaktischen MnO-Substraten erlaubt prinzipiell eine maximale räumliche Überlappung des  $\pi$ -Systems und den d-Orbitalen des Zentralatoms mit der Ladungsdichte des Substrats. Unterschiede beim Vergleich der Signale in den Rumpfelektronen- und Röntgen-Absorptions-Spektren von Multi- und Monolagen-Bedeckung, deuten auf solche Grenzflächen-Wechselwirkungen hin. In diesem Kapitel werden zunächst die entsprechenden Rumpfelektronen-Spektren diskutiert. Die Signalform der Multilagen-Spektren wurde in Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs* beschrieben. Weder in den C 1s- noch in den N 1s-Spektren ist eine signifikante, von der Schichtdicke abhängige Signal-Änderung zu erkennen. Im Gegensatz zu CoPc auf Metall-Substraten [31, 32, 174] ändert sich hier auch der Abstand zwischen der Benzol- und Pyrrol-Komponente nicht signifikant. Aufgrund der Halbleiter-Eigenschaften der MnO-Filme und deren daher bedingten niedrigeren Dielektrizitätskonstante, ist anzunehmen, dass im Vergleich zu Metall-Substraten mögliche Abschirmungseffekte viel weniger ausgeprägt sind.

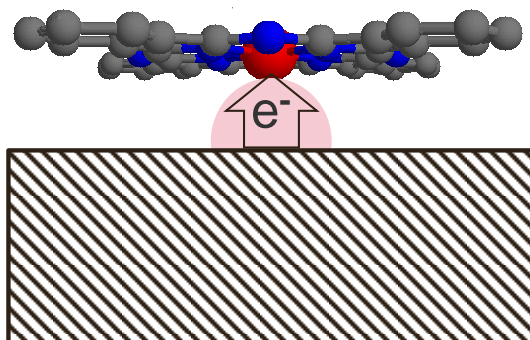
Anders als die C 1s- und N 1s-Spektren ändert sich die Signalform der Co  $2p_{3/2}$ -Spektren in Abhängigkeit der Schichtdicke. Neben dem Multiplett-Signal dessen Maximum bei 780.8 eV liegt, ist ein zusätzliches Signal bei ca. 2.0 eV niedrigerer BE zu sehen, dass mit abnehmender Schichtdicke intensiver wird (siehe **Abbildung 4.18**, hervorgehobener Bereich) und die Spektren im Mono- und Sub-Monolagen-Bereich dominiert. Zudem scheint sich die Satelliten-Struktur des Signales der Sub- und Monolagen-Spektren von der im Multilagen-Spektrum zu unterscheiden. Zusammen mit der Schichtdickenabhängigkeit deutet dies darauf hin, dass es sich hier um eine Grenzflächen-Spezies handelt. Dagegen spricht zunächst die Schulter, die im Spektrum des Multilagen-Films (3.3 nm) im Energiebereich der Grenzflächen-Spezies zu sehen ist. Allerdings ist das Auftreten einer solchen Schulter für CoPc-Filme dieser Schichtdicke in der Literatur bekannt und lässt sich durch Inselbildung im CoPc-Film erklären.[1, 174, 182] Die Bindungsenergie der Grenzflächen-Spezies (778.8 eV) liegt im Bereich von elementarem Kobalt, und kann durch einen Ladungstransfer erklärt werden. Ähnlich wie auf Metall-Substraten wird Ladung vom Substrat zum Metall-Zentrum übertragen.[24, 25, 29-32, 34, 35, 166, 174, 182] Allerdings kann eine Verschiebung der Bindungsenergie nicht nur

durch die Änderung des Grundzustands des Photoionisations-Prozesses durch den Ladungstransfer resultieren.[185, 186] Bei der Photoemission führt die Anwesenheit des Lochs im Endzustand zu einer Umverteilung der Umgebungsladung. Neben elektronischer Polarisation können bei bestimmten Grenzflächen auch schnelle Endzustands-Ladungstransfer-Prozesse eine Rolle spielen.[185, 187] Schöll et al. beobachteten für bestimmte organische Moleküle auf Metalloberflächen Endzustands-Abschirmungseffekte, die zu Bindungsenergie-Verschiebungen größer als 1.5 eV führen.[185] Ein zuvor unbesetztes Orbital des ionisierten Moleküls, welches aufgrund der durch das Rumpf-Loch erhöhten effektiven Kernladung unter das Fermi-Niveau des Metalls gezogen wurde, kann generell von Elektronen vom Metall-Substrat besetzt werden, wodurch die positive Ladung am Molekül abgeschirmt und die Bindungsenergie des entsprechenden Rumpfungszustands erniedrigt wird.[185] Bei starken Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und dem Substrat kann dieser Ladungstransfer allerdings so schnell erfolgen, dass er sich auf den Photoemissions-Prozess auswirkt, wodurch das entstandene Loch im Endzustand des Photoemissions-Prozesses abgeschirmt wird und die Bindungsenergie des emittierten Rumpfelektron verschoben ist.[185] Dieser Ladungstransfer im Endzustand des Photoemissions-Prozesses wird in der Literatur auch als Charge-Transfer-Screening bezeichnet.[185, 186] Da nur in den Co 2p-Rumpfelektronen-Spektren eine Grenzflächen-Spezies zu beobachten ist und nicht in den entsprechenden C 1s- und N 1s-Spektren, müsste die für die Abschirmung des Photoemissions-Loch verantwortliche erhöhte Ladungsdichte nahe des Zentral-Metalls lokalisiert und begrenzt sein. Prinzipiell kann die Entstehung dieser zwischen Substrat und Metall-Zentrum des TMPcs lokalisierten erhöhten Ladungsdichte auch als Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Metall-Zentrum verstanden werden (vgl. **Abbildung 4.19**).

Da die schichtdickenabhängigen Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von CoPc auf MnO stark an die entsprechenden Spektren von CoPc auf Silber erinnern, sind für einen möglichen Ladungstransfer folgende zwei Kanäle denkbar: Entweder wird die Ladung direkt vom Mangan oder Sauerstoff in Richtung Kobalt übertragen oder vom Silber-Substrat ausgehend durch die MnO-Schicht.



**Abbildung 4.18: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf MnO.** a) C 1s, b) N 1s und c) Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren. Während in den C 1s und N 1s-Spektren keine signifikante, schichtdickenabhängige Änderung der Signalform zu erkennen ist, weisen die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren eine, mit abnehmender Schichtdicke intensiver werdende, Signalkomponente bei ca. 2 eV geringerer Bindungsenergie auf, die auf einen Ladungstransfer zum Kobalt hindeutet. Die Schulter im Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektrum des 3.3 nm dicken CoPc-Films, die im Bindungsenergie-Bereich der Grenzflächen-Spezies zu sehen ist, ist wahrscheinlich auf Inselbildung zurückzuführen.



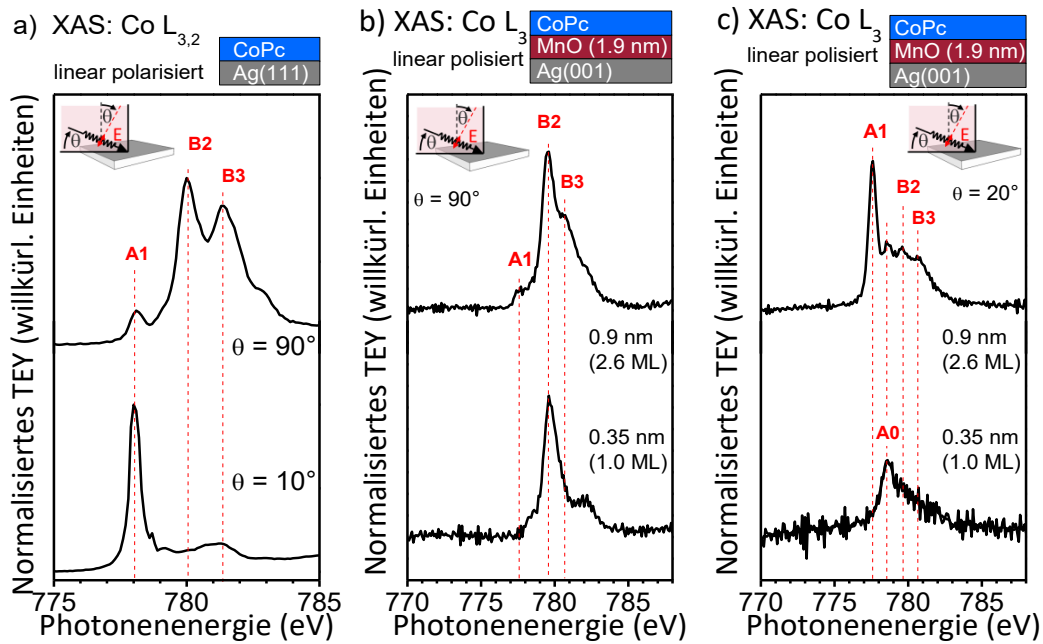
**Abbildung 4.19: Schematische Darstellung des Ladungstransfers in Richtung Zentralatom de TMPcs.**

Arbeiten unserer Gruppe zeigen, dass eine (ultra-dünne) Graphen-Zwischenschicht den Ladungstransfer von einem Ni(111)-Substrat zum Kobaltatom des CoPcs zulässt.[26, 34] Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Schichtdicke des MnO-Substrates variiert. Die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren zeigen sowohl für dünnere (z.B. 1.9 nm) und dickere (z.B. 8.2 nm) MnO-Substrate nahezu identisch ausgeprägte Grenzflächen-

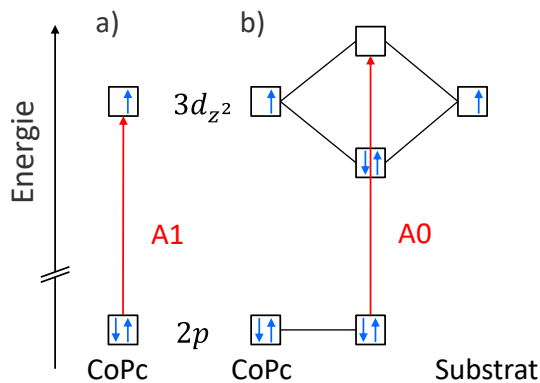
Spezies mit derselben Schichtdickenabhängigkeit. Der beobachtete Ladungstransfer scheint somit unabhängig von der MnO-Schichtdicke zu sein und direkt zwischen dem MnO-Substrat und dem Kobalt statt zu finden. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die MnO-Filme mit Schichtdicken  $> 5$  nm nicht mehr epitaktisch verspannt sind. Somit deuten die Ergebnisse zu dem darauf hin, dass die Verzerrung der  $\text{MnO}_6$ -Einheiten keinen Einfluss die Grenzflächen-Wechselwirkungen hat.

Als nächsten werden die Ergebnisse der Röntgen-Absorptions-Messungen an der Co L-Kante diskutiert. Die hoch geordnete flach-liegende molekulare Orientierung in den CoPc-Filmen ermöglicht dabei die Zuordnung der Signale in den linear polarisierten (p-polarisierte Anregungsstrahlung) Röntgen-Absorptions-Spektren. Das Multiplett-Signal der Co-L<sub>3</sub>-Kante (im Bereich von 775 eV und 785 eV) kann in zwei Signal-Gruppen mit unterschiedlicher Winkel-Abhängigkeit unterteilt werden. In den hier gezeigten Spektren der Co L<sub>3</sub>-Kante (siehe **Abbildung 4.20**) sind diese Gruppen mit A (z-polarisiert) und B (xy-polarisiert) bezeichnet, wobei diese Nomenklatur hauptsächlich der Unterscheidung der Signal-Features bezüglich ihrer Winkelabhängigkeit dienen soll. In **Abbildung 4.20 a**) sind die Röntgen-Absorptions-Spektren, gemessen bei senkrechtem ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifendem ( $\theta = 10^\circ$ ) Strahlungseinfall eines 2.8 nm dicken CoPc-Films auf Ag(111) als Referenz für einen Multilagen-Film dargestellt. Die Daten sind aus Referenz [174] entnommen stimmen mit Daten von CoPc-Multilagen-Filmen auf Au(110) überein.[188] In den Spektren bei streifendem Einfall besitzt das Signal-Feature A1 bei 778.0 eV maximale Intensität, bei senkrechtem Einfall besitzen die Signal-Features B2 bei 780.0 eV und B3 bei 781.4 eV maximale Intensität. Dabei ist anzumerken, dass jedes einzelne Signal-Features nicht einem einzelnen Übergang zuzuordnen ist, sondern aufgrund von insgesamt 16 möglichen Übergängen für  $3d^7 \rightarrow 2p^5 3d^8$  mehreren Übergängen zugrunde liegt. In der Literatur wird die Verteilung der unbesetzten Zustände kontrovers diskutiert,[76, 78, 189-193] eine mögliche Zuordnung der beteiligten Orbitale zu den Signalen ist in Referenz [188] zu finden. Im Spektrum bei senkrechtem Einfall ist das Signal-Feature A1 noch zu erkennen, da das beteiligte  $d_{z^2}$ -Orbital ( $a_{1g}$ ) einen gewissen xy-polarisierten Anteil besitzt. Die Spektren von dünneren CoPc-Filmen im ML-Bereich (**Abbildung 4.20 b**) und c)) unterscheiden sich stark von denen der Multilagen-Referenz.





**Abbildung 4.20: Linear polarisierte Co L-Spektren.** a) Co L-Kanten von CoPc auf Ag(111) als „bulk“-Referenz. Die Daten sind entnommen aus Referenz [174]. Die Nomenklatur der Signal-Features wurde aus vergleichszwecken angepasst. b) Co L<sub>3</sub>-Kanten von CoPc auf MnO, aufgenommen bei  $\theta = 90^\circ$  (senkrechter Einfall) und c) bei  $\theta = 20^\circ$  (streifender Einfall). Mit abnehmender Schichtdicke verschwinden die Signal-Features B2 und A1, gleichzeitig entwickelt sich in den Spektren bei streifendem Einfall ein neues Features A0, das die Spektren im Monolagen-Bereich dominiert.



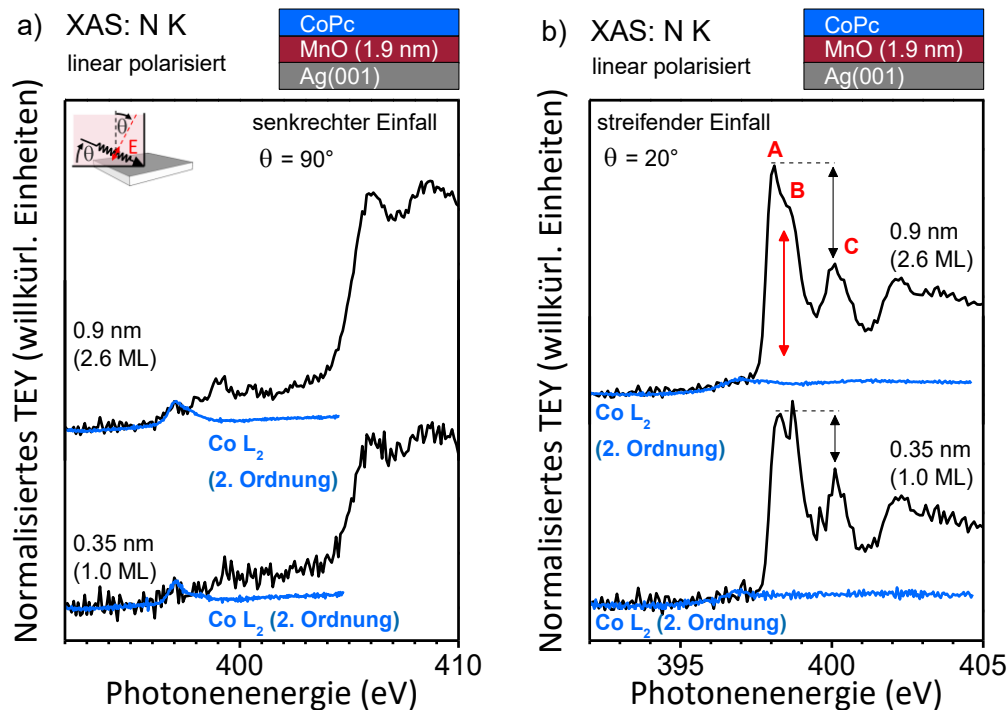
**Abbildung 4.21 Schematische Darstellung zum Auftreten der Resonanzen A1 und A0 durch eine mögliche Hybridisierung von Kobalt- und Substrat-Orbitalen.** a) Im „bulk-like“-Film führt der Übergang vom 2p zum 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Niveau zur Resonanz A1. b) An der Grenzfläche zum Substrat kann eine Hybridisierung zwischen Orbitalen des Kobalts und des Substrats stattfinden. Aufgrund der Aufspaltung der Hybrid-Niveaus erfolgt der Übergang vom 2p-Niveau zum unbesetzten Hybrid-Niveau bei einer höheren Energie als im „bulk-like“ Material.

Bei streifendem Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) entsteht bei einer Photonenenergie von 778.6 eV ein neues Signal-Feature A0. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt dieses Signal an Intensität zu, während die Signale A1 bei streifendem Einfall und B3 bei senkrechtem

Einfall an Intensität verlieren und in den Spektren des Monolagenfilms nicht mehr sichtbar sind. Das Verschwinden von B3 deutet dabei auf ein Auffüllen von Zuständen mit xy-Charakter und das Ersetzen von A1 durch A0 deutet auf eine Beeinflussung der energetischen Lage von z-polarisierten Zuständen hin. Dabei kann das Auftreten von A0 als Folge einer Hybridisierung der Wellenfunktionen vom Kobalt und dem MnO-Substrat (vgl. **Abbildung 4.21**) oder als Folge einer durch Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche verursachten energetischen Verschiebung der elektronischen Grund- und/oder Endzuständen der an A1 beteiligten Übergänge interpretiert werden. Unter der Annahme, dass die Verschiebung des Co 2p-Signals um 2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien in einem Grundzustands-Ladungstransfer begründet ist, müsste der Grundzustand im XAS ebenfalls beeinflusst sein. Unter der weiteren Annahme, dass dabei die Niveaus der unbesetzten Zustände nicht merklich verschoben werden, sollten alle entsprechenden Signale bei niedrigeren Energien liegen. Dies ist aber nicht der Fall. Das Grenzflächen-Signal-Feature A0 taucht nicht bei niedrigerer sondern bei einer höheren Energie auf und das Signal-Feature B2 erfährt keine signifikante Änderung seiner energetischen Lage in Abhängigkeit der Schichtdicke. In diesem Zusammenhang würde A0 eher auf die Bildung eines neuen unbesetzten Zustandes aufgrund der Hybridisierung von Co  $d_{z^2}$ -Wellenfunktionen mit denen des MnO-Substrates hindeuten. Das Verschwinden des Signal-Features B3 deutet dabei auf eine Neuordnung der Elektronen-Konfiguration an der Grenzfläche hin. In der Literatur bekannte Untersuchungen von CoPc auf Metall-Substraten wie Ag, und Ni, interpretieren vergleichbare Ergebnisse aus den XPS-, und XAS-Messungen, als direkt an der CoPc-Metall-Grenzfläche stattfindenden Ladungstransfer, in Kombination mit einer Hybridisierung der Kobalt- und Silber- bzw. Nickel-Zuständen.[31, 32, 35, 174] Komplizierter scheint die Situation an der Grenzfläche zu Goldsubstraten zu sein. Stepanow et al. diskutierten auf der Grundlage von DFT-Rechnungen für CoPc auf Au(111) das Vorhandensein von gemischten Kobalt-Valenzen ( $d^7 E + d^8$ , mit  $E$ : Elektron vom Metall-Substrat), bei dem der Ladungstransfer ausgehend vom Metallreservoir als eine Störung der Ionischen Orbital-Niveaus im Sinne der Vielteilchentheorie aufgefasst werden kann.[27] Zudem wurde an der Grenzfläche zu Gold eine Auslöschung des Molekularen Spins beobachtet.[27, 194] Eine Änderung des Molekularen Spins an der Grenzfläche ist auch im Falle von CoPc auf den MnO-Substraten nicht auszuschließen.

Die N 1s-Rumpfelektronen-Spektren liefern keinen Hinweis für eine Beteiligung des Stickstoffes an den, an der Grenzfläche zu MnO stattfindenden, Prozessen. Anders verhält es sich bei den Röntgen-Absorptions-Spektren der N K-Kanten. Ein genauer Vergleich der Spektren von CoPc im Bereich weniger Monolagen (0.9 und 0.35 nm) liefert schichtdickenabhängige Unterschiede in der Signal-Form der N K-Kanten (siehe **Abbildung 4.22**). In den bei streifendem Einfall gemessenen Spektren ändert sich die relative Intensität der  $\pi^*$ -Resonanzen. Die relativen Intensitätsverhältnisse (genauer: Peak-Höhen)  $I_A/I_B$  und  $I_A/I_C$  nehmen um jeweils ca. 23% ab ( $I_A/I_B$  nimmt von 1.21 (0.9 nm) nach 0.93 (0.35 nm) und  $I_A/I_C$  von 1.77 (0.9 nm) nach 1.38 (0.35 nm)). Gleichzeitig ändert sich dabei der Abstand zwischen den Features A und C von 2.0 eV zu 1.8 eV (vgl. **Tabelle 4.1**).

Dichtefunktionaltheorie-Studien (DFT) liefern Hinweise darauf, dass sowohl das HOMO und das LUMO im inneren Teil des Moleküls lokalisiert und die Stickstoff p-Orbitale miteinbezogen sind.[78, 193] Durch Hybridisierung der d-Orbitale des Kobalts mit den p-Orbitalen des benachbarten Stickstoffs kann die elektronische Struktur signifikant beeinflusst werden.[180, 195, 196] Als Konsequenz besitzen die Stickstoff p-Wellenfunktionen einen gewissen Kobalt d-Charakter und andersherum. Deshalb könnten im Energie-Bereich der Kobalt d-Zustände Signale erscheinen, die den Stickstoff p-Zuständen zugehörig sind und andersherum. Atomar aufgelöste Röntgen-Emissions-Messungen, sowie eine DFT-Studie lieferten Hinweise für eine solche Mischung der Zustände für anorganische Materialien.[197]



**Abbildung 4.22: Vergleich der  $\pi^*$ -Resonanzen der N K-Kanten von ultra-dünnen CoPc-Filmen (0.35 nm und 0.9 nm) auf MnO (1.9 nm), gemessen bei a) senkrechtem Einfall und b) streifendem Einfall. Beiträge 2. Ordnung der Co L<sub>2</sub>-Kanten in den N K-Kanten sind als blaue Kurven (Co L<sub>2</sub>-Kanten mit halbierten Photonenenergie-Skala) dargestellt. Die bei streifendem Einfall aufgenommenen Spektren (b), deutlich erkennbare schichtdickenabhängige Veränderung der relativen Intensitäten der Signal-Features A und B, sowie A und C weisen auf eine Involvement des Stickstoffs in die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen CoPc und MnO hin.**

Für Phthalocyanine wurde in der Literatur der Einfluss der Hybridisierung auf die elektronische Struktur der Stickstoffatome und den entsprechenden Röntgen-Absorptions-Spektren detailliert diskutiert. Die  $\pi^*$ -Resonanz mit der höchsten Intensität bei der niedrigsten Energie wurde dabei dem Übergang aus dem N 1s in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale ( $e_g$ ) zugeordnet, wobei die komplexe Signal-Struktur für eine Beteiligung des LUMOs des Liganden bei der Hybridisierung spricht.[179, 180]

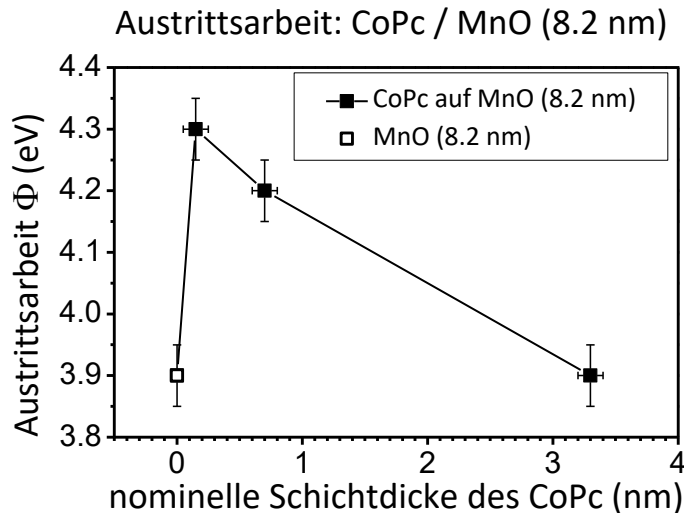
Die relative Intensitätsabnahme mit abnehmender CoPc-Schichtdicke des  $\pi^*$ -Signal-features A in den Stickstoff K-Kanten deutet auf ein teilweises Auffüllen der Stickstoffzugehörigen unbesetzten Niveaus oder eine, durch den Ladungstransfer zum Kobalt, induzierte Modifikation der Hybridisierung mit den Kobalt-Zuständen hin. Allerdings wäre im Fall eines teilweisen Auffüllens der entsprechenden unbesetzten

Stickstoffniveaus direkt durch den Ladungstransfer, mit einer Signal-Verschiebung in den Stickstoff 1s-Spektren, analog den Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren, zu rechnen. Die in den Spektren der Stickstoff K-Kante beobachtete Intensitäts-Änderung für eine CoPc-Monolage weist jedenfalls deutlich darauf hin, dass stickstoffzugehörige Zustände an der, durch die Wechselwirkungen mit dem MnO-Substrat, induzierte Umverteilung der molekularen Zustände beteiligt sind.

**Tabelle 4.3 Vergleich der intensivsten  $\pi^*$ -Signal-Features der Stickstoff K-Kanten von CoPc.** Mit abnehmender Schichtdicke wird die Intensität des Features A im Vergleich zu den Features B und C geringer.

	CoPc (0.9 nm) /MnO (2.1 nm)	CoPc (0.35 nm) /MnO (2.1 nm)
Energie Feature A	398.1 eV	398.3 eV
Energie Feature B	398.6 eV	398.7 eV
Energie Feature C	400.1 eV	400.1 eV
Abstand zwischen Feature A und C	<b>2.0 eV</b>	<b>1.8 eV</b>
rel. Intensität I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	<b>1.21</b>	<b>0.93</b>
rel. Intensität I <sub>A</sub> /I <sub>C</sub>	<b>1.77</b>	<b>1.38</b>

Als weitere Konsequenz der Ladungsumverteilung in Kombination mit einem Ladungstransfer an der Grenzfläche zum Substrat kann die Bildung eines Grenzflächen-Dipols sein. Dessen Größe wird durch die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Materialien festgelegt, welche via Photoemission-Spektroskopie (genauer UPS) anhand der Position des Sekundärelektronen-Cut-Offs der entsprechenden Valenzband-Spektren bestimmt werden können. Im Falle des MnO-Substrats mit der nominellen Schichtdicke von 8.2 nm springt die Austrittsarbeit von 3.9 eV, für den frisch präparierten MnO-Film, auf den Wert 4.3 eV nach der Deposition einer Sub-Monolage CoPc (vgl. **Abbildung 4.23**). Mit steigender Schichtdicke sinkt die Austrittsarbeit auf 3.9 eV bei 3.3 nm Schichtdicke.



**Abbildung 4.23: Austrittsarbeit des Systems CoPc / MnO (8.2 nm) in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke von CoPc.** Nach dem Aufdampfen CoPc im Sub-Monolagen-Bereich springt die Austrittsarbeit von 3.9 eV um 0.4 eV auf den Wert 4.3 eV. Mit zunehmender CoPc-Schichtdicke sinkt die Austrittsarbeit wieder auf 3.9 eV.

Diese Verringerung der Austrittsarbeit weist auf eine Ladungsumverteilung innerhalb des CoPc-Filmes nach Adsorption der ersten Monolage hin. Der Gesamtverlauf der Austrittsarbeit deutet auf eine komplexe Grenzflächen-Formation hin. Die anfängliche Änderung der Austrittsarbeit kann auf verschiedenen Effekten beruhen. Allerdings ist aufgrund des Push-Back-Effekts (vgl. Kapitel 2.7.4 *Push-Back-Effekt*) ein Absinken der Austrittsarbeit zu Beginn der Abscheidung von organischen Materialien auf Metallen zu erwarten.[25, 30] Des Weiteren kann eine Verbiegung des adsorbierten Moleküls an der Grenzfläche zum Substrat einen Grenzflächen-Dipol beeinflussen.[187, 198, 199] Eine mögliche p-Dotierung des MnO-Substrates durch den Ladungstransfer in Richtung CoPc könnte allerdings zu einer Absenkung der Austrittsarbeit führen (vergleiche Kapitel 4.3.4 *Adsorptionsinduzierte Verschiebung der MnO-Rumpfelektronen-Signale*). Jedenfalls stimmt der anfängliche Anstieg der Austrittsarbeit mit der beobachteten Richtung des Ladungstransfers vom Substrat zum Molekül überein. Im Gegensatz zu CoPc an der Grenzfläche zu Gold liefern die gezeigten Daten keinen Hinweis auf einen Ladungstransfer in Gegenrichtung ausgehend vom Makrozyklus zum Substrat.[25, 28]

#### **4.3.3. Grenzfläche FePc / MnO**

Mögliche Wechselwirkungen an der Grenzfläche werden auch im Falle von FePc anhand von schichtdickenabhängigen Photoemissions- und Röntgen-Absorptions-Messungen

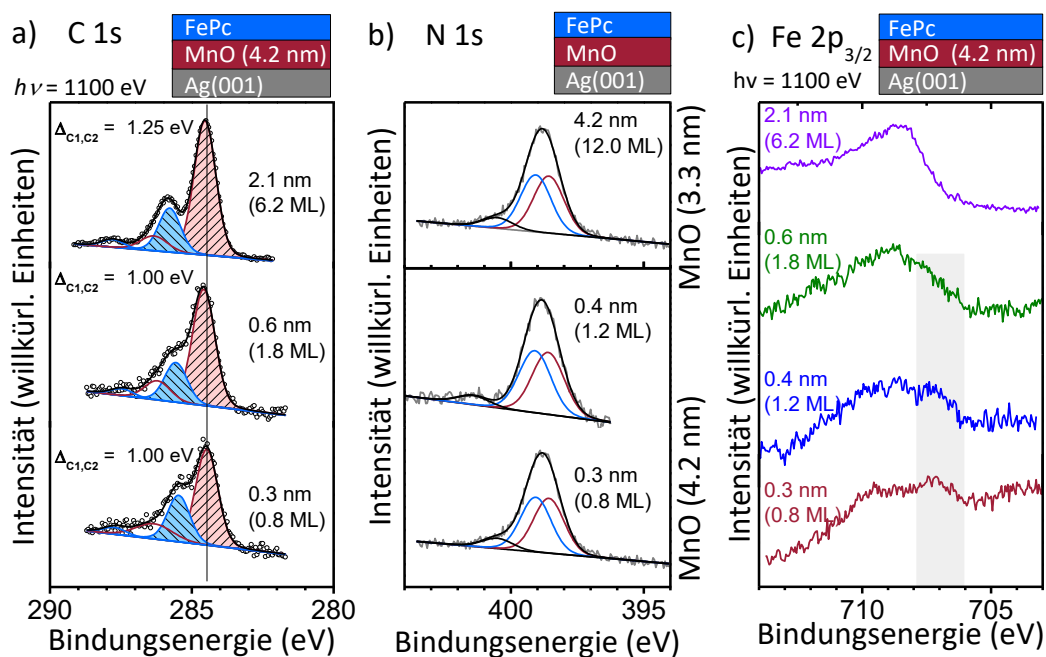
untersucht. Die Signalform der Multilagen-Photoemissions-Spektren der FePc-Multilagen wurde in Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs* beschrieben. Während die N 1s-Spektren keinerlei Schichtdickenabhängigkeit aufweisen, ändert sich in den C 1s-Spektren die energetische Lage der Signale mit der Schichtdicke (siehe **Abbildung 4.24** a) und b) ). Im Vergleich zum Multilagen-Spektrum sind bei den Spektren der Schichten im Monolagenbereich, die Benzol-(C1)-Komponente bei 0.05 eV niedrigerer und die Pyrrol-(C2)-Komponente bei 0.3 eV niedrigerer BE zu finden, d.h. der Abstand zwischen der C1- und der C2-Komponente hat sich von 1.25 eV auf 1.0 eV reduziert. Inhomogene Abschirmungsprozesse (bei denen die Rumpf-Löcher der Atome unterschiedlicher Molekül-Gruppen unterschiedlich abgeschirmt werden) [187] oder die Beteiligung des Stickstoffs bei möglichen Wechselwirkungsprozessen mit dem Substrat,[171] können zu einer Signal-Verschiebung der C2-Komponente zu niedrigeren Bindungsenergien führen. Allerdings liefern die N 1s-Spektren keine Hinweise auf eine Stickstoff-Beteiligung, weswegen erstere Erklärung plausibler erscheint.

Vergleichbar mit den Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei CoPc an der Grenzfläche zu MnO tritt auch hier bei den Fe 2p<sub>3/2</sub>-Spektren eine Grenzflächen-Spezies auf, welche im Vergleich zum Signal (708.6 eV) des Multilagen-Films (2.1 nm) bei ca. 1.5 eV niedrigerer Bindungsenergie liegt. Mit abnehmender Schichtdicke wird diese Signalkomponente intensiver (siehe **Abbildung 4.24** c) ). Die Grenzflächen-Spezies erinnert stark an den bei FePc an der Grenzfläche zu Ag(111)- und Ni(111)-Substraten beobachteten lokalen Ladungstransfer vom Metall-Substrat zum Eisen.[39, 41] Ebenso wie bei CoPc auf MnO kann auch diese Grenzflächen-Spezies durch einen solchen Ladungstransfer zum Metallzentrum erklärt werden. In den Monolagen-Spektren ist im Bereich der Bindungsenergie des Multilagen-Signals noch Signalintensität zu sehen. Einerseits könnte es sich dabei um einen Beitrag des Multilagen-Signals handeln. Dies würde einerseits dafür sprechen, dass nicht jedes Molekül auf die gleiche Weise mit dem Substrat interagiert oder, aufgrund von partiellem Inselwachstum bei nomineller Monolagen-Bedeckung, Moleküle aus der zweiten Lage Beiträge zum Signal liefern. Andererseits besitzt das Fe 2p-Signal eine komplexe Multiplett-Struktur, inklusive Satelliten bei höherer Bindungsenergie, die zu den beobachteten Signalen beitragen können.[165, 200]

Weitere Erkenntnisse bezüglich möglicher Wechselwirkungs-Prozesse an der Grenzfläche zum MnO-Substrat liefern linearpolarisierte Röntgen-Absorptions-Spektren an der Fe L-Kante. In **Abbildung 4.25 a)** und **b)** sind schichtdickenabhängige Serien von Fe L-Kanten für senkrechten ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifenden ( $\theta = 20^\circ$ ) Einfall aufgeführt. Die flachliegende molekulare Orientierung ermöglicht auch hier die eine grobe Zuordnung der Signal-Features. Diese lassen ebenfalls wie beim CoPc in zwei Gruppen A (z-polarisiert) und B (xy-polarisiert), mit unterschiedlichen Winkelabhängigkeit einteilen. Die dabei beteiligten Übergänge besitzen überwiegend einen ausgeprägten  $a_{1g}$ - oder  $b_{1g}$ -Charakter, für eine Zuordnung der Signale zu den beteiligten d-Orbitalen sei auf folgenden Referenzen verwiesen[188, 194, 195]. Da für die Elektronen-Konfiguration von FePc bis zu 48 Übergänge zur L-Kante ( $3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$ ) beitragen können, also deutlich mehr als im Falle von CoPc (16 Übergänge für  $3d^7 \rightarrow 2p^5 3d^8$ ), ist eine komplexere bzw. breitere Multiplett-Struktur zu erwarten. Zu beachten ist auch hier, dass jedes der hier bezeichneten Signal-Features nicht einem einzigen Übergang zugeordnet werden kann. Die Spektren der Fe  $L_3$ -Kante (Energie-Bereich von 705 bis 712 eV) des FePc-Films der nominellen Schichtdicke von 2.1 nm weisen die für einen FePc-Multilagen-Film typischen winkelabhängigen Signal-Features auf: bei senkrechtem Einfall besitzen die Features B1 (706.3 eV), B2 (709.6 eV) und B3 (710.8 eV) maximale Intensität und bei streifendem Einfall die Features A1 (707.1 eV) und A2 (708.8 eV).[39, 188, 195] Das Auftreten des B1 Signalfeatures bei niedrigster Energie wird in der Literatur mit einer Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale begründet.[188, 194, 195] Ähnlich, wie im entsprechenden Spektrum der Co L-Kante, ist im Spektrum bei senkrechtem Einfall das Feature A1 noch mit minimaler Intensität zu erkennen. Auch hier liegt dies im geringen xy-polarisierten Anteil des  $d_{z^2}$ -Orbitals ( $a_{1g}$ ) begründet. Die Signale der Fe L-Kanten-Spektren weisen einen schichtdickenabhängigen Trend auf. Mit abnehmender Schichtdicke verlieren die Signal-Features B1 und B3 in den Spektren bei senkrechtem Einfall an Intensität und sind im Spektrum der Monolagen-Bedeckung nicht mehr sichtbar (vergleiche **Abbildung 4.25 a)**, schwarze Pfeile). In den Spektren bei streifendem Einfall verliert das Signal-Feature A1 an Intensität, ist aber im Spektrum der Monolagen-Bedeckung noch als kleine Schulter zu erkennen (vergleiche **Abbildung 4.25 b)**, schwarze Pfeile). Ebenso wie die Signale bei höheren Energien im entsprechenden Fe  $2p_{3/2}$ -Rumpfelektronen-Spektrum kann dies ein Indiz für ein partielles Inselwachstum bei nomineller Monolagen-

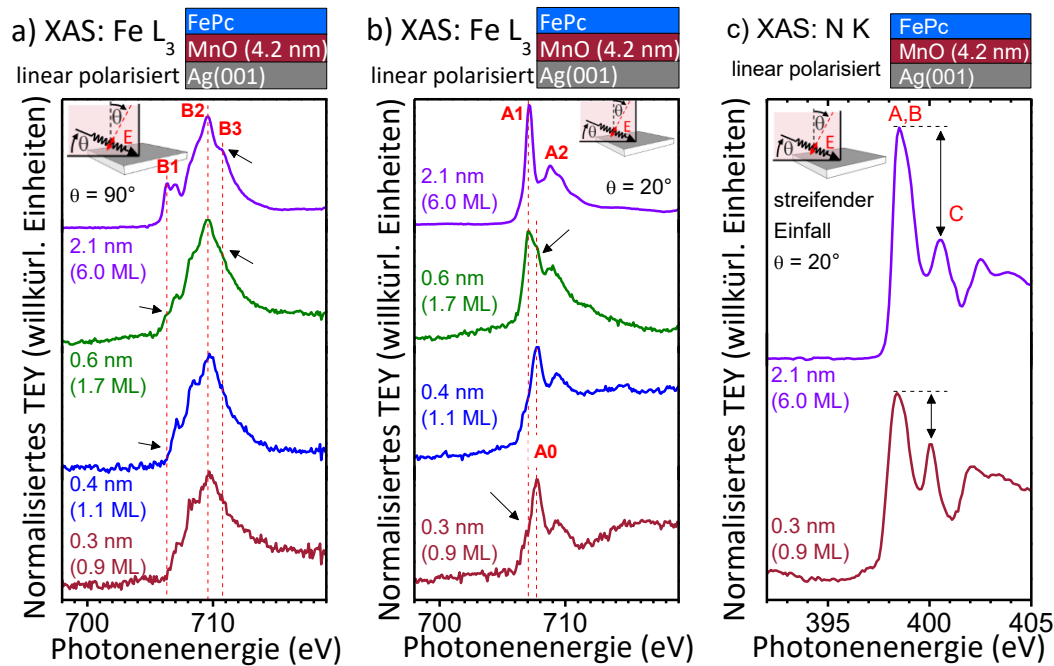


Bedeckung der FePc-Moleküle sein (mit Signal-Beiträgen der Moleküle aus der zweiten Lage) oder auf verschiedene Adsorptionsplätze auf dem MnO-Substrat hindeuten, z.B. Eisen auf Sauerstoff- oder Mangan-Plätzen, wobei die Wechselwirkungsprozesse zwischen dem Eisen und dem MnO-Substrat dann ausschließlich an einem der beiden Plätze auftreten würden. Die Monolagen-Spektren, mit dem Auftreten eines neuen Signals (A0), erinnern stark an die entsprechenden Spektren von FePc an der Grenzfläche zu Ag(111), Au(110) oder Ni(111). [26, 39, 41, 188, 194] Ähnlich wie bei CoPc auf MnO, deutet das Verschwinden der Signal-Features B1 und B3 auf eine Umverteilung der Niveaus der unbesetzten d-Zustände hin. Das Auftreten des Signal-Features A0 bei gleichzeitigen Verschwinden des Features A1 deutet dabei auf die Bildung eines neuen unbesetzten Zustandes durch Hybridisierung der Fe  $d_{z^2}$ -Wellenfunktionen mit denen des MnO-Substrates hin.



**Abbildung 4.24: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von FePc-Filmen auf MnO.** a) C 1s, b) N 1s und c) Fe  $2p_{3/2}$ -Spektren. Während in den C 1s- und N 1s-Spektren keine signifikante, schichtdickenabhängige Änderung der Signalform zu erkennen ist, weisen die Fe  $2p_{3/2}$ -Spektren eine, mit abnehmender Schichtdicke intensiver werdende, Signalkomponente bei ca. 1.5 eV geringerer Bindungsenergie auf, die auf einen Ladungstransfer zum Eisen hindeutet.

Ähnlich wie bei CoPc auf MnO und FePc auf Ag(111) [39] weisen auch die Signale der Röntgen-Absorptions-Spektren der N K-Kante im für FePc auf MnO eine Schichtdickenabhängigkeit auf (vergleiche **Abbildung 4.25 c**). Die relative Signal-Intensität  $I_A/I_C$  der Features A und C (bzw. relative Peakhöhe) nimmt mit abnehmender FePc-Schichtdicke von  $I_A/I_C(2.1 \text{ nm}) = 2.0$  nach  $I_A/I_C(0.3 \text{ nm}) = 1.4$  um ca. 30% ab, gleichzeitig nimmt der Abstand zwischen den Features A und C um 0.4 eV ab.



**Abbildung 4.25:** : Linear polarisierte Röntgen-Adsorptions-Spektren der Fe L-Kante und der N K-Kante.. a) Fe L-Kanten von FePc auf MnO (4.2 nm), aufgenommen bei  $\theta = 90^\circ$  (senkrechter Einfall) und b) bei  $\theta = 20^\circ$  (streifender Einfall). Mit abnehmender Schichtdicke verschwinden die Signal-Features B2 und A1, gleichzeitig entwickelt sich in den Spektren bei streifendem Einfall ein neues Features A0, das die Spektren im Monolagen-Bereich dominiert. c) N K-Kante, aufgenommen bei  $\theta = 20^\circ$  (streifender Einfall). Mit abnehmender Schichtdicke nimmt das relative Intensitäts-Verhältnis  $I_A/I_C$  der Resonanzen A und C ab.

Auch hier weist die in den Spektren der Stickstoff K-Kante beobachtete Intensitäts-Änderung für eine FePc-Monolage deutlich darauf hin, dass Stickstoffzugehörige Zustände an der, durch die Wechselwirkungen mit dem MnO-Substrat, induzierten Umverteilung der molekularen Zustände beteiligt sind. Der Vergleich der schichtdickenabhängigen Spektren der Stickstoffkante K-Kante für eine Vielzahl von in der Arbeitsgruppe von Prof. Chassé untersuchten Grenzflächen zwischen CoPc oder FePc und

Metall-Oberflächen deutet darauf hin, dass dieser Einfluss der Grenzflächen-Wechselwirkungen auf die unbesetzten Stickstoffzustände ein generelles Phänomen für CoPc und FePc ist, welches immer dann zu beobachten ist, sobald die TM 2p-Rumpfelektronen (Interface-Spezies) und TM L-Kanten-Spektren (Auftreten von A0, Verschwinden von B3) Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentral-Atom liefern. In **Tabelle 4.4** sind für diverse Systeme, deren TM 2p- und TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom liefern, die relativen Intensitäten  $I_A/I_C$  der Features A und C der N K-Kanten-Spektren jeweils für Multilagen- und Monolagen-Bedeckung der CoPc- und FePc-Filme zusammengestellt. Die relativen Intensitätsverhältnisse  $I_A/I_C$  sind für nominelle Schichtdicken im Monolagenbereich deutlich geringer als für die Multilagen. Die Auftragung der entsprechenden Werte für  $I_A/I_C$  gegen die nominelle Schichtdicke der TMPc-Filme ist in **Abbildung 4.26** veranschaulicht dies. Unterhalb einer nominellen Schichtdicke von einem Nanometer nimmt das Verhältnis von  $I_A/I_C$  mit abnehmender Schichtdicke deutlich ab. Die Abnahme der Werte von  $I_A/I_C$  ist dabei für die untersuchten Systeme unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Systeme lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen (auf eine dritte Gruppe wird in Kapitel 4.4.2 *Grenzflächen CoPc / TiOx und FePc / TiOx* eingegangen): Die Gruppe I mit FePc auf Silber und Nickel (FePc/Ag(111) und FePc/Ni(111)), sowie die Gruppe II mit beiden TMPcs auf den MnO-Substraten (CoPc/MnO/Ag(001), FePc/MnO/Ag(001)) und CoPc auf Platin, Silber und Nickel (CoPc/Pt(111), CoPc/Ag(111) und CoPc/Ni(111)).

In Referenz [180] wird das Feature A mit der Hilfe von DFT-Rechnungen dem Übergang vom 1s zum LUMO ( $e_g$ ) zugeordnet, welches allerdings nicht nur auf die Pyrrol-Einheiten beschränkt ist, sondern auch auf alle vier peripheren Stickstoffe ausgedehnt ist. Die durch den Ladungstransfer zum Zentral-Metall veränderte Ladungsdichte im Bereich Pyrrol-Stickstoffe beeinflusst vermutlich die entsprechenden Stickstoff-Zustände. Das Feature C resultiert laut Referenz [180] aus der Faltung eines, über das ganze Molekül delokalisierten  $\pi^*$ -Zustandes mit vier an den Benzol-Einheiten lokalisierten  $\pi^*$ -Zuständen. Diese Zustände scheinen von der Molekül-Substrat-Wechselwirkung unbeeinflusst. Die mögliche Hybridisierung von Metall-Substrat- und Zentral-Metall-Zuständen scheint sich abhängig vom Zentral-Metall unterschiedlich auf die Stickstoff-Zustände

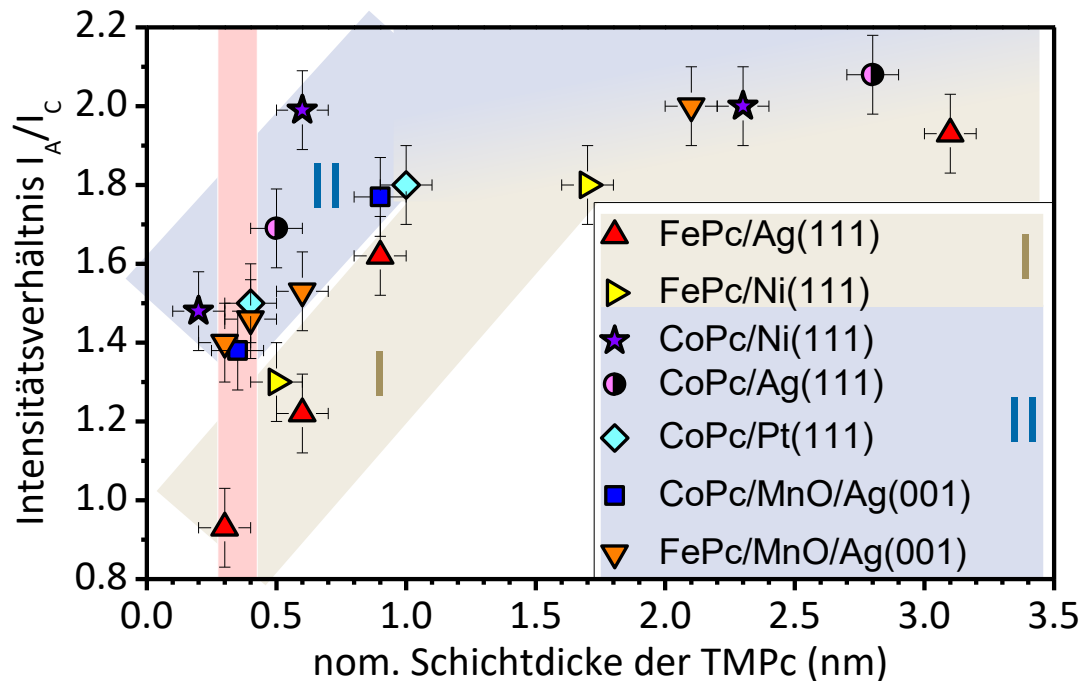
auszuwirken: Der Einfluss der Grenzflächen-Wechselwirkungen auf die, dem Feature A zugehörigen Stickstoff-Zustände, ist im Falle von FePc stärker ausgeprägt als im Falle von CoPc. Auf den MnO-Substraten allerdings egalisiert sich dieser Einfluss auf die Stickstoff-Zustände für CoPc und FePc. Das MnO-Substrat scheint diesen Einfluss im Falle vom FePc zu unterdrücken. Ergänzende theoretische Studien, welche die Berechnung von Monolagen-Spektren mit einschließen, sollten an dieser Stelle hilfreich für die Interpretation dieser Beobachtungen sein.

**Tabelle 4.4: Relative Intensitäten  $I_A/I_C$  der Features A und C der N K-Kanten-Spektren für eine Auswahl an TMPc-Substrat-Systemen**, bei denen sowohl die TM 2p- und die TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom liefern.

System	$I_A/I_C$ (nom. TMPc-Schichtdicke)	$I_A/I_C$ (nom. TMPc-Schichtdicke)	$\Delta$ $I_A/I_C$
CoPc/MnO/Ag(001)	1.77 (0.9 nm)	1.38 (0.35 nm)	-22 %
CoPc/Pt(111)	1.8 (1.0 nm)* <sup>1</sup>	1.5 (0.4 nm)* <sup>1</sup>	-17 %
CoPc/Ag(111)	2.1 (2.8 nm)* <sup>2</sup>	1.7 (0.5 nm)* <sup>3</sup>	-19 %
CoPc/Ni(111)	2.0 (2.3 nm)* <sup>4</sup>	1.5 (0.2 nm)* <sup>3</sup>	-25 %
FePc/Ag(111)	1.9 (3.1 nm)* <sup>5</sup>	0.9 (0.35 nm)* <sup>5</sup>	-53 %
FePc/MnO/Ag(001)	2.0 (2.1 nm)	1.4 (0.3 nm)	-30 %
FePc/Ni(111)	1.8 (1.7 nm)* <sup>6</sup>	1.3 (0.5 nm)* <sup>6</sup>	-28 %

\*<sup>1</sup> Siehe Kapitel 4.4.1 *Grenzfläche CoPc / Pt(111) als Referenz*. \*<sup>2</sup> Daten sind aus Referenz [174] entnommen. \*<sup>3</sup> Daten wurden von Kollegen des Arbeitskreises Chassé am Synchrotron BESSY II (Berlin) aufgenommen und (von mir) im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet. \*<sup>4</sup> Daten sind aus den Referenzen [35, 43] entnommen. \*<sup>5</sup> Daten sind aus Referenz [39] entnommen. \*<sup>6</sup> Daten sind aus den Referenzen [41, 43] entnommen.

## Relative Intensitätsverhältnisse der N K-Kanten Features A &amp; C



**Abbildung 4.26:** Auftragung der relativen Intensitätsverhältnisse  $I_A/I_C$  der Signal-features A & C der Stickstoff K-Kanten-Spektren diverser Systeme gegen die nominelle Schichtdicke der TMPcs. Aufgetragen sind die Werte für TMPc-Substrat-Systeme, deren TM 2p- und TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom liefern (Daten sind teilweise aus den Referenzen [35, 39, 41, 43, 174] entnommen, vgl. auch **Tabelle 4.4**). Die relativen Intensitätsverhältnisse sind für nominelle Schichtdicken im Monolagenbereich (rötlich hinterlegter Bereich) deutlich geringer als für die Multilagen. Die Systeme lassen sich dabei anhand der Abnahme der Werte für  $I_A/I_C$  grob in die Gruppen I (blau hinterlegt) und II (beige hinterlegt) einteilen.

#### 4.3.4. Adsorptionsinduzierte Verschiebung der MnO-Rumpfelektronen-Signale

In diesem Kapitel werden die Konsequenzen diskutiert, die sich aus dem Ladungstransfer zum Metall-Zentrum für das MnO-Substrat ergeben. Da die ultra-dünnen MnO-Filme Halbleitereigenschaften besitzen, wird deren elektronische Struktur an der Grenzfläche zu den TMPcs (CoPc und FePc) nicht nur durch den Ladungstransfer vom MnO zum TMPc beeinflusst. Vielmehr müssen auch Effekte des Ladungsgleichgewichts an der Grenzfläche bezüglich der Verteilung der Ladungsdichte der Leitungselektronen berücksichtigt werden. Aufgrund von möglichen Bandverbiegungsprozessen könnte die Lage des Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) beeinflusst werden.[201-203] Beispielsweise wurden für

organische Moleküle auf einer wasserstoff-terminierten Silizium-Oberflächen (anorganischer Halbleiter) aufgrund von Bandverbiegungsprozessen Verschiebungen des Fermi-Niveaus um bis zu 200 meV beobachtet.[204] Im Falle der MnO-Filme könnten die, durch den Transfer von Elektronen vom MnO zum TMPc im Oxid-Film entstandenen, Löcher zu einer Verschiebung der Fermi-Energie führen, ähnlich wie es bei einer p-Dotierung der Fall ist, bei der die Intensität der Löcher und / oder der Leitungs-Elektronen aufgrund von Dotieratomen oder Defekten reduziert ist. Da in der Photoemissions-Spektroskopie die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau als Referenz-Niveau bezogen wird, würde dessen Verschiebung die Bindungsenergie aller MnO zugehörigen Rumpfelektronen in den gemessenen Spektren im selben Ausmaß beeinflussen. Nach der Adsorption von CoPc oder FePc sind die MnO-Signale in den Rumpfelektronen-Spektren tatsächlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben (vgl. **Abbildung 4.27** und **Abbildung 4.28**). Die Verschiebungen werden deutlich durch den Vergleich mit den Bindungsenergien der Ag 4s- und Ag 3d-Signale des metallischen Substrats auf dem die MnO-Filme gewachsen sind. Im Falle der Mn 3s-Spektren ist dies besonders gut erkennbar, da das Ag 4s-Signal nicht weit von den Mn 3s-Signalen auf der Bindungsenergie-Skala entfernt liegt. In **Abbildung 4.27 a)** und **Abbildung 4.28 a)** sind die Photoemissions-Spektren im Bindungsenergie-Bereich der Ag 4s- und Mn 3s-Signale vor und nach der Adsorption von CoPc bzw. FePc dargestellt. Während die Ag 4s-Signale der Spektren vor und nach dem Aufdampfen der TMPcs exakt bei gleichen Bindungsenergien liegen, sind die Mn 3s-Signale nach der Adsorption der organischen Moleküle deutlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Der Abstand der beiden Mn 3s-Signale ( $^7S$  und  $^5S$ ) bleibt dabei konstant und deren Intensitätsverhältnis  $I(^7S) / I(^5S)$  ändert sich für MnO-Substrate mit Schichtdicken größer als 1.0 nm kaum merklich (ca. 0 bis 4 % Änderung). Der Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Oxid-Film und den TMPc-Molekülen scheint die elektronische Struktur in der ersten Schicht des MnOs zu beeinflussen, wodurch sich die Spin-Polarisation der entsprechenden Mn 3s-Rumpfelektronen ändern kann. Da bei den an dieser Stelle diskutierten Spektren die Informationstiefe stets größer als die Schichtdicke der MnO-Filme ist, und somit das Mn 3s-Signal einer Mittelung über die Beiträge aller Mangan-Ionen der MnO-Filme entspricht, ist der Beitrag, der Mangan-Ionen an der Grenzfläche zu diesem Effekt, je

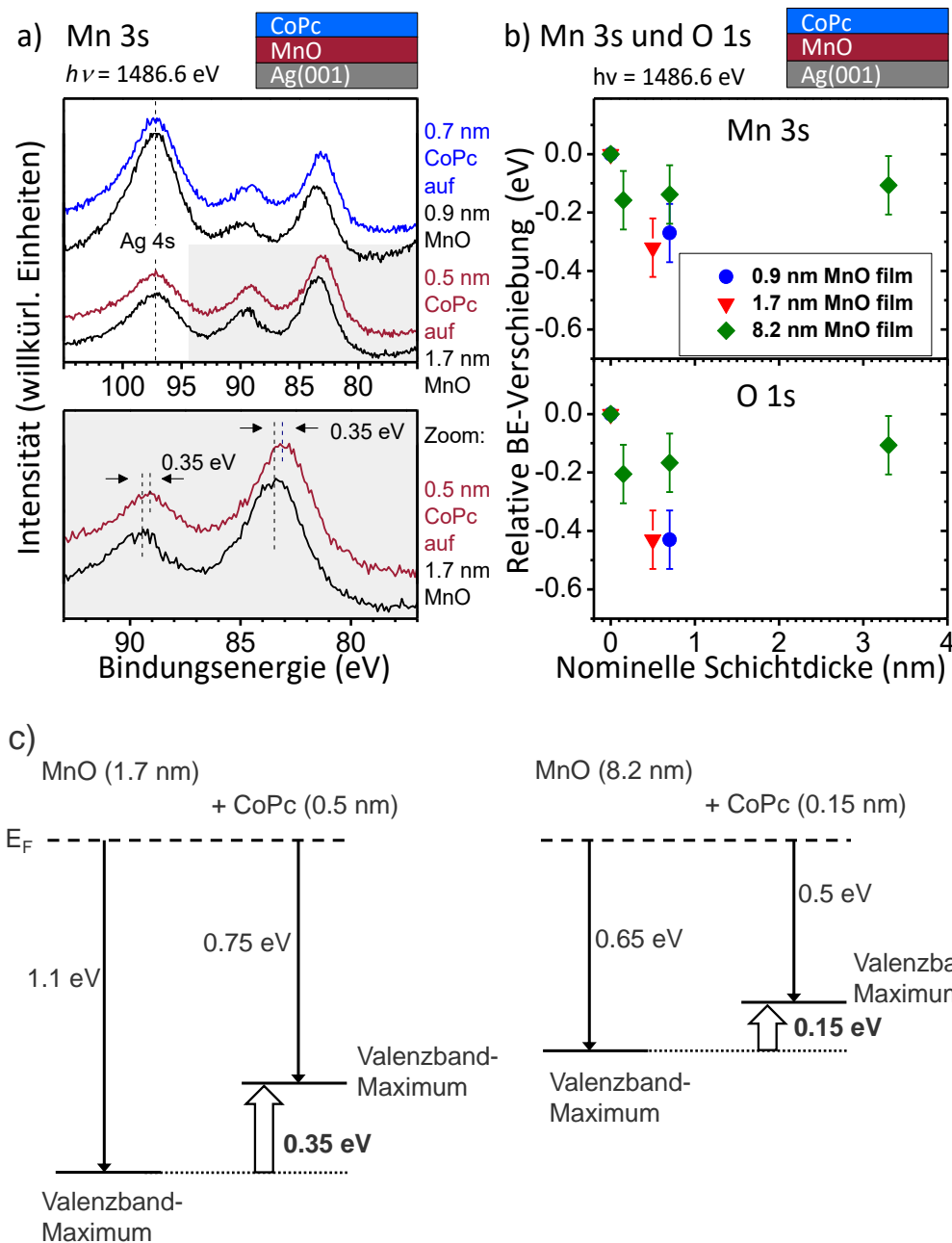
nach MnO-Schichtdicke, ziemlich gering. Eine Änderung der beiden Mn 3s-Komponenten sollte dementsprechend ebenfalls gering ausfallen. Für MnO-Schichtdicken im Bereich weniger Monolagen, bei denen der relative Beitrag der Mangan-Ionen an der Grenzfläche zum Mn 3s-Signal deutlich gesteigert ist, könnte die Änderung des Intensitätsverhältnis  $I(7S) / I(5S)$  durchaus größer ausfallen.

Die adsorptionsinduzierten Verschiebungen der O 1s- und Mn 2p-Signale sind vergleichbar ( $\pm 0.05$  eV) mit den Verschiebungen der Mn3s-Signale (vgl. **Abbildung 4.27 b**) und **Abbildung 4.28 b**). In **Abbildung 4.27 b**) sind die adsorptionsinduzierten Verschiebungen der Mn 3s- und O 1s-Signale für verschiedene MnO-Schichtdicken in Abhängigkeit der CoPc-Schichtdicke zusammengefasst. Die Werte der relativen Signal-Verschiebungen sind dabei jeweils auf die Bindungsenergien der entsprechenden Signale der MnO-Substrate vor dem Aufdampfen der organischen Moleküle bezogen, da deren Bindungsenergie, wie in Kapitel 4.1.1 *Charakterisierung der epitaktischen MnO-Filme* erwähnt, einen schichtdickenabhängigen Trend aufweist.

Für verschiedene Schichtdicken des CoPcs auf demselben MnO-Film scheint das Ausmaß der Verschiebung ab ungefähr einer Monolage abgesättigt zu sein und weist dann keine Abhängigkeit von der CoPc-Schichtdicke mehr auf. Erklären lässt sich dies dadurch, dass die Anzahl der durch den Ladungstransfer entstandenen Löcher in der obersten MnO-Schicht durch die Anzahl der adsorbierten Moleküle festgelegt und konstant für Schichtdicken über einer Monolage ist. Deshalb sollte eine Steigerung TMPc-Schichtdicke über den Monolage-Bereich hinaus die Verschiebung der MnO-Signale nicht mehr signifikant beeinflussen.

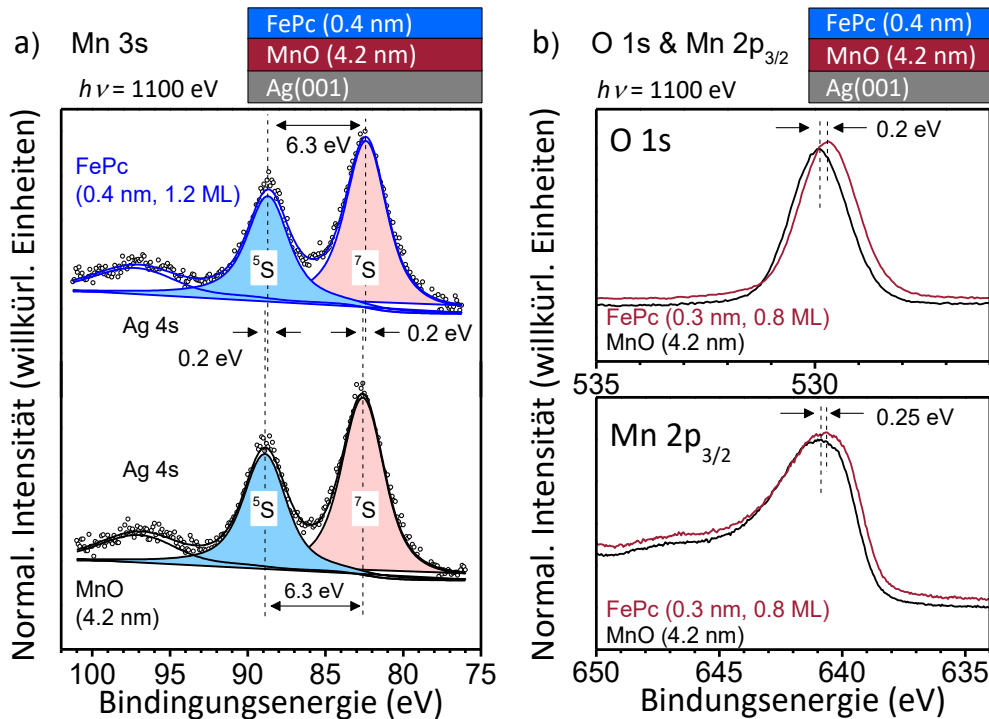
Des Weiteren hängt die Größe der adsorptionsinduzierten Verschiebung von der Schichtdicke des MnO-Films ab. Am größten ist diese ( $0.35 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ ) im Falle der dünnen MnO Filme (0.9 nm und 1.7 nm) und am kleinsten (ca. 0.15 eV) bei dem 8.2 nm dicken MnO-Film. Der Wert der, durch die Adsorption von FePc auf einem 4.2 nm dicken MnO-Substrat, induzierten Verschiebung der MnO-Signale reiht sich mit ca. 0.2 eV in diesen Trend ein. Wie oben schon erwähnt, ist die Anzahl der entstandenen Löcher in der obersten MnO-Schicht von der Anzahl der adsorbierten Moleküle abhängig und

beeinflusst die Lage des Fermi-Niveaus bezüglich des Valenzband-Maximums und den Rumpfelektronen-Niveaus (vgl. **Abbildung 4.27 c** ).



**Abbildung 4.27: CoPc-Adsorptionsinduzierte Verschiebung der Bindungsenergie der MnO-Rumpfelektronen.** a) Die Mn 3s-Spektren vor und nach der Adsorption von CoPc auf MnO. Nach der Adsorption sind die Mn 3s-Signale zu niedrigeren BE verschoben. b) Relative Verschiebung der Bindungsenergien der Mn 3s- und O 1s-Signale aufgetragen gegen die nominelle Schichtdicke von CoPc. Bei den Rumpfelektronen-Signalen der dünneren MnO-Substrate (0.9 nm und 1.7 nm) ist die adsorptionsinduzierte Verschiebung stärker ausgeprägt als bei dem dickeren MnO-Film (8.2 nm). c) Adsorptionsinduzierte Verschiebung des Valenzband-Maximums der MnO-Filme.





**Abbildung 4.28: FePc-Adsorptionsinduzierte Verschiebung der Bindungsenergie der MnO-Rumpfelektronen.** a) Die Mn 3s-Spektren vor und nach der Adsorption von FePc (0.4 nm) auf MnO (4.2 nm). Nach der Adsorption sind die Mn 3s-Signale um 0.2 eV zu niedrigeren BE verschoben. b) O 1s (oben) und Mn  $2p_{3/2}$ -Spektren (unten) jeweils vor und nach der Adsorption von FePc (0.3 nm) auf MnO (4.2 nm). Nach der Adsorption sind das O 1s-Signal um 0.2 eV und das Mn  $2p_{3/2}$ -Signal um 0.25 eV zu niedrigeren BE verschoben.

Im Falle eines "bulk"-Halbleiter-Substrats führt die Ladung der Löcher zur Bildung einer Raumladungszone, woraus eine Bandverbiegung an der Grenzfläche resultiert. Aufgrund der begrenzten Schichtdicken der MnO-Filme, ist die Anzahl der über den gesamten MnO-Film gemittelten Löcher, kleiner für Filme mit größerer Schichtdicke, weswegen dann auch die adsorptionsinduzierte Verschiebung ein geringeres Ausmaß besitzt.

Des Weiteren kann die adsorptionsinduzierte Verschiebung die Austrittsarbeit beeinflussen und eine Rolle bei deren beobachteter Absenkung im Falle von CoPc auf MnO (8.2 nm) spielen. Generell spricht das Auftreten solcher, an Bandverbiegung an der Grenzfläche erinnernden Prozesse dafür, dass es sich bei dem Ladungstransfer um einen Grundzustandseffekt handelt.

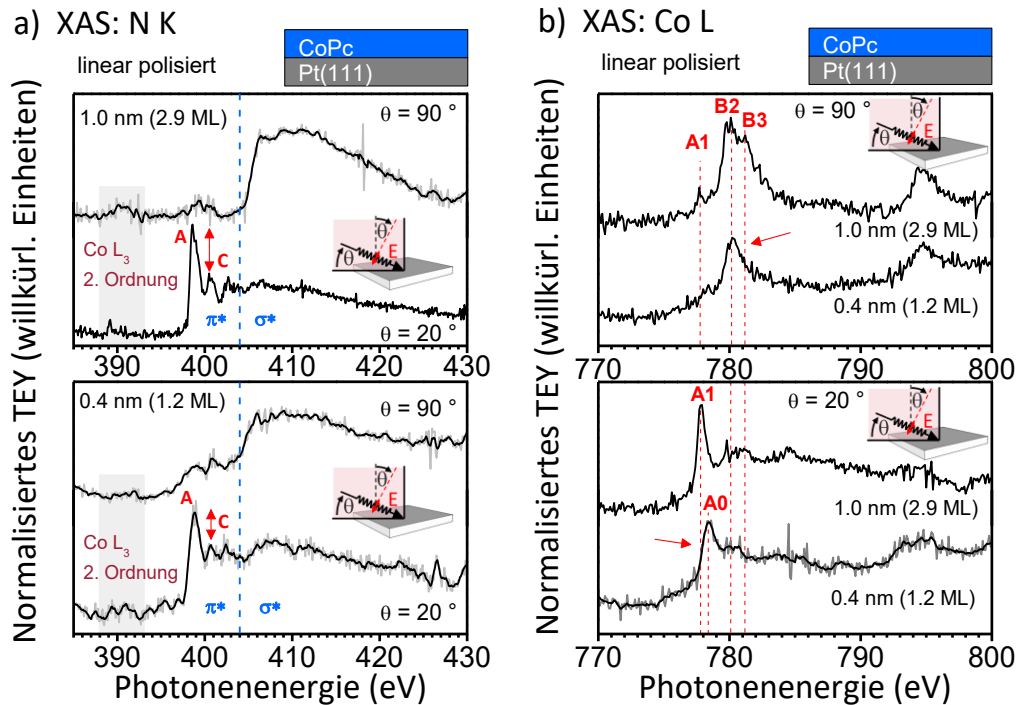
#### 4.4. CoPc und FePc auf TiO<sub>x</sub>

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der auf PES- und XAS-Messungen basierenden Untersuchungen zu möglichen, an der Grenzfläche zwischen CoPc bzw. FePc und ultra-dünnen TiO<sub>x</sub>-Substraten auftretenden Wechselwirkungsprozessen. Bevor die entsprechenden Ergebnisse präsentiert werden, werden allerdings die Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen der Grenzfläche zwischen CoPc und der Pt(111)-Oberfläche diskutiert, die als Referenz dienen sollen, da Pt(111) auch als Substrat für die in dieser Arbeit untersuchten TiO<sub>x</sub>-Filme verwendet wurde.

##### 4.4.1. Grenzfläche CoPc / Pt(111) als Referenz

Da eine Pt(111)-Oberfläche als Substrat für die hier untersuchten TiO<sub>x</sub>-Filme dient, wurde die Grenzfläche zwischen CoPc und Pt(111) als Referenz-System auf mögliche Wechselwirkungen an dessen Grenzfläche zwischen dem organischen Material und dem Metall-Substrat untersucht. Die Winkelabhängigkeit der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen in den mit linear polarisierter Strahlung gemessenen Röntgen-Absorptions-Spektren der N K-Kante weist auf eine molekulare Orientierung hin, bei der die CoPc-Moleküle nicht mehr flach-liegend zur Substrat-Oberfläche orientiert sind. In **Abbildung 4.29 a)** sind die entsprechenden Spektren jeweils eines Mono- und Multilagen-Films (0.4 nm und 1.0 nm) bei senkrechtem ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifendem ( $\theta = 20^\circ$ ) Einfall dargestellt. Bei streifendem Einfall besitzen die Signal-Features der  $\pi^*$ -Übergänge ( $395 \text{ eV} < h\nu < 404 \text{ eV}$ ) maximale Intensität und bei senkrechtem Einfall gilt dies für die Signal-Features der  $\sigma^*$ -Übergänge ( $h\nu > 404 \text{ eV}$ ). In den Spektren, die bei senkrechtem Strahlungseinfall gemessen wurden, sind im Energie-Bereich der  $\pi^*$ -Resonanzen noch Signale mit geringen Intensitäten zu erkennen. Allerdings liegen in diesem Energiebereich auch Beiträge zweiter Ordnung der Co L<sub>2</sub>-Kante. Die entsprechenden Signale zweiter Ordnung der Co L<sub>3</sub>-Kante sind im Energiebereich von 388 eV bis 392 eV deutlich zu erkennen und weisen eine starke Anisotropie auf. Die Intensitäten der „Rest“-Signale (im Energie-Bereich der  $\pi^*$ -Resonanzen) sind allerdings größer als die, aufgrund der Intensitäten der Co L<sub>3</sub>-Signale zweiter Ordnung, zu erwarteten Intensitäten der Co L<sub>2</sub>-Kante zweiter Ordnung. Deshalb deuten diese „Rest“-Intensitäten auf eine Verkippung der Moleküle bezüglich der Molekülebene und der Substrat-Oberfläche hin. In den Spektren der Monolage ist die

Anisotropie der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen allerdings geringer als in den Spektren der Multilage, d.h. die Verkippung der Moleküle scheint in der Monolage etwas stärker ausgeprägt zu sein, als in der Multilage.



**Abbildung 4.29: Linear polarisierte Röntgen-Absorptions-Spektren der N K- und Co L-Kanten von CoPc auf Pt(111).** a) N K-Kanten, aufgenommen jeweils bei  $\theta = 90^\circ$  und  $20^\circ$ , oben: 1.0 nm CoPc-Film, unten: 0.4 nm CoPc-Film. Die Winkelabhängigkeit der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen lassen auf eine (überwiegend, siehe Text) flach-liegende molekulare Adsorptionsgeometrie schließen. Im Bereich von 388 eV bis 392 eV sind Beiträge zweiter Ordnung der  $Co L_3$ -Kante, mit starker Anisotropie zuerkennen. Das relative Intensitäts-Verhältnis  $I_A/I_C$  der Signal-Features A und C nimmt mit abnehmender CoPc-Schichtdicke deutlich erkennbar ab. b) Co L-Kanten von CoPc-Filmen (1.0 nm und 0.4 nm) aufgenommen jeweils bei  $\theta = 90^\circ$  (oben) und  $20^\circ$  (unten). Mit abnehmender Schichtdicke verschwinden die Signal-Features B2 und A1, gleichzeitig entwickelt sich in den Spektren bei streifendem Einfall ein neues Features A0, das die Spektren im Monolagen-Bereich dominiert.

Im Folgenden soll der effektive Verkippungs-Winkel  $\alpha$  der Moleküle bezüglich der Molekülebene und der Substrat-Oberfläche anhand der in **Abbildung 4.29 a)** dargestellten Intensitäten der  $\pi^*$ -Resonanzen für die beiden CoPc-Filme auf Pt(111) deutlich genauer abgeschätzt werden. Allerdings soll dabei erwähnt werden, dass ein effektiver Verkippungs-Winkel  $\alpha \neq 90^\circ$  und  $\alpha \neq 0^\circ$  auch durch eine Mittelung über

verschieden orientierte Moleküle zustande kommen kann. Für die Bestimmung der Intensitäten der  $\pi^*$ -Resonanzen wurden die Spektren jeweils im Bereich von 396.0 eV und 404.0 eV integriert. Mögliche Beiträge zweiter Ordnung der Co L<sub>2</sub>-Kante wurden allerdings nicht separiert und gehen in die Integration mit ein. In **Tabelle 4.5** werden die via Integration erhaltenen Intensitäts-Verhältnisse mit den berechneten Verhältnissen für verschiedene Werte von  $\alpha$  verglichen. Die Berechnung der Intensitäts-Verhältnisse der  $\pi^*$ -Resonanzen erfolgte anhand der in Kapitel 4.3.1 *Molekulare Orientierung* beschriebenen Proportionalität (mit P = 1):

$$I \sim P(\sin^2 \theta \sin^2 \alpha + 2 \cos^2 \theta \cos^2 \alpha) + (1 - P) \sin^2 \alpha$$

**Tabelle 4.5: Intensitäts-Verhältnisse der  $\pi^*$ -Resonanzen der N K-Kanten-Spektren für CoPc/P(111).**

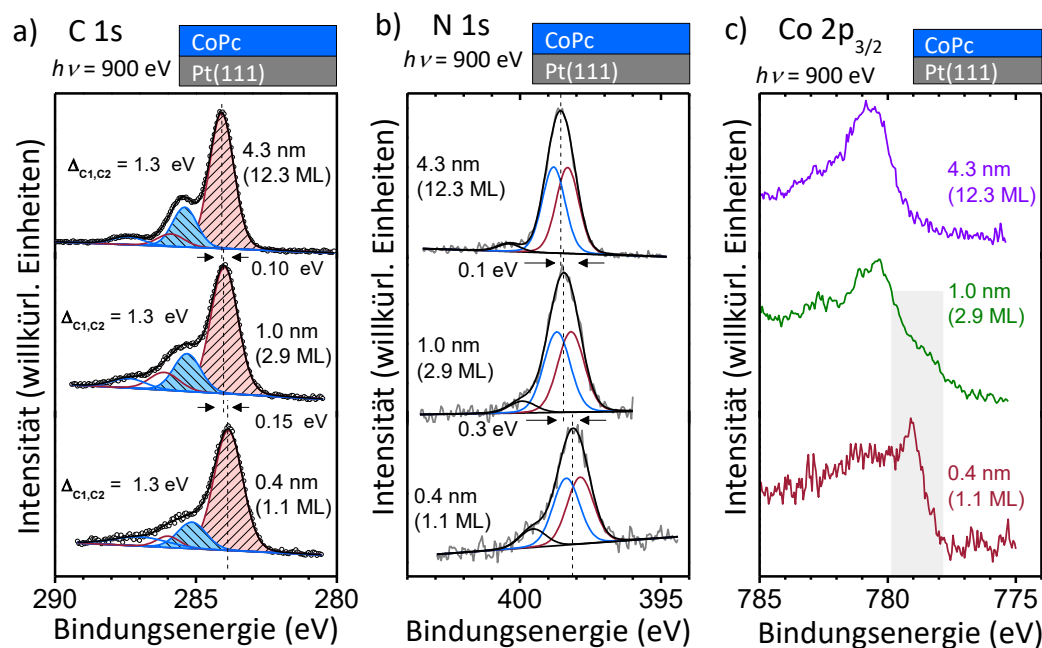
Berechnet, anhand folgender Proportionalität (mit P = 1): $I \sim P(\sin^2 \theta \sin^2 \alpha + 2 \cos^2 \theta \cos^2 \alpha) + (1 - P) \sin^2 \alpha$	Intensitäts-Verhältnisse der $\pi^*$ -Resonanzen $I_{\theta=90^\circ}/I_{\theta=20^\circ}$
$\alpha = 23^\circ$	0.20
$\alpha = 24^\circ$	0.22
$\alpha = 28^\circ$	0.31
$\alpha = 29^\circ$	0.33
Intensitäts-Verhältnisse der $\pi^*$ -Resonanzen der N K-Kanten-Spektren via Integration jeweils im Bereich von 396.0 eV und 404.0 eV:	
CoPc (1.0 nm) / Pt(111)	0.21
CoPc (0.4 nm) / Pt(111)	0.31

Der Vergleich der integrierten mit den berechneten Intensitätsverhältnissen legt einen effektiven Verkippungs-Winkel  $\alpha$  von ca.  $28^\circ$  bezüglich der Substrat-Oberfläche nahe, der mit zunehmender Schichtdicke etwas geringer wird ( $23^\circ < \alpha < 24^\circ$ ). Allerdings sind die erhaltenen Werte als theoretische Obergrenze für den effektiven Verkippungs-Winkel zu betrachten, da in die Integration zusätzliche Signale mit eingehen, welche die Anisotropie scheinbar herabsetzten. Neben Beiträgen zweiter Ordnung der Co L<sub>2</sub>-Kante, treten in diesem Energiebereich (bei senkrechtem Einfall) Signale von Zuständen auf, welche auf einer Hybridisierung von unbesetzten Stickstoff  $2p_{x,y}$ -Orbitalen mit dem  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Phthalocyanin-Zentralatoms beruhen.[1, 174, 179-181] Wie in Kapitel 4.3.1 *Molekulare Orientierung* erwähnt, ist die Intensität dieser Signale schon ausreichend, um eine quantitative Auswertung bezüglich der Verkippungs- Winkel  $\alpha$  signifikant zu beeinflussen,[179] weshalb die reelle Verkippung der CoPc-Moleküle auf dem Pt(111)-Substrat deutlich geringer ausfallen dürfte. Ergänzende Messungen der N-Kante an der D1011-Beamline (MAX IV Laboratory in Lund, Schweden) lieferten vergleichbare Hinweise auf eine gewisse verkippete Adsorptions-Geometrie der CoPc-Moleküle auf Pt(111).[34]

Für die Untersuchung auf mögliche Wechselwirkungs-Prozesse an der Grenzfläche zum Pt(111) werden zunächst die Rumpfelektronen-Spektren der CoPc-Filme in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. In **Abbildung 4.30** sind die C 1s-, N 1s- und Co 2p-Spektren für mehrere Schichtdicken im Mono- und Multilagen Bereich dargestellt. Die Signalform der Multilagen-Spektren entspricht denen der im Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs* beschriebenen Multilagen-Spektren. Während sich mit abnehmender Schichtdicke die energetische Lage der C 1s-Signale zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt (ca. 0.25 eV beim Vergleich der Schichtdicken 4.3 nm und 0.4 nm), ändert sich der Abstand zwischen der Benzol- und Pyrrol-Komponente nicht signifikant, sondern bleibt mit 1.3 eV konstant. Die N 1s-Spektren weisen ebenfalls eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Allerdings fällt diese größer aus (ca. 0.4 eV beim Vergleich der Schichtdicken 4.3 nm und 0.4 nm). Eine Beteiligung des Stickstoffs bei möglichen Wechselwirkungsprozessen mit dem Substrat [171] oder inhomogene (z.B. ortsbezogene) Abschirmungsprozesse [187] können aufgrund der verkippeten molekularen Orientierung zu unterschiedlich starken Signal-Verschiebung

der C 1s- und N 1s-Spektren zu niedrigeren Bindungsenergien führen. Die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren weisen eine, mit abnehmender Schichtdicke intensiver werdende Signalkomponente bei ca. 2.0 eV geringerer Bindungsenergie auf, die ähnlich wie auf anderen Metall-Substraten, auf einen Ladungstransfer vom Substrat zum Metall-Zentrum des TMPcs hinweist.[24, 25, 29-32, 34, 35, 166, 174, 182]

In **Abbildung 4.29** b) sind die linear polarisierten Röntgen-Absorptions-Spektren der Co L-Kanten von CoPc-Filmen im Multi- und Monolagen-Bereich (1.0 nm und 0.4 nm) jeweils für senkrechten ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifenden Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) dargestellt. Die Spektren der Multilage weisen die für einen CoPc-Multilagen-Film typischen Signale mit entsprechender Winkelabhängigkeit auf: In den Spektren bei streifendem Einfall besitzt das Signal-Feature A1 (777.7 eV) maximale Intensität, bei senkrechtem Einfall besitzen die Signal-Features B2 bei (780.1 eV) und B3 bei (781.2 eV) maximale Intensität (vgl. Kapitel 4.3.2 Grenzfläche CoPc / MnO ).



**Abbildung 4.30: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf Pt(111).** a) C 1s-, b) N 1s- und c) Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren. Aufgrund von inhomogenen Abschirmungsprozessen weisen die Signale der C 1s- und N 1s-Spektren eine unterschiedliche schichtdickenabhängige Signalverschiebung auf. Der energetische Abstand zwischen den Komponenten C1 und C2 in den C 1s-Spektren ändert sich dabei nicht. Die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren weisen eine, mit abnehmender Schichtdicke intensiver werdende, Signalkomponente bei ca. 2.0 eV geringerer Bindungsenergie auf, die auf einen Ladungstransfer zum Kobalt hindeutet.

Wie im Falle von CoPc auf anderen Metallen oder auf MnO, verändert sich die Spektren-Form mit abnehmender Schichtdicke signifikant. Bei streifendem Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) entsteht bei einer Photonenenergie von 778.4 eV ein neues Signal-Feature A0. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt dieses Signal an Intensität zu, während die Signale A1 bei streifendem Einfall und B3 bei senkrechtem Einfall an Intensität verlieren und in den Spektren des Monolagenfilms nicht mehr sichtbar sind. Entsprechend der in der Literatur bekannten Untersuchungen von CoPc auf Metall-Substraten wie Ag, und Ni, deutet das Signal-Feature A0 auf die Bildung eines neuen unbesetzten Zustandes durch Hybridisierung von Co  $d_{z^2}$ -Wellenfunktionen mit denen des Substrates hin, wobei das Verschwinden des Signal-Features B3 auf eine Neuordnung der Elektronen-Konfiguration an der Grenzfläche hindeutet.[31, 32, 35, 174] Trotz verkippter Orientierung der CoPc-Moleküle ( $23^\circ < \alpha < 28^\circ$ ) sind die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Pt(111) sind deutlich in den entsprechenden Spektren zu erkennen.

Ebenfalls wie bei CoPc und FePc auf epitaktischen MnO-Substraten und auf anderen Metallsubstraten scheint auch an der Grenzfläche zu Platin der Ladungstransfer vom Substrat zum Zentral-Metall Einfluss auf die unbesetzten Stickstoff-Zustände zu haben (vgl. **Tabelle 4.4** und **Abbildung 4.26** in Kapitel 4.3.3 *Grenzfläche FePc / MnO*). Die Stickstoff K-Kanten-Spektren in **Abbildung 4.29 a**) weisen eine schichtdickenabhängige Änderung der relativen Intensität  $I_A/I_C$  der Features A und C auf (von  $I_A/I_C = 1.8$  (1.0 nm) nach  $I_A/I_C = 1.5$  (0.4 nm) ). Die verkippte Orientierung der Moleküle ist vermutlich der Grund, weshalb die Abnahme der relativen Intensität  $I_A/I_C$  mit 17 % kleiner als bei den entsprechenden anderen Systemen ausfällt, bei denen ein Ladungstransfer vom Substrat zum Zentral-Metall zu beobachten ist (vgl. **Tabelle 4.4** und **Abbildung 4.26**).

#### **4.4.2. Grenzflächen CoPc / TiO<sub>x</sub> und FePc / TiO<sub>x</sub>**

Nachdem im vorherigen Kapitel die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen CoPc und Pt(111) beschrieben wurden, werden in diesem Kapitel die Untersuchungen auf mögliche Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen CoPc und TiO<sub>x</sub> und FePc und TiO<sub>x</sub> präsentiert. Die Untersuchungen an der Grenzfläche zwischen FePc und TiO<sub>x</sub> beschränken sich dabei auf Photoemissions-Experimente, mit dem Fokus auf die Fe  $2p_{3/2}$ -Spektren.

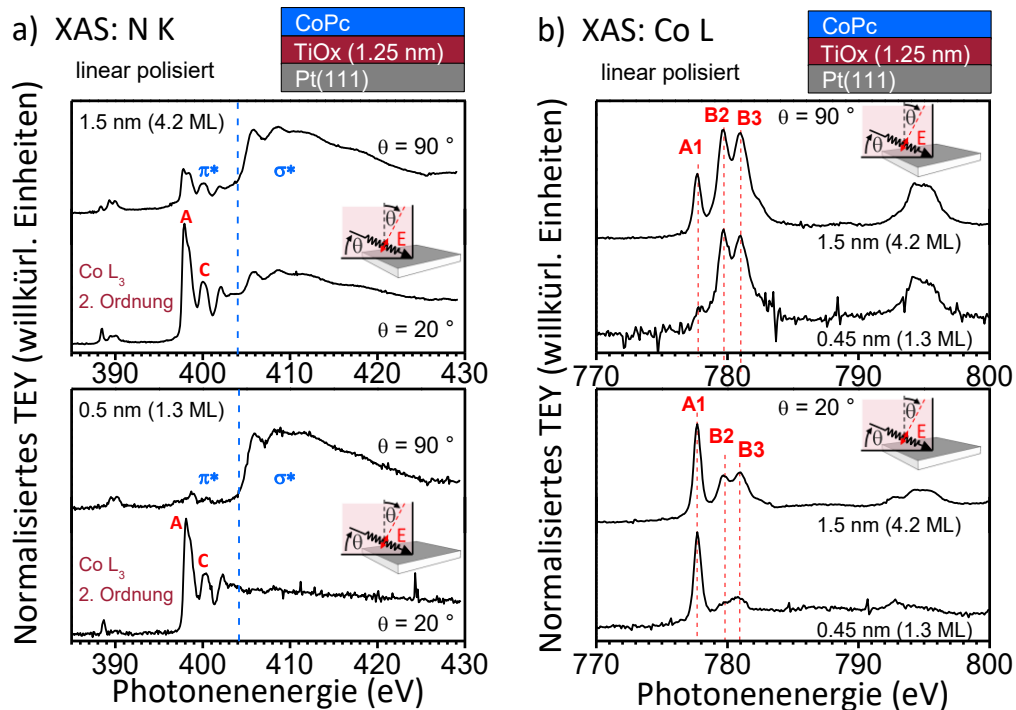
Zunächst wird wieder die Adsorptionsgeometrie anhand der Winkelabhängigkeit der linear polarisierten Röntgen-Absorptions-Spektren der Stickstoff K-Kanten diskutiert. In **Abbildung 4.31 a)** sind die entsprechenden Spektren N K-Kanten für einen CoPc-Film im Monolagen-Bereich (0.45 nm) und einem Multilagen-CoPc-Film (1.5 nm) jeweils für senkrechten ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifenden Strahlungs-Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) dargestellt. Die Spektren der Filme im Monolagen-Bereich weisen eine starke Anisotropie der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen auf: maximale Intensität der  $\sigma^*$ -Resonanzen bei senkrechtem Einfall und maximale Intensität der  $\pi^*$ -Resonanzen bei streifendem Einfall.

Die Winkelabhängigkeit der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen der Monolagen-Spektren weist somit auf eine Adsorptions-Geometrie hin, bei der die CoPc-Moleküle flach-liegend zur Substrat-Oberfläche orientiert sind. Im Energiebereich von 388 eV bis 392 eV sind deutlich die Signale zweiter Ordnung der Co L<sub>3</sub>-Kante zu erkennen. Deren ebenfalls stark ausgeprägte Anisotropie kann als Bestätigung für eine flach-liegende molekulare Orientierung aufgefasst werden. Mögliche Terrassen der TiO<sub>x</sub>-Oberfläche sollten dementsprechend größer als der Durchmesser der Phthalocyanin-Moleküle sein. Im Energiebereich der  $\pi^*$ -Resonanzen sind bei senkrechtem Einfall Signale mit geringen Intensitäten zu erkennen. Ebenso wie in den entsprechenden Spektren von CoPc auf MnO (vgl. Kapitel 4.3.1 *Molekulare Orientierung*) treten diese zusätzlichen Signale nicht exakt bei denselben Energien auf, wie die Signale der  $\pi^*$ -Übergänge, weshalb ihr Auftreten nicht der Schlussfolgerung einer flach-liegenden Adsorptionsgeometrie widerspricht. Mögliche Ursachen für das Auftreten dieser Signale wurden in Kapitel 4.3.1 *Molekulare Orientierung* diskutiert.

In den N K-Kanten-Spektren des Multilagen-Films ist die Anisotropie der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen nicht mehr so stark ausgeprägt. Diese Abnahme der Anisotropie spiegelt sich ebenfalls in den Signalen zweiter Ordnung der Co L<sub>3</sub>-Kanten (Energiebereich von 388 eV bis 392 eV) wider. Mit zunehmender Schichtdicke scheinen die Moleküle eine zunehmende Verkipfung zu erfahren. Bei einer verkippten Anordnung der Moleküle im Multilagen-Film liegen die Kobalt-Ionen tiefer im organischen Film als bei einer flach liegenden Orientierung. Diese Veränderung der räumlichen Homogenität kann bei der Bestimmung der Stöchiometrie zu einer, wie in Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies*



Aufdampfen der TMPCs beschriebenen, Abweichung (geringerer Co-Anteil) führen. Abgesehen von der Änderung der Anisotropie der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen, ändert sich die Signalform der Stickstoff K-Kanten-Spektren nicht in Abhängigkeit der Schichtdicke.



**Abbildung 4.31: Linear polarisierte Röntgen-Absorptions-Spektren der N K- und Co L-Kanten von CoPc auf TiO<sub>x</sub> (1.25 nm).** a) N K-Kanten, aufgenommen jeweils bei  $\theta = 90^\circ$  und  $20^\circ$ , oben: 1.5 nm CoPc-Film, unten: 0.45 nm CoPc-Film. Die Winkelabhängigkeit der  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen lassen auf eine flach-liegende molekulare Adsorptions-geometrie schließen, wobei die Spektren des 1.5 nm CoPc-Films auf eine leichte Verkippung der Moleküle bezüglich der Substrat-Oberfläche, bei zunehmender Schichtdicke, hindeuten. Im Bereich von 388 bis 392 eV sind Beiträge zweiter Ordnung der Co L<sub>3</sub>-Kante, deren Anisotropie mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, und somit ebenfalls auf eine, mit der Schichtdicke zunehmende Verkippung der CoPc-Moleküle hindeuten. Des Weiteren ändert sich das Intensitäts-Verhältnis  $I_A/I_B$  der Signal-Features A und C nicht mit Schichtdicke. b) Co L-Kanten von CoPc-Filmen (1.0 nm und 0.4 nm) aufgenommen jeweils bei  $\theta = 90^\circ$  (oben) und  $20^\circ$  (unten). Die Spektren liefern keine Hinweise auf mögliche Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen CoPc und dem TiO<sub>x</sub>-Substrat. Die Abnahme der Anisotropie in den Spektren des Multilagen Films (1.5 nm) deutet, wie auch bei den N K-Kanten, auf eine Verkippung der Moleküle bezüglich der Substrat-Oberfläche mit zunehmender Schichtdicke hin.

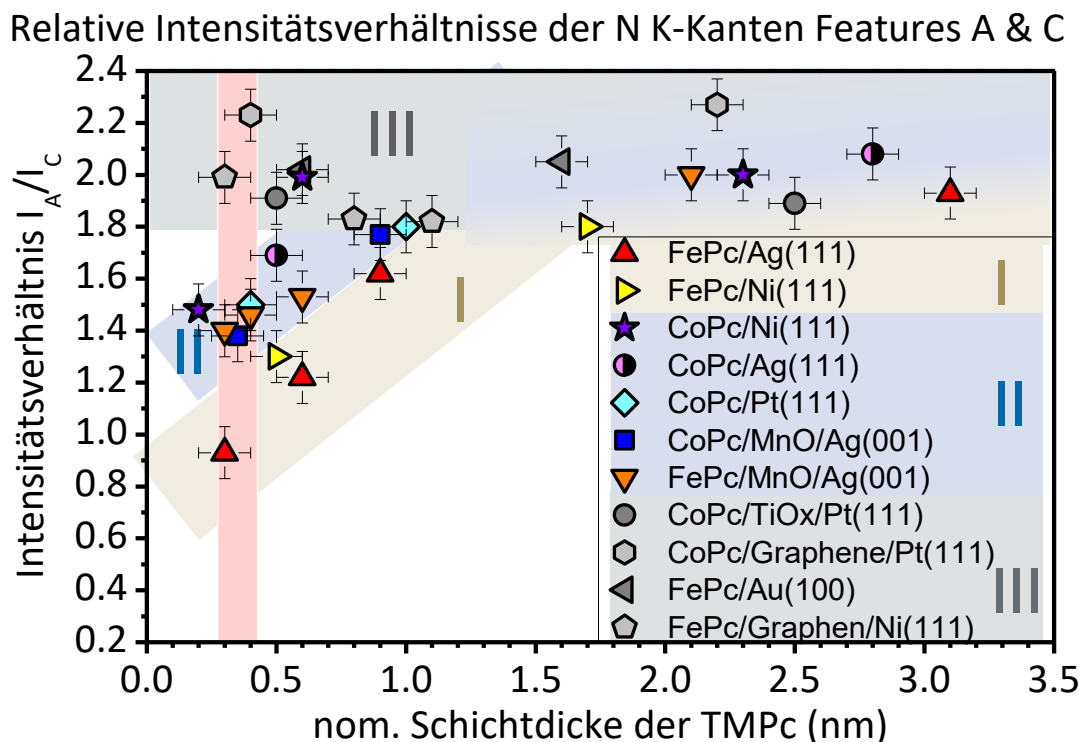
In **Abbildung 4.31 b)** sind die linear polarisierten Spektren der Co L-Kante für einen CoPc-Film im Monolagen-Bereich (0.45 nm) und einem Multilagen-CoPc-Film (1.5 nm) jeweils für senkrechten ( $\theta = 90^\circ$ ) und streifenden Strahlungs-Einfall ( $\theta = 20^\circ$ ) dargestellt. Der Vergleich der Spektren liefert keine Hinweise auf mögliche Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen CoPc und dem TiO<sub>x</sub>-Substrat. Sowohl die Spektren des Films im Monolagen-Bereich als auch im Multilagen-Bereich weisen die für CoPc typischen Signal-Features A1 (777.7 eV), B2 (779.7 eV) und B3 (781.0 eV) auf, allerdings mit unterschiedlich stark ausgeprägter Anisotropie. Die Abnahme der Anisotropie in den Spektren des Multilagen-Films (1.5 nm) ist im Einklang mit der, anhand der Winkelabhängigkeit der Signal-Features der Stickstoff K-Kanten diskutierten, und mit zunehmender Schichtdicke größer werdenden, Verkippung der Moleküle bezüglich der Substrat-Oberfläche. Ein Verschwinden der Signal-Features B3 oder A1, als Folge einer Wechselwirkung mit dem Substrat, ist in den Spektren der Co L-Kante nicht zu beobachten. Beim Vergleich der Spektren der Stickstoff K-Kante für Mono- und Multilagen ist anzumerken, dass sich das Intensitäts-Verhältnis  $I_A/I_C$  der Signal-Features A und C nicht signifikant unterscheidet:  $I_A/I_C(2.5\text{nm}) = 1.89$  und  $I_A/I_C(0.5\text{nm}) = 1.91$ .

**Tabelle 4.6: Relative Intensitäten  $I_A/I_C$  der Features A und C der N K-Kanten-Spektren für eine Auswahl an TMPc-Substrat-Systemen**, bei denen weder die TM 2p- noch die TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom liefern.

System	$I_A/I_C$ (nom. TMPc-Schichtdicke)	$I_A/I_C$ (nom. TMPc-Schichtdicke)
CoPc/TiO <sub>x</sub> /Pt(111)	1.89 (2.5 nm)	1.91 (0.5 nm)
CoPc/Graphen/Pt(111)	2.27 (2.2 nm) <sup>*7</sup>	2.23 (0.4 nm) <sup>*7</sup>
FePc/Au(100)	2.05 (1.6 nm) <sup>*8</sup>	2.02 (0.6 nm) <sup>*8</sup>
FePc/Graphen/Ni(111)	1.82 (1.1 nm) <sup>*9</sup>	1.99 (0.3 nm) <sup>*9</sup>

<sup>\*7</sup> Daten sind aus Referenz [34] entnommen. <sup>\*8</sup> Daten sind aus Referenz [39] entnommen. <sup>\*9</sup> Daten sind aus den Referenzen [41, 43] entnommen.

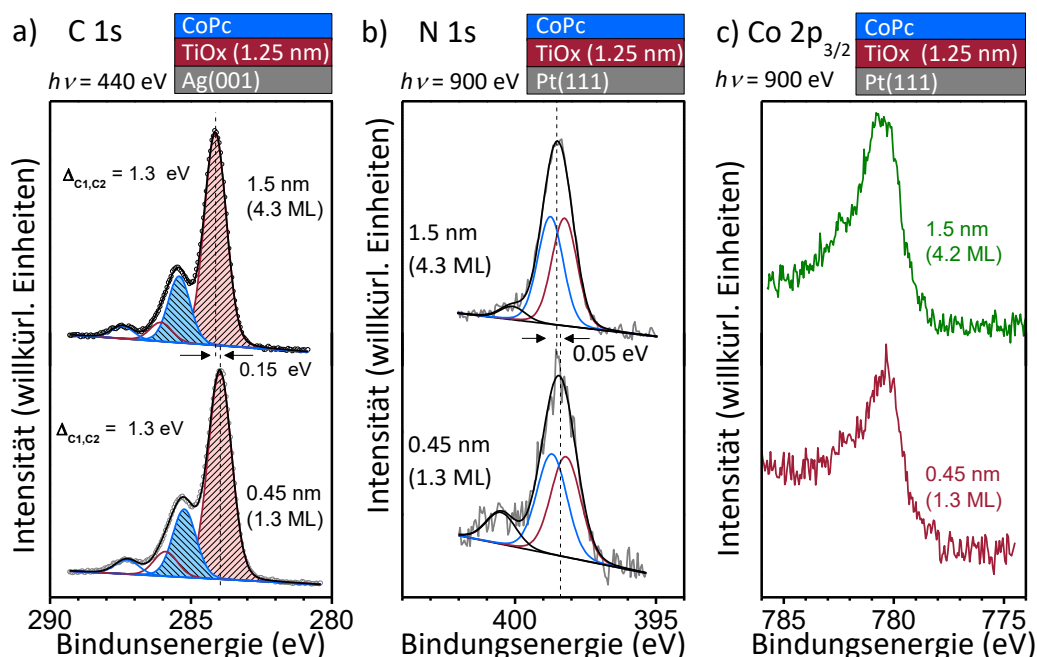
Auch hier stellt sich die Frage, ob diese Korrelation generell für CoPc und FePc auf den entsprechenden Substraten gilt. In **Tabelle 4.6** sind die Intensitäts-Verhältnisse  $I_A/I_C$  zusammengestellt für eine Reihe von TMPc-Substrat-Systemen, bei denen weder die TM 2p- noch die TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom liefern, jeweils für nominelle Schichtdicken im Mono- und Multilagen-Bereich. Die relativen Intensitäten ändern sich bei diesen Systemen nicht signifikant (vgl. **Abbildung 4.32** graue Symbole, Gruppe III). D.h. liefern die entsprechenden TM 2p- noch die TM L-Kanten-Spektren keine Hinweise auf einen Ladungstransfer, so bleiben die Intensitäten der Signal-Features A und C der N K-Kanten unbeeinflusst.



**Abbildung 4.32:** Auftragung der relativen Intensitätsverhältnisse  $I_A/I_C$  der Signal-features A & C der Stickstoff K-Kanten-Spektren diverser Systeme gegen die nominelle Schichtdicke der TMPcs. Aufgetragen sind die Werte für TMPc-Substrat-Systeme, deren TM 2p- und TM L-Kanten-Spektren Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat in Richtung Zentralatom (farbige Symbole, Gruppen I und II, die Daten sind aus den Referenzen [39, 41, 43, 174] entnommen, vgl. auch **Tabelle 4.4**), sowie die Werte für Systeme, bei denen kein Ladungstransfer beobachtet wurde (graue Symbole, Gruppe III, die Daten sind aus den Referenzen [34, 39, 41, 43] entnommen, vgl. auch **Tabelle 4.6**). Die relativen Intensitätsverhältnisse der Systeme, bei denen kein Ladungstransfer beobachtet wurde, weisen keinen deutlichen schichtdickenabhängigen Trend auf, wie bei den Systemen, die einen Ladungstransfer aufweisen.

Treten allerdings Ladungstransfer-Phänomene in den Spektren der TM L-Kanten und der TM 2p-Rumpfelektronen, wie den vorherigen Kapiteln beschrieben auf, so spiegelt sich dies aufgrund einer Involvierung unbesetzter Stickstoff-Zustände in der Abnahme der von  $I_A/I_C$  wieder (vgl. **Abbildung 4.32**). Dabei lassen sich diese Systeme grob, wie oben beschrieben, in zwei Gruppen unterteilen: Die Gruppe I mit FePc/Ag(111) und FePc/(Ni(111)), sowie die Gruppe II mit CoPc/MnO/Ag(001), FePc/MnO/Ag(001), CoPc/Pt(111), CoPc/Ag(111) und CoPc/Ni(111). Theoretische Berechnungen der entsprechenden Spektren könnten die Untersuchungen in diese Richtung ergänzen.

Im Folgenden werden die entsprechenden Rumpfelektronen-Spektren für CoPc auf TiO<sub>x</sub> in Bezug auf mögliche Grenzflächen-Wechselwirkungen diskutiert. Ebenfalls wie die Röntgenabsorptions-Spektren weisen die C 1s-, N 1s,- und Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren keine schichtdickenabhängigen Unterschiede der Signale auf, die als Hinweis auf einen Wechselwirkungsprozess an der Grenzfläche zwischen CoPc und TiO<sub>x</sub> betrachtet werden könnten (vgl. **Abbildung 4.33**).



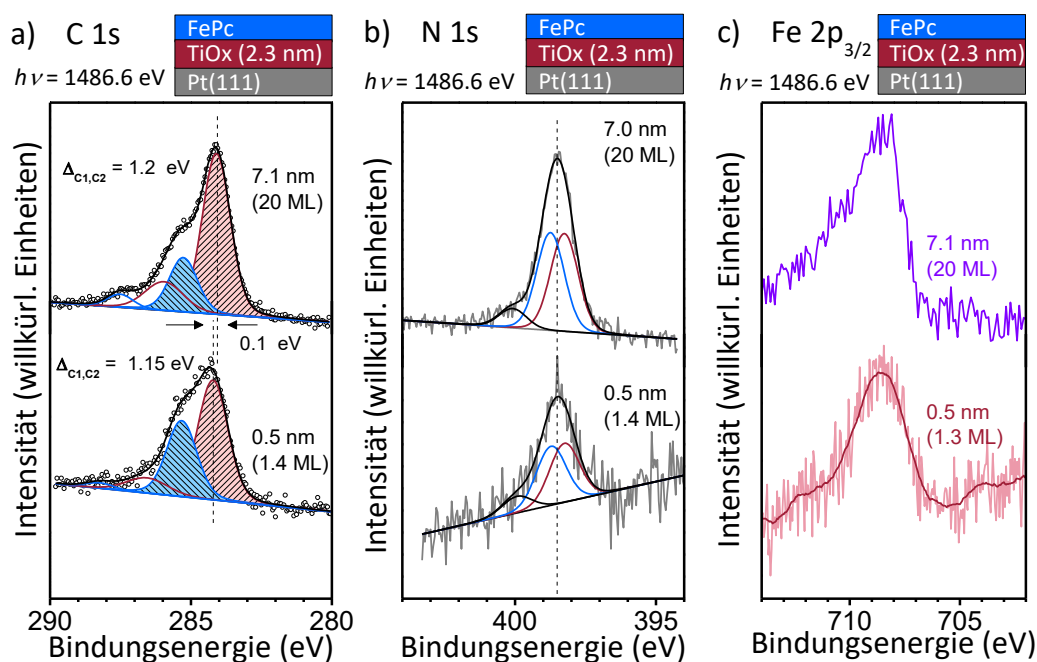
**Abbildung 4.33: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von CoPc-Filmen auf TiO<sub>x</sub>.** a) C 1s, b) N 1s und c) Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren. Aufgrund von inhomogenen Abschirmungsprozessen weisen die Signale der C 1s- und N 1s-Spektren eine unterschiedliche schichtdickenabhängige Signalverschiebung auf. Der energetische Abstand zwischen den Komponenten C1 und C2 in den C 1s-Spektren ändert sich dabei nicht. Die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren weisen keine Grenzflächen-Spezies auf.

Die Spektren des Multilagen-Films wurden in Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs* diskutiert. In den Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren des Monolagen-Films ist keine Grenzflächen-Spezies zu erkennen, die auf einen Ladungstransfer zum Zentral-Metall hindeuten würde. Allerdings sind in den entsprechenden C 1s- und N 1s-Spektren die Signale im Vergleich zum Multilagen-Film zu leicht niedrigeren Energien verschoben. Der energetische Abstand zwischen den Komponenten C1 und C2 in den C 1s-Spektren ändert sich dabei nicht. Die schichtdickenabhängige Signalverschiebung ist bei den C 1s- und bei den N 1s-Spektren unterschiedlich ausgeprägt (0.15 eV und 0.05 eV) und beruht wahrscheinlich auf einer unterschiedlichen Abschirmung der Kohlenstoff- und Stickstoff-Rumpflöcher.

In **Abbildung 4.34** sind die C 1s-, N 1s- und Fe 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfelektronen-Spektren jeweils für einen FePc-Film im Monolagen-Bereich (0.5 nm) und einen Multilagen-Film (7.1 nm) auf TiO<sub>x</sub> (2.3 nm) dargestellt. Die Rumpfelektronen-Spektren des Multilagen-Films weisen die typischen Signale eines FePc-Multilagen-Films auf und stimmen mit den in Kapitel 4.2.1 *Zersetzungsfreies Aufdampfen der TMPCs* gezeigten Multilagen-Spektren des FePcs überein. Die Fe 2p<sub>3/2</sub>- und N 1s-Spektren weisen keine schichtdickenabhängigen Effekte auf, die auf eine Wechselwirkung an der Grenzfläche hindeuten. Die Signale der Spektren im Monolagen-Bereich unterscheiden sich weder in ihrer Form noch in der energetischen Lage von denen der Multilagen-Spektren. Im Gegensatz dazu weisen die C 1s-Signale eine gewisse Schichtdickenabhängigkeit auf. Die Signale des Films im Monolagen-Bereich sind zum einen um 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, und zum anderen weicht das Intensitäts-Verhältnis der Benzol- und Pyrrol-Komponenten mit 1.7 stark vom Wert der im Falle des Multilagen-Films (3.0) ab. Der Abstand zwischen den beiden Komponenten ändert sich dabei nur geringfügig (0.05 eV).

Eine mögliche Reaktion des FePcs an der Grenzfläche zum TiO<sub>x</sub>-Substrat, bei der das Phthalocyanin-Grundgerüst aufgebrochen wird, könnte eine Ursache für die relative Abnahme der C1-Komponente (bzw. die relative Zunahme der C2-Komponente) sein. Allerdings wäre in diesem Fall zu erwarten, dass dadurch die energetische Lage der N 1s-Signale ebenfalls beeinflusst wird. Palmgren et al. berichteten von einer Kopplung zwischen der ersten Lage von FePc-Molekülen und einer einkristallinen Rutil-TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche, bei der die FePc-Moleküle über die Stickstoff- und die Kohlenstoffatome an

das Substrat gekoppelt sind.[49] Die Kopplung führt dabei zu einer deutlichen Signal-Verschiebung ( $> 1.5$  eV) der C 1s- und N 1s-Signale zu höherer Bindungsenergie unter gleichzeitiger Auslöschung der Sattelitenstruktur der entsprechenden Rumpfelektronen-Spektren.[49] Allerdings weisen die hier (**Abbildung 4.34**) vorgestellten C 1s- und N 1s-Spektren keine solchen ausgeprägten Signal-Verschiebung oder Satelliten-Auslöschung auf. Denkbar für die beobachtete erhöhte Signal-Intensität im Bereich der C2-Komponente wäre auch eine, schon vor dem Aufdampfen des FePcs, vorhandene Kohlenstoffkontamination der TiO<sub>x</sub>-Oberfläche, deren Ausmaß, unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der C1-Komponenten des entsprechenden Spektrums, allerdings deutlich unter einer halben Monolage liegen würde. In jedem Fall liefern weder die Röntgen-Absorptions-Spektren noch die Rumpfelektronen-Spektren Hinweise auf einen lokalen Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen TiO<sub>x</sub>-Substrat und CoPc bzw. FePc hin.

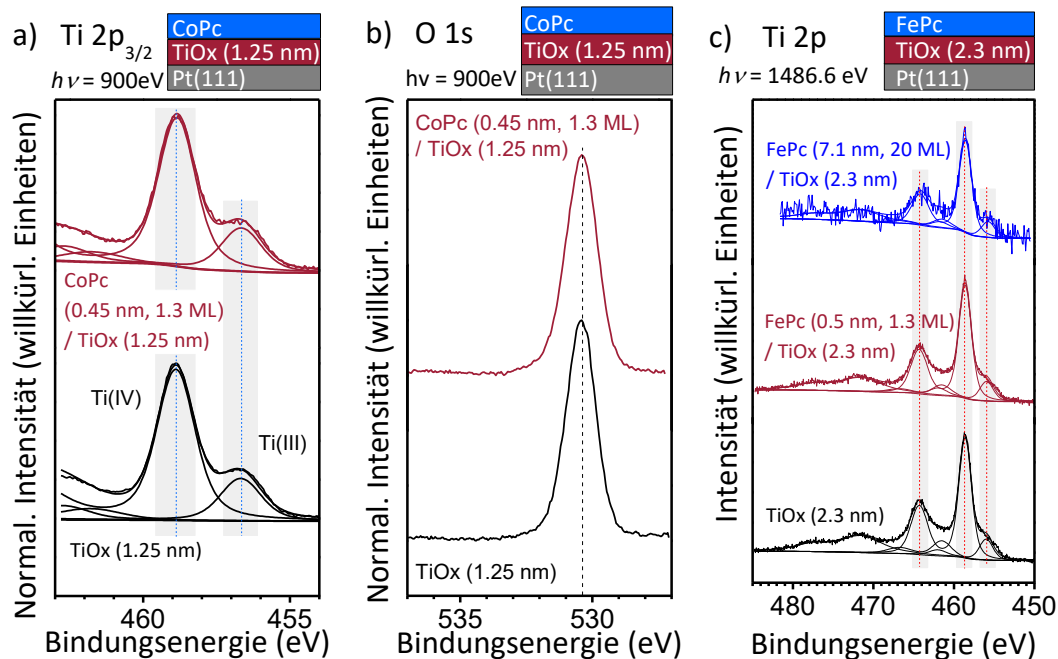


**Abbildung 4.34: Schichtdickenabhängige Rumpfelektronen-Spektren von FePc-Filmen auf TiO<sub>x</sub>.** a) C 1s, b) N 1s und c) Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren. Das C 1s Spektrum des Films im ML-Bereich (0.5 nm) weist ein, zum Spektrum des Multilagen-Films, verändertes Intensitäts-Verhältnis der zwischen Benzol- und Pyrrol-Komponenten auf (siehe Text). Im Gegensatz dazu zeigen weder die N 1s-Spektren noch die Fe 2p<sub>3/2</sub>-Spektren zeigen eine schichtdickenabhängige Veränderung Signalform oder -Position, welche auf eine Grenzflächen-Interaktion hindeuten würden.

Der Vergleich der Ti 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Spektren jeweils vor und nach der Adsorption von CoPc (0.45 nm) auf TiOx (1.25 nm) bzw. der Ti 2p-Spektren vor und nach der Adsorption von FePc (0.5 nm) auf TiOx (2.3 nm) (siehe **Abbildung 4.35**) liefert zudem keinerlei Hinweise für eine adsorptionsinduzierte Signal-Verschiebung. Weder bei den Ti 2p- noch bei den O 1s-Spektren ändert sich die Form oder die energetische Position der Signale. Lediglich die Signale im Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signal nach dem Aufdampfen von 0.45 nm CoPc (vgl. **Abbildung 4.35** a) dunkelrote Kurve) erscheinen etwas schlechter aufgelöst, wodurch das „Tal“ zwischen dem Signal der Ti(IV)- und Ti(III)-Spezies nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Eine adsorptionsinduzierte Signal-Verschiebung ist allerdings, wie schon erwähnt, nicht zu erkennen. Da die beobachtete adsorptionsinduzierte Verschiebung der MnO-Rumpfelektronen-Signale im Falle der MnO-Substrate direkt aus dem Ladungstransfer vom MnO zum TMPc resultiert, kann das Ausbleiben einer solchen Verschiebung als weiterer Hinweis auf die Abwesenheit eines solchen Ladungstransfers, oder chemischen Wechselwirkungen überhaupt, zwischen CoPc bzw. FePc und dem TiO<sub>x</sub>-Substrat interpretiert werden.

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu den TMPcs, könnten in der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der beiden Oxid-Substrate begründet liegen. Während die epitaktischen MnO-Filme eine Mn-O-terminierte Oberfläche bilden, bei der Mangan und Sauerstoff zu gleichen atomaren Anteilen vorliegt, bilden die TiO<sub>x</sub>-Filme eine Sauerstoff-terminierte Oberfläche aus, welche aufgrund der in den LEED-Mustern zu erkennenden Überstrukturen rauer sein dürfte, als die der MnO-Filme. Eine teilweise OH-Terminierung kann zudem nicht ausgeschlossen werden. Wie weiter oben schon erwähnt, wurde in der Literatur von einer Kopplung zwischen der ersten Lage von FePc und einer Rutil-TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche berichtet, bei der die Kopplung zum Substrat über die Stickstoff- und Kohlenstoffatome erfolgt.[49] Vergleichbare Ergebnisse wurden im Falle von metallfreiem Phthalocyanin (H<sub>2</sub>Pc) an der Grenzfläche zum selben Rutil-TiO<sub>2</sub>(110)-Substrat gefunden.[205] In der vorliegenden Arbeit weisen die durchgeführten Messungen allerdings keine vergleichbare Signalverschiebung oder Auslöschungen von Satelliten-Signalen auf. Die adsorptionsbedingten Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Substrate müssen sich für TMPc-Moleküle auf den untersuchten TiO<sub>x</sub>-Filmen von denen für TMPc-Moleküle auf der Rutil-TiO<sub>2</sub>(110)-

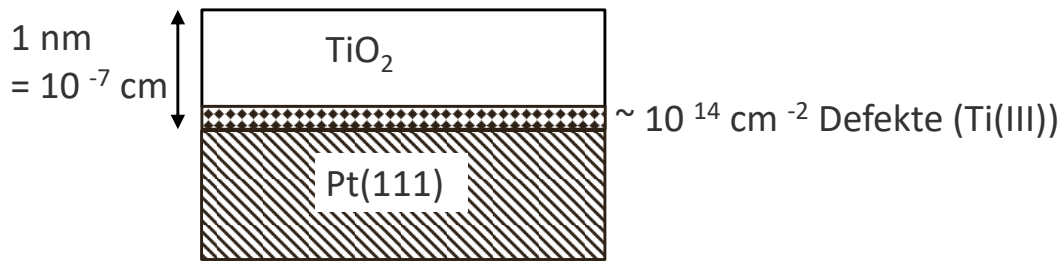
Oberfläche unterscheiden. Möglicherweise unterscheidet sich in beiden Fällen die Adsorptionsgeometrie im Detail.



**Abbildung 4.35: Ti 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Spektren vor und nach der Adsorption von CoPc (a und b) bzw. FePc (c) auf TiO<sub>x</sub>.** In allen Spektren ist kein Hinweis auf eine adsorption-sinduzierte Signal-Verschiebung zu erkennen.

Ebenso könnte eine unterschiedliche Oberflächen-Terminierung beider Titanoxid-Substrate zu unterschiedlichen Grenzflächen-Wechselwirkungen führen. Die Anzahl an Sauerstoffvakancen an der Oberfläche der Titanoxid-Substrate könnte sich zudem die Adsorptionsplätze auswirken. Beispielsweise untersuchten Göthelid et al. die Adsorption von 4-tert-Butylpyridin (4TBP) auf zwei unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Oberflächen: Rutil-TiO<sub>2</sub>(110) und Anatas-TiO<sub>2</sub>(100).[206] Auf der Rutil-TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche adsorbiert 4TBP bevorzugt auf den Plätzen der Oberflächen-Sauerstoff-Vakancen, wobei die Überschuss-Ladung der Vakancen auf die π\*-Orbitale im Pyridin-Ring übertragen wird und die Ladung an der Grenzfläche zu einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien der Ti 2p- und O 1s-Signale führen kann.[206] Im Gegensatz dazu wurden bei der Anatas-TiO<sub>2</sub>(100)-Oberfläche, die trotz ihrer stärker ausgeprägten Rauigkeit, weniger Oberflächen-Sauerstoff-Vakancen aufweist, keine adsorptionsinduzierte Verschiebung der Ti 2p- und O 1s-Signale beobachtet.[206]





$$\text{Defekt-Dichte} = 10^{14} / (1 \text{ cm}^2 \times 10^{-7} \text{ cm}) \\ \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

**Abbildung 4.36: Abschätzung der Defekt-Dichte (Ti(III))** am Beispiel eines TiO<sub>x</sub>-Films mit einer nominellen Schichtdicke von 1.0 nm. Unter der Annahme, dass Ti(III) an der Grenzfläche zum Platin lokalisiert ist und dort alle Ti-Plätze einnimmt, entspräche dies ca.  $10^{14}$  Defekten pro  $\text{cm}^{-2}$ . In einem TiO<sub>x</sub>-Film mit der nominellen Schichtdicke von 1.0 nm würde dies einer Defekt-Dichte von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  entsprechen.

An der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Halbleiter-Materialien lassen sich häufig Bandverbiegungs-Effekte beobachten, welche in einer Verschiebung der Rumpfelektronen-Signale resultieren. Weshalb eine Verschiebung der Signale aufgrund solcher Effekte an der Grenzflächen zwischen den TMPcs und den TiO<sub>x</sub>-Substraten dennoch nicht zu beobachten ist, könnte im Zusammenhang mit der Anzahl der Ti(III)-Ionen in den TiO<sub>x</sub>-Filmen stehen, welche Zustände im Bereich des Fermi-Levels (und damit innerhalb des Gaps) bereitstellen.[207] Werden die Ti(III)-Ionen, welche an der Grenzfläche zum Pt(111)-Substrat lokalisiert sind, als Defekte aufgefasst, so ist die Defekt-Dichte über den gesamten TiO<sub>x</sub>-Film betrachtet, aufgrund dessen geringer Schichtdicke (1 bis 2 nm), als sehr hoch anzusehen ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  vgl. **Abbildung 4.36**). Die hohe Defekte-Dichte führt vermutlich zu einem Fermi-Level-Pinning [207] und unterdrückt dabei den Einfluss des TMPc-Films auf die Bandverbiegung.

## **5. Zusammenfassung und Ausblick**

In dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen an Grenzflächen zwischen organischen Halbleitermaterialien und ultra-dünnen Oxid-Filmen mittels PES und NEXAFS untersucht. Als Oxide wurden MnO und TiO<sub>x</sub> (mit  $x \leq 2$ ) gewählt.

MnO ist aufgrund seiner 3d<sup>5</sup>-Konfiguration und den daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften ein sehr interessantes Substrat für CoPc und FePc, auch im Hinblick auf potentielle magnetische Kopplungen. Aufgrund seines potentiellen Einsatzes in opto-elektronischen Bauelementen kann TiO<sub>x</sub> ebenfalls als interessantes Substrat für organische Halbleitermaterialien betrachtet werden. Ultra-dünne Oxid-Filme können besondere chemisch-physikalische Eigenschaften besitzen, welche sich beispielsweise durch die Schichtdicke gezielt beeinflussen lassen. Der für Photoemissions- und Röntgen-Absorptions-Untersuchungen entscheidende Vorteil ultra-dünner Oxid-Filme gegenüber dem entsprechenden Volumenmaterial ist die Vermeidung störender Aufladungseffekte, da Elektronen für den Potential-Ausgleich über die Metall-Substrate transportiert werden können. Die Präparation der epitaktischen ultra-dünnen MnO- und TiO<sub>x</sub>-Filme erfolgte mittels Reaktiver Deposition der entsprechenden Metalle in Gegenwart von Sauerstoff auf Ag(001)- (im Falle der MnO-Filme) und Pt(111)- Oberflächen (im Falle der TiO<sub>x</sub>-Filme). Besonders wichtig für die Präparation ist dabei die Kontrolle der Parameter: Substrat-Temperatur, Sauerstoff-Partialdruck und Post-Growth-Annealing.

Analog vorheriger Arbeiten der Arbeitsgruppe Chassé, bei denen der Zusammenhang zwischen räumlicher und elektronischer Struktur der epitaktischen MnO-Filme untersucht wurde, erfolgte die Charakterisierung der präparierten MnO-Filme mittels PES-, LEED- und NEXAFS-Messungen. Trotz eines Unterschieds von knapp 9% zwischen den Gitterparametern von Mangan(II)-Oxid und Silber wachsen die MnO-Filme pseudomorph auf dem Silber-Substrat, aber weisen dabei epitaktische Verspannung auf. Die Pseudomorphologie ist anhand der LEED-Muster zu erkennen: die Spots der MnO-Filme stimmen mit denen des Ag(001)-Substrates überein. Die epitaktische Verspannung ist als Anisotropie in den winkelabhängigen mit linear polarisierter Anregungsstrahlung aufgenommenen NEXAFS-Spektren der Mn L-Kanten zu erkennen. Mit steigender Schichtdicke nimmt diese Verspannung ab. Ab ca. 6 nm nehmen die MnO-Filme die Volumen-Struktur von MnO an. An der Oberfläche sind die epitaktischen MnO-Filme zu

gleichen Teilen Mangan- und Sauerstoff-terminiert. Die in-situ-Präparation verhindert dabei eine OH-Terminierung. Die scharfen LEED-Spots deuten auf eine eher glatte Oberfläche mit hoher Fernordnung hin.

Die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten  $\text{TiO}_x$ -Filme erfolgte in Anlehnung an in der Literatur bekannter verschiedenen  $\text{TiO}_x$ -Phasen, die sich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und in ihrer Struktur unterscheiden. Dabei konnten  $\text{TiO}_x$ -Filme hergestellt werden, deren Oberflächen, die in der Literatur bekannten LEED-Muster aufweisen, allerdings mit deutlich größeren Schichtdicken. In den Ti 2p-Spektren der untersuchten  $\text{TiO}_x$ -Filme ist neben Ti(IV) auch Ti(III) zu sehen, welches aufgrund fehlender Sauerstoff-Koordination an der Grenzfläche zum Platin-Substrat lokalisiert ist. Oberflächensensitive PES-Messungen deuten auf eine Sauerstoff-Terminierung der  $\text{TiO}_x$ -Filme hin, wobei eine OH-Terminierung nicht ausgeschlossen werden kann.

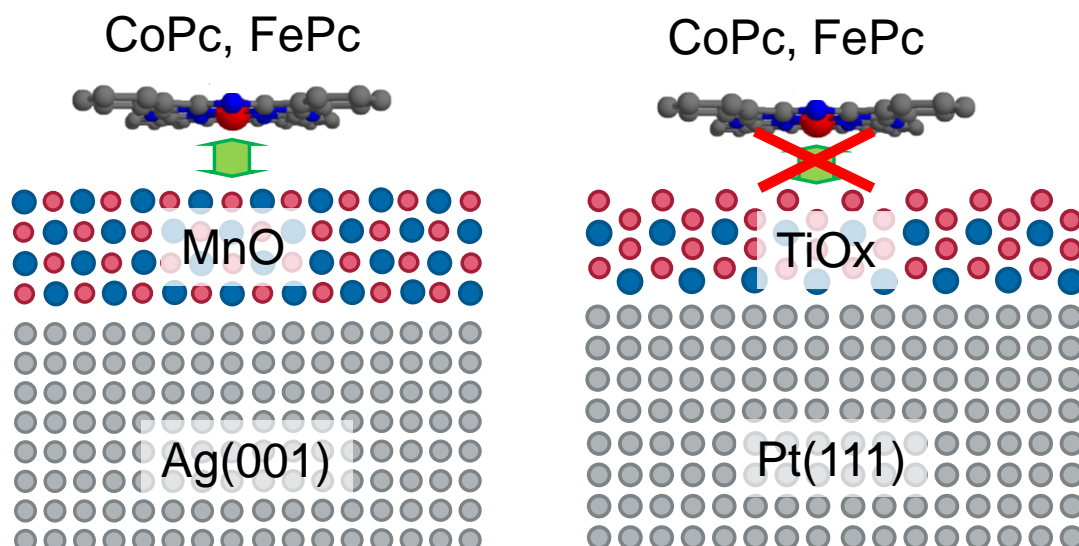
Die CoPc- und FePc wurden jeweils schichtweise auf die Oxid-Filme aufgedampft und mittels PES und NEXAFS untersucht wurden. Sowohl auf den MnO-Substraten als auch auf den  $\text{TiO}_x$ -Substraten adsorbieren die CoPc- und FePc-Moleküle hochgeordnet mit einer flach-liegenden molekularen Orientierung, d.h. mit der Molekülebene parallel zur Substrat-Oberfläche orientiert. Generell kann auf Oxid-Substraten nicht von einer solchen Orientierung aufgedampfter TMPcs ausgegangen werden. In Abhängigkeit der Rauigkeit der Substrat-Oberfläche ist bei den TMPc-Molekülen häufig eine verkippte oder stehende Orientierung zu beobachten. Die beobachtete flachliegende Adsorptionsgeometrie spricht für eine geringe Oberflächenrauigkeit der MnO- und  $\text{TiO}_x$ -Filme. Des Weiteren ist die Kenntnis der molekularen Orientierung hilfreich für die Zuordnung der winkelabhängigen Signale, der mit linear polarisierter Strahlung angeregten TM L-Kanten-Spektren.

Die schichtdickenabhängigen PES- und NEXAFS-Experimente deuten auf starke Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen den MnO-Substraten und den Phthalocyanin-Molekülen hin. Die Interpretation der beobachteten Wechselwirkungen erfolgt unter Berücksichtigung chemischer und Halbleiter-Aspekten. Zusätzliche Grenzflächen-Signale in den TM L-Kanten- und den TM 2p-Spektren deuten auf eine von der MnO-

Schichtdicke unabhängige chemische Wechselwirkung hin, welche durch einen Ladungstransfer vom MnO zum Metall-Zentral-Atom des TMPcs beschrieben werden kann. Die beobachteten spektralen Veränderungen sind dabei vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen denselben Molekülen und Metall-Substraten wie Silber, Nickel oder Platin.

Der beobachtete Ladungstransfer spiegelt sich allerdings nicht nur in den Spektren der Zentral-Atome der TMPcs wieder. Die Änderung des relativen Intensitätsverhältnisse bestimmter Signal-Features in den N K-Kanten-Spektren deutet auf eine Involvierung (unbesetzter) Stickstoff-Zustände in die Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche zum Substrat hin. Der Vergleich der schichtdickenabhängigen Spektren der Stickstoffkante K-Kante für eine Vielzahl von in der Arbeitsgruppe von Prof. Chassé untersuchten Grenzflächen zwischen CoPc oder FePc und Metall-Oberflächen deutet auf eine generell gültige Korrelation zwischen dem Auftreten eines Ladungstransfers vom Substrat in Richtung Metall-Zentral-Atom des TMPcs und der Änderung des relativen Intensitätsverhältnisses bestimmter Signal-Features in den N K-Kanten-Spektren hin. Auf den Metall-Substraten ist dieser Effekt im Falle von FePc stärker ausgeprägt als im Falle von CoPc, auf den MnO-Substraten nicht.

Im Gegensatz zu den Metall-Substraten weisen die Rumpfelektronen-Spektren bei den MnO-Substraten eine adsorptionsinduzierte Verschiebung auf. Unter Betrachtung von Halbleiter-Aspekten, führt die Ladung, der aus dem Ladungstransport resultierenden Löcher an der Grenzfläche zum TMPc, zur Bildung einer Raumladungszone innerhalb des Oxids, woraus eine Bandverbiegung an der Grenzfläche resultiert. Als direkte Konsequenz des Ladungstransfers sind die Rumpfelektronen-Signale deshalb bezüglich der Fermi-Energie zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung kann dabei als eine Form von p-Dotierung des MnOs betrachtet werden. Während der Ladungstransfer in Richtung TMPc unabhängig von der MnO-Schichtdicke zu beobachten ist, nimmt die adsorptionsinduzierte Verschiebung mit zunehmender MnO-Schichtdicke ab. Aufgrund der begrenzten Schichtdicken der MnO-Filme, ist die Anzahl der über den gesamten MnO-Film gemittelten Löcher, kleiner für Filme mit größerer Schichtdicke, weswegen dann auch die adsorptionsinduzierte Verschiebung ein geringeres Ausmaß besitzt.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Ergebnisse bezüglich beobachteter, auf einem Ladungstransfer basierenden Wechselwirkungen zwischen TMPc und Oxid-Substrat.

Im Falle der  $\text{TiO}_x$ -Substrate wurden keine Hinweise auf entsprechende Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen  $\text{TiO}_x$ -Substrat und TMPc gefunden, weder für CoPc noch für FePc. Die Sauerstoff-Terminierung der  $\text{TiO}_x$ -Substrate scheint chemische Wechselwirkungs-Prozesse zwischen den TMPcs und der  $\text{TiO}_x$ -Substrate zu unterdrücken. Des Weiteren führt die hohe Dichte an (Ti(III)-)Defekten vermutlich zu einem Fermi-Level-Pinning und unterdrückt dabei den Einfluss der Adsorption des TMPc-Films auf die Bandverbiegung und damit auf die Bindungsenergien der entsprechenden Rumpfelektronen.

Auf der Grundlage der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse bezüglich der Wechselwirkungen an den Grenzflächen zu den MnO-Substraten, bieten sich ergänzende Untersuchungen der Auswirkung dieser Wechselwirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Systeme an. Untersuchungen des magnetischen Flusses (mittels SQUID) und des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktions (XMCD) könnten dabei interessante Informationen bezüglich möglicher magnetischer Kopplungen zwischen den organischen Molekülen und den Mangan-Oxid-Filmen liefern.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chassé, *Electronic structure at transition metal phthalocyanine-transition metal oxide interfaces: Cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO films*, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 101918 (2015), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4907899>.
- [2] M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, M. Polek, J. Uihlein, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chasse, *Transition Metal Phthalocyanines on Transition Metal Oxides: Iron and Cobalt Phthalocyanine on Epitaxial MnO and TiOx Films*, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 27569 (2015), <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b09612>.
- [3] S. R. Forrest, *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*, *Chemical Reviews* **97**, 1793 (1997), 10.1021/cr941014o.
- [4] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, *Nature* **428**, 911 (2004), <http://dx.doi.org/10.1038/nature02498>.
- [5] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits*, *Science* **290**, 2123 (2000), 10.1126/science.290.5499.2123.
- [6] N. R. Armstrong, W. Wang, D. M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, and M. Brumbach, *Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices*, *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 717 (2009), 10.1002/marc.200900075.
- [7] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S. P. Williams, *Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, *Advanced Materials* **22**, 3839 (2010), 10.1002/adma.200903697.
- [8] H. Usta, A. Facchetti, and T. J. Marks, *n-Channel Semiconductor Materials Design for Organic Complementary Circuits*, *Accounts of Chemical Research* **44**, 501 (2011), 10.1021/ar200006r.
- [9] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, and T. D. Anthopoulos, *Organic Transistors in Optical Displays and Microelectronic Applications*, *Advanced Materials* **22**, 3778 (2010), 10.1002/adma.200903559.
- [10] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, and Z. Bao, *Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors*, *Journal of the American Chemical Society* **135**, 6724 (2013), 10.1021/ja400881n.

- [11] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, *White organic light-emitting diodes: Status and perspective*, *Reviews of Modern Physics* **85**, 1245 (2013), <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.85.1245>.
- [12] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*, *Polymer International* **55**, 572 (2006), 10.1002/pi.1974.
- [13] A. Scheybal, T. Ramsvik, R. Bertschinger, M. Putero, F. Nolting, and T. A. Jung, *Induced magnetic ordering in a molecular monolayer*, *Chemical Physics Letters* **411**, 214 (2005), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.017>.
- [14] J. Klanke, E. Rentschler, K. Medjanik, D. Kutnyakhov, G. Schönhense, S. Krasnikov, I. V. Shvets, S. Schuppler, P. Nagel, M. Merz, and H. J. Elmers, *Beyond the Heisenberg Model: Anisotropic Exchange Interaction between a Cu-Tetraazaporphyrin Monolayer and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)*, *Physical Review Letters* **110**, 137202 (2013), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.137202>.
- [15] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson, *Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules*, *Nat Mater* **6**, 516 (2007), [http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n7/supinfo/nmat1932\\_S1.html](http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n7/supinfo/nmat1932_S1.html).
- [16] M. Warner, S. Din, I. S. Tupitsyn, G. W. Morley, A. M. Stoneham, J. A. Gardener, Z. Wu, A. J. Fisher, S. Heutz, C. W. M. Kay, and G. Aeppli, *Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor*, *Nature* **503**, 504 (2013), 10.1038/nature12597.
- [17] S. Heutz, C. Mitra, W. Wu, A. J. Fisher, A. Kerridge, M. Stoneham, A. H. Harker, J. Gardener, H. H. Tseng, T. S. Jones, C. Renner, and G. Aeppli, *Molecular Thin Films: A New Type of Magnetic Switch*, *Advanced Materials* **19**, 3618 (2007), 10.1002/adma.200701458.
- [18] D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, and R. Sessoli, *Organizing and Addressing Magnetic Molecules*, *Inorganic Chemistry* **48**, 3408 (2009), 10.1021/ic8013283.
- [19] M. Cinchetti, K. Heimer, J.-P. Wustenberg, O. Andreyev, M. Bauer, S. Lach, C. Ziegler, Y. Gao, and M. Aeschlimann, *Determination of spin injection and transport in a ferromagnet/organic semiconductor heterojunction by two-photon photoemission*, *Nat Mater* **8**, 115 (2009), [http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n2/supinfo/nmat2334\\_S1.html](http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n2/supinfo/nmat2334_S1.html).
- [20] R. J. Holmberg, A.-J. Hutchings, F. Habib, I. Korobkov, J. C. Scaiano, and M. Murugesu, *Hybrid Nanomaterials: Anchoring Magnetic Molecules on Naked Gold Nanocrystals*, *Inorganic Chemistry* **52**, 14411 (2013), 10.1021/ic4026975.

## Kapitel 6. Literaturverzeichnis

- [21] M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavrit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface*, *Nat Mater* **8**, 194 (2009), [http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n3/supinfo/nmat2374\\_S1.html](http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n3/supinfo/nmat2374_S1.html).
- [22] M. Hanack and M. Lang, *Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds*, *Advanced Materials* **6**, 819 (1994), 10.1002/adma.19940061103.
- [23] A. Lodi Rizzini, C. Krull, A. Mugarza, T. Balashov, C. Nistor, R. Piquerel, S. Klyatskaya, M. Ruben, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, C. Stamm, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, M. Soares, F. Yakhou-Harris, J. C. Cezar, S. Stepanow, and P. Gambardella, *Coupling of single, double, and triple-decker metal-phthalocyanine complexes to ferromagnetic and antiferromagnetic substrates*, *Surface Science* **630**, 361 (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.07.008>.
- [24] S. Lindner, U. Treske, M. Grobosch, and M. Knupfer, *Charge transfer at F16CoPc and CoPc interfaces to Au*, *Appl. Phys. A* **105**, 921 (2011), <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6648-x>.
- [25] S. Lindner, U. Treske, and M. Knupfer, *The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces*, *Applied Surface Science* **267**, 62 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.104>.
- [26] H. Peisert, J. Uihlein, F. Petraki, and T. Chassé, *Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **204**, 49 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.01.005>.
- [27] S. Stepanow, P. S. Miedema, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Moras, J. C. Cezar, C. Carbone, F. M. F. de Groot, and P. Gambardella, *Mixed-valence behavior and strong correlation effects of metal phthalocyanines adsorbed on metals*, *Physical Review B* **83**, 220401 (2011), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.220401>.
- [28] F. Petraki, H. Peisert, J. Uihlein, U. Aygül, and T. Chassé, *CoPc and CoPcF16 on gold: Site-specific charge-transfer processes*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5**, 524 (2014), 10.3762/bjnano.5.61.
- [29] B. W. Caplins, A. J. Shearer, D. E. Suich, E. A. Muller, and C. B. Harris, *Measuring the electronic corrugation at the metal/organic interface*, *Physical Review B* **89**, 155422 (2014), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155422>.



- [30] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, *Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100)*, *Physical Review B* **85**, 155437 (2012), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.155437>.
- [31] M. Schmid, A. Kaftan, H.-P. Steinrück, and J. M. Gottfried, *The electronic structure of cobalt(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(111)*, *Surface Science* **606**, 945 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.02.012>.
- [32] M. Toader, P. Shukrynau, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, and M. Hietschold, *Site-Dependent Donation/Backdonation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface*, *Langmuir* **28**, 13325 (2012), <http://dx.doi.org/10.1021/la302792z>.
- [33] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion Through Its Chemical Bonding*, *Science* **309**, 1542 (2005), <http://doi.org/10.1126/science.1113449>.
- [34] J. Uihlein, M. Polek, M. Glaser, H. Adler, R. Ovsyannikov, M. Bauer, M. Ivanovic, A. B. Preobrajenski, A. V. Generalov, T. Chassé, and H. Peisert, *Influence of Graphene on Charge Transfer between CoPc and Metals: The Role of Graphene–Substrate Coupling*, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 15240 (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02912>.
- [35] J. Uihlein, H. Peisert, M. Glaser, M. Polek, H. Adler, F. Petraki, R. Ovsyannikov, M. Bauer, and T. Chasse, *Communication: Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111)*, *The Journal of Chemical Physics* **138**, 081101 (2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4793523>.
- [36] L. Romaner, G. Heimel, J.-L. Brédas, A. Gerlach, F. Schreiber, R. L. Johnson, J. Zegenhagen, S. Duhm, N. Koch, and E. Zojer, *Impact of Bidirectional Charge Transfer and Molecular Distortions on the Electronic Structure of a Metal–Organic Interface*, *Physical Review Letters* **99**, 256801 (2007), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.256801>.
- [37] E. Annese, A. Rosi, J. Fujii, and K. Sakamoto, *FePc/Metal Interfaces Driven by the Electronic States of Different Low-Dimensional Ag Structures Formed on Si(111)*, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 20065 (2015), doi:10.1021/jp512720p.
- [38] P. Palmgren, T. Angot, C. I. Nlebedim, J.-M. Layet, G. Le Lay, and M. Göthelid, *Ordered phthalocyanine superstructures on Ag(110)*, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 064702 (2008), <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/128/6/10.1063/1.2827864>.
- [39] F. Petraki, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, J. Uihlein, A. Vollmer, and T. Chassé, *Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100)*,

- The Journal of Physical Chemistry C **116**, 11110 (2012),  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp302233e>.
- [40] S. Ahmadi, M. N. Shariati, S. Yu, and M. Göthelid, *Molecular layers of ZnPc and FePc on Au(111) surface: Charge transfer and chemical interaction*, The Journal of Chemical Physics **137**, 084705 (2012),  
doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4746119>.
- [41] J. Uihlein, H. Peisert, H. Adler, M. Glaser, M. Polek, R. Ovsyannikov, and T. Chassé, *Interface between FePc and Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layers*, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 10106 (2014),  
10.1021/jp501269q.
- [42] S. Lisi, P. Gargiani, M. Scardamaglia, N. B. Brookes, V. Sessi, C. Mariani, and M. G. Betti, *Graphene-Induced Magnetic Anisotropy of a Two-Dimensional Iron Phthalocyanine Network*, The Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 1690 (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00260>.
- [43] J. Uihlein, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen (2015),  
<http://dx.doi.org/10.15496/publikation-8323>.
- [44] Q.-D. Yang, W.-D. Dou, C. Wang, H.-W. Mo, M.-F. Lo, M. F. Yuen, T.-W. Ng, W.-J. Zhang, S.-W. Tsang, and C.-S. Lee, *Effects of graphene defect on electronic structures of its interface with organic semiconductor*, Applied Physics Letters **106**, 133502 (2015), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4916736>.
- [45] M. Gruber, F. Ibrahim, S. Boukari, H. Isshiki, L. Joly, M. Peter, M. Studniarek, V. Da Costa, H. Jabbar, V. Davesne, U. Halisdemir, J. Chen, J. Arabski, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, P. Ohresser, W. Wulfhekel, F. Scheurer, W. Weber, M. Alouani, E. Beaurepaire, and M. Bowen, *Exchange bias and room-temperature magnetic order in molecular layers*, Nature Materials **14**, 981 (2015),  
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat4361>.
- [46] M. Serri, W. Wu, L. R. Fleet, N. M. Harrison, C. F. Hirjibehedin, C. W. M. Kay, A. J. Fisher, G. Aeppli, and S. Heutz, *High-temperature antiferromagnetism in molecular semiconductor thin films and nanostructures*, Nature Communications **5** (2014), 10.1038/ncomms4079.
- [47] S. Liu, Z. Zhao, and Z. Wang, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide using sol-gel derived titania-supported CoPc catalysts*, Photochemical & Photobiological Sciences **6**, 695 (2007), 10.1039/B613098D.
- [48] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser, *Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells*, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines **14**, 759 (2010), doi:10.1142/S1088424610002689.

- [49] P. Palmgren, K. Nilson, S. Yu, F. Hennies, T. Angot, J. M. Layet, G. Le Lay, and M. Göthelid, *Strong Interactions in Dye-Sensitized Interfaces*, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5972 (2008), <http://dx.doi.org/10.1021/jp711311s>.
- [50] L. Liu, W. Zhang, P. Guo, K. Wang, J. Wang, H. Qian, I. Kurash, C.-H. Wang, Y.-W. Yang, and F. Xu, *A direct Fe-O coordination at the FePc/MoOx interface investigated by XPS and NEXAFS spectroscopies*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 3463 (2015), <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP04199B>.
- [51] J. Takada, *Organic-Inorganic Hetero Nanosystems as an Approach to Molecular Optoelectronics*, *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 3864 (1995), <http://stacks.iop.org/1347-4065/34/i=7S/a=3864>.
- [52] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima, and W. A. Nevin, *Organic–inorganic multilayers: A new concept of optoelectronic material*, *Applied Physics Letters* **61**, 2184 (1992), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.108289>.
- [53] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, W. A. Nevin, M. Imanishi, and N. Fukada, *Copper phthalocyanine-titanium oxide multilayers*, *Journal of Applied Physics* **75**, 4055 (1994), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.356029>.
- [54] V. S. Smentkowski, *Trends in sputtering*, *Progress in Surface Science* **64**, 1 (2000), [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(99\)00021-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(99)00021-0).
- [55] S. Altieri, L. H. Tjeng, and G. A. Sawatzky, *Ultrathin oxide films on metals: new physics and new chemistry?*, *Thin Solid Films* **400**, 9 (2001), [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01484-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01484-5).
- [56] M. K. Yadav, A. Mookerjee, and B. Sanyal, *Tuning magnetism of MnO by doping with 2p elements*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 253 (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.004>.
- [57] A. Chassé, C. Langheinrich, M. Nagel, and T. Chassé, *Photoelectron diffraction studies of Ag(001), MnO(001) and epitaxial MnO films*, *Surface Science* **605**, 272 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.10.028>.
- [58] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hübner, and K. Stöwe, *Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films*, *Surface Science* **520**, 158 (2002), [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02268-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02268-9).
- [59] M. Nagel, *3d-Übergangsmetalloxide: Ultradünne Schichten und Grenzflächen von MnO und NiO*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen (2009), <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:21-opus-41947>

## Kapitel 6. Literaturverzeichnis

- [60] M. Nagel, I. Biswas, P. Nagel, E. Pellegrin, S. Schuppler, H. Peisert, and T. Chassé, *Ultrathin transition-metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO*, *Physical Review B* **75**, 195426 (2007), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.195426>.
- [61] M. Nagel, I. Biswas, H. Peisert, and T. Chassé, *Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag(0 0 1)*, *Surface Science* **601**, 4484 (2007), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.137>.
- [62] A. Chassé, C. Langheinrich, F. Müller, and S. Hüfner, *Growth and structure of thin MnO films on Ag(0 0 1) in dependence on film thickness*, *Surface Science* **602**, 597 (2008), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2007.11.014>.
- [63] A. B. Boffa, H. C. Galloway, P. W. Jacobs, J. J. Benítez, J. D. Batteas, M. Salmeron, A. T. Bell, and G. A. Somorjai, *The growth and structure of titanium oxide films on Pt(111) investigated by LEED, XPS, ISS, and STM*, *Surface Science* **326**, 80 (1995), [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)00760-8](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)00760-8).
- [64] F. Sedona, S. Agnoli, and G. Granozzi, *Ultrathin Wagon-Wheel-like TiO<sub>x</sub> Phases on Pt(111): A Combined Low-Energy Electron Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy Investigation*, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15359 (2006), 10.1021/jp062180q.
- [65] F. Sedona, G. A. Rizzi, S. Agnoli, F. X. Llabrés i Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, and G. Granozzi, *Ultrathin TiO<sub>x</sub> Films on Pt(111): A LEED, XPS, and STM Investigation*, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 24411 (2005), 10.1021/jp0543173.
- [66] A. B. P. Lever, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, edited by H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (Academic Press, 1965), Vol. Volume 7, p. 27.
- [67] Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, *New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors*, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 207 (1998), 10.1021/ja9727629.
- [68] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials* (Cambridge University Press, 1998).
- [69] B. Grünbaum and G. C. Shephard, *Tilings and Patterns* (W. H. Freeman and Company, New York, 1987).
- [70] P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, and M. A. Orrù, *X-ray Powder Diffraction Structure Reinvestigation of the  $\alpha$  and  $\beta$  Forms of Cobalt Phthalocyanine and Kinetics of the  $\alpha \rightarrow \beta$  Phase Transition*, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 12798 (1998), 10.1021/ja973815p.

- [71] M. Evangelisti, J. Bartolomé, L. J. de Jongh, and G. Filoti, *Magnetic properties of iron(II) phthalocyanine*, *Physical Review B* **66**, 144410 (2002), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.144410>.
- [72] R. D. Gould, *Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films*, *Coordination Chemistry Reviews* **156**, 237 (1996), [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(96\)01238-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(96)01238-6).
- [73] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *The nature of .pi.-.pi. interactions*, *Journal of the American Chemical Society* **112**, 5525 (1990), 10.1021/ja00170a016.
- [74] T. Kroll, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, Y. A. Ossipyan, D. V. Vyalikh, B. Büchner, and M. Knupfer, *Spin and Orbital Ground State of Co in Cobalt Phthalocyanine*, *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 8917 (2009), 10.1021/jp903001v.
- [75] T. Kroll, R. Kraus, R. Schönfelder, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, P. Hoffmann, and M. Knupfer, *Transition metal phthalocyanines: Insight into the electronic structure from soft x-ray spectroscopy*, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 054306 (2012), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4738754>.
- [76] M.-S. Liao, J. D. Watts, M.-J. Huang, S. M. Gorun, T. Kar, and S. Scheiner, *Effects of Peripheral Substituents on the Electronic Structure and Properties of Unligated and Ligated Metal Phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Zn*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **1**, 1201 (2005), 10.1021/ct050105y.
- [77] N. Marom and L. Kronik, *Density functional theory of transition metal phthalocyanines, II: electronic structure of MnPc and FePc—symmetry and symmetry breaking*, *Appl. Phys. A* **95**, 165 (2008), 10.1007/s00339-008-5005-1.
- [78] N. Marom and L. Kronik, *Density functional theory of transition metal phthalocyanines, I: electronic structure of NiPc and CoPc—self-interaction effects*, *Appl. Phys. A* **95**, 159 (2009), 10.1007/s00339-008-5007-z.
- [79] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, and E. Z. Kurmaev, *Band-structure description of Mott insulators (NiO, MnO, FeO, CoO)*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 3973 (1990), <http://stacks.iop.org/0953-8984/2/i=17/a=008>.
- [80] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The surface science of metal oxides* (Cambridge University Press, 1996).
- [81] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*, *Physical Review* **79**, 350 (1950), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.350>.

- [82] H. A. Kramers, *L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique*, *Physica* **1**, 182 (1934), [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90023-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90023-9).
- [83] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, *Surface Science Reports* **48**, 53 (2003), [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [84] W. Göpel, G. Rucker, and R. Feierabend, *Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110): Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>*, *Physical Review B* **28**, 3427 (1983), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.3427>.
- [85] O. Dulub, W. Hebenstreit, and U. Diebold, *Imaging Cluster Surfaces with Atomic Resolution: The Strong Metal-Support Interaction State of Pt Supported on TiO<sub>2</sub>(110)*, *Physical Review Letters* **84**, 3646 (2000), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.3646>.
- [86] G. Barcaro, S. Agnoli, F. Sedona, G. A. Rizzi, A. Fortunelli, and G. Granozzi, *Structure of Reduced Ultrathin TiO<sub>x</sub> Polar Films on Pt(111)*, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 5721 (2009), 10.1021/jp811020s.
- [87] G. Barcaro, F. Sedona, A. Fortunelli, and G. Granozzi, *Structure of a TiO<sub>x</sub> Zigzag-Like Monolayer on Pt(111)*, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6095 (2007), 10.1021/jp070820z.
- [88] P. Finetti, F. Sedona, G. A. Rizzi, U. Mick, F. Sutara, M. Svec, V. Matolin, K. Schierbaum, and G. Granozzi, *Core and Valence Band Photoemission Spectroscopy of Well-Ordered Ultrathin TiO<sub>x</sub> Films on Pt(111)*, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 869 (2007), 10.1021/jp064883d.
- [89] F. Sedona, G. Granozzi, G. Barcaro, and A. Fortunelli, *Defect evolution in oxide nanophases: The case of a zigzag-like TiO<sub>x</sub> phase on Pt(111)*, *Physical Review B* **77**, 115417 (2008), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.115417>.
- [90] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Ann. Phys.* **322**, 132 (1905), <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053220607>.
- [91] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, *Ann. Phys.* **269**, 301 (1888), <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18882690206>.
- [92] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, *Ann. Phys.* **267**, 983 (1887), <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18872670827>.

- [93] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985), [http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6).
- [94] K. Siegbahn, C. Nordling, R. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* **20**, 280 (1967),
- [95] W. Göpel and C. Ziegler, *Struktur der Materie* (Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1994).
- [96] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*, *Physical Reviews* **136**, A1030 (1964), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A1030>.
- [97] G. Wentzel, *Über strahlungslose Quantensprünge*, *Z. Physik* **43**, 524 (1927), <http://dx.doi.org/10.1007/BF01397631>.
- [98] W. Heisenberg, *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, *Z. Physik* **43**, 172 (1927), [10.1007/BF01397280](http://dx.doi.org/10.1007/BF01397280).
- [99] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy : principles and applications* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [100] J. Ladislav Wiza, *Microchannel plate detectors*, *Nuclear Instruments and Methods* **162**, 587 (1979), [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(79\)90734-1](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(79)90734-1).
- [101] R. Ovsyannikov, P. Karlsson, M. Lundqvist, C. Lupulescu, W. Eberhardt, A. Föhlisch, S. Svensson, and N. Mårtensson, *Principles and operation of a new type of electron spectrometer – ArTOF*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **191**, 92 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2013.08.005>.
- [102] D. F. Förster, B. Lindenau, M. Leyendecker, F. Janssen, C. Winkler, F. O. Schumann, J. Kirschner, K. Holldack, and A. Föhlisch, *Phase-locked MHz pulse selector for x-ray sources*, *Opt. Lett.* **40**, 2265 (2015), [10.1364/OL.40.002265](http://dx.doi.org/10.1364/OL.40.002265).
- [103] K. Holldack, R. Ovsyannikov, P. Kuske, R. Müller, A. Schällicke, M. Scheer, M. Gorgoi, D. Kühn, T. Leitner, S. Svensson, N. Mårtensson, and A. Föhlisch, *Single bunch X-ray pulses on demand from a multi-bunch synchrotron radiation source*, *Nat Commun* **5** (2014), [10.1038/ncomms5010](http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5010).

## Kapitel 6. Literaturverzeichnis

- [104] *XR 50 X-ray Source User Manual V3.0* (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 2015).
- [105] A. Jablonski and C. J. Powell, *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **100**, 137 (1999), [http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(99\)00044-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00044-4).
- [106] M. P. Seah and W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979), <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740010103>.
- [107] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials*, *Surface and Interface Analysis* **11**, 577 (1988), 10.1002/sia.740111107.
- [108] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range*, *Surface and Interface Analysis* **17**, 911 (1991), 10.1002/sia.740171304.
- [109] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50–2000 eV range*, *Surface and Interface Analysis* **17**, 927 (1991), 10.1002/sia.740171305.
- [110] L. d. Broglie, XXXV. *A tentative theory of light quanta*, *Philosophical Magazine Series 6* **47**, 446 (1924), <http://dx.doi.org/10.1080/14786442408634378>.
- [111] C. Davisson and L. H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, *Physical Review* **30**, 705 (1927), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.30.705>.
- [112] P. Ewald, *Zur theorie der interferenzen der röntgenstrahlen*, *Phys. Z* **14**, 465 (1913),
- [113] M. A. van Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan, *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination* (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [114] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1992).
- [115] J. Stöhr and D. A. Outka, *Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra*, *Physical Review B* **36**, 7891 (1987), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.7891>.



- [116] T. Breuer, M. Klues, and G. Witte, *Characterization of orientational order in  $\pi$ -conjugated molecular thin films by NEXAFS*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **204, Part A**, 102 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.07.011>.
- [117] M. Knudsen, *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*, *Ann. Phys.* **333**, 999 (1909), 10.1002/andp.19093330505.
- [118] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Molecular beam epitaxy*, *Progress in Solid State Chemistry* **10**, 157 (1975), [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90005-9](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(75)90005-9).
- [119] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, and S. Franchi, in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, edited by P. B. F. Kamimura (Elsevier, Amsterdam, 2011), p. 480.
- [120] Z. Zhang and M. G. Lagally, *Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth*, *Science* **276**, 377 (1997), 10.1126/science.276.5311.377.
- [121] E. Bauer, in *Zeitschrift für Kristallographie*, 1958), Vol. 110, p. 372.
- [122] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **198**, 205 (1949), 10.1098/rspa.1949.0095.
- [123] M. Volmer and A. Weber, *Keimbildung in Übersättigten Gebilden*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **119**, 277,
- [124] I. N. Stranski and L. Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, *Monatshefte für Chemie* **71**, 351 (1937), 10.1007/BF01798103.
- [125] C. Kendrick and A. Kahn, *Organic-inorganic interfaces: principles of quasi-epitaxy of a molecular semiconductor on inorganic compound semiconductors*, *Applied Surface Science* **123–124**, 405 (1998), [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00468-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00468-6).
- [126] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge Univ. Press, 1996).
- [127] IUPAC.
- [128] N. D. Lang and W. Kohn, *Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential*, *Physical Review B* **7**, 3541 (1973), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.3541>.

- [129] N. D. Lang, *Self-consistent properties of the electron distribution at a metal surface*, Solid State Communications **7**, 1047 (1969), [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90467-0](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(69)90467-0).
- [130] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, and J.-L. Brédas, *Characterization of the Interface Dipole at Organic/ Metal Interfaces*, Journal of the American Chemical Society **124**, 8131 (2002), 10.1021/ja025673r.
- [131] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink, *Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential*, Applied Physics Letters **81**, 2400 (2002), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1509472>.
- [132] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, and F. Flores, *Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: "Pillow" effect, induced density of interface states, and charge neutrality level*, The Journal of Chemical Physics **126**, 144703 (2007), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2717165>.
- [133] O. V. Molodtsova, M. Grobosch, M. Knupfer, and V. Y. Aristov, *Consistent experimental determination of the charge neutrality level and the pillow effect at metal/organic interfaces*, Applied Physics Letters **91**, 244103 (2007), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2824578>.
- [134] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki, *Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces: Pentacene on Cu(110)*, Physical Review B **76**, 165436 (2007), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165436>.
- [135] G. Witte, S. Lukas, P. S. Bagus, and C. Wöll, *Vacuum level alignment at organic/metal junctions: "Cushion" effect and the interface dipole*, Applied Physics Letters **87**, 263502 (2005), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2151253>.
- [136] R. Hesse, *Unifit for Windows - Universelles Spektrenbearbeitungs-, Analyse- und Präsentationsprogramm für XPS - Anleitung Version 2011*, 2010).
- [137] K. Levenberg, *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*, Quarterly of Applied Mathematics **2**, 164 (1944),
- [138] D. W. Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics **11**, 431 (1963), doi:10.1137/0111030.
- [139] J. J. Moré, in *Numerical Analysis*, edited by G. A. Watson (Springer Berlin Heidelberg, 1978), Vol. 630, p. 105.

- [140] R. Hesse, T. Chassé, and R. Szargan, *Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS*, Fresenius J. Anal. Chem. **365**, 48 (1999),
- [141] S. Doniach and M. Sunjic, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, Journal of Physics C: Solid State Physics **3**, 285 (1970), <http://stacks.iop.org/0022-3719/3/i=2/a=010>.
- [142] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B **5**, 4709 (1972), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- [143] S. Tougaard, *Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections*, Surface and Interface Analysis **25**, 137 (1997), 10.1002/(SICI)1096-9918(199703)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L.
- [144] S. Tougaard and B. Jørgensen, *Absolute background determination in XPS*, Surface and Interface Analysis **7**, 17 (1985), 10.1002/sia.740070105.
- [145] A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy*, Analytical Chemistry **54**, 13 (1982), 10.1021/ac00238a008.
- [146] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. E. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie Minnesota, 1979).
- [147] *ANKA Instrumentation Book*, (2012).
- [148] R. Nyholm, S. Svensson, J. Nordgren, and A. Flodström, *A soft X-ray monochromator for the MAX synchrotron radiation facility*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **246**, 267 (1986), [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(86\)90088-4](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(86)90088-4).
- [149] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*, Applied Surface Science **257**, 2717 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [150] C. S. Fadley and D. A. Shirley, *Multiplet Splitting of Metal-Atom Electron Binding Energies*, Physical Review A **2**, 1109 (1970), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.2.1109>.

- [151] O. V. Molodtsova, M. Knupfer, Y. A. Ossipyan, and V. Y. Aristov, *Molecular orientation and ordering in CoPc and FePc thin films grown on Au(001)-5×20*, Journal of Applied Physics **104** (2008), <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/104/8/10.1063/1.3000105>.
- [152] M. Oku, K. Hirokawa, and S. Ikeda, *X-ray photoelectron spectroscopy of manganese—oxygen systems*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **7**, 465 (1975), [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)85010-9](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(75)85010-9).
- [153] J. Park, S. Ryu, M.-s. Han, and S. J. Oh, *Charge-transfer satellites in the 2p core-level photoelectron spectra of heavy-transition-metal dihalides*, Physical Review B **37**, 10867 (1988), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.10867>.
- [154] P. S. Bagus, A. J. Freeman, and F. Sasaki, *Prediction of New Multiplet Structure in Photoemission Experiments*, Physical Review Letters **30**, 850 (1973), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.30.850>.
- [155] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, and D. L. Ederer, *Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites*, Physical Review B **65**, 113102 (2002), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.113102>.
- [156] H. Li, J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona, and P. M. Marcus, *Multilayer relaxation of clean Ag{001}*, Physical Review B **43**, 7305 (1991), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.7305>.
- [157] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures* (New York Wiley, 1965).
- [158] F. de Groot, *Multiplet effects in X-ray spectroscopy*, Coordination Chemistry Reviews **249**, 31 (2005), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.018>.
- [159] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Electronic band structure of titanium dioxide*, Physical Review B **15**, 3229 (1977), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.3229>.
- [160] M. Scrocco, *X-ray photoelectron spectra of Ti<sup>4+</sup> in TiO<sub>2</sub>. Evidence of band structure*, Chemical Physics Letters **61**, 453 (1979), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)87148-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(79)87148-1).
- [161] M. Oku, H. Matsuta, K. Wagatsuma, Y. Waseda, and S. Kohiki, *Removal of inelastic scattering part from Ti2p XPS spectrum of TiO<sub>2</sub> by deconvolution method using O1s as response function*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **105**, 211 (1999), [http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(99\)00067-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00067-5).

- [162] I. Ikemoto, K. Ishii, H. Kuroda, and J. M. Thomas, *Satellite phenomena in the X-ray photoelectron spectra of some titanium compounds*, *Chemical Physics Letters* **28**, 55 (1974), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)80015-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)80015-1).
- [163] S. K. Sen, J. Riga, and J. Verbist, *2s and 2p X-ray photoelectron spectra of Ti<sup>4+</sup> ion in TiO<sub>2</sub>*, *Chemical Physics Letters* **39**, 560 (1976), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)80329-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(76)80329-6).
- [164] F. Sedona, M. Eusebio, G. Andrea Rizzi, G. Granozzi, D. Ostermann, and K. Schierbaum, *Epitaxial TiO<sub>2</sub> nanoparticles on Pt(111): a structural study by photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 697 (2005), 10.1039/B415402A.
- [165] J. Åhlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Mårtensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, and Y. Luo, *The electronic structure of iron phthalocyanine probed by photoelectron and x-ray absorption spectroscopies and density functional theory calculations*, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 034709 (2006), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2212404>.
- [166] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, and T. Chassé, *Electronic Structure of Co-Phthalocyanine on Gold Investigated by Photoexcited Electron Spectroscopies: Indication of Co Ion–Metal Interaction*, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 17638 (2010), <http://dx.doi.org/10.1021/jp104141s>.
- [167] M. Scardamaglia, S. Lisi, S. Lizzit, A. Baraldi, R. Larciprete, C. Mariani, and M. G. Betti, *Graphene-Induced Substrate Decoupling and Ideal Doping of a Self-Assembled Iron-phthalocyanine Single Layer*, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 3019 (2013), doi:10.1021/jp308861b.
- [168] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink, *Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (CuPCF<sub>4</sub>) and its interface to Au(1 0 0)*, *Surface Science* **515**, 491 (2002), [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01967-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01967-2).
- [169] L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, and T. Chassé, *Growth of zinc phthalocyanine onto ZnS film investigated by synchrotron radiation-excited X-ray photoelectron and near-edge absorption spectroscopy*, *Surface Science* **596**, 98 (2005), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.022>.
- [170] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Åhlund, N. Mårtensson, H. Siegbahn, and C. Puglia, *Equivalent core-hole time-dependent density functional theory calculations of carbon 1s shake-up states of phthalocyanine*, *Physical Review B* **70**, 195214 (2004), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.195214>.
- [171] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, and T. Schmidt, *Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and*

- interface properties*, Journal of Applied Physics **93**, 9683 (2003), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1577223>.
- [172] V. V. Maslyuk, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, and M. Knupfer, *The electronic structure of cobalt phthalocyanine*, Appl. Phys. A **94**, 485 (2008), 10.1007/s00339-008-4922-3.
- [173] P. S. Johnson, J. M. García-Lastra, C. K. Kennedy, N. J. Jersett, I. Boukahil, F. J. Himpsel, and P. L. Cook, *Crystal fields of porphyrins and phthalocyanines from polarization-dependent 2p-to-3d multiplets*, The Journal of Chemical Physics **140**, 114706 (2014), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4868552>.
- [174] F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer, U. Aygöl, A. Vollmer, and T. Chassé, *Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111)*, The Journal of Physical Chemistry C **115**, 21334 (2011), <http://dx.doi.org/10.1021/jp207568q>.
- [175] M. L. M. Rocco, K. H. Frank, P. Yannoulis, and E. E. Koch, *Unoccupied electronic structure of phthalocyanine films*, The Journal of Chemical Physics **93**, 6859 (1990), <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/93/9/10.1063/1.458918>.
- [176] A. L. Johnson, E. L. Muettterties, J. Stohr, and F. Sette, *Chemisorption geometry of pyridine on platinum(111) by NEXAFS*, The Journal of Physical Chemistry **89**, 4071 (1985), <http://dx.doi.org/10.1021/j100265a029>.
- [177] B. Reihl, Y. Baer, P. Yannoulis, R. Dudde, K. H. Frank, and E. E. Koch, *Orientation of aromatic hydrocarbons on metal surfaces as determined by nexafs*, Surface Science **189**, 519 (1987), [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80476-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80476-4).
- [178] I. Biswas, *Untersuchung der Orientierung und der Grenzflächen-Eigenschaften verschiedener Phthalocyanine mit Photoemissions- und Röntgenabsorptions-Spektroskopie und der Kelvinschwinger-Methode*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen (2010), <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:21-opus-52677>
- [179] B. N. Holland, N. Peltekis, T. Farrelly, R. G. Wilks, G. Gavril, D. R. T. Zahn, C. McGuinness, and I. T. McGovern, *NEXAFS studies of copper phthalocyanine on Ge(001)-2 × 1 and Ge(111)-c(2 × 8) surfaces*, physica status solidi (b) **246**, 1546 (2009), 10.1002/pssb.200945123.
- [180] T. M. Willey, M. Bagge-Hansen, J. R. I. Lee, R. Call, L. Landt, T. van Buuren, C. Colesniuc, C. Monton, I. Valmianski, and I. K. Schuller, *Electronic structure differences between H<sub>2</sub>-, Fe-, Co-, and Cu-phthalocyanine highly oriented thin*

- films observed using NEXAFS spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **139**, 034701 (2013), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4811487>.
- [181] L. Floreano, A. Cossaro, R. Gotter, A. Verdini, G. Bavdek, F. Evangelista, A. Ruocco, A. Morgante, and D. Cvetko, *Periodic Arrays of Cu-Phthalocyanine Chains on Au(110)*, The Journal of Physical Chemistry C **112**, 10794 (2008), <http://dx.doi.org/10.1021/jp7111140e>.
- [182] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, U. Aygül, F. Latteyer, A. Vollmer, and T. Chassé, *Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold Studied by X-ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry Letters **1**, 3380 (2010), <http://dx.doi.org/10.1021/jz101395s>.
- [183] I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, B.-E. Schuster, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chassé, *Initial molecular orientation of phthalocyanines on oxide substrates*, physica status solidi (a) **206**, 2524 (2009), doi:10.1002/pssa.200925111.
- [184] H. Peisert, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, P. R. Bressler, and M. Mast, *Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates*, Journal of Applied Physics **90**, 466 (2001), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1375017>.
- [185] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, *High-Resolution Photoemission Study of Different NTCDA Monolayers on Ag(111): Bonding and Screening Influences on the Line Shapes†*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 14741 (2004), 10.1021/jp049005z.
- [186] E. Umbach, *Satellite structures in photoemission spectra from different types of absorbates*, Surface Science **117**, 482 (1982), [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90533-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(82)90533-7).
- [187] H. Peisert, D. Kolacyak, and T. Chassé, *Site-Specific Charge-Transfer Screening at Organic/Metal Interfaces*, The Journal of Physical Chemistry C **113**, 19244 (2009), 10.1021/jp9057548.
- [188] M. G. Betti, P. Gargiani, R. Frisenda, R. Biagi, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, and C. Mariani, *Localized and Dispersive Electronic States at Ordered FePc and CoPc Chains on Au(110)*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 21638 (2010), 10.1021/jp108734u.
- [189] F. Li, Q. Zheng, G. Yang, and P. Lu, *Molecular structure and visible absorption maximum of cobalt phthalocyanine: Quantum calculations via semi-empirical methods*, Dyes and Pigments **77**, 277 (2008), <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.009>.

- [190] X. L. Liang, S. Flores, D. E. Ellis, B. M. Hoffman, and R. L. Musselman, *Charge and spin transfer and optical properties in conducting porphyrin compounds*, The Journal of Chemical Physics **95**, 403 (1991), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.461442>.
- [191] M.-S. Liao and S. Scheiner, *Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*, The Journal of Chemical Physics **114**, 9780 (2001), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1367374>.
- [192] P. A. Reynolds and B. N. Figgis, *Metal phthalocyanine ground states: covalence and ab initio calculation of spin and charge densities*, Inorganic Chemistry **30**, 2294 (1991), 10.1021/ic00010a015.
- [193] A. Rosa and E. J. Baerends, *Metal-Macrocycle Interaction in Phthalocyanines: Density Functional Calculations of Ground and Excited States*, Inorganic Chemistry **33**, 584 (1994), 10.1021/ic00081a029.
- [194] P. Gargiani, G. Rossi, R. Biagi, V. Corradini, M. Pedio, S. Fortuna, A. Calzolari, S. Fabris, J. C. Cezar, N. B. Brookes, and M. G. Betti, *Spin and orbital configuration of metal phthalocyanine chains assembled on the Au(110) surface*, Physical Review B **87**, 165407 (2013), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.165407>.
- [195] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, G. Filoti, T. Gredig, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, and J. C. Cezar, *Highly unquenched orbital moment in textured Fe-phthalocyanine thin films*, Physical Review B **81**, 195405 (2010), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.195405>.
- [196] M. D. Kuz'min, R. Hayn, and V. Oison, *Ab initio calculated XANES and XMCD spectra of Fe(II) phthalocyanine*, Physical Review B **79**, 024413 (2009), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.024413>.
- [197] L. Zhang, D. Wett, D. Schulze, R. Szargan, M. Nagel, H. Peisert, and T. Chassé, *Chemical reactions at Cu/ZnS(001) and In/ZnS(001) heterojunctions: A comparison of photoelectron and SL2,3 x-ray emission spectroscopy*, Applied Physics Letters **86**, 012108 (2005), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1843287>.
- [198] A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I. A. Vartanyants, B. C. C. Cowie, T. L. Lee, and J. Zegenhagen, *Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study*, Physical Review B **71**, 205425 (2005), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.205425>.
- [199] M.-K. Lin, Y. Nakayama, C.-H. Chen, C.-Y. Wang, H. T. Jeng, T.-W. Pi, H. Ishii, and S. J. Tang, *Tuning gap states at organic-metal interfaces via quantum size effects*, Nat Commun **4** (2013), 10.1038/ncomms3925.



- [200] G. V. Ouedraogo, D. Benlian, and L. Porte, *X-ray photoelectron spectroscopy of phthalocyanine compounds*, *The Journal of Chemical Physics* **73**, 642 (1980), <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/73/2/10.1063/1.440166>.
- [201] T. Chassé, C.-I. Wu, I. G. Hill, and A. Kahn, *Band alignment at organic-inorganic semiconductor interfaces:  $\alpha$ -NPD and CuPc on InP(110)*, *Journal of Applied Physics* **85**, 6589 (1999), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.370165>.
- [202] D. A. Evans, H. J. Steiner, S. Evans, R. Middleton, T. S. Jones, S. Park, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, G. Cabailh, and I. T. McGovern, *Copper phthalocyanine on InSb(111)A—interface bonding, growth mode and energy band alignment*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S2729 (2003), <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=38/a=011>.
- [203] L. Grządziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, and J. Szuber, *Photoemission study of the Si(1 1 1)-native SiO<sub>2</sub>/copper phthalocyanine (CuPc) ultra-thin film interface*, *Organic Electronics* **13**, 1873 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.035>.
- [204] U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, and D. Wöhrle, *Electronic Energy Levels of Organic Dyes on Silicon: A Photoelectron Spectroscopy Study of ZnPc, F16ZnPc, and ZnTPP on p-Si(111):H*, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19398 (2004), <http://dx.doi.org/10.1021/jp0467200>.
- [205] P. Palmgren, B. R. Priya, N. P. P. Niraj, and M. Göthelid, *Bonding of metal-free phthalocyanine to TiO<sub>2</sub>(1 1 0) single crystal*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3602 (2006), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.054>.
- [206] M. Göthelid, S. Yu, S. Ahmadi, C. Sun, and M. Zuleta, *Structure-Dependent 4-Tert-Butyl Pyridine-Induced Band Bending at TiO<sub>2</sub> Surfaces*, *International Journal of Photoenergy* **2011**, 6 (2011), <http://dx.doi.org/10.1155/2011/401356>.
- [207] M. D. Rasmussen, L. M. Molina, and B. Hammer, *Adsorption, diffusion, and dissociation of molecular oxygen at defected TiO<sub>2</sub>(110): A density functional theory study*, *The Journal of Chemical Physics* **120**, 988 (2004), doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1631922>.

## 7. Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden vorab publiziert.

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, M. Polek, J. Uihlein, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Transition Metal Phthalocyanines on Transition Metal Oxides: Iron and Cobalt Phthalocyanine on Epitaxial MnO and TiO<sub>x</sub> Films*, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 27569–27579, <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b09612>.

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Electronic structure at transition metal phthalocyanine- transition metal oxide interfaces: Cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO films*, The Journal of Chemical Physics **142**, 101918 (2015), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907899>.

Nachfolgend sind alle eigenen Arbeiten und Beiträge aufgeführt, die im Rahmen dieser Doktorarbeit angefertigt wurden.

### 7.1. Artikel in Fachzeitschriften

F. Ciccullo, S.-A. Savu, M. Glaser, M. L. M. Rocco, T. Chassé, M. B. Casu, *Film Formation and Interface Mechanisms in Diindenoperylene Thin Films Deposited on Au(110) Single Crystals*, Physical Chemistry Chemical Physics, (2016), DOI: 10.1039/C6CP00259E .

B. G. A. L. Borges, C. F. N. Marchiori, M. Glaser, Y. Garcia-Basabe, C. E. V. de Moura, A. B. Rocha, L. S. Roman, T. Chassé, M. B. Casu, M. L. M. Rocco, *Electronic and structural properties in thermally annealed PSiF-DBT:PC71BM blends for organic photovoltaics*, eingereicht (2015).

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, M. Polek, J. Uihlein, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Transition metal phthalocyanines on transition metal oxides: iron and cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO and TiO<sub>x</sub> films*, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 27569–27579 (2015), <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b09612>.

J. Uihlein, M. Polek, M. Glaser, H. Adler, R. Ovsyannikov, M. Bauer, M. Ivanovic, A. Preobrajenski, A. Generalov, T. Chassé, H. Peisert, *Influence of Graphene on Charge Transfer between CoPc and Metals: The Role of Graphene-Substrate Coupling*, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 15240–15247 (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02912>.

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Electronic structure at transition metal phthalocyanine- transition metal oxide interfaces: Cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO films*, The Journal of Chemical Physics **142**, 101918 (2015), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907899>.

J. Uihlein, H. Peisert, H. Adler, M. Glaser, M. Polek, R. Ovsyannikov, M. Bauer, T. Chassé, *Strong Interaction of MnPc on Ni(111) - Influence of Graphene Buffer Layer*, The Journal Physical Chemistry C **118**, 28671–28678 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/jp5095036>.

J. Uihlein, H. Peisert, H. Adler, M. Glaser, M. Polek, R. Ovsyannikov, T. Chassé, *The Interface Between FePc and Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layers*, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 10106-10112 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/jp501269q>.

J. Uihlein, H. Peisert, M. Glaser, M. Polek, H. Adler, F. Petraki, R. Ovsyannikov, M. Bauer, T. Chassé, *Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111)* The Journal of Chemical Physics (Communication: Freely Available) **138**, 081101 (2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4793523>.

C. Raisch, Ch. Langheinrich, R. Werner, R. Kleiner, D. Koelle, M. Glaser, A. Chassé, T. Chassé, *X-ray photoelectron diffraction study of dopant effects in  $La_{0.7}X_{0.3}MnO_3$  ( $X = La, Sr, Ca, Ce$ ) thin films*, Journal Of Applied Physics **113**, 063511 (2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789988>.

R. Werner, C. Raisch, A. Ruosi, B. A. Davidson, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, M. Glaser, J. Fujii, T. Chassé, R. Kleiner, D. Koelle,  *$YBa_2Cu_3O_7/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  bilayers: Interface coupling and electric transport properties*, Physical Review B **82**, 224509 (2010), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224509>.

## 7.2. Vorträge auf Konferenzen

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Interfaces between cobalt phthalocyanine and epitaxially grown ultrathin MnO films: Evidence for charge transfer*, Vortrag auf der Frühjahrstagung der DPG, Dresden (30. März - 04. April 2014).

## 7.3. Poster-Beiträge auf Konferenzen

B. G. A. L. Borges, C. F. Marchiori, M. Glaser, Y. Garcia-Basabe, C. V. de Moura, A. Rocha, L. S. Roman, T. Chassé, M. B. Casu, M. L. M. Rocco, *Electronic and structural properties in thermally annealed PSiF-DBT:PC71BM blends for organic photovoltaics*, Poster auf dem XIV Brazilian MRS Meeting, Rio de Janeiro, Brasilien (27. September – 01. Oktober 2015).

M. Glaser, F. Petraki, D. Balle, U. Aygül, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Tietze, E. Goering, T. Chassé, H. Peisert, *Electronic structure of the central metal atom of cobalt and manganese phthalocyanines in thin films*, Poster auf dem XAFS 16 Satellite Meeting, Stuttgart (31. August – 02. September 2015).

M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, Michael Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Investigation of the electronic structure of the interface between cobalt phthalocyanine and epitaxially grown ultrathin MnO films*, Poster auf dem ANKA / KNMF Nutzertreffen, Ettlingen (13.-14. Oktober 2014).

J. Uihlein, H. Peisert, H. Adler, M. Glaser, M. Polek, T. Chassé, *FePc and CoPc on Ni(111) and graphene/Ni(111): Influence of the central metal atom*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Dresden (30. März - 04. April 2014).

## Kapitel 7. Publikationsliste

J. Uihlein, H. Adler, M. Polek, M. Glaser, R. Ovsyannikov, M. Bauer, T. Chassé, H. Peisert, *Influence of graphene interlayers on the interaction between CoPc and Ni(111)*, Poster BESSY User Meeting, Berlin (04. - 06. Dezember 2013).

M. Glaser, H. Peisert, T. Chassé, *Investigation of the electronic structure of cobalt phthalocyanine films on MnO substrates by X-ray Photoemission Spectroscopy*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (10.-15. März 2013).

J. Uihlein, H. Peisert, M. Glaser, M. Polek, H. Adler, F. Petraki<sup>1</sup>, R. Ovsyannikov, M. Bauer, T. Chassé, *Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111)*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (10.-15. März 2013).

F. Petraki, M. Glaser, U. Aygül, Nagel P., M. Merz, S. Schuppler, E. Goering, T. Chassé, H. Peisert *Electronic structure of the central metal atom of cobalt and manganese phthalocyanine*, Poster auf dem ANKA / KNMF Nutzertreffen, Ettlingen (10.-11. Oktober 2012).

C. Raisch, Ch. Langheinrich, M. Glaser, R. Werner, R. Kleiner, D. Koelle, A. Chassé, T. Chassé, *X-Ray Photoelectron Diffraction Studies of Structure and Surface Termination of SrTiO<sub>3</sub>(001) Surfaces and Epitaxial La<sub>0.7</sub>X<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (X=La, Sr, Ca, Ce) Films*, Poster auf der ICES-12, Saint-Malo, Frankreich (16.-21. September 2012).

M. Glaser, T. Chassé, *Ultra-thin TiO<sub>x</sub> films on Pt(111): effect of the preparation parameters on the electronic and local structure*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Berlin (24.-30. März 2012).

C. Raisch, R. Werner, A. Ruosi, B. A. Davidson, M. Glaser, R. Kleiner, D. Koelle, T. Chassé, *Interface coupling in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> / La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> bilayers*, Poster auf dem ANKA / KNMF Nutzertreffen, Karlsruhe (08.-09. Oktober 2010).

A. Ruosi, R. Werner, C. Raisch, B.A. Davidson, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, M. Glaser, J. Fujii, A. Verna, T. Chassé, R. Kleiner, D. Koelle, *Interface coupling in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> / La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> bilayers: XMCD / LD study of the proximity effect*, Poster auf der Superconductivity and Magnetism 2010, Paestum, Italien (05.-11. September 2010).

S.-A. Savu, I. Biswas, M. Glaser, D. Rovai, L. Sorace, M. Mannini, A. Caneschi, A. Vollmer, M. B. Casu, T. Chassé, *Controlled growth of organic radicals*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (21.-26. März 2010).

M. Glaser, C. Raisch, T. Chassé, *X-ray Photoelectron Diffraction of Perovskite Oxides*, Poster auf der Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (21.-26. März 2010).

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M.B. Casu, T. Chassé, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Ihringer, W. Jäger, N. Kuhn, H.G. Mack, M.E. Maier, H.A. Mayer, A. Meixner, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, C. Ochsenfeld, H. Peisert, E. Plies, H. Pommer, V. Schurig, M. Schwarz, E. Schweda, B. Speiser, J. Strähle, U. Weimar, L. Wesemann, K.-P. Zeller, T. Ziegler.

## Danksagung

Ohne die Unterstützung vieler Menschen wäre die Zeit meiner Promotion schwieriger oder weniger angenehm für mich gewesen.

Deshalb möchte ich mich bedanken bei:

Prof. Dr. Thomas Chassé für die Möglichkeit meine Doktorarbeit über dieses interessante und herausfordernde Thema anfertigen zu können, sowie für das entgegengebrachte Vertrauen und die hilfreichen Diskussionen.

Prof. Dr. Udo Weimar für die Bereiterklärung als Zweitgutachter.

PD Dr. Heiko Peisert für die Unterstützung und die zahlreichen hilfreichen Diskussionen während und nach den Synchrotron-Messzeiten.

PD Dr. M. Benedetta Casu für die vielen Gespräche über alles Mögliche, sowie die Aufnahme in das DFG-Projekt und nicht zu Letzt für die Ermöglichung des Forschungs-Aufenthalts (zusammen mit Sabine Savu) in der Gruppe von Prof. Dr. M. Luiza Rocco, an der UFRJ in Rio de Janeiro (a cidade maravilhosa).

Dr. Stefan Schuppler, Dr. Peter Nagel, Dr. Michael Merz, Dr. Thomas Tietze und Meng-Jie Huang für die Unterstützung bei den zahlreichen ANKA-Messzeiten.

Dr. Christoph Raisch für die tolle (um nicht zu sagen „bombe“) gemeinsame Zeit während und nach der Arbeit, sowie die Einführung am XPD-Gerät und die Vermittlung der Prinzipien der UHV-Technik.

Dr. Johannes Uihlein, Hilmar Adler und Małgorzata Polek für die tolle Zeit und die gute Zusammenarbeit während den Synchrotron-Messzeiten in Karlsruhe, Berlin und Lund.

allen Kollegen und ehemaligen Kollegen der Arbeitskreise Chassé und Casu:

Dr. Christoph Raisch, Dr. Indro Biswas, Dr. Ines Ruff, Dr. Sabine-Antonia Savu, Dr. Johannes Uihlein, Dr. Umut Aygül, Catharina Sessler, Ulf Dettinger, Dr. Florian Latteyer, Dr. Holger Hinz, Dr. Mathias Nagel, Dr. Fotini Petraki, Hilmar Adler, Dr. Francesca Ciccullo, Dr. Reza Kakavandi, Małgorzata Polek, Sabine Abb, Milutin Ivanović, Mateusz Paszkiewicz, Iman Errouihi, Aurélien Tournebize, Tanja Wolfer, Hasina Ramamitra, Hugo Santos Silva, David Balle, Martin Essig, Andreas Früh für die angenehme Atmosphäre und die tolle Zeit während und nach der Arbeit (auf zahlreichen abendlichen Events wie z.B. B9P14 & Friends-Abende, AK-Stammtische und – Grillabende oder WM2014-Abende á la 7-1), sowie auf dem einen oder anderen Verdauungs-Spaziergang.

Wolfgang Neu für die Unterstützung und die hilfreichen Tipps im Bereich der UHV-Technik, sowie die fröhliche musikalische Hintergrunduntermalung im Labor.

Elke Nadler für die Unterstützung bei REM-Messungen.

Dr. Wolfgang Langer, Bettina Kappler, Christine Stadler, Andrea Teufel, Brigitte Dötz, Karin Vanesse und Juliette Ruddy für die Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten.

den von mir betreuten Modul-Praktikanten:

Ralf Einholz, Benjamin Raible, Sibylle Riedel, Felix Bächle, Stefan Behnle, Fatima Diab für ihr Engagement und die angenehme Zusammenarbeit.

Prof. Dr. M. Luiza Rocco, für die Ermöglichung des interessanten Forschungsaufenthalts in Ihrer Gruppe an der UFRJ in Rio de Janeiro und die angenehme Atmosphäre während dieser Zeit.

Dr. Guilherme Camelier Almeida und seiner Mutter Rita und seiner Schwester Maria Theresa für die tolle Zeit und die Unterkunft in Rio de Janeiro, sowie die gemeinsamen Unternehmungen in Rio de Janeiro und im Schwaben-Land. Muito obrigado! Eu vou visitar vocês novamente com prazer. Eu vou voltar no Carnaval!

Dr. Caroline Arrantes da Silva und Dr. Bruno Gabriel Alves Leite Borges für die gemeinsamen Unternehmungen in Tübingen und in Rio de Janeiro. Muito obrigado!

allen meinen Freunden, welche mich seit der Schulzeit, des Studiums oder der Promotion begleiten, die immer für mich da sind und mit denen ich immer eine gute Zeit erlebe, egal ob an diversen gemeinsamen Abenden, Wochenendtrips oder Happy-Hours, egal ob in Tübingen, Herrenberg oder sonst wo. Danke, dass es Euch gibt!

meiner gesamten Familie, die immer hinter mir steht, im Besonderen: meinen Eltern Nora und Friedrich Glaser, meinem Bruder David Glaser, meiner Tante Marianne Roob und meiner leider nicht mehr unter uns weilenden Großmutter Veronika Roob für die allgegenwärtige Unterstützung!