

# Grenzflächeneigenschaften von Übergangsmetall-Phthalocyaninen: Die Rolle von interkaliertem Graphen

## 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. David Balle  
aus Böblingen

Tübingen  
2019

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

20.02.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1. Phthalocyanine . . . . .	13
2.2. Graphen . . . . .	17
2.3. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	20
2.3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	23
2.3.2. UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) . . . . .	27
2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	28
2.5. Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekülschicht . . . . .	34
2.5.1. Wachstum dünner organischer Schichten und Wachstumsarten . . . . .	34
2.5.2. Physisorption und Chemisorption . . . . .	37
2.5.3. Push-Back-Effekt . . . . .	38
2.5.4. Screening und Ladungstransfer . . . . .	39
2.6. Schichtdickenberechnung . . . . .	42
<b>3. Experimentelles</b>	<b>47</b>
3.1. Verwendete Materialien . . . . .	47
3.2. Verwendete Methoden und Gerätschaften . . . . .	47
3.2.1. Photoelektronenspektrometer des Heimlabors . . . . .	47
3.2.2. Bessy II . . . . .	49
3.2.3. Rasterkraftmikroskop . . . . .	50
3.3. Probenpräparation . . . . .	50
3.3.1. Präparation und Reinigung der Substrate . . . . .	50
3.3.2. Graphensynthese . . . . .	51
3.3.3. Interkalation von Kupfer . . . . .	51
3.3.4. Interkalation von anderen Elementen . . . . .	51
3.3.5. Erzeugung organischer Schichten . . . . .	52
3.4. Verwendete Programme und Software . . . . .	52
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1. Phthalocyanine auf Graphen / Nickel - das Grundgerüst . . . . .	56
4.1.1. Eigenschaften von Graphen auf Nickel . . . . .	56
4.1.2. Phthalocyanine auf Graphen / Nickel . . . . .	61

4.1.3.	Zusammenfassung des Graphen / Nickel - Systems . . . . .	70
4.2.	Interkalation von Eisen . . . . .	72
4.2.1.	Eigenschaften von Eisen interkaliertem Graphen auf Nickel . . .	72
4.2.2.	Phthalocyanine auf Eisen interkaliertem Graphen / Nickel . . .	75
4.2.3.	Zusammenfassung des Graphen / Eisen / Nickel - Systems . . .	86
4.3.	Interkalation von Kupfer . . . . .	88
4.3.1.	Eigenschaften von Kupfer interkaliertem Graphen auf Nickel . .	88
4.3.2.	Phthalocyanine auf Kupfer interkaliertem Graphen / Nickel . .	93
4.3.3.	Zusammenfassung des Graphen / Kupfer / Nickel - Systems . .	107
4.4.	Interkalation von Gold . . . . .	110
4.4.1.	Eigenschaften von Gold interkaliertem Graphen auf Nickel . . .	110
4.4.2.	Phthalocyanine auf Gold interkaliertem Graphen / Nickel . . .	113
4.4.3.	Zusammenfassung des Graphen / Gold / Nickel - Systems . . .	119
4.5.	Interkalation von Germanium . . . . .	121
4.5.1.	Eigenschaften von Germanium interkaliertem Graphen auf Nickel	121
4.5.2.	Phthalocyanine auf Germanium interkaliertem Graphen / Nickel	129
4.5.3.	Zusammenfassung des Graphen / Germanium / Nickel - Systems	138
4.6.	Platin und Graphen / Platin als Substrat . . . . .	140
4.6.1.	Eigenschaften von Graphen auf Platin . . . . .	140
4.6.2.	Phthalocyanine auf Platin und Graphen / Platin . . . . .	143
4.6.3.	Zusammenfassung des Graphen / Platin - Systems . . . . .	159
4.7.	Vergleichende Betrachtung der Substrate . . . . .	161
4.7.1.	Entkopplung des Graphens und Ladungstransfer auf das Zen- tralatom . . . . .	161
4.7.2.	Einfluss des Substrats auf die energetische Lage von XPS-Peaks	163
4.7.3.	Einfluss des Substrats auf den Grenzflächendipol . . . . .	168
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>171</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>175</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>197</b>
A.1.	Peakfits von Graphen auf Ni(111) (Abschnitt 4.1) . . . . .	197
A.2.	Peakfits von Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.2) . .	198
A.3.	Peakfits von Germanium interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.5)	199
A.4.	Peakfits von Graphen auf Pt(111) (Abschnitt 4.6) . . . . .	199
A.5.	Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Schichtdicke . . . . .	200
<b>B.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>201</b>
<b>C.</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>203</b>
C.1.	Publikationen in Fachzeitschriften . . . . .	203
C.2.	Posterbeiträge auf Konferenzen . . . . .	203

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Strukturen relevanter chemischer Verbindungen . . . . .	14
2.2. Schematische Darstellung der Ligandenfeld-Aufspaltung der 3d-Orbitale	16
2.3. Darstellung der Brillouin-Zone von Graphen sowie des Dirac Punkts . .	18
2.4. Aufbau eines Hemisphärischen Elektronen Analysators . . . . .	21
2.5. Schematische Darstellung des Photoemissions-Prozesses für XPS, UPS und Sekundärprozesse . . . . .	24
2.6. Exemplarisches Übersichtsspektrum einer sauberen Ni(111) Probe . . .	25
2.7. Exemplarisches Valenzbandspektrum einer sauberen Ni(111) Probe . .	29
2.8. Verdeutlichung der Winkelabhängigkeit von XAS Übergängen . . . . .	32
2.9. Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit von XAS-Messungen	33
2.10. Übersicht der konkurrierenden Prozesse bei der Adsorption . . . . .	36
2.11. Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi . . . . .	37
2.12. Veranschaulichung des push-back-Effekts . . . . .	39
4.1. Valenzband- und C 1s-Spektren von Ni(111) und Graphen / Ni(111) . .	57
4.2. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Ni(111) und Gra- phen / Ni(111) . . . . .	59
4.3. ARUPS Messungen von Graphen auf Nickel . . . . .	60
4.4. Übersichtsspektrum einer dicken CoPcF <sub>16</sub> -Schicht auf Graphen / Ni(111)	62
4.5. C 1s- und N 1s-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) . . . . .	64
4.6. F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) . . . . .	66
4.7. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) . . . . .	68
4.8. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO sowie Energieniveau- Diagramm von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) . . . . .	69
4.9. Valenzband- und C 1s-Spektren nach verschiedenen Präparationsschrit- ten von Graphen / Fe / Ni(111) . . . . .	73
4.10. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Prä- parationsschritten von Graphen / Fe / Ni(111) . . . . .	74
4.11. Übersichtsspektrum einer dicken CoPc Schicht auf Graphen/ Fe / Ni(111)	76
4.12. C 1s-Spektrum und Fit von CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) . . . . .	78
4.13. N 1s-Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) . .	80
4.14. F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) .	81
4.15. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111)	83
4.16. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) . . . . .	84

4.17. Energieniveau-Diagramme von jeweils ca. 5 nm CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) . . . . .	85
4.18. Valenzbandspektren verschiedener Präparationsschritte von Graphen / Cu / Ni(111) . . . . .	89
4.19. C 1s-Spektren von verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Cu / Ni(111) . . . . .	91
4.20. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Cu / Ni(111) . . . . .	92
4.21. XAS Messungen der N-K Kante von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111)	94
4.22. N 1s-Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) . .	96
4.23. F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) .	98
4.24. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111)	100
4.25. XAS Messungen der Co-L Kante von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111)	101
4.26. XAS Messungen der Co-L Kante von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111)	103
4.27. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) . . . . .	105
4.28. Energieniveau-Diagramme von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> (jeweils ca. 5 nm) auf Graphen / Cu / Ni(111) . . . . .	106
4.29. Valenzband- und C 1s-Spektren von verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Au / Ni(111) . . . . .	111
4.30. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Au / Ni(111) . . . . .	112
4.31. N 1s-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) . . . . .	113
4.32. F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) .	115
4.33. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) . . . . .	116
4.34. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO sowie Energieniveau-Diagramm von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) . . . . .	118
4.35. Valenzbandspektren verschiedener Präparationsschritte und Ge Schichtdicken von Graphen / Ge / Ni(111) . . . . .	122
4.36. AFM Bild nach der Interkalation von 0,7 nm Germanium . . . . .	123
4.37. Ge 3d-Spektren verschiedener Mengen Germaniums von Graphen / Ge / Ni(111) . . . . .	125
4.38. Ge 3d-Spektren vor und nach dem Tempern . . . . .	126
4.39. C 1s-Spektren verschiedener Präparationsschritte und Ge Schichtdicken von Graphen / Ge / Ni(111) . . . . .	127
4.40. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten verschiedener Präparationsschritte und Ge Schichtdicken von Graphen / Ge / Ni(111) . . . .	128
4.41. N 1s-Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) . .	130
4.42. F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) .	132
4.43. Übersicht der mod. Auger-Parameter in Abhängigkeit der Ge Menge . .	133
4.44. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111)	134
4.45. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) . . . . .	136

4.46. Energieniveau-Diagramme von jeweils ca. 5 nm CoPc und CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) . . . . .	137
4.47. Valenzband- und C 1s-Spektren von Platin und Graphen / Pt(111) . . .	141
4.48. Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Pt(111) und Graphen / Pt(111) . . . . .	142
4.49. XAS Messungen der N-K Kante von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) . . .	144
4.50. N 1s-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . . . .	145
4.51. F 1s-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . . . .	147
4.52. F KLL-Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . . .	148
4.53. Co 2p <sub>3/2</sub> -Spektren von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . .	150
4.54. XAS Messungen der Co-L Kante von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) . .	152
4.55. XAS Messungen der Co-L Kante von CoPcF <sub>16</sub> auf Pt(111) . . . . .	154
4.56. Schematische Darstellung der Hybridisierung von Co und Substrat . . .	155
4.57. Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . . . . .	156
4.58. Energieniveau-Diagramme von CoPcF <sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) . . . . .	158
4.59. Übersicht der Positionen des Graphen $\pi$ -Bands und der Austrittsarbeiten von Graphen . . . . .	161
4.60. Übersicht der N 1s- und F 1s-Verschiebungen . . . . .	164
4.61. Übersicht der F KLL-Verschiebungen und $\Delta\alpha'$ . . . . .	166
4.62. Übersicht der Grenzflächendipole . . . . .	169
A.1. Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Schichtdicke . . . . .	200





# 1. Einleitung

Beständig ansteigende Nachfrage und globales Interesse bestätigen den Stellenwert, den Halbleitertechnologie und die daraus resultierenden Produkte für den Menschen des 21. Jahrhunderts haben. Kaum eine Errungenschaft hat die Welt und Gesellschaft in solch kurzer Zeit verändert wie der Einzug von Chips, Schaltkreisen, Mikroelektronik und vergleichbaren Technologien. All diesen Erfindungen und Anwendungen ist die Verwendung von Halbleitern und entsprechenden Transistoren gemein. Seine Anfänge nahm die Entwicklung von Halbleitertechnik im Jahr 1947, als Bardeen, Brattain und Shockley in den Bell Laboratories in einem Germanium-Einkristall den regelbaren Widerstand, und damit einen Transistor entdeckten.<sup>1</sup> Das reaktivere Silizium konnte erst nach der Entdeckung des Zonenschmelz-Verfahrens in den 1950er Jahren rein genug hergestellt werden, so dass es Noyce, Fairchild und Kilby 1958 gelang, einen integrierten Schaltkreis auf Silizium herzustellen.<sup>2</sup> Seit dem hat sich Silizium als prägender Baustein der Halbleitertechnologie mehr und mehr durchgesetzt, so dass inzwischen häufiger vom Silizium-Zeitalter, in dem wir leben, die Rede ist.<sup>3</sup> Durch Dotierungen kann Silizium gezielt manipuliert werden, um gewünschte elektrische Eigenschaften in einem gewissen Rahmen abzudecken, so dass die verschiedensten Arten von Schaltungen auf dem Element basieren. Folgerichtig halten Fortschritte im Bereich der Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik, Sensorik, Computertechnik und Photovoltaik Einzug in jeden Aspekt des Lebens und der Gesellschaft.

Trotz des bahnbrechenden Erfolgs der siliziumbasierten Halbleiter verfügt die Technologie über einige Schwachstellen. Zwar ist Silizium das zweithäufigste Element der Erde, die Gewinnung des Elements ist jedoch energetisch äußerst aufwendig. Großtechnisch wird Silizium durch Reduktion von Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) gewonnen, ein Verfahren für das große Mengen Energie benötigt werden. Ein weiteres Problem bei der Verwendung stellt die hohe Anforderung an die Reinheit dar. Während für chemische Prozesse, die Metallindustrie oder auch Photovoltaik Silizium niederer Reinheit verwendet werden kann, liegen die angestrebten Verunreinigungen für mikroelektronische Anwendungen bei weniger als einem ppb.<sup>4</sup> Neben der Bedeutung für den Preis, die dieser Aufwand mit sich bringt, spricht auch der spröde Charakter des Elements gegen Silizium, wodurch es nicht druckbar ist und auch nicht in flexiblen Anwendungen verwendet werden kann.

Im Bereich der Photovoltaik konnte der Bedarf an Silizium in den letzten Jahren reduziert werden, indem neue Dünnschicht-Solarzellen, wie zum Beispiel CIGS-Systeme (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid) entwickelt wurden, die auf die Verwendung von

## 1. Einleitung

hochreinem Silizium verzichten und vergleichbare Wirkungsgrade aufweisen.<sup>5</sup> Eine weitere Gruppe von Halbleitern, die eine Alternative zur Verwendung von Silizium darstellen, sind die organischen Halbleiter. Seit der Entdeckung leitender Polymere in den 1970er Jahren<sup>6,7</sup>, stehen zahlreiche Moleküle und Polymere mit den verschiedensten Eigenschaften als halbleitende Materialien zur Verfügung, die in einigen Bereichen Silizium von seiner zentralen Rolle abgelöst haben und sich dessen Leistungsfähigkeit nach und nach annähern. Davon abgesehen bietet die Verwendung von organischen Materialien zahlreiche Vorteile gegenüber konventionellen, anorganischen Halbleitern. Nicht nur gestaltet sich die Herstellung einfacher und daher kostengünstiger, auch das geringe Gewicht, die thermische Stabilität, die Flexibilität und die Möglichkeit, die Halbleiter mit Druckverfahren auf die jeweiligen Substrate aufzubringen, sprechen für die Halbleiter auf Kohlenstoffbasis.<sup>8-13</sup> Da sowohl Moleküle als auch Polymere gezielt variiert und hergestellt werden können, steht eine nahezu unbegrenzte Auswahl an Materialien mit den gewünschten Eigenschaften zur Verfügung.

Eine Stoffgruppe dieser Moleküle, die als organische Halbleiter untersucht werden, stellen die Phthalocyanine dar. Die heterozyklischen Kohlenwasserstoffe, die nahe mit Porphyrinen verwandt sind, verfügen über ein ausgedehntes  $\pi$ -System mit 42 Elektronen und sind somit Aromaten. Aus dieser Eigenschaft resultiert die hohe Widerstandsfähigkeit und Stabilität der Moleküle<sup>14,15</sup>, wodurch sie sich für den Gebrauch in Anwendungen und Geräten empfehlen. Wird nicht die freie Base, mit zwei Protonen im Zentrum des Makrozyklus, verwendet, sondern eine metallierte Spezies, so besteht die Möglichkeit die Eigenschaften des Halbleiters gezielt durch die Wahl des Zentralatoms zu justieren. Auch eine Substitution der endständigen Wasserstoffatome ermöglicht eine Manipulation der Eigenschaften und des Verhaltens der Phthalocyanine.<sup>16-18</sup> Durch diese Variabilität, Stabilität sowie einfache und flexible Handhabung konnten Phthalocyanine bereits in zahlreichen Anwendungen als organische Halbleiter erfolgreich verwendet werden, so zum Beispiel in Solarzellen<sup>19-22</sup>, Leuchtdioden<sup>23-25</sup> und organischen Feldeffekt-Transistoren.<sup>26-29</sup> Auch die magnetischen Eigenschaften der metallierten Phthalocyanine werden diskutiert, so dass die Moleküle in Abhängigkeit des gewählten Zentralatoms für Anwendungen im Bereich von Spintronik diskutiert werden, in dem der Spin von Elektronen zur Speicherung und Verarbeitung von Informationen genutzt wird.<sup>30-34</sup>

Damit die Moleküle jedoch als Halbleiter und integraler Bestandteil von Bauteilen verwendet werden können, müssen sie mit Elektroden kontaktiert werden, um Ladungszufuhr und -abfuhr zu ermöglichen. Die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem organischen Halbleiter spielt dabei eine entscheidende Rolle und muss mit größter Sorgfalt untersucht werden. Für einen effektiven, stabilen und zuverlässigen Betrieb sind dabei zahlreiche Faktoren zu verstehen und beachten, die den gewünschten Übertrag von Ladung erleichtern oder erschweren können. Neben elektronischen Eigenschaften der Elektroden und Halbleiter gilt es, auch die Morphologie und Orientierung der Moleküle zu beachten. Zu den möglichen Wechselwirkungen, denen die Phthalocyanine an der Grenzfläche ausgesetzt sein können, gehören Effekte wie Deformation, Ladungstransfer, eine chemische Reaktion oder auch die Metallierung bzw. der Austausch des

Zentralatoms.<sup>35-39</sup> Unter anderem diese Auswirkungen sorgen dafür, dass die Eigenschaften der Moleküle im Bereich der Grenzfläche teilweise deutlich vom Verhalten im *bulk* abweichen können. Auch der Modus des Wachstums sowie die Ausbildung von Doppelschichten kann durch den Kontakt zu einer Grenzfläche beeinflusst werden.<sup>40,41</sup> Viele Faktoren spielen eine Rolle bei der Ausbildung dieser Effekte, so dass eine umfassende und gründliche Untersuchung der betroffenen Grenzflächen durchgeführt werden muss, um das Verhalten in diesem speziellen Bereich zu verstehen. Obwohl zahlreiche Kanäle für mögliche Wechselwirkungen an der Grenzfläche zur Verfügung stehen, spielt die Wahl des Zentralatoms häufig eine maßgebliche Rolle für die Interaktionen und bietet somit Möglichkeiten, das Verhalten an der Grenzfläche zu manipulieren.<sup>42,43</sup> Auch durch Substitution der terminalen Wasserstoffatome können Eigenschaften der Moleküle verändert werden, wodurch eine Veränderung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche erreicht werden kann.<sup>44</sup> Die Fluorierung der Phthalocyanine stellt eine gängige Methode dar, das Ionisationspotential und damit die Ausrichtung der Energieniveaus der Moleküle zu verändern, ohne drastisch in die elektronischen Eigenschaften oder Molekülorbitale einzugreifen.<sup>45</sup>

Eine Möglichkeit, die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu manipulieren oder unterbinden, besteht in der Einführung einer Pufferschicht. Hierfür können zum Beispiel Stoffe wie hexagonales Bornitrid<sup>46</sup>, Sauerstoff<sup>47</sup>, Moleküle<sup>48</sup> oder Graphen<sup>49</sup> verwendet werden. Unter anderem bewirken diese Pufferschichten eine Abschwächung oder gar Verhinderung der Hybridisierung zwischen Molekülorbitalen und Zuständen des darunter liegenden Metalls. Die einlagige Schicht aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff, Graphen, bietet hierbei als Pufferschicht einige interessante Eigenschaften, die es zu einem reizvollen Material für die Manipulation von Wechselwirkungen macht. Neben der einfachen Herstellung weist Graphen unerwartete und außergewöhnliche elektronische Eigenschaften auf, wodurch es zum Beispiel Elektronen mit masselosem Charakter und daraus resultierend besondere Transporteigenschaften aufweist.<sup>50</sup> Auf metallischen Oberflächen verläuft die Synthese je nach Methode häufig autokatalytisch, so dass stets wie gewünscht eine einzelne Lage erhalten wird. Auch im Zusammenhang magnetischer Anwendungen wird Graphen diskutiert und als mögliches Material für Spinfilter<sup>51</sup> oder zur Manipulation magnetischer Kopplungen untersucht.<sup>33</sup> In einigen Systemen konnte gezeigt werden, dass Graphen die Wechselwirkungen zwischen Phthalocyaninen und Metallen unterbinden bzw. abschwächen kann und somit als Pufferschicht bestens für eine Kontrolle der Interaktionen an den entscheidenden Grenzflächen geeignet ist.<sup>49,52,53</sup> Aufgrund starker Kopplung zu manchen unterliegenden Metallen erfährt Graphen jedoch eine komplexe Wechselwirkung und Dotierung, so dass die elektronischen Eigenschaften stark verändert vorliegen können. Auch die Fähigkeit Graphens, die Interaktion zwischen organischen Halbleitern und dem metallischen Substrat zu hindern hängt stark vom elektronischen Zustand und der Dotierung des Graphens ab.<sup>54</sup> Um das Graphen von dem starken Einfluss der Metalle wie Ni(111) zu entkoppeln und die Dotierung zu reduzieren oder unterbinden kann eine Interkalation von Fremdatomen wie Gold, Kupfer oder Germanium zwischen das Metallsubstrat und Graphen durchgeführt werden.<sup>55-57</sup> Je nach verwendetem Interkalat kann ein unterschiedlich stark

## 1. Einleitung

ausgeprägter Grad der Entkopplung erreicht werden.

Der Inhalt dieser Arbeit stellt die Charakterisierung, Untersuchung und Diskussion der Wechselwirkungen von zwei Phthalocyaninen auf verschiedenen Substraten, die mit einer Pufferschicht Graphen beschichtet wurden, dar. Bei den beiden Molekülen handelt es sich um Cobalt(II)-Phthalocyanin und das fluoridierte Derivat, Cobalt(II)-Hexadecafluoro-Phthalocyanin, so dass der Einfluss einer Fluoridierung verdeutlicht werden kann. Um zu beleuchten, welche Auswirkungen der Grad der Kopplung des Graphens zu dem darunter liegenden Metall hat, werden Substrate mit verschiedenen Interkalaten verwendet, auf denen sich die Kopplung und Dotierung des Graphens unterscheidet. In Abhängigkeit davon soll gezeigt werden, inwiefern die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat von der Kopplung des Graphens abhängig sind. Zu diesem Zweck wurde Graphen auf Ni(111), nach Interkalation mit Eisen, Kupfer, Gold oder Germanium auf Ni(111) sowie auf Pt(111) verwendet.

Der Aufbau dieser Arbeit sieht eine Diskussion der theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 vor, ehe die experimentellen Parameter in Kapitel 3 dargelegt werden. Anschließend werden die Ergebnisse ausführlich in Kapitel 4 diskutiert. Hierbei ist jeweils ein Abschnitt pro verwendetes Substrat angeführt. Darin wird auf die Synthese und Charakterisierung des Systems eingegangen, bevor eine Abhandlung der Eigenschaften und Wechselwirkungen der Phthalocyanine auf dem Substrat und eine kurze Zusammenfassung des Systems erfolgt. Am Ende von Kapitel 4 ist eine Gegenüberstellung der einzelnen Substrate zu finden, in der Bezüge zu den Eigenschaften des Graphens hergestellt werden. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 5 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick wird gegeben, inwiefern sich die Erkenntnisse dieser Arbeit weiterführen lassen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Phthalocyanine

Die Gruppe der Phthalocyanine sind organische Halbleiter, die nach der Hückel-Regel ( $4n + 2$  mit  $n = 10$ ) mit 42  $\pi$ -Elektronen für das Dianion starke Aromatizität aufweisen, welche als Ursache für die hohe Stabilität gegenüber chemischen und thermischen Belastungen angeführt wird.<sup>8</sup> Als heteroaromatische, makrozyklische Verbindungen finden sie aufgrund ihrer starken Färbung im sichtbaren Bereich durch das ausgeprägte  $\pi$ -System sowie ihrer robusten Eigenschaften vielfältig Anwendung als Farbstoffe oder in organischer Elektronik.

Strukturell sind Phthalocyanine nah verwandt mit Porphyrinen, welche in der Natur weit verbreitet sind. So stellen sie einen elementaren Bestandteil des für den Sauerstoff-Transport verantwortlichen Hämoglobins im Blut, des Blattfarbstoffs Chlorophyll sowie zahlreicher weiterer biologisch bedeutsamer Verbindungen wie dem Vitamin B<sub>12</sub> oder Cytochrome dar. Analog zu den Porphyrinen gehören Phthalocyanine zu den Tetrapyrrolen, jedoch werden die Pyrrol-Einheiten im Phthalocyanin durch Stickstoffatome anstatt Methin-Gruppen wie im Porphyrin ringförmig miteinander verbunden. Die Struktur der Phthalocyanine sowie einiger relevanter organischer Verbindungen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei den häufig angetroffenen und auch in dieser Arbeit behandelten Übergangsmetall-Komplexen der Phthalocyanine befindet sich das meist zweifach positiv geladene Metall-Ion im Zentrum des planaren Makrozyklus und wird von den vier umgebenden Stickstoffatomen der Pyrrol-Ringe quadratisch-planar komplexiert. Es sind jedoch auch zahlreiche Komplexe mit nichtmetallischen Zentralatomen oder dreiwertigen Ionen bekannt.<sup>17</sup> Die in der freien Base planare Struktur des Makrozyklus kann durch Wahl des entsprechenden Zentralatoms manipuliert und deformiert werden.<sup>58,59</sup> Von der Struktur und Geometrie abgesehen spielt das Zentralatom eine große Rolle für die chemischen, elektronischen und auch magnetischen Eigenschaften des Moleküls. Ausschlaggebend für Wechselwirkungen und Reaktionen ist oft die Elektronenkonfiguration des zentralen Übergangsmetalls. Eine weitere Möglichkeit, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Phthalocyanine zu manipulieren besteht in der Substitution oder Veränderung des organischen Gerüsts. Eine gängige Methode stellt ein Austausch der terminalen Wasserstoffatome durch Halogenatome dar, wie bei der Fluorierung zu Hexadecafluoro-Phthalocyanin.

## 2. Theoretische Grundlagen

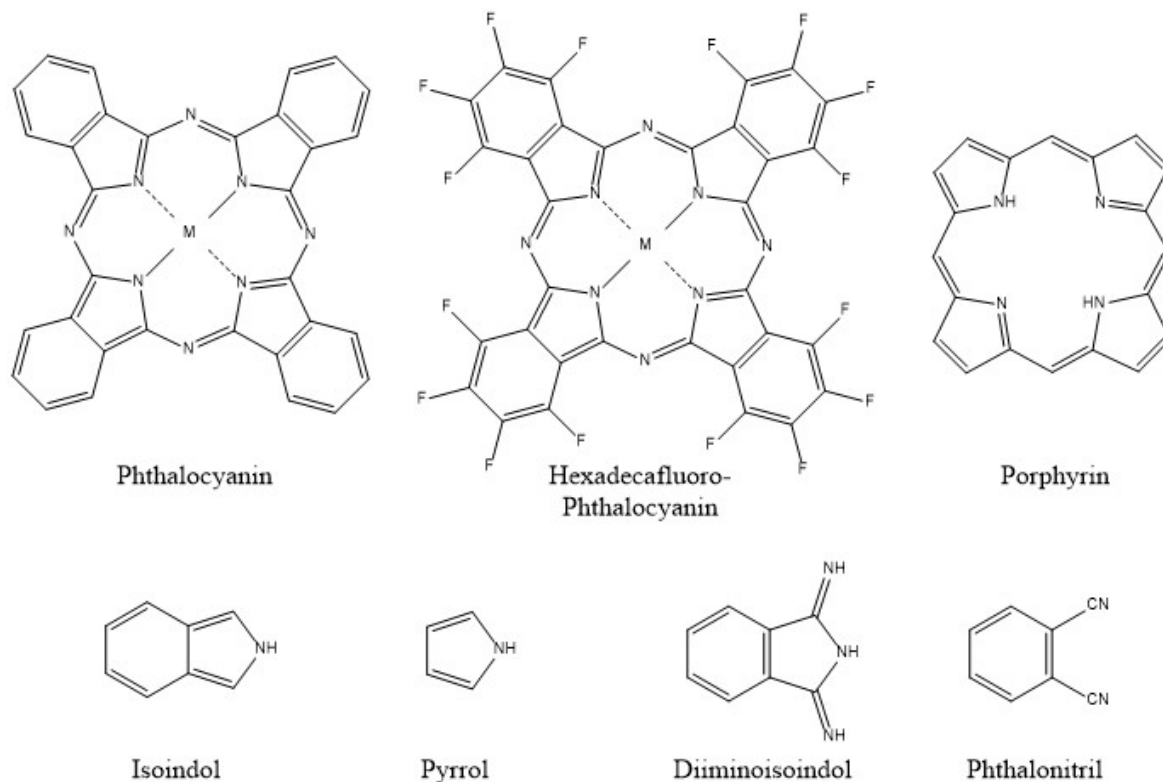


Abbildung 2.1.: Strukturen relevanter Verbindungen. Für die gezeigten Phthalocyanine handelt es sich für  $M = H_2$  um die freie Base, für  $M = Co$  um Cobalt(II)-Phthalocyanin bzw. vergleichbare Übergangsmetall-Phthalocyanine.

Synthetisch zugänglich sind Phthalocyanine durch Umsetzen von Phthalonitril in Ammoniak Atmosphäre, welches zur Bildung von Diiminoisoindol führt. Dieses kondensiert bei den korrekten Bedingungen zur metallfreien Base oder durch Zugabe der entsprechenden Metallsalze zum Übergangsmetall-Phthalocyanin.<sup>60–63</sup>

Aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen der einzelnen Moleküle ordnen sich Phthalocyanine im Festkörper in stapelförmiger Geometrie an.<sup>64</sup> In kristallinem Zustand liegen die Moleküle jedoch nicht komplett planar in einer Ebene, sondern bilden eine Fischgräten-Struktur (engl. *herring-bone-arrangement*) aus, in der die einzelnen Molekülstapel gegeneinander verkippt sind.<sup>65</sup> Je nach Verkipfungswinkel, neben anderer Änderungen, wird zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation unterschieden, wobei die metastabile  $\alpha$ -Phase bei höheren Temperaturen in die  $\beta$ -Phase übergeht.<sup>66,67</sup> Im Falle von Übergangsmetall-Phthalocyaninen kann sich zwischen den Modifikationen ebenfalls die Koordination des zentralen Metallatoms zu benachbarten Molekülen ändern.<sup>68</sup>

Für die in dieser Arbeit behandelten Wechselwirkungen und elektronischen Eigenschaften der verwendeten Übergangsmetall-Phthalocyanine verstehen zu können, ist

es unerlässlich den Einfluss des Zentralatoms ausführlich zu beleuchten. Die hier verwendeten Cobalt(II)-Atome zählen zu den Übergangsmetallen, ihre Eigenschaften sind in erheblichem Maß von der Besetzung und Geometrie der d-Orbitale, in diesem Fall der fünf 3d-Orbitale, abhängig. Orbitale verkörpern die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in einem Atom und weisen eine bestimmte räumliche Orientierung auf, anhand welcher das entsprechende Orbital benannt ist. Bei den fünf 3d-Orbitalen handelt es sich um  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ . Ohne äußere Einflüsse, Wechselwirkungen oder Felder sind diese energetisch gleich, also entartet. Die Entartung bleibt auch in einem sphärischen Feld erhalten, jedoch sind die Orbitale einheitlich energetisch aufgrund abstoßender, isotroper Wechselwirkungen angehoben. Beim Übergang vom sphärischen Feld mit isotropen Wechselwirkungen zum oktaedrischen Feld mit Anisotropie in der Wechselwirkung findet eine Aufhebung der Entartung statt. Das oktaedrische Feld soll hier als Beispiel dienen, da Komplexe mit Übergangsmetallen häufig in dieser Koordination vorgefunden werden. Die örtliche Nähe der Liganden zur räumlichen Ausdehnung der  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ( $e_g$ ) hat eine energetische Anhebung zur Folge, während die übrigen d-Orbitale, die zwischen den Oktaederecken und damit Liganden liegen,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ), energetisch abgesenkt werden. Betrachtet man nun eine quadratische-planare Koordination, so wie sie bei den Phthalocyaninen vorliegt, so sind weitere Aufspaltungen in Abhängigkeit der Stärke des Liganden zu beobachten. Den Übergang von oktaedrischer Umgebung zu quadratisch planarer Umgebung kann man sich als das Entfernen zweier gegenüberliegender, axialer Liganden des Oktaeders vorstellen. Dem folgend werden Orbitale, die in Richtung dieser axialen Liganden zeigen, in diesem Fall  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , energetisch abgesenkt, während die übrigen,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$ , ausgleichend angehoben werden. Wie weit die Orbitale abgesenkt und angehoben werden hängt hierbei von der Stärke des Liganden ab. Die resultierende energetische Lage der 3d-Orbitale kann mit 1-1-1-2 beschrieben werden, wobei die energetische Reihenfolge der Orbitale von der Stärke des Liganden abhängt. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Aufspaltungen ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Bei der Diskussion der energetischen Lage der 3d-Orbitale muss beachtet werden, dass das präsentierte Modell stark vereinfacht und idealisiert ist. Es werden lediglich Einflüsse aufgrund der geometrischen Lage der Liganden relativ zur Ausdehnungsrichtung der Orbitale, unabhängig ihrer Besetzung, betrachtet. Für eine umfassendere Betrachtung ist eine Berücksichtigung der Auswirkungen benachbarter Moleküle als auch zahlreicher Wechselwirkungs-Kanäle vonnöten. Zu diesen möglichen Wechselwirkungen zählen unter anderem Spin-Spin- oder Spin-Bahn-Aufspaltung, Ladungstransfers innerhalb des Moleküls oder zwischen verschiedenen Molekülen sowie Coulomb-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen haben zahlreiche Folgen, nicht zuletzt eine mögliche 1-1-2-1 Aufspaltung, in der die beiden entarteten  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitale energetisch bis über das  $d_{xy}$ -Orbital angehoben werden. Der deutliche energetische Abstand zum  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bleibt jedoch erhalten.<sup>69-75</sup>

Die Besetzung dieser Orbitale hängt von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen und damit vom Übergangsmetall ab. Aus der Anzahl und Verteilung der

## 2. Theoretische Grundlagen

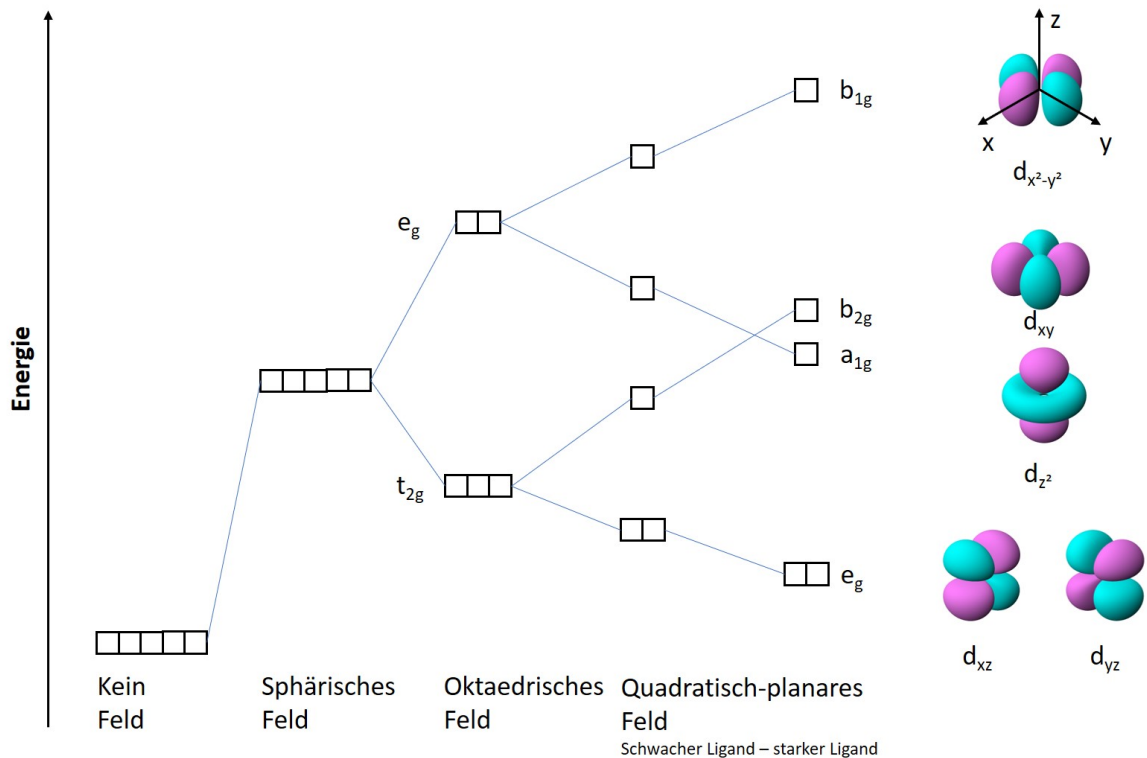


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Ligandenfeld-Aufspaltung der 3d-Orbitale. Gezeigt ist die Aufspaltung ohne Feld, im sphärischen Feld, im oktaedrischen Feld sowie im quadratisch-planaren Feld für schwache und starke Liganden.

Elektronen auf die verfügbaren Orbitale ergibt sich somit auch der Gesamtspin im Grundzustand des Moleküls, welcher im weitesten Sinne die magnetischen Eigenschaften bestimmt. Üblicherweise werden zweiwertige Übergangsmetall-Ionen als Zentralatome verwendet, welche nach Abstoßen ihrer beiden 4s Elektronen als zweifach positiv geladenes Ion nur noch über die 3d Elektronen in der Valenzschale verfügen. Cobalt(II) mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^7$  hat somit sieben Elektronen, die auf die fünf 3d-Orbitale verteilt werden. Für Cobalt(II)-Phthalocyanin beträgt somit der Gesamtspin  $S = 1/2$  mit einem magnetischen Moment von  $1 \mu_B$ .<sup>76-79</sup>

Aufgrund starker Überlappung der Wellenfunktionen von Valenz- und tieferliegenden Rumpfniveaus kann es zu Wechselwirkungen zwischen diesen Niveaus und damit einhergehender Aufspaltung der Signale in Multipletts kommen, so dass die beschriebene Besetzung auch Auswirkungen auf die Photoelektronenspektren der 2p-Orbitale bzw. die Absorptionsspektren der L-Kanten der Metalle hat. Zur Ausbildung dieser Multipletts kommt es, da sowohl beim Absorptions- als auch beim Photoemissionsprozess ein Elektron aus einem 2p-Orbital angeregt bzw. entfernt wird. Es entsteht somit an dieser Stelle ein Loch. Aufgrund der ausgeprägten Überlappung der radialen Wellenfunktionen von 2p- und 3d-Orbitalen wechselwirkt das generierte Loch mit vorhandenen Löchern



der 3d-Orbitale. Die exakte Struktur dieser Multipletts ist äußerst kompliziert, da in Abhängigkeit der Anzahl der unbesetzten Stellen in den 3d-Orbitalen, also der Anzahl der Löcher, die Kombinationsmöglichkeiten an Übergängen von einem 2p- in ein 3d-Orbital zunimmt. So sind für Cobalt(II) bei einer Anregung von  $2p^63d^7$  nach  $2p^53d^8$  16 einzelne Absorptionsübergänge zu erwarten. Die vergleichbare Anregung für Eisen(II) ( $2p^63d^6$  nach  $2p^53d^7$ ) zum Beispiel weist bereits 68 mögliche Übergänge auf.<sup>80</sup>

## 2.2. Graphen

Graphen ist eine zweidimensionale, Atomlagen dünne Modifikation des Kohlenstoffs, in der die Atome  $sp^2$ -hybridisiert vorliegen. Dies bedingt die Ausbildung eines planaren Honigwaben Musters, bestehend aus Ringen von jeweils sechs Kohlenstoffatomen. Über  $\sigma$ -Bindungen ist jedes Kohlenstoff Atom mit drei Nachbaratomen verbunden, während die senkrecht dazu stehenden, verbleibenden  $p_z$ -Orbitale ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden. Die zweidimensional ausgebildete Schichtstruktur entspricht dabei einer einzelnen Lage Graphit, weshalb Graphen in früheren Veröffentlichungen auch häufig Monolagen Graphit (MLG, engl. *monolayer graphite*) genannt wurde.<sup>57,81,82</sup> Folgerichtig führt das Stapeln von Graphenschichten gedanklich zu Graphit, während das Zusammenrollen entlang entsprechender Achsen zu eindimensionalen Kohlenstoff Nanoröhrchen führt. Auch ein Zusammenfügen zu Fullerenen ist in diesem Zusammenhang denkbar, und macht Graphen damit zur „Mutter“ aller graphitischen Kohlenstoffmaterialien.<sup>83</sup> Die Herstellung einer einzelnen Lage Graphens und derer Untersuchung gelang erstmals 2004. Geim und Novoselov konnten mit Hilfe eines Klebestreifens eine einzelne Lage von einer Probe aus hoch geordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG von engl. *highly ordered pyrolytic graphite*) entfernen.<sup>84</sup> Dies gilt als die Geburtsstunde des Graphens, das seit dem der Inhalt zahlreicher Forschungsarbeiten, Projekte und sogar Konferenzen ist.<sup>85,86</sup>

Gründe für das große Aufsehen, das Graphen in der Fachwelt auf sich gezogen hat, sind unter Anderem zahlreiche besondere, interessante und unerwartete Eigenschaften. Neben optischen<sup>50,87,88</sup>, magnetischen<sup>33,51</sup>, mechanischen<sup>87,89</sup>, chemischen<sup>90</sup> und thermischen<sup>91–93</sup> gilt im Besonderen den elektrischen Eigenschaften besonderes Augenmerk. Diese haben bereits zur Anwendung von Graphen in Displays<sup>94</sup>, Solarzellen<sup>95</sup> und Batterien<sup>96</sup> geführt. Nicht zuletzt die strikte Zweidimensionalität begründet viele davon, beispielsweise das Aufweisen des Quanten-Hall-Effekts bei Raumtemperatur<sup>94,97–99</sup>, welcher bis dahin nur bei tiefsten Temperaturen bekannt war.<sup>100</sup> Eine weitere Besonderheit liegt in der Existenz des Dirac Punktes. In der Nähe des K-Punktes, eines Symmetriepunktes in der zweidimensionalen Brillouin-Zone (Abbildung 2.3a), zeigen sowohl das  $\pi$ -, als auch das  $\pi^*$ -Band des Graphens eine lineare Dispersion, ihre Energie hängt linear von dem Wellenvektor  $\vec{k}$  ab.<sup>101</sup> Der Zusammenhang verläuft so, dass das  $\pi$ -Band energetisch zum K-Punkt hin ansteigt, und mit größerer Entfernung dazu absinkt. Das  $\pi^*$ -Band verhält sich entgegengesetzt, die Energie nimmt zum K-Punkt

## 2. Theoretische Grundlagen

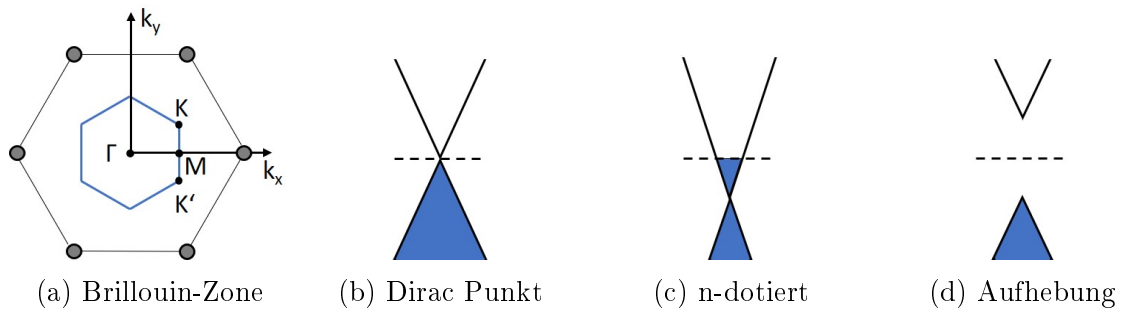


Abbildung 2.3.: Darstellung der Brillouin-Zone von Graphen sowie des Dirac Punkts. (a) zeigt die erste, zweidimensionale Brillouin-Zone von Graphen. Die grauen Punkte stellen die Kohlenstoffatome des Realgitters dar, die daraus resultierende Brillouin-Zone ist in blau gezeigt.  $\Gamma$ , K, K' und M sind Symmetriepunkte. In (b)-(d) ist der Dirac Punkt von Graphen gezeigt. Für undotiertes Graphen in (b), für n-dotiertes im Falle einer energetischen Absenkung des Dirac Punkts (c) und im Falle einer Aufhebung des Dirac Punkts (d). Der untere Kegel repräsentiert jeweils das  $\pi$ -Band, der obere das  $\pi^*$ -Band. Eine blaue Füllung stellt besetzte Zustände dar.

hin ab und davon entfernend zu. Im Falle des undotierten Graphens berühren sich beide Bänder, und somit auch der Kegel, den diese in einer Auftragung gegen  $\vec{k}$  bilden, genau am Fermi-Niveau. Somit ist das  $\pi$ -Band vollständig besetzt, das  $\pi^*$ -Band vollständig unbesetzt. Dieser Berührungspunkt wird Dirac Punkt genannt und ist in Abbildung 2.3b gezeigt.<sup>102-105</sup> Diese Besonderheit ist unter anderem dafür verantwortlich, dass sich Elektronen im Graphen in der Nähe des K-Punkts wie masselose Fermionen verhalten.<sup>50,106</sup> Wird Graphen jedoch durch elektronische Einflüsse manipuliert, kann sich die Position dieses Dirac Punkts ändern oder der Dirac Punkt vollständig aufgelöst werden. Starke Kopplung zu einem Substrat kann eine Dotierung des Graphens zur Folge haben. Im Falle einer negativen Dotierung, wie im Falle von Nickel<sup>107,108</sup>, Cobalt<sup>109</sup> oder Kupfer<sup>110,111</sup> als Substrat, kann der Dirac Punkt wie in Abbildung 2.3c gezeigt verschoben werden.<sup>112,113</sup> Eine p-Dotierung hat den gegenteiligen Effekt. In der Literatur wird auch eine Aufspaltung beziehungsweise Zerstörung des Dirac Punkts, wie in Abbildung 2.3d gezeigt, diskutiert.<sup>56,114-119</sup> Zusätzlich zu der Dotierung des Graphens bewirkt eine starke Kopplung zu einem Substrat die Hybridisierung von Graphen Zuständen mit Substrat Zuständen.<sup>107</sup> Eine Möglichkeit, diese Dotierung und Hybridisierung zu unterbinden, abzuschwächen oder zu manipulieren, liegt in der Interkalation von Metall- oder Halbleiteratomen.<sup>108</sup> Wird eine Schicht aus Gold<sup>55,112,120</sup>, Kupfer<sup>55,57,120</sup> oder Germanium<sup>56</sup> zwischen das Substrat und die Lage Graphen gebracht, wird der Effekt aufgehoben oder gemindert und die elektronischen Eigenschaften des Graphens nähern sich denen im freistehenden Zustand an.

Seit 2004 die Herstellung von Graphen mittels Exfoliation<sup>84</sup> entdeckt wurde, sind zahlreiche weitere Methoden zur Herstellung sehr reiner, gut geordneter und stabiler Gra-

phenschichten entwickelt worden. Einige Verfahren waren bereits davor bekannt, jedoch konnte das Produkt nicht als Graphen identifiziert werden. Die ursprünglich verwendete Exfoliation von festen HOPG Kristallen ist sehr aufwendig und nicht in größerem Maßstab zu realisieren. Eine weitere mechanische Methode besteht in der Exfoliation aus einer flüssigen Lösung. Durch Rühren mit sehr hoher Frequenz<sup>121</sup> oder Ultraschall Bestrahlung und anschließender Zentrifugation<sup>122,123</sup> werden von Graphit Flocken aus Graphen abgetrennt. Das Graphit befindet sich dabei in einer Dispersion mit wässriger oder organischer Lösung. Chemisch ist die Synthese von Graphen durch Reduktion von Graphitoxid mit Schwefelwasserstoff, Hydrazin oder Eisen(II)-Ionen möglich.<sup>124,125</sup> Eine Dispersion von Graphitoxid in purem Hydrazin liefert Graphen Filme mit Größen von bis zu 40  $\mu\text{m}$ .<sup>126</sup>

In einer weiteren Methode zur Herstellung von einlagigem Graphen werden Substrate, meistens Metalle, zum Wachstum der Schichten verwendet. Eine gängige Variante dafür stellt das Wachstum von Graphen auf Siliciumcarbid dar. Durch die Zufuhr thermischer Energie werden die Siliciumatome der obersten Schicht verdampft und der verbleibende Kohlenstoff reduziert, so dass sich eine geschlossene Lage Graphen auf dem Siliciumcarbid-Kristall bildet.<sup>127-129</sup> In diesem Fall wird bereits vorhandener Kohlenstoff des Substrats für das Wachstum verwendet. Eine weitere Möglichkeit bietet das Anreichern des Substrats mit Kohlenstoffverbindungen. Üblicherweise wird die hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in den Substraten ausgenutzt, welcher dann durch Erhitzen auf hohe Temperaturen an die Oberfläche segregiert und eine geschlossene Schicht Graphen bildet. Um die Löslichkeit des Substrats zu erhöhen, kann auch bereits während der Exposition mit Kohlenstoffverbindungen erhitzt werden.<sup>129-131</sup> Als Quelle für den Kohlenstoff dienen in der Regel kurzkettige Alkane, wobei sämtliche organische Verbindungen denkbar sind, so zum Beispiel Kekse, Insektenbeine oder Abfall.<sup>132</sup> Ein zusätzliches Verfahren besteht in der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition*, CVD). Hierbei wird ein zugeführtes, kohlenstoffhaltiges Gas an der Substratoberfläche gespalten. Voraussetzung dafür ist, dass flüchtige Komponenten der Kohlenstoffquelle dabei entweichen. Häufig wird dafür Ethen oder Propen verwendet.<sup>133</sup> Auf diese Weise kann Graphen auf Metalloberflächen wie Nickel<sup>134</sup>, Kupfer<sup>135,136</sup>, Platin<sup>137,138</sup> oder Rhodium<sup>139</sup> neben zahlreichen weiteren hergestellt werden. Über Rollenverfahren sind sogar metergroße Schichten möglich.<sup>99</sup> In diesen drei Methoden wird Graphen jeweils epitaktisch auf einem Substrat erzeugt, die kristallographische Struktur folgt der Vorgabe der Struktur des Substrats. Stimmen die Gitterkonstanten des Substrats gut mit denen des Graphens überein, wie es bei einer Ni(111)-Oberfläche der Fall ist<sup>140,141</sup>, so werden bevorzugt ebene Schichten gebildet, während größere Abweichungen der Gitterkonstanten zu gewellten Lagen führen, wobei auch die Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen hierfür bedeutend ist.<sup>133</sup>

## 2.3. Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) handelt es sich um eine meist nicht-destruktive, oberflächenempfindliche Methode zur Analyse von Feststoffen, Gasen oder Flüssigkeiten. Letztere stellen aufgrund der Notwendigkeit sehr niedriger Drücke jedoch eine große Herausforderung dar. Die Methode beruht darauf, dass mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung bekannter Energie Elektronen aus Rumpf- oder Valenzniveaus des zu untersuchenden Stoffs als Photoelektronen herausgeschlagen und anhand ihrer kinetischen Energie analysiert werden. Diesem Prozess liegt der äußere Photoelektrische Effekt zu Grunde, dessen Auswirkungen erstmals von Alexandre Becquerel 1839 beobachtet wurden.<sup>142</sup> Näher beleuchtet wurde der Effekt 1887/88 von Heinrich Hertz und Wilhelm Hallwachs, ehe Albert Einstein ihn 1905 erklärte.<sup>143–145</sup> Letzterer erhielt dafür 1921 den Nobelpreis für Physik.

Zur Anregung der Elektronen können verschiedene Strahlungsquellen mit Energien im Bereich von ultraviolettem Licht bis Röntgenstrahlung verwendet werden. Um Elektronen aus Rumpfniveaus anregen zu können ist eine höhere Energie nötig als für Elektronen aus Valenzniveaus, so dass hierfür energiereichere Röntgenstrahlung benötigt wird. Zur Erzeugung dieser werden entweder Röntgenröhren mit Mg- und Al-Anoden oder durchstimmbares Synchrotron-Licht verwendet. In Röntgenröhren werden mittels beschleunigter Elektronen Löcher im Anodenmaterial kreiert, welche unter Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung wie zum Beispiel der  $K\alpha$ -Linie von Elektronen des Anodenmaterials aus höheren Niveaus aufgefüllt werden. Anregungsstrahlung im ultravioletten Bereich wird mit Helium-Entladungslampen generiert, in denen ein Plasma durch Anlegen einer Hochspannung gezündet wird, wodurch He-Atome angeregt werden. Bei der Relaxation dieser He-Atome in den Grundzustand wird charakteristische UV-Strahlung frei. Rumpf- und Valenzelektronen verfügen über verschiedene, energieabhängige Wirkungsquerschnitte für den Prozess der Photoionisation<sup>146</sup>, so dass für Photoelektronenspektroskopie der Rumpfniveaus Röntgenstrahlung, für Valenzniveaus UV-Strahlung verwendet wird. Dementsprechend wird von XPS (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und UPS (engl. *UV photoelectron spectroscopy*, UV-Photoelektronenspektroskopie) gesprochen.

Absorbiert die Probe ein Photon mit ausreichend hoher Energie  $h\nu$ , werden Elektronen mit einer kinetischen Energie  $E_{kin}$  emittiert. Damit das Elektron nicht nur seinen gebundenen Zustand, sondern auch die Probe im Ganzen verlassen kann, muss zusätzlich zur Bindungsenergie  $E_B$  noch die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_{Probe}$  aufgebracht werden. Da die Probe in leitendem elektrischen Kontakt zum Spektrometer steht, sind die Fermi-Niveaus angeglichen und die Austrittsarbeit der Probe kann durch die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_{Spektrometer}$  ersetzt werden. Daraus ergibt sich die Grundgleichung der Photoelektronenspektroskopie, gezeigt in Gleichung 2.1.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{Spektrometer} \quad (2.1)$$

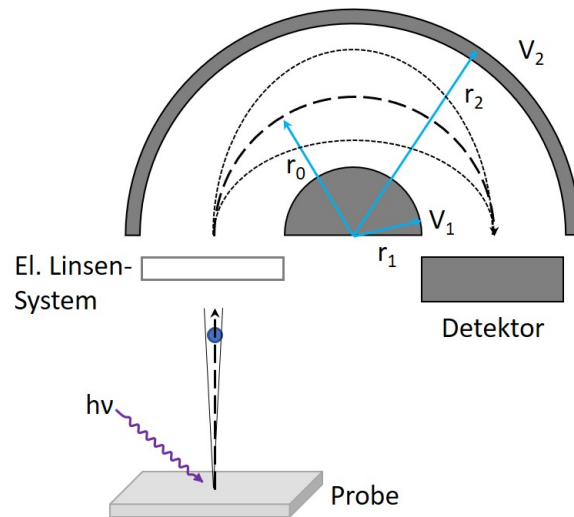


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Hemisphärischen Elektronen Analysators. Nur Elektronen mit der zuvor eingestellten kinetischen Energie können den Analysator durchqueren. Elektronen zu niedriger kinetischer Energie stoßen auf die innere Halbkugel, mit zu hoher kinetischer Energie auf die äußere.

Die emittierten Elektronen werden in einem Analysator nach ihrer kinetischen Energie getrennt und anschließend detektiert. Mit Hilfe von Gleichung 2.1 kann aus der gemessenen kinetischen Energie die Bindungsenergie der Elektronen berechnet werden. Diese erlaubt eine genaue Zuordnung der Photoelektronen sowohl zu dem Element, als auch zu dem Orbital, aus dem das Elektron emittiert wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Bindungsenergie eines Elektrons Aussagen über den chemischen und physikalischen Zustand der Probe. Dazu zählen Oxidationszustand, Bindungspartner und Hybridisierung. Mit Hilfe der Empfindlichkeitsfaktoren können zudem die Intensitäten der Signale verwendet werden, um die Anzahl der Emitter und damit die Zusammensetzung oder Schichtdicke einer Probe zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.6).

Die Auflösung der Elektronen nach ihren kinetischen Energien wird oft mit einem Hemisphärischen Elektronen Analysator (HSA) bewerkstelligt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.4 gezeigt. In dieser Bauart für einen Analysator wird zwischen den beiden Halbkugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  (innen und außen) eine Potentialdifferenz  $\Delta V$  angelegt, welche die einfallenden Elektronen auf eine Kreisbahn  $r_0$  durch den Analysator bringt. Diese Potentialdifferenz wird so gewählt, dass nach Gleichung 2.2 nur Elektronen mit der zuvor eingestellten Passenergie  $PE$  den Analysator durchqueren können.<sup>147</sup>

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{PE}{e} \cdot \left[ \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right] \quad (2.2)$$

Die Wahl der Passenergie spielt hierbei nach Gleichung 2.3 eine entscheidende Rolle für das Auflösungsvermögen des Analysators.<sup>148,149</sup> Hier sind  $\Delta E$  das Auflösungsvermögen

## 2. Theoretische Grundlagen

des Analysators,  $W_S$  und  $W_F$  die jeweilige Breite des Eingangs- und Austrittsspalts des Analysators und  $\alpha$  die Breite des eintreffenden Elektronenstrahl, angegeben als Winkel.

$$\frac{\Delta E}{PE} = \frac{W_S + W_F}{4r_0} + \frac{\alpha^2}{2} \quad (2.3)$$

Generell können Analysatoren dieser Art auf zwei verschiedene Weisen betrieben werden. Die in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Messungen wurden ausschließlich im *Fixed Analyzer Transmission* Modus (FAT) durchgeführt. Hierbei wird die Passenergie und damit die angelegte Potentialdifferenz zwischen den Halbkugeln während einer Messung konstant gehalten. Über das elektrische Linsensystem werden die einfallenden Elektronen mittels eines retardierenden oder beschleunigenden Feldes auf die eingestellte Passenergie gebracht. Hierbei entspricht jeder zu messenden kinetischen Energie eine bestimmte Abbrems- oder Beschleunigungsspannung, so dass diese im Verlauf einer Messung über einen Energiebereich entsprechend durchgeföhren wird. Durch die konstante Passenergie wird der Beitrag des Analysators zur Auflösung konstant gehalten. Der zweite, hier nicht verwendete Betriebsmodus wird *Fix Retard Ratio* (FRR) genannt. Hierbei wird das Verhältnis aus kinetischer Energie und Passenergie konstant gehalten, die auf den beiden Halbkugeln angelegten Potentiale werden also innerhalb einer Messung variiert.<sup>150</sup> In beiden Fällen werden die Elektronen nach durchqueren des Analysators von Detektoren wie Kanalelektronenvervielfachern oder Mikrokanalplatten, in denen die ankommenden Elektronen eine Kaskade von Sekundärelektronen auslösen, über den erzeugten Stromfluss registriert.

Steht eine gepulste Strahlenquelle wie an manchen Synchrotrons durch Single-Bunch-Betrieb oder ein Chopper-Rad zur Verfügung, so können ebenfalls Flugrohr-Analysatoren verwendet werden, da diese eine diskrete Startzeit der Anregung brauchen, um die Flugdauer der Elektronen bestimmen zu können. In diesen *Time-of-Flight* Analysatoren (TOF, engl. für Flugzeit) wird die kinetische Energie der Elektronen sowohl aus der Flugzeit, als auch aus dem Auftreffpunkt auf einer zweidimensionalen Detektorplatte berechnet. Durch die Verwendung dieser Bauart für Analysatoren können höhere Transmissionen sowie zeitgleich Messungen mit Winkelauflösung erreicht werden.<sup>151-153</sup>

Vereinfacht dargestellt kann der Prozess der Photoemission in drei Stufen separiert und diskutiert werden, wie von Berglund und Spicer<sup>154</sup> vorgeschlagen. Im ersten Teilschritt findet die Photoionisation der Probe statt. Ein Elektron wird nach Absorption der einfallenden elektromagnetischen Strahlung in ein höheres Energieniveau angeregt. Diese Anregung kann ins Kontinuum oder in ein diskretes Niveau erfolgen. Nach der Anregung verbleibt ein unbesetztes Loch zurück. Um aus diesem angeregten Zustand zu relaxieren, füllt ein Elektron höheren Niveaus das Loch auf. Die dabei entstehende Energie kann auf zwei verschiedene Arten die Probe verlassen. Einerseits unter Aussendung eines Lichtquants mit Energie im Röntgenbereich, in diesem Fall spricht man von Röntgenfluoreszenz. Andererseits kann die entstehende Energie strahlungsfrei auf ein weiteres Elektron des Atoms übertragen werden, welches dann als Auger-Elektron

ebenfalls emittiert wird. Diese Auger-Elektronen werden bei der Photoelektronenspektroskopie zusätzlich detektiert, ihre kinetische Energie ist jedoch nicht von der Anregungsenergie abhängig. Die beiden genannten Sekundärprozesse konkurrieren miteinander. Die Wahrscheinlichkeit, welcher Prozess stattfindet, hängt in großen Teilen von der Ordnungszahl ab.<sup>147,155</sup> Eine schematische Darstellung der Photoionisation sowie der erwähnten Sekundärprozesse, durch die das System in den Grundzustand relaxiert, ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Im zweiten Teilschritt des Modells durchwandert das emittierte Photoelektron den Festkörper der Probe bis hin zur Oberfläche. Dieser Transport ist durch elastische und inelastische Stöße sowie Streuung mit Verlustprozessen verbunden, wodurch neben Satelliten im Spektrum auch Sekundärelektronen entstehen, die für einen ansteigenden Untergrund sorgen. Diese Verlustprozesse tragen einen großen Anteil daran, weshalb die Photoelektronenspektroskopie zu den oberflächensensitiven Methoden zählt, da Elektronen aus größerer Tiefe zu viel Energie verlieren, um die Probe in Richtung Analysator zu verlassen.

Den abschließenden Teilschritt stellt der Austritt des Elektrons aus der Probe dar. Hierbei wird unter Aufbringung der Austrittsarbeit der Probe die Grenzfläche zwischen Oberfläche und Vakuum überschritten. Bei der Betrachtung der Photoemission mit dem Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer sollte beachtet werden, dass einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. Exakte Angaben des Ortes eines Elektrons sind quantenmechanisch nicht möglich und ebenso sind weitere Wechselwirkungen durch inelastische Stöße der emittierten Elektronen auch außerhalb des zweiten Teilschritts möglich. Der exakte elektronische Einfluss der Oberfläche kann ebenfalls zu zahlreichen Effekten führen, denen das Modell nur in Grenzen gerecht wird.<sup>156</sup>

### 2.3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Da für die Anregung kernnaher Elektronen aus Rumpfniveaus vergleichsweise hohe Energien notwendig sind, wird häufig die  $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung von Magnesium ( $h\nu = 1253,6\text{ eV}$ ) oder Aluminium ( $h\nu = 1486,6\text{ eV}$ ) verwendet. Ein exemplarisches Spektrum ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Wie für XPS geläufig wird die Intensität als Zählrate (engl. cps, *counts per second*) in Abhängigkeit der Bindungsenergie gezeigt. Das Spektrum weist Peaks und Signale unterschiedlicher Herkunft auf. Die rot markierten Peaks stellen die Photoemissionspeaks des Nickels dar. Beginnend kurz unterhalb der Fermi-Kante, bei sehr kleinen Bindungsenergien, ist das Ni 3d-Signal, welches Teil des Valenzbandes ist, zu sehen. Mit steigender Bindungsenergie sind Ni 3p, Ni 3s, der sehr intensive Ni 2p sowie der Ni 2s-Peak zu beobachten. Die relative Intensität der gemessenen Signale ist dabei zu großen Teilen von dem Wirkungsquerschnitt der Photoionisation für das jeweilige Orbital abhängig. Ebenfalls von Bedeutung für die Intensität sind Faktoren wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen, welche von der kinetischen Energie abhängt (siehe Abschnitt 2.6), die Anzahl der Emitter pro Volumeneinheit und das Transmissionsvermögen des Analysators, welches in einem gewissen Rahmen abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen sein kann.

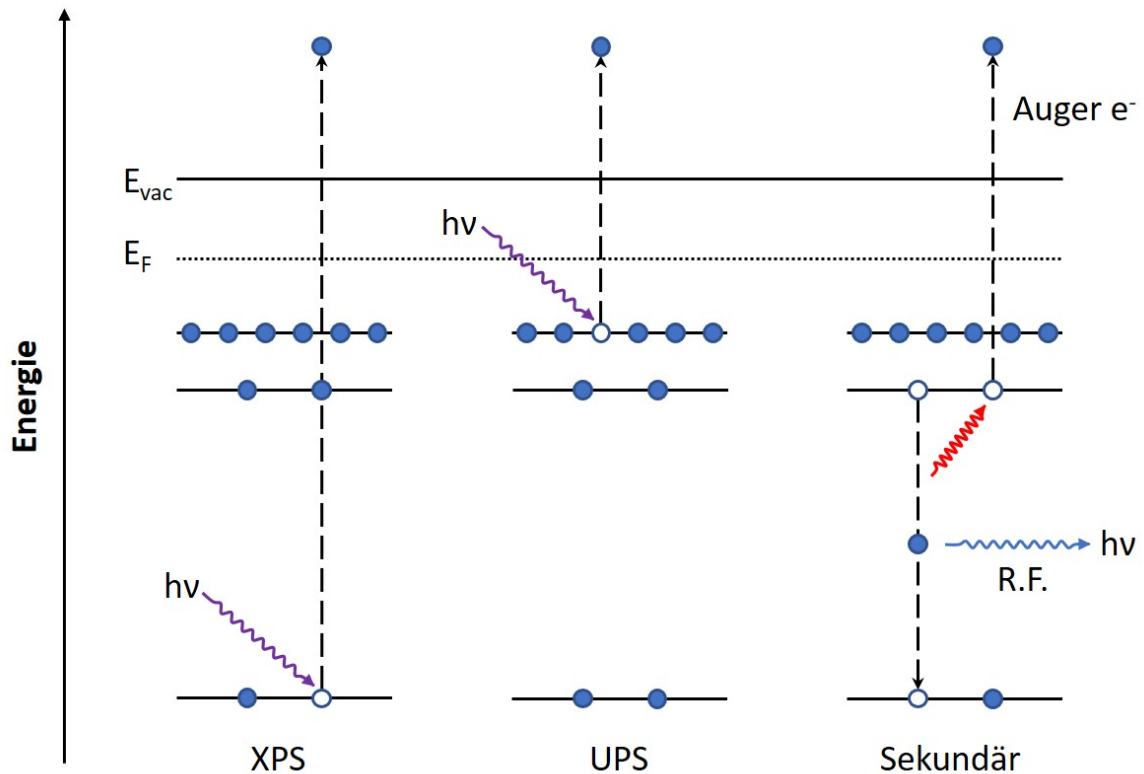


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Photoemissions-Prozesses für XPS und UPS. Ebenfalls gezeigt sind die zwei Sekundärprozesse Röntgenfluoreszenz (R.F.) und der Auger-Prozess (Auger  $e^-$ ), über die das System in den Grundzustand zurück gelangen kann. Blaue Punkte stellen Elektronen dar, Löcher sind mit weißen Punkten gekennzeichnet.

Um Aussagen über die Intensität von Signalen oder Verhältnissen von Emitttern treffen zu können, ist es meist nicht ausreichend, die reine Peakhöhe zu betrachten. Viel mehr muss die Fläche unter dem Peak bestimmt werden, da verschiedene Effekte der Verbreiterung auftreten und einen Einfluss auf die Fläche haben können. Üblicherweise wird eine Faltung aus Lorentz- und Gaußfunktion verwendet, um Peakformen adäquat zu beschreiben.<sup>157</sup> Die Lorentzfunktion, Gleichung 2.4, beschreibt dabei Einflüsse der natürlichen Lebensdauer des Zustandes auf die Breite eines Signals, während die in Gleichung 2.5 gezeigte Gaußfunktion gerätespezifische Einflüsse, wie die Bandbreite der verwendeten Anregung oder das Auflösungsvermögen des Spektrometers, beschreibt. In beiden Fällen ist  $E_0$  die energetische Position des Peakmaximums und  $\beta$  die halbe Halbwertsbreite (FWHM, engl. *full width at half maximum*).

$$L(E) = \left\{ 1 + \left[ \frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2.4)$$



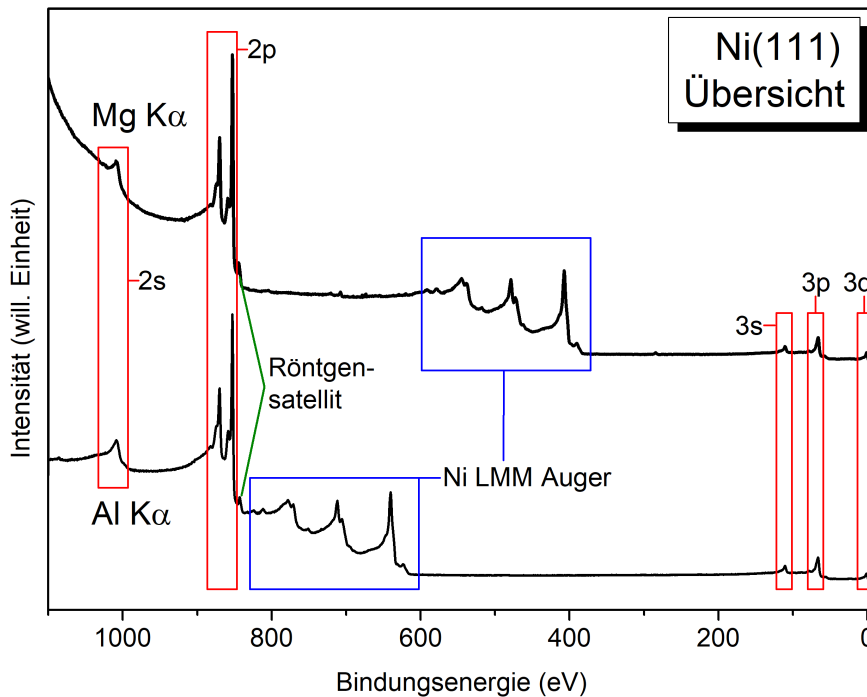


Abbildung 2.6.: XPS-Messung eines sauberen Ni(111)-Kristalls gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung (oben,  $h\nu = 1253,6$  eV) und Al K $\alpha$ -Strahlung (unten,  $h\nu = 1486,6$  eV). Die Photoemissionspeaks des Nickels sind mit einem roten Kasten markiert, es handelt sich um Ni 3d, Ni 3p, Ni 3s, Ni 2p und Ni 2s. Mit einem blauen Kasten sind die Ni LMM Auger-Peaks gekennzeichnet. Eine grüne Linie markiert zu beobachtende Röntgensatelliten.

$$G(E) = \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\} \quad (2.5)$$

Eine Beschreibung dieses Voigt-Profiles, welches aus der Faltung resultiert, ist in Gleichung 2.6 gezeigt.

$$V(E) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E') \cdot G(E - E') dE' \quad (2.6)$$

Wird kein entsprechendes Programm zur Darstellung der Linienprofile verwendet, kann die Voigtfunktion durch das Produkt oder die Summe aus Lorentz- und Gaußfunktion angenähert werden, um eine manuelle Faltung zu vermeiden, wobei die Verwendung einer Summe in der Regel bessere Ergebnisse liefert.<sup>158</sup>

Metalle nehmen in der Betrachtung der Peakform eine gesonderte Rolle ein. Die hohe Zustandsdichte im Valenzband ermöglicht Wechselwirkungen des durch Photoionisation entstandenen Lochs mit Elektronen des Valenzbandes, wodurch sie eine asymmetrische Flanke zur Seite niedrigerer kinetischer Energie aufweisen. Durch den Asymmetriefaktor  $\alpha$  in der in Gleichung 2.7 gezeigten Doniach-Sunjic-Funktion<sup>159</sup> wird dies

## 2. Theoretische Grundlagen

berücksichtigt. Diese ersetzt die Lorentzfunktion und wird dementsprechend in einer Faltung mit der Gaußfunktion verwendet.

$$DS(E) = \beta \cdot \frac{\cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \tan^{-1} \left( \frac{E - E_0}{\beta} \right) \right\}}{[(E - E_0)^2 + \beta^2] \frac{1 - \alpha}{2}} \quad (2.7)$$

Wie dem gezeigten Spektrum zu entnehmen ist, bestehen die Photoemissionspeaks einiger Orbitale nicht aus einer einzelnen Linie, sie sind in ein Dublett aufgespalten. Aufgrund der hohen Intensität ist dieser Effekt im hier gewählten Beispiel am deutlichsten bei dem Ni 2p-Signal zu beobachten. Der Grund für diese Aufspaltung ist die Spin-Bahn-Kopplung. Für Elektronen aus Orbitalen mit einer Nebenquantenzahl  $l > 0$  bewirkt die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses und des Spins eine Aufhebung der Entartung, so dass die Signale aufgespalten werden. Hierbei haben die magnetischen Momente des Bahndrehimpulses und des Spins die Möglichkeit, sich parallel oder antiparallel zueinander auszurichten, was zu einem Gesamtdrehimpuls des Zustands von  $j = l + s$  für eine parallele Ausrichtung und  $j = l - s$  für antiparallele Ausrichtung führt. Im Falle eines p-Orbitals mit  $l = 1$  findet somit eine Aufspaltung in  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$  statt. Das Verhältnis der Intensitäten lässt sich aus dem Quotienten der Multiplizität des jeweiligen Gesamtdrehimpulses  $2j + 1$  berechnen. Für das hier gewählte Beispiel wird also ein Intensitätsverhältnis von 4:2 erwartet, wobei der Peak höheren Gesamtdrehimpulses stets der intensivere ist. Bei dieser Art der Berechnung des Gesamtdrehimpulses für mehrere Elektronen handelt es sich um die Russel-Saunders-Kopplung. Bei dieser wird der Gesamtdrehimpuls des Systems aus der Summe des Gesamtbahndrehimpulses und des Gesamtspins gebildet. Diese Näherung verliert an Güte für Systeme mit höherer Kernladungszahl, so dass hier Einflüsse der jj-Kopplung für eine genaue Vorhersage nicht vernachlässigt werden können.<sup>160</sup> Bei dieser Art der Kopplung wird der Gesamtdrehimpuls des Systems durch Kombination der Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen gebildet.

Ohne die Verwendung eines Monochromators kann es bei dieser Art der Anregung zur Ausbildung von Röntgensatelliten kommen. Bei der Erzeugung der  $K\alpha$ -Strahlung in dem Anodenmaterial finden auch Übergänge höherer Energie wie der  $K\alpha_3$ -Übergang statt. Da bei der Umrechnung von kinetischer Energie in Bindungsenergie nach Gleichung 2.1 von der hauptsächlich vorliegenden Energie des  $K\alpha_{1,2}$ -Übergangs ausgegangen wird, tauchen diese Röntgensatelliten, die wegen der höheren Anregungsenergie über höhere kinetische Energie verfügen, bei einer Auftragung gegen die Bindungsenergie zu kleineren Energien verschoben auf.

Darüber hinaus sind in XP-Spektren weitere Effekte abseits der erwarteten Photoemissions- und Auger-Peaks zu beobachten. Nach der Photoionisation kann das emittierte Elektronen einen Teil seiner kinetischen Energie auf ein benachbartes Elektron abgeben, die gemessene kinetische Energie wird um den Betrag der Anregung reduziert und führt zu einem diskreten, entsprechend verschobenen, zusätzlichen Signal.

Wird das benachbarte Elektron ebenfalls emittiert, handelt es sich um einen *shake-off*-Satelliten, wird es in ein unbesetztes Orbital angeregt um einen *shake-up*-Satelliten. In organischen Molekülen lassen sich letztere häufig in einem Zusammenhang mit  $\pi^*$ -Übergängen beobachten.<sup>161,162</sup>

Durch Verunreinigung des Anodenmaterials der Anregungsquelle oder einer ungewollten, parallelen Anregung einer zweiten verbauten Anode kann es zu Geisterpeaks im Spektrum kommen. Diese entstehen durch die Anregung mit abweichender Energie durch die Fremdstrahlung, wodurch die emittierten Elektronen eine andere kinetische Energie und daraus resultierend abweichende, berechnete Bindungsenergie haben. Üblicherweise sind diese Peaks um bekannte Energiewerte zwischen den Anregungen verschoben und von deutlich geringerer Intensität, da die Anregung nicht gezielt und nur in kleinen Bereichen der Strahlungsquelle stattfindet.

### 2.3.2. UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Die UV-Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem gleichen Effekt und Messprinzip wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Zur Anregung wird UV-Licht mit vergleichsweise niedrigerer Energie verwendet, welches oft in Helium-Entladungslampen erzeugt wird. Bei auf dieser Weise erzeugter UV-Strahlung kann entweder der He I Übergang mit einer Energie von 21,22 eV oder der He II Übergang mit einer Energie von 40,81 eV verwendet werden. Die Verwendung von durchstimmbarer Synchrotronstrahlung im entsprechenden Energiebereich ist ebenfalls möglich. Da die von der kinetischen Energie abhängige inelastische mittlere freie Weglänge für die meisten Materialien ein Minimum im Bereich von 20 bis 40 eV hat<sup>163</sup>, ist UPS eine äußerst oberflächenempfindliche Analysemethode. Die inelastische mittlere freie Weglänge ist definiert als die durchschnittliche Entfernung, die ein emittiertes Photoelektron zurücklegen kann, ehe es inelastische Stöße erfährt.<sup>164</sup> Da dieser Wert deutlich kleiner als die Eindringtiefe der Anregungsstrahlung ist, bestimmt er maßgeblich die Oberflächenempfindlichkeit der Methode, da Elektronen aus größerer Tiefe am Austritt aus der Probe gehindert werden.

Aufgrund der niedrigen Energie der Anregungsstrahlung können durch ultraviolettes Licht keine kernnahen Rumpfelektronen emittiert werden. Die Methode eignet sich entsprechend ausschließlich zu Untersuchungen des Valenzbandes. Die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation sind energieabhängig, so dass die Übergänge im Bereich des Valenzbandes bei UV-Strahlung deutlich intensiver auftreten, als bei der Anregung mit Röntgenstrahlung. Davon sind unterschiedliche Elemente verschieden betroffen, so dass Signale der organischen Liganden oft die Spektren dominieren, während die Signale der Metallatome schwächer erscheinen.<sup>165</sup>

Durch Analyse der Elektronen mit der größten gemessenen kinetischen Energie ist es möglich, die höchsten besetzten Zustände des Systems zu untersuchen. In Metallen und

## 2. Theoretische Grundlagen

Halbleitern stellen diese Zustände die Kante des Valenzbandes dar, wobei dieses im Falle der Metalle bis an das Fermi-Niveau reicht. In organischen Systemen handelt es sich dabei um das HOMO (*highest occupied molecular orbital*, engl. für höchstes, besetztes Molekülorbital). In organischen Halbleitern entspricht das HOMO dem Valenzband.

Eine scharfe Kante, an der die gemessene Intensität schlagartig absinkt, ist am kinetisch niederenergetischen Rand des Spektrums zu beobachten. Dieser *secondary electron cut-off* (SECO, engl. für Sekundärelektronen-Kante) tritt bei der Energie auf, bei der die Anregungsenergie gerade noch ausreicht, die Bindungsenergie eines Elektrons sowie die Austrittsarbeit der Probe aufzubringen, so dass das Elektron diese verlassen kann. Für Elektronen an dieser Kante wurde die Anregungsenergie komplett in die Bindungsenergie und die Austrittsarbeit der Probe umgesetzt. In Abbildung 2.7 ist ein solches Valenzbandspektrum von Nickel gezeigt. Schematisch ist die Aufteilung der Anregungsenergie für SECO-Elektronen in einem Energiediagramm gezeigt. Damit die SECO-Elektronen genug Energie haben, um den Analysator zu erreichen, werden sie mit einer Vorspannung von 10 V beschleunigt. Diese Vorspannung ist in der Darstellung des Spektrums bereits berücksichtigt und das Spektrum entsprechend verschoben. Der Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie  $h\nu$ , der Breite des Spektrums  $W$ , der Position der Fermi-Kante  $E_F$  sowie des SECO  $E_{SECO}$  ist in Gleichung 2.8 gezeigt und verdeutlicht, dass die Austrittsarbeit der Probe auf diese Weise zugänglich ist.

$$\phi_{Probe} = h\nu - W = h\nu - (E_{SECO} - E_{Fermi}) \quad (2.8)$$

## 2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS von engl. *X-ray absorption spectroscopy*) handelt es sich um eine oberflächensensitive Spektroskopie für Festkörper, bei der mittels Absorption von Röntgenstrahlung Elektronen üblicherweise aus Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus angeregt oder emittiert werden. Im Gegensatz zu UPS und XPS ist eine Anregung mit diskreter Anregungsenergie nicht ausreichend, ähnlich wie bei der UV/Vis-Spektroskopie ist eine durchstimmbare, in der Energie variierbare Strahlenquelle nötig. Im Bereich der Röntgenstrahlung ist dies ausschließlich durch die Nutzung von Synchrotronstrahlung möglich. Durch Übergänge in unbesetzte Zustände, wie antibindende Atom- oder Molekülorbitale, können Informationen über Struktur, Ordnung, Orientierung sowie elektronischer Eigenschaften der Probe gewonnen werden. In einem gewissen Rahmen ist auch die Besetzung der Orbitale dadurch zugänglich.<sup>166-168</sup>

Wird eine Probe mit Strahlung im energetischen Bereich um die Ionisationsenergie eines besetzten Orbitals angeregt, so tritt bei Erreichen der Resonanzenergie des untersuchten Übergangs eine Anregung der Elektronen statt und eine Absorptionskante ist im Spektrum zu beobachten. Üblicherweise wird zur Durchführung einer Messung die

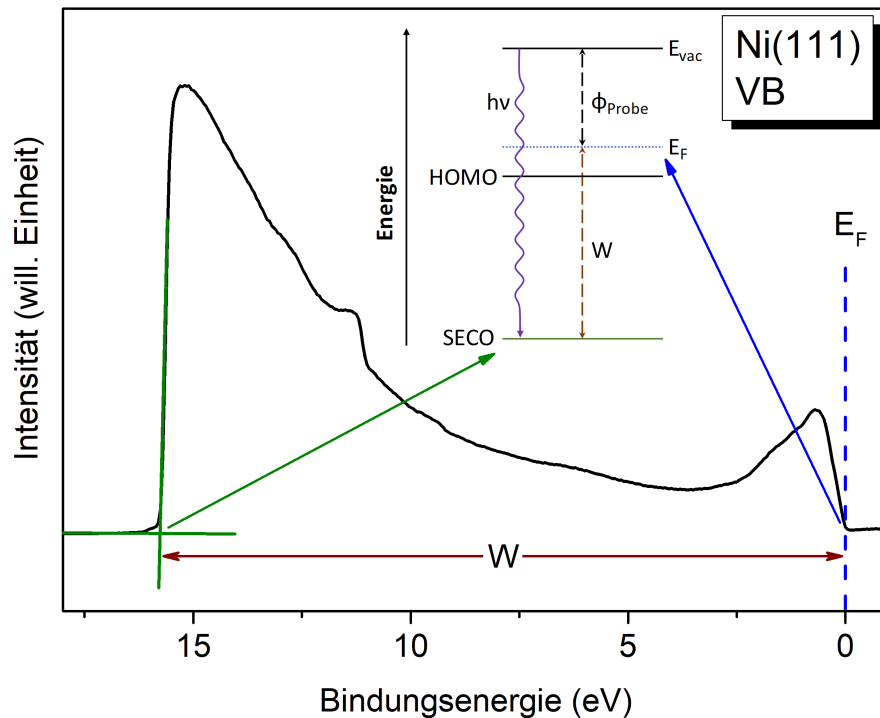


Abbildung 2.7.: Valenzbandspektrum eines sauberen Ni(111)-Kristalls gemessen mit He I Anregungsstrahlung ( $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ ). Es wurde 10 V Vorspannung verwendet, welche durch entsprechendes Verschieben des Spektrums in der Darstellung kompensiert wurde. Schematisch gezeigt ist das Energiediagramm für die Emission der Photoelektronen am SECO zur Verdeutlichung des Zusammenhangs der Breite  $W$  des Spektrums und der Austrittsarbeit der Probe. Blau markiert sind Linien zur Bestimmung der Fermi-Kante, grün markiert zur Bestimmung des SECO.

Anregungsstrahlung im Bereich der erwarteten Photoemission durchgeführt und die Absorption in Abhängigkeit der Energie gemessen. Das bei der Photoemission angeregte Rumpfniveau ist dabei namensgebend für die Absorptionskante, jedoch werden diese nach den Schalen, aus denen das Photoelektron stammt benannt. Bei einem Röntgenabsorptionsspektrum des C 1s-Übergangs wird von der C K-Kante gesprochen. Den angeregten Elektronen stehen dabei die gleichen Relaxationsmechanismen wie in der XPS zur Verfügung, der Auger-Prozess und die Emission von Röntgenfluoreszenz (siehe rechtes Schaubild in Abbildung 2.5).

Eine direkte Messung der Absorption ist nur bei transparenten Proben in Form von Transmissionsmessungen möglich, bei denen die verbleibende Röntgenstrahlung nach Passieren der Probe analysiert und detektiert wird. Für Proben, die wie die in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle in den benutzten Dicken keine Transparenz aufweisen, sind andere, indirekte Detektionsmethoden vonnöten. Hierzu können die erwähnten Sekundärprozesse verwendet werden, deren Intensität in Proportionalität zur Absorption

## 2. Theoretische Grundlagen

steht, da eine häufige Anregung auch eine häufige Relaxation durch die Sekundärprozesse nach sich zieht. Eine Möglichkeit zur indirekten Detektion der Absorption stellt somit die Messung der emittierten Röntgenfluoreszenz mit Detektionssystemen aus Plastik- oder Natriumiodid-Szintillatoren dar.<sup>169,170</sup> Aufgrund der vergleichsweise hohen mittleren freien Weglänge von bis zu mehreren hundert Nanometern<sup>171</sup> der emittierten Röntgenphotonen weist diese Methode der Detektion nur eine geringe Oberflächenempfindlichkeit auf. Eine weitere Art, die Sekundärprozesse für eine indirekte Messung der Absorption zu nutzen besteht darin, die emittierten Auger-Elektronen zu detektieren. Diese Methode wird *Auger electron yield* (Auger-Elektronenausbeute) oder kurz AEY genannt. Die emittierten Elektronen werden mit üblichen Analysatoren, die für XPS Verwendung finden, aufgetrennt, so dass ausschließlich die Auger-Elektronen der untersuchten Absorptionskante den Detektor, häufig Kanalelektronenvervielfacher, erreichen. Durch diese Selektion ist ein hohes Signal-Untergrund-Verhältnis gegeben. Die niedrige inelastische mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen sorgt für eine hohe Oberflächenempfindlichkeit. Da der Elektronenanalysator baubedingt nur einen kleinen Teil der in alle Richtungen emittierten Elektronen im Raum abdeckt, bietet AEY nur ein mäßiges Signal-Rausch-Verhältnis. Wird kein Elektronenanalysator verwendet, um gezielt nur die Auger-Elektronen herauszufiltern, so handelt es sich um den *total electron yield* (TEY, engl. für Gesamtelektronenausbeute) Modus. Hierbei werden alle von der Probe durch die Anregung emittierten Elektronen detektiert, wofür ebenfalls übliche XPS Detektoren verwendet werden können. Da sämtliche zur Detektion verfügbaren Elektronen registriert werden, bietet dieser Modus ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Messungen verfügen jedoch aufgrund der fehlenden Selektivität der Methode über einen stark ausgeprägten Untergrund. Eine weitere Art und Weise, das TEY-Signal zu detektieren besteht darin, den Probenstrom in Abhängigkeit der Anregungsenergie zu messen. Die durch die Photoionisation entstandenen Löcher werden durch Elektronen aus dem Probenhalter und damit dem Spektrometer aufgefüllt, es fließt ein Strom dessen Betrag proportional zur Anzahl der Löcher und damit der emittierten Elektronen ist. Mittels äußerst empfindlichen Picoamperemetern kann dieser Strom gemessen und als indirektes Maß der Absorption verwendet werden. In der Gesamtzahl der detektierten Elektronen sind große Mengen an inelastisch gestreuten Elektronen enthalten, die aus tieferen Schichten der Probe stammen und durch Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie eingebüßt haben. Der Beitrag von Signalen aus tieferen Schichten von bis zu 15 nm<sup>172</sup>, abhängig von der Energie der Elektronen, sorgt für eine geringere Oberflächensensitivität. Durch Verwendung eines retardierenden Feldes vor dem Detektor ist es möglich, die Selektivität und Oberflächensensitivität zu verbessern. Dieser Modus wird PEY (*partial electron yield*, partielle Elektronenausbeute) genannt. Das Feld bewirkt, dass niederenergetische Elektronen so stark abgebremst werden, dass sie den Detektor nicht mehr erreichen. Damit liefern diese Elektronen, die aus tieferen Schichten stammen, keinen Beitrag mehr zum Signal.

Wie üblich in Absorptionsspektroskopien ist die Intensität  $I$  eines Übergangs proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit  $\lambda_{if}$ . Wird der Übergang eines Elektrons aus einem Rumpfniveau (Ausgangszustand  $i$  mit der Wellenfunktion  $\Psi_i$ ) in ein unbesetz-

tes Niveau (Endzustand  $f$  mit der Wellenfunktion  $\Psi_f$ ) durch ein Photonenfeld als zeitabhängige harmonische Störung mit dem Störoperator  $\hat{H}'$  betrachtet, ergibt sich mit der Zustandsdichte des Endzustands  $\rho_f(E)$  nach Fermis Goldener Regel<sup>173,174</sup> der in Gleichung 2.9 gezeigte Zusammenhang für die Übergangswahrscheinlichkeit.

$$\lambda_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E) |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.9)$$

Durch die Dipolnäherung kann der Störoperator in dem betrachteten Fall durch das Produkt aus Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  und dem auf die Probe wirkenden elektrischen Feldvektors  $\vec{E}(t)$  ersetzt werden und man erhält Gleichung 2.10.  $\vec{E}$  kann hierbei vor das Integral gezogen werden, wenn linear polarisiertes Licht verwendet wird.

$$\lambda_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E) |\vec{E} \langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.10)$$

Es kann gezeigt werden, dass für Moleküle auf Substraten die Intensität eines Übergangs aus einem 1s-Orbital von der Ausrichtung des Orbitals, in das angeregt wird, bezüglich der Oberfläche und von dem Winkel der einfallenden Strahlung abhängt. Der Zusammenhang ist in Gleichung 2.11 unter Verwendung des Wirkungsquerschnitts  $A$  gezeigt.<sup>166,175</sup> Hierbei bezeichnet  $\theta$  den Winkel zwischen dem einfallenden elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  und der Normale der Oberfläche,  $\beta$  den Polarwinkel und  $\phi$  den Azimutalwinkel des Orbitals, in das angeregt wird, bezüglich der Normale.

$$I = A(\cos^2 \theta \cos^2 \beta + \sin^2 \theta \sin^2 \beta \cos^2 \phi + 2 \sin \beta \cos \beta \sin \theta \cos \theta \cos \phi) \quad (2.11)$$

Im Falle der hier verwendeten Oberflächen mit (111) Orientierung kann diese Gleichung aufgrund der dreizähligen Symmetrie wie in Gleichung 2.12 gezeigt vereinfacht werden, so dass die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel der Moleküle entfällt.<sup>175</sup>

$$I = \frac{A}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)(3 \cos^2 \beta - 1) \right] \quad (2.12)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich der in Abbildung 2.8 gezeigte Zusammenhang zwischen der Intensität eines Übergangs, dem Winkel des einfallenden elektrischen Feldvektors und dem Polarwinkel des beteiligten Orbitals zeigen.

Daraus wird ersichtlich, dass die Intensität von Absorptionsübergängen in erheblichem Maße von der Ausrichtung der Orbitale, in die angeregt wird, abhängt. Durch diesen Sachverhalt ermöglichen winkelabhängige XAS-Messungen mit Synchrotronstrahlung hohen linearen Polarisationsgrades Aussagen über die Orientierung von Molekülen und den beteiligten Orbitalen zu treffen. Eine Verkippung der Probe in Relation zur einfallenden Strahlung führt eine Änderung des Winkels  $\theta$  zwischen der Probenoberfläche und dem elektrischen Feldvektor der Anregungsstrahlung herbei. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit stattdessen der Winkel  $\alpha$  zwischen der Probenoberfläche und der einfallenden Strahlung, die senkrecht zum elektrischen Feldvektor

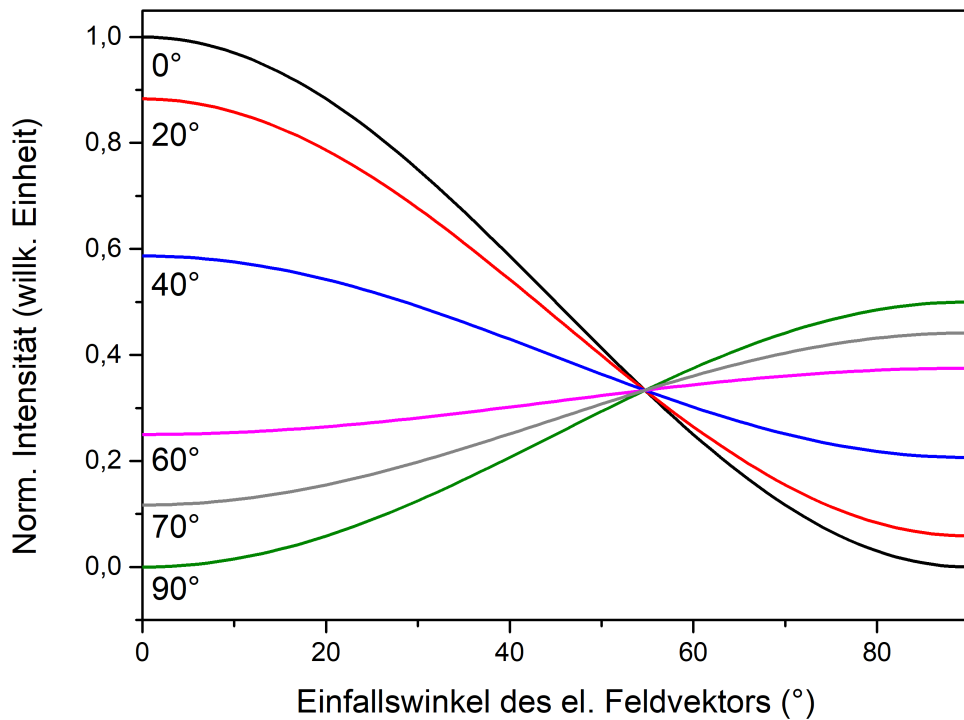


Abbildung 2.8.: Auftragung von Gleichung 2.12 zur Veranschaulichung der Winkelabhängigkeit der Intensitäten für XAS K-Übergänge. Verschiedene Polarwinkel des beteiligten Orbitals sind im Schaubild in diversen Farben gezeigt. Die Winkel sind jeweils auf die Normale der Oberfläche bezogen. Gezeigt ist der Einfallswinkel des elektrischen Feldvektors, der senkrecht zur einfallenden Strahlung steht.

steht, verwendet. Die Werte von  $\alpha$  entsprechen den  $\theta$  Winkeln, jedoch sollte die Betrachtung der Strahlung und der Oberfläche anstatt des elektrischen Feldvektors und der Normale der Oberfläche beachtet werden. Aus praktischen Gründen wird dieser Winkel normalerweise zwischen einem sehr streifenden Einfall mit kleinen Winkeln von  $10^\circ$  oder  $20^\circ$  und normalem Einfall mit  $\alpha = 90^\circ$  variiert und die Intensität der entsprechenden Übergänge gemessen.

Die geometrische Anordnung der Probenoberfläche, exemplarischen Orbitalen und dem elektrischen Feldvektor des einfallenden Strahls ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Als Beispiel dient eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, die auch die hier untersuchten Phthalocyanine beinhalten. Liegt das Molekül flach auf dem Substrat auf, so verläuft auch die Doppelbindung wie in der Abbildung gezeigt parallel zur Oberfläche. Daraus folgend ergibt sich, dass das  $\sigma^*$ -Molekülorbital (blau dargestellt), welches in der Molekülebene liegt, ebenfalls parallel zur Probenoberfläche orientiert ist. Das rot gezeigte  $\pi^*$ -Molekülorbital hingegen ragt senkrecht aus der Molekülebene hinaus und steht damit orthogonal zur Probenoberfläche. Abbildung 2.9a zeigt den Fall für streifenden Einfall der Anregungsstrahlung. Der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  ist senkrecht zu



$\sigma^*$  orientiert, es findet eine schlechte Überlappung statt, so dass der Übergang nach Gleichung 2.12 nicht oder nur schwach zu beobachten ist. Das  $\pi^*$ -Molekülorbital hingegen ist parallel zu  $\vec{E}$  orientiert, der Übergang hat eine hohe Intensität. Entgegengesetzt verhält sich der in Abbildung 2.9b gezeigte Fall für normalen Einfall der Anregungsstrahlung. Parallele Anordnung des  $\sigma^*$ -Orbitals zu  $\vec{E}$  sorgt für hohe Intensität, während in das orthogonal orientierte  $\pi^*$ -Orbital nicht oder nur kaum angeregt wird. Durch die Anisotropie der exemplarischen Übergänge in  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Molekülorbitale kann die Orientierung des Adsorbats auf der Probenoberfläche abgeschätzt werden. Durch eine Auftragung der relativen Intensität des Übergangs in Abhängigkeit von der Verkipfung der Probe kann der Verkipfungswinkel der Moleküle relativ zur Probenoberfläche nach Gleichung 2.12 und Abbildung 2.8 bestimmt werden. Da in dieser Arbeit vorwiegend qualitative Informationen aus dem Dichroismus der XAS-Messungen gewonnen wurde, wird auf eine ausführliche Herleitung dieses Zusammenhangs verzichtet und auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>166,175–178</sup>

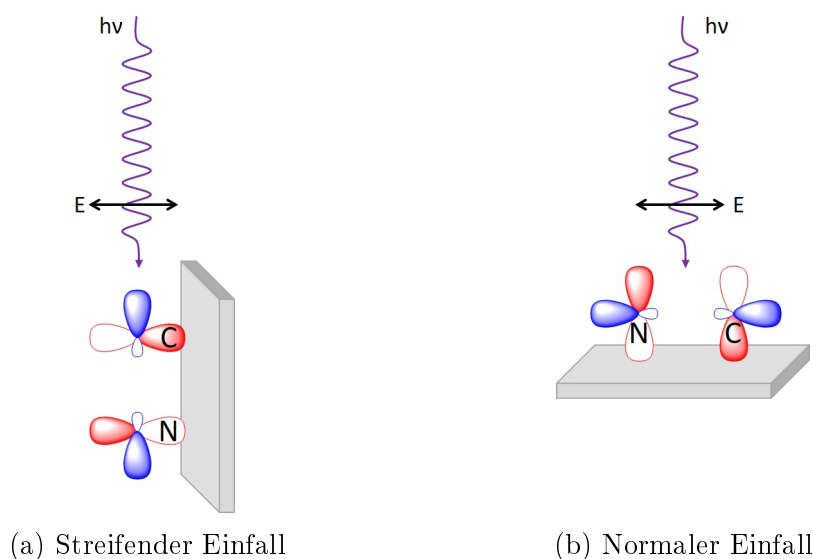


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit von XAS-Messungen. Exemplarisch gezeigt ist eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, wie sie auch in den hier behandelten Phthalocyaninen vorkommt. In dem gewählten Beispiel liegt das Molekül planar auf. Die rot gezeigten Orbitale stellen  $\pi^*$  Orbitale dar, während die blau dargestellten  $\sigma^*$ -Orbitale sind. In (a) ist streifend einfallendes Licht ( $\alpha = 0^\circ$ ) gezeigt. Der Winkel  $\delta$  zwischen  $\vec{E}$  und  $\pi^*$  ist minimal, die Intensität maximal. In (b) ist der Fall für normalen Einfall ( $\alpha = 90^\circ$ ) gezeigt. Zwischen  $\sigma^*$  und  $\vec{E}$  ist der Winkel  $\delta$  minimal, die Intensität maximal.

## 2.5. Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekülschicht

### 2.5.1. Wachstum dünner organischer Schichten und Wachstumsarten

Um ein umfassendes Bild der Eigenschaften und möglicher Wechselwirkungen von Molekülen, insbesondere organischer Halbleiter, zu erhalten, ist es von großer Bedeutung, die Verbindungen nicht nur im *bulk* (engl. für Hauptmasse, große Menge des Stoffs), sondern gezielt an Grenzflächen und in dünnen Schichten zu untersuchen. Das Verhalten an Grenzflächen kann dabei die Wechselwirkungen mit etwaigen Kontakten zu Elektroden oder dergleichen maßgeblich beeinflussen und für Transport- und Leitungseigenschaften von großer Bedeutung sein. Um Einblick in die Charakteristik der organischen Halbleiter an Grenzflächen zu erhalten, müssen oberflächenempfindliche Untersuchungen mit sehr dünnen Schichten durchgeführt werden.

Für das Wachstum und die Untersuchung dünner organischer Schichten im Monolagenbereich, also mit der Dicke von einer einzigen Lage Moleküle, sind äußerst saubere und definiert präparierte Oberflächen sowie eine kontrollierte, sorgfältige und reproduzierbare Präparation der Schichten notwendig. Da sämtliche ungewollte Adsorption von Restgasen oder anderweitige Kontaminationen Ergebnisse und Aussagen aufgrund der sehr oberflächensensitiven Problematik verfälschen, ist es unerlässlich in Bedingungen unter Ultrahochvakuum (UHV) zu arbeiten. Darunter versteht man Drücke von weniger als  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar.<sup>179</sup> Um eine Abschätzung für die Dauer, bis sich eine Monolage Adsorbat aus dem Restgas des Vakuums auf einer sauberen Oberfläche abgesetzt hat zu erhalten kann die Mono-Zeit  $t_{mono}$  wie in Gleichung 2.13 gezeigt verwendet werden.<sup>180</sup> Hierbei ist  $\tilde{n}_{mono}$  die Teilchenzahl pro  $\text{cm}^2$ ,  $p$  der Druck,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $M$  die molare Masse,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Hierbei wird vereinfachend die Annahme getroffen, dass alle auftreffenden Teilchen auch adsorbieren.

$$t_{mono} = \frac{\tilde{n}_{mono}}{pN_A} \sqrt{2\pi MRT} \quad (2.13)$$

Der große Einfluss des herrschenden Drucks auf die Bedeckungszeit wird hierbei deutlich: Bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar adsorbiert eine Monolage, unter Annahme eines Haftkoeffizienten von 1, bereits nach etwa einer Sekunde, bei  $1 \cdot 10^{-11}$  mbar nach mehreren Tagen.

Das Aufbringen der Adsorbate, in diesem Fall organischer Moleküle wie Phthalocyanine, wird häufig durch Organische Molekularstrahlabscheidung (OMBD von engl. *organic molecular beam deposition*) erreicht. Hierbei wird die aufzubringende Substanz in einer Effusionszelle, meist einer Knudsen-Zelle, durch Erhitzen mit einem resistiven Draht zur Sublimation gebracht. Hierzu wird ein Tiegel mit sehr kleiner Öffnung verwendet, durch welche die in der Gasphase befindlichen, sublimierten Moleküle in

das Vakuum der UHV-Kammer expandieren. Die kleine Öffnung des Tiegels bewirkt, sofern sie kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist, die Ausbildung einer molekularen Strömung.<sup>181</sup> Diese Strömung begrenzt die Wechselwirkung der Teilchen im Strahl miteinander, wodurch diese gezielter das zu bedampfende Substrat erreichen. Des weiteren bewirkt die kleine Öffnung des Tiegels, dass die Substanz in der Gasphase innerhalb des Tiegels nicht durch das Austreten des Strahls beeinflusst wird. Diese Methode ermöglicht einen gleichmäßigen Molekularstrahl, in dem die Geschwindigkeit und Energie der Teilchen nur von der Temperatur und der molaren Masse abhängt. Für das kontrollierte Wachstum dünner Schichten wird dieser Strahl auf das Substrat gerichtet oder dieses in den Strahl gefahren, je nach durch die Bauweise bedingten Möglichkeiten, nach dem eine konstante Sublimationsrate erreicht ist. Für geordnetes Schichtwachstum können niedrige Raten förderlich sein, da diese eine laterale Diffusion begünstigen. Zu niedrige Raten können jedoch zur Inkorporation von Fremdadsorbaten führen, wenn diese schneller als das aufzubringende Molekül adsorbieren.<sup>15,182,183</sup> Werden Metalle anstatt organischen Molekülen verdampft, so sind oft sehr hohe Temperaturen nötig. Diese hohe Wärmeabstrahlung kann zur Verdampfung von unerwünschten Kontaminationen und Verunreinigungen führen.

Eine weitere Methode, das Adsorbat zu erhitzen und sublimieren besteht in der Verwendung einer Elektronenstrahlheizung. Anstatt eines resistiven Heizdrahts werden Elektronen aus einem Filament durch eine angelegte Potentialdifferenz auf den Tiegel mit der Substanz beschleunigt. Durch den Aufprall wird der Tiegel und somit die Substanz darin geheizt, so dass eine Sublimation stattfinden kann. Je nach zu verdampfendem Material kann auch beispielsweise ein Draht der Substanz selbst erhitzt werden. Diese sehr gerichtete Art der Sublimation, bei der gezielt ausschließlich die Substanz erhitzt wird, sorgt für sehr saubere Adsorption, da kaum Fremdstoffe oder Kontaminationen sublimiert werden.

Die Sublimationsrate wird in beiden Fällen üblicherweise mit einer Quarzkristall-Mikrowaage (auch Schwingquarz oder QMB von engl. *quartz crystal microbalance* genannt) bestimmt. Das maßgebliche Element dieser Vorrichtung ist der namensgebende Schwingquarz, welcher dank seiner piezoelektrischen Eigenschaften in Schwingungen mit einer Resonanzfrequenz  $f_0$  versetzt werden kann. Diese Frequenz ist unter anderem abhängig von der Dicke bzw. Masse des Kristalls. Wird die Beladung des Kristalls mit einem Adsorbat als Erweiterung des Kristalls betrachtet, ergibt sich für die Änderung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Beladung nach Sauerbrey<sup>184</sup> der in Gleichung 2.14 gezeigte Zusammenhang. Hierbei ist  $\Delta f$  die Änderung der Resonanzfrequenz,  $\Delta m$  die Änderung der Masse,  $A$  die Fläche,  $\rho_q$  die Dichte und  $\mu_q$  das Schermodul des Kristalls. Diese Näherung ist für kleine Frequenzänderungen von weniger als 5% gültig. Durch Berücksichtigung der Dichte des sublimierten Adsorbats kann somit die Schichtdicke, die den Quarzkristall belädt, bestimmt werden.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad (2.14)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

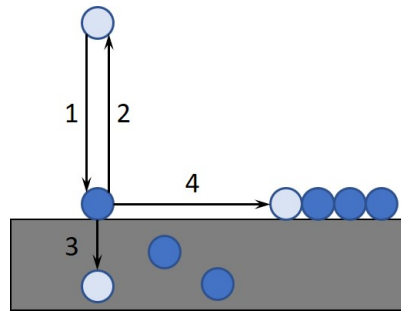


Abbildung 2.10.: Schematische Übersicht der konkurrierenden Prozesse, die bei der Adsorption eines Teilchens auf einer Oberfläche stattfinden können: 1) Adsorption 2) Desorption 3) Einbau in das Kristallgitter des Substrats 4) Oberflächendifusion.

Treffen die sublimierten Moleküle, Atome oder im Allgemeinen Teilchen auf die Substratoberfläche können verschiedene, konkurrierende Prozesse stattfinden. Eine schematische Übersicht der Vorgänge ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Teilchen können an der Oberfläche adsorbieren, wobei hier zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden wird (siehe Unterabschnitt 2.5.2). Darüber hinaus kann zwischen assoziativer und dissoziativer Adsorption unterschieden werden. Bei letzterer werden adsorbierte Moleküle gespalten um mit dem Substrat Bindungen einzugehen. Dem entgegen wirkt die Desorption bereits adsorbierter Teilchen, so dass diese wieder von der Oberfläche gelöst werden und in das Vakuum entfliehen. Das Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption ist dabei von der Temperatur, dem Dampfdruck und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängig. Es stehen je nach Bedeckung und Schichtdicke verschiedene Modelle zur Verfügung, die entsprechenden Adsorptionsisothermen zu bestimmen.<sup>185–187</sup> Ebenfalls möglich ist ein Eindringen in das Volumen des Substrats, so dass Teilchen des Adsorbats in das Kristallgitter des Substrats eingebaut werden. Verbleiben die Teilchen an der Oberfläche adsorbiert, so können sie dort einen neuen Wachstumskeim bilden oder durch Diffusion entlang der Oberfläche migrieren, bis sie sich an einen bestehenden Keim anlagern um diesen zu vergrößern. In der Regel führt das Wachstum über wenige Wachstumskeime zu glatteren Oberflächen, während niedrigere Diffusion durch viele verschiedene Keime eine raue Oberfläche nach sich ziehen kann. Beeinflusst werden kann dieses Verhältnis unter anderem durch die Sublimationsrate, da eine niedrige Rate die Oberflächendiffusion begünstigt.<sup>188</sup> Weitere Faktoren, die das Verhältnis beeinflussen können sind Temperatur, Rauigkeit des Substrats sowie die Struktur der Oberfläche.

Das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sowie zwischen den Teilchen des Adsorbats hat darüber hinaus großen Einfluss auf die Art und Weise wie die Schichten wachsen. Hierbei wird zwischen drei verschiedenen Wachstumsmodi unterschieden, wie in Abbildung 2.11 gezeigt.<sup>189</sup> Sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen stärker als zwischen den Teilchen des Adsorbats, wird häufig Schichtwachstum beobachtet. Die zweite Lage wird erst nach Abschluss der ersten

Lage Adsorbat gebildet, es entstehen somit vollständige Schichten. Es handelt sich um das in Abbildung 2.11a angedeutete Frank-van-der-Merwe-Wachstum, benannt nach Frank und Van der Merwe.<sup>190</sup> Im gegenteiligen Fall, dass die Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats stärker als zwischen einzelnen Lagen sind, entstehen an den Wachstumskeimen kleine Cluster an Adsorbat, die zu Inseln auswachsen können. Dieser Fall ist in Abbildung 2.11b gezeigt und wird nach den Entdeckern Volmer-Weber-Wachstum genannt.<sup>191</sup> Diese Inseln können sich auch zu einer Bedeckung des Substrats zusammenschließen. Eine Mischung der beiden Modi stellt das in Abbildung 2.11c gezeigte Stranski-Krastanow-Wachstum dar.<sup>192</sup> Hierbei werden zu Beginn wie beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum Schichten gebildet, nach Belegung der Substratoberfläche durch eine oder mehrere Schichten beginnen sich jedoch Inseln wie beim Volmer-Weber-Wachstum zu bilden.

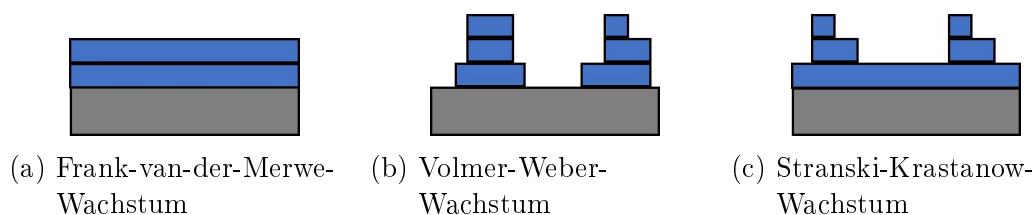


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi für Adsorbate auf einer Substratoberfläche. Das Substrat ist in grau dargestellt, die wachsenden Schichten des Adsorbats in blau. In (a) ist das Frank-van-der-Merwe-Wachstum gezeigt, in (b) Volmer-Weber-Wachstum und (c) zeigt Stranski-Krastanow-Wachstum.

## 2.5.2. Physisorption und Chemisorption

Physisorption und Chemisorption stellen zwei Arten der Wechselwirkung von Adsorbaten wie organischen Molekülen, Edelgasen oder auch Oxiden und Graphen mit Substraten dar.

Bei der Physisorption handelt es sich dabei um die schwächere der beiden Adsorptionsformen. Der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat liegen elektrostatische Effekte wie Dipol-Wechselwirkungen der Van-der-Waals-Kräfte oder Spiegelladungen zugrunde. Eine exakte energetische Grenze existiert nicht, jedoch wird in den meisten Fällen von Adsorptionsenthalpien von weniger als  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ausgegangen. Die Bindungsenergien zwischen Adsorbat und Substrat liegen in der Regel bei weniger als  $0,5 \text{ eV}$  pro Atom, folglich sind die Adsorbat-Substrat-Abstände größer als bei der Chemisorption. Da für den Prozess der Physisorption keine Aktivierungsbarriere vorliegt, ist der Prozess theoretisch bei sämtlichen Systemen und auch bei tiefen Temperaturen möglich.<sup>193–196</sup> Die deutlichste Abgrenzung zur Chemisorption bietet die Reversibilität der Adsorption sowie der Sachverhalt, dass weder Adsorbat noch Substrat chemische Reaktionen eingehen. Es werden also weder intramolekulare Bindungen geöffnet, noch

## 2. Theoretische Grundlagen

neue zwischen Molekül und Substrat geknüpft. Dadurch stellt die Adsorption in diesem Fall einen reversiblen Prozess dar. In der Natur ist Physisorption zum Beispiel bei der Saugkraft von Gecko-Füßen zu beobachten<sup>197</sup>, während sie technisch grundlegend zur Bestimmung von Porosität, für Filterverfahren durch Aktivkohle, Aufreinigung von Luft und Wasser, Trennverfahren von Gasen sowie Sorptionspumpen und Sensoren ist.<sup>198–201</sup>

Dem entgegen steht die Chemisorption, in der die Wechselwirkungen und Einflüsse zwischen Adsorbat und Substrat stärker ausgeprägt sind. In diesem Sinne kann sie als eine Steigerung der Physisorption betrachtet werden. Die Adsorptionenthalpie übersteigt  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  oft deutlich, und die Bindungsenergien zwischen Substrat und Adsorbat liegen im Bereich chemischer Bindungen bei mehreren Elektronenvolt. Dem zufolge sind die Bindungsabstände bei der Chemisorption kleiner als bei der Physisorption. Da eine Aktivierungsbarriere für die Ausbildung einer chemischen Bindung besteht, findet der Prozess nur bei höheren Temperaturen und auch oft langsamer als bei reiner Physisorption statt.<sup>202</sup> Sowohl Substrat, als auch Adsorbat können ihre Struktur durch Reaktionen ändern und eine chemische Bindung zwischen den Systemen entsteht, weshalb der Prozess oft nicht vollständig reversibel ist. Technisch spielt Chemisorption in zahlreichen Anwendungen eine Rolle, wie in heterogener Katalyse, Speicherung von Gasen oder in Getter-Pumpen.<sup>203–206</sup>

### 2.5.3. Push-Back-Effekt

Die Adsorption von Atomen, Molekülen oder allgemein Teilchen hat auch auf die elektronische Struktur des Substrats Auswirkungen, selbst wenn wie im Fall von Physisorption keine Bindungen ausgebildet oder Elektronen aufgenommen bzw. abgegeben werden. Durch den *push-back*-Effekt bewirkt die Adsorption eine Herabsetzung der Austrittsarbeit des Substrats.<sup>207</sup> Wie in Unterabschnitt 2.3.2 angedeutet und in Gleichung 2.8 gezeigt, stellt die Austrittsarbeit die energetische Differenz zwischen Vakuum- und Fermi-Niveau eines Stoffs dar. Diese Energie muss ein Elektron mindestens aufbringen, um einen ungeladenen Stoff und dessen Wechselwirkungsbereich in das Vakuum zu verlassen. Diese stoffspezifische Größe hängt bei Metallen sowohl von dem chemischen Potential des Festkörpers, als auch von der Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum, also der Metalloberfläche, ab. Im Gegensatz zum Volumen des metallischen Festkörpers, in dem die Ladungen der Atomrümpfe und der Elektronenwolke überall kompensiert sind, bedingt das abrupte Ende der Atomrümpfe an der Oberfläche einen Dipol.<sup>202</sup> Die positive Ladung der Rümpfe endet mit dem Kristallgitter an der Grenz- oder Oberfläche, während das negativ geladene Elektronengas über diese Kante hinaus ragt.<sup>208,209</sup> Diese überschüssige, negative Ladung jenseits der Oberfläche wird durch eine entsprechende Mangelschicht an Elektronen innerhalb des Festkörpers ausgeglichen, um die Ladungsneutralität der Oberfläche zu wahren. Diese räumliche Trennung zwischen positiv geladener Elektronenmangelschicht und negativ geladener Elektronenwolke verursacht einen Dipol an der Oberfläche. Diesen müssen

Elektronen, die das Metall verlassen, ebenfalls überwinden, und somit eine höhere Austrittsarbeit aufbringen. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 2.12a gezeigt.

Adsorbate wie Atome oder Moleküle weisen ebenfalls eine über die Atomrümpfe hinaus ausgedehnte Elektronendichte auf. Adsorbieren diese nun auf der Oberfläche des Substrats, bewirkt eine elektrostatische Abstoßung der Elektronenwolken, dass die Elektronendichte des Metalls tiefer in das Substrat gedrängt wird. Dieser Fall ist in Abbildung 2.12b dargestellt. Die weniger weit herausragende Elektronendichte des Substrats bewirkt, dass das Dipolmoment an der Grenzfläche geringer ist, da der Bereich, über den der Ladungsgradient besteht, durch die Adsorption verringert wurde. Dies führt zu einer geringeren Austrittsarbeit. Der Betrag dieser Verringerung beträgt üblicherweise für organische Moleküle zwischen 0,3 bis 0,6 eV<sup>210-212</sup>, wobei die Ausbildung und Ausprägung des Effekts als intrinsische Eigenschaft von dem jeweiligen Grenzflächensystem abhängt.<sup>213</sup>

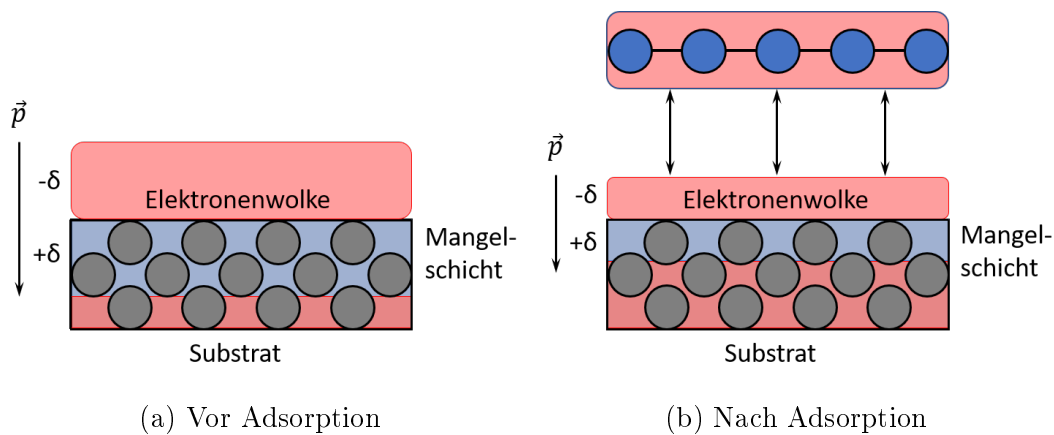


Abbildung 2.12.: Veranschaulichung des *push-back*-Effekts. Das Substrat mit den grau dargestellten, positiv geladenen Rumpfatomen ist jeweils unten zu sehen. In rot sind die Elektronenwolken innerhalb und außerhalb des Substrat-Kristallgitters gezeigt. Die blaue Schicht stellt die Elektronenmangelschicht, die die negative Ladung außerhalb des Metalls kompensiert und positiv geladen ist, dar. (a) zeigt den Fall vor der Adsorption, in dem das erhöhte Oberflächendipolmoment eine größere Austrittsarbeit bewirkt. In (b) ist schematisch ein Adsorbat mit seiner Elektronenwolke gezeigt, welche durch Abstoßung die Elektronen aus dem Substrat näher an die Oberfläche drückt. Eine Verringerung des Dipolmoments und der Austrittsarbeit ist die Folge.

#### 2.5.4. Screening und Ladungstransfer

Ausgelöst durch den Prozess der Photoemission kann es zu weiteren Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat kommen. Das emittierte Elektron hinterlässt ein

## 2. Theoretische Grundlagen

formal positiv geladenes Loch, auf welches das System auf verschiedene Arten reagieren kann, um den ionisierten Zustand zu stabilisieren. Dieser Vorgang wird allgemein als Relaxation bezeichnet und soll auch im folgenden so benannt werden. Nicht zu verwechseln ist dieser Effekt, bei dem die entstandene Ladung stabilisiert wird, mit den Sekundärmechanismen, die in Abschnitt 2.3 genannt sind und das System in den Grundzustand zurückführen.

*Screening* (engl. für Abschirmung) bezeichnet eine Gruppe dieser möglichen Relaxationsmechanismen. Eine Form des Screenings besteht in der Umverteilung von elektrischen Ladungen, welches zu einer Polarisierung führt. Auch kleinste Ladungen, wie die von Elektronen oder Elektronenlöchern, verursachen elektrische Felder, die eine solche Umverteilung hervorrufen können. Als Reaktion auf die vorhandene Ladung, beispielsweise auf einer Oberfläche, kann die Umgebung durch Polarisierung eine Kompensation dieser Ladungen und damit Aufhebung der Felder bewirken, eine Absenkung der Energie ist die Folge. Besonders bei den Photoemissionsspektroskopien kann diese Abschirmung eine große Rolle spielen. Die Abschirmung kann intramolekular, durch Umverteilung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls, oder extramolekular, durch Umverteilung der Elektronendichte in der Umgebung, erfolgen. Die extramolekulare Abschirmung durch das Substrat kann dabei durch das Modell einer Spiegelladung (auch Bildladung oder engl. *mirror charge* oder *image charge* genannt) betrachtet werden.<sup>214,215</sup> Hierbei wird die Annahme getroffen, dass die gesamte Polarisierung, die auf das entstandene Elektronenloch reagiert, durch eine Punktladung innerhalb des Substrats mit gegensätzlichem Vorzeichen betrachtet werden kann. Das durch die Punktladung entstehende Feld entspricht dem Feld, das durch die Umverteilung der Elektronen entsteht. Die Spiegelladung kompensiert die Ladung des Elektronenlochs und relaxiert somit das System. Durch die Kompensation und damit einhergehenden Relaxation der Umgebung durch Umverteilung der Elektronendichte wird ein energetisch günstigerer Zustand erreicht. Diese gewonnene Energie kann auf das emittierte Photoelektron übertragen werden, so dass es eine erhöhte kinetische Energie aufweist. Das bedingt eine geringere Bindungsenergie. Die Stärke dieses Effekts hängt von mehreren Faktoren ab. Die Dielektrizitätskonstante und Polarisierbarkeit des Substrats spielen dabei eine maßgebliche Rolle. Auch der Abstand der Ladung, in diesem Fall des Elektronenlochs, zu der Substratoberfläche hat einen erheblichen Einfluss. Der Effekt der Abschirmung kann für Entfernungen der Ladung zur Oberfläche von bis zu 2 nm beobachtet werden, und bedingt eine Erniedrigung der Bindungsenergie von bis zu einem halben Elektronenvolt.<sup>216–218</sup> Ebenfalls von Bedeutung sind die Dielektrizitätskonstante des Moleküls sowie auch die Schichtdicke. Diese bestimmt nicht nur den Abstand der Ladung zum Substrat, sondern auch den Abstand zum Vakuum, welches über keinerlei Polarisierbarkeit verfügt und somit keine Abschirmung bietet.<sup>219,220</sup>

Um den Einfluss und den Beitrag dieses Endzustands-Effekts, der in der Zeitskala der Photoemission auftritt, näher zu bestimmen wird oft eine Kombination aus Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES) des gleichen emittierenden Zustands verwendet.<sup>221,222</sup> Während Änderungen im Ausgangszustand sowohl den XPS- als auch den AES-Peak eines entsprechenden Orbitals glei-



chermaßen betreffen, unterscheiden sich die Einflüsse des Screenings erheblich. Dies ist durch die unterschiedlichen Endzustände gegeben: Während bei der Photoemission ein einzelnes Elektronenloch verbleibt, das abgeschirmt werden kann, ist dieser Beitrag im Endzustand des Auger-Prozesses größer, da hier zwei Elektronenlöcher vorliegen (siehe auch Abschnitt 2.3). Dieser Umstand wird durch die Betrachtung des Auger-Parameters  $\alpha$  berücksichtigt, der nach Gleichung 2.15 aus der energetischen Lage eines geeigneten Photoemissions-Peaks und eines zugehörigen Auger-Peaks gegeben ist.<sup>223,224</sup> Geeignete Signale stellen zum Beispiel der F 1s- und F KLL-Peak dar.

$$\alpha = E_{kin}^{Auger} - E_{kin}^{XPS} \quad (2.15)$$

Da die Differenz der kinetischen Energie des Auger-Elektrons  $E_{kin}^{Auger}$  und der kinetischen Energie des Photoelektrons  $E_{kin}^{XPS}$  von der Anregungsenergie abhängt (siehe Gleichung 2.1) empfiehlt es sich statt dessen den modifizierten Auger-Parameter  $\alpha'$  zu verwenden. Dieser wird bestimmt, indem man, wie in Gleichung 2.16 gezeigt, die kinetische Energie des Photoelektrons durch seine Bindungsenergie  $E_B^{XPS}$  ersetzt.

$$\alpha' = E_{kin}^{Auger} + E_B^{XPS} \quad (2.16)$$

Eine Änderung des modifizierten Auger-Parameters kann nach Gleichung 2.17 mit einer Änderung der dynamischen Relaxationsenergie  $R_D$  für das Elektronenloch korreliert werden.<sup>225-227</sup> Die dynamische Relaxationsenergie ist hierbei ein Maß für die durch Umverteilung der Elektronendichte induzierte Relaxationsenergie bei der Entstehung des Elektronenlochs im zeitlichen Rahmen der Photoemission.

$$\Delta\alpha' \approx 2\Delta R_D \quad (2.17)$$

Eine weitere Form des Screenings besteht in einer stärker ausgeprägten Umverteilung der Elektronendichte. Im Gegensatz zu einem Ladungstransfer im Ausgangszustand aufgrund chemischer Wechselwirkungen oder zum Ausgleich einer Potentialdifferenz handelt es sich hierbei um einen Ladungstransfer im Endzustand, welcher *charge transfer screening* (engl. für Ladungstransfer Abschirmung) genannt wird. Im Gegensatz zu der Abschirmung durch Polarisierung wird hier nach der Photoionisation des Adsorbats ein Elektron des Substrats auf das Adsorbat übertragen, um das entstandene Elektronenloch zu kompensieren.<sup>228</sup> Die Emission eines Photoelektrons und damit einhergehend die Entstehung des Elektronenlochs bewirken, dass die verbleibenden Elektronen schwächer von der Kernladung abgeschirmt werden. Diese dadurch effektiv erhöhte Kernladung kann eine Absenkung der Energieniveaus und des Potentials<sup>229,230</sup> bewirken, so dass auch unbesetzte Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus liegen können. Diese unbesetzten Orbitale können durch Elektronen des Substrats innerhalb der Zeitskala der Photoemission gefüllt werden. Durch diesen Ladungstransfer, der als Reaktion auf die Photoemission stattfindet, wird das verbleibende, ionisierte Molekül neutralisiert.<sup>231,232</sup> Findet dieser Transfer schnell genug statt, um in der Zeitskala der Photoemission zu geschehen, wird die durch die Relaxation gewonnene Energie auf das Photoelektron übertragen.<sup>231</sup> Dieses weist dementsprechend eine höhere kinetische

Energie und damit einhergehend niedrigere Bindungsenergie auf. Dieser Effekt kann Verschiebungen von mehreren Elektronenvolt verursachen.<sup>218,233,234</sup>

Diese Form eines Endzustands-Ladungstransfers, der als Reaktion auf ein Photoloch stattfindet, kann in einem XP-Spektrum nicht von einem Ladungstransfer im Ausgangszustand infolge chemischer Bindungen oder Wechselwirkungen, unabhängig der Entstehung eines Elektronenlochs, unterschieden werden. Dieser findet unter anderem bei Kontakt des Adsorbats mit der Oberfläche des Substrats statt, um die elektrische Potentialdifferenz der beiden Stoffe auszugleichen. Die Ausbildung und Intensität dieses Effekts ist dabei abhängig von der Reaktivität von Substrat und Adsorbat sowie der energetischen Ausrichtung ihrer besetzten und unbesetzten Zustände zueinander. Auch die Möglichkeit der Hybridisierung von Orbitalen des Adsorbats mit Zuständen des Substrats nimmt darauf Einfluss.

## 2.6. Schichtdickenberechnung

Um die beobachteten und gemessenen Effekte deuten und zuordnen zu können ist es notwendig, die Schichtdicken der organischen Schichten, die auf das Substrat aufgebracht werden, zu kennen. Wie in Unterabschnitt 2.5.1 erläutert findet eine Abschätzung der Schichtdicke mit einer Quarzkristall-Mikrowaage statt. Diese kann jedoch nur die Sublimationsrate bestimmen, die letzten Endes adsorbierte Schichtdicke kann davon aus verschiedenen Gründen wie unterschiedlicher Geometrie oder Haftkoeffizienten abweichen. Eine genauere Methode zur Bestimmung der adsorbierten Schichtdicke besteht in der Auswertung der entsprechenden Intensitäten in einem XP-Spektrum nach erfolgreicher Sublimation und Adsorption. Hierbei wird die begrenzte Informationstiefe, bedingt durch die geringe inelastische mittlere freie Weglänge, der PES genutzt. Die Informationstiefe ist die Tiefe, aus der 95% der detektierten Elektronen stammen und entspricht per Definition dem dreifachen Wert der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda$ . Diese von der kinetischen Energie abhängige Größe wiederum gibt die Strecke an, die ein emittiertes Elektron durchschnittlich zurücklegen kann, ehe es durch einen inelastischen Stoß seine Energie ändert. Nach Durchlaufen dieser Distanz sinkt die Anzahl der Elektronen auf  $1/e$ . Nach einem empirisch gefundenen Modell von Seah und Dench kann die mittlere freie Weglänge berechnet werden, wobei die exakten Ansätze sich je nach Ursprungsmaterial des Photoelektrons unterscheiden.<sup>163</sup> Für Photoelektronen, die aus Elementen stammen wurde folgender Zusammenhang mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  gefunden:

$$\lambda_m = \frac{538}{E_{kin}^2} + 0,41 \cdot (aE_{kin})^{1/2} \quad (2.18)$$

Für anorganische Verbindungen kann folgende Formel verwendet werden:

$$\lambda_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0,72 \cdot (aE_{kin})^{1/2} \quad (2.19)$$

In beiden Ansätzen entspricht  $\lambda_m$  der mittleren freien Weglänge gemessen in Monolagen mit der Dicke  $a$ . Die Dicke einer Monolage wird dabei wie folgt aus der molaren Masse  $M$ , der Dichte  $\rho$ , der Avogadro-Konstanten  $N$  und der Anzahl Atome im Molekül  $n$  berechnet:

$$a^3 = \frac{M}{\rho n N} \cdot 10^{24} \quad (2.20)$$

Die Umrechnung in die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , angegeben in Nanometer, ergibt sich durch Multiplikation von  $a$  und  $\lambda_m$ . Für organische Verbindungen gilt für die mittlere freie Weglänge  $\lambda_d$ , ausgedrückt in  $[\text{mg}/\text{m}^2]$ , der in Gleichung 2.21 gezeigte Zusammenhang. Division durch die Dichte  $\rho$  ergibt die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  in Nanometer (Gleichung 2.22).

$$\lambda_d = \frac{49}{E_{kin}^2} + 0,11 \cdot E_{kin}^{1/2} \quad (2.21)$$

$$\lambda = \left( \frac{49}{E_{kin}^2} + 0,11 \cdot E_{kin}^{1/2} \right) \cdot \frac{10^3}{\rho} \quad (2.22)$$

Ein weiterer, komplexerer Ansatz die inelastischen freien Weglängen von Elektronen zu bestimmen beruht auf dem Modell von Tanuma, Powell und Penn.<sup>235-238</sup> Hierbei werden Daten aus optischen Messungen verwendet, um mit Energieverlusten und Impulsübertrag die Wahrscheinlichkeit für Streuprozesse zu bestimmen. In Gleichung 2.23 ist die als TPP-2 benannte Formel für die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , gemessen in Ångström, dargestellt. Hier ist  $E_{kin}$  die Energie der Elektronen und  $E_p$  die Plasmonenenergie der Elektronen, abhängig von Dichte, Anzahl der Valenzelektronen und molarer Masse.  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$  und  $D$  sind Parameter, deren Zusammenhang zu intrinsischen Größen des Materials empirisch gefunden wurde. Sie hängen auf verschiedene Weise von der molaren Masse, der Dichte, der Anzahl der Valenzelektronen, der Plasmonenenergie und der Bandlücke ab. Auf eine nähere Herleitung und Erläuterung wird an dieser Stelle verzichtet und auf die genannte Literatur verwiesen.

$$\lambda = E_{kin} \cdot \left\{ E_p^2 \left[ \beta \ln(\gamma E_{kin}) - \frac{C}{E_{kin}} + \frac{D}{E_{kin}^2} \right] \right\}^{-1} \quad (2.23)$$

In einer gängigen Methode, Schichtdicken aus Intensitäten von XP-Spektren zu bestimmen, kann die Abschwächung von Photoelektronen, die eine bedeckende Schicht durchwandern müssen, nach einem Lambert-Beer'schen Ansatz verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $\lambda$ , der Intensität des Signals vor der Adsorption  $I_0$ , der Intensität des Substratsignals nach der Adsorption  $I$ , dem Verkippungswinkel  $\theta$  und der nominellen Schichtdicke  $d$  ist in Gleichung 2.24 gezeigt. Damit ein Vergleich zwischen der Intensität vor dem Aufbringen der Schicht und nach der Adsorption ein brauchbares Ergebnis liefert, muss streng genommen an der identischen Stelle und in identischer Geometrie bei der gleichen Anregungsintensität gemessen werden. Diese Bedingungen sind baubedingt aufgrund

## 2. Theoretische Grundlagen

verschiedener Präparationsschritte sowie variierender Anregungsintensität nicht immer gegeben.

$$d = -\lambda \cos \theta \cdot \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (2.24)$$

Um den Einfluss von Inselwachstum auf die Schichtdicke mit dieser Methode zu beleuchten kann angenommen werden, dass die gemessene Abschwächung sich aus zwei Teilen zusammensetzt, über die bei der Messung der Intensitäten gemittelt wird: Der unbedeckte Teil, in dem das Substratsignal nicht abgeschwächt wird, und ein mit Insel bedeckter Teil, in dem weiterhin eine entsprechend stärkere Abschwächung stattfindet. Dieser Zusammenhang für die Abschwächung ist in Gleichung 2.26 gezeigt, wenn  $x$  den Grad der Bedeckung mit Inseln darstellt.

$$\left( \frac{I}{I_0} \right) = x \cdot e^{-\frac{d \cdot x^{-1}}{\lambda \cdot \cos \theta}} + (1-x) \cdot e^{-\frac{0}{\lambda \cdot \cos \theta}} = x \cdot e^{-\frac{d \cdot x^{-1}}{\lambda \cdot \cos \theta}} \quad (2.25)$$

$$d = x \cdot \lambda \cdot \cos \theta \left( \ln x - \ln \frac{I}{I_0} \right) \quad (2.26)$$

Eine alternative Möglichkeit die Schichtdicke zu bestimmen, die in den hier gezeigten Untersuchungen hauptsächlich Anwendung fand, besteht darin, die Intensität  $I_S$  eines Signals aus dem Substrat mit der Intensität  $I_D$  eines Signals aus der Deckschicht zu vergleichen. Ist  $I_{S,0}$  die Intensität des Substratsignals vor der Adsorption so ergibt sich für  $I_S$  nach dem in Gleichung 2.24 gezeigten Lambert-Beer'schen Zusammenhang folgende Abnahme mit steigender Schichtdicke  $d$ :

$$I_S = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \theta}} \quad (2.27)$$

Für die Zunahme der Intensität des Signals aus der Deckschicht gilt entsprechend die in Gleichung 2.28 gezeigte Beziehung. Hier ist  $I_{D,\infty}$  die Intensität einer Deckschicht mit einer Dicke größer als die Informationstiefe.

$$I_D = I_{D,\infty} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \theta}} \right) \quad (2.28)$$

Die Schichtdicke  $d$  ist nun über die Bildung des Quotienten aus Gleichung 2.27 und Gleichung 2.28 und anschließendem Umstellen zugänglich:

$$d = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_D \cdot I_{S,0}}{I_S \cdot I_{D,\infty}} \right) \quad (2.29)$$

Da die Werte für das Substrat vor der Adsorption in identischer Geometrie  $I_{S,0}$  und für eine Deckschicht mit einer Dicke größer als der Informationstiefe  $I_{D,\infty}$  oft nicht zugänglich sind, werden diese Werte durch aus den Wirkungsquerschnitten bestimmten

Empfindlichkeitsfaktoren  $\sigma_S$  und  $\sigma_D$  ersetzt. Hierfür stehen verschiedene tabellierte Werte zur Verfügung.<sup>165,239,240</sup> Um diese Werte verwenden zu können ist ebenfalls eine Berücksichtigung der Anzahl der Emitter pro Volumen vonnöten, zugänglich über die stöchiometrischen Faktoren  $x_D$  und  $x_S$  des jeweiligen emittierenden Elements und den Quotienten aus Dichte und molarer Masse. Wird angenommen, dass die mittlere freie Weglänge für das Substrat und die Deckschicht gleich ist, ergibt sich die in Gleichung 2.30 gezeigte Formel, die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde, um die Dicken der adsorbierten Schichten zu bestimmen.

$$d = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{x_S \cdot I_D \cdot \sigma_S \cdot \frac{\rho_S}{M_S}}{x_D \cdot I_S \cdot \sigma_D \cdot \frac{\rho_D}{M_D}} \right) \quad (2.30)$$

Soll die Schichtdicke für ein System mit einer Zwischenschicht wie etwa Graphen zwischen dem Substrat und der Deckschicht bestimmt werden, so muss beachtet werden dass das Substratsignal dementsprechend abgeschwächt wurde, da die Elektronen diese zusätzliche Schicht durchqueren mussten. Sofern diese Zwischenschicht von einer geringeren Dicke als die Informationstiefe ist, kann diese nicht als neues Substrat betrachtet werden, und muss als abschwächender Faktor berücksichtigt werden. Ist die Dicke der Zwischenschicht  $d_Z$  bekannt, so kann nach Gleichung 2.24 bestimmt werden, wie stark das Substratsignal dadurch abgeschwächt wird.

$$f = \frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d_Z}{\lambda \cdot \cos \theta}} \quad (2.31)$$

Dieser Korrekturfaktor  $f$  wird anschließend verwendet, um zu bestimmen, welche Intensität das Substratsignal ohne die Abschwächung durch die Zwischenschicht aufweisen würde.

$$I_{S,Z} = \frac{I_S}{f} \quad (2.32)$$

Wird nun in Gleichung 2.30 diese korrigierte Intensität des Substratsignals  $I_{S,Z}$  anstatt  $I_S$  verwendet, kann auf diese Weise die Schichtdicke einer Deckschicht, die durch eine Zwischenschicht von dem Substrat getrennt ist, bestimmt werden.

Für beide gezeigten Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke muss berücksichtigt werden, dass einige vereinfachende Annahmen nötig sind. Eine zuverlässige Berechnung ist mit diesen Methoden ohne Modifikation (wie gezeigt in Gleichung 2.26) nur möglich, wenn das Adsorbat in Frank-van-der-Merwe-Wachstum Schichten bildet (siehe Unterabschnitt 2.5.1). Weiterhin wird angenommen, dass die mittleren freien Weglängen für Elektronen des Substrats, der Deckschicht und gegebenenfalls der Zwischenschicht identisch sind. Da diese von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt empfiehlt es sich, Signale ähnlicher Bindungsenergie miteinander zu vergleichen, da dies den hierbei gemachten Fehler verringert. Weiterhin muss zur akkuraten Berechnung der Schichtdicke eine lateral homogene Verteilung der emittierenden Atome, die zur Bestimmung verwendet werden, vorliegen. Außerdem muss beachtet werden, dass die

## *2. Theoretische Grundlagen*

verwendeten Signale eine natürliche Breite aufweisen. Demzufolge reicht es nicht, die Intensitäten zu vergleichen, genauer betrachtet müssen die Flächen unter dem Signal integriert und verwendet werden.

## 3. Experimentelles

### 3.1. Verwendete Materialien

Als Substrate wurden ausschließlich hochreine Metall Einkristalle mit polierter Oberfläche und definierter Orientierung verwendet. Sowohl Nickel als auch Platin, welche in einkristalliner Form als Substrate benutzt wurden, kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Es wurden Einkristalle mit (111)-Orientierungen verwendet, welche einem Schnitt orthogonal zur Raumdiagonalen entsprechen und somit in einer hexagonale Struktur der Oberfläche resultieren.

Es wurden sowohl für Platin(111) wie auch für Nickel(111) zwei Einkristalle unterschiedlicher Hersteller verwendet, jeweils ein Einkristall der Firma *MatecK GmbH* (Jülich, Deutschland) sowie ein Einkristall der Firma *SPL surface preparation laboratory* (Zandaam, Niederlande). Beide Hersteller benennen eine Rauhtiefe von weniger als  $0,05\ \mu\text{m}$  und eine Orientierungsgenauigkeit von weniger als  $0,4^\circ$ . Alle verwendeten Einkristalle sind zur Orientierung mit einem Flat versehen worden, einer Abflachung am Rand des Kristalls entlang der (11-2) Richtung. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Materialien verwendet.

### 3.2. Verwendete Methoden und Gerätschaften

#### 3.2.1. Photoelektronenspektrometer des Heimlabors

Die meisten der gezeigten und diskutierten Messungen wurden im Heimlabor des AK Chassé durchgeführt. Photoelektronenspektroskopische Messungen wurden mit einem UHV System der Firma *Scienta Omicron*, ehemals *Omicron NanoTechnology* (Tausstein, Deutschland) durchgeführt, welches aus mehreren Kammern besteht. Die Analysenkammer der Anlage ist mit einem EA 125 hemisphärischen Analysator sowie einer DAR 400 Röntgenröhre ausgestattet. Diese dient mit Hilfe einer Magnesium- sowie einer Aluminium-Anode als Quelle für die verwendete Röntgenstrahlung. Verwendet wurde Mg  $K\alpha$ -Strahlung mit einer Energie von  $1253,6\ \text{eV}$  sowie Al  $K\alpha$ -Strahlung mit  $1486,6\ \text{eV}$ . Ein Monochromator wurde nicht verwendet. Für Messungen von UV-Photoelektronenspektren wurde eine Helium-Gasentladungslampe vom Typ UVS 10/35

### 3. Experimentelles

Tabelle 3.1.: Übersicht der verwendeten Materialien und Chemikalien. Reinheit nach Angabe des Herstellers, sofern vorhanden.

Chemikalie	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Cobalt(II)-Phthalocyanin	CoPc	<i>Sigma Aldrich GmbH</i> , Steinheim, Deutschland	97 %
Cobalt(II)-Hexadecafluoro-Phthalocyanin	CoPcF <sub>16</sub>	<i>Sigma Aldrich GmbH</i> , Steinheim, Deutschland	95 %
Kupfer	Cu	<i>Alfa Aesar GmbH</i> , Karlsruhe, Deutschland	99,9999 %
Germanium	Ge	<i>CrysTec GmbH</i> , Berlin, Deutschland	Keine Angabe
Eisen	Fe	<i>MaTecK GmbH</i> , Jülich, Deutschland	99,99 %
Gold	Au	<i>ChemPur GmbH</i> , Karlsruhe, Deutschland	99,995 %
Propen		<i>Westfalen AG</i> , Münster, Deutschland	99,5 %

verwendet, welche ebenfalls an die Analysenkammer angebracht ist. Diese liefert Anregungsenergien von 21,22 eV für die He I Entladung sowie 40,8 eV für die He II Entladung. Die Wahl der Anregungsenergie wird hierbei durch den partiell herrschenden Heliumdruck in der Gasentladungslampe gesteuert, so dass eine He II Anregung vermehrt bei niedrigen Helium Drücken auftritt. Der Basisdruck der Analysenkammer beträgt ausgeheizt  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Angrenzend und durch ein Ventil von der Analysenkammer getrennt befindet sich die Präparationskammer mit einem ausgeheizten Basisdruck von ebenfalls  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Diese dient der Präparation und Aufreinigung der Substrate, in diesem Fall der Einkristalle, durch Argon-Ionen Bombardement (*Sputtering*) und Ausheizen (*Annealing*). Hierfür ist die Kammer mit einem beheizbaren Manipulator, einer Sputter-Gun sowie Dossierventilen für Argon und Propen bestückt. Zusätzlich wurde die Kammer sowohl für die Graphensynthese als auch für das Verdampfen von Interkalaten wie Kupfer oder Germanium sowie von organischen Molekülen verwendet. Für das Verdampfen der Metalle wurde entweder eine wassergekühlte Knudsen-Zelle mit pBN-Tiegel oder im Falle von Kupfer und Germanium ein EFM 3s Elektronenstrahlverdampfer (*Focus GmbH*, Hünstetten, Deutschland) verwendet. Für Kupfer wurde hier ein Molybdän Tiegel, für Germanium ein Tantal Tiegel verwendet. Die Schichtdicke wurde mit einem Schwingquarz (*Tectra GmbH*, Frankfurt/M, Deutschland) abgeschätzt. Die diskutierten Übergangsmetall-Phthalocyanine wurden im UHV mittels OMBD (organische Molekularstrahlabscheidung, engl. *organic molecular beam deposition*) auf das gerei-



nigte und präparierte Substrat aufgebracht. Hierfür wurde eine Verdampfer-Zelle mit resistiver Heizung und einem Keramik Tiegel verwendet. Ein ebenfalls an der Kammer befindlicher Schwingquarz der Firma *Inficon* (Bad Ragaz, Schweiz) diente der Abschätzung der Schichtdicken.

Die Proben wurden dem UHV-System über eine Schleuse zugeführt, welche über einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar verfügt.

#### 3.2.2. Bessy II

Die Messungen des Heimlabors in Tübingen wurden durch Messungen der Photoelektronenspektroskopie sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) ergänzt. Um Absorptionmessungen durchführen zu können ist eine durchstimmbare Anregungsenergie vonnöten, welche im Röntgenbereich im Heimlabor nicht erzeugt werden kann. Hierfür ist die Verwendung von Synchrotronstrahlung notwendig. Der Elektronenspeicherring des BESSY II Synchrotrons verfügt dank Injektionen in regelmäßigen Intervallen, ungefähr eine pro zwei Minuten, über einen nahezu konstanten Ringstrom von 258 mA. Die Messungen wurden an der LowDosePES Endstation der PM4-Beamline durchgeführt, an der linear polarisierte Strahlung über einen Dipolmagneten aus dem Ring mit einem Fluss von  $10^9$  bis  $10^{10}$  Photonen pro Sekunde eingespeist wird.

Die dort verwendete Analysenkammer verfügt über einen Basisdruck im ausgeheizten Zustand von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar und ist mit zwei verschiedenen Analysatoren bestückt: Ein Flugzeit Analysator ArTOF 10k sowie ein hemisphärischer Analysator des Typs SES 100, beide der Firma *Scienta Omicron*, ehemals *Scienta* (Taunusstein, Deutschland). Die Auflösung des Spektrometers wurde manuell auf einen Wert von ca. 100 meV festgelegt, wobei Einflüsse des gewählten Monochromator-Gitters sowie anderer Beamline-Einstellungen zu beachten sind. Die Messung der Absorptionsspektren wurde über den Probenstrom mit Hilfe eines *Keithley* Picoamperimeters verfolgt, somit wurde die Totale Elektronenausbeute (TEY, engl. *total electron yield*) bestimmt. Die Energie der anregenden Strahlung wurde mit Hilfe des Ni  $2p_{3/2}$ -Signals bzw. der Ni L-Kante des Substrates kalibriert, zusätzlich stand eine am Manipulator der Analysenkammer angebrachte Goldfolie zur Kalibrierung zur Verfügung.

Die Präparation der Proben am Synchrotron wurde in einer durch ein Ventil abgegrenzten eigens dafür vorgesehenen Kammer durchgeführt. Diese Präparationskammer verfügt ausgeheizt über einen Basisdruck von  $8 \cdot 10^{-10}$  mbar und ist sowohl mit einem beheizbaren Manipulator sowie einer Sputter-Gun und einem Dosierventil für den Einlass von Argon ausgestattet. Die Kammer bietet ebenfalls zahlreiche freie Flansche, um Verdampfer für Metalle und Schwingquarze zur Schichtdickenkontrolle anzubringen.

Das Aufbringen organischer Schichten wurde in der ebenfalls durch ein Ventil abgetrennten Schleuse durchgeführt, in der im ausgeheizten Zustand ein Basisdruck von  $7 \cdot 10^{-10}$  mbar herrscht. Die Kammer kann über freie Flansche mit Verdampfern und

### 3. Experimentelles

Schwingquarzen je nach experimentellem Bedarf bestückt werden. Es wurden sowohl für das Verdampfen von Metallen sowie für die Aufbringung der organischen Schichten die selben Verdampfer wie im Heimlabor verwendet.

#### 3.2.3. Rasterkraftmikroskop

Zur Bestimmung der Beschaffenheit der Oberfläche wurde ein Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) MultiMode der Firma *Bruker* (Ettlingen, Deutschland) an Luft verwendet.

## 3.3. Probenpräparation

### 3.3.1. Präparation und Reinigung der Substrate

Die Reinigung und Präparation der verwendeten Einkristall Substrate wurde jeweils über Zyklen von Sputtering und Annealing, stellenweise gleichzeitig, bewerkstelligt. Beim Sputtering werden die Substrate mit Argon-Ionen bombardiert, was je nach verwendeter Beschleunigungsspannung ein vorsichtiges Abtragen der obersten Schichten, und damit von Verunreinigungen nach sich zieht. Hierzu wurde in der Präparationskammer ein Argon-Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar erzeugt. An der Sputter-Gun werden die Argonatome dann mit einer Glühkathode ionisiert und mit einer Beschleunigungsspannung von 1,2 - 1,8 kV, je nach Grad der Verunreinigung, auf das Substrat geschossen. Dieser Vorgang wurde pro Zyklus für 30 - 60 Minuten durchgeführt.

Da das Bombardement mit Argon-Ionen die sehr empfindliche Oberfläche der Einkristalle aufrauen und leicht beschädigen kann ist es notwendig, das Substrat durch Tempern auszuheilen. Hierbei wurde der Einkristall mit Hilfe des beheizbaren Manipulators der Präparationskammer für bis zu 30 Minuten auf 600 - 800 °C erhitzt. Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers bestimmt und kontrolliert. Die gewählten Temperaturen hingen hierbei von der Art des Einkristalls ab. Für Nickel wurden Temperaturen bis 700 °C verwendet, für Platin bis zu 800 °C. Je nach Grad der Verschmutzung der Oberfläche wurde das Annealing stellenweise gleichzeitig zum Sputtering betrieben, um eine effizientere Reinigung des Substrats zu ermöglichen.

Die Reinheit der Probe und somit der Erfolg der Präparation wurde mit XPS und UPS Messungen kontrolliert. Im Besonderen von Relevanz waren hier die C 1s- und O 1s-Signale. Die Kristalle wurden präpariert und gereinigt, bis keines der beiden Signale sowie keine weiteren Fremdatome auf der Oberfläche in XPS Messungen zu sehen waren. Ebenfalls wurde die Austrittsarbeit gemessen und mit Literaturwerten der bekannten Einkristall Oberflächen verglichen, um die Reinheit und Orientierung bestimmen zu können.

### 3.3.2. Graphensynthese

Um Graphen epitaktisch auf der Ni(111) Oberfläche wachsen zu lassen wurde das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition*, CVD) verwendet. Hierzu wurde der gereinigte und präparierte Einkristall in der Präparationskammer bei einer Temperatur von 530 °C 7 Minuten lang einem Propen Partialdruck von  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar ausgesetzt. Bei dieser autokatalytischen Reaktion dient die unbesetzte, erhitzte Nickel Oberfläche als Katalysator für die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs zu Graphen, welches sich in epitaktischen Schichten auf dem Nickel ordnet. Nach kompletter Bedeckung der Oberfläche steht Nickel nicht weiter als Katalysator zur Verfügung, so dass die Reaktion endet und die Schichtdicke des Graphens auf eine Monolage begrenzt ist. Um Ablagerungen des verbleibenden Restgases an Propen zu verhindern, welches sich auf der kalten Oberfläche unregiert absetzen könnte, wurde nach der Propen Zufuhr weiter auf 530 °C erhitzt, bis die Vakuumpumpen des UHV-Systems das verbleibende Propen aus der Kammer entfernt haben.

### 3.3.3. Interkalation von Kupfer

Die Interkalation von Kupfer erfolgt, nachdem Kupfer auf die Oberfläche der mit Graphen präparierten Probe aufgedampft wird. Dies geschieht mit einem Elektronenstrahlverdampfer, welcher mit einer einstellbaren Leistung von 52 - 54 W Kupfer in einem Molybdän Tiegel auf ca 900 °C erhitzt. Der Verdampfer verfügt über eine elektrische Linse, mit deren Hilfe bei der Verdampfung entstehende Ionen am Erreichen der Probenoberfläche gehindert werden. Es wurden Messungen mit Ionen und mit auf diese Weise unterdrückten Ionen durchgeführt. Die Aufdampftrate sowie Schichtdicke wurden mit einem Schwingquarz eingestellt und kontrolliert.

Um das aufgedampfte Kupfer mittels Interkalation zwischen die Graphen-Schicht und die Substratoberfläche gelangen zu lassen, wurde die Probe für 20 Minuten auf 450 °C erhitzt.

### 3.3.4. Interkalation von anderen Elementen

Für die Interkalation von Eisen und Germanium wurde analog zur Prozedur mit Kupfer verfahren. Germanium wurde mit einer Heizleistung von 90 W aus einem Tantal Tiegel bei 1100 °C verdampft, während Eisen direkt von einem Eisendraht verdampft wurde. Es wurde eine Heizleistung von 30 W verwendet, um den Draht auf 800 °C zu erhitzen. In beiden Fällen wurden Ionen, die bei der Verdampfung entstehen, unterdrückt und die Aufdampftrate sowie die Schichtdicke mit einem Schwingquarz eingestellt und kontrolliert. Die aufgedampfte Germanium Schicht wurde durch Tempern der Probe für 20 Minuten bei 430 °C interkaliert, für die Interkalation der Eisen Schicht wurde ebenfalls 20 Minuten bei 450 °C getempert.

### 3. Experimentelles

Um die Graphenschicht mit Gold zu interkalieren wurde Gold aus einem pBN Tiegel mit Hilfe einer Knudsen Zelle bei 700 °C verdampft. Die Interkalation erfolgte durch Heizen der Probe für 20 Minuten auf 450 °C.

#### 3.3.5. Erzeugung organischer Schichten

Die dünnen Schichten organischer Filme wurden mit Hilfe der organischen Molekularstrahlabscheidung erzeugt. Hierbei wurde in einer dafür vorgesehenen Kammer des UHV-Systems das entsprechende Phthalocyanin in einem Keramiktiegel mittels einer Widerstandsheizung erhitzt. Je nach zu verdampfendem Molekül und verwendeter Verdampfer Zelle variiert die Temperatur zwischen 350 und 450 °C. Die Aufdampfrate des bei der Verdampfung entstehenden Molekularstrahls wird mit einem Schwingquarz bestimmt, bevor bei gewünschter Rate die präparierte Probe in den Strahl gebracht wird.

## 3.4. Verwendete Programme und Software

Messungen des Photoelektronenspektrometers in der UHV-Anlage des Heimlabors wurden mit dem Messprogramm Croissant Experiments (V 1.3.1.7) von *k-space muntwiler + gresch* (Zürich, Schweiz) durchgeführt. Der *Scienta* SES-100 Analysator, welcher an der LowDosePES Endstation der PM4 Beamline des Bessy II verwendet wurde, ist mit der entsprechend dazugehörigen Software, ebenfalls von *Scienta* bereitgestellt in der Version 1.3.1 betrieben worden. Diese Photoelektronenspektren wurden mit dem Programm Unifit der *Unifit Scientific Software GmbH* (Leipzig, Deutschland) in den Versionen 2014 bis 2018 ausgewertet.<sup>241</sup> Peakfits werden hier nach dem Marquardt-Levenberg-Verfahren durchgeführt, in dem kleinste Quadrate zur numerischen Optimierung verwendet werden.<sup>242,243</sup> Die Peak-Komponenten werden unter Verwendung eines Voigt-Profiles, einer Faltung aus Lorentz- und Gauß-Funktion, mit relativen Fitparametern gefittet.

Röntgenabsorptionsmessungen wurden mit dem Programm Igor Pro (*WaveMetrics Inc.*, Portland, USA) in den Versionen 6 und 7 an der LowDosePES Endstation am Bessy II durchgeführt.

Die Auswertung und Darstellung von AFM-Daten wurde mit dem Programm Gwyddion 2.52 (Brünn, Tschechische Republik) bewerkstelligt.<sup>244</sup> Zur Aufarbeitung der Bilder wurde 1D-Fourier-Transformation, Kantenglättung und eine Entfernung von Verzerrungen durchgeführt. Ebenso wurden die Ausrichtung der Linien korrigiert.

Für die Darstellung der gezeigten Spektren wurde OriginPro 9.0.0 SR2 von *OriginLab Corporation* (Northampton, USA) verwendet. Wurden Spektren geglättet, so wurde dafür der darin enthaltene Filter nach Savitzky und Golay verwendet, welcher über polynomiale Regression eine Glättung herbeiführt.<sup>245</sup>

### 3.4. *Verwendete Programme und Software*

Für schematische Darstellungen wurde Microsoft PowerPoint 2016 verwendet (*Microsoft Corporation*, Redmond, USA). Erstellt wurde diese Arbeit mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Es wurde die MiKTeX Distribution 2.9.7015 (Berlin, Deutschland) und TeXstudio 2.12.14 (Lübeck, Deutschland) als Editor verwendet.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Neben der Charakterisierung des Substrats und seiner Eigenschaften wird auf die Wechselwirkungen der Phthalocyanin Schichten und den Einfluss des Graphens darauf eingegangen. Zunächst wird für jedes untersuchte System das Substrat und dessen Herstellung sowie Eigenschaften diskutiert. Aus den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Methoden zur Synthese des Graphens wurde in dieser Arbeit CVD verwendet. Die erhitzte, reaktive Nickel-Oberfläche dient hierbei als Katalysator für die Zersetzung von Propen. Da die Oberfläche nach Ausbildung einer vollständigen Lage komplett besetzt ist und somit nicht mehr als Katalysator zur Verfügung steht, endet die Reaktion nach einer Monolage Graphen. Die Diskussion der Substrate beinhaltet Spektren der Graphensynthese so wie gegebenenfalls von Präparationsschritten der Interkalation. In diesem Zusammenhang spielen Valenzbandspektren und die energetische Position der Graphen Signale eine große Rolle, da diese Informationen über den Grad der Kopplung zu dem darunter liegenden Nickel enthält. Die Dicken sämtlicher untersuchter Graphenschichten liegen zwischen 0,38 und 0,44 nm.

Die Untersuchung der Phthalocyanine auf den so erzeugten Systemen erfolgt im Vergleich von Spektren aus Bedeckungsgraden im Monolagenbereich und Spektren dickerer Schichten, um gezielt Einflüsse der Grenzfläche aufzeigen zu können. Von besonderem Interesse sind hier die Spektren der zentralen Metallatome, da diese Aussagen über mögliche Ladungstransfers ermöglichen. Die energetische Ausrichtung in Bezug auf das Substrat wird mit schematischen Energieniveau-Diagrammen beleuchtet. Sofern möglich wird der modifizierte Auger-Parameter verwendet, um Beiträge des Screenings und der Relaxation zu diskutieren.

Im ersten Teil wird das Grundgerüst der untersuchten Systeme vorgestellt und mit den verwendeten Methoden charakterisiert. Hierbei handelt es sich um Graphen auf Ni(111). Die nachfolgenden Abschnitte behandeln die Modifikation der Graphenschicht durch Interkalation mit den Elementen Eisen, Kupfer, Gold oder Germanium. bevor mit Platin und mit Graphen beschichtetes Platin als Kontrast ein verschiedenes System diskutiert wird. Zum Abschluss folgt eine Betrachtung und Gegenüberstellung der verschiedenen Substrate und Zustände von Graphen hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit den verwendeten Molekülen.

## 4.1. Phthalocyanine auf Graphen / Nickel - das Grundgerüst

In diesem Abschnitt wird das Grundgerüst der verwendeten Systeme vorgestellt. Es handelt sich um epitaktisch erzeugtes Graphen auf einem Ni(111)-Einkristall. Nach erfolgter Synthese und Charakterisierung des Substrats werden dünne Schichten von CoPcF<sub>16</sub> aufgedampft, welche auf ihre Unversehrtheit, Eigenschaften, Wechselwirkungen zum Substrat und Screening-Effekte untersucht werden. Teile dieser Ergebnisse sind in der Literatur veröffentlicht.<sup>246</sup>

### 4.1.1. Eigenschaften von Graphen auf Nickel

Zur Charakterisierung und Beschreibung der Eigenschaften von epitaktisch gewachsenem Graphen auf einer Metalloberfläche, in diesem Fall Nickel, bestehen mehrere analytische Möglichkeiten. Photoelektronenspektroskopisch bieten Valenzbandspektren und Spektren der C 1s-Rumpfelektronen eine wertvolle Methode, den Erfolg der Graphensynthese zu verifizieren und darüber hinaus Einblicke in die elektronische Struktur des Graphens zu erhalten. In Abbildung 4.1a sind die Valenzbandspektren eines sauberen Ni(111)-Einkristalls vor (unten) und nach (oben) der Graphensynthese gezeigt. Das Spektrum des sauberen Einkristalls wird von den Signalen der Ni 3d-Orbitale zwischen 0 und 3 eV dominiert. Die sehr intensive Komponente des Signals bei 0,3 eV kann einem energieabhängigen, dispersiven Oberflächenzustand mit  $\Lambda_1$ -Symmetrie zugeordnet werden, der nur bei sehr sauberen Ni(111)-Proben beobachtet wird, da er durch Adsorption unterdrückt wird.<sup>247</sup> Der breite Peak schwächerer Ausprägung bei 6,0 eV stammt von einem charakteristischen Nickel-Satelliten.<sup>248,249</sup> Im Gegensatz dazu wird das obere Spektrum nach der Synthese einer 0,4 nm dicken Graphenschicht durch ein breites, intensives Signal mit Maximum bei 10,0 eV dominiert. Dieser Peak lässt sich dem Graphen  $\pi$ -Band zuordnen und seine energetische Position stimmt gut mit Werten der Literatur für Graphen auf Nickel gemessen in  $\Gamma$ -Richtung überein.<sup>107,133</sup> Dieser Punkt der Brillouin-Zone wird bei Messungen der emittierten Elektronen senkrecht zur Probenoberfläche untersucht. Im Vergleich zur Bindungsenergie freistehenden Graphens, die bei 8,0 eV erwartet wird, ist dieser Wert um 2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben.<sup>112</sup> Diese Verschiebung kann durch die starke Wechselwirkung und Kopplung zwischen Graphen und der Ni(111) Oberfläche erklärt werden. Durch Verschiebung von Elektronendichte zu der Graphenschicht hin wird dieses n-dotiert. Als Folge daraus steigt die Bindungsenergie der Graphen-bezogenen Signale, da die zusätzliche Elektronendichte das Potential anhebt. Die starke Kopplung zu Ni(111) bewirkt außerdem eine Hybridisierung der Ni 3d-Orbitale mit den  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Zuständen des Graphens.<sup>108,250,251</sup> Dieser Effekt ist auch in den ebenfalls zu beobachtenden Signalen der Ni 3d-Zustände zwischen 0 und 3 eV zu sehen, die eine deutliche Aufspaltung zeigen. Der Oberflächenzustand ist darüber hinaus weniger stark ausgeprägt. Durch Adsorption der Graphenschicht wird dieser unterdrückt und abgeschwächt.



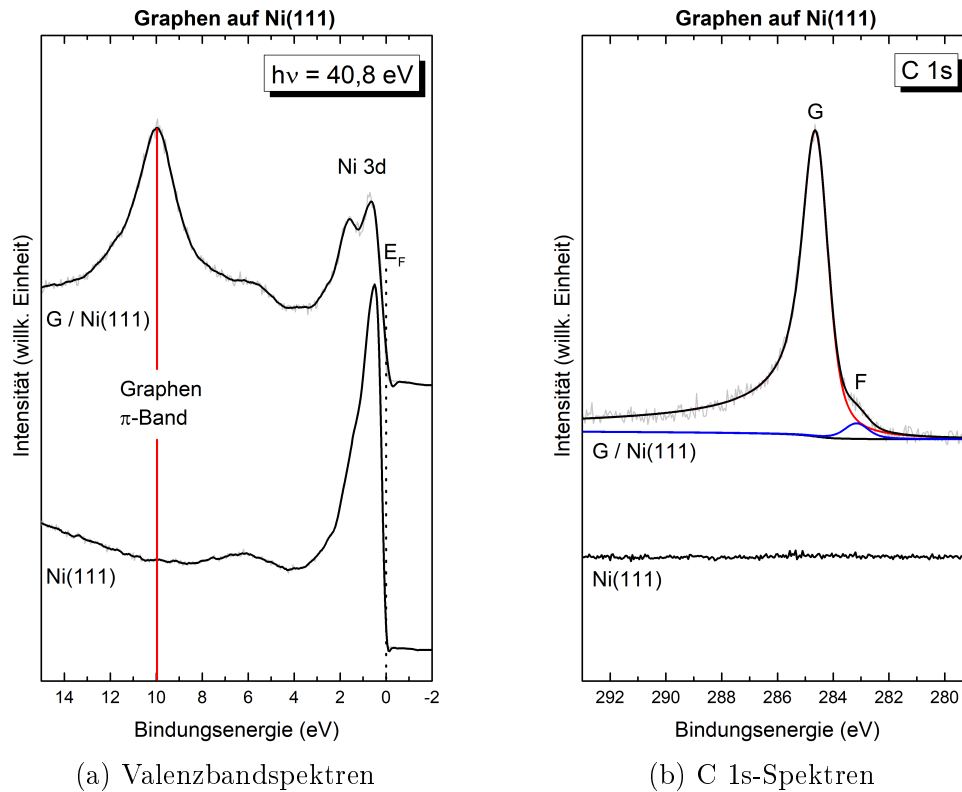


Abbildung 4.1.: Valenzband- und C 1s-Spektren von Ni(111) (unten) und Graphen / Ni(111) (oben). (a) zeigt das Valenzbandspektrum vor und nach dem Wachstum von 0,40 nm Graphen, gemessen mit He II Anregung bei  $h\nu = 40,8 \text{ eV}$ . Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist bei 10,0 eV zu sehen. In (b) sind die C 1s-Spektren, gemessen mit Al  $K\alpha$ -Strahlung ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ), dargestellt. Der intensive Peak G des Graphens ist bei 284,7 eV zu sehen und weist die typische Asymmetrie auf. Die zusätzliche Komponente F beschreibt unreaktierte Fragmente.

Eine weitere Möglichkeit, Graphen zu identifizieren und charakterisieren besteht in der Analyse des C 1s-Rumpfelektronenspektrums. In Abbildung 4.1b ist dieses für sauberes Ni(111) (unten) und für Graphen / Ni(111) (oben) gezeigt. Das Spektrum der sauberen Nickel-Probe zeigt keinerlei Signal, die Oberfläche ist frei von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen. Das oben dargestellte Spektrum nach der Graphensynthese hingegen zeigt einen einzelnen, intensiven Peak G bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV. Dieser Wert stimmt gut mit bisherigen Werten für Graphen auf Nickel überein.<sup>107</sup> Das Signal weist eine asymmetrische Flanke zu höheren Bindungsenergien hin auf. Diese Asymmetrie ist auf den metallischen Charakter des Graphens zurückzuführen (siehe Gleichung 2.7 in Unterabschnitt 2.3.1). Der mittels Peakfit bestimmte Asymmetriefaktor  $\alpha$  beträgt 0,15, in Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Werten.<sup>133</sup> Die ebenso bestimmte Halbwertsbreite des gezeigten G-Peaks beinhaltet eine Lorentz-Breite von 0,51 eV. Der Wert stimmt gut mit bekannten Breiten für stark gekoppeltes

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Graphen auf Nickel überein<sup>252</sup>, liegt jedoch etwas über den Werten für Graphen auf Platin, Iridium oder Ruthenium. Für diese Systeme werden Breiten von 0,13 bis 0,33 eV angegeben.<sup>133</sup> Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat hat einen erheblichen Einfluss auf diese Breite, so dass die starke Kopplung zur Oberfläche des Nickels die Abweichung begründen kann. Ein weiterer, möglicher Grund liegt in der Geometrie des epitaktischen Graphens auf Nickel. Die bevorzugte Anordnung besteht darin, dass ein Kohlenstoffatom des Graphens direkt über einem Nickelatom der obersten Schicht liegt, während das benachbarte Kohlenstoffatom über einer Lücke zwischen drei Nickelatomen liegt, die sich in fcc-Kristallstrukturen (*face-centered cubic*, engl. für kubisch flächenzentriert) ergibt.<sup>253</sup> Der vergrößerte Abstand des zweiten Kohlenstoffatoms zu dem nächsten Nickelatom bewirkt eine schwächere Bindung, so dass die Distanz der beiden Kohlenstoffatome zur Nickeloberfläche um 0,05 Å differiert.<sup>141</sup> Die unterschiedlichen Abstände und daraus resultierend unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Graphen und Substrat können geringe Abweichungen in der Bindungsenergie hervorrufen, die sich in einem verbreiterten Signal zeigen.

Der beste Fit der experimentellen Daten ergibt sich unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Komponente, die im Spektrum mit F gekennzeichnet ist. Die Intensität des zusätzlichen Peaks beträgt hier ca. 5%. Für die Ursache dieser Komponente wurden mehrere Ursachen diskutiert, sie lässt sich am ehesten auf unreaktierte Propenfragmente, elementaren Kohlenstoff oder nicht umgesetztes Propen zurückführen.<sup>107,254</sup> Die Intensität dieses Signals lässt sich über einen zusätzlichen Präparationsschritt, in dem die Probe nach der Exposition von Propen weiter erhitzt wird, reduzieren. Dies legt nahe, dass unreaktierte Fragmente durch das zusätzliche Tempern zur Reaktion gebracht und zu Graphen umgesetzt werden.

Ein weiteres Kriterium, das eine Aussage über den Charakter und die Qualität der erzeugten Graphenschicht ermöglicht, ist die Austrittsarbeit der Probe nach der Synthese. In Abbildung 4.2 sind Valenzbandspektren von Ni(111) und Graphen / Ni(111) gezeigt, die mit einer angelegten Vorspannung von 10 V zur Bestimmung der Austrittsarbeit gemessen wurden. Die Vorspannung wurde durch Verschieben des Spektrums kompensiert. Es wird wie in Unterabschnitt 2.3.2 beschrieben verfahren, und mit der Positionen der Fermi-Kante sowie des SECO nach Gleichung 2.8 die Austrittsarbeit bestimmt. Das unten gezeigte Spektrum der sauberen Ni(111)-Probe weist eine Austrittsarbeit von 5,3 eV auf. Dieser Wert stimmt hervorragend mit bekannten Werten für saubere Oberflächen des Nickels dieser Orientierung überein und ist somit ein Beleg für die Reinheit und Ordnung des Substrats.<sup>255-257</sup> Die Austrittsarbeit, die sich aus dem oben gezeigten Spektrum von Graphen / Ni(111) ergibt, liegt bei 3,8 eV. Für Graphit wird ein Wert von 4,6 eV erwartet, während epitaktisches Graphen auf Ni(111) Werte von 3,9 eV aufweist<sup>258,259</sup>, es kann somit eine gute Übereinstimmung mit einlagigem Graphen festgestellt werden. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit des Substrats ist unter anderem auf den *push-back*-Effekt zurückzuführen (siehe Unterabschnitt 2.5.3). Eine weitere Rolle spielen die starken Wechselwirkungen zwischen Graphen und Nickel, welche eine anisotrope Elektronenverteilung im Graphen bewirken. Diese Umverteilung bewirkt einen Dipol, welcher dem Oberflächendipol des Substrats entgegen gerichtet

ist, so dass die Austrittsarbeit weiter herabgesetzt wird.<sup>260</sup> Da dieser Effekt bei einer zweiten Lage Graphen deutlich abgeschwächt auftritt, kann der Wert als eine Bestätigung der einlagigen Schicht betrachtet werden.<sup>259</sup>

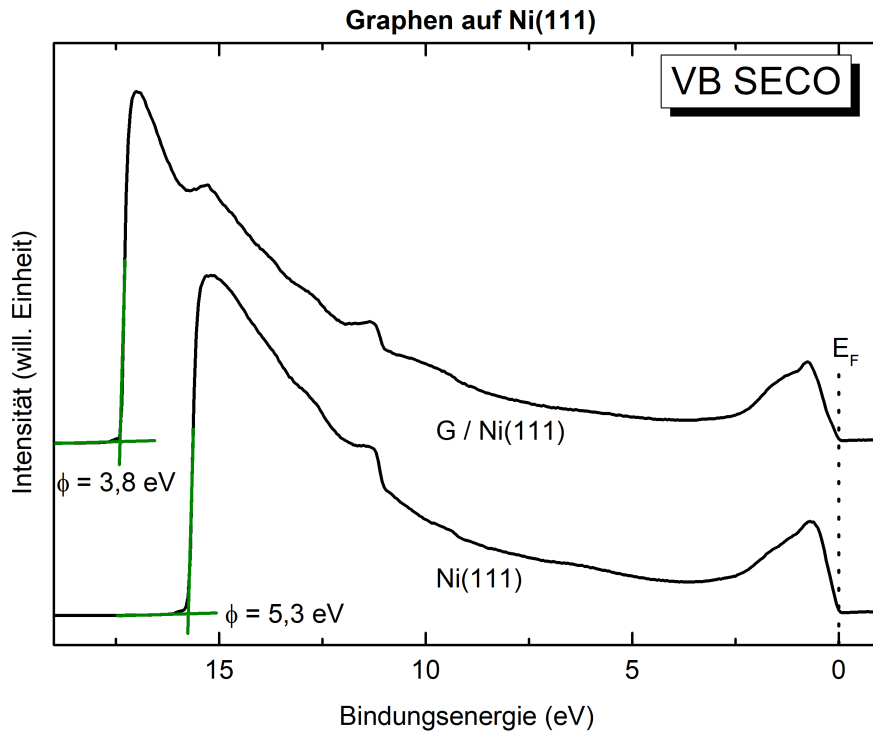


Abbildung 4.2.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Ni(111) (unten) und Graphen / Ni(111) (oben). Die Spektren wurden mit He I Anregung ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ ) und einer Vorspannung von 10 V gemessen. Diese wurde im Spektrum durch eine entsprechende Verschiebung berücksichtigt. Grüne Linien kennzeichnen den SECO.

Über eine Verkippung der Probe relativ zum Analysator sind Elektronen mit unterschiedlichem Emissionswinkel  $\theta$  zugänglich. Nach Gleichung 4.1 steht dieser mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , der Masse  $m_e$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Elektronen in Zusammenhang.<sup>261,262</sup> Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt zeigt das  $\pi$ -Band Graphens bei einer Auftragung der Bindungsenergie gegen den Wellenvektor eine lineare Dispersion. Durch die Verkippung um die entsprechenden Achsen sind auf diese Weise Messungen der Bandstruktur und der Dispersion in Richtung von  $\Gamma$  nach M und in Richtung von  $\Gamma$  nach K bzw. K' möglich.<sup>263</sup> Entsprechende Messungen des Valenzbands von Graphen auf Ni(111) sind für Winkel  $\theta$  von  $0^\circ$  bis  $45^\circ$  in Abbildung 4.3 gezeigt. Sowohl für die in (a) gezeigte Richtung von  $\Gamma$  nach K bzw. K', als auch für die Richtung von  $\Gamma$  nach M (b) ändert sich die Bindungsenergie des rot markierten  $\pi$ -Bands von Graphen in Abhängigkeit des Winkels und sinkt mit steigendem Winkel immer weiter ab. Dieses Verhalten entspricht der in der Literatur beschriebenen Dispersion von Graphen auf Nickel und kann somit als weiterer Hinweis auf eine Graphenschicht mit entsprechender

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Güte gewertet werden.<sup>108,119</sup>

$$k = \sin \theta \cdot \sqrt{\frac{2m_e E_{kin}}{\hbar^2}} \quad (4.1)$$

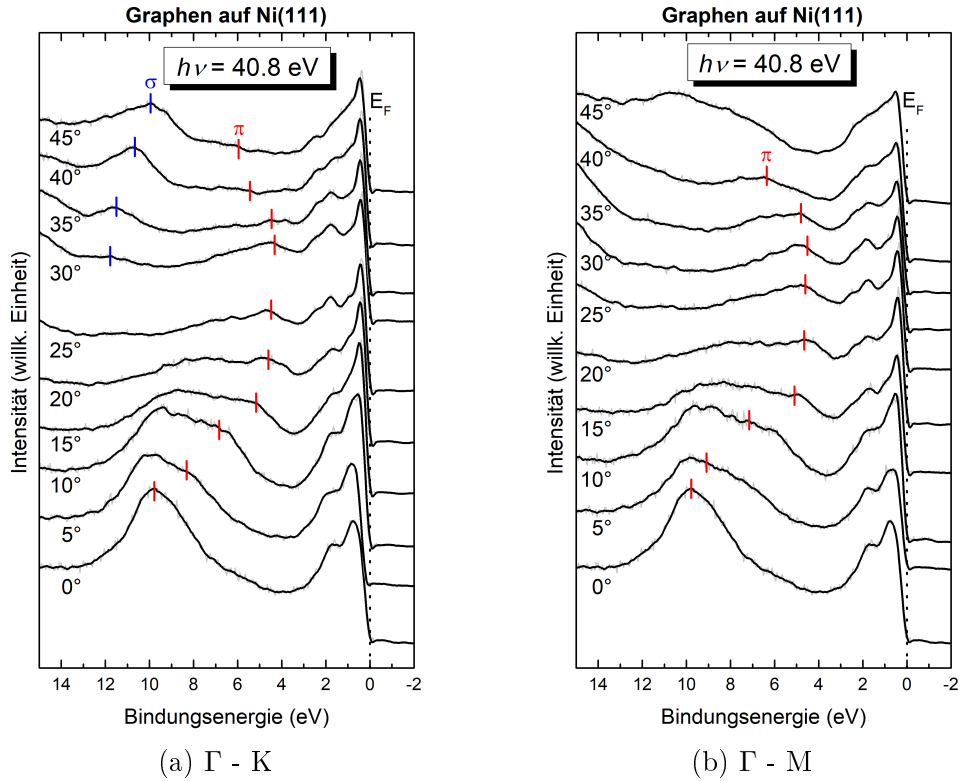


Abbildung 4.3.: ARUPS Messungen von Graphen auf Nickel, gemessen mit He II Anregung bei  $h\nu = 40,8 \text{ eV}$ . Gezeigt sind Valenzbandspektren, die bei den angegebenen Winkeln aufgenommen wurden. (a) entspricht einer Untersuchung der Brillouin Zone von  $\Gamma$  nach K bzw.  $K'$ . In (b) ist die Richtung von  $\Gamma$  nach M gezeigt. Rote Striche markieren die Position des Graphen  $\pi$ -Bands, blaue die des  $\sigma$ -Bands, sofern zu beobachten.

Die wie in Abschnitt 2.6 erläutert berechnete Schichtdicke des gezeigten Graphens beträgt  $0,40 \text{ nm}$ . Da Graphen strikt betrachtet rein zweidimensional ist, und somit keine Ausdehnung in die dritte Dimension, die der Dicke der Schicht entspricht, aufweist, ist es nötig vom Schichtabstand zweier Lagen im Graphit auszugehen. Der Abstand zweier Schichten im Graphit liegt zwischen  $0,33$  und  $0,37 \text{ nm}$ .<sup>264–266</sup> Die nahe Verwandtschaft zum Graphit wird auch in der Berechnung der Schichtdicke verwendet, indem sowohl Dichte als auch molare Masse des Graphits verwendet werden. Obwohl die Synthese des Graphens autokatalytisch durch die Nickel-Oberfläche erfolgt und somit auf eine Lage begrenzt ist, weicht der ermittelte Wert von der erwarteten Dicke

für eine Monolage ab. Mögliche Ursachen dafür stellt eine Überlappung der Graphenschichten an den Stufenkanten des Nickels dar, wodurch diese an manchen Stellen der Probe mehr als eine Lage dick sein können. Anderweitige Defekte der Oberfläche können zu ähnlichen Effekten führen. Die hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel kann ebenfalls zu einer höher als erwartet ausfallenden Schichtdicke führen.<sup>267,268</sup> An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass der Abstand zwischen Graphen und der (111) Oberfläche von Nickel mit  $0,21\text{ nm}^{141}$  deutlich geringer ist als der Abstand zwischen zwei Lagen Graphit.

#### 4.1.2. Phthalocyanine auf Graphen / Nickel

Um die Eigenschaften und möglichen Wechselwirkungen der Phthalocyanine auf der präparierten Graphen / Ni(111) Oberfläche zu bestimmen, wird  $\text{CoPcF}_{16}$  schichtweise mittels Organischer Molekularstrahlabscheidung unter UHV-Bedingungen aufgedampft (siehe Unterabschnitt 2.5.1). Um zu gewährleisten, dass es sich bei den aufgenommenen Spektren und den Folgerungen daraus um das gewünschte organische Molekül handelt und dass dieses bei dem Prozess der Sublimation keinen Schaden genommen hat, muss die Unversehrtheit der organischen Schichten untersucht werden. Hierfür werden XP-Spektren nach Aufbringen der Moleküle verwendet, aus denen die Zusammensetzung sowie Stöchiometrie der adsorbierten Spezies bestimmt werden. In Abbildung 4.4 ist ein Übersichtsspektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Ni(111) gezeigt. Die Schichtdicke überschreitet hierbei nicht die Informationstiefe, so dass weiterhin Signale des Nickel Substrats beobachtet werden können. Diese sind in rot markiert und entsprechen den in Abbildung 2.6 gezeigten. Durch die epitaktische Lage Graphen und die adsorbierte Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  sind diese jedoch deutlich abgeschwächt. Darüber hinaus zeigt das Spektrum die violett markierten Signale, die der organischen Schicht zugeordnet werden können: Das C 1s-Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 287 eV, N 1s bei ca. 399 eV, F 1s und F 2s (687 eV bzw. 33 eV), sowie das Co 2p-Dublett bei ca. 781 eV. Ebenfalls zu beobachten sind die nicht markierten Auger-Signale des Nickels und der F KLL-Auger-Peak des Fluors bei 830 eV. Das entspricht einer kinetischen Energie von ca. 653 eV. Da dem Spektrum keine Fremdsignale zu entnehmen sind, kann von einer sauberen Sublimation und Adsorption ausgegangen werden.

Die Intensität, bzw. unter Berücksichtigung der Linienbreite die Fläche, der Signale kann verwendet werden, um die Stöchiometrie der adsorbierten Spezies zu bestimmen. Hierzu wird die Fläche des jeweiligen Emitters der Deckschicht mit den Empfindlichkeitsfaktoren nach Yeh und Lindau<sup>165</sup> gewichtet, um in das Verhältnis zur Gesamtfläche der adsorbatbezogenen Signale gesetzt zu werden. Aus der Stöchiometrie von  $\text{CoPcF}_{16}$  mit der Summenformel  $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}\text{Co}$  ergeben sich die in Tabelle 4.1 genannten, erwarteten prozentualen Anteile. Über die Flächen der Deckschicht-Peaks aus dem gezeigten Übersichtsspektrum können die experimentell bestimmten prozentualen Anteile berechnet werden. Wegen der Lage der Auger-Peaks des Nickels wurde das mit Al

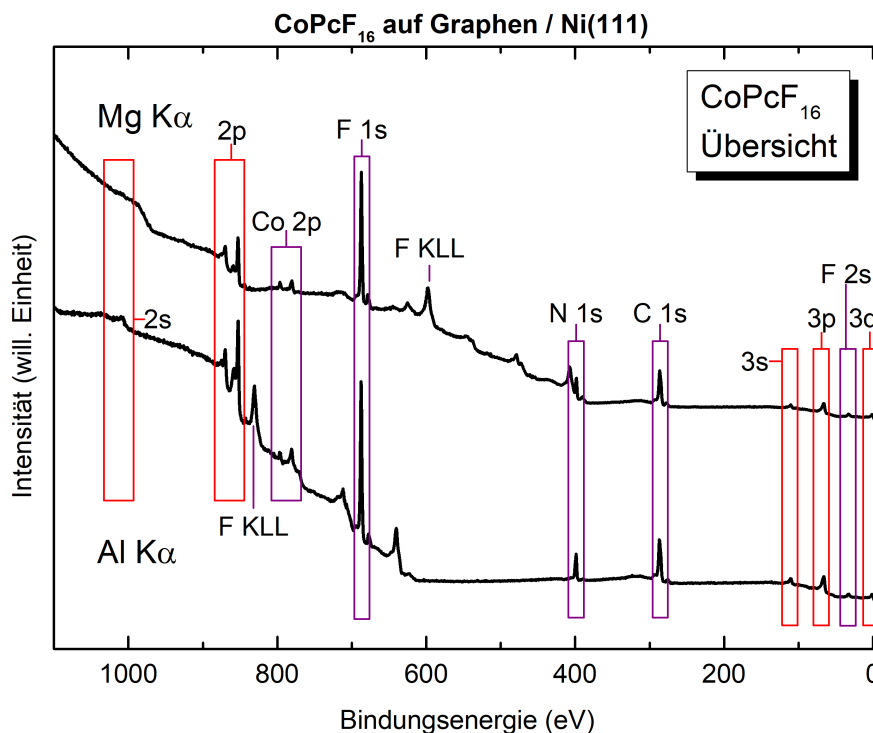


Abbildung 4.4.: Übersichtsspektrum einer ca. 5 nm dicken  $\text{CoPcF}_{16}$ -Schicht auf Graphen / Ni(111). Das obere Spektrum wurde mit Mg  $K\alpha$ -Anregung gemessen, das untere mit Al  $K\alpha$ -Anregung. Rot markierte Signale gehören zum Substrat, violett markierte zur organischen Schicht. Ungekennzeichnete Peaks sind Auger-Peaks des Nickels.

$K\alpha$ -Strahlung gemessene Spektrum verwendet. Aus den Werten wird auffällig, dass der Anteil des Kohlenstoffs höher als erwartet ausfällt, während die übrigen Signale einen dementsprechend geringeren Anteil haben. Dies lässt sich zum einen durch die darunter liegende Graphenschicht erklären, die selbst bei der hohen Schichtdicke ebenfalls einen Beitrag zum C 1s-Peak aufweist. Weiterhin kann es aufgrund der langen Dauer der Präparation zu geringen Kontaminationen mit kohlenstoffhaltigen Spezies aus dem Restgas des UHV-Systems gekommen sein. Vergleicht man die relativen Intensitäten bzw. Flächen unter Vernachlässigung des Kohlenstoffsignals, so ergeben sich die Anteile, die in den letzten beiden Spalten von Tabelle 4.1 gezeigt sind. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischer Stöchiometrie und experimentellen Werten ist zu sehen. Bei der Bestimmung der Auswertung von Intensitäten bzw. Flächen ist zu beachten, dass durch Untergrundkorrektur und Peakfit Fehler und Abweichungen auftreten können. Zusammengefasst bestätigt die Betrachtung der Stöchiometrie von  $\text{CoPcF}_{16}$  die Unversehrtheit der adsorbierten Moleküle, es können keine Anzeichen für eine Zersetzung oder sonstige Schäden beobachtet werden.

Nicht nur zwischen Elementen kann anhand der Flächen unter XPS-Signalen unterschieden werden, auch zwischen unterschiedlichen Bindungspartnern eines Elements

Tabelle 4.1.: Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{CoPcF}_{16}$  anhand der aus Abbildung 4.4 bestimmten Intensitäten bzw. Flächen. Die letzten beiden Spalten geben die jeweiligen Anteile unter der Annahme, dass kein Kohlenstoff vorhanden wäre, an. Dadurch soll der mögliche Einfluss von Graphen unterdrückt werden.

Element	Stöchiometrie	Theor. Anteil	Exp. Anteil	Theor. ohne C	Exp. ohne C
C	32	56,14 %	57,75 %	-	-
N	8	14,04 %	13,61 %	32,00 %	32,22 %
F	16	28,07 %	26,98 %	64,00 %	63,86 %
Co	1	1,75 %	1,66 %	4,00 %	3,92 %

kann differiert werden. Wie aus der Strukturformel von  $\text{CoPcF}_{16}$  (siehe Abbildung 2.1) deutlich wird, weisen die 32 Kohlenstoffatome verschiedene Umgebungen auf. 16 der 24 Kohlenstoffe der Benzol-Ringe sind an Fluor gebunden. Die hohe Elektronegativität des Fluors bewirkt eine positive Partiaalladung an diesen  $\text{C}_F$ -Atomen, wodurch die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen erhöht wird. Dementsprechend weisen C 1s-Elektronen, die aus diesen Atomen stammen, eine höhere Bindungsenergie auf. Die übrigen acht Kohlenstoffatome ( $\text{C}_C$ ) der Benzol-Ringe sind an andere Kohlenstoffatome gebunden, sie tragen eine höhere negative Partiaalladung und weisen somit eine niedrigere Bindungsenergie auf. Zusätzlich beinhaltet das Molekül acht pyrrolische Kohlenstoffatome, die an Stickstoffatome gebunden sind. Während die Elektronegativität von Stickstoff die des Kohlenstoffs übersteigt, liegt sie deutlich unter dem Wert des Fluors. Somit liegt die Partiaalladung dieser  $\text{C}_N$ -Atome zwischen der Partiaalladung der anderen Kohlenstoffatome. Entsprechend ist auch die Bindungsenergie der Elektronen aus diesen Atomen zwischen der Energie von  $\text{C}_F$  und  $\text{C}_C$  zu finden.

Die Anwesenheit aller drei Signale bedingt ein komplexes C 1s-Spektrum von  $\text{CoPcF}_{16}$ , wie in Abbildung 4.5a für eine ca. 5 nm dicke Schicht gezeigt zeigt. Das Spektrum zeigt ein in zwei Peaks aufgespaltenes Signal mit einer ausgeprägten Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie. Eine direkte Zuordnung der einzelnen Peaks zu den Komponenten ist erst mit dem gezeigten Peakfit möglich. Die dem  $\text{CoPcF}_{16}$  zugehörige Komponente mit der niedrigsten Bindungsenergie ist das Signal der  $\text{C}_C$ -Atome bei 284,8 eV. Bei einer Bindungsenergie von 285,8 eV ist das  $\text{C}_N$ -Signal zu beobachten. Die intensivste Komponente des Spektrums ist der  $\text{C}_F$ -Peak bei einer Bindungsenergie von 286,9 eV. Ebenfalls zu sehen sind zwei *shake-up*-Satelliten  $\text{S}_{\text{CN}}$  und  $\text{S}_{\text{CF}}$  bei 287,6 eV bzw. 288,5 eV (siehe Unterabschnitt 2.3.1), in dem Spektrum blau dargestellt. Diese Satelliten lassen sich HOMO-LUMO-Übergängen zuordnen, an die das entsprechende Photoelektron bei der Emission Energie abgegeben hat.<sup>177,269</sup> Die relative Intensität sowie der energetische Abstand zu dem Hauptpeak des emittierten Elektrons können bei Satelliten unterschiedlichen Ursprungs verschieden sein.<sup>270</sup> Die komplexe Struktur der Satelliten wird hier lediglich durch einen einzelnen Peak angenähert, um der Intensität dieser gerecht zu werden. Auch für das  $\text{C}_C$ -Signal wird ein solcher Satellit

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

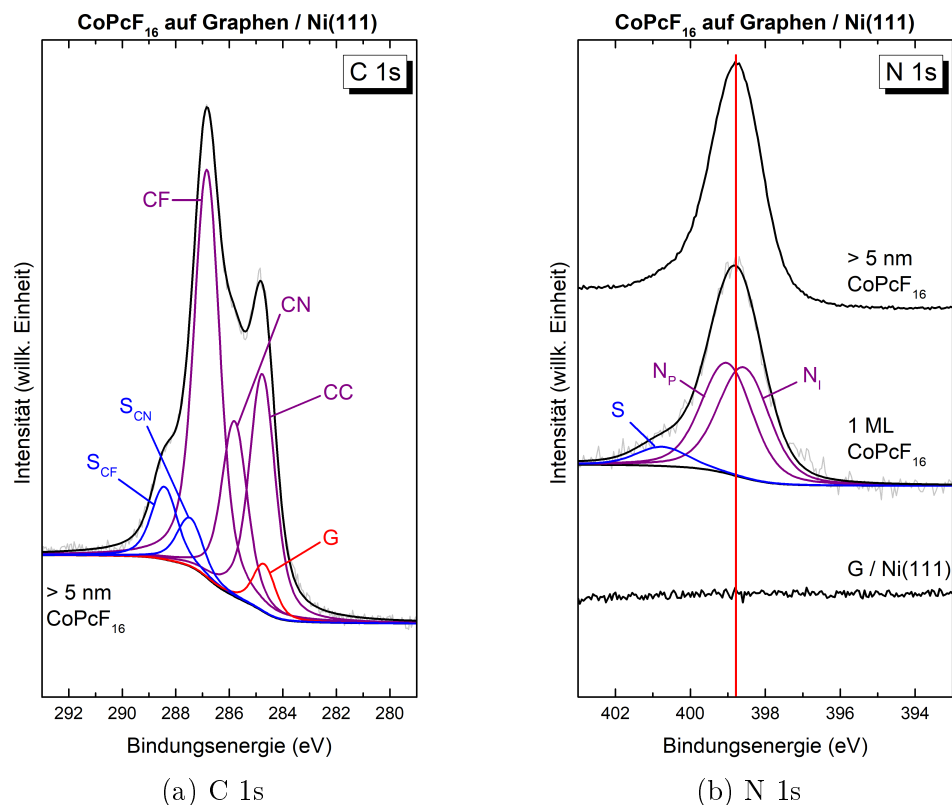


Abbildung 4.5.: C 1s- und N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. (a) zeigt das C 1s-Spektrum einer 5 nm dicken CoPcF<sub>16</sub> Schicht. Der Peakfit verdeutlicht die einzelnen Komponenten, aus denen das Signal zusammengesetzt ist. In (b) sind N 1s-Spektren für verschiedene Schichtdicken von CoPcF<sub>16</sub> gezeigt. Peakposition und -form sind unabhängig von der Schichtdicke.

erwartet. Die experimentellen Daten können jedoch aufgrund der niedrigen Intensität von S<sub>CC</sub><sup>271</sup> auch ohne den Satelliten gefittet werden. Um die das gemessene Spektrum durch die Komponenten des Fits beschreiben zu können, ist die mit G gekennzeichnete Komponente bei 284,7 eV nötig. Da es sich bei dem Substrat um Graphen / Ni(111) handelt, kann diese Komponente dem C 1s-Signal des Graphens zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.1b). Ein Beitrag von kohlenstoffhaltigen Kontaminationen aufgrund der langen Dauer der Präparation kann nicht ausgeschlossen werden. Aus der Anzahl der jeweiligen Spezies in der Strukturformel lässt sich das theoretische Intensitätsverhältnis der Signale dieser Atome C<sub>C</sub>:C<sub>N</sub>:C<sub>F</sub> als 1:1:2 voraussagen. Werden die Satelliten berücksichtigt und dem jeweiligen Hauptpeak zugerechnet, so ergibt sich bei dem gezeigten Fit ein Intensitätsverhältnis von 1 : 0,96 : 2,03. Diese Werte bestätigen eine intakte Struktur der adsorbierten Schicht. Sowohl das Verhältnis der Intensitäten als auch die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten stimmen gut mit Werten aus der Literatur für perfluorierte Phthalocyanine überein.<sup>269,272,273</sup>



Ähnlich wie beim Kohlenstoff enthalten Phthalocyanine auch Stickstoffatome in unterschiedlicher Umgebung. Zusätzlich zu den vier Stickstoffatomen ( $N_I$ ), die verbrückend zwischen den Isoindol-Einheiten stehen, enthält ein Phthalocyanin Molekül vier weitere Stickstoffatome ( $N_P$ ) der Pyrrol-Ringe. In den gemessenen Spektren werden diese einzelnen Komponenten jedoch nicht aufgelöst, und die Peakform lässt sich mit einem einzelnen Signal ausreichend beschreiben. Ein Peakfit mit den beiden Komponenten  $N_I$  und  $N_P$  ist im Spektrum der Monolage CoPcF<sub>16</sub> von Abbildung 4.5b (zweites von unten) gezeigt. Das Spektrum zeigt einen intensiven Peak bei einer Bindungsenergie von 398,9 eV mit einer Schulter geringer Intensität bei ca. 401 eV. Durch den Fit lässt sich die  $N_I$ -Komponente bei 398,7 eV darstellen. Die  $N_P$ -Komponente ist um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die energetische Lage der beiden Signale sowie die Verschiebung des Satelliten um 2,1 eV, der den gleichen Ursprung wie die Satelliten des C 1s-Spektrums hat, stimmt mit der Literatur überein.<sup>274</sup>

Da der starke Einfluss des Graphens auf die C 1s-Spektren einen Vergleich für verschiedene Schichtdicken von CoPcF<sub>16</sub> deutlich erschwert wird davon abgesehen. Die komplexen Signale der organischen Schicht bieten bei einem Peakfit zu viele freie Parameter, um verlässliche Aussagen über Abhängigkeiten von der Schichtdicke treffen zu können. Der Vergleich der N 1s-Spektren für verschiedene CoPcF<sub>16</sub> Schichtdicken offenbart hingegen, dass sich die Spektren- und Peakform nicht ändert. Sowohl das Spektrum für eine Monolage (mitte), als auch das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht (oben) zeigt einen einzelnen Peak mit schwach ausgeprägter Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie. Die Form der Peaks ändert sich nicht nennenswert in Abhängigkeit der Schichtdicke. Auch die Position des Signals ist unverändert bei 398,8 eV zu finden.

Eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkungen und Effekte an der Grenzfläche zwischen Substrat und CoPcF<sub>16</sub> zu beleuchten bieten die F 1s- und F KLL-Spektren für verschiedene Schichtdicken. Diese sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die XP-Spektren (Abbildung 4.6a) werden sowohl im Monolagenbereich als auch für dickere Schichtdicken von einem einzelnen, intensiven Peak bestimmt. Eine Änderung der Peakform ist mit zunehmender Schichtdicke nicht zu beobachten, jedoch ist eine Verschiebung von 687,7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien um 0,5 eV zu sehen. Im Gegensatz zu Photoelektronen ist die kinetische Energie von Augerelektronen nicht abhängig von der Anregungsenergie, weshalb in Abbildung 4.6b die F KLL-Spektren für verschiedene Bedeckungsgrade in Abhängigkeit der kinetischen Energie gezeigt sind. Sowohl das Spektrum des Substrats (unten), als auch das der Monolage (mitte) weisen bei ca. 662 eV ein breites Signal auf, welches den Ni LMM-Augerelektronen zugeordnet werden kann. Das mittlere Spektrum des Monolagenbereichs zeigt darüber hinaus das F KLL-Signal bei 656,9 eV. Im Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht ist dieser Peak um 1,0 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Sowohl die Position der F 1s-Signale wie auch der F KLL-Peaks stimmen gut mit der Literatur überein.<sup>275</sup> Die Verschiebung zu niedrigeren kinetischen Energien mit zunehmender Schichtdicke im Fall des Auger-Signals kann durch eine Abschirmung, zum Beispiel mittels Polarisation (siehe Unterabschnitt 2.5.4) verstanden werden. Die gebildete Spiegelladung des

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

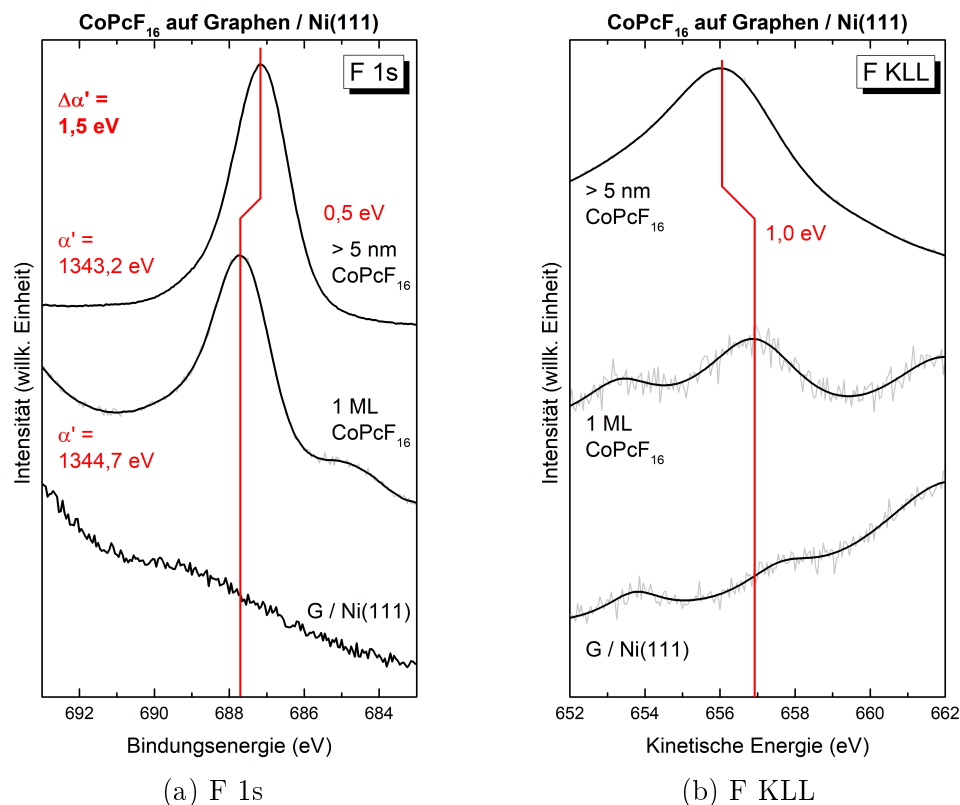


Abbildung 4.6.: F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. (a) zeigt die F 1s-, (b) die F KLL-Spektren verschiedener Schichtdicken. Die Positionen der Auger-Peaks wurden mittels Peakfit ermittelt. Eine deutliche Verschiebung der Peakposition in Abhängigkeit der Schichtdicke ist in beiden Spektren zu sehen. Diese bedingen die große Änderung des Auger-Parameters

Substrats mit hoher Dielektrizitätskonstante bewirkt eine Relaxation. Die gewonnene Energie wird auf das Photoelektron an der Grenzfläche übertragen, wodurch es eine höhere kinetische Energie aufweist als ein Photoelektron aus dem gleichen Orbital mit größerem Abstand zu der Grenzfläche. Dieser Effekt des Screenings und die resultierende Verschiebung wurde in vergleichbaren Systemen zahlreich berichtet.<sup>216,219,221,225</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass der modifizierte Auger-Parameter  $\alpha'$  für Fluor viel-sagende Aussagen über den Beitrag des Screenings für ZnPcF<sub>16</sub> und CoPcF<sub>16</sub> auf Gold ermöglicht.<sup>216,275</sup> Nach Gleichung 2.16 wird  $\alpha'$  aus der Summe der Bindungsenergie des Photoelektrons und der kinetischen Energie des Augerelektrons gebildet und steht nach Gleichung 2.17 mit der dynamischen Relaxationsenergie  $R_D$  in Zusammenhang. Da Effekte des Ausgangszustands die Position des XPS- und des Auger-Peaks beeinflussen, erfasst  $\alpha'$  nur Endzustands-Effekte wie die Abschirmung, da Ausgangszustandseffekte sich bei der Bildung des Parameters kompensieren. Der modifizierte Auger-Parameter für eine Bedeckung von einer Monolage beträgt 1344,7 eV, für eine

ca. 5 nm dicke Schicht 1343,2 eV. Daraus ergibt sich eine Verringerung des Parameters mit steigender Schichtdicke von 1,5 eV. Dieser Wert für  $\Delta\alpha'$  entspricht einer Änderung der dynamischen Relaxationsenergie  $\Delta R_D$  von 0,75 eV. Für Substrate mit hoher Dielektrizitätskonstante werden nach dem Modell eines dielektrischen Kontinuums Beiträge von 0,4 bis 0,5 eV für das Screening erwartet, der ermittelte Wert liegt merklich darüber.<sup>216,217,221,276</sup> Das legt nahe, dass neben der Abschirmung durch Polarisation hier auch *charge transfer screening* eine Rolle für die Abschirmung spielt. Die Tatsache, dass die N 1s- und F 1s-Spektren keine vergleichbare Verschiebung zeigen, wie es für Abschirmung durch eine Spiegelladung zu erwarten wäre, lässt sich auf zwei verschiedene Arten begründen. Zum einen dadurch, dass die einzelnen Atome des Moleküls eine unterschiedlich starke Abschirmung erfahren. Diese ortsabhängige Abschirmung (engl. *site-specific screening*) wurde für vergleichbare Systeme gefunden und wird üblicherweise mit einer Verbiegung des Moleküls erklärt, wodurch die Abstände der einzelnen Atome zur Grenzfläche unterschiedlich sind und diese somit eine verschieden starke Abschirmung erfahren. Diese Aufhebung der planaren Struktur des Moleküls bei der Adsorption kann dazu führen, dass die endständigen Fluoratome aus der Molekülebene heraus nach oben stehen.<sup>277</sup> Die Differenz der Abstände beträgt dabei jedoch weniger als 0,05 nm<sup>278</sup>, so dass ein schwächerer Einfluss auf die Abschirmung erwartet wird.<sup>216</sup> Eine weitere mögliche Begründung für das unterschiedliche Verhalten der F 1s- und N 1s-Signale im Vergleich zu den F KLL-Peaks besteht darin, dass eine Überlagerung der Abschirmung mit gegensätzlicher Verschiebung diesen Effekt im Fall der Fluor- und Stickstoffatome verdecken kann. Aufgrund des Endzustands der Auger-Peaks, bei dem zwei Löcher gebildet werden, ist die Wirkung der Abschirmung stärker zu beobachten und wird nicht komplett kompensiert. So kann ein entgegengesetzter Effekt die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke, wie für sie bei Screening erwartbar ist, im Fall der N 1s-Spektren ausgleichen, bei den F 1s-Peaks gar überwiegen. Ebenfalls denkbar ist eine Kombination aus beiden Gründen, in der eine Überlagerung die unterschiedlich stark ausgeprägte Abschirmung kompensiert. Eine solche chemische Verschiebung des N 1s- und F 1s-Peaks zu höheren Bindungsenergien, die den Effekt des Screenings überlagert, kompensiert und sogar überwiegt deutet an, dass der Makrozyklus des Phthalocyanins an der Grenzfläche positiver geladen ist als in der dicken Schicht. Ein Ladungstransfer von dem Molekül auf das Substrat, an dem die Fluoratome stärker als die Stickstoffatome beteiligt sind, kann als Begründung dafür dienen.

Ein häufiger Kanal für Wechselwirkungen, wie Hybridisierung oder Ladungstransfers, an der Grenzfläche zwischen Substrat und Phthalocyaninen stellt das Zentralatom, in diesem Fall Cobalt, dar.<sup>42,43,279,280</sup> In Abbildung 4.7 sind Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren für verschiedene Schichtdicken CoPcF<sub>16</sub> dargestellt. Das obere Spektrum der dicken Schicht zeigt einen intensiven, breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 780,7 eV. Eine deutliche Asymmetrie und Schulter zur Seite höherer Bindungsenergie ist ebenfalls zu beobachten. Diese ist auf die Multiplettstruktur des Cobalts zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.1). Sowohl Form und Position stimmen mit bekannten Werten für Co<sup>2+</sup> auf Graphen / Ni(111) und anderen Substraten überein.<sup>42,54,281,282</sup> Ein anderes Bild ergibt

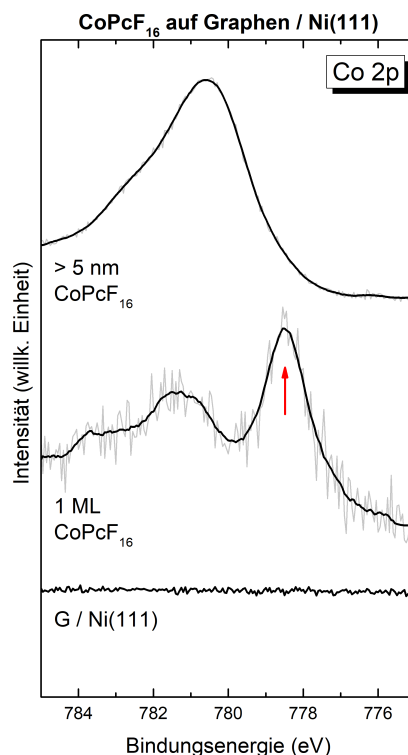


Abbildung 4.7.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> in verschiedenen Schichtdicken auf Graphen / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Die Spektren zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Grenzflächenspezies, die nur im Monolagenbereich auftritt, ist mit einem roten Pfeil markiert.

sich für das Spektrum der Monolage. Zusätzlich zu dem bislang beobachteten Peak, welcher zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, tritt ein weiterer, klarer Peak bei einer Bindungsenergie von 778,5 eV auf. Die energetische Lage dieses rot markierten Signals stimmt mit Werten für metallisches Cobalt überein.<sup>42,275</sup> Da dieser Peak nur an der Grenzfläche zu beobachten ist, nicht jedoch für die dicke Schicht, kann er einer Wechselwirkung mit dem Substrat zugeordnet werden.<sup>283,284</sup> Durch einen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Zentralatom des Moleküls wird Cobalt reduziert, eine niedrigere Bindungsenergie ist die Folge. Das Ausbilden einer Grenzflächenspezies entspricht dem Verhalten des verwandten CoPc auf Graphen / Ni(111).<sup>49,54</sup> Die verbleibende Intensität im Bereich des Co<sup>2+</sup>-Signals der dicken Schicht kann durch die Satellitenstruktur des Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektrums begründet werden.<sup>282</sup> Eine Bedeckung mit etwas mehr als einer Monolage ist ebenfalls denkbar, wodurch die gebildete, zweite Schicht nicht mehr in Wechselwirkung zur Grenzfläche steht und ebenfalls einen Beitrag zum Spektrum liefert.

Energieniveau-Diagramme und Grenzflächendipole stellen ein wertvolles Werkzeug dar, um den gesamten Ladungstransfer durch die Grenzfläche zwischen Graphen / Ni(111)

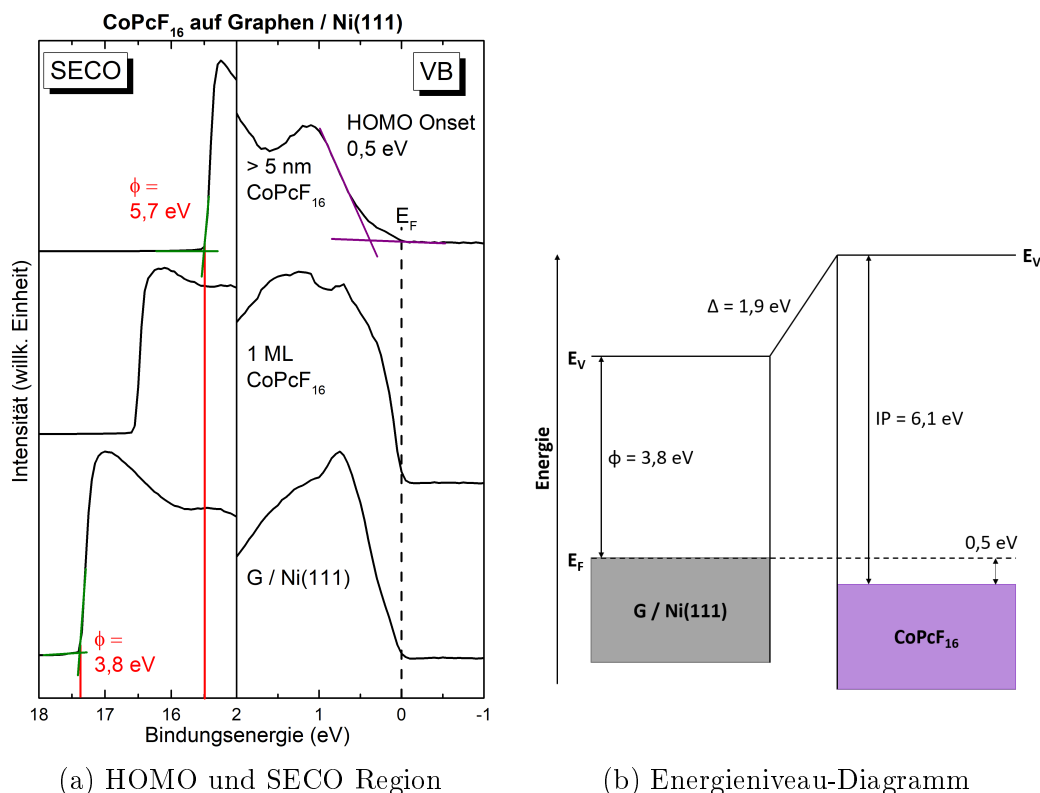


Abbildung 4.8.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO sowie Energieniveau-Diagramm von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111). In (a) ist eine Vergrößerung der HOMO Region, nahe der Fermi-Kante und des SECO Bereichs, gemessen mit He I Anregung ( $h\nu = 21,22$  eV) und einer Vorspannung von 10 V, die bereits im Spektrum berücksichtigt ist, gezeigt. (b) zeigt das resultierende Energieniveau-Diagramm von ca. 5 nm CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111). Die große Differenz der Austrittsarbeiten  $\phi$  bedingt einen großen Grenzflächendipol.

und CoPcF<sub>16</sub> zu untersuchen. Um die Energieniveau-Diagramme zu erstellen ist es nötig, die Austrittsarbeit des Substrats sowie der organischen Schicht zu bestimmen. Weiterhin muss die Position des HOMOs ermittelt werden. Diese Daten sind aus den in Abbildung 4.8a gezeigten Valenzbandspektren zugänglich. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung des Bereichs um die Fermi-Kante für das Substrat (unten), eine Monolage (mitte) und eine ca. 5 nm dicke Schicht (oben) zu sehen, in der auch der HOMO-Peak zu beobachten ist. Da die Ni 3d-Zustände den Bereich nahe der Fermi-Kante in dem Spektrum der Monolage von CoPcF<sub>16</sub> stark dominieren, kann die Position des HOMOs nur bei der dicken Schicht zuverlässig bestimmt werden. Die Position beträgt 0,5 eV. Auf der linken Seite von Abbildung 4.8a ist die SECO Region vergrößert, aus der sich die Austrittsarbeiten des Substrats und der organischen Schichten bestimmen lassen. Die Position der Kante im Spektrum des Substrats ergibt eine Austrittsarbeit von 3,8 eV. Wie in Unterabschnitt 4.1.1 erwähnt stimmt dieser Wert gut mit der Lite-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

ratur für Graphen überein.<sup>258,259</sup> Die Austrittsarbeit der 5 nm dicken Schicht beträgt nach dem oberen Spektrum 5,7 eV. Dieser Wert entspricht bereits berichteten für dicke CoPcF<sub>16</sub> Schichten.<sup>45,275,284,285</sup>

Das aus diesen Daten resultierende Energieniveau-Diagramm von ca. 5 nm CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) ist in Abbildung 4.8b gezeigt. Die verwendete und gezeigte Schichtdicke stellt die *bulk* Eigenschaften des Moleküls dar. Eine Versuchsreihe, die belegt dass diese Folgerung nahe liegt, wird in Abschnitt A.5 gezeigt. Das Ionisationspotential *IP* von CoPcF<sub>16</sub> beträgt 6,1 eV, in guter Übereinstimmung mit bekannter Literatur.<sup>45</sup> Der deutliche Unterschied der Austrittsarbeiten des Substrats (3,8 eV) und des organischen Moleküls (5,7 eV) führt zu einem Grenzflächendipol von 1,9 eV. Die Bildung eines Grenzflächendipols wird üblicherweise von Polarisationsseffekten, Ladungsumverteilung- und -transfer oder dem *push-back*-Effekt (siehe Unterabschnitt 2.5.3) begleitet. Der hier bestimmte Wert übersteigt die üblichen Beiträge des *push-back*-Effekts von 0,3 bis 0,6 eV<sup>210-213</sup> deutlich und weist das gegenteilige Vorzeichen auf, so dass andere elektronische Wechselwirkungen wie Ladungsübertragung in Betracht gezogen werden müssen.<sup>286</sup> Größe und Vorzeichen des Grenzflächendipols unterstützen einen Übertrag von Elektronen des Substrats zum organischen Molekül, wodurch die unterschiedlichen chemischen Potentiale der beiden Spezies bei Kontakt angeglichen werden, bis sie im Gleichgewicht stehen. In diesem Fall spiegelt sich der Ladungstransfer in den Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren wieder, die ebenfalls deutliche Anzeichen für einen Ladungsübertrag zeigen. Alleine anhand des Grenzflächendipols kann jedoch nicht bestimmt werden, ob die Wechselwirkung nur auf das zentrale Metallatom beschränkt ist. Für viele Grenzflächen zwischen CoPcF<sub>16</sub> bzw. CoPc und Edelmetallen spielt eine Hybridisierung des Co d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals und der Zustände des Substrats eine entscheidende Rolle für die Wechselwirkung.<sup>42,287</sup>

#### 4.1.3. Zusammenfassung des Graphen / Nickel - Systems

In diesem Kapitel wurde das Grundgerüst des Substrats, Graphen auf Nickel, untersucht und vorgestellt. Mittels CVD wurde Graphen auf der präparierten Nickeloberfläche epitaktisch durch katalytische Zersetzung von Propen unter UHV-Bedingungen erzeugt. Sowohl Valenzband- als auch C 1s-Spektren deuten eine erfolgreiche Synthese an, die weiterhin von einer Untersuchung der Austrittsarbeit bestätigt wurde. Aus der energetischen Lage des Graphen  $\pi$ -Bands bei 10,0 eV wird deutlich, dass eine starke Kopplung zum Substrat sowie eine n-Dotierung vorliegt. Die Dispersion des Graphens konnte mittels winkelabhängigen UPS Messungen gezeigt werden.

Zur Untersuchung organischer Schichten von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) wurden die Moleküle schichtweise auf das Substrat aufgebracht. Nach Überprüfung der zersetzungsfreien Aufbringung konnte der modifizierte Auger-Parameter verwendet werden, um Aussagen über Screening und Relaxation zu ermöglichen. Aus einem Wert von  $\Delta\alpha' = 1,50$  eV konnte die dynamische Relaxationsenergie von 0,75 eV angenähert werden,

für diese ein Beitrag von *charge transfer screening* in Betracht gezogen wurde. Es wurde ebenfalls diskutiert, dass der Makrozyklus des Moleküls an einem Ladungstransfer auf das Substrat beteiligt ist.

Genau wie bei dem verwandten CoPc zeigt CoPcF<sub>16</sub> eine Grenzflächenspezies des Cobalts in den Co 2p-Spektren auf Graphen / Ni(111), die als reduziertes Zentralatom gedeutet werden kann. Das Energieniveau-Diagramm des Systems zeigt einen Grenzflächendipol von 1,9 eV. Das Vorzeichen und die Größe sprechen für einen Ladungstransfer vom Substrat auf das organische Molekül und stimmen daher mit den Co 2p-Spektren überein. Der starke Grenzflächendipol kann darüber hinaus eine Verschiebung des Fermi-Niveaus bewirken, die dem Verhalten einer Bandverbiegung anorganischer Halbleiter ähnelt und bereits gefunden werden konnte.<sup>272</sup> Da jedoch die N 1s- und F 1s-Spektren unterschiedlich starke Verschiebungen aufzeigen, kann dieser Effekt nicht alleine das hier beobachtete Verhalten erklären. Somit konnten Anzeichen für einen bidirektionalen Ladungstransfer gefunden werden, die oft Teil der komplexen Mechanismen für Ladungstransfers bei verwandten Grenzflächen zwischen Phthalocyaninen und Substraten sind, wenn eine Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat besteht.<sup>43,275,281</sup>

## 4.2. Interkalation von Eisen

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss der Interkalation von Eisen zwischen Graphen und den Nickel Einkristall. Graphen direkt auf der Nickeloberfläche weist wie in Abschnitt 4.1 gezeigt eine starke Kopplung zum Substrat auf und liegt n-dotiert vor. Um die starke Kopplung zwischen Graphen und Ni(111) zu manipulieren kann eine Pufferschicht durch Interkalation zwischen Graphen und das darunter liegende Substrat gebracht werden.<sup>54,55,108</sup> Die Synthese von Graphen und das interkalierte Graphen / Fe / Ni(111) System werden charakterisiert und diskutiert. Anschließend werden sowohl dünne Schichten von CoPc als auch von CoPcF<sub>16</sub> aufgebracht und hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit der interkalierten Grenzfläche untersucht. Dazu gehören unter anderem Ladungstransfer und Abschirmung.

### 4.2.1. Eigenschaften von Eisen interkaliertem Graphen auf Nickel

In Abbildung 4.9a sind Valenzbandsprekten gezeigt, die nach den einzelnen Präparationschritten des Substrats aufgenommen wurden. Das untere Spektrum des sauberen Ni(111)-Kristalls wird von den Ni 3d-Zuständen zwischen 0 und 3 eV bestimmt. Wie in Unterabschnitt 4.1.1 erläutert kann die intensive Komponente des Ni-Signals bei 0,3 eV einem Oberflächenzustand zugeordnet werden, der als Zeichen für die Reinheit der Oberfläche betrachtet werden kann.<sup>247</sup> In dem zweiten Spektrum von unten, welches nach der Synthese von Graphen aufgenommen wurde, ist bei 10,0 eV das typische, intensive Signal des Graphen  $\pi$ -Bands zu sehen. Die Schichtdicke des Graphens beträgt 0,41 nm. Wie bereits im vorherigen Kapitel erörtert deutet die energetische Lage des Peaks auf die starke Kopplung zum Substrat hin, das Graphen liegt n-dotiert vor. Das zweite Spektrum von oben zeigt die Probe, nachdem sie mit 0,38 nm Eisen bedampft wurde. Zusätzlich zu den Zuständen des Nickels und dem Graphen  $\pi$ -Band ist ein breites Signal der Fe 3d-Zustände bei einer Bindungsenergie von ca. 5 bis 7 eV zu sehen. Die relativen Intensitäten von Nickel und Graphen sind abgeschwächt, was durch die zusätzliche Lage Eisen auf der Oberfläche erklärt werden kann, die von den Photoelektronen des darunter liegenden Graphen / Ni(111) Systems durchquert werden muss. Die energetische Position des Graphen  $\pi$ -Bands ist unverändert nach der Beschichtung mit Eisen. Im obersten Spektrum ist das System nach dem Tempern gezeigt, wodurch die Interkalation des Eisens zwischen Graphen und Nickel bewirkt werden soll. Die Signale des Eisens weisen im Vergleich zum Signal des Graphens eine niedrigere Intensität auf. Die Begründung dafür liegt in der Migration des Eisens unter das Graphen, so dass nun die Photoelektronen des Eisens die zusätzliche Lage durchqueren müssen und dadurch abgeschwächt werden. Da die relative Intensität der Ni 3d Zustände unverändert bleibt ändert sich nichts an der Bedeckung des Nickels. Die Änderung der relativen Intensitäten kann somit als Beleg für eine erfolgreiche Interkalation des Eisens zwischen Graphen und Nickel betrachtet werden. Die energetische Lage der Fe 3d-



und Ni 3d-Zustände bleibt unverändert und die Lage des Graphen  $\pi$ -Bands weist nur eine marginale Verschiebung von 0,1 eV auf. Das Graphen liegt somit auch nach erfolgreicher Interkalation weiterhin gekoppelt und n-dotiert vor, das Einführen einer Pufferschicht aus Eisen bewirkt kein Verhalten wie bei freistehendem Graphen.<sup>112,288</sup>

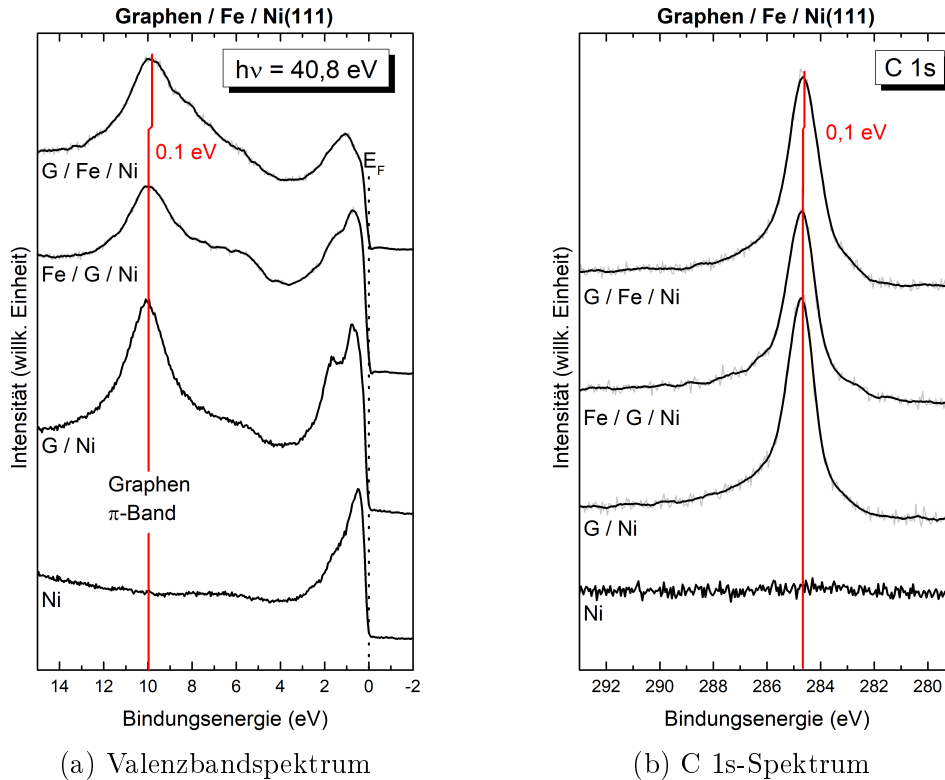


Abbildung 4.9.: Valenzband- und C 1s-Spektren nach verschiedenen Präparationschritten von Graphen / Fe / Ni(111). (a) zeigt die Valenzbandspektren vor und nach dem Wachstum von 0,40 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von Eisen und nach dem Tempern. Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist bei 9,9 eV zu sehen. In (b) sind die C 1s-Spektren dargestellt. Der intensive Peak des Graphens ist bei 284,7 eV zu sehen und weist die typische Asymmetrie auf. Die erfolgte Interkalation hat in beiden Spektren keinen nennenswerten Einfluss auf die Lage und Form der Signale.

Abbildung 4.9b zeigt die C 1s-Spektren nach den genannten Präparationschritten. Das untere Spektrum des präparierten Ni(111)-Kristalls zeigt keinerlei Signal, es kann von einer sauberen Oberfläche ausgegangen werden. In dem zweiten Spektrum von unten ist das System nach dem epitaktischen Wachstum von Graphen gezeigt. Ein einzelner, intensiver Peak mit asymmetrischer Flanke zur Seite hoher Bindungsenergie ist bei 284,7 eV zu sehen, wie für Graphen auf Nickel erwartet.<sup>107</sup> Die beiden oberen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Spektren zeigen das System nach dem Aufbringen von Eisen und nach dem Schritt der Interkalation durch Tempern. Position und Form des Peaks sind nach der Beschichtung mit Eisen unverändert. Nach der Interkalation ist eine geringe Verschiebung des C 1s-Signals um 0,1 eV zu niedrigerer Bindungsenergie zu beobachten. Diese stimmt mit der Verschiebungen und dem Verhalten des Graphen  $\pi$ -Bands in den Valenzbandspektren überein. Die am Graphen verbleibende Dotierung ist geringfügig positiver, wodurch das Fermi-Niveau des Systems niedriger liegt. Da die Bindungsenergien auf die Lage des Fermi-Niveaus referenziert sind, bewirkt dies eine geringe Absenkung der Bindungsenergie. Es handelt sich dennoch weiterhin um stark gekoppeltes Graphen, da das C 1s-Signal freistehenden Graphens bei 284,1 eV erwartet wird.<sup>289,290</sup>

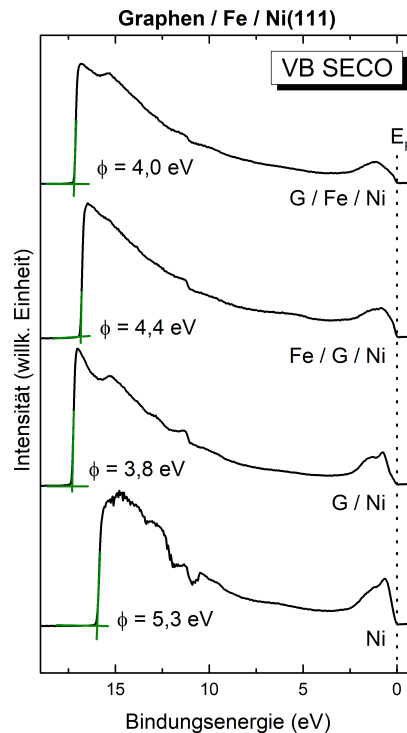


Abbildung 4.10.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Fe / Ni(111). Gezeigt sind die Spektren für Ni(111) (unten), Graphen auf Ni(111) (zweites von unten), nach dem Aufdampfen von Eisen (zweites von oben) und nach der Interkalation (oben), gemessen mit He I Anregung. Grüne Linien kennzeichnen den SECO.

Um den Einfluss der Interkalation auf die Austrittsarbeit des Substrats zu untersuchen wurden die SECO Positionen nach den einzelnen Präparationsschritten bestimmt. Die entsprechenden Valenzbandspektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die verwendete Vorspannung von 10 V wurde in den Spektren durch eine entsprechende Verschiebung kompensiert. Das unterste Spektrum des sauberen Ni(111)-Kristalls ergibt eine Austrittsarbeit von 5,3 eV. Der Wert kann als weiterer Beleg für die saubere Oberfläche gesehen werden, da er bestens mit Literaturwerten übereinstimmt.<sup>255-257</sup> Auch der

Wert von 3,8 eV für die Austrittsarbeit des Graphens auf Ni(111) (zweites Spektrum von unten) entspricht bekannten Daten für einlagiges Graphen.<sup>258,259</sup> Wie in Unterabschnitt 4.1.1 diskutiert, ist die Erniedrigung der Austrittsarbeit des Substrats auf den *push-back*-Effekt und eine anisotrope Verteilung der Elektronendichte im Graphen zurückzuführen. Das zweite Spektrum von oben zeigt eine SECO Position, aus der sich eine Austrittsarbeit von 4,4 eV nach dem Aufbringen von Eisen bestimmen lässt. Dieser Wert liegt sehr nahe an der Austrittsarbeit von polykristallinem Eisen ( $\phi = 4,5$  eV).<sup>291</sup> Eine eindeutige Zuordnung der Austrittsarbeit des aufgedampften Eisens zu einer Struktur ist jedoch schwierig, da Eisen in Abhängigkeit der Orientierung der Oberfläche viele verschiedene Austrittsarbeiten aufweisen kann.<sup>292</sup> Nach der Interkalation von Eisen weist das System eine Austrittsarbeit von 4,0 eV auf (oberes Spektrum). Dieser Wert liegt deutlich näher an der Austrittsarbeit des stark gekoppelten und n-dotierten Graphens auf Ni(111) (3,9 eV) als an der Austrittsarbeit von 4,6 eV<sup>259</sup>, die freistehendes Graphen aufweist. Dies legt nahe, dass die Interkalation von Eisen keine Entkopplung von der Nickeloberfläche bewirkt hat. Die geringe Erhöhung der Austrittsarbeit gegenüber Graphen / Ni(111) kann durch eine Abschwächung der angesprochenen Umverteilung der Elektronendichte im Graphen, ausgelöst durch die starke Wechselwirkung zur Nickeloberfläche, begründet werden. Das Einführen der Pufferschicht aus Eisen verringert den elektronischen Einfluss des Nickels auf Graphen, so dass der erzeugte Dipol, der dem Oberflächendipol entgegen gerichtet ist, schwächer ausgeprägt ist (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Da die Änderung der Austrittsarbeit jedoch nur 0,1 eV beträgt ist die Verringerung des Effekts gering, Graphen wird trotz Interkalation der starken Wechselwirkung des Nickels ausgesetzt.

#### 4.2.2. Phthalocyanine auf Eisen interkaliertem Graphen / Nickel

Um den Einfluss der Interkalation von Eisen auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Substrat und organischer Schicht zu untersuchen, wird schrittweise CoPc unter UHV-Bedingungen mittels Organischer Molekularstrahlabscheidung auf Graphen / Fe / Ni(111) aufgebracht. Um die Auswirkung der Substitution aller endständigen Wasserstoffatome des CoPc mit Fluor zu untersuchen, werden vergleichbare Messungen mit Schichten von CoPcF<sub>16</sub> durchgeführt. Auch für CoPc muss untersucht werden, ob die Moleküle ohne Zersetzung und unversehrt auf das Substrat aufgebracht werden können. Wie bereits in Unterabschnitt 4.1.2 für CoPcF<sub>16</sub> gezeigt, lassen sich die stöchiometrischen Verhältnisse der enthaltenen Elemente aus den Intensitäten der zugehörigen Signale unter Berücksichtigung von Empfindlichkeitsfaktoren<sup>165</sup> bestimmen. Die XP-Spektren geben ebenfalls Auskunft über mögliche Kontaminationen bei der Sublimation und der Adsorption. In Abbildung 4.11 sind Übersichtsspektren einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ - und Mg K $\alpha$ -Anregung, gezeigt. Die rot markierten Signale sind Elektronen des Substrats zuzuordnen, da die Schichtdicke nicht die Informationstiefe überschreitet. Zusätzlich zu

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

den Peaks des Nickels, die denen in Abbildung 2.6 entsprechen, sind die Fe 2p-Signale des interkalierten Eisens mit geringer Intensität bei 707 eV zu sehen. Die nicht markierten Signale sind Augerelektronen des Nickels zuzuordnen. Die türkis hervorgehobenen Signale entstammen der organischen Schicht. Der C 1s-Peak ist bei einer Bindungsenergie von ca. 284 eV zu sehen, N 1s bei 399 eV und das Dublett des Co 2p-Signals bei 780 eV. Da ausschließlich Peaks des Substrats und von CoPc zu beobachten sind, kann eine Kontamination mit Fremdatomen ausgeschlossen werden.

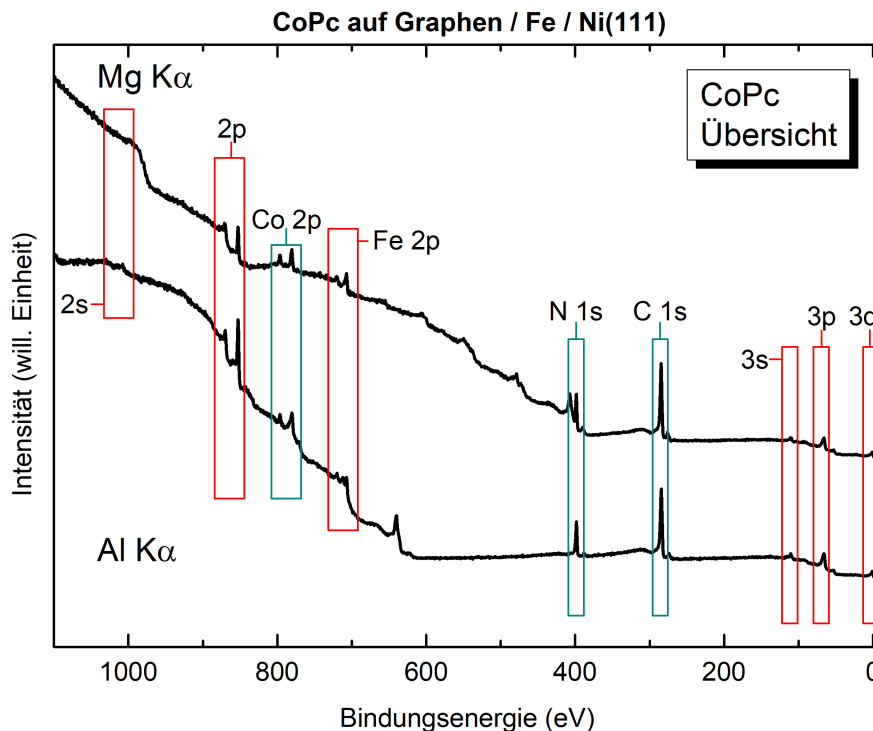


Abbildung 4.11.: Übersichtsspektrum einer ca. 5 nm dicken CoPc-Schicht auf Graphen / Fe / Ni(111). Das obere Spektrum wurde mit Mg K $\alpha$ -Anregung gemessen, das untere mit Al K $\alpha$ -Anregung. Rot markierte Signale entstammen dem Substrat. Dazu gehören Signale des Nickels (ohne Benennung des Elements) und des interkalierten Eisens. Türkis markierte Peaks stammen von der organischen Schicht. Ungekennzeichnete Peaks sind Auger-Peaks des Nickels.

Die stöchiometrische Zusammensetzung von CoPc lässt sich aus der Summenformel C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>Co ablesen. Wird berücksichtigt, dass der Empfindlichkeitsfaktor für Wasserstoffatome bei den verwendeten Anregungsenergien zu klein ist<sup>165</sup>, um das Signal aus dem Rauschen ausmachen zu können, ergeben sich die in Tabelle 4.2 gezeigten, theoretischen prozentualen Anteile der Emitter an der Gesamtintensität der Signale des adsorbierten Moleküls. Sowohl für die Bestimmung des theoretischen als auch des experimentellen Anteils muss eine Gewichtung mit den genannten Empfindlichkeitsfaktoren durchgeführt werden. Die Flächen der Deckschicht-Peaks des Spektrums, welches

mit Al  $K\alpha$ -Anregung gemessen wurde, sind nach der Beachtung der Empfindlichkeitsfaktoren zur Berechnung der tatsächlich vorliegenden, experimentellen Anteile verwendet worden. Für alle drei Elemente ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den erwarteten und den bestimmten Anteilen auszumachen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass ein geringfügiger Einfluss Graphens oder von kohlenstoffhaltigen Kontaminationen nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Auch geringe Fehler durch Untergrundkorrektur und den daraus resultierenden Peakfits zur Bestimmung der Flächen sind möglich. Die beobachtete Stöchiometrie spricht jedoch zweifelsfrei für eine intakte und unversehrte CoPc Schicht, die belegt dass von einem zersetzungsreifen Aufbringen des Adsorbats ausgegangen werden kann. Da eine stöchiometrische Betrachtung nach der Aufbringung von CoPcF<sub>16</sub>, die das zerstörungsfreie Aufdampfen belegt, bereits in Unterabschnitt 4.1.2 gezeigt ist, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

Tabelle 4.2.: Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung von CoPc anhand der aus Abbildung 4.11 bestimmten Intensitäten bzw. Flächen. Es liegt eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Verhältnisse mit den experimentellen Daten vor.

Element	Stöchiometrie	Theor. Anteil	Exp. Anteil
C	32	78,05 %	78,20 %
N	8	19,51 %	19,23 %
Co	1	2,44 %	2,57 %

Wie bereits in Unterabschnitt 4.1.2 für CoPcF<sub>16</sub> diskutiert, besteht das Molekül aus Kohlenstoffatomen mit verschiedenen Bindungspartnern, zwischen denen anhand von XP-Spektren unterschieden werden kann. In Phthalocyaninen wie dem CoPc, an denen keine Substitution durchgeführt wurde, kann zwischen zwei verschiedenen Sorten Kohlenstoff unterschieden werden (siehe Abbildung 2.1). Acht der 32 Kohlenstoffatome sind an Stickstoff gebunden und werden als pyrrolisch bezeichnet ( $C_N$ ), während die übrigen 24  $C_C$ -Atome an weiteren Kohlenstoff gebunden sind, und den Benzol-Ringen angehören. Auch die zuletzt genannten 24 sind nicht vollständig äquivalent, da 16 Bindungen zu Wasserstoffatomen aufweisen, während acht ausschließlich an weiteren Kohlenstoff gebunden sind. Der Unterschied der Bindungsenergien dieser beiden Spezies ist jedoch so gering<sup>270</sup>, dass er bei den hier verwendeten Parametern nicht aufgelöst werden kann, so dass beide Spezies zu  $C_C$  zusammengefasst werden. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs als Bindungspartner verfügen die  $C_N$ -Signale über eine höhere Bindungsenergie. Die jeweilige Anzahl an  $C_C$ - und  $C_N$ -Atomen lässt ein Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten von 3:1 erwarten.

Das C 1s-Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Ein aufgespaltenes Signal mit zwei sehr deutlichen Schultern zur Seite höherer Bindungsenergie ist zu beobachten. Ebenfalls dargestellt ist ein Peakfit, der verdeutlicht, dass das Spektrum aus mehreren Komponenten besteht und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

eine Zuordnung dieser zu den einzelnen Spezies ermöglicht. Bei einer Bindungsenergie von 284,1 eV ist die intensivere  $C_C$ -Komponente auszumachen, während die schwächer ausgeprägte  $C_N$ -Komponente bei einer höheren Bindungsenergie von 285,3 eV zu finden ist. Die energetische Lage der Peaks stimmt gut mit der Literatur für eine dicke Schicht CoPc überein.<sup>293</sup> Die blau markierten *shake-up*-Satelliten  $S_{CC}$  und  $S_{CN}$  sind bei 285,9 eV bzw. 287,4 eV zu sehen. Die relative Intensität der Satelliten beträgt 6 % ( $S_{CC}$ ) und 14 % ( $S_{CN}$ ). Wie bereits in Unterabschnitt 4.1.2 erwähnt, treten diese Satelliten aufgrund von HOMO-LUMO-Übergängen auf, die einen entsprechenden Energieverlust des Photoelektrons zur Folge haben. Die Verschiebung und relativen Intensitäten der Satelliten stehen in gutem Einklang mit der Literatur.<sup>270,293</sup> Unter Berücksichtigung der Satelliten ergibt sich ein Intensitätsverhältnis zwischen  $C_C$  und  $C_N$  von 2,78 : 1. Die gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhältnis kann als weiterer Beleg für die Unversehrtheit des Moleküls betrachtet werden. Da eine vergleichbare Betrachtung des C 1s-Spektrums einer dicken CoPcF<sub>16</sub>-Schicht bereits in Unterabschnitt 4.1.2 gezeigt ist, wird diese hier nicht diskutiert.

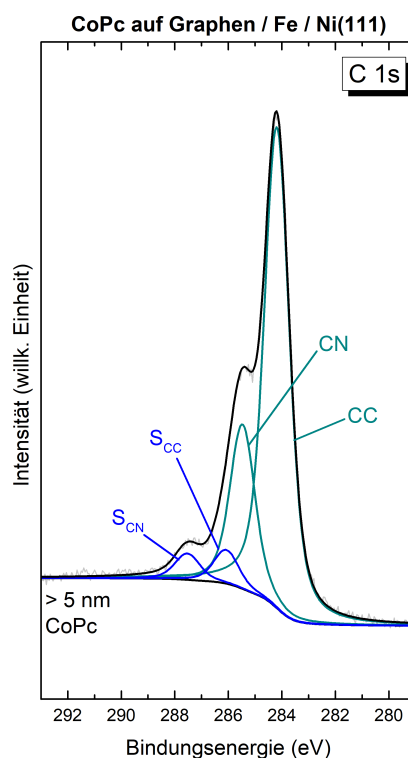


Abbildung 4.12.: C 1s-Spektrum von ca. 5 nm CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit Al  $K\alpha$ -Anregung. Der Peakfit verdeutlicht die einzelnen Komponenten, aus denen das Signal zusammengesetzt ist. Die pyrrolischen  $C_N$ -Signale und das Signal der  $C_C$ -Atome der Benzol-Ringe sind zu sehen, ebenso wie die zugehörigen *shake-up*-Satelliten (blau).

Genau wie im vorangehenden Kapitel für CoPcF<sub>16</sub> erläutert, kann auch im Fall von

CoPc zwischen zwei verschiedenen Sorten Stickstoff unterschieden werden: Der pyrolische Stickstoff  $N_P$  und Stickstoffatome, die verbrückend zwischen den Isoindol-Einheiten stehen ( $N_I$ ). Von beiden Spezies liegen jeweils vier Atome pro Molekül vor. In Abbildung 4.13a sind N 1s-Spektren von CoPc vor der Sublimation, nach dem Aufbringen einer Monolage und mit einer ca. 5 nm dicken Schicht gezeigt. Da keinerlei Signal vor der Adsorption des Moleküls zu sehen ist, kann von einem sauberen Substrat ausgegangen werden. Das Spektrum der Monolage besteht aus einem einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 398,6 eV mit einer schwach ausgeprägten Schulter zur Seite höherer Energie. Ebenfalls gezeigt ist ein Peakfit, der die beiden Komponenten  $N_I$  und  $N_P$  veranschaulicht, obwohl diese im Spektrum nicht aufgelöst werden können. Wie erwartet weisen beide Komponenten die gleiche Intensität auf. Die  $N_P$ -Komponente ist um 0,5 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Ebenfalls dargestellt ist der blau markierte *shake-up*-Satellit bei 400,5 eV. Die bestimmten Werte stimmen gut mit aus der Literatur bekannten überein.<sup>274</sup> Ein Vergleich zu dem Spektrum der 5 nm dicken Schicht zeigt, dass der einzelne, intensive Peak um 0,2 eV zu einer höheren Bindungsenergie von 398,8 eV verschoben ist. Die Form des Signals zeigt keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die beobachtete Verschiebung lässt sich durch das in Unterabschnitt 2.5.4 beschriebene Screening erklären. Als Reaktion auf den Prozess der Photoemission bildet das Substrat durch Polarisation eine Spiegelladung aus, die das entstandene Loch stabilisiert und das System in einen Zustand niedrigerer Energie relaxiert. Dieser Energiegewinn wird auf das Photoelektron übertragen, wodurch es eine erhöhte kinetische Energie und damit in der Umrechnung nach Gleichung 2.1 eine niedrigere Bindungsenergie aufweist. Da die Stärke dieses Effekts mit dem Abstand zu der Spiegelladung abnimmt, tritt diese Verschiebung nur für sehr dünne Schichten auf, weshalb die 5 nm dicke Schicht davon nicht betroffen ist. Der Einfluss des Screenings konnte in zahlreichen vergleichbaren Systemen gefunden werden.<sup>216,219,221,225</sup>

Die entsprechenden N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) sind in Abbildung 4.13b gezeigt. Das Spektrum des sauberen Substrats zeigt keinerlei Signal, während die beiden Spektren nach Aufbringen des Moleküls jeweils durch einen einzelnen, intensiven Peak dominiert werden. In beiden Fällen weist der Peak eine schwache Schulter zur Seite der höheren Bindungsenergie auf. Im Spektrum der Monolage ist erneut ein Peakfit gezeigt, durch den sich die Schulter dem *shake-up*-Satelliten S zuordnen lässt. In beiden Spektren liegt das Maximum des Peaks bei 398,7 eV. Die energetische Lage entspricht der Peakposition der Monolage CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111). Weder die Form noch die Position des Signals zeigen für CoPcF<sub>16</sub> eine Abhängigkeit von der Schichtdicke, somit können keine Anzeichen für eine Abschirmung oder vergleichbare Effekte beobachtet werden.

Um den Einfluss einer Abschirmung durch Polarisation oder Ladungstransfer näher zu untersuchen, werden F 1s- und F KLL-Spektren zu Rate gezogen. In Abbildung 4.14a sind die F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) vor der Adsorption, für eine Monolage und für eine ca. 5 nm dicke Schicht gezeigt. Das Spektrum des sauberen Substrats weist eine Struktur des Untergrunds bei ca. 691 eV auf. Diese kann den Fe LMM-Augerelektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 558 eV zugeord-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

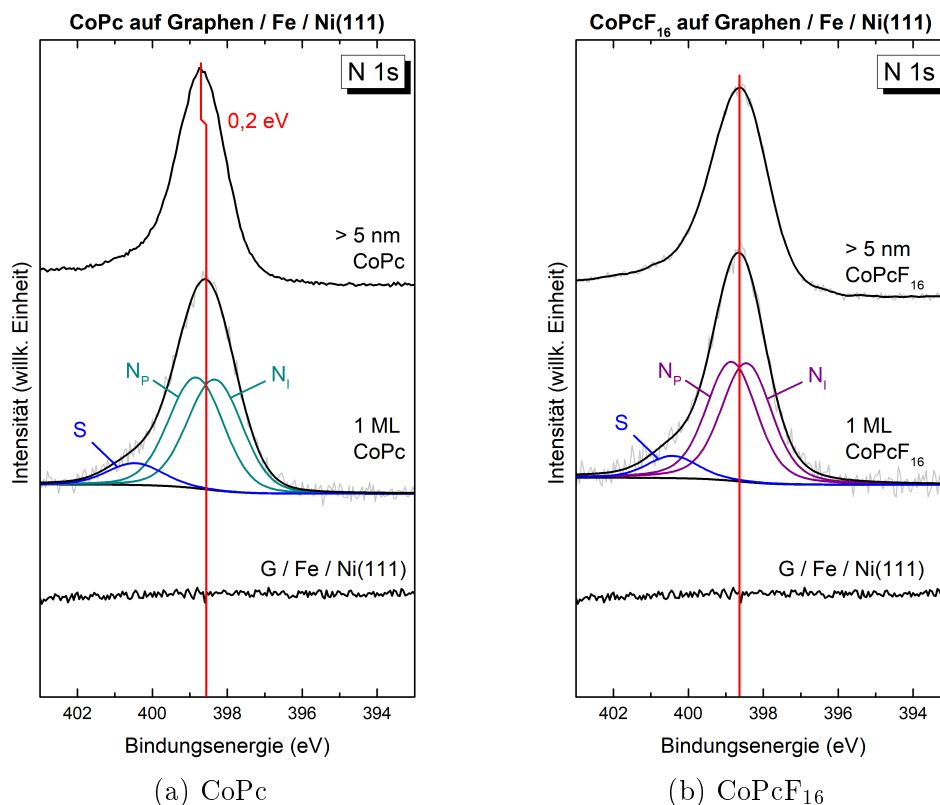


Abbildung 4.13.: N 1s-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. Die Peakfits verdeutlichen die einzelnen Komponenten, aus denen die Signale zusammengesetzt sind. Für CoPc ist eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke zu sehen. Form und Position des Signals von CoPcF<sub>16</sub> zeigt keine Veränderung.

net werden.<sup>294,295</sup> Diese Struktur ist auch im Spektrum der Monolage noch als Schulter auszumachen. Dominiert wird das Spektrum von einem Signal bei einer Bindungsenergie von 687,6 eV, welches dem F 1s-Peak des Moleküls zuzuordnen ist. Bei der dickeren Schicht ist nur ein einzelner Peak ohne erkennbare Schulter zu beobachten. Aufgrund der hohen Schichtdicke können die wenig intensiven Augerelektronen, die in der Monolage noch zu sehen sind, die Probe nicht mehr verlassen und detektiert werden. Das F 1s-Signal weist mit einer Bindungsenergie von 687,1 eV eine Verschiebung um 0,5 eV zu niedrigerer Energie auf. In Abbildung 4.14b sind die zugehörigen F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) zu sehen. Die Auftragung erfolgt wie üblich für Augerelektronen gegen die kinetische Energie. Im Spektrum des sauberen Substrats ist bei ca. 653 eV ein breiter Peak zu sehen, der den Fe LMM-Augerelektronen entstammt.<sup>296</sup> Darüber hinaus ist kein Übergang zu beobachten. Dieser Auger-Peak bestimmt auch das Spektrum der Monolage, jedoch ist zusätzlich ein Signal bei 656,9 eV zu sehen, welches dem F KLL-Peak entspricht. Aufgrund der sehr breiten Form ist die genaue Position mittels Peakfit bestimmt worden (nicht gezeigt).



Das Spektrum der ca. 5 nm dicken Schicht zeigt einen einzelnen, sehr breiten Peak bei einer Energie von 655,7 eV. Im Vergleich zur Monolage ist dieser Peak um 1,2 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Diese Verschiebung kann durch eine Abschirmung als Reaktion auf den Prozess der Photoionisation erklärt werden und wird bei verwandten Systemen häufig beobachtet (siehe auch Unterabschnitt 4.1.2 und Unterabschnitt 2.5.4).<sup>216,219,221,225</sup>

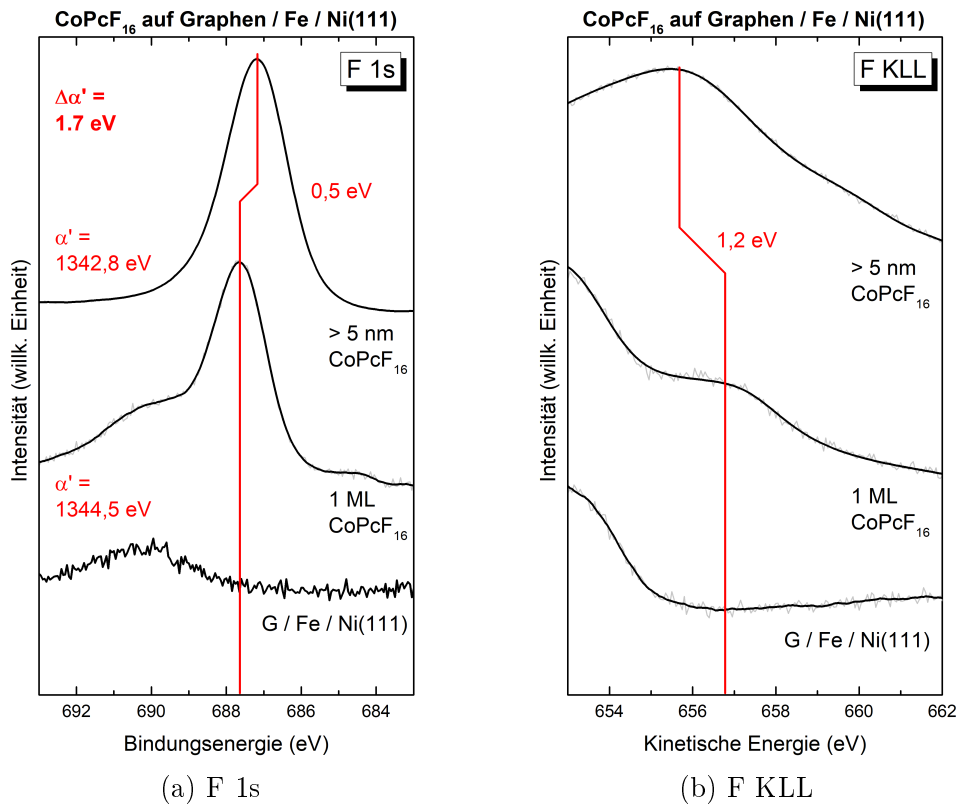


Abbildung 4.14.: F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Anregung. (a) zeigt die F 1s-, (b) die F KLL-Detailspektren einer Monolage und einer dicken Schicht. Die Positionen der Auger-Peaks wurden mit einem Peakfit ermittelt. In beiden Spektren ist eine starke Verschiebung mit steigender Schichtdicke zu sehen. Der resultierende Auger-Parameter ist ebenfalls gezeigt.

Um weitere Aussagen über die Art und den Beitrag des Screenings machen zu können, wird der modifizierte Auger-Parameter  $\alpha'$  bestimmt. Dieser ergibt sich aus der Summe des Bindungsenergie des F 1s-Peaks und der kinetischen Energie des F KLL-Signals. Der Parameter steht über Gleichung 2.17 in Zusammenhang mit der dynamischen Relaxationsenergie  $R_D$ , die als Größe für die durch Relaxation in der Zeitskala der Photoemission gewonnene Energie betrachtet werden kann. Für die Monolage CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) beträgt der modifizierte Auger-Parameter 1344,5 eV, während für die ca. 5 nm dicke Schicht ein Wert von 1342,8 eV bestimmt werden kann. Aus der

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Differenz von 1,7 eV ergibt sich eine dynamische Relaxationsenergie von 0,85 eV. Dieser Wert liegt deutlich über den erwarteten Energien von 0,4 bis 0,5 eV für Polarisations-Screening<sup>216,217,221,276</sup>, so dass Beiträge eines Ladungstransfers zur Abschirmung in Betracht gezogen werden müssen. Dies entspricht dem Verhalten, das in Abschnitt 4.1 bei CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Nickel beobachtet wurde und kann als Anzeichen dafür betrachtet werden, dass eine Interkalation mit Eisen keine vollständige Verhinderung eines Ladungstransfers ermöglicht. Wie bereits dort festgestellt zeigen auch hier die Spektren der N 1s- und F 1s-Elektronen keine vergleichbare Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke. Die Verwandtschaft zu dem System ohne Eisen Interkalation legt eine ähnliche Begründung für diesen Fund nahe. Eine chemische Verschiebung durch einen Ladungstransfer vom Molekül auf das Substrat kann eine erhöhte Bindungsenergie an der Grenzfläche bewirken, die die Verschiebung durch Abschirmung kompensiert oder überwiegt. Besonders die Fluoratome scheinen davon betroffen zu sein, da hier eine 0,5 eV höhere Bindungsenergie an der Grenzfläche vorliegt, während die energetische Lage der Stickstoffatome keine Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt. Somit sind letztere im Vergleich zur dicken Schicht weniger positiv geladen als die Fluoratome. Einflüsse des *site-specific* Screening können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Um die Wechselwirkungen und Eigenschaften des Zentralatoms von CoPcF<sub>16</sub> und CoPc zu untersuchen, wurden Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von verschiedenen Schichtdicken aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht von CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) (Abbildung 4.15a) zeigt einen einzelnen, breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 780,7 eV. Zur höherenergetischen Seite weist das Signal eine ausgeprägte Multiplettstruktur auf, wie es für Übergänge des Cobalts zu erwarten ist. Sowohl die Form als auch die energetische Lage entsprechen bekannten Werten für Co<sup>2+</sup> in dicken CoPc Schichten.<sup>42,54,281,282</sup> Bei ca. 778 eV ist eine schwache Schulter auszumachen, die auf Effekte des komplexen Multipletts zurückführbar sein kann. Ein anderes Bild zeigt das Spektrum der Monolage. Ebenfalls zu sehen ist das Signal bei 780,6 eV mit der zugehörigen Multiplettstruktur des Co<sup>2+</sup>-Ions. Die energetische Differenz von 0,1 eV im Vergleich zur Lage des Signals in der dicken Schicht kann durch Screening erklärt werden. Zusätzlich zu diesem Peak taucht ein weiteres, ähnlich intensives und klar erkennbares Signal bei einer Bindungsenergie von 778,1 eV auf. Dieses Grenzflächensignal ist typisch für Systeme, in denen ein Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül stattfindet und das Cobalt als Folge dessen reduziert vorliegt.<sup>42,275,279,281</sup> Dieses Verhalten gleicht der Wechselwirkung, die CoPc direkt auf Graphen / Ni(111) aufweist.<sup>49,54</sup> Dies belegt, dass eine Interkalation mit Eisen nicht dazu führt, dass Graphen einen Ladungstransfer auf das Zentralatom verhindert. Das zusätzliche Signal bei einer Bindungsenergie von 780,7 eV kann auf die Satellitenstruktur der reduzierten Grenzflächenspezies oder eine leicht dickere Schicht zurückgeführt werden, in der bereits einige Moleküle keinen Kontakt zum Substrat mehr haben.

Die Co 2p-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111) in Abbildung 4.15b deuten ein ähnliches Verhalten an. Das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht zeigt einen einzelnen, breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 780,7 eV. Wie auch bei CoPc

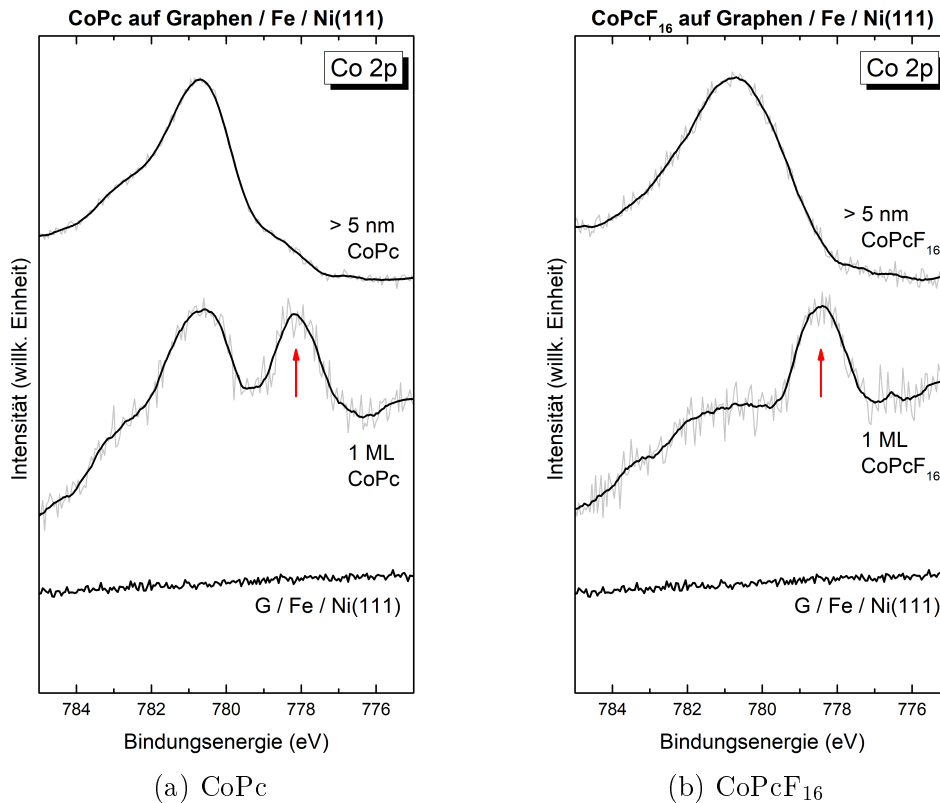


Abbildung 4.15.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) in verschiedenen Schichtdicken auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Die Spektren zeigen für beide Moleküle eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Grenzflächenspezies, die nur im Monolagenbereich auftreten, sind jeweils mit einem roten Pfeil markiert.

weist das Signal eine deutliche Satellitenstruktur auf der Seite höherer Energie auf. Ebenso stimmt die energetische Lage mit der von Co<sup>2+</sup> überein.<sup>275,281</sup> Im Spektrum der Monolage hingegen ist lediglich ein einzelner Peak bei 778,4 eV zu sehen. Wie im Fall von CoPc kann dieser reduziertem Cobalt zugeschrieben werden, die Bindungsenergie liegt nahe an bekannten Werten für metallisches Co<sup>0</sup>.<sup>284</sup> Somit findet für beide untersuchten Moleküle ein Ladungstransfer auf das Zentralatom des Moleküls statt, wenn sie in Kontakt mit Graphen / Fe / Ni(111) stehen.

Um den gesamten Ladungstransfer über die Grenzfläche von Graphen / Fe / Ni(111) und CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> hinweg zu untersuchen, können Energieniveau-Diagramme und die daraus zugängliche Anordnung der Niveaus betrachtet werden. Hierfür müssen die Daten für die Position des HOMOs des organischen Moleküls sowie die Austrittsarbeit dessen und des Substrats bestimmt werden. In Abbildung 4.16 sind die entsprechenden Spektren für CoPc und CoPcF<sub>16</sub> gezeigt. Zur Bestimmung des SECO, aus dem die Austrittsarbeit ermittelt werden kann, wurde eine Vorspannung von 10 V

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

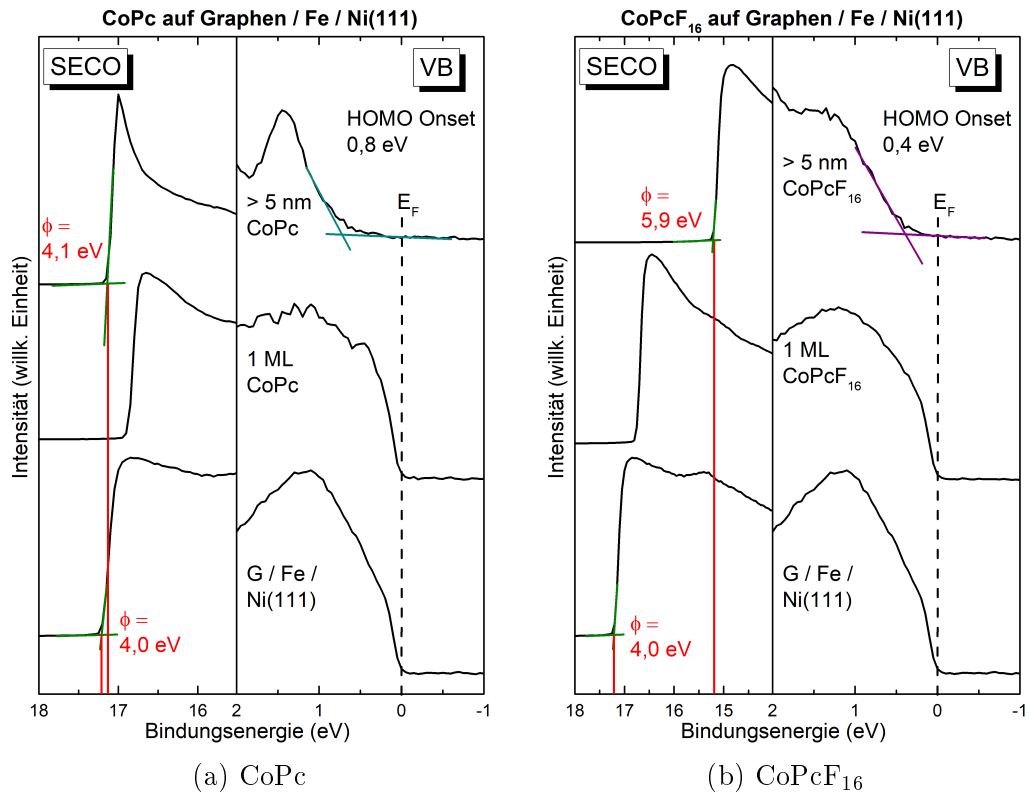


Abbildung 4.16.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Fe / Ni(111), gemessen mit He I Anregung ( $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ ). Jeweils auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der HOMO Region, nahe der Fermi-Kante gezeigt. Jeweils links der Bereich des SECO. Deutliche Unterschiede bei der Austrittsarbeit und der Position des HOMO sind zu sehen.

verwendet, die in den gezeigten Spektren durch eine Verschiebung kompensiert wurde. Auf der linken Seite von Abbildung 4.16a ist die Region um die SECO-Kante von Graphen / Fe / Ni(111) und CoPc auf dem Substrat zu sehen. Für das Substrat wurde eine Austrittsarbeit von  $4,0 \text{ eV}$  bestimmt, wie bereits in Abbildung 4.10 gezeigt. Nach der Abscheidung von ca.  $5 \text{ nm}$  CoPc kann ein Wert von  $4,1 \text{ eV}$  für die Austrittsarbeit bestimmt werden. Da die Spektren auf der rechten Seite von einer Monolage CoPc stark von den Ni 3d-Zuständen in der Nähe der Fermi-Kante dominiert werden, fällt eine exakte Bestimmung der HOMO-Position schwer, so dass die energetische Lage für die  $5 \text{ nm}$  dicke Schicht bestimmt wird. Der ermittelte Wert beträgt  $0,8 \text{ eV}$ . Sowohl die Austrittsarbeit als auch die Position des HOMO stimmen gut mit aus der Literatur bekannten Daten für dicke Schichten von CoPc überein.<sup>297</sup>

Abbildung 4.16b zeigt die vergleichbare Darstellung für CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Fe / Ni(111). Die linke Seite zeigt wiederum den Bereich des SECO, aus dessen Position die Austrittsarbeiten bestimmt werden. Der Wert des Substrats liegt unverändert

bei 4,0 eV und bestätigt so, dass für die beiden verschiedenen Moleküle vergleichbare Bedingungen vorlagen. Die Austrittsarbeit der ca. 5 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  kann aus dem oben gezeigten Ausschnitt zu 5,9 eV bestimmt werden, ein Wert, der gut mit der Literatur übereinstimmt.<sup>45,285</sup> Auf der rechten Seite der Abbildung sind die Spektren im Bereich der Fermi-Kante zu sehen. Wie auch für CoPc wird das Spektrum der dicken, organischen Schicht verwendet, um die Position des HOMOs bei 0,4 eV zu ermitteln. Diese liegt deutlich niedriger als im Fall des CoPc.

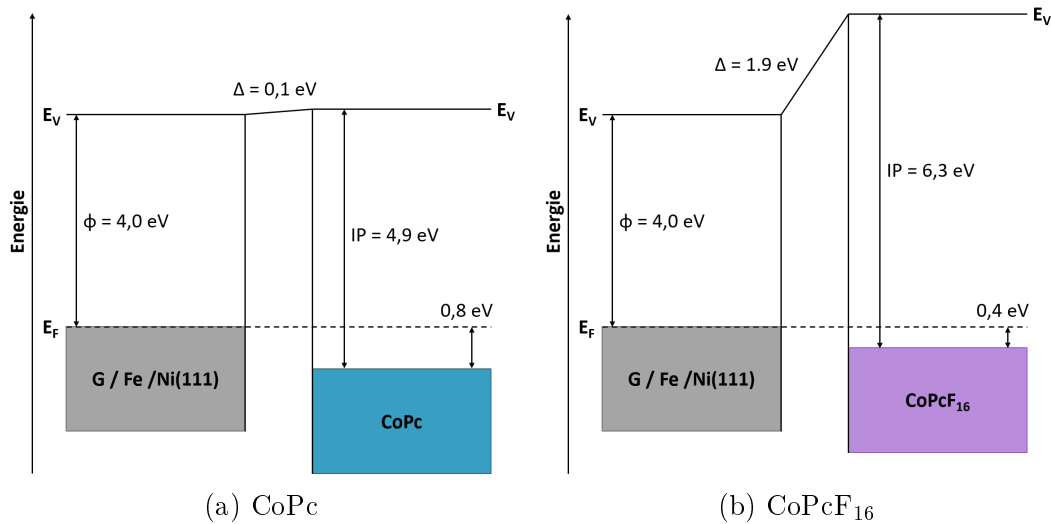


Abbildung 4.17.: Energieniveau-Diagramme von CoPc (a) und  $\text{CoPcF}_{16}$  (b) auf Graphen / Fe / Ni(111). Die Diagramme wurden mit den Daten aus Abbildung 4.16 erstellt. Deutliche Unterschiede in den gebildeten Grenzflächendipolen sind zu beobachten.

Die bestimmten Werte ergeben die in Abbildung 4.17 gezeigten Energieniveau-Diagramme. In Abbildung 4.17a ist die Situation für CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) dargestellt. Das Ionisationspotential  $IP$  liegt bei 4,9 eV, wie üblich für dicke Schichten von CoPc.<sup>297</sup> Die relative Lage der Vakuumniveaus  $E_V$  von CoPc und dem Substrat ergibt einen Grenzflächendipol von 0,1 eV. Ein schwacher Dipol dieser Größe kann durch eine Umverteilung der Elektronendichte an der Grenzfläche durch die Adsorption erklärt werden. Der niedrige Betrag legt nahe, dass entweder ein ausgeglichener, bidirektionaler Ladungstransfer oder überhaupt kein Austausch von Ladung stattfindet. Da die Co 2p-Spektren eindeutig einen Ladungstransfer aufzeigen, scheint ein bidirektionaler Übertrag wahrscheinlicher zu sein.

Das in Abbildung 4.17b gezeigte Energieniveau-Diagramm von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Fe / Ni(111) zeigt eine deutlich veränderte Situation. Auch hier werden die Daten der ca. 5 nm dicken Schicht verwendet. Eine Ausführung der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Schichtdicke von  $\text{CoPcF}_{16}$  ist analog zu CoPc in Abschnitt A.5 zu finden. Der hohe Wert für  $IP$  von 6,3 eV liegt im üblichen Bereich für  $\text{CoPcF}_{16}$ .<sup>45</sup> Aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Substrat und Molekül ergibt sich ein Grenzflächendipol von 1,9 eV.

chendipol von 1,9 eV. Wie bereits für CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) in Abschnitt 4.1 bestimmt und diskutiert, übersteigt der Wert deutlich die erwarteten Beiträge und die Richtung des *push-back*-Effekts (0,3 bis 0,6 eV<sup>210-213</sup>). Darüber hinaus muss von einem Ladungstransfer über die Grenzfläche ausgegangen werden, durch den das Substrat Elektronen auf das organische Molekül überträgt. Neben den N 1s- und F 1s-Spektren deuten auch die Co 2p-Spektren das Vorhandensein eines Ladungstransfers an, der mit dem Grenzflächendipol übereinstimmt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Richtung des Grenzflächendipols einen Ladungsfluss von Substrat auf Molekül nahelegt, ein Rücktransfer von dem Makrozyklus auf das Substrat ist jedoch nicht ausgeschlossen.

### 4.2.3. Zusammenfassung des Graphen / Eisen / Nickel - Systems

Eine ausführliche Untersuchung des Graphen / Fe / Ni(111)-Systems wurde in diesem Kapitel behandelt. Neben der Erzeugung des Substrats wurde gezielt auf den Einfluss der Interkalation auf die Wechselwirkungen und Eigenschaften der Grenzfläche zu CoPc und CoPcF<sub>16</sub> eingegangen. Nach der Synthese von epitaktischem Graphen auf Ni(111) wurde Eisen aufgebracht und durch Tempern zur Interkalation gebracht. Aus den gemessenen Valenzbandspektren konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie des Graphen  $\pi$ -Bands mit 9,9 eV auch nach erfolgter Interkalation weiterhin sehr nahe an dem Wert für stark gekoppeltes Graphen auf Nickel liegt. Auch die gezeigten C 1s-Spektren und die ermittelten Austrittsarbeiten bestätigen die ausgeprägte Kopplung.

Um den Einfluss der Interkalation auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Substrat und Molekül zu untersuchen, wurden schrittweise Schichten von CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> aufgebracht. Eine Untersuchung der zersetzungsfreien Aufbringung wurde gezeigt. Bei beiden Molekülen konnte ein Ladungstransfer auf das Zentralatom in den zugehörigen Spektren beobachtet werden. Dieses Verhalten entspricht der Wechselwirkung, wie sie bereits für CoPcF<sub>16</sub> (Abschnitt 4.1) und CoPc<sup>49,54</sup> auf Graphen / Ni(111) gefunden wurde. Im Fall von CoPc konnte aus den Energieniveau-Diagrammen ein Grenzflächendipol von 0,1 eV bestimmt werden. Ein anderes Bild ergab sich für CoPcF<sub>16</sub>. Ein sehr starker Grenzflächendipol von 1,9 eV konnte festgestellt werden und wurde mit einem Ladungstransfer auf das Molekül begründet.

Für CoPcF<sub>16</sub> wurde der modifizierte Auger-Parameter anhand von F 1s- und F KLL-Spektren bestimmt, um eine dynamische Relaxationsenergie von 0,85 eV zu ermitteln. Es wurde diskutiert, dass diese eine Beteiligung von *charge transfer screening* nahelegt. Durch die Überlagerung einer chemischen Verschiebung durch Ladungstransfer konnte erklärt werden, weshalb der Effekt der Abschirmung in den Fluor- und Stickstoffspektren nicht zu beobachten ist. Wie bereits bei CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) erläutert, kann ein Ladungstransfer aufgrund des Grenzflächendipols, ähnlich der Bandverbiegung anorganischer Halbleiter<sup>272</sup>, nicht allein als Begründung dienen, da die Fluor-

und Stickstoffatome unterschiedlich stark betroffen scheinen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Makrozyklus des Moleküls an einem bidirektionalen Ladungstransfer beteiligt sein könnte, wie er für ähnliche Systeme bekannt ist.<sup>43,275,281</sup>

In Bezug auf die Interkalation konnte durch eine Untersuchung der organischen Moleküle gezeigt werden, dass eine komplexe Wechselwirkung an der Grenzfläche nicht unterbunden werden konnte. Genau wie im Fall ohne interkaliertes Eisen liegt Graphen stark gekoppelt und n-dotiert vor, und vermag nicht, die Wechselwirkungen zu unterbinden. Sowohl der Grenzflächendipol, das reduzierte Zentralatom, als auch der Betrag von  $R_D$  sind vergleichbar mit dem System ohne Interkalation und belegen verschiedene Kanäle der Wechselwirkung an der Grenzfläche von CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> und Graphen / Fe / Ni(111).

### 4.3. Interkalation von Kupfer

Dieser Abschnitt ist der Interkalation von Kupfer gewidmet. Es wird untersucht und diskutiert, welchen Einfluss die Interkalation von Kupfer zwischen Graphen und Nickel auf das Substrat hat und inwiefern die starke Kopplung und damit einhergehende n-Dotierung des Graphens manipuliert oder unterbunden werden kann. Zu diesem Zweck wird Kupfer in verschiedenen Experimenten auf zwei unterschiedliche Weisen auf Graphen / Nickel aufgebracht und zur Interkalation gebracht. Ein Vergleich der beiden Methoden und ihrer Auswirkungen wird diskutiert. Nach der Charakterisierung des Substrats werden die organischen Moleküle CoPc und CoPcF<sub>16</sub> schrittweise in verschiedenen Experimenten aufgebracht. Eine ausführliche Untersuchung bezüglich der Wechselwirkungen und Eigenschaften der organischen Schichten an der Grenzfläche zu Graphen / Cu / Ni(111) folgt. Neben Messungen zur Bestimmung der Orientierung wird gezielt auf die elektronischen Eigenschaften und mögliche Ladungstransfers und Abschirmungen eingegangen. Teile dieses Kapitels sind in der Literatur veröffentlicht worden.<sup>298</sup>

#### 4.3.1. Eigenschaften von Kupfer interkaliertem Graphen auf Nickel

Die Valenzbandspektren nach den einzelnen Präparationsschritten von Graphen / Cu / Ni(111) sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Nach erfolgreicher Synthese des Graphens wurde Kupfer mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf die Oberfläche aufgedampft. Bei einem Elektronenstrahlverdampfer liefert ein Beschuss mit Elektronen die thermische Energie, um das zu sublimierende Material zu erhitzen. Bei der Kollision dieser Elektronen mit den Kupferatomen kann ein Teil dieser ionisiert werden und ebenfalls auf die Oberfläche der Probe gelangen. Der verwendete Elektronenstrahldampfer bietet die Möglichkeit, über eine elektrische Linse die bei der Sublimation entstehenden Cu-Ionen abzufangen und somit den Einfluss dieser auf die Adsorption und das Graphen zu minimieren. Um den genauen Einfluss dieser Ionen auf das Graphen und den Prozess der Interkalation zu untersuchen, bietet sich ein Vergleich der Sublimation mit Ionen Unterdrückung und ohne Ionen Unterdrückung an. In Abbildung 4.18a sind die Spektren von Proben mit unterdrückten Ionen, also ohne deren Einfluss auf das System, dargestellt. Die beiden unteren Spektren spiegeln dabei die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel wider: Die saubere Oberfläche mit einem Oberflächenzustand des Nickels sowie einem deutlichen Signal des Graphen  $\pi$ -Bands bei einer Bindungsenergie von 10,0 eV nach dem epitaktischen Wachstum des Graphens. Nach der Sublimation von 0,37 nm Kupfer unter Verwendung der Ionen Unterdrückung zeigt das Spektrum intensive Signale zwischen 2 und 4,5 eV, die den Cu 3d-Zuständen zugeordnet werden können (zweites Spektrum von oben). Sowohl das Graphen  $\pi$ -Band, als auch die Ni 3d-Zustände erscheinen deutlich abgeschwächt, was durch die Bedeckung mit Kupfer erklärt werden kann. Die Position der Peaks ändert sich nicht durch das Bedampfen



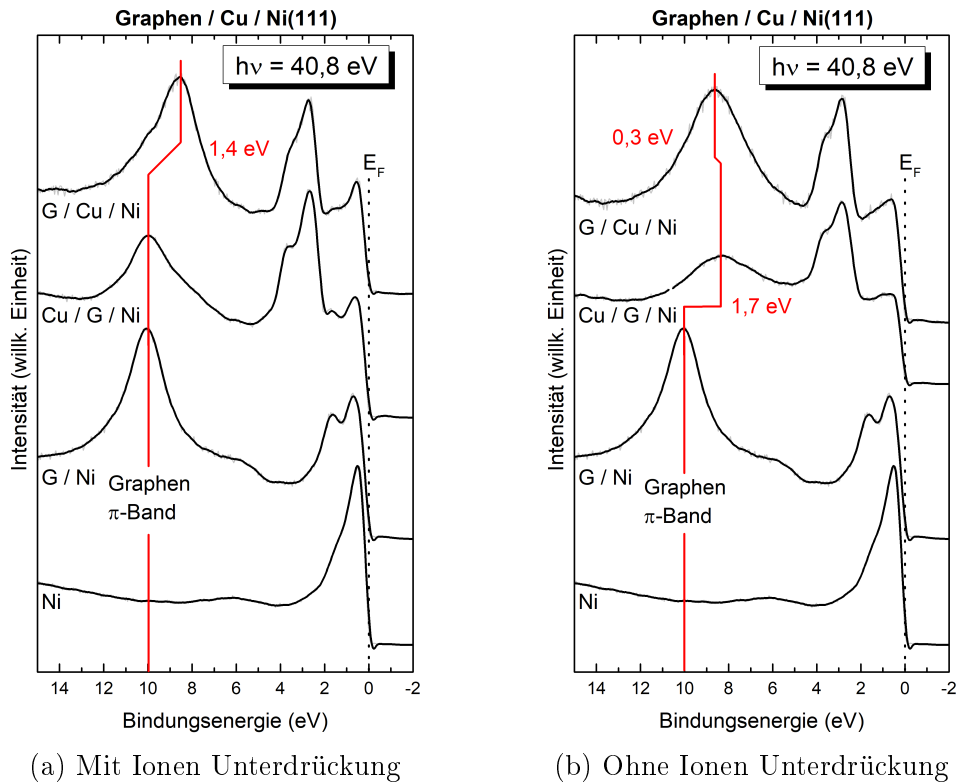


Abbildung 4.18.: Valenzbandspektren verschiedener Präparationsschritte von Graphen / Cu / Ni(111) mit Unterdrückung von Ionen (a) und ohne Unterdrückung (b). Gezeigt sind die Valenzbandspektren vor und nach dem Wachstum von 0,42 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von Kupfer und nach dem Tempern. Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist nach der Interkalation bei 8,6 eV zu sehen. Die Anwesenheit von Ionen hat einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten des Systems während der Präparation.

mit Kupfer. Eine deutliche Verschiebung hingegen ist für das Spektrum nach der Interkalation zu sehen (oben). Das Tempern, wodurch Kupfer zwischen Graphen und Nickel migrieren soll, bewirkt eine Verschiebung des Graphen  $\pi$ -Bands von 1,4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Es kann nun bei 8,6 eV beobachtet werden. Darüber hinaus tritt das Signal deutlich intensiver als vor dem Tempern auf, was als Beleg für eine erfolgreiche Interkalation betrachtet werden kann, da Graphen nun nicht länger von Kupfer bedeckt ist. Das Intensitätsverhältnis zwischen Ni 3d- und Cu 3d-Zuständen bleibt nahezu unverändert. Dies ist zu erwarten, da sich die Bedeckung des Nickels durch die Migration von Kupfer unter das Graphen nicht ändert. Die Verschiebung des Graphen  $\pi$ -Bands zeigt, dass die Kopplung des Graphens zu Ni(111) deutlich abgeschwächt ist. Die vormals starke n-Dotierung, die das Signal für Graphen direkt auf Nickel (siehe Abschnitt 4.1) um 2 eV auf 10 eV verschiebt, ist durch die Kupfer-Interkalation größtenteils unterbunden. Für eine vollständige Entkopplung würde eine Bindungsenergie

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

von 8,0 eV erwartet werden<sup>112</sup>, wie im Fall des freistehenden Graphens, daher kann der Zustand des Graphens mit einer Bindungsenergie des  $\pi$ -Bands von 8,6 eV nach der Interkalation mit Kupfer als partiell entkoppelt betrachtet werden. Auch die Aufspaltung der Ni 3d-Signale, die nach dem Wachstum von epitaktischem Graphen auf Ni(111) beobachtet werden kann und als Indiz für die Hybridisierung des Graphen  $\pi$ -Bands mit den Ni 3d-Zuständen dient<sup>108,250,251</sup>, ist nach der Interkalation mit Kupfer kaum mehr zu beobachten. Ein Verhindern der Hybridisierung durch Interkalation scheint wahrscheinlich.

Deutlich unterschiedlich verhält sich das vergleichbare System, wenn Kupfer ohne die Unterdrückung von Ionen aufgedampft wird. Dieser Fall ist in Abbildung 4.18b gezeigt. Werden die bei der Sublimation entstehenden Ionen nicht durch eine elektrische Linse am Auftreffen auf die Probe gehindert, können sie Einfluss auf das Graphen, dessen Unversehrtheit und die elektronische Struktur haben. Das Spektrum nach dem Bedampfen mit 0,39 nm Kupfer (zweites von oben) zeigt deutliche Abweichungen von Graphen / Ni(111) und Cu / Graphen / Ni(111), wenn Ionen unterdrückt werden. Zusätzlich zu den intensiven Cu 3d-Signalen zwischen 2 und 4,5 eV ist eine deutliche Verschiebung des Graphen  $\pi$ -Bands um 1,7 eV zu niedrigerer Bindungsenergie zu beobachten. Diese Verschiebung legt nahe, dass bereits beim Aufdampfen des Kupfers ein erheblicher Teil zwischen das Graphen und die Nickel-Oberfläche gelangt und für eine Entkopplung des Graphens sorgt. Dies stellt einen drastischen Unterschied zu dem in Abbildung 4.18a gezeigten Fall, an dem keine Ionen beteiligt sind, dar. Das oben gezeigte Spektrum nach Tempern zeigt wiederum eine Verschiebung des Graphen  $\pi$ -Bands. Es ist um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Damit ist die endgültige Lage des Signals identisch mit der Lage nach dem Prozess, an dem keine Ionen beteiligt sind, bei 8,6 eV. Daraus kann gefolgert werden, dass ebenfalls eine partielle Entkopplung des Graphens stattgefunden hat. Die erneute Verschiebung könnte durch eine Heilung von Defekten begründet werden. Durch das Tempern können Defekte, die durch den Beschuss mit Ionen und die Adsorption von Kupfer entstanden sind, ausgeheilt werden. Eine Umverteilung der bereits interkalierten Kupferatome scheint ebenfalls denkbar. Auch eine Umkehr des Verhältnisses der Intensitäten von Graphen und Kupfer ist zu beobachten. Diese legt nahe, dass nach dem Aufdampfen weiterhin Kupfer auf der Oberfläche verblieben ist, welches durch den Präparationsschritt des Temperns nun vollständig zwischen Graphen und Nickel interkaliert ist. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Valenzbandspektren einen deutlichen Einfluss von Ionen auf das Graphen nahelegen, jedoch sind unabhängig von der gewählten Prozedur letzten Endes in den Spektren von Graphen / Cu / Ni(111) keinerlei Unterschiede in den Lagen und Intensitäten der Peaks zu beobachten, so dass eine gute Übereinstimmung der interkalierten Systeme wahrscheinlich erscheint.

Die C 1s-Spektren, gemessen nach den einzelnen Präparationsschritten, zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Valenzbandspektren und sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Vor dem Bedampfen mit Kupfer kann in beiden Fällen, mit und ohne Unterdrückung von Ionen, ein intensiver Peak bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV beobachtet werden. Das Signal zeigt die erwartete Asymmetrie und weist eine energetische Lage auf, wie sie

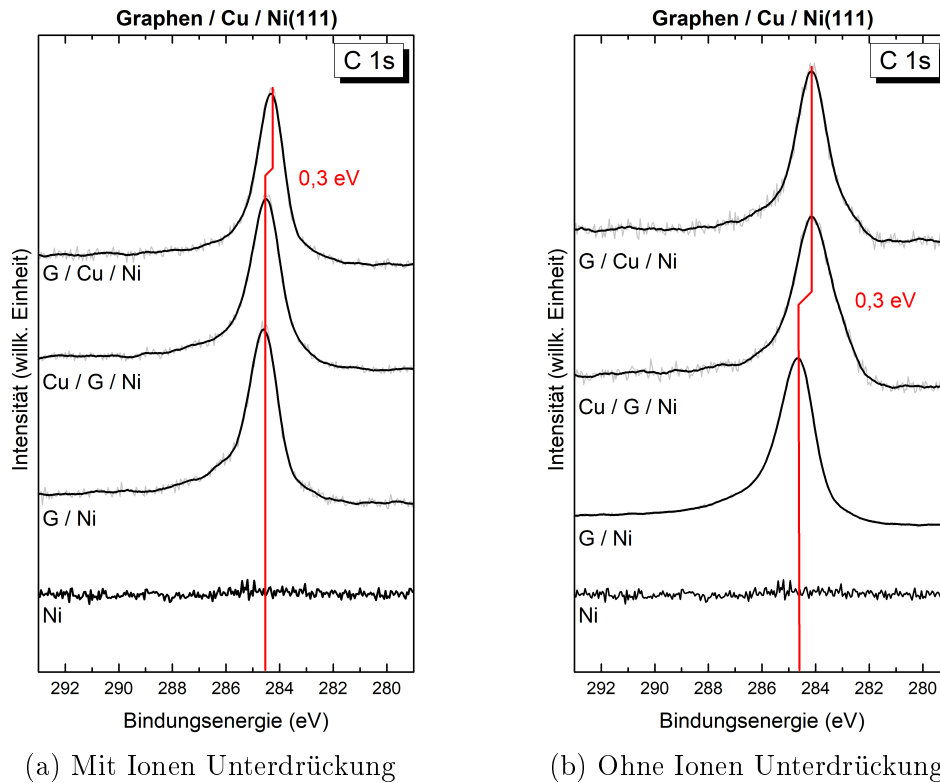


Abbildung 4.19.: C 1s-Spektren verschiedener Präparationsschritte von Graphen / Cu / Ni(111) mit Unterdrückung von Ionen (a) und ohne Unterdrückung (b). Gezeigt sind die C 1s-Spektren vor und nach dem Wachstum von 0,42 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von Kupfer und nach dem Tempern. Nach der Interkalation ist das C 1s-Signal in beiden Fällen bei 284,4 eV zu finden, die Spektren nach dem Aufbringen von Kupfer unterscheiden sich jedoch merklich.

für gekoppeltes Graphen auf Nickel erwartet wird (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Werden Ionen bei der Sublimation von Kupfer unterdrückt, so bewirkt das Aufdampfen keine Veränderung der Peakform- oder position, wie in Abbildung 4.19a zu sehen ist. Erst nach der Interkalation, die durch Tempern herbeigeführt wird, ist eine Verschiebung des Signals um 0,3 eV auf 284,4 eV zu beobachten. Die Richtung der Verschiebung stimmt zwar mit dem Verhalten der Valenzbandspektren überein, jedoch fällt diese im Fall der C 1s-Spektren deutlich weniger stark aus. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung von Graphen mit der Nickel-Oberfläche nicht nur auf eine Dotierung zurückzuführen ist, da eine Aufhebung dieser starren Verschiebungen aller Graphen-Signale um den gleichen Betrag zur Folge hätte. Somit muss von einer komplexen Wechselwirkung und Änderung der elektronischen Struktur des Graphens ausgegangen werden.<sup>250</sup>

Werden bei der Sublimation von Kupfer keine Ionen unterdrückt, weicht das Verhalten, wie bereits in den Valenzbandspektren beobachtet, deutlich ab. Dieser Fall ist

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

in Abbildung 4.19b gezeigt. Bereits nach dem Aufdampfen des Kupfers ist eine Verschiebung des Graphen-Peaks um 0,3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie zu sehen. Die leichte Verbreiterung des Signals kann auf eine ungleichmäßige Verteilung des Kupfer zwischen Graphen und Nickel sowie auf der Oberfläche betrachtet werden. Nach dem Tempern, wodurch die Interkalation herbeigeführt wird, ändert sich die Lage des Peaks nicht, er weist jedoch eine geringere Breite auf. Wie bereits aus den Valenzbandspektren gedeutet, bewirkt das Tempern eine vollständige Interkalation auch der restlichen, auf der Oberfläche verbleibenden Kupferatome, die nicht direkt nach dem Bedampfen zwischen das Graphen und die Nickel-Oberfläche gelangt sind. Nach dem Präparationsschritt der Interkalation gleichen sich die Spektren für den Fall der Ionen Unterdrückung und wenn auf diese verzichtet wird. Somit kann gezeigt werden, dass das Vorhandensein von Ionen bei der Bedampfung mit Kupfer großen Einfluss auf den Prozess der Interkalation hat, für das letztendliche Graphen / Cu / Ni(111) System kann hingegen kein Unterschied beobachtet werden.

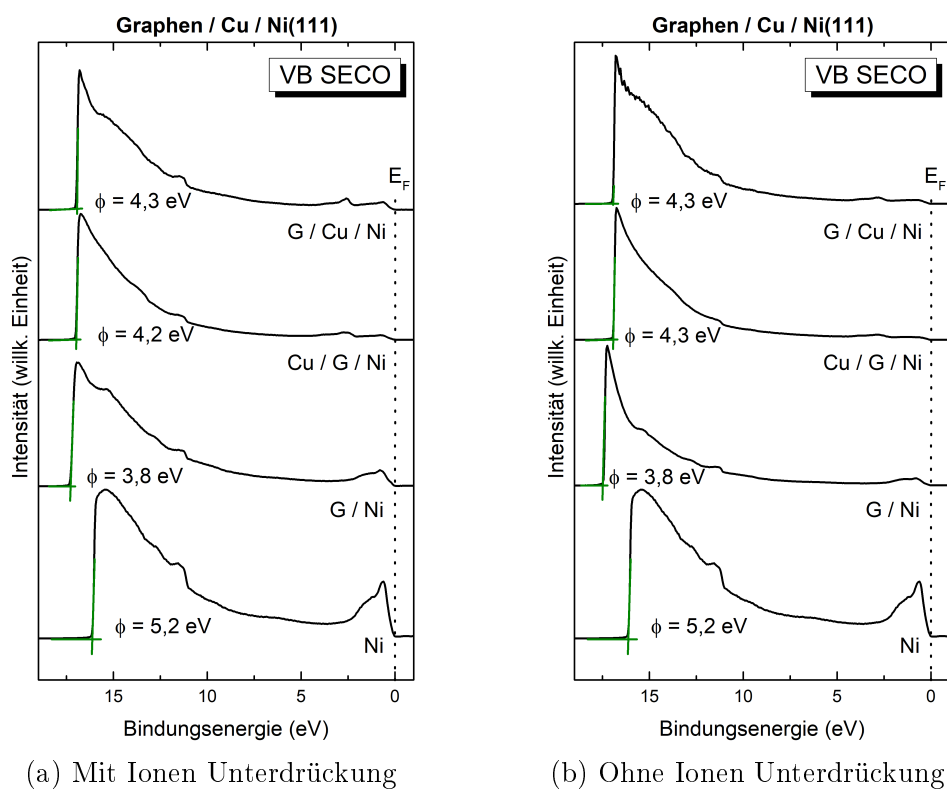


Abbildung 4.20.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Cu / Ni(111). Gezeigt sind die Spektren für Ni(111) (unten), Graphen auf Ni(111) (zweites von unten), nach dem Aufdampfen von Kupfer (zweites von oben) und nach der Interkalation (oben), gemessen mit He I Anregung. Grüne Linien kennzeichnen den SECO. In (a) wurde Ionen Unterdrückung verwendet, (b) zeigt den Fall ohne.

Der Verlauf der SECO Positionen, gemessen nach den jeweiligen Präparationsschritten, ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Aus dieser Position kann die Austrittsarbeit der jeweiligen Oberfläche bestimmt werden. Die Werte für Ni(111) und Graphen / Ni(111) stimmen in beiden Fällen gut mit den in den bisherigen Kapiteln bestimmten Austrittsarbeiten überein. Sie betragen 5,2 eV für den sauberen Ni(111)-Kristall und 3,8 eV für gekoppeltes, n-dotiertes, epitaktisches Graphen auf Ni(111), in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>255–259</sup> Wird wie in Abbildung 4.20a die Exposition von Ionen vermieden, kann ein Anstieg der Austrittsarbeit nach der Sublimation von Kupfer auf 4,2 eV beobachtet werden. Der Wert liegt unter bekannten Werten für die Austrittsarbeit von Kupfer (4,4 bis 4,9 eV).<sup>299</sup> Nach der Interkalation ist eine geringe Erhöhung auf 4,3 eV festzustellen. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von der Austrittsarbeit für stark gekoppeltes Graphen auf Ni(111) (3,8 eV) und liegt näher an dem Wert für freistehendes, ungekoppeltes Graphen (4,6 eV).<sup>259</sup> Durch das Einführen einer Pufferschicht wird der elektronische Einfluss zwischen Graphen und Nickel deutlich geschwächt, so dass die Elektronendichte des Graphens eine geringere Absenkung der Austrittsarbeit von Nickel bewirkt. Dies kann als weiteres Zeichen gedeutet werden, dass Graphen durch die Interkalation mit Kupfer partiell entkoppelt wurde, und sich in seinen Eigenschaften freistehendem Graphen annähert.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für den Fall, dass Ionen am Prozess des Aufdampfens teilnehmen, wie in Abbildung 4.20b gezeigt. Nach der Sublimation von Kupfer ist ein Anstieg der Austrittsarbeit auf 4,3 eV zu sehen. Dieser Wert ähnelt der Austrittsarbeit, die nach Verwendung von Ionen Unterdrückung bestimmt wird, stark. Nach dem Präparationsschritt des Temperns ändert sich die Austrittsarbeit nicht messbar und verbleibt somit bei 4,3 eV, dem gleichen Wert der auch für die Präparationsmethode mit Ionen Unterdrückung bestimmt wurde. Anhand des Verlaufs der Austrittsarbeiten lässt sich kein deutlicher Einfluss von Cu-Ionen beobachten, das vollständig interkalierte Graphen / Cu / Ni(111) System liegt wie bereits in den Valenzband- und C 1s-Spektren beobachtet identisch vor, unabhängig der gewählten Präparation.

#### 4.3.2. Phthalocyanine auf Kupfer interkaliertem Graphen / Nickel

CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> wird schrittweise durch Organische Molekularstrahlabscheidung auf Graphen / Cu / Ni(111) aufgedampft, um den Einfluss der Interkalation auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu untersuchen. Ein gezielter Vergleich von Spektren aus dem Monolagenbereich mit Spektren dickerer Schichten verdeutlicht die Eigenschaften und Wechselwirkungen, die Moleküle an der Grenzfläche aufweisen bzw. erfahren. Da eine ausführliche Diskussion der Untersuchung auf Unversehrtheit und zerstörungsfreier Adsorption für CoPcF<sub>16</sub> bereits in Unterabschnitt 4.1.2 und für CoPc in Unterabschnitt 4.2.2 durchgeführt wurde, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. Die Übersichtsspektren nach dem Aufbringen einer dicken Schicht des jeweiligen Moleküls gleichen denen aus den vorangehenden Kapiteln, abgesehen von den entsprechenden

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Cu-Peaks. Die daraus bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse stimmen mit den bislang ermittelten überein. Ebenso weisen die C 1s-Spektren die gleichen Komponenten, Formen und Intensitäten auf.

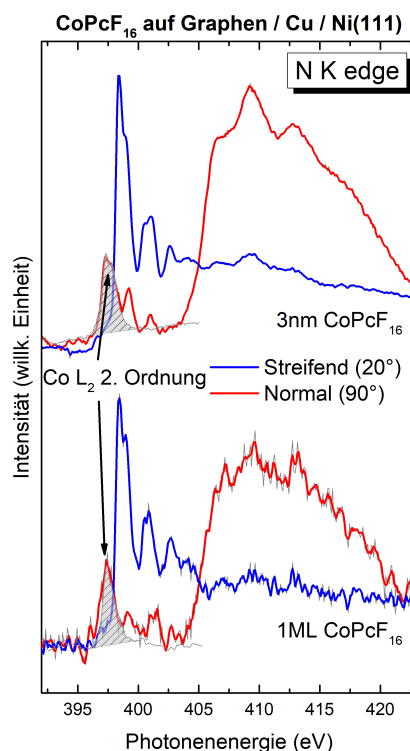


Abbildung 4.21.: XAS Messungen der N-K Kante von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111). Unten sind Spektren einer Monolage, oben einer ca. 3 nm dicken Schicht gezeigt. Blaue Spektren wurden mit streifendem Einfall gemessen, rote mit senkrecht einfallender, linear polarisierter Synchrotronstrahlung. Grau schraffiert ist ein Signal zu sehen, das der zweiten Ordnung einer Cobalt Anregung entspricht. Ein deutlicher Dichroismus ist für beide Schichtdicken zu beobachten.

Steht mit Synchrotronstrahlung eine durchstimmbare Strahlenquelle zur Verfügung, so können wie in Abschnitt 2.4 erläutert Röntgen-Absorptionsmessungen durchgeführt werden, die Aussagen über unbesetzte Zustände des Systems ermöglichen. Durch die Anisotropie der untersuchten Übergänge ist es möglich, Informationen über die Orientierung der Moleküle bezüglich der Oberfläche des Substrats zu erhalten, sofern die Struktur des Moleküls und die Ausrichtung der beteiligten Orbitale bekannt ist. So stehen  $\sigma^*$ -Orbitale parallel zur Molekülebene, während  $\pi^*$ -Orbitale senkrecht herausragen. Da die Übergangswahrscheinlichkeit, und damit die Intensität eines Signals, von der räumlichen Ausrichtung des elektrischen Feldvektors zu dem Orbital, in das angeregt wird, wie in Gleichung 2.11 und Gleichung 2.12 gezeigt abhängt, kann XAS verwendet werden, um die Orientierung der Orbitale relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung zu bestimmen. Steht der elektrische Feldvektor parallel zur Ausrichtung

des Orbitals, ist die Intensität maximal, bei senkrechter Ausrichtung dazu ist das Signal stark unterdrückt (Abschnitt 2.4). Da die Lage der entsprechenden Orbitale innerhalb des Phthalocyanins bekannt ist, kann der *search light* Effekt<sup>116,300</sup>, der auf diesem Dichroismus beruht, verwendet werden, um die Orientierung des Moleküls bezüglich der Oberfläche des Substrats zu bestimmen. Im Fall der planaren Phthalocyanine mit  $D_{4h}$  Symmetrie wie  $\text{CoPcF}_{16}$  können Anregungen in die  $\pi^*$ -Zustände der Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen untersucht werden, da die Bindungen parallel zur Molekülebene angeordnet sind. Die  $\pi^*$ -Orbitale stehen senkrecht dazu. Da die Spektren der Übergänge aus dem C 1s- in das  $\pi^*$ -Orbital durch Signale des Graphens und Anregungen dritter Ordnung des Nickels überlagert werden, bieten die N 1s- bzw. N-K Kanten zuverlässigere Aussagen über die Orientierung. Eine Auswertung der entsprechenden Übergänge in die  $\sigma^*$ -Zustände liefert ebenfalls Informationen über die Orientierung, jedoch mit entgegengesetzter Winkelabhängigkeit.

Die Röntgen-Absorptionsspektren der N-K Kanten einer Monolage und einer ca. 3 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen bei verschiedenen Winkeln der einfallenden Synchrotronstrahlung relativ zur Oberfläche der Probe, sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Signale mit einer geringeren Energie als 404 eV werden Übergängen in  $\pi^*$ -Orbitale zugeordnet, mit höherer Energie den  $\sigma^*$ -Orbitalen. Sowohl das Spektrum der Monolage als auch das der ca. 3 nm dicken Schicht zeigt eine deutliche Winkelabhängigkeit. Die blauen Spektren wurden bei streifendem Einfall ( $20^\circ$ ) der Anregungsstrahlung relativ zur Probenoberfläche gemessen. Es können intensive Signale von Übergängen in  $\pi^*$ -Orbitale beobachtet werden. Da diese senkrecht zur Molekülebene stehen, bedeutet eine starke Überlappung des elektrischen Feldvektors mit dem Orbital, wenn in streifendem Einfall gemessen wird, dass das Molekül flach auf Graphen / Cu / Ni(111) aufliegt (siehe Abschnitt 2.4 und Abbildung 2.9). Die Spektren der Monolage und der dicken Schicht gleichen sich diesbezüglich in Form und Position der Übergänge, so dass in beiden Fällen eine liegende Orientierung angenommen werden kann. Dies wird weiterhin durch die rot gezeigten XAS-Messungen, die mit senkrecht zur Probenoberfläche einfallender Strahlung gemessen wurden, bestätigt. Deutliche Übergänge sind bei Photonenenergien von mehr als 404 eV zu sehen, die daher den  $\sigma^*$ -Orbitalen, die in der Molekülebene liegen, zugeordnet werden. Die hohe Intensität, begründet durch die starke Überlappung des elektrischen Feldvektors mit dem Orbital, bestätigt im Fall von senkrechtem Einfall, dass die  $\sigma^*$ -Orbitale und somit die Molekülebene parallel zur Probenoberfläche liegen. Die verbleibende Intensität der Spektren des senkrechten Einfalls im Bereich der  $\pi^*$ -Übergänge kann durch eine Anregung zweiter Ordnung der Co- $L_2$  Kante begründet werden. Diese ist in Abbildung 4.21 grau schraffiert dargestellt. Aufgrund dieser verbleibenden Intensität kann nicht ausgeschlossen werden, dass schwache  $\pi^*$ -Übergänge des  $\text{CoPcF}_{16}$  verbleiben, die eine Verkippung des Moleküls bedeuten könnten<sup>301</sup>, die Spektren deuten jedoch auf eine bevorzugt liegende Orientierung der Moleküle auf Graphen / Cu / Ni(111) hin.

In Abbildung 4.22 sind die N 1s-Spektren von CoPc und  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Cu / Ni(111) gezeigt. Das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) in Abbildung 4.22a weist einen einzelnen, intensiven Peak bei einer Bindungs-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

energie von 398,8 eV mit schwacher Schulter bei ca. 401 eV auf. Die Schulter kann auf einen *shake-up*-Satelliten zurückgeführt werden. Durch die Anregung eines weiteren Übergangs, meistens HOMO-LUMO, verliert das Photoelektron geringfügig an kinetischer Energie (siehe Unterabschnitt 2.3.1). Das unten gezeigte Spektrum der Monolage gleicht dem Verlauf. Ein einzelner Peak mit schwacher Schulter ist zu beobachten. Im Vergleich zur dicken Schicht ist das Signal um 0,1 eV zu einer niedrigeren Bindungsenergie von 398,7 eV verschoben. Darüber hinaus ist keine Änderung des Spektrums in Abhängigkeit der Schichtdicke zu beobachten. Die leichte Verschiebung kann durch Screening des Lochs, welches durch die Photoionisation entsteht, erklärt werden (siehe Unterabschnitt 2.5.4). Dieser Effekt hängt stark von der Distanz zur Grenzfläche ab, weshalb er nur in der Monolage zu beobachten und für vergleichbare Systeme weitgehend bekannt ist.<sup>216,219,221,225</sup>

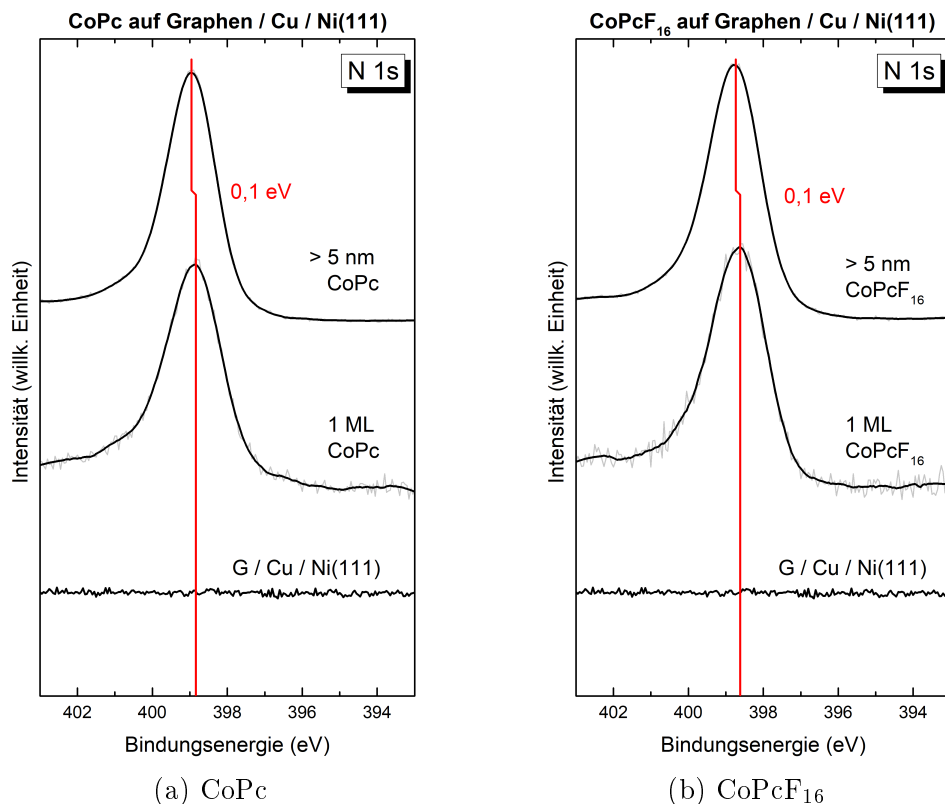


Abbildung 4.22.: N 1s-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. Bei beiden Molekülen ist eine schwache Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke zu beobachten.

Auch für CoPcF<sub>16</sub> wurden entsprechende N 1s-Spektren aufgenommen. Diese sind für eine Monolage und eine ca. 5 nm dicke Schicht in Abbildung 4.22b gezeigt. Wie auch für CoPc kann vor der Adsorption der Moleküle keinerlei Signal detektiert werden, so dass von einer sauberen Oberfläche ausgegangen werden kann. Wie bei dem nicht



fluorierten Phthalocyanin bestehen die Spektren jeweils aus einem einzelnen, intensiven Peak mit schwach ausgeprägter Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie. Für die oben gezeigte, dicke Schicht liegt der Peak bei einer Bindungsenergie von 398,8 eV. Das Signal der mittig gezeigten Monolage ist wie auch im Fall von CoPc um 0,1 eV verschoben und bei einer Bindungsenergie von 398,7 eV zu finden. Auch hier kann die Verschiebung auf Screening zurückgeführt werden. Die Peaklage der dicken Schicht stimmt gut mit den ermittelten Positionen für die N 1s-Peaks von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) überein, während Screening-Effekte eine geringe Varianz für die Peak-Positionen der entsprechenden Monolagen bedingen.

Wie bereits in den vorangehenden Kapiteln für CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) gezeigt, kann der modifizierte Auger-Parameter verwendet werden, um weitere Informationen über die Abschirmung, die das System erfährt, zu gewinnen. Die F 1s- und F KLL-Spektren, aus denen der Parameter für CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) ermittelt werden kann, sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Das Spektrum in der F 1s-Region, in Abbildung 4.23a unten zu sehen, das vor der Adsorption aufgenommen wurde, zeigt keinerlei Signal. Im Spektrum der Monolage ist ein einzelner, intensiver Peak bei einer Bindungsenergie von 687,5 eV zu beobachten. Wie bei den C 1s- und N 1s-Übergängen weist dieses Signal ebenfalls einen *shake-up*-Satelliten auf der Seite höherer Energie auf. Ein Vergleich zum Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> verdeutlicht, dass sich die Form des Spektrums nicht in Abhängigkeit der Schichtdicke ändert. Der einzelne Peak ist jedoch um 0,3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben, und ist bei 687,2 eV zu sehen. Wie auch die F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) deutet die Änderung der Peaklage zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke auf eine chemische Verschiebung durch einen Elektronentransfer hin, an dem die Fluoratome des Moleküls beteiligt sind.

Die F KLL-Spektren der zugehörigen Auger-Emission sind in Abbildung 4.23b dargestellt. Der ansteigende Untergrund zur Seite höherer kinetischer Energie kann durch einen Auger-Peak des Nickels erklärt werden, der sowohl im Spektrum vor der Adsorption als auch im Spektrum der Monolage zu sehen ist. Darüber hinaus ist bei der Monolage ein weiterer, breiter Peak bei einer kinetischen Energie von 656,8 eV zu sehen. Die genaue Position wurde mit einem Peakfit des F KLL-Signals ermittelt, der hier nicht gezeigt ist. Das Spektrum der dicken Schicht zeigt lediglich einen einzelnen, sehr breiten Peak bei einer Energie von 655,8 eV. Dieser ist gegenüber dem Signal der Monolage um 1,0 eV verschoben. Wie in Unterabschnitt 2.5.4 erläutert kann eine solche Verschiebung durch eine Abschirmung des bei der Photoemission entstandenen Lochs begründet werden. Die durch die Relaxation gewonnene Energie wird auf das emittierte Elektron übertragen. Diese Form der Verschiebung durch Abschirmung wird bei vergleichbaren Systemen häufig beobachtet<sup>216,219,221,225</sup>, nicht zuletzt in den zuvor beschriebenen Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) Systemen.

Die aus den beobachteten Peakpositionen bestimmten modifizierten Auger-Parameter sind ebenfalls in Abbildung 4.23a gezeigt. Für die Monolage beträgt der ermittelte

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

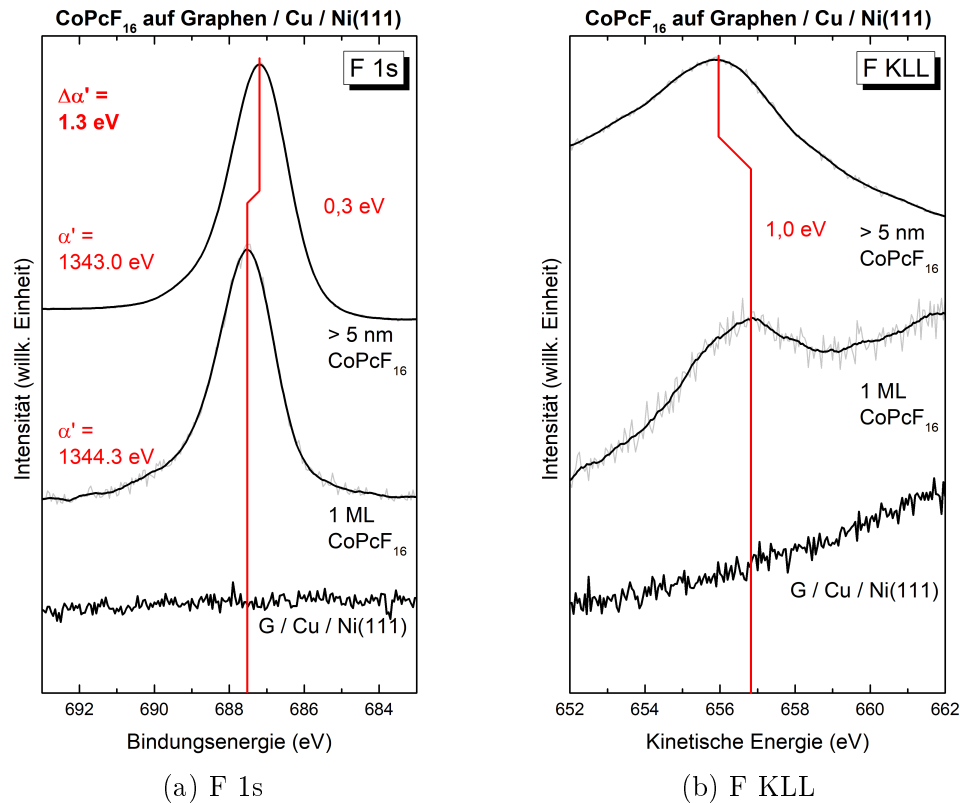


Abbildung 4.23.: F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Anregung. (a) zeigt die F 1s-, (b) die F KLL-Spektren einer Monolage und einer dicken Schicht. Die Positionen der Auger-Peaks wurden mittels Peakfit bestimmt. Beide Spektren zeigen eine Verschiebung zu höheren Energien, die sich im Auger-Parameter deutlich ausdrückt.

Wert  $1344,3 \text{ eV}$ , während für die ca.  $5 \text{ nm}$  dicke Schicht ein Wert von  $1343,0 \text{ eV}$  bestimmt wurde. Die Differenz von  $\Delta\alpha' = 1,3 \text{ eV}$  ergibt nach Gleichung 2.17 eine dynamische Relaxationsenergie  $R_D$  von  $0,65 \text{ eV}$ . Da der Wert leicht größer ist, als für reine Abschirmung durch Polarisation erwartet wird (bis zu  $0,5 \text{ eV}$ )<sup>216,217,221,276</sup>, müssen Beiträge eines *charge transfer screening* in Betracht gezogen werden. An dieser Stelle sei jedoch auch erwähnt, dass die Ermittlung des modifizierten Auger-Parameters durch die Summe zweier Peakpositionen doppelt fehlerbehaftet ist, wodurch der Parameter und damit  $R_D$  möglicherweise innerhalb der üblichen Werte für Screening durch Polarisation liegen können. Da weder F 1s- noch N 1s-Signale eine Verschiebungen zeigen, die einer Abschirmung dieser Größenordnung entsprechen, liegt nahe, dass ein Ladungstransfer vorliegt. Dieser bewirkt eine chemische Verschiebung, die den Einfluss der Abschirmung in den entsprechenden Spektren kompensiert oder überwiegt, wovon die Fluoratome stärker betroffen sind. Auch der Effekt des *site-specific* Screening ist zu beachten, obwohl dieser üblicherweise für CoPcF<sub>16</sub> sehr gering ausfällt.<sup>278</sup> Im Vergleich zu dem System ohne Interkalation (Unterabschnitt 4.1.2) oder mit einer Pufferschicht

aus Eisen (Unterabschnitt 4.2.2) fällt die dynamische Relaxationsenergie und damit der Beitrag eines *charge transfer screening* geringer aus. Dies deutet an, dass die Interkalation mit Kupfer im Vergleich zu den anderen Systemen eine effektivere Blockade der Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül durch Graphen ermöglicht.

Weitere Auskünfte über die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den organischen Molekülen können die Co  $2p_{3/2}$ -Spektren geben. In Abbildung 4.24a sind die Spektren einer Monolage und einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) gezeigt. Das obere Spektrum der dickeren Schicht zeigt einen einzelnen, breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 780,5 eV, der eine ausgeprägte Multiplettstruktur auf der Seite höherer Energie aufweist. Für das zentrale  $\text{Co}^{2+}$  im CoPc werden ähnliche Positionen und Peakformen aufgrund des Multipletts berichtet.<sup>42,275,282</sup> Auf der niederenergetischen Seite ist eine Schulter geringer Intensität zu beobachten. Nur geringe Unterschiede sind im Spektrum der mittig gezeigten Monolage zu sehen. Dominiert wird das Spektrum weiterhin von einem intensiven, breiten Peak bei 780,4 eV mit vergleichbarer Multiplettstruktur. Die geringe Verschiebung kann durch das angesprochene Screening erklärt werden. Zusätzlich ist eine schwache Schulter bei einer Bindungsenergie von 778,0 eV zu beobachten. Diese kann durch eine Wechselwirkung mancher Moleküle in der Monolage begründet werden. Es konnte gezeigt werden, dass einige Moleküle aufgrund spezifischer Adsorptionsplätze unerwartete Wechselwirkungen auf ansonsten inerten Oberflächen aufweisen.<sup>302</sup> Ebenso sind Einflüsse des komplexen Multipletts zu beachten, da die Schulter ebenfalls im Spektrum der dicken Schicht auftritt, und somit nicht nur durch Effekte der Grenzfläche zu erklären ist. Ein genereller Ladungstransfer auf das Zentralatom des CoPc kann ausgeschlossen werden, da das Signal der Grenzflächenspezies nur sehr schwach auftritt, und im Falle eines kompletten Ladungstrfers das Spektrum der Monolage dominieren würde. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) (Abschnitt 4.2) oder auf Graphen / Ni(111) und direkt auf Nickel.<sup>49</sup> Der Ladungstransfer auf das Zentralatom konnte durch die Interkalation mit Kupfer unterbunden werden, damit gleich das System eher CoPc auf Gold interkaliertem Graphen / Ni(111).<sup>54</sup>

Die in Abbildung 4.24b gezeigten Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Cu / Ni(111) zeigen einen anderen Sachverhalt. Das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht gleicht dem von CoPc. Ein einzelner Peak mit ausgeprägter Multiplettstruktur ist bei einer Bindungsenergie von 781,0 eV zu beobachten. Dieser stimmt mit bekannten Daten dicker Schichten  $\text{CoPcF}_{16}$  in Position und Form überein, und kann dem  $\text{Co}^{2+}$  zugeordnet werden.<sup>275,281</sup> Deutliche Unterschiede werden bei der Betrachtung des Spektrums der mittig gezeigten Monolage deutlich. Ein zweiter, deutlicher Peak bei 778,4 eV dominiert das Spektrum. Wie in den vorangegangenen Kapiteln für die Graphen / Ni(111)- und Graphen / Fe / Ni(111)-Systeme kann diese Grenzflächenspezies einem Ladungstransfer von dem Substrat auf das Zentralatom des Moleküls zugeordnet werden, und entsteht durch Reduktion des Cobalts.<sup>275,281,283,284</sup> Aus dem Ladungstransfer kann geschlossen werden, dass die Interkalation des Graphens mit Kupfer keine Unterbindung der Wechselwirkung von  $\text{CoPcF}_{16}$  mit dem Substrat herbeiführt. Damit unterscheidet sich das Verhalten von CoPc und  $\text{CoPcF}_{16}$  auf dem gleichen System merklich.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

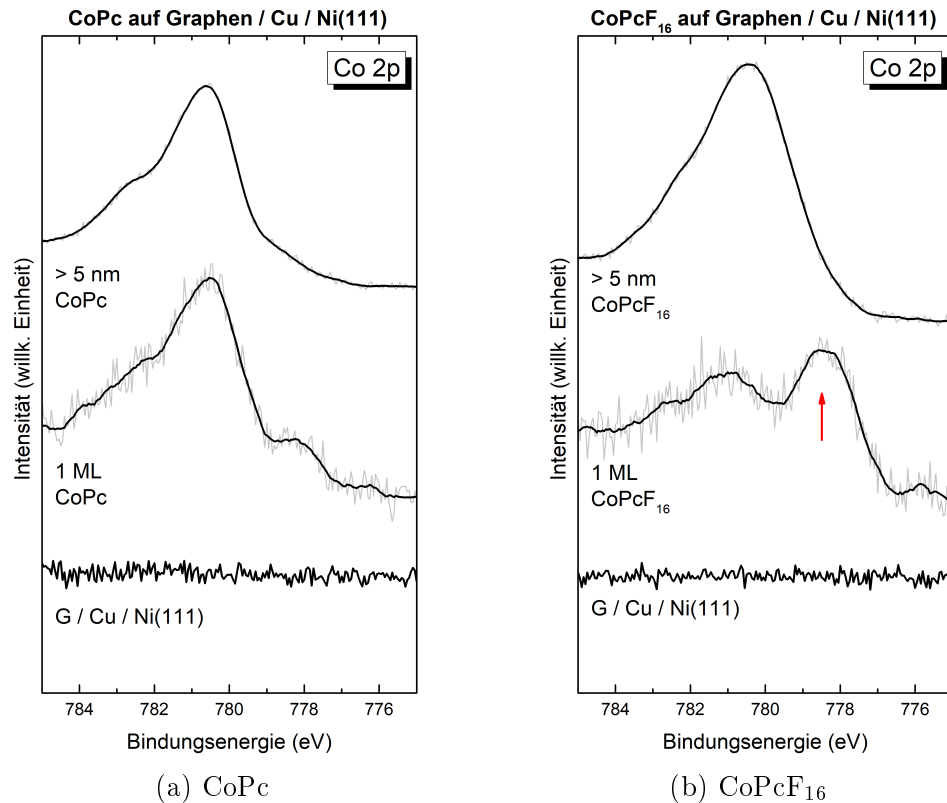


Abbildung 4.24.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) in verschiedenen Schichtdicken auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Nur die Monolage von CoPcF<sub>16</sub> zeigt eine deutliche Grenzflächenspezies.

Die partielle Entkopplung des Graphens durch die Interkalation mit Kupfer bewirkt wie mit Gold<sup>54</sup> eine Verhinderung des Ladungstransfers für CoPc, vermag dies jedoch nicht für CoPcF<sub>16</sub>. Dieses erfährt wie auf stark gekoppeltem Graphen weiter einen Ladungsübertrag (Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2).

Durch die Verwendung von durchstimmbarer Röntgenstrahlung, wie ein Synchrotron sie bieten kann, können Röntgen-Absorptionsmessungen der Co-L Kanten durchgeführt werden. Diese Messungen ermöglichen Untersuchungen der unbesetzten Orbitale des Cobalts, wodurch sowohl für CoPc, als auch für CoPcF<sub>16</sub> Informationen über die Orbitale des Zentralatoms und deren Wechselwirkungen wie Hybridisierung oder Ladungstransfer an der Grenzfläche gewonnen werden können. Es konnte gezeigt werden, dass geordnete Systeme von metallierten Phthalocyaninen winkelabhängige Spektren ergeben.<sup>42</sup> Liegen die Moleküle flach auf, wie Abbildung 4.21 zeigt, sind bei streifendem Einfall Übergänge in die 3d-Orbitale, die senkrecht zur Molekülebene stehen (zum Beispiel d<sub>z<sup>2</sup></sub>), zugänglich. Senkrechter Einfall der anregenden Strahlung hingegen bevorzugt Übergänge in die 3d-Orbitale, die in der Molekülebene liegen (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> und d<sub>xy</sub>). Dies ist auf die Abhängigkeit der Intensität von der Überlappung des elektrischen Feld-

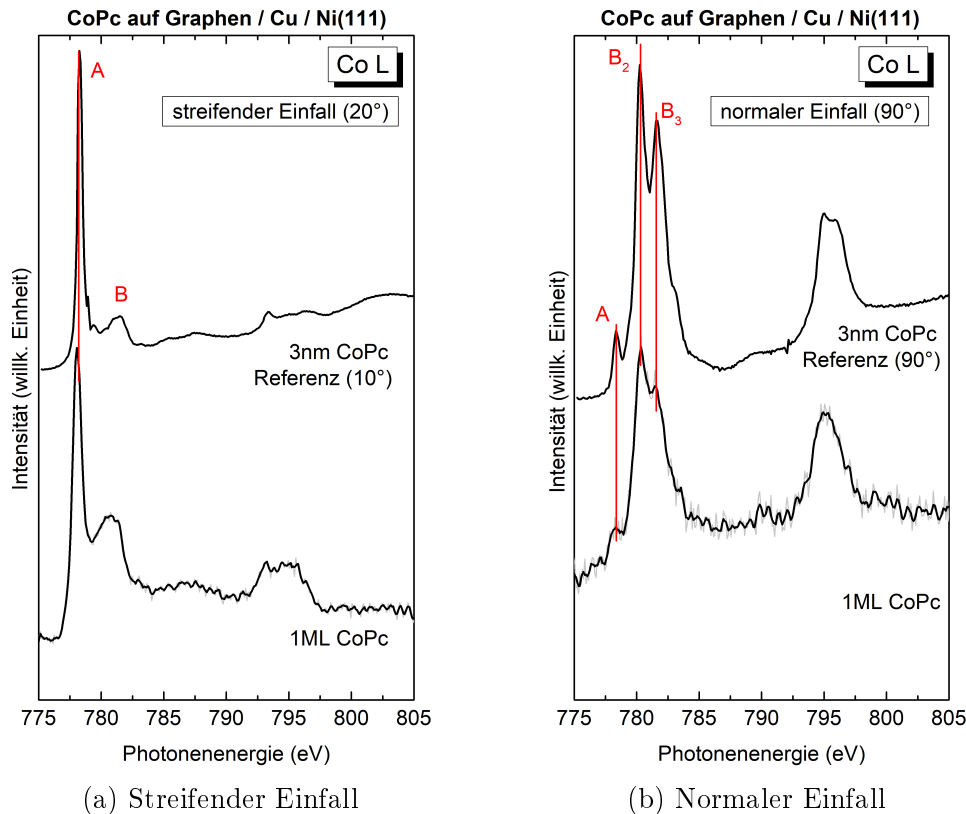


Abbildung 4.25.: XAS Messungen der Co-L Kante von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit streifendem (a) und normalem (b) Einfall der Synchrotronstrahlung. Der Vergleich einer Monolage und einer ca. 3 nm dicken Schicht CoPc auf Ag(111) verdeutlicht, dass kaum ein Unterschied mit steigender Schichtdicke zu beobachten ist.

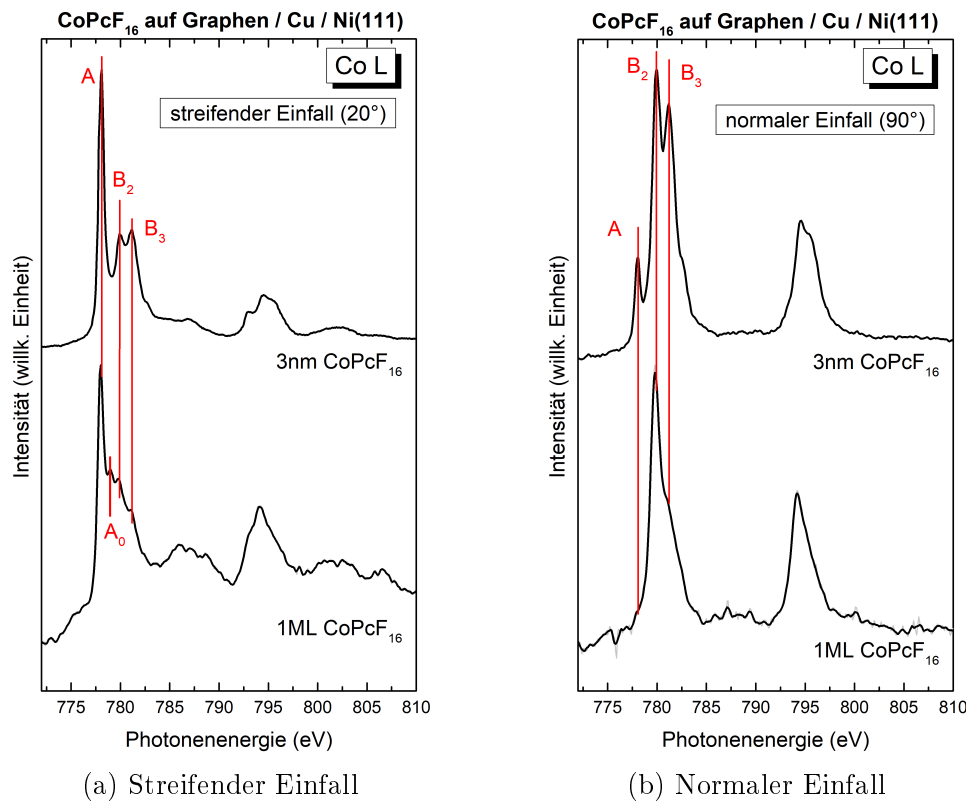
vektors mit dem Orbital, in das angeregt wird, zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.4 und Gleichung 2.12). Da die diskutierten Effekte an der  $L_3$  Kante zwischen Photonenenergien von 775 und 785 eV dominanter ausfallen als an der weniger intensiven  $L_2$  Kante bei ca. 795 eV, wird hauptsächlich ersterer Bereich analysiert.

In Abbildung 4.25 sind die Röntgen-Absorptionsspektren der Co-L Kanten von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) für streifenden und senkrechten Einfall der Synchrotronstrahlung bezüglich der Probenoberfläche gezeigt. Zusätzlich zu dem Spektrum einer Monolage ist jeweils das Spektrum einer ca. 3 nm dicken Schicht gezeigt. Bei dieser Referenz handelt es sich um CoPc auf Ag(111), welches hoch geordnet und flach liegend vorliegt.<sup>303</sup> In der Darstellung wird die Konvention verfolgt, dass Übergänge senkrecht zu der Molekülebene mit „A“ gekennzeichnet werden, während Übergänge parallel dazu mit „B“ benannt sind. In Abbildung 4.25a sind die Spektren, die mit streifendem Einfall der Anregungsstrahlung gemessen wurden, gezeigt. Für beide Schichtdicken werden die Spektren von einem intensiven Peak A bei einer Photonenenergie von ca. 778 eV dominiert, der einer Anregung senkrecht zur Molekülebene zugeordnet wird. Während

die Form des Spektrums der Monolage weitestgehend dem Signal der Referenz ähnelt und somit eine ähnliche Adsorptionsgeometrie nahelegt, weichen die relativen Intensitäten von A und B merklich ab. Im Vergleich zum Spektrum der dickeren Schicht ist die A-Komponente des Spektrums der Monolage um ca. 60 % abgeschwächt, wie unter anderem die deutlich ausgeprägtere B-Komponente bei der Monolage im Vergleich zeigt. Die Verringerung der relativen Intensität von A im Fall der Monolage kann auf eine teilweise Füllung des zugehörigen, unbesetzten Orbitals ( $d_{z^2}$ ) deuten. Wird das Orbital partiell gefüllt steht es weniger für Anregungen in ebendieses zur Verfügung. Dieser Fund kann gut mit dem in Abbildung 4.24a gezeigten Co 2p-Spektrum einer Monolage CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) in Einklang gebracht werden, das eine geringe Restintensität im Bereich einer reduzierten Grenzflächenspezies aufweist. Beim Vergleich der Monolage mit der Referenz gilt es zu beachten, dass das Spektrum der Referenz bei einem Winkel von  $10^\circ$  aufgenommen wurde. Demzufolge sind Übergänge in der Molekülebene um ca. 10 % abgeschwächt gegenüber dem Spektrum der Monolage, das bei  $20^\circ$  gemessen wurde, wenn wie für ein  $d_{z^2}$ -Orbital üblich ein Zusammenhang von  $(1 + 3 \sin^2 \delta)$  für die Abhängigkeit der Intensität von dem Winkel der einfallenden Strahlung bezüglich der Normale der Oberfläche angenommen wird.<sup>70</sup> Der Betrag dieses Effekts vermag jedoch nicht die Verringerung der Intensität um ca. 60 % zu erklären, so dass von einer teilweisen Füllung des zugehörigen Orbitals ausgegangen werden muss. Da der Übergang jedoch nicht vollständig unterdrückt ist, liegt das Orbital nicht gefüllt vor, so dass ein klarer Ladungstransfer nicht wahrscheinlich scheint. Weitere Unterschiede sind zwischen den Spektren nicht zu sehen, Anzeichen für eine Hybridisierung können ebenfalls nicht beobachtet werden.

Ein ähnliches Verhalten ist in den Spektren, die mit senkrechtem Einfall der Synchrotronstrahlung bezüglich der Probenoberfläche gemessen wurden, zu beobachten. Diese sind in Abbildung 4.25b dargestellt. Sowohl die Position der Signale, als auch das Verhältnis der Intensitäten der  $B_2$  und  $B_3$  Übergänge in der Molekülebene bleiben unverändert zwischen dem Spektrum der Monolage und dem der Referenz. Die verbleibende Intensität eines Übergangs senkrecht zur Molekülebene, in der Darstellung A benannt, kann durch die Form des  $d_{z^2}$ -Orbitals erklärt werden. Während es größten Teils Elektronendichte senkrecht zur Molekülebene aufweist, verbleibt ein geringer, aber nicht zu vernachlässigender Teil innerhalb der Molekülebene. Ähnlich mit dem Spektrum, das mit streifendem Einfall der anregenden Strahlung gemessen wurde, ist die A-Komponente im Spektrum der Monolage um ca. 50 % im Vergleich zur dickeren Schicht abgeschwächt. Starke Effekte des angesprochenen Multipletts der Übergänge des Cobalts machen eine exakte Zuordnung der Signale zu den Orbitalen jedoch sehr schwierig. Somit stimmen die Absorptionsspektren der Co-L Kante mit den Befunden der Co 2p-Spektren überein, dass neben einer möglichen, partiellen Füllung des  $d_{z^2}$ -Orbitals kein deutlicher Ladungstransfer an der Grenzfläche von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) stattfindet. Anzeichen einer Hybridisierung können ebenfalls nicht beobachtet werden. Sowohl dieses Verhalten als auch die Form und Abhängigkeit von der Schichtdicke ähneln CoPc auf Gold interkaliertem Graphen / Ni(111), in dem die Interkalation mit Gold einen Ladungstransfer und eine Hybridisierung verhindern

kann.<sup>54</sup> Kupfer interkaliertes Graphen auf Ni(111) scheint eine vergleichbare Blockade der Wechselwirkungen zwischen CoPc und dem Substrat zu bewirken.



(a) Streifender Einfall

(b) Normaler Einfall

Abbildung 4.26.: XAS Messungen der Co-L Kante von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit streifendem (a) und normalem (b) Einfall der Synchrotronstrahlung. Gezeigt ist eine Monolage und eine ca. 3 nm dicke Schicht. Deutliche Unterschiede in der Peakform sind an der Grenzfläche zu beobachten.

Die Röntgen-Absorptionsspektren der Co-L Kanten von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) in Abbildung 4.26 zeigen einen deutlich anderen Sachverhalt auf. Das Spektrum einer ca. 3 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub>, das bei streifendem Einfall gemessen wurde (Abbildung 4.26a), wird von einem intensiven Übergang A mit Orientierung senkrecht zur Molekülebene bei einer Photonenenergie von ca. 778 eV dominiert. Ebenfalls zu sehen sind Übergänge in der Molekülebene, B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub>. Bei einem flach aufliegenden Molekül werden diese bei streifendem Einfall nicht erwartet, jedoch ist zu beachten, dass der Winkel von 20° zwischen einfallendem Strahl und der Probenoberfläche geringe Intensitäten von Übergängen in der Molekülebene zulässt, da er aus messtechnischen Gründen deutlich größer als 0° ist. Eine geringe Unordnung oder Verkipfung der Moleküle bezüglich der Oberfläche kann nicht ausgeschlossen werden. Deutlich drastischer fallen die Unterschiede zu dem Spektrum der Monolage aus. Die Aufspaltung in B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> kann nicht länger beobachtet werden, statt dessen tritt ein breiteres Signal B auf, das lediglich eine schwach ausgeprägte Schulter an der Position von B<sub>3</sub> aufweist, im Ver-

gleich zur dickeren Schicht um 40 % abgeschwächt. Zusätzlich ist ein schwacher Übergang  $A_0$  bei 779 eV zu beobachten. In Systemen mit starker Wechselwirkung an der Grenzfläche, wie zum Beispiel CoPc auf Graphen / Ni(111), wird dieser einer Hybridisierung des  $d_{z^2}$ -Orbitals mit den metallischen Zuständen des Substrats zugeordnet.<sup>42,49</sup> Eine detailliertere Diskussion der Hybridisierung ist in Unterabschnitt 4.6.2 zu finden. Da die Intensität von A die von  $A_0$  jedoch deutlich überwiegt, kann keine durchgängige Hybridisierung an der Grenzfläche vorliegen. In diesem Fall wäre zu erwarten, dass ausschließlich  $A_0$  zu beobachten ist, da das Orbital, das dem A Übergang zugehörig ist an der Hybridisierung teilnimmt. Durch Adsorption an Defekten oder Stellen mit unterschiedlicher Geometrie an der Oberfläche können einzelne Moleküle an der Grenzfläche eine Hybridisierung erfahren, und somit vom generellen Verhalten der Monolage abweichen. Eine entsprechende Abhängigkeit von der Adsorptionsstelle konnte für die Wechselwirkungen von MnPc auf h-BN<sup>302</sup> und FePc auf Graphen / Co / Ir(111)<sup>304</sup> gefunden werden.

Noch deutlicher fallen die Unterschiede der 3 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> und der Monolage im den Spektren mit senkrecht einfallender Strahlung in Abbildung 4.26b aus. Das oben gezeigte Spektrum der dicken Schicht zeigt zwei sehr intensive Peaks  $B_2$  und  $B_3$  bei 780 eV bzw. 781 eV, die Übergängen in der Molekülebene zugeordnet werden. Mit deutlich geringerer Intensität ist der Übergang A bei 778 eV zu sehen. Das Spektrum zeigt eine vergleichbare Form zu dem in Abbildung 4.25b gezeigten einer dicken Schicht CoPc. Dies legt nahe, dass die elektronische Struktur des Zentralatoms in beiden Fällen unabhängig von der Fluorierung übereinstimmt. Die Spektrum der Monolage CoPcF<sub>16</sub> weicht hingegen deutlich von CoPc ab. Der Übergang A, der senkrecht zur Molekülebene verläuft, wird nur noch als sehr schwache Schulter beobachtet, und die Intensität des  $B_3$ -Signals ist um ca. 50 % bezüglich  $B_2$  abgeschwächt. Werden die zugehörigen Orbitale durch einen Ladungstransfer auf das Zentralatom gefüllt, so stehen sie nicht weiter für Anregungen zur Verfügung, da nur in unbesetzte Zustände angeregt werden kann. Somit dient die Schwächung von A und  $B_3$  als Beleg für einen Ladungstransfer auf das zentrale Cobalt-Ion, wie bereits aus den in Abbildung 4.24b gezeigten Co 2p-Spektren gedeutet werden konnte. Dieses Verhalten entspricht den Grenzflächen von CoPc auf Ag(111)<sup>303</sup> und CoPc auf Graphen / Ni(111)<sup>49</sup>, in denen ebenfalls ein Ladungstransfer von dem Substrat auf das Zentralatom gefunden werden konnte. Somit vermag die Interkalation von Kupfer zwischen Graphen und Ni(111) zwar eine Hybridisierung des Cobalts mit dem Substrat weitestgehend zu vermeiden, jedoch findet weiterhin ein Ladungstransfer auf das Zentralatom statt. Ein entsprechender Ladungstransfer kann für CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) nicht beobachtet werden. Dies dient als weiterer Beleg, dass partiell entkoppeltes Graphen die Wechselwirkungen von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> unterschiedlich beeinflusst. Da die elektronische Struktur des Zentralatoms in einer dicken Schicht CoPc und CoPcF<sub>16</sub> nach den XAS-Messungen zu urteilen nahezu identisch ist stellt sich die Frage, wie das unterschiedliche Verhalten an der Grenzfläche beider Moleküle mit Graphen / Cu / Ni(111) erklärt werden kann. Vergleichbare Grenzflächen von TMPcs und Metallen zeigen oft komplexe und bidirektionale Ladungstransfers, in denen sowohl das Zentralatom als auch der Ma-



krozyklus beteiligt sein können<sup>43,275,281</sup>, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert.

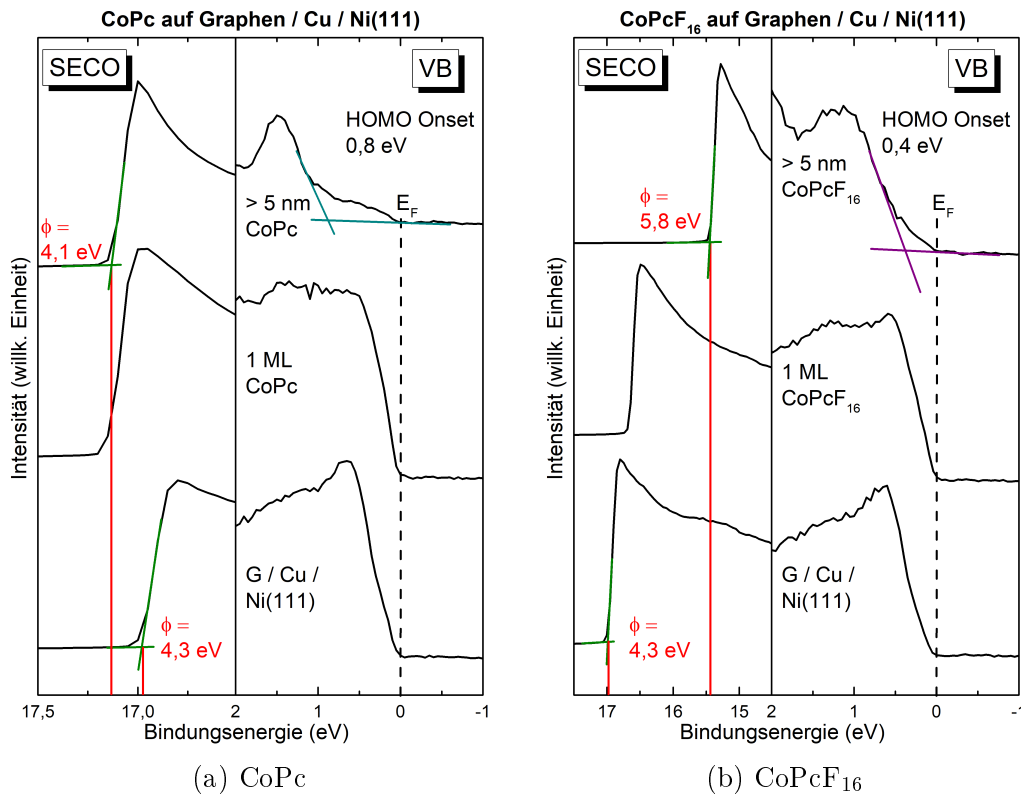


Abbildung 4.27.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Cu / Ni(111), gemessen mit He I Anregung ( $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ ). Die rechte Seite zeigt jeweils die HOMO Region nahe der Fermi-Kante, die linke den Bereich des SECO. HOMO Position und Austrittsarbeit unterscheiden sich deutlich.

Um den gesamten Ladungstransfer über die Grenzfläche näher zu beleuchten, können erneut Energieniveau-Diagramme und die resultierende Ausrichtung der Niveaus betrachtet werden. Zur Ermittlung der dafür benötigten Austrittsarbeiten und Positionen des HOMOs wurden die in Abbildung 4.27 gezeigten Valenzbandspektren verwendet. Die angelegte Vorspannung von  $10 \text{ V}$  wurde in den mit He I Anregung gemessenen Spektren durch eine entsprechende Verschiebung kompensiert. In Abbildung 4.27a sind die Valenzbandspektren von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) gezeigt. Die linke Seite stellt den Bereich des SECO dar, aus dessen Position die Austrittsarbeiten des Substrats und einer ca.  $5 \text{ nm}$  dicken Schicht bestimmt werden können. Für das Substrat kann wie in Unterabschnitt 4.3.1 gezeigt eine Austrittsarbeit von  $4,3 \text{ eV}$  bestimmt werden, für die dicke Schicht CoPc ergibt sich ein Wert von  $4,1 \text{ eV}$ . Eine identische Austrittsarbeit konnte bereits in Abschnitt 4.2 für eine dicke Schicht CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) bestimmt werden und entspricht typischen Austrittsarbeiten für

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

CoPc in vergleichbaren Schichtdicken.<sup>275,279</sup> Die rechte Seite der Abbildung zeigt den Bereich um die Fermi-Kante, aus dem die Position des HOMO bestimmt werden kann. Eine zuverlässige Zuordnung der Signale zu dem HOMO des Moleküls ist nur für die 5 nm dicke Schicht möglich. Der Beginn des HOMO kann bei 0,8 eV beobachtet werden und stimmt damit gut mit der ermittelten Position auf Graphen / Fe / Ni(111) und der Literatur<sup>297</sup> überein.

Der deutlichste Unterschied bei einem Vergleich zu den entsprechenden Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) stellt die Austrittsarbeit, bestimmt aus der SE-CO Position auf der linken Seite, dar. Während für das Substrat in beiden Fällen der identische Wert von 4,3 eV bestimmt werden kann, liegt die Austrittsarbeit einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> mit 5,8 eV deutlich über dem Wert einer vergleichbaren Schicht CoPc. Auf der rechten Seite kann die HOMO Position der dicken Schicht bei 0,4 eV abgelesen werden. Der Wert ist weit weniger von der Fluorierung beeinflusst als die Austrittsarbeit und stimmt gut mit den bisher auf Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) bestimmten und bekannten Werten dicker Schichten von CoPcF<sub>16</sub> überein.<sup>287</sup>

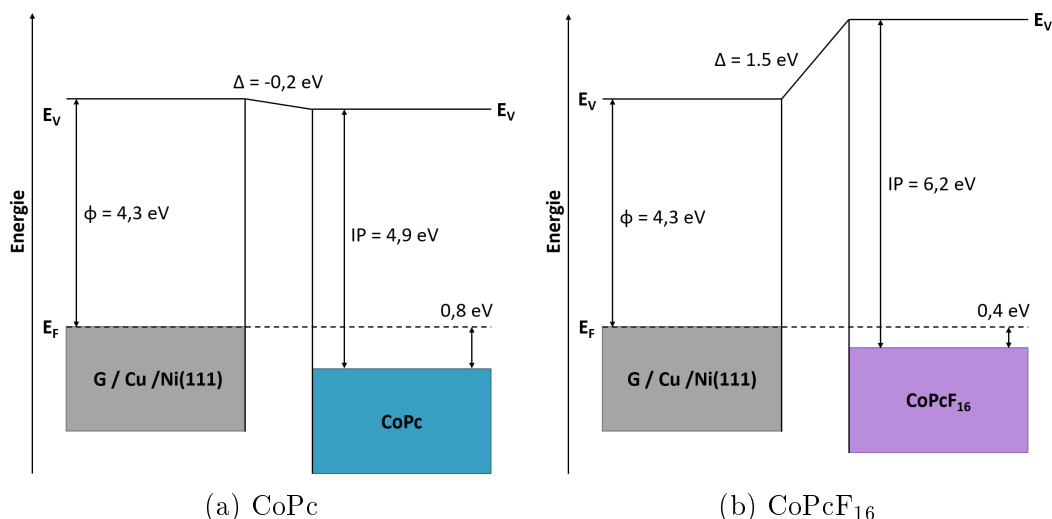


Abbildung 4.28.: Energieniveau-Diagramme von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Cu / Ni(111). Die Diagramme wurden mit den Daten aus Abbildung 4.27 erstellt. Deutliche Unterschiede in der Größe und dem Vorzeichen der Grenzflächendipole sind zu beobachten.

Das resultierende Energieniveau-Diagramm von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) ist in Abbildung 4.28a gezeigt. Aus der Position des HOMO sowie der Austrittsarbeit des organischen Moleküls kann ein Ionisationspotential von 4,9 eV bestimmt werden, genau wie auf Graphen / Fe / Ni(111). Ein schwacher Grenzflächendipol von  $-0,2 \text{ eV}$  kann aus der relativen Lage der Vakuumniveaus  $E_V$  bestimmt werden. Der niedrige Betrag des Dipols kann durch eine geringe Umverteilung von Elektronen wie dem *push-back*-Effekt (Unterabschnitt 2.5.3) erklärt werden und deutet entweder auf einen

ausgeglichenen Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekül oder auf die Abwesenheit einer Übertragung von Ladung hin. Da weder die Photoelektronenspektren noch die Absorptionsspektren eindeutige Anzeichen eines lokalisierten Ladungstransfers zeigen, deutet wenig auf einen bidirektionalen Ladungstransfer hin, wie er bei CoPc auf Eisen interkaliertem Graphen / Ni (111) (Abschnitt 4.2) oder direkt auf Graphen / Ni(111)<sup>252</sup> beobachtet werden kann.

Den größten Unterschied bei einem Vergleich mit dem in Abbildung 4.28b gezeigten Energieniveau-Diagramm von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) zeigt der Grenzflächendipol von 1,5 eV. Wie auch in den vorigen Kapiteln muss ein Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül in Betracht gezogen werden, um einen Dipol dieser Größe und Richtung zu erklären. In den Co 2p-Spektren und den Messungen der Co-L Kante kann ein solcher Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül beobachtet werden. Jedoch weisen auch die F 1s-Spektren auf eine Übertragung von Ladung hin, jedoch in entgegengesetzter Richtung, vom Makrozyklus des Moleküls auf das Substrat. Dies kann auf einen bidirektionalen Ladungstransfer hindeuten, wie er auch bei CoPcF<sub>16</sub> auf den anderen, hier vorgestellten Systemen mit ausgeprägter Wechselwirkung beobachtet werden konnte.

### 4.3.3. Zusammenfassung des Graphen / Kupfer / Nickel - Systems

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer Interkalation von Kupfer zwischen Graphen und Ni(111) auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu CoPcF<sub>16</sub> bzw. CoPc behandelt. Zu diesem Zweck wurde das Substrat auf zwei verschiedene Weisen präpariert und anschließend charakterisiert. Die Synthese von epitaktischem Graphen auf Nickel entspricht den Erläuterungen der vorangegangenen Kapitel. Kupfer wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht, der es ermöglicht hat, bei der Sublimation entstehende Ionen herauszufiltern und so an einem Einfluss bei der Adsorption zu hindern. Mittels Valenzband- und C 1s-Spektren konnte gezeigt werden, dass diese Ionen einen großen Einfluss auf den Prozess der Interkalation haben. Es wurde diskutiert, dass die Unterdrückung von Ionen eine sofortige Interkalation verhindert, und diese erst nach dem Schritt des Temperns stattfindet. Ohne die Unterdrückung von Ionen hingegen sind direkt bei der Deponierung von Kupfer Anzeichen einer Interkalation zu sehen. Unabhängig der gewählten Präparation konnten für die endgültigen Graphen / Cu / Ni(111)-Systeme keine Unterschiede beobachtet werden, wie die Position des Graphen  $\pi$ -Bands von 8,6 eV oder die Austrittsarbeit von 4,3 eV in beiden Fällen bestätigen konnte. Das System liegt im Vergleich zu dem Zustand vor der Interkalation mit Kupfer deutlich entkoppelt vor. Eine merkliche Schwächung der Wechselwirkung zwischen Graphen und Nickel und der n-Dotierung wurde erreicht, wie unter anderem an der Position des Graphen  $\pi$ -Bands zu sehen ist. Jedoch weichen die Eigenschaften wie die Position des Graphen  $\pi$ -Bands, des C 1s-Signals und die Austrittsarbeit von freistehendem Graphen ab, es unterliegt weiterhin einer geschwächten Kopplung zum

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Nickel, so dass von einer partiellen Kopplung bzw. Entkopplung gesprochen werden kann.

Nach der Bestätigung der erfolgreichen Interkalation sowie der Charakterisierung des Substrats wurde eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften und Wechselwirkungen von CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) durchgeführt. Im Fall von CoPcF<sub>16</sub> konnte durch Röntgen-Absorptionsmessungen der N-K Kante der so genannte *search-light*-Effekt<sup>116,300</sup> verwendet werden, um zu zeigen, dass die Moleküle bevorzugt flach angeordnet auf Graphen / Cu / Ni(111) orientiert sind.

Während die N 1s-Spektren für beide Moleküle geringe Einflüsse von Screening zeigen, konnten deutliche Unterschiede in den Spektren des Zentralatoms von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> beobachtet werden. Nur das fluoridierte Phthalocyanin zeigt einen Ladungstransfer auf das Molekül, welcher das Zentralatom reduziert. Ein vergleichbares Verhalten konnte in XAS-Messungen der Co-L Kante von CoPcF<sub>16</sub> beobachtet werden. Es wurden deutliche Anzeichen eines Ladungstransfers auf das Zentralatom gefunden. Auch eine Hybridisierung des Zentralatoms mancher Moleküle mit den Ni 3d-Zuständen konnte gedeutet werden, jedoch ist davon nicht die gesamte Monolage betroffen, wie es für ähnliche Systeme berichtet wurde.<sup>42,49</sup> Das Verhalten eines Ladungsübertrags an der Grenzfläche entspricht den Wechselwirkungen, wie sie in den vorigen Kapiteln auf stark gekoppeltem Graphen für CoPcF<sub>16</sub> gefunden wurden und für CoPc auf Graphen / Ni(111) bekannt sind.<sup>49,54</sup> Im Kontrast dazu konnten aus den entsprechenden Spektren des Zentralatoms im Fall von CoPc keine eindeutigen Anzeichen eines klaren Ladungstransfers gefunden werden.

Ebenso deutliche Unterschiede konnten in den Energieniveau-Diagrammen beobachtet werden. Die Grenzflächendipole weichen deutlich voneinander ab. Für CoPc beträgt der Dipol  $-0,2$  eV, der durch eine Umverteilung von Elektronen oder den *push-back*-Effekt erklärt werden konnte. Mit  $1,5$  eV deutlich größer und in entgegengesetzte Richtung fällt der Dipol an der Grenzfläche von CoPcF<sub>16</sub> und Graphen / Cu / Ni(111) aus. Dieser lässt sich nur durch einen Fluss von Elektronen auf das Molekül erklären. Dieser Transfer stimmt gut mit den Ergebnissen der Co 2p- und Co-L Spektren überein.

Die Fluorspektren von CoPcF<sub>16</sub> wurden verwendet, um die modifizierten Auger-Parameter zu bestimmen. Aus  $\Delta\alpha' = 1,3$  eV konnte eine dynamische Relaxationsenergie von  $0,65$  eV berechnet werden. Um diesen hohen Wert zu erklären wurde ein *charge transfer screening* in Betracht gezogen, wie auch für CoPcF<sub>16</sub> auf den bislang diskutierten Substraten. Ebenso wie dort sind die F 1s-, F KLL- und N 1s-Spektren aufgrund einer chemischen Verschiebung unterschiedlich stark davon betroffen. Aus der Verschiebung der F 1s-Spektren konnte ein Ladungstransfer von dem Makrozyklus auf das Substrat angenommen werden, der für vergleichbare Systeme nicht unüblich ist.<sup>43,275,281</sup>

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Interkalation mit Kupfer Graphen partiell entkoppelt. Diese partielle Aufhebung der Wechselwirkungen zwischen Graphen und Nickel bewirkt, dass die Pufferschicht einen unterschiedlichen Einfluss auf die Wechselwirkung von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> zu dem Substrat hat. Im Fall von CoPc

kann eine effektive Unterbindung der Wechselwirkung beobachtet werden, da keinerlei Anzeichen für einen Ladungstransfer auf das Molekül beobachtet werden konnten, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten auf Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.2) oder dem System ohne Interkalation<sup>49</sup>, die beide deutliche Ladungstransfers an der Grenzfläche zeigen. Die Verhinderung der Wechselwirkungen gleicht eher Systemen, in denen Graphen vollständig entkoppelt vorliegt, wie zum Beispiel im Fall einer Interkalation mit Gold.<sup>54</sup> Im Kontrast dazu verhält sich CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) unterschiedlich. Deutliche Hinweise auf einen Ladungstransfer auf das Zentralatom konnten beobachtet werden und deuten darauf hin, dass Graphen im Fall des fluorierten Phthalocyanins keine Blockade der Wechselwirkungen bieten kann. Auch der Grenzflächendipol und der sehr hohe modifizierte Auger-Parameter ähneln den Substraten, in denen Graphen nicht erfolgreich entkoppelt werden konnte, wie zum Beispiel Graphen / Fe / Ni(111) oder Graphen / Ni(111). Es stellt sich also der interessante Fall dar, dass die partielle Entkopplung Graphens in manchen Fällen eine Wechselwirkung der Organik mit dem Substrat verhindern kann, in anderen nicht.

## 4.4. Interkalation von Gold

Teile der Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sind in der Literatur veröffentlicht.<sup>298</sup> Um die Wechselwirkung, Kopplung und Dotierung des Graphens auf Nickel zu manipulieren und verändern wird eine Lage Gold zwischen das Graphen und Ni(111) interkaliert. Eine ausführliche Untersuchung und Charakterisierung des Graphen / Au / Ni(111)-Systems folgt um zu bestimmen, inwiefern eine Interkalation mit Gold Graphen entkoppeln kann. Anschließend werden die Eigenschaften und Wechselwirkungen von CoPcF<sub>16</sub> auf dem Substrat mit besonderem Fokus auf die Effekte der Grenzfläche wie Ladungstransfer und Abschirmung beleuchtet.

### 4.4.1. Eigenschaften von Gold interkaliertem Graphen auf Nickel

In Abbildung 4.29a sind die Valenzbandspektren nach den einzelnen Präparationschritten von Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) gezeigt. Sowohl das unten gezeigte Spektrum des sauberen Nickels, als auch das der 0,40 nm dicken, epitaktischen Schicht Graphen entspricht den Messungen aus den vorigen Kapiteln. Der Oberflächenzustand des Nickels bei 0,3 eV<sup>247</sup>, der auf eine saubere Oberfläche schließen lässt, die Ni 3d-Signale zwischen 0 und 3 eV und der Peak des Graphen  $\pi$ -Bands bei 10,0 eV<sup>107,133</sup> stimmen mit den bisher vorgestellten Systemen und der Literatur für n-dotiertes Graphen auf Ni(111) überein. Nach der Deponierung von 0,35 nm Gold (zweites Spektrum von oben) sind deutlich die Au 5d-Signale zwischen 2 und 7 eV zu beobachten. Die Abschwächung des Graphen- und der Ni-Peaks ist durch die Bedeckung der beiden Stoffe mit Gold zu erklären. Deutliche Unterschiede sind in dem oben gezeigten Spektrum nach dem Tempern zu sehen. Das Graphen  $\pi$ -Band ist um 2,0 eV verschoben und befindet sich nun bei einer Bindungsenergie von 8,0 eV, die dem Wert von freistehendem Graphen entspricht. Zusätzlich tritt das Signal deutlich intensiver in Relation zu den Peaks des Golds auf. Dies kann durch die erfolgreiche Interkalation erklärt werden, da Gold nun zwischen Graphen und Nickel migriert ist, und somit nicht länger die Photoelektronen des Graphens abschwächt, jedoch weiterhin die der Ni 3d-Zustände. Die Verschiebung des Graphen  $\pi$ -Bands kann ebenfalls als Zeichen einer erfolgreichen Interkalation gewertet werden, da die Pufferschicht aus Gold das Graphen von Ni(111) entkoppelt und somit die starken Wechselwirkungen, Hybridisierung und n-Dotierung verhindert. Die aus dem Valenzbandspektrum ersichtlichen Eigenschaften des Graphens entsprechen freistehendem.<sup>112,288</sup>

Abbildung 4.29b zeigt die zugehörigen C 1s-Spektren, die nach den beschriebenen Präparationsschritten aufgenommen wurden. Erneut gleichen die Spektren vor der Behandlung mit Gold denjenigen, die in den vorigen Kapiteln erörtert wurden. Vor dem Wachstum von Graphen ist kein Signal zu erkennen, während nach der Synthese der Schicht Graphen ein einzelner, asymmetrischer Peak bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV zu sehen ist, in Einklang mit den bisherigen Befunden und der Literatur

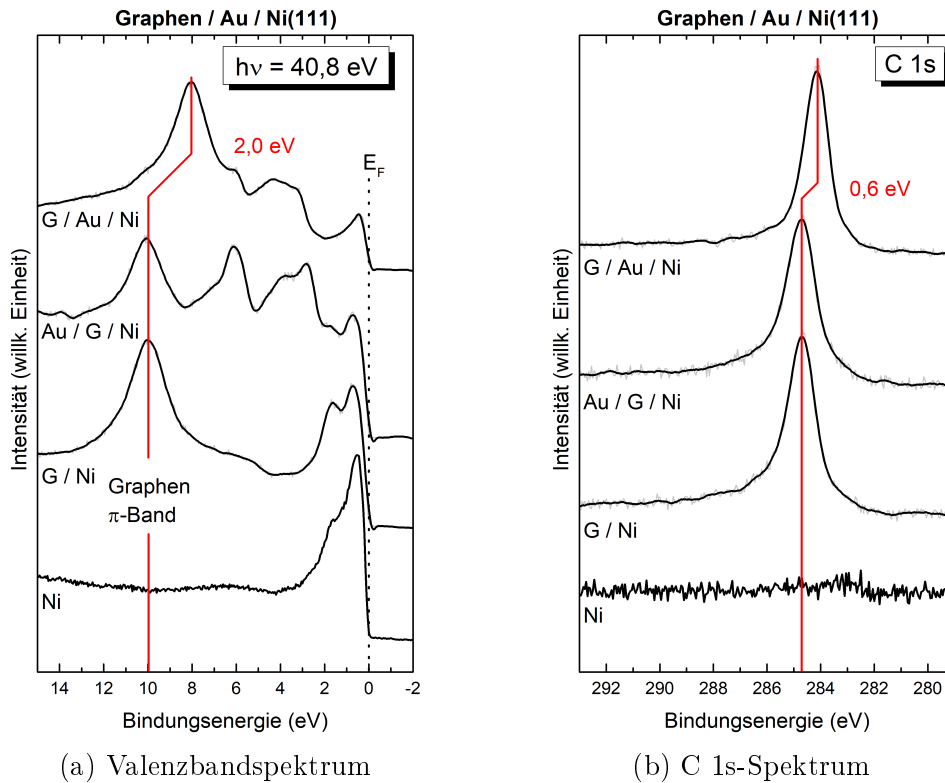


Abbildung 4.29.: Valenzband- und C 1s-Spektren von verschiedenen Präparationschritten von Graphen / Au / Ni(111) vor und nach dem Wachstum von 0,40 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von 0,35 nm Gold und nach dem Tempern. (a) zeigt die Valenzbandspektren. Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist nach der Interkalation bei 8,0 eV zu sehen. In (b) sind die C 1s-Spektren dargestellt. Der intensive Peak des Graphens ist bei 284,1 eV zu sehen. Deutliche Unterschiede der Positionen der Peaks sind während der Präparation zu sehen.

für Graphen auf Ni(111).<sup>107</sup> Das Aufdampfen von Gold bewirkt keine Veränderung in dem Spektrum. Erst nach dem Tempern ist eine deutliche Verschiebung des einzelnen Signals zu beobachten: Es ist um 0,6 eV zu niedrigerer Bindungsenergie auf 284,1 eV verschoben. Dieser Wert stimmt gut mit bekannten Werten für freistehendes Graphen<sup>289,290</sup> oder Gold interkaliertes Graphen<sup>54</sup> überein und bestätigt somit eine erfolgreiche Interkalation und Entkopplung des Graphens von Ni(111). Es ist zu beachten, dass die Verschiebung des C 1s-Peaks und des Graphen  $\pi$ -Bands in den Valenzbandspektren unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Wie auch bei der Interkalation mit Kupfer (Abschnitt 4.3) dient dies als Beleg für den komplexen Einfluss des Nickels auf die elektronische Struktur Graphens.<sup>250</sup>

Die Valenzbandspektren, aus denen der SECO und damit die Austrittsarbeit des Substrats nach dem jeweiligen Präparationsschritt bestimmt werden kann, sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die beiden unteren Spektren zeigen den Verlauf, wie er für

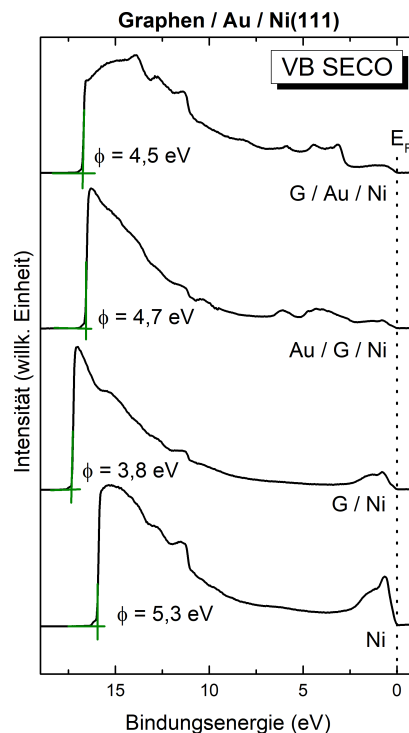


Abbildung 4.30.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten nach verschiedenen Präparationsschritten von Graphen / Au / Ni(111). Abgebildet sind Spektren vor (unten) und nach (zweites von unten) der Graphen Synthese sowie nach dem Deponieren von Gold (zweites von oben) und nach erfolgter Interkalation (oben), gemessen mit He I Anregung. Grüne Linien kennzeichnen den SECO.

Ni(111) und Graphen auf Ni(111) erwartet wird. Wie auch in den vorangegangenen Kapiteln beträgt die Austrittsarbeit des sauberen Ni(111)-Kristalls 5,3 eV, die Austrittsarbeit der epitaktischen Schicht Graphen 3,8 eV. Beide Werte stimmen gut mit der Literatur für eine saubere Ni(111) Oberfläche<sup>255–257</sup> und gekoppeltes, n-dotiertes Graphen auf Nickel<sup>258,259</sup> überein. Die Herabsetzung der Austrittsarbeit nach der Synthese des Graphens kann wie in den vorigen Kapiteln erläutert durch einen Dipol begründet werden (siehe zum Beispiel Unterabschnitt 4.1.1). Nach der Deponierung von Gold auf die Oberfläche ist eine Erhöhung der Austrittsarbeit auf 4,7 eV zu beobachten. Polykristallines, aufgedampftes Gold weist einen Wert von 5,1 eV auf.<sup>291</sup> Die geringe Abweichung von dem hier bestimmten Wert kann viele Ursachen haben, da die Austrittsarbeit sehr empfindlich auf die Orientierung und Beschaffenheit der Oberfläche reagiert. So ist zum Beispiel eine ungleiche Verteilung des Golds auf dem Graphen nach der Sublimation denkbar. Der Schritt des Temperns, der die Interkalation herbeiführt, senkt die Austrittsarbeit des Systems auf 4,5 eV ab. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Austrittsarbeit von 4,6 eV überein, die für freistehendes Graphen erwartet wird.<sup>259</sup> Somit bewirkt die Interkalation mit Gold eine Aufhebung der starken Wechselwirkung zwischen Graphen und Nickel, die unter anderem für die niedrige Austrittsarbeit des



gekoppelten Graphens verantwortlich ist. Graphen / Au / Ni(111) liegt vollständig entkoppelt vor, die Eigenschaften des Graphens gleichen denen des freistehenden Graphens. Belege dafür sind die Position des Graphen  $\pi$ -Bands, des zugehörigen C 1s-Peaks und die Austrittsarbeit von 4,5 eV.

#### 4.4.2. Phthalocyanine auf Gold interkaliertem Graphen / Nickel

Nach erfolgreicher Synthese des Graphens und Interkalation mit Gold, sowie der anschließenden Charakterisierung und Feststellung, dass Graphen durch die Pufferschicht aus Gold vollständig von Ni(111) entkoppelt ist, folgt eine Untersuchung des organischen Moleküls  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Au / Ni(111). Der Einfluss der Interkalation auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche soll gezielt durch einen Vergleich der Eigenschaften des Moleküls im Bereich einer Monolage (zwischen ein und zwei Monolagen Bedeckung, im Folgenden häufig als Monolage bezeichnet) mit den Eigenschaften einer ca. 6 nm dicken Schicht, die *bulk* ähnliches Verhalten zeigt, hervorgehoben werden. Das Molekül wird wie in den vorigen Kapiteln schrittweise aufgedampft. Untersuchungen zur unversehrten Sublimation von  $\text{CoPcF}_{16}$  sind nicht gezeigt, da sie den in Unterabschnitt 4.1.2 gezeigten gleichen.

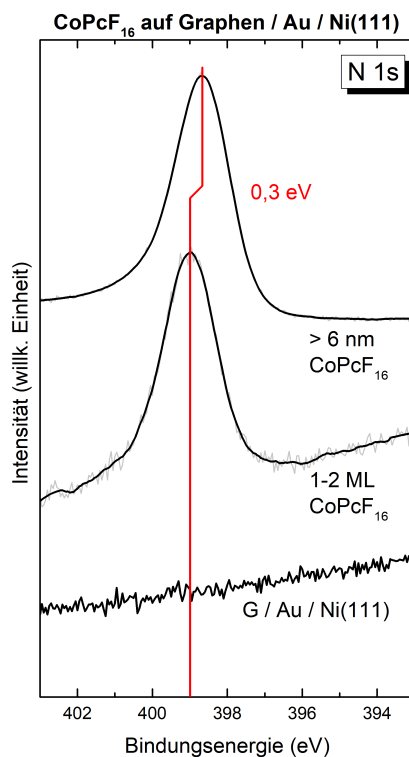


Abbildung 4.31.: N 1s-Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Au / Ni(111), gemessen mit Al  $K\alpha$ -Anregung. Eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien ist mit steigender Schichtdicke zu sehen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) sind in Abbildung 4.31 gezeigt. Vor der Sublimation ist kein Signal zu sehen. Nach dem Aufbringen einer dünnen Schicht, deren Dicke ca. im Bereich einer Monolage liegt, ist ein einzelner, deutlicher Peak bei einer Bindungsenergie von 399,0 eV zu beobachten. Wie in den vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert und gezeigt besteht der Peak aus zwei Komponenten, die dem pyrrolischen Stickstoff und den Stickstoffatomen, welche Isoindol-Einheiten verbrücken, zugeordnet werden können. Ebenfalls zu sehen ist eine schwache Schulter bei ca. 401 eV, die einem *shake-up*-Satelliten entstammt (siehe Unterabschnitt 2.3.1).<sup>177,269</sup> Ein Vergleich zum oben gezeigten Spektrum der ca. 6 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> zeigt eine deutliche Verschiebung des einzelnen Signals um 0,3 eV zu einer niedrigeren Bindungsenergie von 398,7 eV. Die Verschiebung des N 1s-Signals kann auf mehrere Weisen begründet werden. Sind die Stickstoffatome an einem Ladungstransfer auf das Substrat beteiligt, so weist die Spezies an der Grenzfläche eine höhere positive Ladung als in der dicken Schicht auf, wodurch die Bindungsenergie vergrößert wird. Andererseits kann eine generelle Verschiebung aller Bindungsenergien auf eine Verschiebung des Fermi-Niveaus, auf das die Energien referenziert werden, hindeuten. Findet ein genereller Ladungstransfer durch die Grenzfläche als Folge eines großen Grenzflächendipols statt, so wird das Fermi-Niveau an der Grenzfläche angehoben und als Konsequenz daraus die Bindungsenergie aller Signale größer. Dieses Verhalten, das der Bandverbiegung anorganischer Halbleiter ähnelt, wurde für vergleichbare Systeme bereits berichtet.<sup>272</sup> Effekte einer Abschirmung sind nicht zu beobachten. Die entsprechende Verschiebung einer Abschirmung kann durch die chemische Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke überlagert sein.

Ein ähnliches Bild zeigen die F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) in Abbildung 4.32a. Im Spektrum der Monolage ist ein einzelner, intensiver und breiter Peak bei einer Bindungsenergie von 687,5 eV zu sehen. Außer einer Schulter mit geringer Intensität bei ca. 689 eV, die auf einen *shake-up*-Satelliten zurückzuführen ist, sind keine weiteren Signale zu beobachten. Ähnlich wie bei den N 1s-Spektren ist auch der F 1s-Peak der ca. 6 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> um 0,3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Wie bereits in Unterabschnitt 4.3.2 kann das Signal bei einer Bindungsenergie von 687,2 eV gefunden werden. Die Ursache dafür kann erneut in einer chemischen Verschiebung durch einen Ladungstransfer gefunden werden. Auffällig ist ebenfalls, dass die Verschiebung in den F 1s- und N 1s-Spektren im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Systemen gleich groß ausfällt. Dies legt einen Ladungstransfer aufgrund eines Grenzflächendipols, der die Signale aller Komponenten der Organik verschiebt oder eine Wechselwirkung, an der die Fluor- und Stickstoffatome gleichermaßen beteiligt sind, nahe.

Die Spektren des zugehörigen F KLL-Übergangs sind in Abbildung 4.32b gezeigt. Die Messungen weisen sehr breite Signale auf, weshalb nicht gezeigte Peakfits zur exakten Bestimmung der Positionen von Peaks durchgeführt wurden. Das Spektrum aus dem Bereich einer Monolage weist ein breites Signal bei einer kinetischen Energie von 656,4 eV auf. Eine deutliche Abhängigkeit der Position des Peaks von der Schichtdicke des Moleküls ist offensichtlich, das Signal der ca. 6 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub>

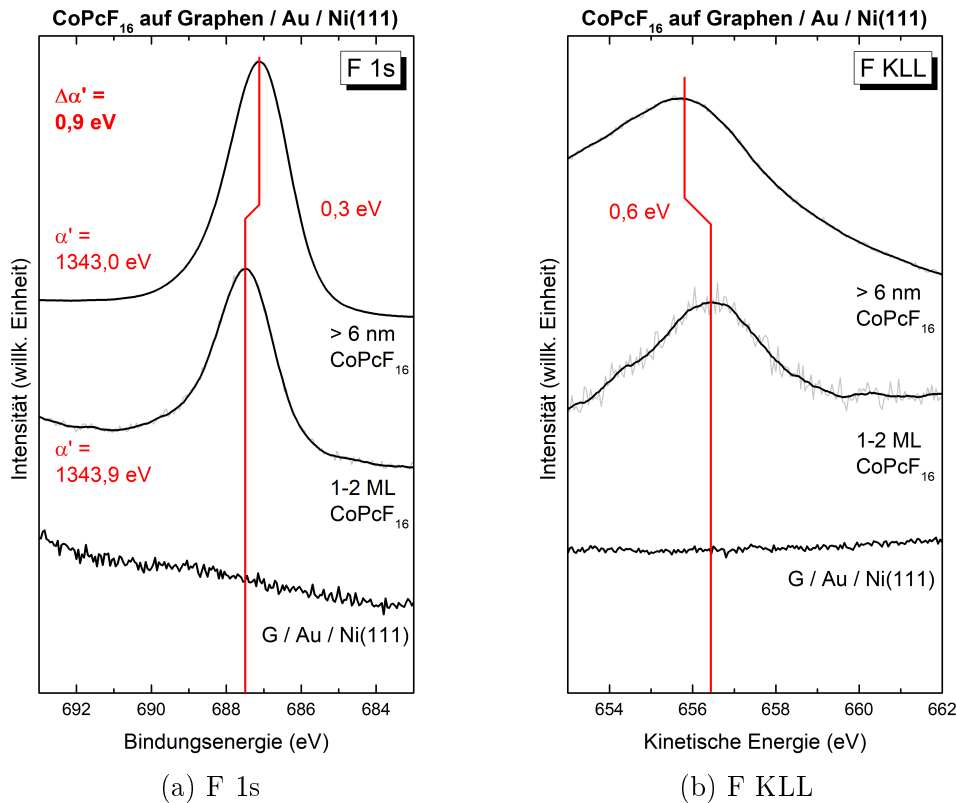


Abbildung 4.32.: F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111). In (a) sind die F 1s-, in (b) die F KLL-Detailspektren einer Monolage und einer dickeren Schicht gezeigt. Die Positionen der Auger-Peaks wurden mittels Peakfit ermittelt. Die Auger-Parameter sind ebenfalls gezeigt. Deutliche Verschiebungen sind zu beobachten.

ist um  $0,6 \text{ eV}$  zu einer niedrigeren Energie von  $655,8 \text{ eV}$  verschoben. Der Wert stimmt ebenfalls mit den bestimmten kinetischen Energien der F KLL-Augerelektronen von CoPcF<sub>16</sub> auf den bislang behandelten Systemen überein. Die Verschiebung ist für vergleichbare Systeme nicht ungewöhnlich und kann durch eine Abschirmung des Elektronenlochs, das bei der Photoionisation entsteht, erklärt werden.<sup>216,219,221,225</sup> Da beim Auger-Prozess im Gegensatz zur Photoemission zwei Löcher verbleiben, fällt dieser Effekt bei den Auger-Spektren stärker ins Gewicht, wie in Unterabschnitt 2.5.4 ausführlich erläutert.

Der modifizierte Auger-Parameter  $\alpha'$  ermöglicht wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt weitere Aussagen über Effekte der Abschirmung im Endzustand an der Grenzfläche und wird aus der Summe der Bindungsenergie des F 1s-Peaks und der kinetischen Energie des F KLL-Signals gebildet. Für eine Bedeckung im Monolagenbereich beträgt der modifizierte Auger-Parameter  $1343,9 \text{ eV}$ , für eine ca.  $6 \text{ nm}$  dicke Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111)  $1343,0 \text{ eV}$ . Daraus ergibt sich eine Differenz von  $\Delta\alpha' = 0,9 \text{ eV}$ . Die dynamische Relaxationsenergie  $R_D$  kann hierbei als Maß für den

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Energiegewinn durch Relaxation des Systems im zeitlichen Rahmen der Photoemission betrachtet werden. Nach Gleichung 2.17 ergibt ein Wert von 0,9 eV für  $\Delta\alpha'$  eine dynamische Relaxationsenergie von 0,45 eV. Es konnte gezeigt werden, dass Beiträge von Screening durch eine Polarisation des Substrats und daraus folgender Spiegelladung bis zu 0,5 eV betragen können<sup>216,217,221,276</sup>, so dass der hier ermittelte Wert von 0,45 eV durch Polarisations-Screening erklärt werden kann. Durch Umverteilung von Elektronendichte kann das dielektrische Substrat eine Spiegelladung ausbilden, die das entstandene Elektronenloch stabilisiert. Der Energiegewinn der Relaxation ( $\approx R_D$ ) wird auf das Photoelektron übertragen, das dadurch eine höhere kinetische Energie bzw. niedrigere Bindungsenergie aufweist. Da der Einfluss der Spiegelladung mit der Distanz stark abnimmt, ist dieser Effekt nur an der Grenzfläche zu bemerken (siehe Unterabschnitt 2.5.4). Eine entsprechende Verschiebung der N 1s- und F 1s-Signale zu niedrigerer Bindungsenergie mit sinkender Schichtdicke ist nicht zu beobachten. Durch eine Überlagerung mit einer chemischen Verschiebung aufgrund eines Ladungstransfers kann der Einfluss des Screenings in den Spektren kompensiert oder überwogen werden, so dass er nicht bemerkbar ist. Sowohl Fluor als auch Stickstoff scheinen davon gleichermaßen betroffen zu sein.

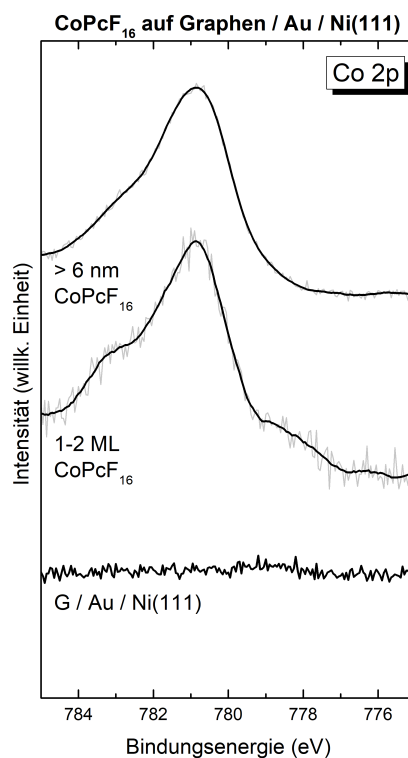


Abbildung 4.33.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren einer Monolage und einer dickeren Schicht von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Es ist keine deutliche Grenzflächenspezies zu sehen.

Das Zentralatom, in diesem Fall Cobalt, der Phthalocyanine stellt einen häufigen Pfad für Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Molekül und Substrat dar. Um den

Einfluss der Interkalation mit Gold zu bestimmen, werden die in Abbildung 4.33 gezeigten Co  $2p_{3/2}$ -Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  untersucht. Das oben gezeigte Spektrum einer ca. 6,0 nm dicken Schicht zeigt einen einzelnen, breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 780,8 eV, der auf der Seite höherer Energie eine ausgeprägte Schulter aufweist. Position und Peakform stimmen gut mit bekannten Werten dicker Schichten von  $\text{CoPcF}_{16}$  überein, in denen das Zentralatom als  $\text{Co}^{2+}$ -Ion vorliegt.<sup>275,281</sup> Die breite Schulter ist auf die komplexe Multiplettstruktur zurückzuführen. Nur geringe Unterschiede fallen bei einem Vergleich mit dem Spektrum der Bedeckung im Monolagenbereich auf. Es ist ebenfalls ein deutlicher Peak bei einer Bindungsenergie von 780,8 eV zu sehen, der eine intensive Schulter des Multipletts auf der Seite höherer Energie zeigt. Im Gegensatz zum Spektrum der dicken Schicht ist eine sehr schwach ausgeprägte Schulter bei ca. 778 eV zu sehen. Diese kann auf verschiedene Weisen interpretiert werden: Zum einen sind die Effekte des Multipletts komplex und schwer zu deuten, so dass ein Einfluss dieser Übergänge nicht ausgeschlossen werden kann. Weiterhin können Defekte in des Graphens oder der interkalierten Lage Gold die Wechselwirkung mancher Moleküle in der Monolage mit dem Substrat ermöglichen. Auf anderweitig inerten Oberflächen können darüber hinaus spezifische Adsorptionsplätze unerwartete Wechselwirkungen, die vereinzelt Moleküle betreffen, auftreten.<sup>302</sup> Da die hier gezeigten Messungen über einen größeren Bereich durchgeführt werden, ist eine Mittelung, die solche Stellen beinhaltet, nicht undenkbar. Eine deutliche Grenzflächenspezies, die auf einen großflächigen Ladungstransfer auf das Zentralatom schließen lässt, kann nicht beobachtet werden. Damit stellt Graphen / Au / Ni(111) einen Kontrast zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Systemen dar, auf denen das Cobalt-Ion des  $\text{CoPcF}_{16}$  jeweils eine deutliche Grenzflächenspezies aufweist. Das Verhalten gleicht dem nicht fluorierten  $\text{CoPc}$  auf Graphen / Au / Ni(111)<sup>54</sup> und Graphen / Cu / Ni(111) (Abschnitt 4.3). Die Co  $2p$ -Spektren belegen somit, dass eine Interkalation mit Gold dem Graphen ermöglicht, einen Ladungstransfer auf das Cobalt-Ion zu verhindern. Im Gegensatz zur Interkalation mit Kupfer sind davon  $\text{CoPc}$  und  $\text{CoPcF}_{16}$  gleichermaßen betroffen, und zeigen keinen Unterschied im Verhalten des Zentralatoms.

Die Ausrichtung der Energieniveaus von  $\text{CoPcF}_{16}$  bezüglich der Zustände von Graphen / Au / Ni(111) kann Auskünfte über den gesamten Ladungstransfer über die Grenzfläche geben. Um die Energieniveau-Diagramme dafür zu erstellen sind die Austrittsarbeiten des Moleküls und der Organik sowie die Position des HOMO's nötig. In Abbildung 4.34a sind exemplarische Valenzbandspektren gezeigt, aus denen diese Daten zugänglich sind. Die Messungen wurden mit einer Vorspannung von 10 V durchgeführt, welche durch eine entsprechende Verschiebung in der Darstellung kompensiert ist. Die linke Seite zeigt den Bereich um den SECO, aus dem die Austrittsarbeiten bestimmt werden können. Für das Substrat beträgt sie 4,5 eV, für die ca. 6 nm dicke Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  5,8 eV, jeweils in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten für Gold interkaliertes<sup>252</sup> bzw. freistehendes Graphen<sup>259</sup> und dicke Schichten  $\text{CoPcF}_{16}$ <sup>45,285</sup> in vergleichbaren Systemen. Die rechte Seite zeigt den Bereich um die Fermi-Kante, der eine Bestimmung der Position des HOMO's ermöglicht. Da das Spektrum der Monolage stark von den Ni 3d-Zuständen dominiert wird, ist keine zuverlässige Bestimmung der

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

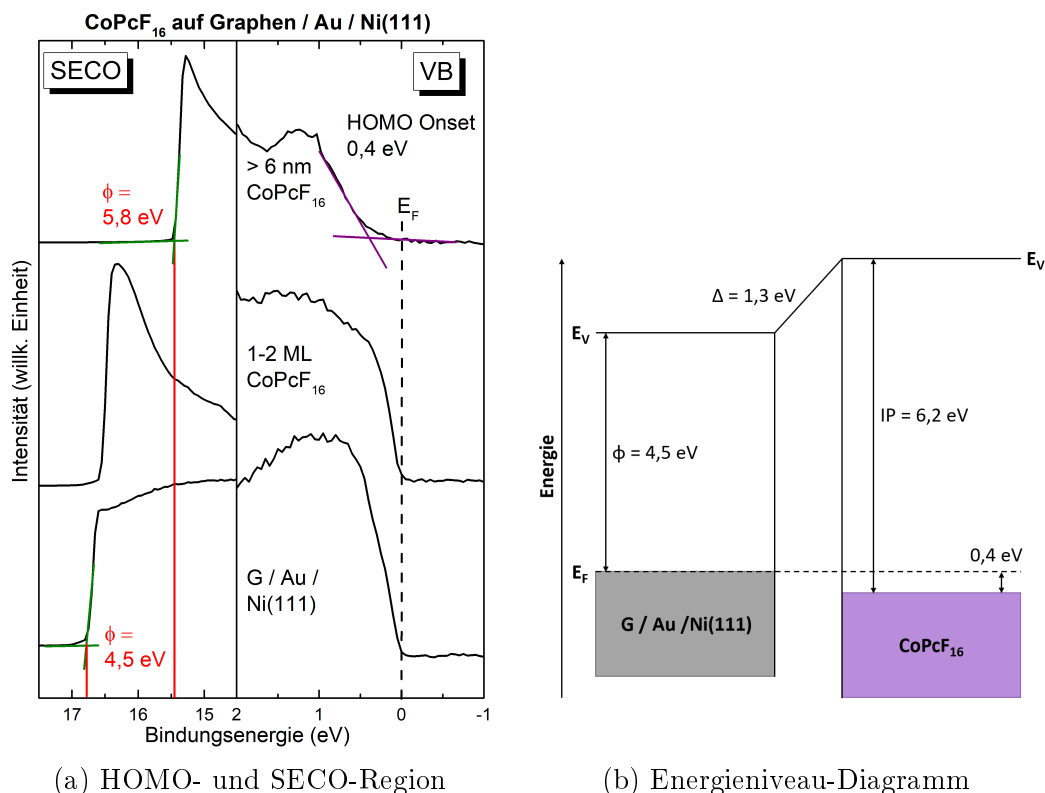


Abbildung 4.34.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO sowie Energieniveau-Diagramm von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111). In (a) ist eine Vergrößerung der HOMO Region, nahe der Fermi-Kante und des SECO-Bereichs, gemessen mit He I Anregung ( $h\nu = 21,22$  eV), gezeigt. (b) zeigt das resultierende Energieniveau-Diagramm von ca. 6 nm CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111). Ein erheblicher Grenzflächendipol ist zu beobachten.

Position hierfür möglich. Stattdessen wird das Spektrum der ca. 6 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> verwendet, aus dem eine Position des HOMOs von 0,4 eV bestimmt werden kann, die bekannten Daten dicker Schichten von CoPcF<sub>16</sub> entspricht.<sup>287</sup>

Die Energieniveau-Diagramme, die aus den Daten erstellt werden können, sind in Abbildung 4.34b gezeigt. Das Ionisationspotential von 6,2 eV stimmt gut mit den Werten, die in den vorigen Kapiteln für CoPcF<sub>16</sub> auf anderen Substraten bestimmt wurden, überein und findet sich auch in der Literatur wieder.<sup>45</sup> Deutlich auffällig ist der stark ausgeprägte Grenzflächendipol von 1,3 eV, der tendenziell ebenfalls den bisher untersuchten Systemen entspricht und aus der Lage der Vakuumniveaus  $E_V$  zueinander resultiert. Ein Grenzflächendipol dieser Größe kann nicht nur durch die Umverteilung von Elektronen oder den *push-back*-Effekt erklärt werden, dessen Beitrag in der Regel auf 0,3 bis 0,6 eV in entgegengesetzter Richtung geschätzt wird.<sup>210–213</sup> Zusätzlich zu diesen Effekten muss eine Übertragung von Ladung auf das Molekül in Erwägung ge-

zogen werden, wie auch die bisherigen Systeme nahegelegt haben. Im Fall von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Au / Ni(111) scheint dies durch einen Ladungstransfer ausgehend vom Substrat auf das Molekül zu geschehen. Jedoch konnte, im Gegensatz zum Verhalten von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf den Systemen der bisherigen Kapitel, keine Beteiligung des Zentralatoms an diesem Ladungstransfer beobachtet werden. Dies legt nahe, dass andere Kanäle über den Makrozyklus für die Wechselwirkung an der Grenzfläche verantwortlich sind. Bewirkt der große Grenzflächendipol eine Verschiebung des Fermi-Niveaus, ähnlich wie bei einer Bandverbiegung<sup>272</sup>, so hat das auf die Bindungsenergien aller Signale, die zur Organik gehören, eine verschiebende Wirkung, wie in den F 1s- und N 1s-Spektren beobachtet.

### 4.4.3. Zusammenfassung des Graphen / Gold / Nickel - Systems

Dieses Kapitel hat sich mit der Interkalation von Gold und deren Einfluss auf Graphen befasst. Darüber hinaus wurden die Wechselwirkungen an der Grenzfläche von  $\text{CoPcF}_{16}$  und Graphen / Au / Ni(111) untersucht. Mit Valenzband- und Rumpfniveauspektren sowie Untersuchungen der Austrittsarbeit konnte gezeigt werden, dass die Interkalation von Gold Graphen vollständig von Nickel entkoppelt und die n-Dotierung, die es aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat erfährt, aufhebt. Nach der Interkalation beträgt die Bindungsenergie des Graphen  $\pi$ -Bands 8,0 eV, wie für freistehendes Graphen erwartet.<sup>112</sup> Eine vollständige Entkopplung des Graphens durch die Interkalation mit Gold konnte gezeigt werden.

Nach erfolgreicher Interkalation und der Untersuchung des Einflusses auf die Eigenschaften des Graphens wurde diskutiert, inwiefern die Grenzfläche von  $\text{CoPcF}_{16}$  und Graphen / Au / Ni(111) beeinflusst wurde. Dazu wurde  $\text{CoPcF}_{16}$  schrittweise auf das Substrat aufgebracht. Weder die Signale des N 1s-, noch des F 1s-Spektrums haben deutliche Anzeichen für Effekte einer Abschirmung aufgewiesen. Ganz im Gegenteil zeigten beide Spektren eine chemische Verschiebung, die neben einem Elektronentransfer von dem Makrozyklus des Moleküls auf das Substrat<sup>275</sup> auch dem Einfluss eines Grenzflächendipols und der resultierenden Verschiebung des Fermi-Niveaus geschuldet sein kann.<sup>272</sup>

Ein entsprechend großer Grenzflächendipol von 1,3 eV konnte aus der Ausrichtung der Energieniveaus von  $\text{CoPcF}_{16}$  und Graphen / Au / Ni(111) bestimmt werden, der durch einen generellen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül zum Ausgleich der chemischen Potentiale begründet wurde. Die Situation stellt sich jedoch etwas komplexer als in den bisher diskutierten Systemen dar: In den Co 2p-Spektren konnte Ladungstransfer auf das Zentralatom beobachtet werden. Dieser Fall unterscheidet sich deutlich von den Systemen, in denen Graphen nicht vollständig entkoppelt vorgefunden wurde. In diesen Systemen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert worden sind, konnte jeweils eine ausgeprägte Grenzflächenspezies in den Co 2p-Spektren des

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

CoPcF<sub>16</sub> beobachtet werden. Dieser Sachverhalt bestätigt zwei Aspekte: Die Interkalation des Graphens mit Gold ermöglicht die erfolgreiche Blockade eines Ladungstransfers auf das Zentralatom. Darüber hinaus findet jedoch ein Austausch von Ladung statt, bei dem das Molekül als Akzeptor fungiert. Da das Zentralatom dafür keine Anzeichen zeigt, muss von einer Beteiligung des Makrozyklus ausgegangen werden, um den Grenzflächendipol erklären zu können.

Aus F 1s- und F KLL-Spektren wurden die modifizierten Auger-Parameter bestimmt. Aus der Änderung der Parameter konnte ein Wert von 0,45 eV für die dynamische Relaxationsenergie des Systems durch Abschirmung ermittelt und durch Polarisierung und eine Spiegelladung erklärt werden. Dieses Verhalten weicht ebenfalls von den Systemen, in denen Graphen nicht vollständig entkoppelt vorliegt, ab. Wie in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, weisen diese stärkere Effekte der Abschirmung auf, die nicht allein durch Polarisierung erklärt werden können. Die Interkalation des Graphens mit Gold verhindert die starke Ausprägung dieser Effekte.



## 4.5. Interkalation von Germanium

Der Inhalt dieses Kapitels umfasst die Interkalation von Graphen / Ni(111) mit Germanium. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Systemen handelt es sich bei dem Interkalat mit Germanium um einen Halbleiter, nicht um ein Metall. Es wird ausführlich diskutiert und erläutert, inwiefern die Interkalation mit Germanium die Wechselwirkungen zwischen Graphen und Nickel beeinflusst, und zu welchem Grad das System letzten Endes entkoppelt vorliegt. Der Einfluss der Menge an Germanium auf die Eigenschaften als Pufferschicht und das resultierende Verhalten Graphens wird ebenfalls behandelt. Nach erfolgter Charakterisierung des Substrats werden die Eigenschaften und Wechselwirkungen von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) diskutiert und besonderer Fokus auf das Verhalten an der Grenzfläche und derer Effekte gelegt, indem Spektren von Monolagen mit dickeren Schichten verglichen werden. Teile dieses Abschnitts sind in der Literatur veröffentlicht.<sup>246</sup>

### 4.5.1. Eigenschaften von Germanium interkaliertem Graphen auf Nickel

Abbildung 4.35a zeigt die Valenzbandspektren nach den Präparationsschritten, die zur Erzeugung von Graphen / Ge / Ni(111) führen. Das unten gezeigte Spektrum weist die üblichen Komponenten eines sauberen Ni(111)-Substrats auf, die Ni 3d-Signale sind zwischen 0 und 3 eV zu beobachten. Ebenfalls zu sehen ist der intensiv ausgeprägte Oberflächenzustand bei 0,3 eV, der auf die hohe Qualität und Reinheit der Oberfläche hinweist.<sup>247</sup> Das Spektrum nach dem epitaktischen Wachstum von 0,41 nm Graphen (zweites von unten) weist das erwartete Signal des Graphen  $\pi$ -Bands auf. Die Bindungsenergie von 10,0 eV ist für stark gekoppeltes Graphen auf Nickel zu erwarten.<sup>107,133</sup> Nur geringe Unterschiede sind in dem Spektrum nach dem Aufbringen von ca. 0,6 nm Germanium zu beobachten. Die Position der Signale ist unverändert, neben der Abschwächung des Graphen  $\pi$ -Bands und der Ni 3d-Signale ist lediglich eine erhöhte Intensität im Bereich zwischen 5 und 10 eV zu beobachten. Diese Schulter könnte andeuten, dass ein geringer Teil Germanium direkt nach der Abscheidung interkaliert ist, und somit Teile des Graphens entkoppelt. Jedoch zeigen Valenzbandspektren von Germanium intensive Signale zwischen 6 und 10 eV<sup>305</sup>, so dass diese das Graphen  $\pi$ -Band überlagern und damit verbreiternd wirken können. Ein anderes Bild zeigt das Spektrum nach dem Tempern, oben dargestellt. Das Graphen  $\pi$ -Band ist gegenüber den Ni 3d-Zuständen stärker ausgeprägt und um 1,9 eV zu einer Bindungsenergie von 8,1 eV verschoben. Sowohl das veränderte Intensitätsverhältnis als auch die Lage des Peaks lassen auf eine erfolgte Interkalation schließen, da die Signale des Graphens im Gegensatz zu denen des Nickels nun nicht länger durch die Schicht Germanium abgeschwächt werden. Germanium als Pufferschicht verhindert den Großteil der Kopplung zu Nickel und n-Dotierung des Graphens, so dass dieses nahezu die Bindungsenergie von freistehendem<sup>112,288</sup> oder

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

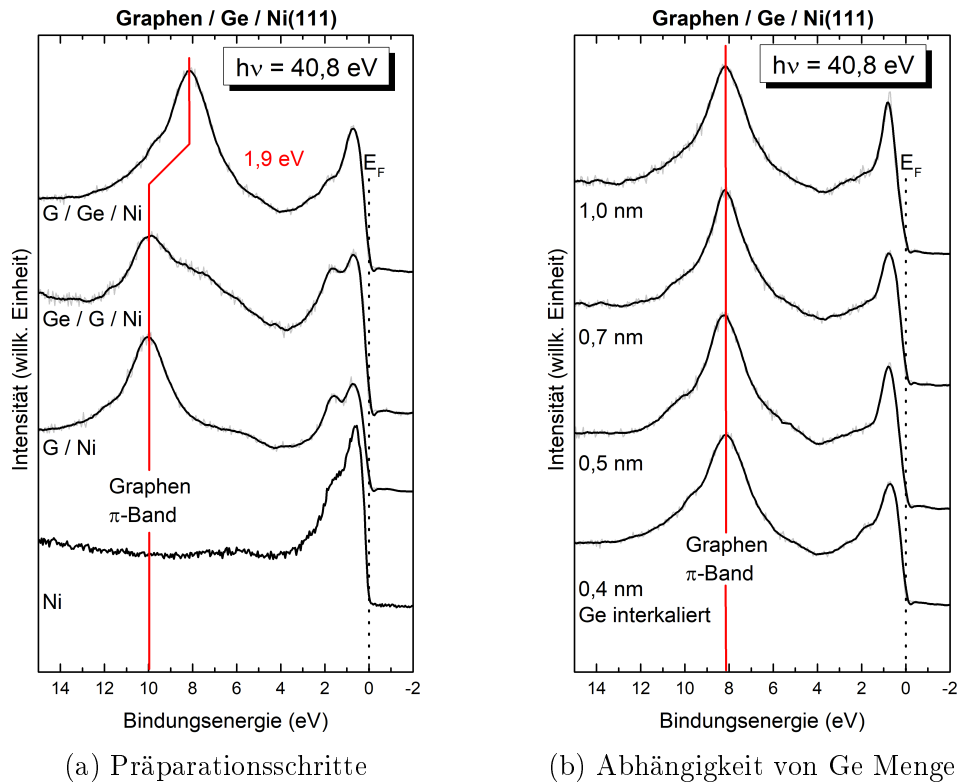


Abbildung 4.35.: (a) zeigt Valenzbandspektren verschiedener Präparationsschritte von Graphen / Cu / Ni(111). Gezeigt sind die Valenzbandspektren vor und nach dem Wachstum von 0,41 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von Germanium und nach dem Tempern. Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist nach der Interkalation bei 8,1 eV zu sehen. (b) zeigt die Spektren für verschiedene Mengen interkalierten Germaniums. Die Position des Graphen  $\pi$ -Bands zeigt keine Abhängigkeit von der Ge Menge.

mit Gold interkaliertem Graphen<sup>54</sup> (Unterabschnitt 4.4.1) erreicht. Somit kann Graphen durch die Interkalation mit Germanium entkoppelt werden, wodurch Germanium als Halbleiter eine interessante Alternative zur Interkalation mit dem Edelmetall Gold bietet.

Auf Siliziumcarbid konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke des Germaniums, das bei der Interkalation verwendet wird, einen großen Einfluss auf die Eigenschaften als Pufferschicht und daraus resultierend auf die Dotierung des Graphens nach erfolgter Interkalation hat.<sup>306,307</sup> In Abbildung 4.35b sind Valenzbandspektren nach der Interkalation von Graphen auf Nickel mit verschiedenen Mengen Germanium gezeigt. In dem unten gezeigten Spektrum wurden 0,6 eV Germanium aufgebracht, was zu einer nominalen Schichtdicke interkalierten Germaniums von 0,4 nm führt. Das zweite Spektrum von unten zeigt den Fall nach Aufbringen von 0,9 nm Germanium, nach der Interkalation verbleiben 0,5 nm. Das zweite Spektrum von oben wurde nach dem Aufdampfen

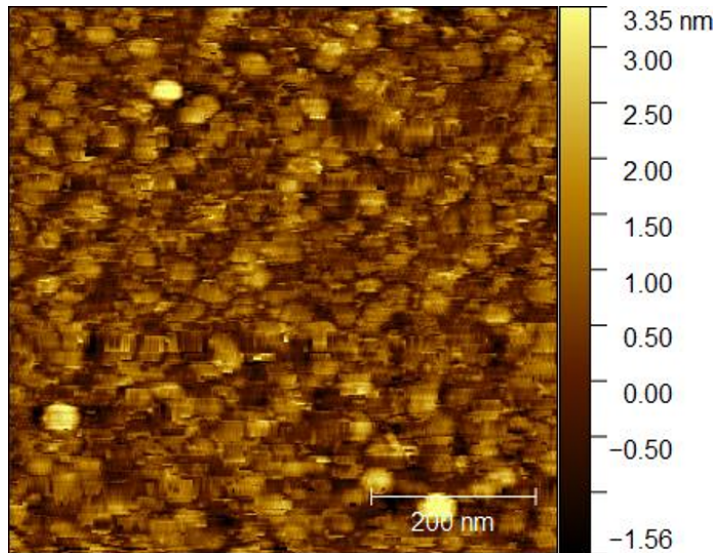


Abbildung 4.36.:  $650 \times 650 \text{ nm}^2$  AFM Bild nach der Interkalation von  $0,7 \text{ nm}$  Germanium. Es wurden nominell  $1,0 \text{ nm}$  auf der Oberfläche deponiert. Zahlreiche Inseln verschiedener Größe sind zu sehen. Die Rohdaten der Messung wurden durch Entfernen von Verzerrungen und Ausrichtung der Linien korrigiert. 1D Fourier Transformation wurde zur Verminderung von Rauschen verwendet.

von  $1,0 \text{ nm}$  und der Interkalation von  $0,7 \text{ nm}$  verbleibendem Germanium gemessen, das obere nach Aufbringen von  $1,9 \text{ nm}$ , von denen  $1,0 \text{ nm}$  nach der Interkalation verbleiben. Ein Vergleich der Spektren verdeutlicht, dass sowohl die Form als auch die Position der Signale keinen Einfluss der Menge verwendeten Germaniums aufzeigt, eine Abhängigkeit von der Schichtdicke in dem hier untersuchten Bereich ist nicht zu beobachten.

Es ist auffällig, dass das Verhältnis der Menge an aufgedampftem und interkaliertem Germanium nahezu konstant zu sein scheint. Zwischen  $50$  und  $70\%$  der Menge an Germanium, die auf Graphen / Ni(111) aufgebracht werden, gelangen letzten Endes durch das Tempern als Pufferschicht interkaliert zwischen Graphen und Nickel. Für diesen Sachverhalt sind mehrere Ursachen denkbar: Die Bildung von Inseln nach der Interkalation unter dem Graphen, Desorption des Germaniums durch das Tempern oder die Ausbildung einer Legierung aus Germanium und Nickel an der Grenzfläche beider Elemente.

Um die Ausbildung von Germanium Inseln vor oder nach der Interkalation zu untersuchen, wurden Messungen mit *atomic force microscopy* (engl. für atomare Kraftmikroskopie, AFM) durchgeführt, die Aufschluss über die Beschaffenheit der Oberfläche geben können. Bei dieser Methode wird das System mit einer mehrere Nanometer großen Spitze, die auf einem Hebelarm (engl. *cantilever*) befindlich ist, abgerastert. Durch Van-der-Waals-, Coulomb- oder Kapillarkräfte wird der Hebel ausgelenkt. Die-

se Auslenkung wird durch optische Sensoren gemessen und ermöglicht somit eine Darstellung der Oberfläche. Das Auflösungsvermögen der Messmethode ist hierbei unter anderem durch die Größe und Form der Spitze gegeben und reicht bis in den atomaren Bereich.<sup>308</sup> Das  $650 \times 650 \text{ nm}^2$  große Bild einer solchen AFM Messung von Graphen / Ge / Ni(111) nach dem Tempern ist in Abbildung 4.36 gezeigt. Es wurden nominell 1,0 nm Germanium deponiert, von denen nach dem Tempern 0,7 nm verbleiben. Es sind zahlreiche Inseln mit einer Höhe von ca. 3 nm zu beobachten, die dem Germanium zugeordnet werden. Die Strukturen zeigen verschiedene Größen im Bereich von 30 bis 50 nm und weisen auf die Ausbildung von Inseln durch das Tempern hin. Da wie in Abschnitt 2.6 erwähnt striktes Lagenwachstum für die Berechnung der Schichtdicken angenommen wird, können die Inseln als teilweise Erklärung dienen, weshalb die interkalierte Dicke Germaniums geringer wirkt als die Menge, die aufgedampft wird. Mit Hilfe von Gleichung 2.26 lässt sich eine Abschätzung über die Auswirkung des Inselwachstums auf die Abschwächung des Substratsignals machen. Wird als einfache Näherung eine 80 % Bedeckung der Oberfläche mit Inseln angenommen, so dass 20 % nicht von Germanium bedeckt sind, bewirkt dies einen Unterschied in der Abschwächung, die zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet wird, um ca. 30 %, und kann somit als mögliche Erklärung für die beobachtete Diskrepanz zwischen den nominell deponierten 1,0 nm und den interkalierten 0,7 nm Germanium dienen. Andererseits lassen die AFM Messungen keine zweifelsfreie Aussage zu, ob striktes Volmer-Weber-Wachstum oder Stranski-Krastanow-Wachstum vorliegt (siehe Unterabschnitt 2.5.1). Aus den AFM Messungen alleine kann nicht bestimmt werden, ob die Inseln auf dem Graphen liegen oder darunter interkaliert sind. Da das Graphen  $\pi$ -Band in Abbildung 4.35 jedoch eindeutig für entkoppeltes Graphen spricht kann gefolgert werden, dass die Inseln interkaliert zwischen Nickel und Graphen sein müssen, da sonst keine Entkopplung stattfinden kann.

Für Germanium interkaliertes Graphen auf Siliziumcarbid wurde Desorption als ein Grund für die Diskrepanz zwischen aufgedampftem und interkalierten Germanium diskutiert.<sup>307</sup> Darüber hinaus führt das Tempern bei Temperaturen zwischen 720 und 920 °C zu einer schwachen p- bzw. n-Dotierung durch die Interkalation, die nicht über Stufenkanten, sondern direkt durch die Lage Graphen zu geschehen scheint.<sup>307</sup> Die Temperaturen, die in dieser Arbeit für die Interkalation des Germaniums verwendet wurden liegen mit ca. 450 °C deutlich niedriger, so dass eine geringe Rolle von Desorption bei den gewählten Parameter erwartet werden kann.

Die dritte erwähnte Möglichkeit, die Bildung einer Legierung, wirkt wahrscheinlicher. Phasendiagramme von Nickel und Germanium legen nahe, dass bei einer Temperatur von 450 °C mehrere Legierungen der beiden Elemente existieren, unter anderem  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ .<sup>309</sup> Für Germanium interkaliertes Graphen auf Ni(111) wurde kürzlich ebenfalls die Bildung einer Legierung während der Interkalation vorgeschlagen, die durch einen zusätzlichen Peak in Ge 3d-Spektren gezeigt wurde.<sup>56</sup> Energetisch liegt diese Komponente mit einer Verschiebung von lediglich 0,4 eV jedoch sehr nahe an der Bindungsenergie des interkalierten, nicht legierten Germaniums, so dass diese Spezies mit den gegebenen Parametern des Spektrometers nicht aufgelöst werden kann. Falls die

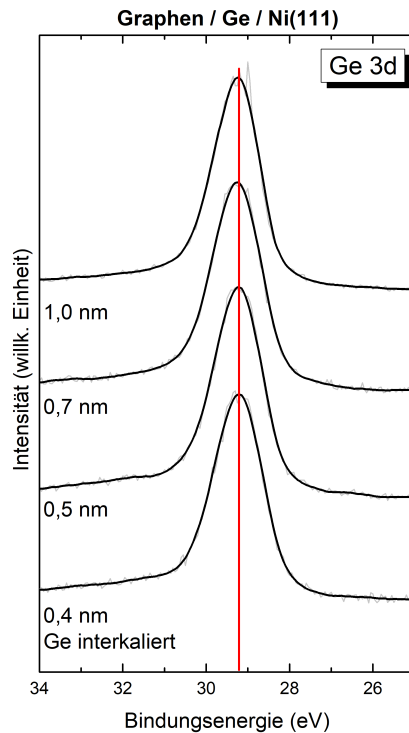


Abbildung 4.37.: Ge 3d-Spektren verschiedener Mengen Germanium von Graphen / Ge / Ni(111). Die Schichtdicken entsprechen den Berechnungen durch die Abschwächung der XPS Intensitäten. Keine Änderung der Form oder Position des Signals ist zu sehen.

Legierung tiefer in das Nickel Substrat eindringt ist ebenfalls zu beachten, dass das Signal aufgrund der niedrigen Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie stark abgeschwächt sein kann. Abbildung 4.37 zeigt die Ge 3d-Spektren für verschiedene Mengen interkalierten Germaniums. Die Spektren bestehen jeweils aus einem einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 29,2 eV. Es ist keine Variation der Position oder Breite der Signale zu sehen. Die Lorentzbreite der Peaks liegt zwischen 0,70 und 0,75 eV. Dies legt nahe, dass die Menge an Germanium, die interkaliert wird, keinen großen Einfluss auf die Bildung einer möglichen Legierung hat.

Um den Einfluss der Bildung einer Legierung näher zu untersuchen, können Peakfits der gemessenen Ge 3d-Spektren durchgeführt und analysiert werden. Exemplarisch sind entsprechende Fits für die Interkalation von 0,9 nm Germanium, von denen nominell 0,5 nm interkaliert verbleiben, in Abbildung 4.38 gezeigt. Direkt nach dem Bedampfen mit Germanium, vor dem Tempern (Abbildung 4.38a) genügt eine Komponente, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Diese besteht aus einem Dublett, das das entsprechende Intensitätsverhältnis eines 3d-Peaks aufweist. Im Spektrum unten gezeigt sind die Residuen, welche die gute Übereinstimmung mit dem Experiment bestätigen. Nach der Interkalation, die durch Tempern herbeigeführt wird, ändert sich das Bild: Deutliche Abweichungen zwischen dem Fit mit einer Komponente und den

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

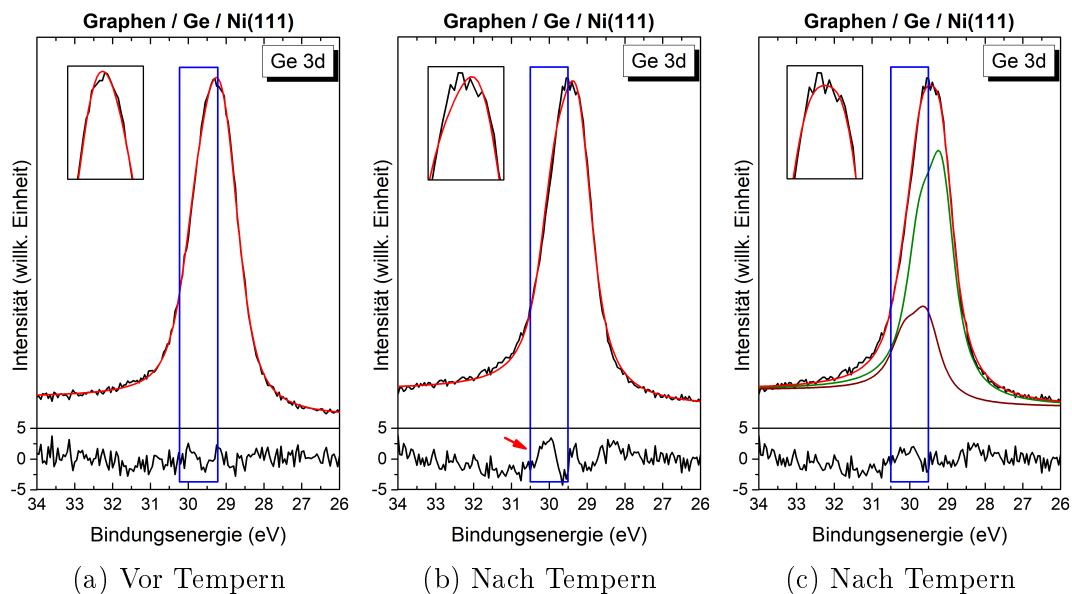


Abbildung 4.38.: Ge 3d-Spektren vor und nach dem Tempern, das zur Interkalation führt. Ein Peakfit zeigt, dass vor dem Tempern (a) eine Komponente genügt, um die experimentellen Daten anzunähern. In (b) ist der Fall nach dem Tempern gezeigt, wenn weiterhin eine Komponente gefittet wird. Eine deutliche Abweichung von den experimentellen Daten ist zu sehen und mit einem roten Pfeil markiert. Wird eine zweite Komponente angenommen (c), stimmt der Fit mit den Daten überein. Die Residuen des jeweiligen Fits sind unten gezeigt. Ergänzend ist ebenfalls eine Vergrößerung der Spitze des entsprechenden Peaks gezeigt.

experimentellen Daten sind in Abbildung 4.38b bei ca. 30 eV zu sehen und in den Residuen mit einem roten Pfeil markiert. Die Vergrößerung des Bereichs um die Abweichung verdeutlicht die Diskrepanz. Wird die Bildung einer  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ -Legierung mit einer Komponente, die um 0,4 eV verschoben ist, wie in der Literatur<sup>56</sup> angenommen, ergibt sich der Peakfit, der in Abbildung 4.38c gezeigt ist. Sowohl die Residuen als auch die dargestellte Vergrößerung weisen deutlich geringere Abweichungen von den experimentellen Daten auf. Da die zweite Komponente, die mit den bekannten Parametern einer  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ -Legierung angenähert wurde, für eine adäquate Beschreibung der Daten notwendig ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung dieser Legierung hier ebenfalls beobachtet wird und teilweise die Abweichung zwischen der Menge an aufgedampftem und interkaliertem Germanium erklärt.

Abbildung 4.39a zeigt die C 1s-Spektren nach den einzelnen Präparationsschritten. Sowohl das Spektrum der sauberen Oberfläche (unten), als auch das der epitaktischen Schicht Graphen (zweites von unten) stimmen mit den Daten der vorherigen Kapitel überein. Ein einzelnes Signal mit ausgeprägter Asymmetrie zur Seite höherer Bindungsenergie ist bei 284,7 eV zu sehen. Nach dem Aufbringen von 0,6 nm Germa-

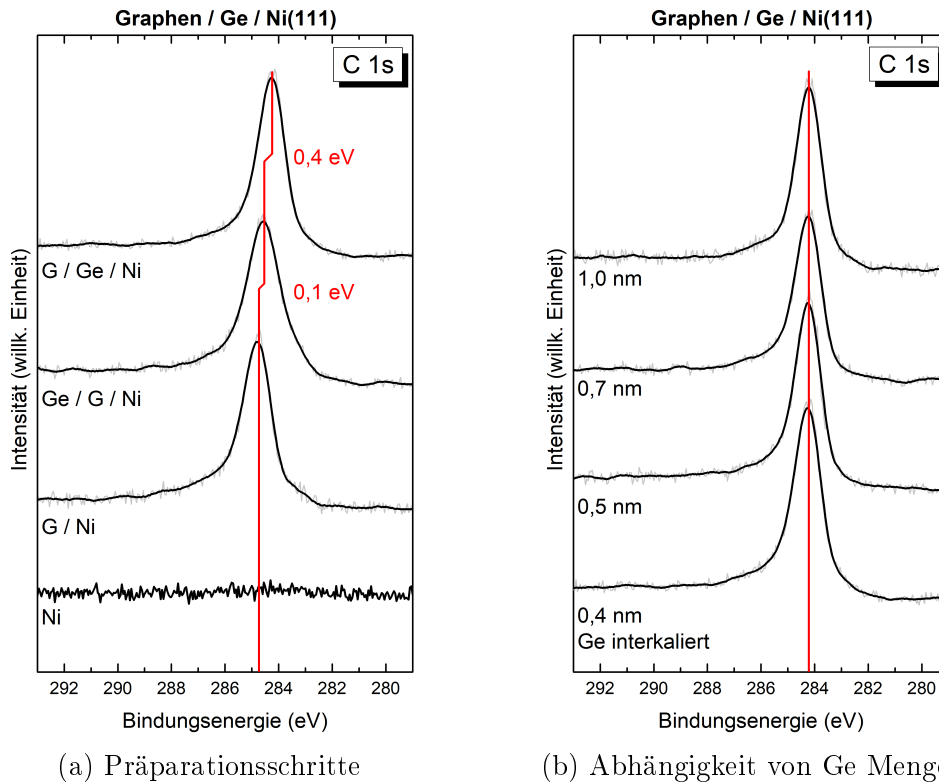


Abbildung 4.39.: C 1s-Spektren verschiedener Präparationsschritte (a) und Ge Schichtdicken (b) von Graphen / Ge / Ni(111). Gezeigt sind die C 1s-Spektren vor und nach dem Wachstum von 0,41 nm Graphen, nach dem Aufdampfen von Germanium und nach dem Tempern. Unabhängig von der Menge an Germanium ist das Signal nach der Interkalation bei 284,2 eV zu finden.

nium ist eine geringe Veränderung in dem zweiten Spektrum von oben zu sehen. Die Lage des deutlichen Peaks ist um 0,1 eV zu niedrigerer Energie verschoben. Eine entsprechende Verschiebung ist in den Valenzbandspektren (Abbildung 4.35a) nicht zu beobachten, jedoch kann diese geringe Änderung der Peaklage auf die bereits angedeutete, teilweise Interkalation des Germaniums hindeuten. Dieser Vorgang scheint jedoch nur in geringem Maß stattzufinden. Nach dem Tempern hingegen ist in dem oben gezeigten Spektrum eine deutliche Verschiebung von 0,4 eV zu sehen. Das C 1s-Signal des Graphens ist nach der Interkalation bei 284,2 eV zu finden, einem Wert, der nahezu der Bindungsenergie freistehenden Graphens entspricht.<sup>289,290</sup> Dies belegt, dass der Großteil der Germaniumatome erst nach dem Tempern interkaliert und das Graphen entkoppelt. Die Verschiebung fällt, wie auch im Fall der Interkalation mit Gold in Abschnitt 4.4, geringer als in den Valenzbandspektren aus und verdeutlichen den komplexen Einfluss des Nickels. Um die Abhängigkeit der Spektren von der Menge verwendeten Germaniums zu untersuchen, wurden ebenfalls Messungen mit verschiedenen Schichtdicken des Interkalats durchgeführt. In Abbildung 4.39b sind die Spektren nach

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

der Interkalation für die gleichen Mengen Germanium gezeigt, deren Ge 3d- und Valenzbandspektren bereits diskutiert wurden. Wie deutlich zu sehen ist, zeigen weder die Form noch die Lage der Signale eine merkliche Abhängigkeit von der Schichtdicke. In allen Fällen beträgt die Bindungsenergie des C 1s-Peaks von Graphen / Ge / Ni(111) 284,2 eV.

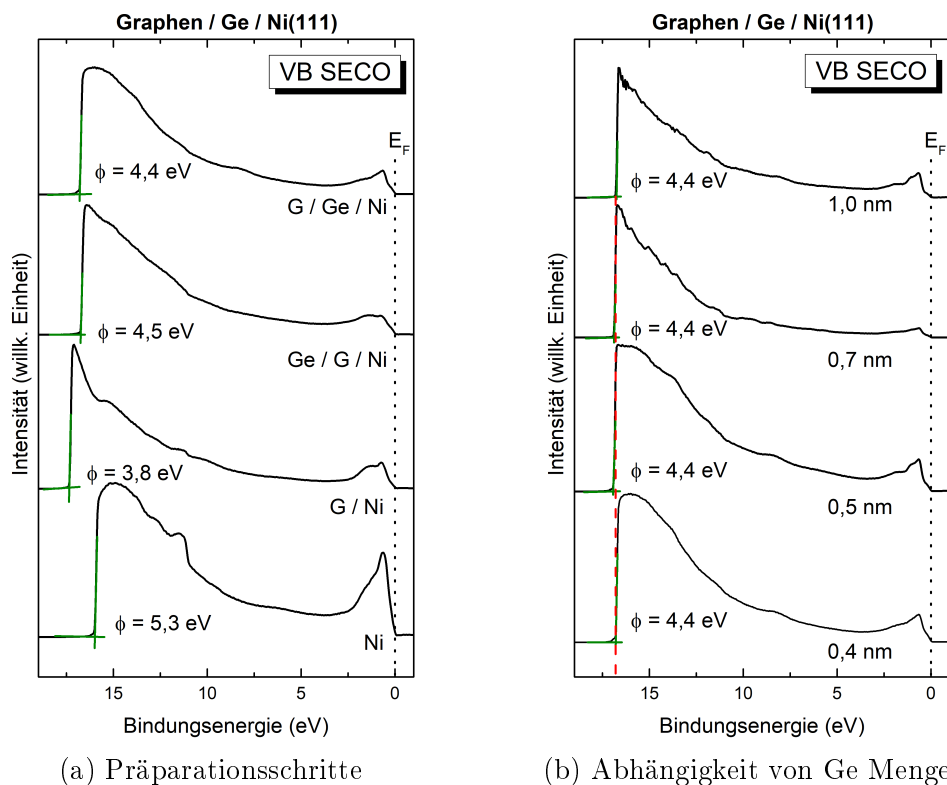


Abbildung 4.40.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten verschiedener Präparationsschritte und Ge Schichtdicken von Graphen / Ge / Ni(111). (a) zeigt die Spektren für Ni(111) (unten), Graphen auf Ni(111) (zweites von unten), nach dem Aufdampfen von 0,6 nm Germanium (zweites von oben) und nach der Interkalation (0,4 nm) (oben), gemessen mit He I Anregung. Grüne Linien kennzeichnen den SECO. In (b) ist sind verschiedene Mengen Germanium verglichen. Keine Abhängigkeit der Austrittsarbeit ist zu sehen, die rote Linie markiert die SECO Position.

Der Verlauf der SECO Positionen und damit der Austrittsarbeiten von Graphen / Ge / Ni(111) nach den jeweiligen Präparationsschritten ist in Abbildung 4.40a gezeigt. Die verwendete Vorspannung von 10 V, die zur Messung der Abbruchkanten verwendet wurde, ist in der Darstellung durch eine entsprechende Verschiebung kompensiert. Die beiden unten gezeigten Valenzbandspektren stellen die bereits behandelten Systeme Ni(111) und Graphen / Ni(111) dar. Die bestimmten Austrittsarbeiten von 5,3 eV und 3,8 eV stimmen mit den Werten, die in den vorigen Kapiteln für Nickel bzw.



gekoppeltes Graphen auf Nickel bestimmt wurden und der Literatur überein.<sup>255–259</sup> Nach dem Aufbringen von 0,6 nm Germanium ist aus dem zweiten Spektrum von oben eine Austrittsarbeit von 4,5 eV zu bestimmen. Dieser Wert liegt nahe an literaturbekannten Austrittsarbeiten von Germanium in verschiedenen Orientierungen, die mit 4,7 bis 4,8 eV angegeben werden.<sup>310,311</sup> Nach dem Tempern, das zu einer Interkalation von 0,4 nm Germanium führt, beträgt die Austrittsarbeit des Systems 4,4 eV (oben). Dieser Wert liegt sehr nahe an dem Wert von 4,6 eV, der für freistehendes Graphen berichtet wird<sup>259</sup> und ähnelt der Austrittsarbeit des Systems nach der Interkalation mit Gold (Unterabschnitt 4.4.1). Das Einführen einer Pufferschicht zwischen Graphen und Nickel unterbindet in diesem Fall die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und der Elektronenwolke des Graphens, welche für die Absenkung der Austrittsarbeit nach dem Wachstum von Graphen verantwortlich ist (siehe Unterabschnitt 4.1.1). Dies kann als Beleg betrachtet werden, dass eine erfolgreiche Interkalation mit Germanium Graphen nahezu vollständig von der Oberfläche des Nickels entkoppelt und effektiv die Wechselwirkung und Dotierung, die das Graphen darauf erfährt, unterbinden kann. Die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von Graphen / Ge / Ni(111) von der verwendeten Menge Germaniums wurde ebenfalls untersucht und ist für Schichtdicken interkalierten Germaniums von 0,4 bis 1,0 nm in Abbildung 4.40b gezeigt. Aus den Valenzbandspektren wird ersichtlich, dass sich der Wert der Austrittsarbeit nicht in Abhängigkeit der Schichtdicke ändert, er beträgt für alle verwendeten Mengen Germaniums 4,4 eV. Zusammenfassend kann in keinen der gezeigten Spektren ein Einfluss der verwendeten Menge Germaniums auf das Verhalten des interkalierten Graphen / Ge / Ni(111)-Systems wie im Fall der Interkalation auf Siliziumcarbid<sup>306,307</sup> beobachtet werden. Das Einbringen einer Pufferschicht des Halbleiters Germanium zwischen Graphen und Nickel vermag eine Entkopplung und Aufhebung der Dotierung des Graphens zu bewirken, unterschiedliche Dotierungen in Abhängigkeit der Dicke des Interkalats können jedoch nicht beobachtet werden.

#### 4.5.2. Phthalocyanine auf Germanium interkaliertem Graphen / Nickel

Für eine Untersuchung der Eigenschaften und Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Graphen / Ge / Ni(111) werden CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> schrittweise durch Organische Molekularstrahlabscheidung auf das Substrat aufgebracht. Der Vergleich von Eigenschaften des fluorierten CoPcF<sub>16</sub> mit der wasserstoffterminierten Variante CoPc ermöglicht, Aussagen über den Einfluss und die Wirkung der Substitution der endständigen Wasserstoffatome durch Fluor zu treffen. Auf eine Diskussion der zersetzungsfreien Aufbringung der Moleküle wird verzichtet, da diese für beide Spezies bereits in vorangegangenen Kapiteln behandelt wurde. Die entsprechenden Spektren gleichen denen auf den bislang behandelten Systemen, von der Abwesenheit der korrespondierenden Signale des Germaniums abgesehen.

Abbildung 4.41 zeigt die N 1s-Spektren einer Monolage und einer ca. 5 nm dicken

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

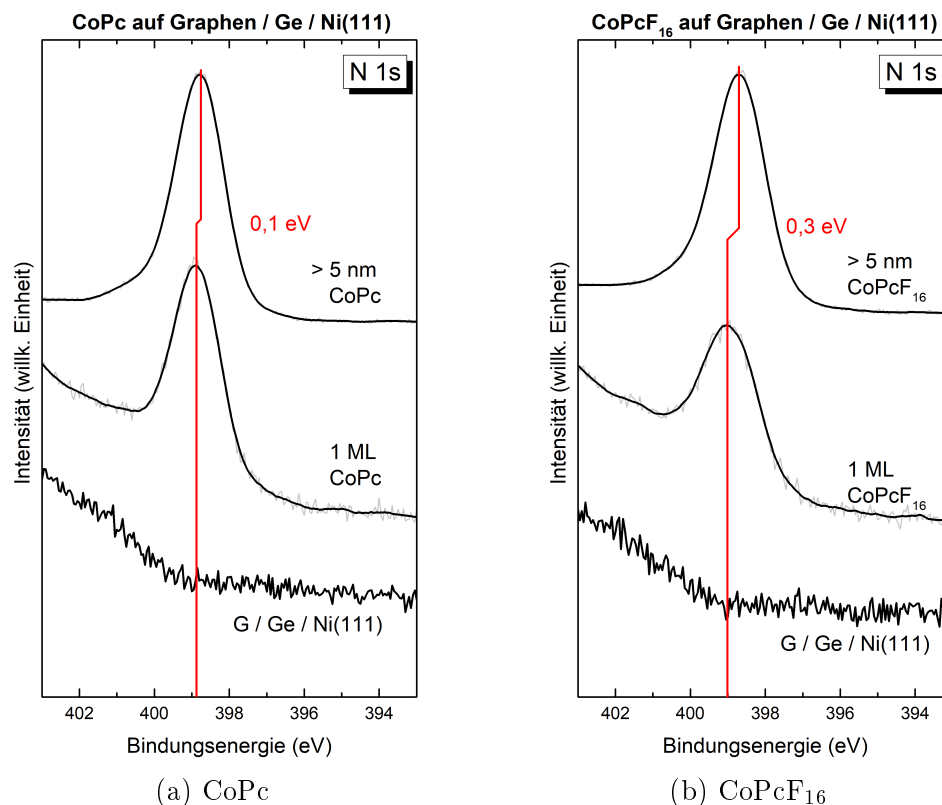


Abbildung 4.41.: N 1s-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Ge / Ni(111), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. In beiden Fällen ist eine geringe Verschiebung zu sehen, die unterschiedlich stark ausfällt.

Schicht von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Ge / Ni(111). Nicht gezeigt ist ein Peakfit, der verdeutlicht, dass das Signal aus den zwei Komponenten N<sub>I</sub> und N<sub>P</sub> zusammengesetzt ist. Sowohl die Spektren von CoPc, als auch von CoPcF<sub>16</sub> weisen einen deutlichen Anstieg des Untergrunds bereits vor Aufbringung der Moleküle auf. Dieses Signal ist auf LMM-Augerelektronen des Germaniums zurückzuführen, die in diesem energetischen Bereich zu finden sind.<sup>312</sup> Das Spektrum einer Monolage CoPc auf Graphen / Ge / Ni(111) in Abbildung 4.41a zeigt, vom ansteigenden Untergrund abgesehen, einen einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 398,9 eV. Auf der Seite höherer Energie ist das Signal eines *shake-up*-Satelliten zu erwarten (siehe Unterabschnitt 2.3.1).<sup>177,269</sup> Aufgrund der Untergrundstruktur ist dieser jedoch nicht klar zu erkennen. Das oben gezeigte Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc weicht nicht deutlich von dem der Monolage ab. Aufgrund der höheren Bedeckung und Schichtdicke treten die Untergrundeffekte der Ge LMM-Augerelektronen nicht länger auf. Der einzelne, deutlich zu erkennende N 1s-Peak bei 398,8 eV zeigt eine schwache Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie, die dem bereits erwähnten Satelliten zugeordnet werden kann. Im Vergleich zur Monolage ist der Peak um 0,1 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Wie bereits in Abschnitt 4.4 diskutiert kann eine Verschiebung dieser Art verschiedene Ursachen haben, die auf eine chemische Verschiebung

hinweisen. Neben einem Ladungstransfer von dem Stickstoff auf das Substrat<sup>275</sup> ist eine Variation des Fermi-Niveaus durch einen möglichen Grenzflächendipol denkbar, der alle beteiligten Bindungsenergien aufgrund derer Referenzierung beeinflusst.<sup>272</sup> Effekte einer Abschirmung des durch Photoemission entstandenen Lochs sind nicht zu beobachten.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) in Abbildung 4.41b. Auch hier haben die Augerelektronen des Germaniums einen Einfluss auf die Form und den Verlauf des Untergrunds, davon abgesehen zeigt das unten dargestellte Spektrum des sauberen Substrats keinerlei Signal. Nach dem Aufbringen einer Monolage ist ein einzelner Peak bei 399,0 eV zu beobachten. Eine vergleichbare Verschiebung bei der Betrachtung des Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> ist ebenfalls zu beobachten, jedoch fällt diese im Betrag mit 0,3 eV größer aus. Als mögliche Ursachen können die gleichen chemischen Verschiebungen wie im Fall von CoPc oder CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Au / Ni(111) (Abschnitt 4.4) angeführt werden. Die Positionen der Peaks sowie die generelle Form der Spektren passt gut mit den Daten von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf den bisher behandelten Systemen überein. Wie oben bei dem nicht fluorierten Phthalocyanin können keine Anzeichen einer Abschirmung beobachtet werden.

Nähere Auskünfte über chemische Verschiebungen oder Effekte der Abschirmung können F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) liefern. Das in Abbildung 4.42a unten gezeigte F 1s-Spektrum vor dem Aufbringen des Moleküls zeigt einen Untergrund, der in Richtung der höherenergetischen Seite ansteigt. Diese Struktur ist auf LMM-Augerelektronen des Nickels zurückzuführen. Das Spektrum der Monolage zeigt neben dem ansteigenden Untergrund aufgrund des Ni LMM-Signals einen einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 687,5 eV, der eine leichte Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie aufweist. Dieser kann wie bereits in den Spektren des Stickstoffs durch einen *shake-up*-Satelliten erklärt werden. Auch das Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) zeigt nur einen einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 687,1 eV. Durch die hohe Schichtdicke werden keine Signale des Auger-Peaks detektiert, so dass der Untergrund gerade verläuft. Die energetische Lage der F 1s-Peaks stimmt gut mit den Befunden der bisher diskutierten Systeme wie Graphen / Cu / Ni(111) (Abschnitt 4.3) überein. Im Vergleich zu dem Signal der Monolage ist der Peak um 0,4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Dieses Verhalten ist auf eine chemische Verschiebung zurückzuführen, die durch einen Ladungstransfer, an dem die Fluoratome beteiligt sind, entsteht.<sup>272,275</sup> Falls das entstandene Elektronenloch abgeschirmt wird, so ist der Effekt durch die chemische Verschiebung überlagert und kann hier nicht beobachtet werden.

Abbildung 4.42b zeigt die zugehörigen F KLL-Spektren. Vor dem Aufbringen der Schichten von CoPcF<sub>16</sub> (unten) ist lediglich ein schwaches Signal bei ca. 662 eV zu sehen, das ebenfalls Ni LMM-Augerelektronen zugeordnet werden kann. Die Auswirkungen dieser Augerelektronen sind ebenfalls in dem mittig dargestellten Spektrum

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

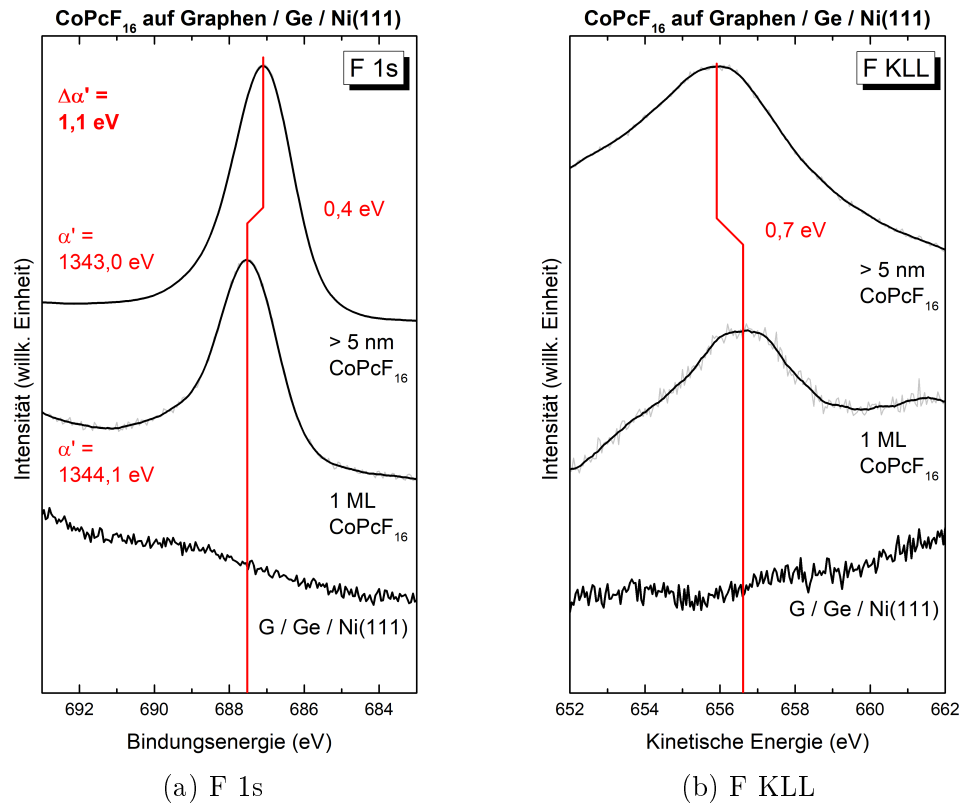


Abbildung 4.42.: F 1s- und F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111). (a) zeigt die F 1s-, (b) die F KLL-Detaillspektren einer Monolage und einer ca. 5 nm dicken Schicht. Die Positionen der Auger-Peaks wurden mittels Peakfit ermittelt. Die Auger-Parameter sind ebenfalls gezeigt. Deutliche Abhängigkeiten von der Schichtdicke sind zu sehen.

der Monolage zu sehen. Darüber hinaus zeigt es einen deutlichen Peak bei einer kinetischen Energie von 656,6 eV. Aufgrund der breiten Natur des Signals wurde ein nicht gezeigter Peakfit verwendet, um die exakte Position des Peaks zu bestimmen. Ein Vergleich mit dem Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> (oben) zeigt eine Verschiebung des einzigen, breiten Peaks um 0,7 eV zu niedrigerer Energie. Einflüsse des Untergrunds sind nicht länger zu beobachten, die Position des Signals beträgt 655,9 eV. Die energetische Lage beider Signale ähnelt stark der Situation auf Kupfer (Abschnitt 4.3) oder Eisen (Abschnitt 4.2) interkaliertem Graphen / Ni(111). Wie auch in diesen Systemen kann der Grund für diese Verschiebung in Screening gefunden werden (siehe Unterabschnitt 2.5.4). Für vergleichbare Systeme ist dieses Verhalten wohlbekannt.<sup>216,219,221,225</sup>

Aus der energetischen Lage der Peaks lässt sich exemplarisch der modifizierte Auger-Parameter  $\alpha'$  bestimmen. Dieser ermöglicht gezielte Aussagen über die Form und den Betrag der Abschirmung, den das System im Endzustand erfährt. In Abbildung 4.42a sind exemplarisch die Werte einer Monolage (1344,1 eV) und einer ca. 5 nm dicken

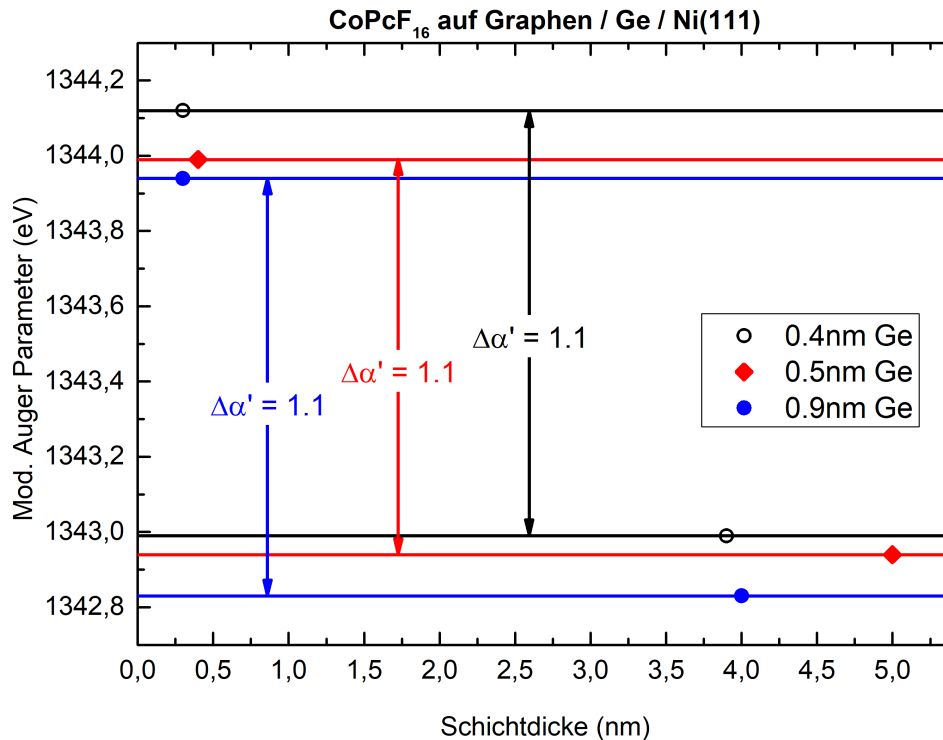


Abbildung 4.43.: Übersicht der modifizierten Auger-Parameter  $\alpha'$  von Graphen / Ge / Ni(111) in Abhängigkeit der Ge Menge. Angegebene Werte in eV. Die Werte sind unbeeinflusst von der Germanium Schichtdicke.

Schicht (1343,0 eV) CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) mit 0,4 nm interkaliertem Germanium gezeigt. Abbildung 4.43 zeigt die Abhängigkeit des modifizierten Auger-Parameters von der verwendeten Menge Germaniums, das interkaliert verbleibt. Es ist ersichtlich, dass die Änderung des Parameters  $\Delta\alpha'$  zwischen den Werten der Monolagen und der dickeren Schichten unabhängig der Ge Schichtdicke 1,1 eV beträgt, obwohl die absoluten Beträge leicht abweichen. Dieser Wert lässt sich in seiner Größe zwischen die Werte von Kupfer (1,3 eV) und Gold (0,9 eV) interkaliertem Graphen / Ni(111) einordnen. Der modifizierte Auger-Parameter steht mit der dynamischen Relaxationsenergie  $R_D$  in Zusammenhang. Diese Energie beschreibt betraglich die Relaxation des Systems im zeitlichen Rahmen der Photoemission. Durch Polarisation oder andere elektronische Prozesse reagiert das Substrat auf das entstandene Elektronenloch, stabilisiert dies und erzielt somit einen Energiegewinn, der sich in  $R_D$  widerspiegelt. Nach Gleichung 2.17 ergibt sich in den gezeigten Fällen eine dynamische Relaxationsenergie von 0,55 eV. Studien, die ein dielektrisches Kontinuum mit drei Lagen (Substrat, Organik, Vakuum) modelliert haben, sagen Werte von 0,4 eV für elektrostatische Abschirmung voraus, wenn eine für Halbleiter typische Dielektrizitätskonstante (zum Beispiel  $\epsilon = 12$ ) bei der Berechnung verwendet wird.<sup>217,276</sup> Die Dielektrizitätskonstante von Germanium, dem hier verwendeten Interkalat, beträgt  $\epsilon = 16$ .<sup>313</sup> Obwohl der Wert von 0,55 eV für  $R_D$  hier leicht größer ist und über berichteten Werten für CoPc<sup>275</sup> oder ZnPcF<sub>16</sub><sup>216</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

auf Gold liegt, kann dennoch eine Abschirmung durch Polarisation und Spiegelladung angenommen werden, obwohl darüber hinausreichende Effekte nicht ausgeschlossen werden können. Mögliche Gründe der Abweichungen und Abhängigkeiten von dem verwendeten Substrat können in der spezifischen Geometrie der Adsorption liegen, die zu unterschiedlichen Abständen von der Spiegelladung führen können. So sind fluorierete Phthalocyanine häufig auf Metalloberflächen gebogen, die Fluoratome haben einen größeren Abstand zum Substrat.<sup>277,278</sup>

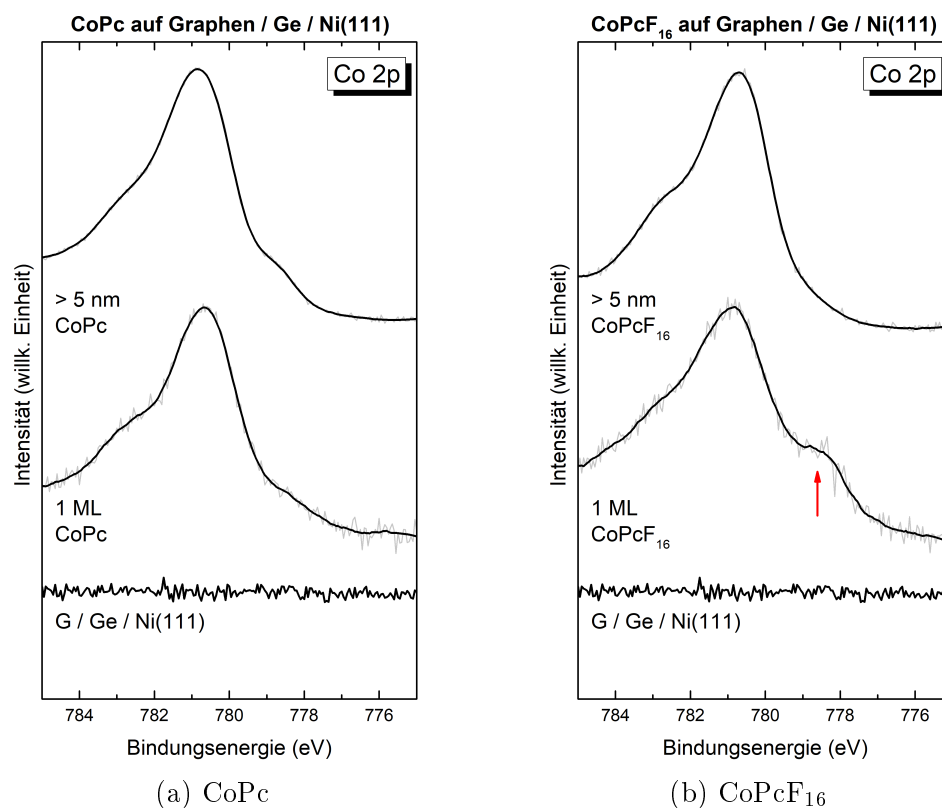


Abbildung 4.44.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Ge / Ni(111). Gezeigt sind Daten vor der Adsorption, einer Monolage und einer ca. 5 nm dicken Schicht. Keines der beiden Moleküle zeigt eine deutliche Grenzflächenspezies.

Der häufige Wechselwirkungskanal über das Zentralatom kann mit Hilfe von Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren untersucht werden. In Abbildung 4.44a sind die entsprechenden Spektren für verschiedene Schichtdicken von CoPc auf Graphen / Ge / Ni(111) gezeigt. Das oben dargestellte Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc zeigt einen einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 780,8 eV. Darüber hinaus ist eine deutliche Schulter auf der Seite höherer Energie zu sehen, die auf die Multiplettstruktur des Cobalts zurückzuführen ist. Sowohl die Bindungsenergie, als auch die Form des Signals stimmen gut mit bekannten Werten für Co<sup>2+</sup> in CoPc, das keinen Wechselwirkungen ausgesetzt ist, überein.<sup>42,281</sup> Keine großen Unterschiede sind bei einem Vergleich mit dem mittig gezeigten Spektrum einer Monolage zu sehen. Ganz wie bei der dickeren Schicht ist ein

einzelner Peak mit ausgeprägter Multiplettstruktur bei 780,6 eV zu erkennen. Die geringe Verschiebung zu höherer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke kann wie im Fall von CoPc auf Graphen / Cu / Ni(111) (Unterabschnitt 4.3.2) auf eine Abschirmung des Elektronenlochs zurückgeführt werden. Da das Spektrum der dickeren Schicht aufgrund der geringen Informationstiefe unbeeinflusst von Effekten der Grenzfläche ist und den Signalen der Monolage gleicht kann davon ausgegangen werden, dass auch diese keinen Ladungstransfer ausgehend von dem Substrat erfährt. Somit bewirkt die Interkalation mit Germanium eine ähnliche Verhinderung des Ladungstransfers wie mit Gold<sup>54</sup> oder Kupfer (Abschnitt 4.3). Die Entkopplung des Graphens durch Germanium Interkalation ermöglicht eine erfolgreiche Blockade dieser Wechselwirkung.

Weitestgehend ähnlich verhalten sich Schichten von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111), wie in Abbildung 4.44b zu sehen ist: Das Co 2p-Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht zeigt einen einzelnen Peak bei 780,7 eV, der auch über eine deutliche Multiplettstruktur auf der Seite höherer Bindungsenergie verfügt, die auf Co<sup>2+</sup> zurückgeführt werden kann. Nur geringe Unterschiede zeigt das in der Mitte abgebildete Spektrum einer Monolage CoPcF<sub>16</sub>. Das intensive Signal des Co<sup>2+</sup> ist bei einer Bindungsenergie von 780,8 eV zu sehen und weist ebenfalls das bekannte Multiplett auf der Seite höherer Energie auf. Zusätzlich ist bei ca. 778 eV ebenfalls eine Schulter geringer Intensität zu sehen, die in der Darstellung mit einem roten Pfeil markiert ist. Wie die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.36 zeigen, besteht die Möglichkeit, dass sich Inseln aus Germanium interkaliert zwischen Graphen und Nickel befinden und somit Adsorptionsplätze unterschiedlicher Geometrie und eventuell variierender Entkopplung des Graphens vorliegen können. Es konnte gezeigt werden, dass spezielle Adsorptionsplätze dieser Art zu Wechselwirkungen einiger Moleküle innerhalb einer Monolage auf anderweitig inerten Oberflächen führen können.<sup>302</sup> Dennoch kann kein deutlicher Ladungstransfer von dem Substrat auf das Zentralatom des Moleküls beobachtet werden, da unter anderem das Verhältnis der Intensitäten einer Grenzflächenspezies widerspricht, von der die gesamte Monolage betroffen wäre. Somit bewirkt die Interkalation von Graphen / Ni(111) mit Germanium im Gegensatz zu Kupfer eine Verhinderung des Ladungstransfers sowohl für CoPc als auch für das fluoridierte, verwandte CoPcF<sub>16</sub>. Dieses Verhalten gleicht dem, das für Gold interkaliertes Graphen / Ni(111) berichtet wurde<sup>54</sup>, obwohl hier der Halbleiter Germanium zur Interkalation verwendet wurde.

In Abbildung 4.45a sind exemplarisch die Valenzbandspektren von CoPc auf Graphen / Ge / Ni(111) gezeigt, die zur Ermittlung von Energieniveau-Diagrammen verwendet werden können. Die Vorspannung von 10 V, die zur Messung angelegt wurde, ist in der Darstellung durch eine entsprechende Verschiebung kompensiert. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Region nahe der Fermi-Kante gezeigt, aus der die Position des HOMOs bestimmt werden kann. Aufgrund der dominanten Ni 3d-Signale wird das oben gezeigte Spektrum einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc verwendet, um die Position zu bestimmen. Diese beträgt 0,8 eV. Auf der linken Seite ist der Bereich des SECO abgebildet, aus dem eine Austrittsarbeit von 4,1 eV für die Schicht CoPc bestimmt werden kann. Beide Werte stimmen gut mit den bisher diskutierten Systemen und mit

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

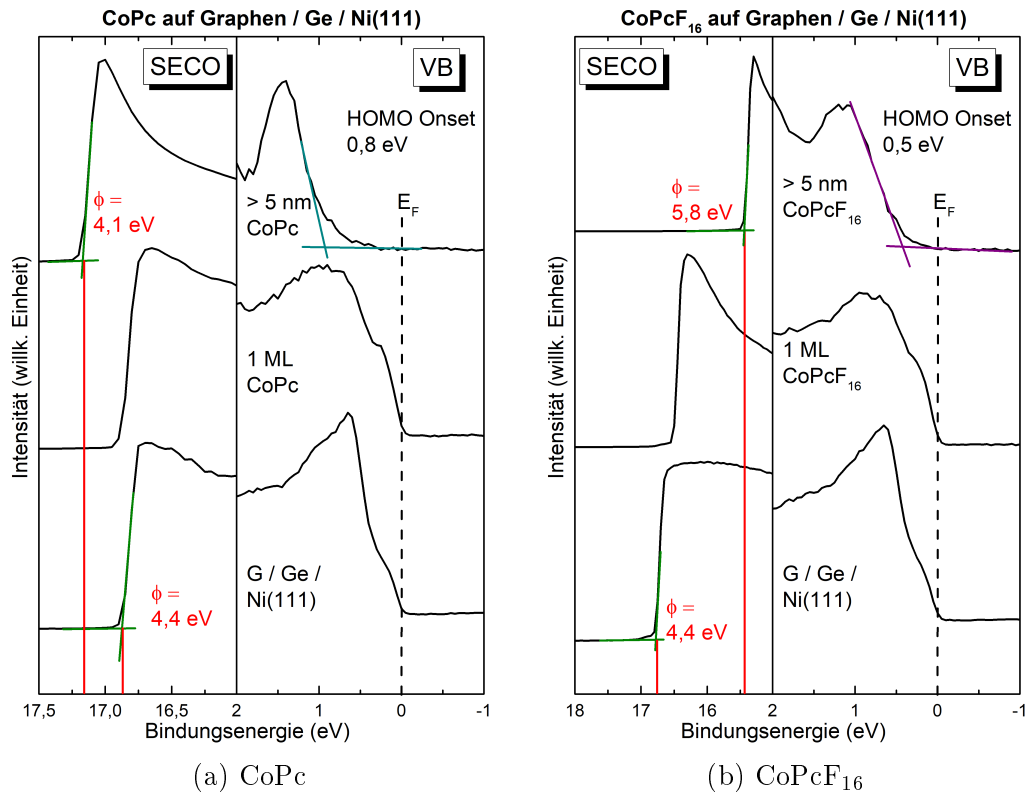


Abbildung 4.45.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Ge / Ni(111), gemessen mit He I Anregung ( $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ ). Rechts ist jeweils die HOMO Region nahe der Fermi-Kante, links der Bereich des SECO gezeigt. HOMO Position und Austrittsarbeit unterscheiden sich deutlich.

der Literatur für CoPc überein.<sup>314</sup> Die Austrittsarbeit von Graphen / Ge / Ni(111) beträgt wie bereits oben erwähnt 4,4 eV.

In Abbildung 4.45b sind die vergleichbaren Valenzbandspektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) gezeigt. Die HOMO-Position beträgt 0,5 eV für die ca. 5 nm dicke Schicht. Links in der Darstellung ist die Region des SECO zu sehen. Die daraus bestimmte Austrittsarbeit des Substrats beträgt wie im Fall von CoPc 4,4 eV, während für CoPcF<sub>16</sub> die deutlich höhere Austrittsarbeit von 5,8 eV bestimmt werden kann, in Übereinstimmung mit bekannter Literatur<sup>287</sup> und den bislang diskutierten Systemen.

Aus den ermittelten Daten können die in Abbildung 4.46 gezeigten Energieniveaudagramme erstellt werden, die Aussagen über den generellen Austausch von Ladung über die Grenzfläche ermöglichen. Abbildung 4.46a zeigt die Ausrichtung für CoPc auf Graphen / Ge / Ni(111). Das Ionisationspotential ist über die Summe der Bindungsenergie des HOMOs und der Austrittsarbeit zugänglich und beträgt 4,9 eV. Es entspricht den Werten für CoPc auf den Systemen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden. Der resultierende Grenzflächendipol beträgt  $-0,3 \text{ eV}$ . Ein Di-



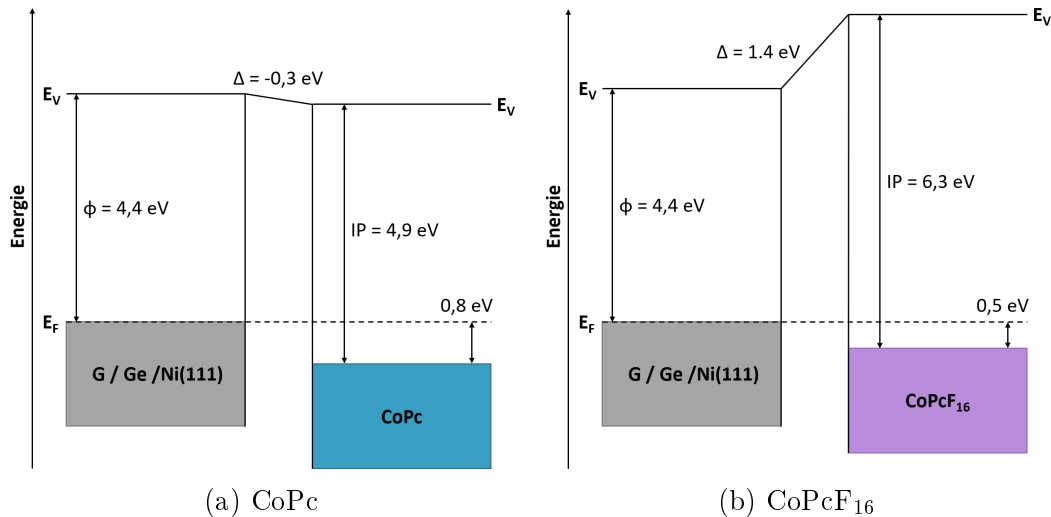


Abbildung 4.46.: Energieniveau-Diagramme von CoPc (a) und CoPcF<sub>16</sub> (b) auf Graphen / Ge / Ni(111). Austrittsarbeiten, Position des HOMOs und *IP* stammen aus Abbildung 4.45. Deutliche Unterschiede in der Größe und dem Vorzeichen der Grenzflächendipole sind zu beobachten.

pol dieser Größenordnung kann durch die Umverteilung von Ladung oder den *push-back*-Effekt erklärt werden, der die Austrittsarbeit des Substrats modifiziert (Unterabschnitt 2.5.3). Für den Fall eines Ladungstransfers, der sich durch den Grenzflächendipol andeuten könnte, bedeutet das Vorzeichen des Dipols einen Übertrag von dem Molekül auf das Substrat. Da die Daten des Zentralatoms keine Beteiligung des Cobalts an einem Elektronentransfer zeigen, muss von einer starken Beteiligung des Makrozyklus ausgegangen werden, was auch die Verschiebung der N 1s-Spektren andeutet.

Drastische Unterschiede dazu sind bei dem Energieniveau-Diagramm von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) (Abbildung 4.46b) zu sehen. Während die Position des HOMOs mit 0,5 eV noch sehr ähnlich wie bei CoPc ist, weist *IP* durch die hohe Austrittsarbeit von CoPcF<sub>16</sub> mit 6,3 eV einen deutlich höheren Wert auf, der sich auch in der Literatur wiederfindet.<sup>45</sup> Aus der hohen Differenz der Austrittsarbeit von Molekül und Substrat ergibt sich ein merklicher Grenzflächendipol von 1,4 eV. Mit diesem Dipol gehen Auswirkungen wie Polarisation, Umverteilung von Ladung, Umordnung der Oberfläche oder *push-back*-Effekt einher, wobei letzterer üblicherweise Beiträge von 0,3 bis 0,6 eV für eine Herabsetzung der Austrittsarbeit aufweist.<sup>210–213</sup> Um einen Grenzflächendipol dieser Größe beschreiben zu können, müssen weitere elektronische Wechselwirkungen wie die Übertragung von Ladung in Betracht gezogen werden. Das Vorzeichen deutet auf einen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül hin. Ähnlich wie im Fall von CoPc zeigen auch die Co 2p-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) keine Anzeichen eines lokalisierten Ladungstransfers, so dass eine maßgebliche Beteiligung des Makrozyklus ins Betracht gezogen werden muss.<sup>281</sup>

Darüber hinaus deuten die F 1s- und N 1s-Spektren auf einen möglichen Rücktransfer von dem Molekül auf das Substrat hin, so dass ein bidirektionaler Transfer nicht ausgeschlossen werden kann.<sup>43,275,281</sup>

### 4.5.3. Zusammenfassung des Graphen / Germanium / Nickel - Systems

In diesem Kapitel wurde das Graphen / Ge / Ni(111)-System und die Wechselwirkungen, die CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> an der Grenzfläche dazu erfahren, diskutiert. Nach der erfolgreichen Bestätigung des Wachstums von epitaktischem Graphen auf Ni(111) wurde Germanium aufgebracht und anschließend durch Tempern zur Interkalation gebracht. Mit Valenzband- und C 1s-Spektren sowie einer Betrachtung der Austrittsarbeit konnte gezeigt werden, dass die Interkalation mit Germanium das Graphen nahezu komplett von der Oberfläche des Nickels entkoppelt, die energetische Position des Graphen  $\pi$ -Bands liegt bei 8,1 eV. Durch Experimente mit verschiedenen Mengen aufgedampften und interkalierten Germaniums konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass sich die elektronischen Eigenschaften von Graphen / Ge / Ni(111) nicht in Abhängigkeit der Germanium Schichtdicke ändern. Weder Valenzband-, noch C 1s-Spektren oder die Austrittsarbeiten des Substrats zeigten einen Einfluss der Menge an Germanium. Graphen verfügt damit nicht wie auf Siliziumcarbid<sup>306,307</sup> über eine unterschiedlich ausgeprägte und gerichtete Dotierung, wenn unterschiedliche Mengen Germanium zur Interkalation gebracht werden.

Zusätzlich wurde hinsichtlich der Synthese von Graphen / Ge / Ni(111) diskutiert, wie eine beständige Differenz zwischen der Menge aufgedampften und interkalierten Germaniums begründet werden kann. In dem hier untersuchten Rahmen, in dem zwischen 0,6 und 1,8 nm Germanium deponiert wurden, konnte festgestellt werden, dass lediglich 50 bis 70 % dieser Menge letzten Endes interkaliert zwischen Graphen und Nickel verbleiben. Mittels AFM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass das System nach der Interkalation Inseln aus Germanium zwischen Nickel und Graphen aufweist, welche die Berechnung der Schichtdicke beeinflussen. Als weiterer Effekt, der die Diskrepanz zwischen den nominellen Mengen Germaniums erklären kann, wurde die Bildung einer Legierung mit dem darunter liegenden Nickel diskutiert. Aus der Literatur<sup>56,309</sup> ist die Bildung einer Ni<sub>2</sub>Ge-Legierung bei den verwendeten Bedingungen bekannt. Entsprechende Peakfits konnten zeigen, dass die Bildung einer Legierung auch hier wahrscheinlich ist. Somit konnte dargelegt werden, dass sowohl die Bildung von Inseln unter dem Graphen als auch die Ausbildung einer Legierung nach der Interkalation stattfinden und die Abweichung in den Mengen an Germanium erklären können.

Zur Untersuchung der Eigenschaften und Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Graphen / Ge / Ni(111) und organischen Molekülen wurde schichtweise CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> auf das Substrat aufgebracht. Weder aus den N 1s-Spektren der beiden Moleküle, noch aus den F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ge / Ni(111) konnten

deutliche Anzeichen für Screening geschlossen werden. In beiden Fällen konnte eine schwache Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke beobachtet werden, aus der eine chemische Verschiebung gefolgert wurde.

Auch ein Vergleich der Spektren des Zentralatoms der beiden Moleküle weist auf ein ähnliches Verhalten an der Grenzfläche hin. In beiden Fällen konnten keine deutlichen Anzeichen eines Ladungstransfers entdeckt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Interkalation des Graphens mit Germanium eine Blockade des Ladungstransfers auf das Zentralatom bewirken kann, wodurch Graphen / Ge / Ni(111) systematische Ähnlichkeit zu Gold interkaliertem Graphen / Ni(111)<sup>54</sup> aufweist und in Kontrast zu den Systemen, die in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurden, steht. In diesen konnte stellenweise ein Ladungstransfer auf das Cobalt-Ion beobachtet werden, für Germanium interkaliertes Graphen / Ni(111) bleibt dieser aus.

Dennoch konnten deutliche Unterschiede in der Ausrichtung der Energieniveaus aus den entsprechenden Diagrammen abgelesen werden. Im Fall von CoPc konnte, ähnlich wie auf Kupfer interkaliertem Graphen (Abschnitt 4.3), ein Grenzflächendipol von  $-0,3\text{eV}$  bestimmt werden, der durch Umverteilung von Elektronendichte und den *push-back*-Effekt erklärt werden konnte. Eine eventuelle Beteiligung des Makrozyklus wurde ebenfalls behandelt. Deutliche Unterschiede konnten in den Energieniveaudagrammen von CoPcF<sub>16</sub> beobachtet werden. Ein entgegengesetzter und deutlich stärkerer Grenzflächendipol von  $1,4\text{eV}$  wurde ermittelt und erörtert, inwiefern ein Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül diesen begründen kann. Erneut wurde die Rolle des Makrozyklus betont, da die einzelnen Photoemissionsspektren keine Anzeichen für einen Ladungstransfer auf das Molekül aufzeigen.

Unabhängig der verwendeten Menge Germaniums wurde eine Änderung des modifizierten Auger-Parameters der Fluoratome von CoPcF<sub>16</sub> mit steigender Schichtdicke von  $1,1\text{eV}$  ermittelt, woraus eine dynamische Relaxationsenergie von  $0,55\text{eV}$  errechnet werden konnte. Dieser Wert wurde weitestgehend durch Polarisationscreening und die Umverteilung von Elektronendichte erklärt, wobei Beiträge eines *charge transfer screening* nicht ausgeschlossen werden konnten. Ein chemische Verschiebung, die diesen Effekt in den F 1s- und N 1s-Spektren überlagert, wurde diskutiert. Dieser Übertrag von Ladung legt eine Beteiligung des Makrozyklus nahe, der Elektronen auf das Substrat überträgt<sup>275</sup>, andererseits kann eine Verschiebung des Fermi-Niveaus aufgrund des großen Grenzflächendipols ähnliche Effekte hervorrufen.<sup>272</sup>

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Interkalation von Graphen / Ni(111) mit unterschiedlichen Mengen Germanium das Graphen entkoppelt und von der starken Wechselwirkung zum Nickel und der n-Dotierung befreit. Dieses Verhalten ähnelt den Eigenschaften, die für Gold interkaliertes Graphen / Ni(111)<sup>54</sup> beobachtet wurden (Abschnitt 4.4). Analog zu diesem System ermöglicht die Interkalation von Graphen eine erfolgreiche Blockade der Wechselwirkung an der Grenzfläche zu CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub>. Die Unterbindung der Kopplung zum Nickel bewirkt ebenfalls, dass Effekte wie *charge transfer screening* weniger stark ausgeprägt auftreten, als es bei den stärker gekoppelten Substraten der Fall ist.

## 4.6. Platin und Graphen / Platin als Substrat

Dieses Kapitel stellt einen Kontrast zu den vorangegangenen dar: Im Gegensatz zu dem bisher diskutierten Nickel behandelt dieser Abschnitt Platin und Graphen / Pt(111) als Substrat. Nach Charakterisierung und Diskussion des epitaktischen Graphens auf Platin wird die Grenzfläche zwischen Graphen / Pt(111) und CoPcF<sub>16</sub> diskutiert. Durch eine Gegenüberstellung von Spektren aus dem Monolagenbereich und Daten dickerer Schichten liegt ein besonderer Fokus auf den Wechselwirkungen und Eigenschaften wie Ladungstransfers oder Screening, die das Molekül an der Grenzfläche erfährt. Ein Vergleich mit CoPcF<sub>16</sub> direkt auf Pt(111) wird angestrebt, um gezielt den Einfluss des Graphens auf die Wechselwirkungen hervorzuheben.

### 4.6.1. Eigenschaften von Graphen auf Platin

Die Synthese des Graphens auf Platin erfolgt analog zu der beschriebenen Prozedur auf Ni(111) durch Chemische Gasphasenabscheidung und autokatalytische Fragmentierung von Propen auf der heißen Metalloberfläche. Die Charakterisierung der epitaktischen Schicht Graphen auf Pt(111) erfolgt photoelektronenspektroskopisch. Abbildung 4.47a zeigt die Valenzbandspektren der Platinoberfläche und nach der Synthese von Graphen. Unten ist das Spektrum des sauberen Metalls gezeigt. Zwischen 0 und 6 eV wird es von intensiven Signalen dominiert, die auf Pt-5d Zustände zurückzuführen sind.<sup>315,316</sup> Das oben gezeigte Spektrum nach der Erzeugung einer 0,43 nm dicken Schicht Graphen unterscheidet sich deutlich. Im Vergleich zu dem Spektrum vor der Synthese von Graphen ist der deutliche Peak bei einer Bindungsenergie von 7,6 eV auffällig. Dieses Signal entstammt dem Graphen  $\pi$ -Band und stimmt energetisch gut mit Werten aus der Literatur für Graphen / Pt(111) überein.<sup>138</sup> Im Vergleich zu freistehendem Graphen, für das eine Bindungsenergie des  $\pi$ -Bands von 8,0 eV<sup>112</sup> erwartet wird, ist das Signal um 0,4 eV zu niedrigerer Energie verschoben. Diese Verhalten stellte einen starken Kontrast zu den in Abschnitt 4.1 diskutierten Eigenschaften von Graphen / Ni(111) dar, einem System, in dem Graphen stark n-dotiert vorliegt. Die Bindungsenergie auf Pt(111) hingegen legt eine leichte p-Dotierung nahe und deutet somit Graphen als Elektronendonator an, der Ladungsdichte auf Platin verschiebt.

Als weitere Möglichkeit, epitaktisches Graphen auf Platin zu charakterisieren, können die in Abbildung 4.47b gezeigten C 1s-Spektren verwendet werden. In dem oben gezeigten Spektrum nach dem Wachstum von Graphen ist deutlich ein einzelner Peak G bei einer Bindungsenergie von 284,0 eV zu sehen. Auf der Seite höherer Energie weist der Peak eine asymmetrische Flanke mit einem Asymmetriefaktor von 0,10 auf. Dieser wurde mittels des gezeigten Peakfits bestimmt. Sowohl die Lage des Signals, als auch die asymmetrische Form und der zugehörige Faktor stimmen gut mit der Literatur für Graphen / Pt(111) überein.<sup>133</sup> Im Vergleich zu freistehendem Graphen,

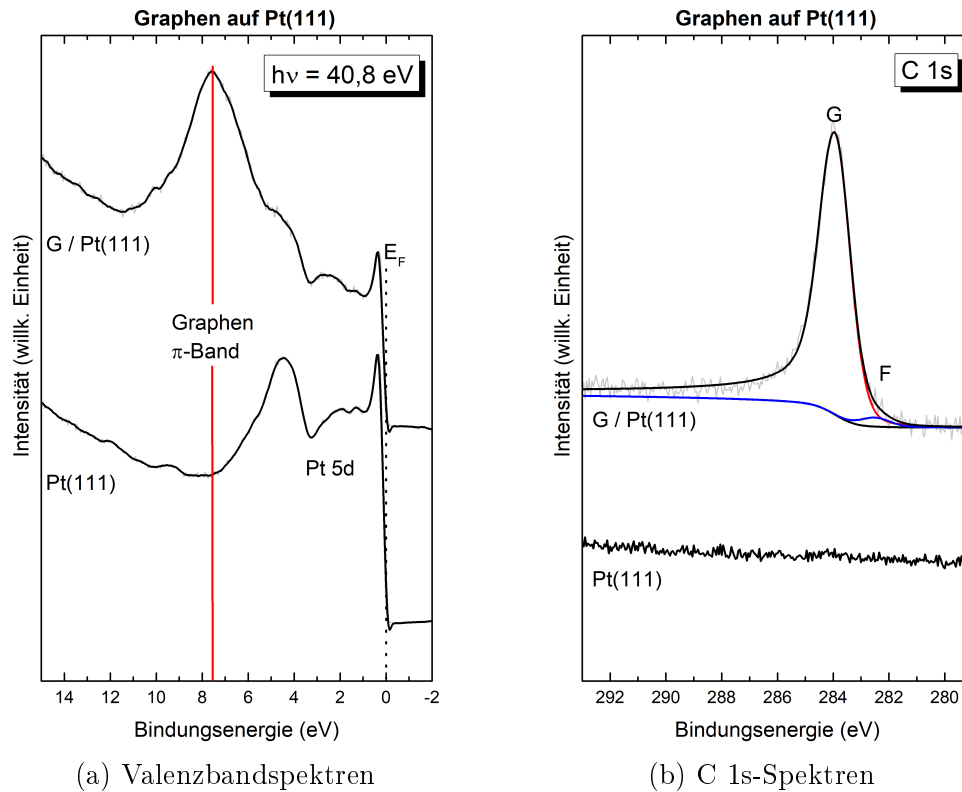


Abbildung 4.47.: Valenzband- und C 1s-Spektren von Platin (unten) und Graphen / Pt(111) (oben). (a) zeigt die Valenzbandspektren vor und nach dem Wachstum von 0,43 nm Graphen, gemessen mit He II Anregung. Das Maximum des Graphen  $\pi$ -Bands ist bei 7,6 eV zu sehen. In (b) sind die C 1s-Spektren dargestellt. Der intensive Peak G ist bei 284,0 eV zu beobachten und weist die typische Asymmetrie auf. F bezeichnet eine Komponente, die unreaktierten Fragmenten zugeordnet wird.

das eine Bindungsenergie von 284,1 eV<sup>289,290</sup> aufweist, liegt das C 1s-Signal von Graphen / Pt(111) bei geringfügig niedrigerer Energie. Dies deckt sich mit der Verschiebung und p-Dotierung, die aus den Valenzbandspektren geschlossen werden kann. Die Lorentz-Breite des Signals G, das dem Graphen entstammt, beträgt 0,20 eV, und liegt damit nur geringfügig über bekannten Breiten für das diskutierte System.<sup>133</sup> Ebenfalls gezeigt ist eine mit F gekennzeichnete Komponente, die nötig ist, um die experimentellen Daten durch den Peakfit darstellen zu können. Diese lässt sich wie bereits für Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.1) durch unreaktierte Fragmente des Propens, elementaren Kohlenstoff oder nicht umgesetztes Propen erklären.<sup>107,254</sup> Die Intensität dieser Komponente liegt bei ca. 3% der Komponente G, die dem Graphen zugeordnet wird.

Durch Valenzbandspektren ist die Austrittsarbeit des Systems nach der Herstellung von Graphen zugänglich, welche ebenfalls als Charakteristikum des Materials dienen kann. Die entsprechenden Spektren des SECO sind in Abbildung 4.48 gezeigt. Es wurde

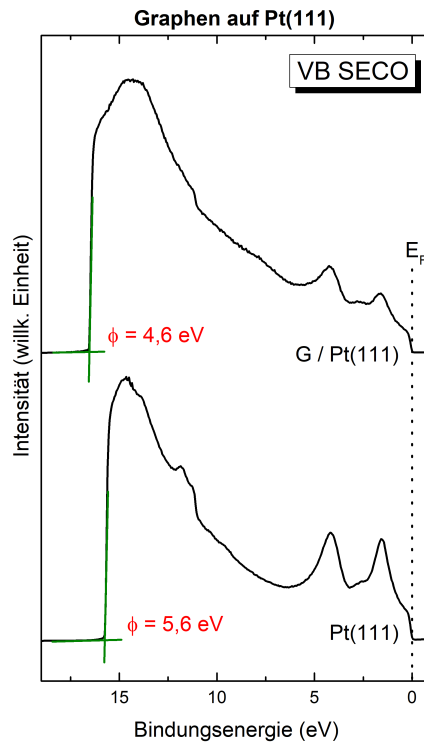


Abbildung 4.48.: Valenzbandspektren zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Pt(111) (unten) und Graphen / Pt(111) (oben), gemessen mit He I Anregung. Die verwendete Vorspannung (10 V) wurde durch Verschieben kompensiert. Grüne Linien kennzeichnen den SECO.

eine Vorspannung von 10 V verwendet, die in der Darstellung durch eine Verschiebung kompensiert wurde. Für den sauberen Pt(111)-Kristall kann eine Austrittsarbeit von 5,6 eV bestimmt werden. Bekannte Werte des Platins mit dieser Orientierung der Oberfläche liegen zwischen 5,6<sup>317</sup> und 6,1 eV<sup>318</sup>, so dass von einer guten Reinheit und Orientierung des Substrats ausgegangen werden kann. Oben ist das Valenzbandspektrum nach dem Wachstum von epitaktischem Graphen gezeigt. Es kann eine Austrittsarbeit von 4,6 eV bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit bekannten Austrittsarbeiten von Graphen / Pt(111) überein.<sup>260</sup> Die Austrittsarbeit freistehenden Graphens<sup>259</sup> und Graphits<sup>258</sup> wird ebenfalls mit 4,6 eV angegeben, so dass der bestimmte Wert als weitere Bestätigung für das ungekoppelte Verhalten von Graphen auf Pt(111) gesehen werden kann. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit nach der Herstellung von Graphen kann, wie bereits in Abschnitt 4.1 erläutert, unter anderem auf den *push-back*-Effekt (siehe Unterabschnitt 2.5.3) zurückgeführt werden.

Die Berechnung der Schichtdicke von 0,43 nm erfolgt nach den in Abschnitt 2.6 vorgestellten Methoden unter Verwendung der Dichte und molaren Masse von Graphit. Der Wert weicht, wie auch für Graphen auf Ni(111) (siehe Abschnitt 4.1), von dem Abstand zweier Lagen in Graphit ab, die mit 0,33 bis 0,37 nm angegeben werden.<sup>264–266</sup> Die Synthese verläuft autokatalytisch auf der Oberfläche des Platins, somit ist das

Wachstum auf eine Lage begrenzt. Jedoch können Stufenkanten oder Defekte an der Oberfläche zu abweichendem Wachstum führen, während die Löslichkeit von Kohlenstoff in Platin zwar gering ist aber dennoch zu Abweichungen in der Berechnung führen kann.<sup>267,268,319,320</sup>

#### 4.6.2. Phthalocyanine auf Platin und Graphen / Platin

Damit die Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Graphen / Pt(111) bzw. Pt(111) und CoPcF<sub>16</sub> untersucht werden können, wird das Molekül schrittweise mit Organischer Molekularstrahlabscheidung auf das jeweilige Substrat aufgebracht. Der Vergleich der beiden Systeme ermöglicht es, den Einfluss des Graphens auf die Wechselwirkungen hervorzuheben. Um besonderes Augenmerk auf die Grenzfläche und deren Eigenschaften zu legen, werden Spektren aus dem Monolagenbereich mit Spektren dickerer Schichten CoPcF<sub>16</sub> verglichen. Auf eine Diskussion der Unversehrtheit der Moleküle wird verzichtet, da das Aufbringen auf die gleiche Weise wie in den vorangegangenen Kapiteln bewerkstelligt wird. In Unterabschnitt 4.1.2 ist eine ausführliche Behandlung der entsprechenden Spektren zu finden, die eine zersetzungsfreie Sublimation von CoPcF<sub>16</sub> bestätigen. Stöchiometrien und Spektren entsprechen den bereits gezeigten, von den Signalen des Platins anstelle des Nickels abgesehen.

Durch eine Untersuchung der N-K Kante von CoPcF<sub>16</sub> mit Röntgenabsorptionsmessungen kann der *search light* Effekt<sup>116,300</sup>, wie in Abschnitt 2.4 und Unterabschnitt 4.3.2 erläutert, genutzt werden, um Aussagen über die Orientierung des Moleküls bezüglich der Oberfläche des Substrats treffen zu können. Stehen der elektrische Feldvektor und die Orientierung des Orbitals, in das angeregt wird, parallel zu einander, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit wie in Gleichung 2.12 gezeigt maximal und das Signal erscheint am intensivsten. Somit kann dieser Dichroismus verwendet werden, um zu bestimmen, welche Ausrichtung die Molekülebene und damit das Molekül relativ zu der Probenoberfläche hat, da die Ausrichtung der Orbitale im Molekül bekannt ist (siehe Unterabschnitt 4.3.2 und Abbildung 2.1).

Abbildung 4.49 zeigt XAS-Messungen der N-K Kante von einer Monolage CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111), gemessen bei verschiedenen Winkeln der einfallenden Strahlung relativ zur Oberfläche. Gängiger Konvention folgend werden Signale bei einer Photonenenergie von weniger als 404 eV Übergängen in  $\pi^*$ -Orbitale zugeordnet. Signale höherer Energie zählen folglich zu den  $\sigma^*$ -Übergängen. Eine entsprechende Linie in der Abbildung verdeutlicht die gewählte Grenze. Zwischen den Spektren der beiden Winkel sind deutliche Unterschiede im Verlauf und in der Form zu erkennen, die eine klare Winkelabhängigkeit belegen. Das unten dargestellte Spektrum, das mit streifend einfallender Synchrotronstrahlung bei einem Winkel von 20° gemessen wurde, weist deutliche und intensive Signale im Bereich der  $\pi^*$ -Übergänge auf. Die  $\pi^*$ -Orbitale stehen senkrecht zur Molekülebene, somit deutet eine hohe Intensität dieser Übergänge bei streifendem Einfall, bei dem der elektrische Feldvektor senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet ist, auf eine vorwiegend flach liegende Orientierung der Moleküle hin,

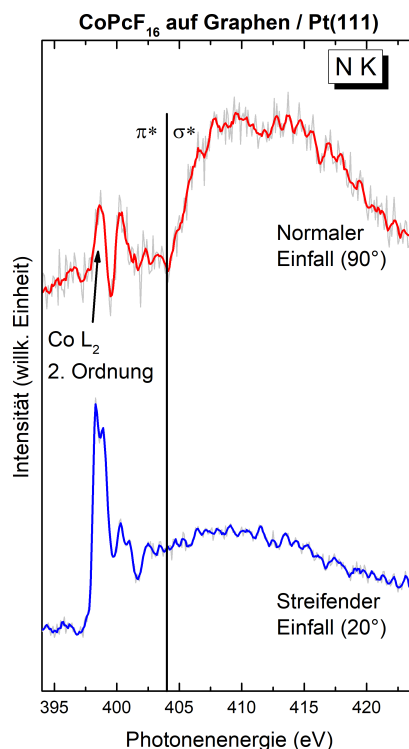


Abbildung 4.49.: XAS Messungen der N-K Kante einer Monolage CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111). Unten ist das Spektren mit streifendem Einfall gemessen gezeigt, oben mit senkrecht einfallender, linear polarisierter Synchrotronstrahlung. Ein deutlicher Dichroismus, der eine liegende Orientierung nahelegt, ist zu sehen.

da Probenoberfläche und Molekülebene parallel zu liegen scheinen. Ähnliche Schlüsse lassen sich aus dem oben gezeigten Spektrum ziehen, das mit senkrecht einfallender Synchrotronstrahlung relativ zur Probenoberfläche gemessen wurde. Intensive und dominante Signale lassen sich bei Photonenergien von mehr als 404 eV beobachten. Diese Übergänge können den  $\sigma^*$ -Orbitalen zugeordnet werden, die parallel zur Molekülebene ausgerichtet sind. Dies bestätigt eine liegende Orientierung der Moleküle bezüglich der Probenoberfläche aufgrund der parallelen Ausrichtung des elektrischen Feldvektors zu den  $\sigma^*$ -Orbitalen bei senkrechten Einfall der Anregung. Es sei jedoch auch erwähnt, dass das Spektrum bei senkrechtem Einfall eine gewisse, verbleibende Intensität im Bereich der  $\pi^*$ -Übergänge aufweist. Zum einen kann diese, wie in Abbildung 4.49 durch einen Pfeil markiert und in Unterabschnitt 4.3.2 bereits erwähnt, auf eine Anregung zweiter Ordnung der Co-L<sub>2</sub> Kante zurückgeführt werden. Dieses Signal erschwert es erheblich, genaue Aussagen über etwaige Übergänge in diesem Bereich machen zu können, so dass ein Vorhandensein von  $\pi^*$ -Übergängen schwacher Intensität nicht ausgeschlossen werden kann. Diese würden eine geringe Verkippung des Moleküls nahelegen.<sup>301</sup> Generell belegen die Spektren jedoch zweifelsfrei eine bevorzugt flach liegende Orientierung von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111).



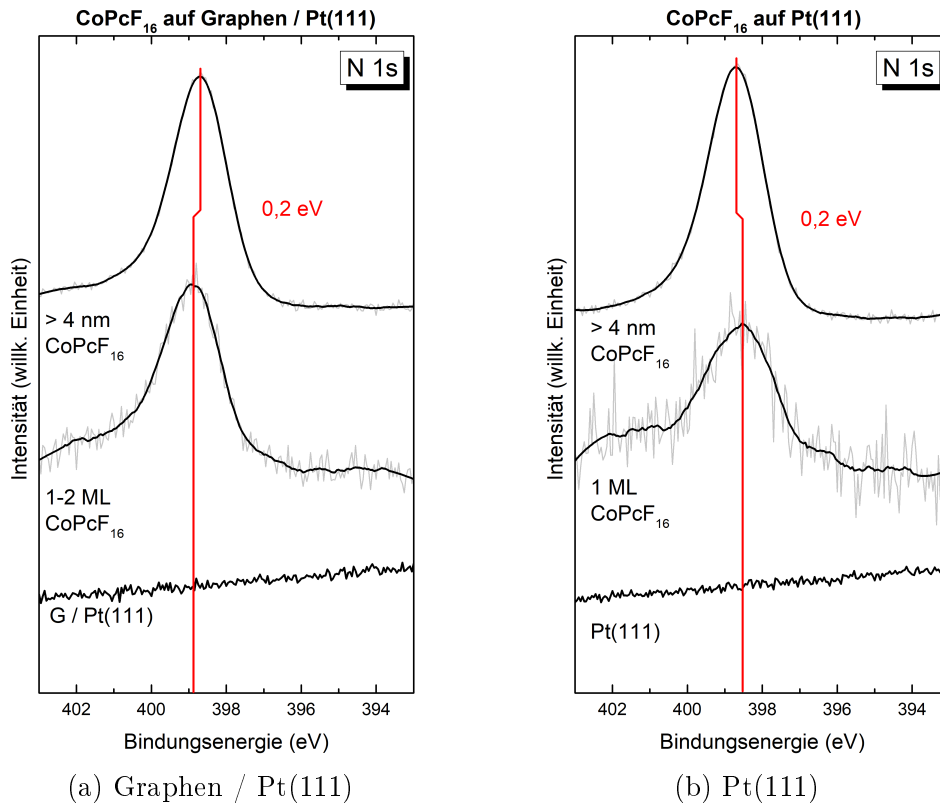


Abbildung 4.50.: N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) (a) und Pt(111) (b), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. Bei den Spektren des Monolagenbereichs wurde der Untergrund abgezogen. Die beobachteten Verschiebungen verlaufen entgegengesetzt.

Die N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) sind in Abbildung 4.50 gezeigt. Auf beiden Substraten ist in den jeweils unten gezeigten Spektren vor dem Aufbringen des Moleküls ein zur Seite höherer Bindungsenergie abfallender Untergrund zu sehen. Diese Form ist durch den generellen Verlauf des Spektrums von Pt(111) bedingt.<sup>321</sup> Um den Einfluss dieses ausgeprägten Untergrunds auf die Spektren zu vermeiden, ist der Untergrund von den jeweiligen Spektren des Monolagenbereichs abgezogen worden. Bei den Signalen der dickeren Schicht ist dieser Schritt unnötig, da durch die hohe Schichtdicke nur wenig Einfluss des Platins in den Spektren zu sehen ist. Das in Abbildung 4.50a mittig gezeigte Spektrum einer Bedeckung im Monolagenbereich von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) zeigt einen einzelnen, deutlich erkennbaren Peak bei einer Bindungsenergie von 398,9 eV. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert besteht das Signal aus den zwei Komponenten N<sub>P</sub> und N<sub>I</sub>. Auf eine Darstellung des entsprechenden Peakfits wird an dieser Stelle verzichtet. Bei ca. 401 eV ist mit sehr geringer Intensität das Signal des ebenfalls bereits erwähnten *shake-up*-Satelliten zu sehen (siehe auch Unterabschnitt 2.3.1).<sup>177,269</sup> Das oben dargestellte Spektrum der ca. 4 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf, jedoch ist das einzelne N 1s-Signal um 0,2 eV zu einer niedrigeren Bindungs-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

energie von 398,7 eV verschoben. Dieses Verhalten konnte ebenfalls in den interkalierten Graphen / Ni(111)-Systemen der vorigen Kapitel beobachtet werden und deutet auf eine chemische Verschiebung durch eine Übertragung von Ladung hin. Ein Elektronentransfer von dem Makrozyklus auf das Substrat ließe die Stickstoffatome positiver geladen als in der dickeren Schicht zurück. Die Folge ist eine erhöhte Bindungsenergie an der Grenzfläche.<sup>275</sup> Andererseits kann ein großer Grenzflächendipol für einen Elektronenfluss sorgen, der die Lage des Fermi-Niveaus beeinflusst und somit die darauf referenzierten Bindungsenergien tangiert.<sup>272</sup>

Auch direkt auf Pt(111), ohne das Aufbringen einer Pufferschicht aus Graphen, wurden vergleichbare N 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.50b gezeigt. Das oben gezeigte Signal der ca. 4 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) ist bei 398,7 eV zu sehen und stimmt damit energetisch mit dem Signal der dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) überein. Im Gegensatz zu dem System mit der Pufferschicht Graphen ist dieses Signal jedoch um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie bezüglich der Monolage verschoben. Nach Abzug des Untergrunds aufgrund der durch Platin ausgelösten Struktur weist das mittig gezeigte Spektrum einer Monolage einen einzelnen Peak bei einer Bindungsenergie von 398,5 eV auf. Exakte Aussagen über Vorhandensein oder Position eines möglichen Satelliten sind wegen des hohen Rauschens und der Untergrundkorrektur an dieser Stelle nicht möglich. Eine Verschiebung wie hier beobachtet zu höherer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke wird in vergleichbaren Systemen häufig beobachtet<sup>216,219,221,225</sup> und kann durch Screening Mechanismen begründet werden (siehe vorherige Kapitel und Unterabschnitt 2.5.4).

Eine Untersuchung des modifizierten Auger-Parameters ermöglicht, weitere Aussagen über Art und Stärke von Screening Effekten im Endzustand machen zu können. Zur Bestimmung werden nach Gleichung 2.16 die Bindungsenergie eines XPS-Peaks und die kinetische Energie eines dazugehörigen Auger-Peaks wie in Unterabschnitt 2.5.4 gezeigt summiert, um den Parameter zu bilden. Die F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> können für eine entsprechende Untersuchung auf Graphen / Pt(111) und Pt(111) verwendet werden und sind in Abbildung 4.51 gezeigt. Vor dem Aufbringen des Moleküls ist für keines der beiden Substrate ein Signal in der betrachteten Region zu beobachten. Das in Abbildung 4.51a mittig gezeigte Spektrum von CoPcF<sub>16</sub> im Monolagenbereich auf Graphen / Pt(111) weist einen einzelnen, deutlichen Peak bei einer Bindungsenergie von 687,5 eV auf. Das oben dargestellte Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> weist das gleiche F 1s-Signal auf, jedoch ist es im Vergleich zu dem Peak der Monolage um 0,4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben und bei 687,1 eV zu finden. Dieses Verhalten erinnert an die Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf den Substraten, die in den vorigen Kapiteln erörtert wurden. Ähnlich wie dort kann eine Verschiebung dieser Art auf eine chemische Verschiebung, ausgelöst durch einen Ladungstransfer, an dem die Fluoratome beteiligt sind, hindeuten. Ähnliche Tendenzen sind in den N 1s-Spektren in Abbildung 4.50a zu beobachten.

Die F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111), ohne die Zwischenschicht aus Graphen, sind in Abbildung 4.50b gezeigt. Das Spektrum der Monolage zeigt neben einem deutli-

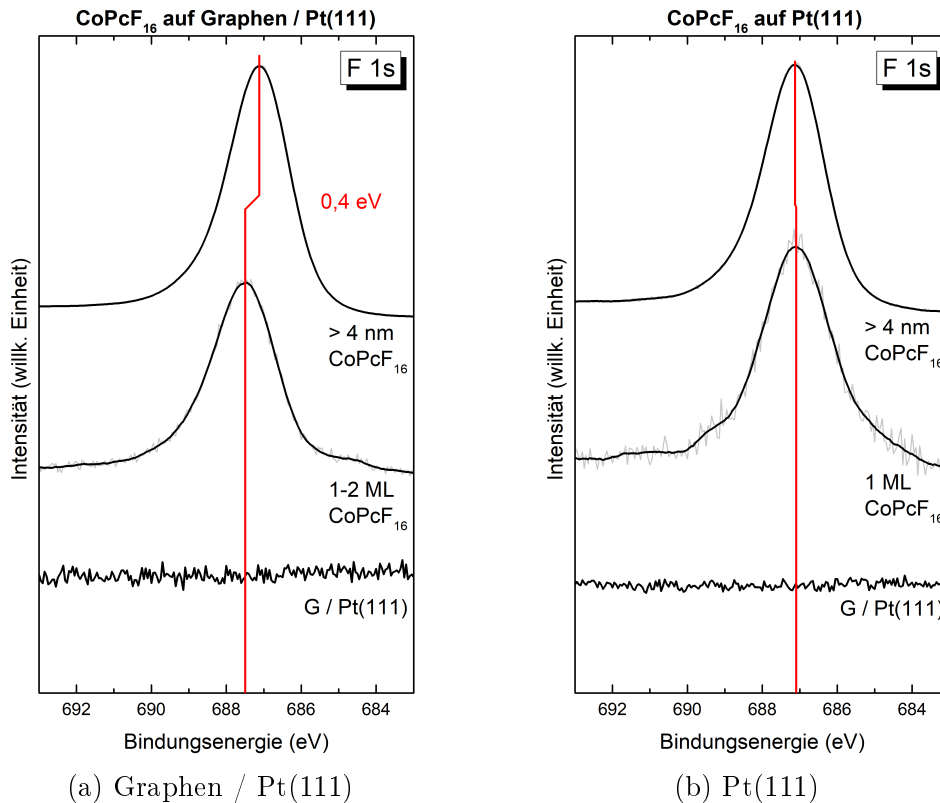


Abbildung 4.51.: F 1s-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) (a) und Pt(111) (b), gemessen mit Al K $\alpha$ -Anregung. Nur das System mit Graphen zeigt eine Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie.

chen Peak bei 687,1 eV auch eine schwache Schulter bei ca. 689 eV, die auf einen *shake-up*-Satelliten zurückzuführen ist. Bei ca. 685 eV ist ein Signal von geringer Intensität zu beobachten. Die energetische Lage kann auf ionische C-F Bindungen zurückgeführt werden<sup>322</sup> und wird häufig in vergleichbaren Spektren beobachtet.<sup>323–325</sup> Da die Intensität dieser Komponente lediglich ca. 2% des Hauptsignals beträgt und somit nicht jedes Molekül der Monolage betroffen ist, wird auf diese nicht weiter eingegangen. Das oben gezeigte Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) zeigt keine merklichen Unterschiede zu den Signalen der Monolage. Der einzelne, intensive Peak ist um weniger als 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben und bei 687,1 eV zu beobachten. Die äußerst geringe Verschiebung kann auf Screening Effekte zurückgeführt werden, wie sie bereits in den Spektren der Stickstoffatome von CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) in Abbildung 4.50b beobachtet wurden. Jedoch ist der Effekte zu klein um exakte Aussagen zu machen. Im Gegensatz zu CoPcF<sub>16</sub> auf dem Substrat mit Graphen können keine Anzeichen für einen Ladungstransfer beobachtet werden. Die energetische Lage der Signale der dicken Schichten CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) und Graphen / Pt(111) ist identisch, was eine vergleichbare elektronische Struktur der Fluoratome auf beiden Substraten nahelegt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

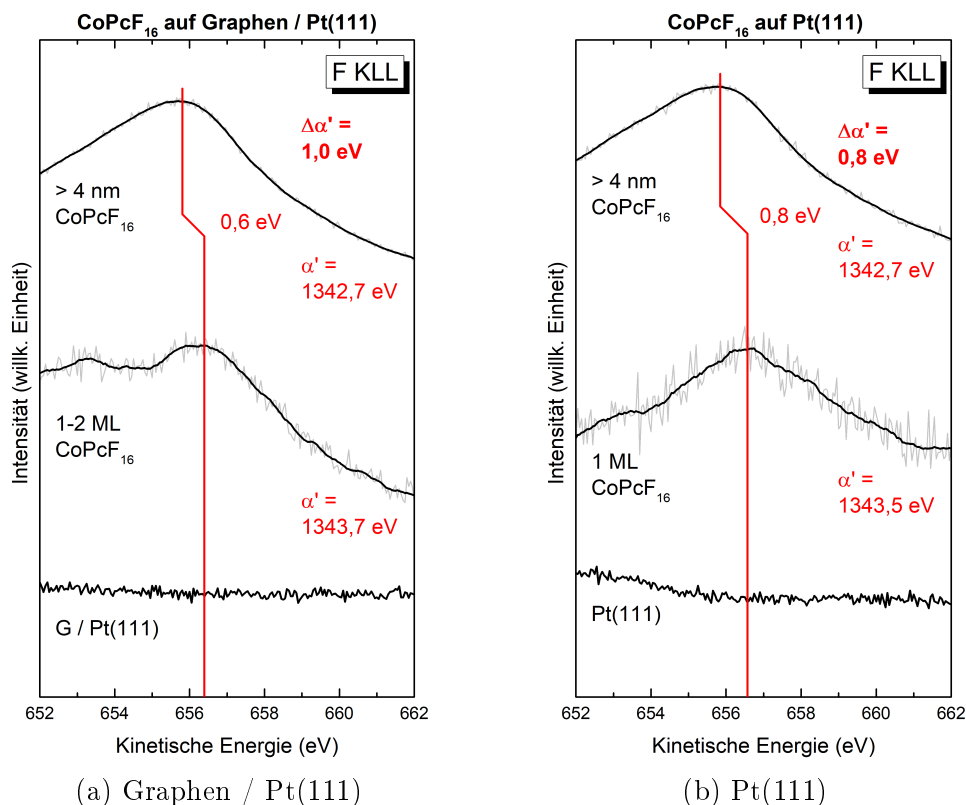


Abbildung 4.52.: F KLL-Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) (a) und Pt(111) (b). Beide Systeme zeigen ähnliche Verschiebungen. Der jeweilige modifizierte Auger-Parameter ist ebenfalls gezeigt und weist vergleichbare Werte auf.

Die zugehörigen Spektren des F KLL-Peaks sind in Abbildung 4.52 gezeigt. Wie üblich für die Darstellung von Auger-Emissionen sind die Intensitäten gegen die kinetische Energie, nicht die Bindungsenergie aufgetragen. Um die Position der sehr breiten Signale zu bestimmen wurde ein Peakfit durchgeführt, der nicht gezeigt ist. Die Spektren von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) sind in Abbildung 4.52a gezeigt. Vor der Adsorption sind keine Signale zu beobachten, in dem Spektrum des Monolagenbereichs hingegen ist ein breites Signal bei einer Energie von 656,2 eV zu sehen. Bei einem Vergleich zu dem oben gezeigten Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> fällt auf, dass das Signal der dickeren Schicht, das sich bei 655,6 eV befindet, um 0,6 eV zu niedrigerer Energie verschoben ist. Eine solche Verschiebung mit steigender Schichtdicke kann wie in Unterabschnitt 2.5.4 erläutert auf eine Abschirmung zurückgeführt werden. Das Verhalten ist für vergleichbare Systeme bekannt<sup>216,219,221,225</sup> und gleicht den Eigenschaften, die CoPcF<sub>16</sub> auf den interkalierten Graphen / Ni(111)-Systemen zeigt, die in den vorigen Kapiteln diskutiert sind. Unter anderem entsteht diese Abschirmung durch eine Polarisation, die das Substrat als Reaktion auf das entstandene Elektronenloch aufweist.

Auch mit Pt(111) als Substrat wurden entsprechende F KLL-Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.52b gezeigt und gleichen dem Verlauf des Systems mit einer Pufferschicht aus Graphen. Nach dem Aufbringen einer Monolage  $\text{CoPcF}_{16}$  auf die saubere Pt(111) Oberfläche, die keinerlei Signal davor zeigt, ist in dem mittig gezeigten Spektrum ein breiter Peak zu erkennen. Mittels nicht gezeigtem Peakfit kann eine kinetische Energie von 656,4 eV ermittelt werden. Das oben dargestellte Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  gleicht den Daten auf Graphen / Pt(111), was auf eine identische elektronische Struktur der Fluoratome, unabhängig von der Zwischenschicht Graphen, für die dicken Schichten hinweist. Der einzelne, breite Peak weist eine Energie von 655,6 eV auf und ist im Vergleich zu dem Signal der Monolage um 0,8 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Als Begründung kann analog zu  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) oben Screening angeführt werden. Betraglich fällt der Effekt direkt auf Pt(111) aufgrund der Nähe zu dem polarisierbaren Metall geringfügig größer aus.

Die modifizierten Auger-Parameter von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111) und Graphen / Pt(111), bestimmt aus den Positionen der F 1s- und F KLL-Peaks, sind ebenfalls in Abbildung 4.52 gezeigt. Auf Graphen / Pt(111) kann für eine  $\text{CoPcF}_{16}$  Bedeckung im Monolagenbereich ein modifizierter Auger-Parameter von 1343,7 eV, für eine ca. 4 nm dicke Schicht von 1342,7 eV bestimmt werden. Die Differenz  $\Delta\alpha'$  beträgt somit 1,0 eV. Direkt auf Pt(111) kann aus dem modifizierten Auger-Parameter der Monolage (1343,5 eV) und der dickeren Schicht (1342,7 eV) ein Wert für  $\Delta\alpha'$  von 0,8 eV für  $\text{CoPcF}_{16}$  bestimmt werden. Nach Gleichung 2.17 steht die Änderung des modifizierten Auger-Parameters mit der dynamischen Relaxationsenergie  $R_D$  in Zusammenhang, einer Größe, die als Maß für den Energiegewinn durch die Relaxation als Reaktion auf das entstandene Elektronenloch in der Zeitskala der Photoemission betrachtet werden kann. Aus den bestimmten Änderungen der modifizierten Auger-Parameter können dynamische Relaxationsenergien von 0,5 eV für  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) und 0,4 eV auf Pt(111) bestimmt werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der modifizierte Auger-Parameter aufgrund der Berechnung durch Summierung zweier Peakpositionen doppelt fehlerbehaftet ist, so dass keine deutlichen Informationen aus dem geringen Unterschied der Werte von  $R_D$  zwischen den beiden Substraten gezogen werden können. Wie in Unterabschnitt 2.5.4 ausführlich erläutert, werden in der Regel Werte von 0,3 bis 0,5 eV<sup>216,217,221,276</sup> für Beiträge des Screenings durch Polarisation angenommen. Dem folgend können die hier beobachteten dynamischen Relaxationsenergien in diesem Rahmen verstanden werden. Durch Umverteilung von Ladungsverteilung bildet das dielektrische Substrat eine Spiegelladung aus, die das durch Photoemission entstandene Elektronenloch stabilisiert. Findet diese Relaxation innerhalb der Zeitskala der Photoemission statt, wird die gewonnene Energie auf das emittierte Elektron übertragen. Im Fall von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111) sind entsprechende Verschiebungen des N 1s- und F 1s-Peaks zu höherer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke ebenfalls zu beobachten, so dass die Folgerung eines Polarisationscreenings schlüssig erscheint. Auf Graphen / Pt(111) hingegen zeigen die F 1s- und N 1s-Signale von  $\text{CoPcF}_{16}$  keine Verschiebung, die für diesen Effekt zu erwarten wäre. Die Überlagerung der Verschiebung durch einen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Ladungstransfer unter Beteiligung des Makrozyklus, der eine chemische Verschiebung bewirkt, liegt nahe und konnte in den vorigen Kapiteln bereits zahlreich für  $\text{CoPcF}_{16}$  auf interkaliertem Graphen / Ni(111) gezeigt werden.

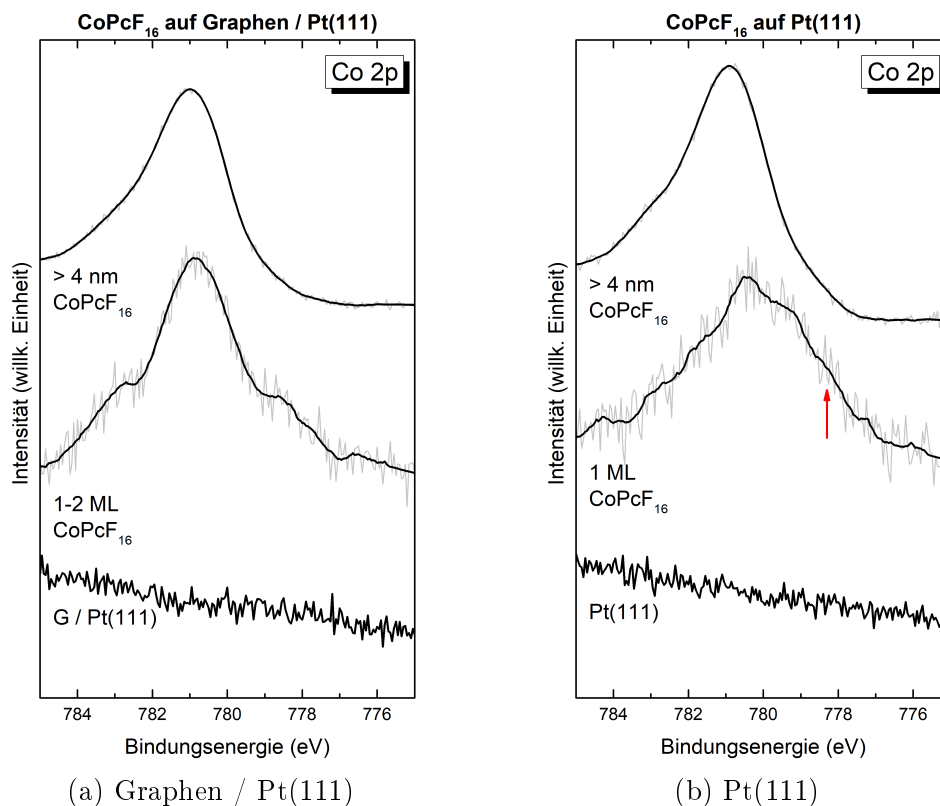


Abbildung 4.53.: Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  in verschiedenen Schichtdicken auf Graphen / Pt(111) (a) und direkt auf Pt(111) (b), gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Ohne die Pufferschicht aus Graphen sind deutliche Anzeichen einer Grenzflächenspezies zu sehen.

Abbildung 4.53 zeigt die Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111) und Graphen / Pt(111), aus denen weitere Informationen bezüglich der Rolle des Zentralatoms, das häufig an Wechselwirkungen und Ladungstransfers beteiligt ist, gewonnen werden können. Wie in dem jeweils unten gezeigten Spektrum des Substrats vor dem Aufbringen des Moleküls zu sehen ist, weist der Untergrund einen merklichen Anstieg zur Seite höherer Bindungsenergie auf. Dieser Anstieg dominiert die Spektren im Monolagenbereich merklich, so dass aus diesen keine verlässlichen Aussagen möglich wären. Zu diesem Zweck wurde eine Korrektur durchgeführt und der Untergrund nach entsprechender Gewichtung der Schichtdicke abgezogen. Das resultierende Spektrum einer Bedeckung im Monolagenbereich von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) ist in Abbildung 4.53a mittig gezeigt. Das Spektrum zeigt einen deutlichen Peak bei 780,8 eV, einer Lage, die dem  $\text{Co}^{2+}$ -Ion zugeordnet werden kann.<sup>42,275,282</sup> Darüber hinaus ist auf der Seite höherer Bindungsenergie die bekannte, komplexe Multiplettstruktur zu erkennen, die ebenfalls für das genannte Ion spricht. Auch auf der Seite niedrigerer Energie ist eine schwache

Schulter bei ca. 778 eV zu sehen. Die Lage des Signals entspricht reduziertem Cobalt, welches durch einen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül entstehen kann. Da es sich jedoch nur um eine schwach ausgeprägte Schulter handelt liegt eine Wechselwirkung mancher Moleküle aufgrund von Defekten im Graphen nahe. Einflüsse des Multipletts können außerdem nicht von der Hand gewiesen werden, ebenso wie die Auswirkung spezifischer Adsorptionsplätze, die zu unerwarteten Wechselwirkungen auf anderweitig inerten Oberflächen führen können.<sup>302</sup> Ähnliches Verhalten wurde in Abschnitt 4.3 für CoPc auf Kupfer interkaliertem Graphen / Ni(111) diskutiert. Bei diesem System konnte ein genereller Ladungstransfer ausgeschlossen werden, so dass eine vergleichbare Interpretation hier angebracht scheint. Das oben gezeigte Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht zeigt hingegen lediglich einen einzelnen, deutlichen Peak mit ausgeprägter Multiplettstruktur bei einer Bindungsenergie von 781,0 eV. Das Signal entspricht wie oben erwähnt dem  $\text{Co}^{2+}$ -Ion, wie es für das Zentralatom in  $\text{CoPcF}_{16}$ , das keinen Ladungstransfer erfährt, erwartet wird.<sup>281</sup> Die geringe Verschiebung des Signals ist auf Screening zurückzuführen.  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) zeigt somit keine deutlichen Anzeichen für einen Ladungstransfer auf das Zentralatom. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem in Abschnitt 4.1 diskutierten  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Ni(111), welches einen deutlichen Ladungstransfer mit einhergehender Reduktion des Zentralatoms aufweist. Eine größere Ähnlichkeit zu Gold (Abschnitt 4.4) oder Germanium (Abschnitt 4.5) interkaliertem Graphen / Ni(111) kann beobachtet werden. Auf diesen Substraten mit nahezu freistehendem Graphen ist ebenfalls kein Ladungstransfer auf das Cobalt-Ion von  $\text{CoPcF}_{16}$  zu beobachten.

Die entsprechenden Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  direkt auf Pt(111) sind in Abbildung 4.53b gezeigt. Das oben dargestellte Spektrum einer ca. 4 nm dicken Schicht weist einen einzelnen Peak bei 781 eV auf, der über eine ausgeprägte Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie verfügt, die auf die komplexe Multiplettstruktur zurückzuführen ist. Das Signal gleicht der Struktur des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) und belegt somit, dass sich das Zentralatom elektronisch auf den beiden Substraten nicht unterscheidet, wenn kein Kontakt zur Grenzfläche besteht. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung des mittig gezeigten Spektrums der Monolage. Auch hier wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt, wodurch die Form des Signals zu erklären ist. Ein sehr breiter Peak mit mehreren Strukturen an den Flanken ist zu erkennen, das Maximum befindet sich bei 780,7 eV. Die Verschiebung um ca. 0,3 eV ist auf Screening (Unterabschnitt 2.5.4) zurückzuführen. Auf der Seite höherer Bindungsenergie ist die ausgeprägte Multiplettstruktur zu erkennen, jedoch ist diese weniger deutlich betont als in den anderen diskutierten Spektren. Sehr auffällig hingegen ist die sehr breite Struktur auf der Seite niedrigerer Energie, bei ca. 778 eV, in der Darstellung durch einen roten Pfeil markiert. Dieses Signal ist in dem Spektrum der dickeren Schicht nicht zu beobachten und kann daher einer Grenzflächenspezies zugeordnet werden, die durch einen Ladungstransfer und daraus resultierender Reduktion des Cobalts entsteht.<sup>275,281,283,284</sup> Vergleichbares Verhalten konnte zum Beispiel in Abschnitt 4.1 für  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Ni(111) oder auch für CoPc auf Ni(111)<sup>49</sup> beobachtet werden. Zusammenfassend deuten die Co 2p-Spektren an, dass bei  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111) ähnlich

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wie im Fall des verwandten CoPc auf Pt(111)<sup>54</sup> oder FePc auf Ni(111)<sup>52</sup> ein Ladungstransfer auf das Zentralatom erfolgreich durch das Einführen einer Pufferschicht aus Graphen unterbunden werden kann.

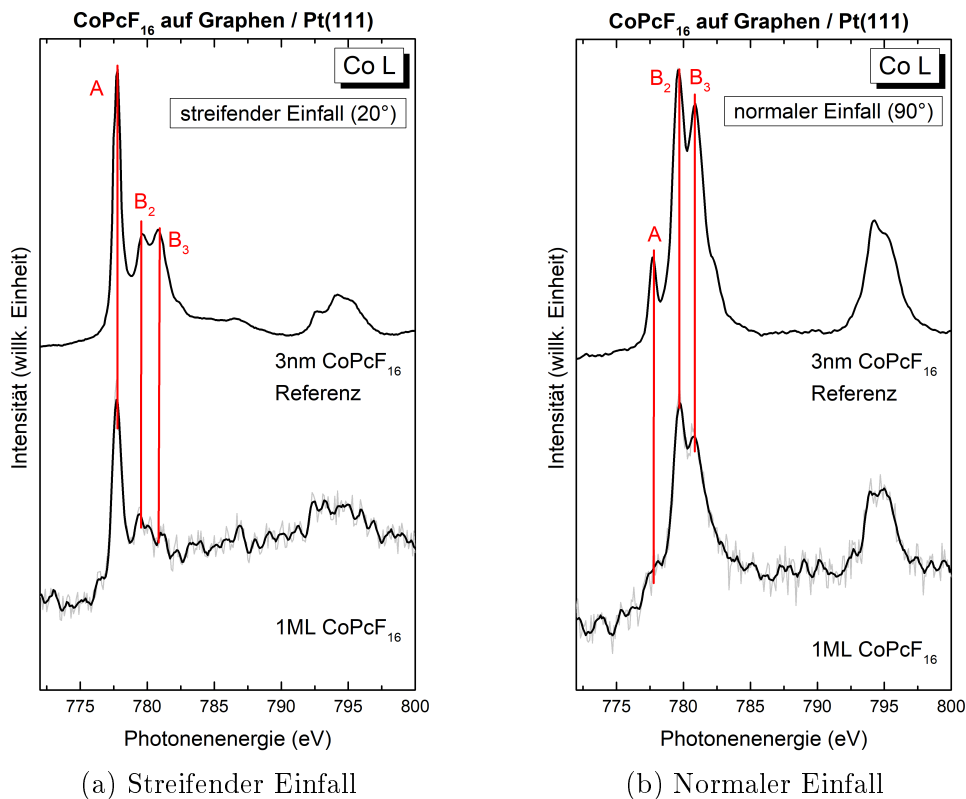


Abbildung 4.54.: XAS Messungen der Co-L Kante von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111), gemessen mit streifendem (a) und normalen (b) Einfall der Synchrotronstrahlung. Gezeigt ist eine Monolage und eine ca. 3nm dicke Referenz. Nur geringe Unterschiede sind in Abhängigkeit der Schichtdicke zu sehen.

Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung können Absorptionsmessungen mit durchstimmbarer Röntgenstrahlung durchgeführt werden, die zahlreiche Informationen über die unbesetzten Zustände des betrachteten Übergangs zugänglich machen. Eine Betrachtung der Co-L Kante von CoPcF<sub>16</sub> ermöglicht somit weitere Aussagen über Wechselwirkungen und Ladungstransfers, die das System an der Grenzfläche zu Graphen / Pt(111) erfährt. Ein möglicher Dichroismus kann genutzt werden, um Schlüsse über die Orientierung der beteiligten Orbitale zu ziehen.<sup>42</sup> Anhand der in Abbildung 4.49 gezeigten Messungen der N-K Kante konnte gezeigt werden, dass CoPcF<sub>16</sub> bevorzugt flach liegend auf Graphen / Pt(111) orientiert ist, so dass bei Anregung mit streifendem Einfall der Strahlung Übergänge in Orbitale senkrecht zur Molekülebene wie beispielsweise  $d_{z^2}$  zugänglich sind. Im Umkehrschluss begünstigt eine Anregung mit senkrechtem Einfall Anregungen in Orbitale parallel zur Molekülebene, wie zum Beispiel  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$ . In Abbildung 4.54 sind XAS-Messungen mit streifendem und



senkrecht einfallender Strahlung der Co-L Kante von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) gezeigt. Da sämtliche diskutierten Effekte an der  $L_3$ -Kante stärker ausgeprägt sind als an der weniger intensiven  $L_2$ -Kante, wird ausschließlich der Bereich der ersteren zwischen 775 und 785 eV betrachtet. Die jeweils oben dargestellte Referenz ist eine ca. 3 nm dicke Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Kupfer interkaliertem Graphen.<sup>298</sup> Dieses System wurde in Abschnitt 4.3 vorgestellt und weist ebenfalls eine bevorzugt liegende Orientierung der Moleküle auf. Wie in bereits gezeigten Absorptionsspektren werden Übergänge senkrecht zur Molekülebene mit „A“ benannt, Übergänge parallel dazu mit „B“. In Abbildung 4.54a sind die Spektren mit streifend einfallender Synchrotronstrahlung bezüglich der Probenoberfläche, und damit Molekülebene, gezeigt. Das unten dargestellte Spektrum des Monolagenbereichs wird von einem intensiven Signal A bei einer Photonenenergie von ca. 778 eV dominiert. Aufgrund der Winkelabhängigkeit kann dieser Peak einem Übergang senkrecht zur Molekülebene zugeordnet werden. Ebenfalls zu erkennen sind zwei Signale  $B_2$  und  $B_3$ , die Übergängen in Orbitale mit einer paralleler Ausrichtung zur Molekülebene zugeordnet werden können. Da aus technischen Gründen bei streifendem Einfall der Strahlung von  $20^\circ$  und nicht  $0^\circ$  gemessen wurde, sind Übergänge parallel zur Molekülebene ebenfalls angeregt, jedoch wie zu beobachten mit geringer Intensität. Ein Vergleich mit der oben gezeigten Referenz verdeutlicht, dass nur geringe Unterschiede in der Spektrenform vorliegen. Es sind ebenfalls die Signale der A-,  $B_2$ - und  $B_3$ -Übergänge zu sehen, auch die energetische Lage ist unverändert. Die Intensität von A ist relativ zu den B-Übergängen geringfügig kleiner, das Signal liegt im Vergleich zur dickeren Schicht ca. 10% abgeschwächt vor. Eine teilweise Füllung des unbesetzten Orbitals ( $d_{z^2}$ ), das A zugeordnet wird, bewirkt, dass es mit geringerer Wahrscheinlichkeit für Übergänge zur Verfügung steht und somit das zugehörige Signal weniger intensiv ausfällt. Die Co 2p-Spektren in Abbildung 4.53a haben ebenfalls durch eine entsprechende Schulter Anzeichen für ein geringes Vorhandensein einer reduzierten Spezies gezeigt. Da die Spektren der Monolage und der Referenz sich von der geringfügig verschiedenen Intensität abgesehen jedoch gleichen kann davon ausgegangen werden, dass kein Ladungstransfer oder Hybridisierung zwischen dem Substrat und dem Molekül stattfindet.

Die zugehörigen Spektren, die mit senkrecht einfallender Strahlung aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.54b gezeigt. Das unten gezeigte Spektrum einer Monolage  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111) zeigt intensive Übergänge bei ca. 780 eV ( $B_2$ ) und 781 eV ( $B_3$ ). Ebenfalls zu beobachten ist eine schwache Schulter A bei einer Photonenenergie von 778 eV, die einem Übergang senkrecht zur Molekülebene zugeordnet werden kann. Da das erwähnte  $d_{z^2}$ -Orbital nicht nur ausschließlich sondern lediglich größtenteils Elektronendichte senkrecht zur Molekülebene aufweist, jedoch auch über einen nicht zu vernachlässigenden Anteil innerhalb der Molekülebene verfügt, ist das Auftreten dieses Signals selbst bei senkrechter Bestrahlung nicht unüblich. Das oben dargestellte Spektrum der Referenz weist die gleichen Signale bei vergleichbaren Positionen auf. Das Verhältnis zwischen den beiden Anregungen parallel zur Molekülebene  $B_2$  und  $B_3$  ist nahezu identisch. Die geringe Intensität von A in dem Spektrum der Monolage macht eine genaue Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von A und B

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

schwierig, jedoch sind in erster Näherung keine Unterschiede zu dem Verhältnis des Spektrums der Referenz zu ermitteln. Da das Spektrum einer dicken Schicht, die keinen Wechselwirkungen der Grenzfläche ausgesetzt ist, keine merklichen Unterschiede zu dem der Monolage zeigt, kann angenommen werden, dass kein Ladungstransfer und keine Hybridisierung zwischen  $\text{CoPcF}_{16}$  und Graphen / Pt(111) stattfindet. Die Spektren und die beobachtete Winkelabhängigkeit gleicht berichteten Daten von CoPc auf Graphen / Pt(111)<sup>54</sup>, für das ebenfalls gezeigt werden konnte, dass eine Pufferschicht aus Graphen die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Molekül erfolgreich verhindern kann. In diesem Aspekt verhält sich Graphen auf Platin wie durch Interkalation mit  $\text{Ge}^{246}$  oder  $\text{Au}^{54,298}$  auf Nickel (Abschnitt 4.5 und Abschnitt 4.4) und weist nahezu freistehenden Charakter auf, da es sowohl im Fall von CoPc als auch von  $\text{CoPcF}_{16}$  eine Blockade von Wechselwirkungen an der Grenzfläche ermöglicht.

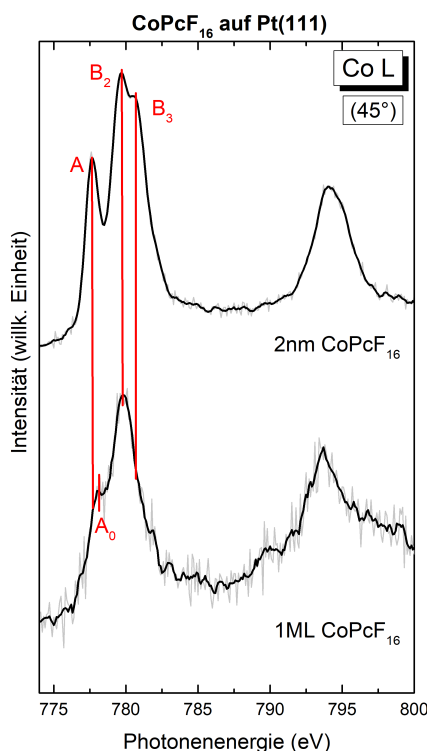


Abbildung 4.55.: XAS Messungen der Co-L Kante von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111), gemessen bei einem Winkel von  $45^\circ$  der einfallenden Strahlung. Gezeigt ist eine Monolage und eine ca. 2 nm dicke Schicht. Deutliche Unterschiede sind in Abhängigkeit der Schichtdicke zu sehen.

Um den Einfluss von Graphen auf die Wechselwirkungen zwischen Pt(111) und  $\text{CoPcF}_{16}$  zu verdeutlichen sind die Spektren von XAS-Messungen der Co-L Kante von  $\text{CoPcF}_{16}$  direkt auf Pt(111) in Abbildung 4.55 gezeigt. Die Darstellung zeigt unten Daten einer Monolage, während oben das Spektrum einer ca. 2 nm dicken Schicht abgebildet ist. Da lediglich auf einen möglichen Ladungstransfer und auf eine Hybridisierung eingegangen werden soll wird auf eine Diskussion des Dichroismus verzichtet und Spektren,

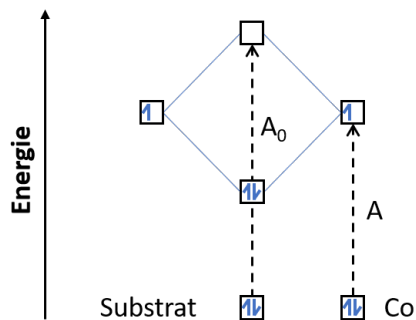


Abbildung 4.56.: Schematische Darstellung der Hybridisierung von Co und Substrat. Der Übergang  $A_0$  tritt durch die in der Mitte dargestellte Hybridisierung auf, während Systeme ohne Hybridisierung den Übergang A zeigen.

die mit einem Einfallswinkel der anregenden Strahlung von  $45^\circ$  bezüglich der Probenoberfläche gemessen wurden, gezeigt. Das oben dargestellte Spektrum einer ca. 2 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf  $\text{Pt}(111)$  zeigt drei deutliche Signale: Ein Übergang A bei ca. 778 eV, das einer Anregung in ein Orbital senkrecht zur Molekülebene zugeordnet wird und die beiden Übergänge  $B_2$  und  $B_3$  bei ca. 780 eV bzw. ca. 781 eV, zugehörig zu Orbitalen parallel zur Molekülebene. Da bei einem Winkel der einfallenden Strahlung von  $45^\circ$  sowohl Übergänge in Orbitale parallel als auch senkrecht zur Oberfläche angeregt werden, ist das Vorhandensein beider Orientierungen zu erwarten. Vereinfacht kann das Spektrum als eine Überlagerung eines Spektrums gemessen bei  $0^\circ$  und eines Spektrums gemessen bei  $90^\circ$  verstanden werden. In erster Näherung ist eine Übereinstimmung mit dem resultierenden Spektrum einer dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen /  $\text{Pt}(111)$  in Abbildung 4.54 naheliegend, während die gleiche Form auch bei Messungen dicker Schichten  $\text{CoPc}$  auf  $\text{Pt}(111)$  mit vergleichbaren Winkeln zu beobachten ist.<sup>54</sup> Ein drastisch anderes Bild zeigt das unten dargestellte Spektrum einer Monolage. Lediglich die  $B_2$ -Struktur kann mit dem Spektrum der dicken Schicht in Einklang gebracht werden.  $B_3$  ist nicht länger als Peak auszumachen. Die deutliche Abschwächung des Signals legt eine zumindest teilweise Füllung der zugehörigen Orbitale nahe, so dass in diese nicht mehr angeregt werden kann. Durch einen Elektronentransfer in diese Orbitale findet eine vergleichbare Füllung statt. Ein entsprechender Ladungstransfer konnte bereits in den Co 2p-Spektren in Abbildung 4.53b beobachtet werden. Anstelle des A-Peaks ist ein Signal  $A_0$  bei einer Photonenenergie von ca. 779 eV zu sehen. Wie in Unterabschnitt 4.3.2 angesprochen kann die Verschiebung dieses Peaks von einer Hybridisierung des Co  $d_{z^2}$ -Orbitals mit Zuständen des Platins stammen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.56 schematisch dargestellt. Auf Graphen /  $\text{Ni}(111)$  konnte eine vergleichbare Hybridisierung in XAS-Messungen beobachtet werden.<sup>42,49</sup> Die beschriebene Hybridisierung des  $d_{z^2}$ -Orbitals mit den  $\text{Pt}(111)$ -Zuständen führt zu einer Aufspaltung des resultierenden Zustands in eine energetisch tiefer liegende, besetzte und eine höher liegende, unbesetzte Komponente, wodurch ein Energiegewinn für das System erzielt wird. Anstatt einer Anregung in das  $d_{z^2}$ -Orbital, wie sie in dem System ohne Hybri-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

disierung stattfinden würde, wird das Elektron nun in den neu gebildeten, energetisch höherliegenden, unbesetzten Zustand angeregt. Aufgrund der höheren energetischen Lage tritt der zugehörige Peak bei einer größeren Photonenenergie auf. Somit legen die Daten der XAS-Messungen nahe, dass im Fall von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf  $\text{Pt}(111)$  sowohl ein Ladungstransfer stattfindet, da das B-Signal der Monolage deutlich abgeschwächt ist, als auch eine Hybridisierung zu beobachten ist, die bewirkt dass  $A_0$  anstatt  $A$  auftritt. Im Gegensatz dazu weisen die vergleichbaren Spektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen /  $\text{Pt}(111)$  keine analogen Wechselwirkungen auf, wodurch die Wirkung von Graphen auf Platin zur Blockade eines Ladungstrfers bestätigt wird.

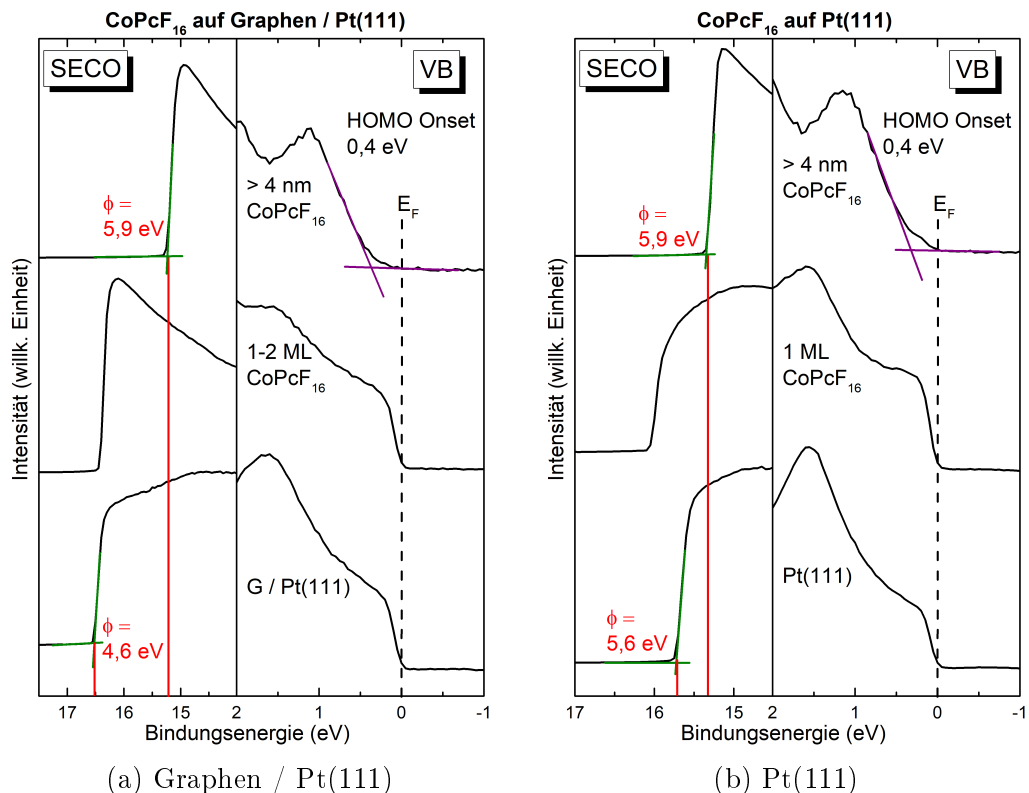


Abbildung 4.57.: Valenzbandspektren zur Bestimmung von HOMO und SECO von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen /  $\text{Pt}(111)$  (a) und  $\text{Pt}(111)$  (b), gemessen mit He I Anregung. Rechts ist jeweils die HOMO Region nahe der Fermi-Kante, links der Bereich des SECO gezeigt. Lediglich die Austrittsarbeiten der Substrate unterscheiden sich.

Sind die Austrittsarbeiten der einzelnen Komponenten des Systems sowie die Position des HOMO der organischen Schicht bekannt, so können Energieniveau-Diagramme erstellt werden, die Aussagen über den gesamten Ladungstransfer über die Grenzfläche ermöglichen. In Abbildung 4.57 sind exemplarische Valenzbandspektren gezeigt, aus denen die benötigten Daten ermitteln werden können. Die bei der Messung verwendete Vorspannung von  $10 \text{ V}$  ist in der Darstellung durch eine entsprechende Verschiebung kompensiert. Jeweils links in der Abbildung ist der Bereich um den SECO gezeigt,

aus dem die Austrittsarbeiten bestimmt werden können während die rechte Seite die Region der Fermi-Kante zeigt. Dort kann die HOMO-Position ermittelt werden. Wie auch auf den Nickel basierten Systemen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden, ist zu beobachten, dass die Zustände des Platins den Bereich nahe der Fermi-Kante stark dominieren, so dass eine exakte Bestimmung der HOMO-Position in den Spektren des Monolagenbereichs nicht zuverlässig möglich ist. Stattdessen werden die Daten der jeweils ca. 4 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  für die Ermittlung verwendet. Abbildung 4.57a zeigt die Valenzbandspektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111). Auf der linken Seite kann die Austrittsarbeit des Substrats abgelesen werden, die wie bereits in Unterabschnitt 4.6.1 erwähnt 4,6 eV beträgt. Ebenfalls zu sehen ist eine Austrittsarbeit von 5,9 eV für eine ca. 4 nm dicke Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$ . Der Wert entspricht den Austrittsarbeiten, die auf den Systemen, die Inhalt der vorigen Kapitel sind, ebenfalls für  $\text{CoPcF}_{16}$  bestimmt werden konnten. Die HOMO-Position, die aus dem oben gezeigten Spektrum einer dickeren Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  auf der rechten Seite abgelesen werden kann, beträgt 0,4 eV, in bester Übereinstimmung mit den Werten für vergleichbare Schichten auf den Nickel basierten Substraten und der Literatur.<sup>287</sup>

Wird keine Pufferschicht aus Graphen auf Platin aufgebracht, so ergeben sich die in Abbildung 4.57b gezeigten Valenzbandspektren von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Pt(111). Das Verhalten der jeweils oben dargestellten ca. 4 nm dicken Schicht  $\text{CoPcF}_{16}$  zeigt keinerlei Unterschiede zu dem oben erwähnten System mit Graphen auf Platin. Die Position des HOMOs, die rechts aus dem Bereich um die Fermi-Kante bestimmt werden kann, beträgt unabhängig von der Abwesenheit des Graphens 0,4 eV. Auch die Austrittsarbeit der dicken Schicht, die aus dem links gezeigten SECO ermittelbar ist, liegt genau wie auf Graphen / Pt(111) bei 5,9 eV. Lediglich die Austrittsarbeit des Substrats, unten gezeigt, weist eine deutliche Abweichung auf und liegt, wie üblich für Pt(111), bei 5,6 eV.<sup>317</sup>

Aus den Positionen des HOMOs, des SECOs und daraus resultierend den Werten der Austrittsarbeiten können die in Abbildung 4.58 gezeigten Energieniveau-Diagramme erstellt werden. Abbildung 4.58a zeigt den Fall für  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Pt(111). Das Ionisationspotential des Moleküls von 6,3 eV ergibt sich aus der Summe der Austrittsarbeit (5,9 eV) und der Position des HOMOs (0,4 eV). Der Wert von  $IP$  stimmt gut mit den Potentialen überein, die in den vorangegangenen Kapiteln auf den Nickel basierten Substraten bestimmt werden konnten. Aus der relativen Lage der Vakuumniveaus  $E_V$  kann ein Grenzflächendipol von 1,3 eV ermittelt werden. Die Größe des Dipols übersteigt die bekannten Werte von 0,3 bis 0,6 eV, die für Einflüsse des *push-back*-Effekts auf den Grenzflächendipol erwartet werden und weist die umgekehrte Richtung auf.<sup>210-213</sup> Zur Erklärung des hohen Betrags muss ein Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül in Betracht gezogen werden, durch den das System die chemischen Potentiale bei der Adsorption ausgleicht. Ähnlich wie im Fall von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Graphen / Au / Ni(111) (siehe Abschnitt 4.4) kann trotz des großen Grenzflächendipols kein Ladungstransfer auf das Zentralatom festgestellt werden, da weder die Co 2p-Spektren noch die Messungen der Co-L Kante einen Übertrag von Ladung aufgezeigt haben. Daher ist eine maßgebliche Beteiligung des Makrozyklus naheliegend. Eine chemische Verschie-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

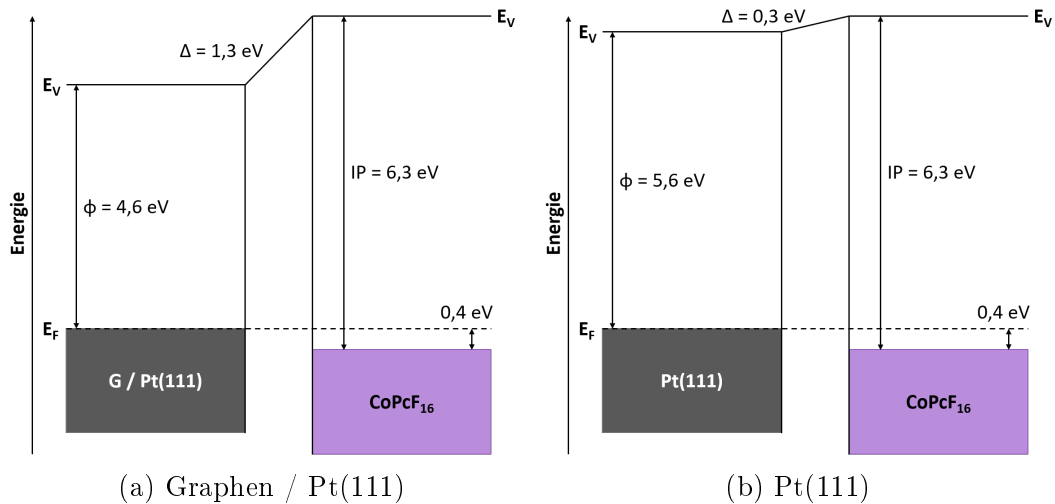


Abbildung 4.58.: Energieniveau-Diagramme von jeweils ca. 4 nm CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) (a) und Pt(111) (b). Austrittsarbeiten, Position des HOMO und  $IP$  stammen aus den Daten von Abbildung 4.57. Deutliche Unterschiede in der Größe der Grenzflächendipole sind zu beobachten.

bung der F 1s- und N 1s-Peaks konnte hingegen beobachtet werden, die verdeutlicht, dass die Atome des Makrozyklus einer Wechselwirkung an der Grenzfläche ausgesetzt sind. Diese scheint jedoch komplex und möglicherweise bidirektional auszufallen, wie für vergleichbare Systeme häufig beobachtet werden kann.<sup>43,275,281</sup>

Das Energieniveau-Diagramm, welches sich aus den ermittelten Daten von CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) für das System ohne Graphen erstellen lässt, ist in Abbildung 4.58b gezeigt. Wie bereits erwähnt weist CoPcF<sub>16</sub> die gleiche Austrittsarbeit und Position des HOMO auf beiden Substraten auf, so dass der einzige, merkliche Unterschied des Diagramms in der grundlegend anderen Austrittsarbeit (5,6 eV) von Pt(111) liegt. Diese bewirkt eine Ausrichtung der Vakuumniveaus, aus der ein Grenzflächendipol von 0,3 eV resultiert. Wie bereits oben erwähnt liegt dieser Wert in einem Rahmen, der durch eine Umverteilung von Elektronendichte und Polarisation erklärt werden kann. Der kleine Betrag legt einen ausgeglichenen oder keinen Ladungstransfer nahe, wobei die generelle Richtung aufgrund des Vorzeichens von dem Substrat auf das Molekül erfolgt. Die XAS- und XPS-Daten des Zentralatoms deuten einen entsprechenden Ladungstransfer von dem Substrat auf das Cobalt-Ion an, wobei ein Rücktransfer von CoPcF<sub>16</sub> auf das Platin und somit ein bidirektionaler und komplexer Austausch von Ladung aufgrund des niedrigen Grenzflächendipols, der einen ausgeglichenen Ladungstransfer nahelegt, nicht ausgeschlossen werden kann.

### 4.6.3. Zusammenfassung des Graphen / Platin - Systems

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Kapiteln, in denen Nickel als grundlegender Baustein verwendet wurde, hat sich dieser Abschnitt mit den Eigenschaften von Graphen auf Platin befasst. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Pufferschicht Graphen auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche von CoPcF<sub>16</sub> und Graphen / Pt(111) bzw. Pt(111) untersucht. Das epitaktische Wachstum von Graphen auf Platin wurde analog zu der Prozedur auf Nickel durchgeführt, die Schicht wurde durch chemische Gasphasenabscheidung und autokatalytischer Zersetzung von Propen auf der heißen Metalloberfläche herbeigeführt. Zur Charakterisierung wurden ebenfalls Valenzband- und C 1s-Spektren neben einer Bestimmung der Austrittsarbeit und Schichtdicke verwendet. Aus den gemessenen Spektren des Valenzbands konnte eine Position des Graphen  $\pi$ -Bands von 7,6 eV bestimmt werden, woraus ein p-Dotierung des Graphens geschlossen wurde. Hierdurch ergibt sich ein deutlicher Kontrast zu den Substraten der vorigen Kapiteln, in denen, abgesehen von Graphen / Au / Ni(111), eine unterschiedlich stark ausgeprägte n-Dotierung beobachtet werden konnte.

Nach der Charakterisierung und Bestätigung der erfolgreichen Synthese von Graphen wurden die Eigenschaften und Wechselwirkungen an der Grenzfläche von CoPcF<sub>16</sub> und Graphen / Pt(111) ausführlich diskutiert. Um den Einfluss der Pufferschicht Graphen zu beleuchten, wurden ebenfalls Messungen von CoPcF<sub>16</sub> direkt auf Pt(111) diskutiert, die zeigen sollen, inwiefern Graphen die Wechselwirkungen an der Grenzfläche beeinflusst. Anhand von Absorptionsspektren der N-K Kante konnte der *search-light*-Effekt<sup>116,300</sup> verwendet werden um zu zeigen, dass CoPcF<sub>16</sub> bevorzugt flach liegend auf Graphen / Pt(111) angeordnet ist.

Ein deutlicher Einfluss des Graphens konnte in den Wechselwirkungen des Zentralatoms an der Grenzfläche beobachtet werden. Im Fall von CoPcF<sub>16</sub> direkt auf Pt(111) konnte eine Reduktion des Cobalt-Ions durch einen Ladungstransfer beobachtet werden. Ebenso war es durch Absorptionmessungen der Co-L Kante möglich, einen entsprechenden Austausch von Ladungen und eine Hybridisierung des d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals mit Zuständen des Substrats, wie für vergleichbare Systeme bekannt<sup>42,49</sup>, zu beobachten. Das Einführen einer Pufferschicht aus Graphen hingegen verhindert diese Wechselwirkungen eindrucksvoll: Weder in den Co 2p-Spektren, noch in den Absorptionmessungen der Co-L Kante von CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) konnte ein deutlicher Ladungstransfer beobachtet werden. Bezüglich des Cobalt-Ions ermöglicht Graphen auf Platin eine Blockade des Ladungstransfers, wodurch das System deutliche Ähnlichkeiten zu freistehendem Graphen oder Gold interkaliertem Graphen auf Nickel aufweist<sup>54</sup>, jedoch ist im Fall von Platin keine Interkalation nötig, die eine starke Kopplung des Graphens zu dem Metall unterbindet, um den Ladungstransfer auf das Zentralatom zu manipulieren.

Auch auf den Makrozyklus hat Graphen als Pufferschicht einen merklichen Einfluss. Sowohl die F 1s-, als auch die N 1s-Peaks von CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) weisen Einflüsse von Screening auf. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass im Fall von CoPcF<sub>16</sub>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

auf Graphen / Pt(111) eine chemische Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung aufgrund eines Ladungstransfers unter Beteiligung des Makrozyklus stattfindet.

Eine dynamische Relaxationsenergie von 0,4 bis 0,5 eV konnte aus den Daten des modifizierten Auger-Parameters der Fluoratome von CoPcF<sub>16</sub> auf Pt(111) bzw. Graphen / Pt(111) berechnet werden, die in einem Rahmen von Polarisationscreening erklärt werden konnte. Da im Fall des Systems mit einer Pufferschicht aus Graphen keine entsprechende Verschiebung in den untersuchten Spektren gefunden werden konnte, die eine solche Abschirmung nach sich zieht, wurde diskutiert, inwiefern diese durch chemische Einflüsse wie einen Ladungstransfer, an dem der Makrozyklus beteiligt ist, überlagert und kompensiert werden kann.

Für CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Pt(111) konnte ein großer Grenzflächendipol von 1,3 eV bestimmt werden, der für einen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Molekül spricht. Die maßgebliche Rolle des Makrozyklus wurde diskutiert. Für das System ohne Graphen konnte gezeigt werden, dass die hohe Austrittsarbeit des Platins einen Grenzflächendipol von lediglich 0,3 eV bedingt. Zwar konnte in den Spektren des Zentralatoms ein Ladungstransfer auf das Molekül beobachtet werden, jedoch kann ein komplexer und möglicherweise bidirektionaler Ladungstransfer<sup>43,275,281</sup> unter Beteiligung des Makrozyklus nicht ausgeschlossen werden.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass eine Pufferschicht schwach p-dotierten Graphens auf Platin ausreichend ist, die anderweitig ausgeprägten Ladungstransfers, unter anderem auf das Zentralatom, an der Grenzfläche von CoPcF<sub>16</sub> und Pt(111) zu unterbinden. Auf Graphen / Pt(111) konnte kein Übertrag von Elektronen auf das Cobalt-Ion festgestellt werden, während dieser direkt auf Pt(111) deutlich zu beobachten ist. Insofern ist das System vergleichbar mit CoPc auf Graphen / Pt(111)<sup>54</sup> und FePc auf Graphen / Ni(111)<sup>52</sup>, zwei Systeme in denen ebenfalls lediglich eine Pufferschicht aus Graphen nötig ist, um die Wechselwirkungen zu unterbinden. Andererseits wird für CoPcF<sub>16</sub> auf Nickel basierten Systemen eine Interkalation des Graphens mit Gold<sup>298</sup> (Abschnitt 4.4) oder Germanium<sup>246</sup> (Abschnitt 4.5) benötigt, um die Wechselwirkungen an der Grenzfläche erfolgreich zu unterbinden. In beiden Fällen ist eine vollständige Entkopplung des Graphens von Nickel notwendig, während Platin von vorne herein eine schwächere Kopplung und gar p-Dotierung aufweist, die offenbar das Unterbinden der Wechselwirkungen ermöglicht.



## 4.7. Vergleichende Betrachtung der Substrate

In diesem Kapitel sollen Daten, die in den vorangegangenen Abschnitten präsentiert wurden, aus einem anderen Blickwinkel betrachtet und bezüglich der Auswirkung des Substrats interpretiert werden. Hierzu sollen die Eigenschaften der Moleküle, die in den übrigen Kapiteln gezeigt, bestimmt und diskutiert werden, in Abhängigkeit des Substrats gegenübergestellt werden, um gezielt den Einfluss der Oberfläche, auf die das jeweilige Molekül aufgebracht wird, zu bestimmen. Besonderer Fokus gilt dabei dem Zustand des Graphens und inwiefern dieser Auswirkungen auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche der Moleküle und Substrate hat.

### 4.7.1. Entkopplung des Graphens und Ladungstransfer auf das Zentralatom

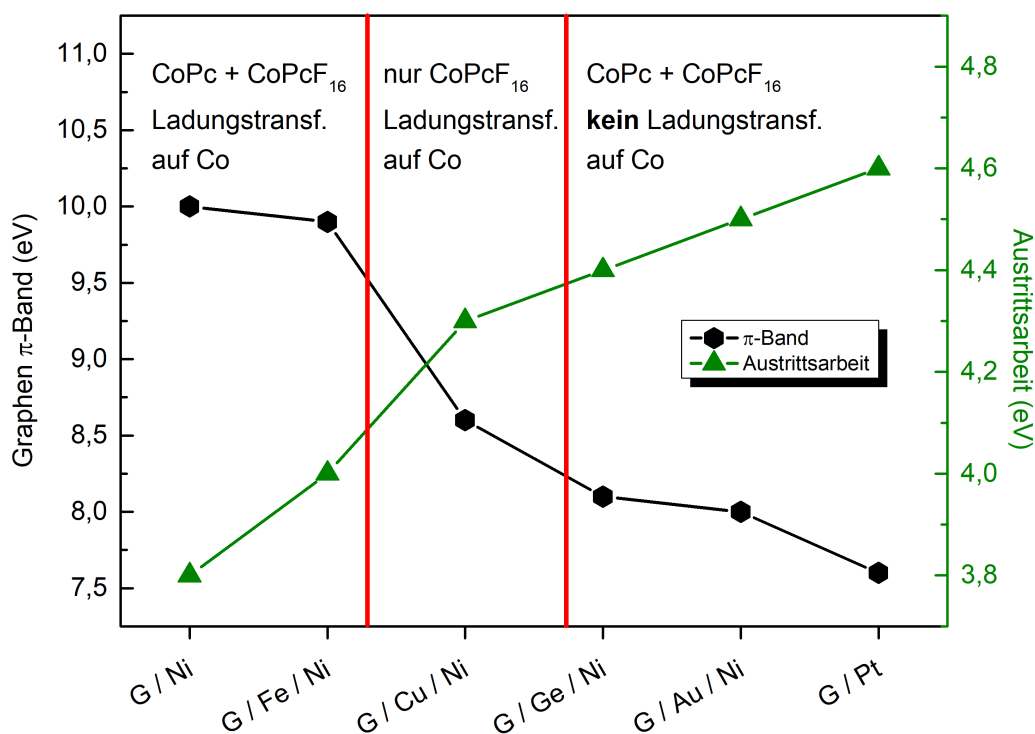


Abbildung 4.59.: Übersicht der Positionen des Graphen  $\pi$ -Bands und der Austrittsarbeiten von Graphen. Die linke Achse präsentiert die energetische Lage des  $\pi$ -Bands, bestimmt aus den gezeigten Valenzbandspektren, während die Auftragung der rechten Achse die zugehörige Austrittsarbeit in grün zeigt. Ebenfalls dargestellt ist für welche Systeme ein Ladungstransfer auf das Zentralatom stattfindet. Eine deutliche Abhängigkeit von dem Grad der Entkopplung des Graphens ist zu sehen.

Eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Eigenschaften von Graphen in Abhängigkeit einer Interkalation und des darunter liegenden Metalls ist in Abbildung 4.59 gezeigt. Die y-Achse auf der linken Seite gehört zu den schwarz gezeigten Werten der Position des Graphen  $\pi$ -Bands, während die grün dargestellten Punkte die Austrittsarbeit des jeweiligen Substrats vor dem Aufbringen der Moleküle zeigen und mit der rechts abgebildeten, grünen y-Achse skaliert sind. Eine gegenläufige Entwicklung der beiden Größen ist zu beobachten. Direkt auf Ni(111) weist das  $\pi$ -Band Graphens eine Bindungsenergie von 10,0 eV auf. Durch die starke Wechselwirkung mit dem Nickel liegt das Graphen stark gekoppelt vor. Die Bindungsenergie ist durch eine ausgeprägte n-Dotierung gegenüber freistehendem Graphen um 2,0 eV zu höheren Werten verschoben.<sup>112</sup> Bei dieser starken Kopplung ist die niedrigste Austrittsarbeit der hier untersuchten Systeme zu beobachten. Mit einem Wert von 3,8 eV bestätigt sie ebenfalls die starke Wechselwirkung zwischen Graphen und Ni(111), welche eine Umverteilung der Elektronenwolke des Graphens bewirkt, wodurch ein Dipol resultiert, der dem Oberflächendipol des Systems entgegenwirkt.<sup>260</sup> Die Interkalation mit Eisen bringt im Vergleich nur eine geringe Änderung dieser Eigenschaften. Die energetische Lage des Graphen  $\pi$ -Bands (9,9 eV) und die Austrittsarbeit (4,0 eV) des Eisen interkalierten Systems liegen sehr nahe an den Werten des stark gekoppelten Graphen / Ni(111), so dass eine Entkopplung nicht beobachtet werden kann. In Abschnitt 4.3 konnte gezeigt werden, dass die Beteiligung von Ionen eine große Rolle für den Prozess der Interkalation spielen kann, letzten Endes weist Graphen / Cu / Ni(111) jedoch unabhängig der Präparation ein Graphen  $\pi$ -Band bei einer Bindungsenergie von 8,6 eV auf. Dieser Wert liegt deutlich näher an der Energie von 8,0 eV, die für freistehendes Graphen erwartet wird, als an den stark gekoppelten Systemen. Auch die Austrittsarbeit von 4,3 eV ist deutlich näher an der Austrittsarbeit freistehenden Graphens (4,6 eV)<sup>259</sup> angesiedelt und spricht daher für den partiell entkoppelten Charakter des Systems. Zwar weichen die Eigenschaften von denen freistehenden Graphens ab, jedoch ist die Wechselwirkung zwischen Graphen und Ni(111) deutlich abgeschwächt. Germanium und Gold interkaliertes Graphen / Ni(111) ähneln sich merklich, was den Grad der Entkopplung angeht: Bindungsenergien des Graphen  $\pi$ -Bands von 8,1 eV für die Interkalation mit Germanium und 8,0 eV für Gold verdeutlichen, dass die starke Wechselwirkung Graphens zu Ni(111) durch die Pufferschicht aus Germanium bzw. Gold erfolgreich verhindert werden kann. Der Effekt der n-Dotierung ist (fast) vollkommen aufgehoben, und ein Wert, der für freistehendes Graphen erwartet wird, kann erreicht werden. Auch die Austrittsarbeiten von Germanium (4,4 eV) bzw. Gold (4,5 eV) interkaliertem Graphen ähneln Werten, die für freistehendes Graphen (4,6 eV) berichtet werden. Die Nickel basierten Systeme resümierend kann festgestellt werden, dass die energetische Lage des Graphen  $\pi$ -Bands mit steigendem Grad der Entkopplung auf einen Wert von 8,0 eV absinkt, während die Austrittsarbeit mit der Entkopplung auf einen Wert von 4,6 eV ansteigt. Etwas gesondert ist Graphen / Pt(111) zu betrachten, da hier nicht Ni(111) als Basis verwendet wird. In diesem System ist nicht nur eine Aufhebung der n-Dotierung zu beobachten, darüber hinaus liegt das System gar leicht p-dotiert vor, so dass das Graphen  $\pi$ -Band eine Bindungsenergie von 7,6 eV aufweist. Die Austrittsarbeit hingegen liegt mit 4,6 eV exakt im Bereich freistehenden Graphens. Trotz leichter p-Dotierung

ist keine starke Kopplung zu beobachten.

Anhand der roten Linien, die ebenfalls in Abbildung 4.59 gezeigt sind, ist eine Unterteilung der Systeme bezüglich der Dotierung und Kopplung des Graphens möglich. Links sind die stark gekoppelten Systeme Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) zu sehen, für die eine Bindungsenergie des Graphen  $\pi$ -Bands um 10 eV ausschlaggebend als Beleg für die starke Kopplung gesehen werden kann. Darüber hinaus weisen diese stark gekoppelten Systeme eine weitere Ähnlichkeit auf: Aus den Co 2p-Spektren von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf diesen Substraten konnte ermittelt werden, dass ein Ladungstransfer auf das Zentralatom des Moleküls stattfindet. CoPc und CoPcF<sub>16</sub> sind von der daraus resultierenden Reduktion des Cobalts an der Grenzfläche gleichermaßen betroffen. Auf der rechten Seite von Abbildung 4.59 sind die Systeme mit entkoppeltem Graphen, dessen  $\pi$ -Band eine Bindungsenergie von ca. 8 eV aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit gehören Graphen / Ge / Ni(111), Graphen / Au / Ni(111) und Graphen / Pt(111) zu den entkoppelten Systemen. Neben den Eigenschaften des Graphens ist diesen Substraten gleich, dass weder CoPc noch das reaktivere CoPcF<sub>16</sub> Anzeichen für einen Ladungstransfer auf das Zentralatom an der Grenzfläche zeigen. Die entsprechenden Co 2p-Spektren und ggf. Absorptionmessungen der Co-L Kante weisen bei keinem der Systeme einen Ladungsübertrag auf. Einen besonderen Fall stellt das Kupfer interkalierte System dar, das mittig, zwischen den beiden roten Linien, dargestellt ist. Anhand der Daten des Graphens kann von einer teilweisen Entkopplung des Graphens ausgegangen werden. Auch hinsichtlich der Wechselwirkungen von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111) stellt das partiell entkoppelte System eine Besonderheit dar: Im Fall von CoPc ist kein Ladungstransfer auf das zentrale Cobalt-Ion zu beobachten, während CoPcF<sub>16</sub> deutliche Anzeichen eines Übertrags von Ladung aufweist, durch den das Zentralatom an der Grenzfläche reduziert wird. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht eindrucksvoll, dass der elektronische Zustand des Graphens eine maßgebliche Rolle für dessen Fähigkeit spielt, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat zu blockieren. Gekoppelt vermag Graphen keinen Ladungstransfer zu verhindern, partiell gekoppelt gelingt dies nur in manchen Fällen, nicht für das reaktive CoPcF<sub>16</sub>, während entkoppeltes Graphen einen Ladungstransfer auf das Zentralatom im Falle beider untersuchten Moleküle verhindern kann.

#### 4.7.2. Einfluss des Substrats auf die energetische Lage von XPS-Peaks

In Abbildung 4.60 und Abbildung 4.61 sind die Verschiebungen der einzelnen Peaks von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf den verschiedenen Substraten gezeigt. Anhand dieser Gegenüberstellung können Unterschiede und Trends in Abhängigkeit des Substrats und damit auch dem Grad der Kopplung des Graphens untersucht werden. Gezeigt ist jeweils die Verschiebung des Peaks zwischen den Daten aus dem Monolagenbereich und den Spektren dickerer Schichten. Eine negative Verschiebung bedeutet somit eine Änderung der energetischen Lage zu niedrigerer Bindungsenergie mit steigender Schicht-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

dicke. Rote Linien markieren die oben festgelegte Abgrenzung zwischen Systemen mit stark gekoppeltem, partiell gekoppeltem und vollständig entkoppeltem Graphen. Die Bindungsenergie des Graphen  $\pi$ -Bands des jeweiligen Systems ist an der oberen x-Achse gezeigt. Diese Werte dienen nur informativen Zwecken und stellen keine maßstabsgerechte Achse dar.

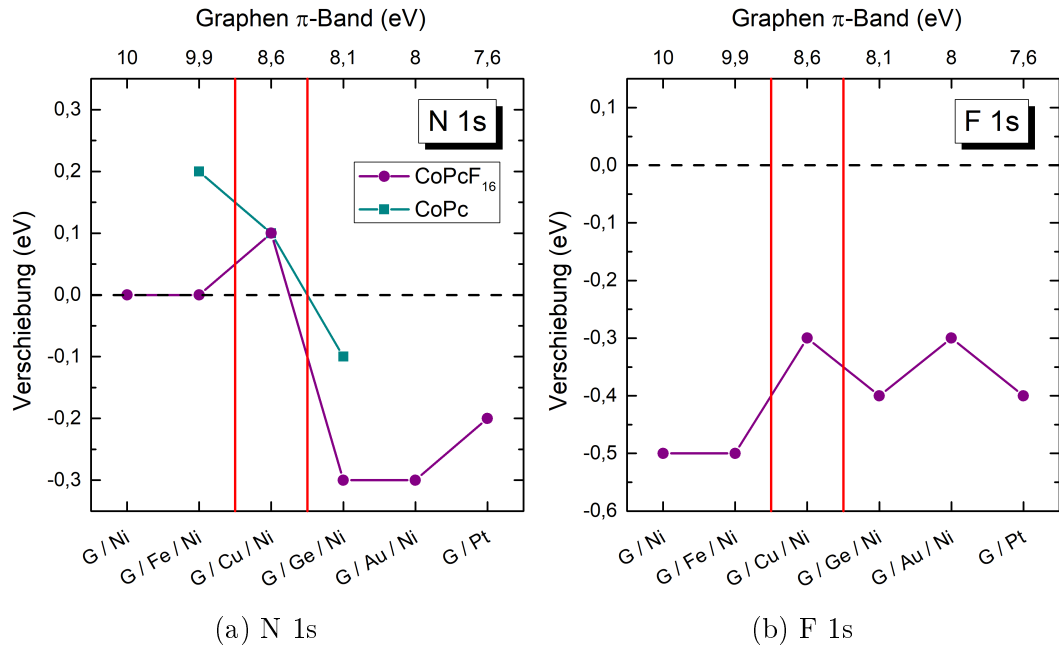


Abbildung 4.60.: Übersicht der N 1s- und F 1s-Verschiebungen zwischen Monolagen und dickeren Schichten. Gezeigt ist der Unterschied in Bindungsenergie der N 1s-Peaks (a) und der F 1s-Peaks (b) in Abhängigkeit des gewählten Substrats. Rote Linien markieren Bereiche mit stark, partiell und nicht gekoppeltem Graphen.

Abbildung 4.60a zeigt die Auftragung für die Verschiebungen der N 1s-Peaks von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> auf den untersuchten Substraten. Die türkis dargestellten Punkte entstammen den Signalen des CoPc. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Verschiebung der N 1s-Peaks von CoPc mit steigender Entkopplung des Graphens absinkt und im Fall von Germanium interkaliertem Graphen / Ni(111) sogar einen negativen Wert annimmt. Die Verschiebungen zu höherer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke, die auf Eisen oder Kupfer interkaliertem Graphen / Ni(111) beobachtet werden können, sind auf Screening zurückzuführen (siehe Unterabschnitt 2.5.4). Die negative Verschiebung auf Graphen / Ge / Ni(111) hingegen kann nicht durch eine Abschirmung alleine erklärt werden, so dass eine chemische Verschiebung aufgrund eines Ladungstransfers, an dem der Makrozyklus beteiligt ist, angenommen werden muss. Auch von CoPcF<sub>16</sub> kann eine vergleichbare Gegenüberstellung der Verschiebungen von N 1s-Signalen auf den verschiedenen Substraten angefertigt werden. Die in Abbildung 4.60a violett dargestellten Punkte zeigen den Verlauf. Im Bereich der Substrate mit stark gekoppeltem Graphen auf Ni(111) und nach Interkalation von Eisen ist keine Verschiebung der

N 1s-Peaks zu beobachten. Ein mögliches Screening kann hierbei durch eine chemische Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung überlagert sein. Ein leichter Anstieg der Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist bei dem Kupfer interkalierten Substrat zu beobachten, wobei der Differenz von 0,1 eV aufgrund des geringen Werts nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden kann. Eine deutlichere Veränderung der Verschiebung ist hingegen beim Übergang zu den Systemen mit entkoppeltem Graphen zu beobachten. Anstatt der Abwesenheit oder einer schwach positiven Ausrichtung der Verschiebung ist eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Schichtdicke bei den Systemen mit Germanium oder Gold Interkalation sowie auf Platin zu sehen. Es ist festzustellen, dass die Balance zwischen dem Effekt von Screening, das eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bewirkt, und einer chemischen Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung bei den entkoppelten Systemen deutlich auf der Seite des letzteren Effekts liegt. Aufgrund eines schwächeren Screenings oder einer stärker ausgeprägten chemischen Verschiebung kann dies erklärt werden. Hierbei sind Ladungstransfers von dem Makrozyklus auf das Substrat oder eine Änderung der Lage des Fermi-Niveaus aufgrund eines großen Grenzflächendipols denkbar, um die chemische Verschiebung zu erklären.

Im Fall von  $\text{CoPcF}_{16}$  kann eine ähnliche Gegenüberstellung für die Verschiebungen der F 1s-Peaks auf den verschiedenen Substraten durchgeführt werden. Wie in Abbildung 4.60b zu sehen ist, liegen die Verschiebungen auf allen untersuchten Systemen im negativen Bereich, die Bindungsenergie des Signals wird geringer mit steigender Schichtdicke. Betragsmäßig ist der Effekt etwas größer als im Fall der N 1s-Daten. Folgerichtig weist keines der Systeme auf den ersten Blick eindeutige Anzeichen für Screening auf, jedoch ist eine Überlagerung mit einer entgegengesetzten Verschiebung wahrscheinlich. Während die Systeme stark gekoppelten Graphens Verschiebungen im Bereich von ca. 0,5 eV zu niedrigerer Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke aufweisen, ist eine geringe Abnahme dieses Betrags bei den partiell und komplett entkoppelten Systemen zu sehen. Wie bereits bei dem Vergleich der N 1s-Daten festzustellen ist, weist auch bei den Verschiebungen der F 1s-Daten von  $\text{CoPcF}_{16}$  das Graphen / Cu / Ni(111)-System den absolut betrachtet größten Wert auf und widerspricht somit geringfügig der allgemein beobachtbaren Tendenz, dass die Verschiebung mit steigender Entkopplung des Graphens abnimmt. Allgemein scheint im Fall der entkoppelten Systeme, die eine Verschiebung von ca. 0,4 eV aufweisen, die chemische Verschiebung schwächer ausgeprägt zu sein, jedoch ist zu bemerken, dass die Fluor- und Stickstoffatome von  $\text{CoPcF}_{16}$  von diesem Einfluss nicht gleichermaßen betroffen sind, so dass auch der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den entkoppelten und den gekoppelten Systemen unterschiedlich sein kann: Die vergleichbare Verschiebung der N 1s- und F 1s-Peaks in den entkoppelten Systemen legt deutliche Einflüsse des Grenzflächendipols nahe, während die stark abweichenden Verschiebungen der beiden Peaks auf den gekoppelten Systemen nicht allein durch diesen Effekt erklärt werden können, da beide Spezies gleichermaßen von den resultierenden Verschiebungen betroffen sein sollten. Folgerichtig muss ein weiterer, komplexerer Austausch von Ladung, an dem der Makrozyklus beteiligt ist, für  $\text{CoPcF}_{16}$  auf Systemen mit stark gekoppeltem Graphen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

/ Ni(111) angenommen werden.

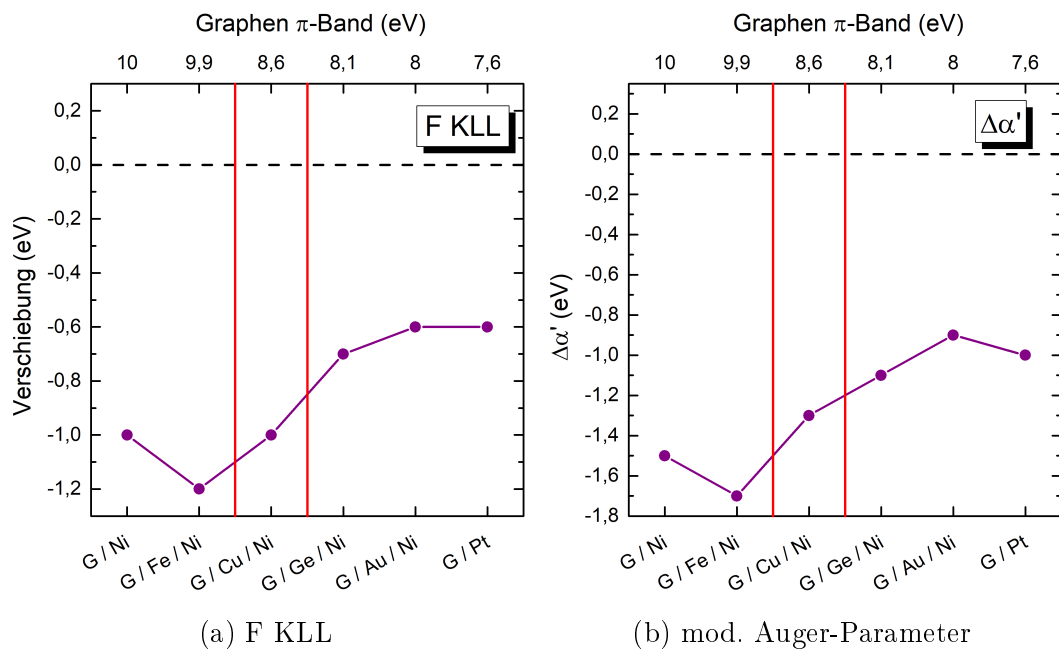


Abbildung 4.61.: Übersicht der F KLL-Verschiebungen und Werten von  $\Delta\alpha'$  zwischen Monolagen und dickeren Schichten. Gezeigt ist der Unterschied der kinetischen Energie der F KLL-Peaks (a), in Abhängigkeit des gewählten Substrats. (b) stellt den resultierenden modifizierten Auger-Parameter für das jeweilige System dar. Rote Linien markieren Bereiche mit stark, partiell und nicht gekoppeltem Graphen.

Die Verschiebungen der zugehörigen F KLL-Peaks von  $\text{CoPcF}_{16}$  auf den unterschiedlichen Substraten sind in Abbildung 4.61a vergleichend dargestellt. Da die Auftragung von Auger-Peaks üblicherweise gegen die kinetische Energie erfolgt, sind auch die gezeigten Verschiebungen auf die kinetische Energie bezogen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegen die Verschiebungen für alle untersuchten Systeme im negativen Bereich, so dass die kinetische Energie der Peaks aus dem Monolagenbereich höher ist als die Energie der Signale aus dickeren Schichten. Generell kann eine Verschiebung zu niedrigeren kinetischen Energien mit steigender Schichtdicke auf das in Unterabschnitt 2.5.4 erwähnte Screening zurückgeführt werden. Als Reaktion auf die Photoemission findet eine Umverteilung von Elektronen und das Ausbilden einer Spiegelladung statt, die das entstandene Loch stabilisiert. Die gewonnene Energie wird auf das emittierte Elektron übertragen, so dass es über eine größere kinetische Energie verfügt. Die Stärke dieses Effekts hängt stark von der Distanz zur Spiegelladung ab, so dass die dickeren Schichten davon nicht betroffen sind und folglich die entsprechenden Elektronen eine geringere kinetische Energie aufweisen. Beim Vergleich der verschiedenen Substrate fällt auf, dass eine gewisse Abhängigkeit vom Grad der Entkopplung auszumachen ist. In den stark gekoppelten Systemen Graphen / Ni(111) und Graphen / Fe / Ni(111) sind Verschiebungen von mehr als 1,0 eV zu beobachten,

wobei das Eisen interkalierte System gar 1,2 eV aufweist. Eine stärkere Abschirmung eines interkalierten Systems im Vergleich zu dem System ohne Interkalat ist nicht zu erwarten, dennoch legt der Wert nahe, dass die Interkalation mit Eisen das Vermögen des Systems, ein Elektronenloch abzuschirmen, noch verstärkt. Beim Übergang zu den partiell und komplett entkoppelten Systemen fällt auf, dass die Verschiebungen einen kleineren Betrag annehmen. Der Wert sinkt auf bis zu 0,6 eV ab. Dieser Befund lässt vermuten, dass die Entkopplung von Nickel und die Verhinderung starker Wechselwirkungen wie Ladungstransfers ebenfalls einen Einfluss auf die Abschirmung hat, die in den entkoppelten Systemen schwächer ausfällt.

Aus der Summe der Bindungsenergie von F 1s- und kinetischen Energie von F KLL-Peaks kann wie in Unterabschnitt 2.5.4 gezeigt der modifizierte Auger-Parameter bestimmt werden. Dementsprechend zeigt auch dieser eine Veränderung bei einem Vergleich von Daten aus dem Monolagenbereich und aus dickeren Schichten, die in Abbildung 4.61b für die verschiedenen Substrate gezeigt ist. Da die Verschiebungen von F 1s- und F KLL-Signalen in beiden Fällen negativ ausfallen und damit die Peaks zu niedrigeren Energien mit steigender Schichtdicke verschoben sind, ist das negative Vorzeichen, das auf allen untersuchten Substraten für  $\Delta\alpha'$  bestimmt werden kann, nicht verwunderlich. Ebenso zu erwarten ist, dass die Beträge von  $\Delta\alpha'$  größer ausfallen als die Verschiebungen von F 1s- und F KLL-Peaks in Abbildung 4.60b bzw. Abbildung 4.61a. Eine auffallende Ähnlichkeit zum Verlauf der F KLL-Verschiebungen ist zu beobachten, die dadurch erklärt werden kann, dass die Verschiebung des Auger-Peaks einen größeren Beitrag zum modifizierten Auger-Parameter liefert und die Differenzen in den Verschiebungen hier stärker ausgeprägt sind als bei den F 1s-Verschiebungen. Die betraglich höchsten Werte von  $\Delta\alpha'$  sind für die Systeme mit stark gekoppeltem Graphen / Ni(111) zu beobachten. Die Werte von 1,5 bis 1,7 eV führen nach Gleichung 2.17 zu Beträgen der dynamischen Relaxationsenergie von ca. 0,8 eV. Üblicherweise wird für Effekte wie Polarisationscreening oder die Umverteilung von Ladung eine Energie von 0,4 bis 0,5 eV<sup>216,217,221,276</sup> angenommen, so dass das Screening auf den stark gekoppelten Substraten nicht allein durch Polarisierung erklärt werden kann. Darüber hinaus muss ein merklicher Einfluss von Effekten wie *charge transfer screening* angenommen werden (siehe Unterabschnitt 2.5.4). Auch das partiell entkoppelte Graphen / Cu / Ni(111) weist mit einer dynamischen Relaxationsenergie von 0,6 eV einen Wert auf, der möglicherweise nicht vollständig durch Polarisationscreening erklärt werden kann. Jedoch macht die doppelt fehlerbehaftete Natur des modifizierten Auger-Parameters aufgrund der Summierung zweier Peakpositionen definitive Aussagen schwer, so dass nicht zwingend *charge transfer screening* vorliegen muss. Die Systeme mit entkoppeltem Graphen hingegen zeigen modifizierte Auger-Parameter von ca. 1,0 eV, aus denen Werte für  $R_D$  von ca. 0,5 eV bestimmt werden können. Diese liegen in einem Bereich, der durch Polarisationscreening erklärt werden kann. Da die Werte betraglich an der oberen Grenze dieses Effekts liegen kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere Phänomene der Abschirmung auftreten. In keinem der untersuchten Systeme von CoPcF<sub>16</sub> zeigen N 1s- oder F 1s-Peaks entsprechende Verschiebungen, die auf eine derartige Abschirmung hinweisen. Daher muss angenommen werden, dass eine kompensierende

chemische Verschiebung aufgrund eines Ladungstransfers diesen Effekt verdeckt. Wird der Grad der Entkopplung des Graphens der einzelnen Systeme in Betracht gezogen, so fällt auf, dass die entkoppelten Systeme Effekte des Screenings zeigen, die ohne einen Austausch von Ladung zur Abschirmung erklärt werden können, während die stark und partiell gekoppelten Systeme auf *charge transfer screening* deuten. Im Fall von CoPcF<sub>16</sub> handelt es sich bei den stark und partiell gekoppelten Systemen auch um jene, die wie in Abbildung 4.59 gezeigt einen Ladungstransfer auf das Zentralatom zeigen. Dieser Trend verdeutlicht, welche gravierende Rolle die Entkopplung von Graphen bei der Manipulation von Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Molekül spielt.

### 4.7.3. Einfluss des Substrats auf den Grenzflächendipol

Aus Valenzbandspektren, die nach dem Aufbringen von CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> auf das jeweilige Substrat gemessen werden, können wertvolle Informationen über die Ausrichtung der Energieniveaus und Grenzflächendipole gewonnen werden. Die Dipole stellen hierbei ein Maß für den gesamten Ladungstransfer, der über die Grenzfläche stattfindet, dar. Ebenso kann die Ausbildung eines Grenzflächendipols von Ladungsumverteilung, Polarisierungseffekten oder dem *push-back*-Effekt (siehe Unterabschnitt 2.5.4) begleitet werden. Eine Übersicht der bestimmten Grenzflächendipole von CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> auf den untersuchten Substraten ist in Abbildung 4.62 gezeigt. Analog zu den Energieniveau-Diagrammen, die in der voranstehenden Kapitel gezeigt sind, beschreibt ein negativer (positiver) Dipol eine tiefere (höhere) energetische Lage des Vakuumniveaus der organischen Schicht bezüglich des Substrat-Niveaus. Ein positiver Grenzflächendipol begünstigt in dieser Betrachtung einen Elektronenfluss von dem Substrat auf das Molekül, um bei der Adsorption die chemischen Potentiale anzugleichen. Folgerichtig bedeutet ein negativer Dipol einen Fluss von dem Molekül auf das Substrat. Wie die Daten der vorigen Kapitel deutlich zeigen weisen die Austrittsarbeiten der Moleküle keine Abhängigkeit von dem Substrat auf. Für alle untersuchten Systeme werden für CoPc Werte von 4,1 eV gefunden, während die Austrittsarbeit von CoPcF<sub>16</sub> zwischen 5,7 und 5,9 eV liegt. Somit ist zu erwarten, dass Unterschiede in den ermittelten Grenzflächendipolen hauptsächlich auf unterschiedliche Austrittsarbeiten der Substrate zurückzuführen sind. Die in Abbildung 4.62 türkis dargestellten Messpunkte entsprechen den ermittelten Grenzflächendipolen von CoPc auf den untersuchten Substraten. Bei allen drei Systemen sind nur geringe Grenzflächendipole zu beobachten, und ein systematisches Absinken des Wertes mit steigender Entkopplung des Graphens ist zu beobachten. Während auf dem stark gekoppelten, Eisen interkalierten Graphen / Ni(111) ein Dipol positiven Vorzeichens zu sehen ist, weisen das partiell (Graphen / Cu / Ni(111)) und vollständig (Graphen / Ge / Ni(111)) entkoppelte System negative Vorzeichen geringen Betrags auf. Alle Werte liegen zwischen 0,1 und -0,3 eV. Die nur schwach ausgeprägten Grenzflächendipole können durch Umverteilung von Elektronendichte, Polarisierung und den *push-back*-Effekt erklärt werden, für den Beiträge bis zu 0,6 eV erwartet werden können.<sup>210-213</sup> Es ist festzustellen, dass



das Eisen interkalierte System einen positiven Dipol und einen Ladungstransfer auf das Zentralatom zeigt, während die beiden Systeme mit negativem Grenzflächendipol keine Wechselwirkung des Cobalts nahelegen. Nichtsdestotrotz spricht der niedrige Betrag der Dipole für einen ausgeglichenen Ladungstransfer durch die Grenzfläche, so dass im Fall von CoPc auf Graphen / Fe / Ni(111) von einem Rücktransfer unter Beteiligung des Makrozyklus ausgegangen werden muss. Auf Kupfer bzw. Germanium interkalierten Graphen / Ni(111) hingegen ist die Abwesenheit eines Transfers ebenfalls denkbar.

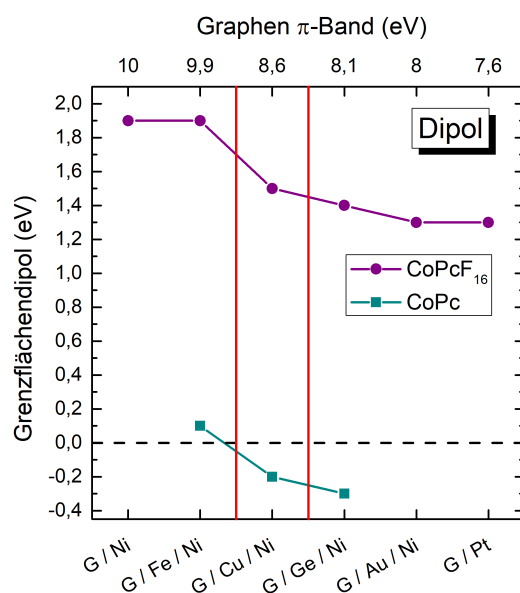


Abbildung 4.62.: Übersicht der Grenzflächendipole von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> in Abhängigkeit des Substrats. Ein Abfall mit zunehmendem Grad der Entkopplung ist zu beobachten.

In violett dargestellt zeigt Abbildung 4.62 die entsprechenden Daten von CoPcF<sub>16</sub> auf den verschiedenen Substraten. Alle Systeme zeigen betraglich hohe Grenzflächendipole positiven Vorzeichens, die auf einen Elektronenfluss von dem jeweiligen Substrat auf das Molekül hinweisen. Alle bestimmten Grenzflächendipole sind größer als 1,2 eV, so dass die Werte bei Weitem nicht durch die Umverteilung von Elektronen oder den *push-back*-Effekt erklärt werden können. Darüber hinaus muss ein Ladungstransfer auf das Molekül angenommen werden. Während die stark gekoppelten Systeme einen deutlichen Grenzflächendipol von 1,9 eV zeigen ist mit abnehmender n-Dotierung des Graphens ebenfalls eine Abnahme des Grenzflächendipols zu beobachten. Das System mit der geringsten n-Dotierung, Graphen / Pt(111), zeigt einen Dipol von 1,3 eV. Obwohl die vollständig entkoppelten Systeme keinen Ladungstransfer auf das Zentralatom des CoPcF<sub>16</sub> zeigen, deuten die Grenzflächendipole eindeutig auf einen Elektronenfluss auf das Molekül hin. Somit muss von einer ausschlaggebenden Rolle des Makrozyklus bei dem Übertrag von Ladung ausgegangen werden. Auf den stark und partiell gekoppel-

ten Systemen hingegen ist ein Ladungstransfer auf das Cobalt-Ion zu beobachten, der bei diesen Systemen dem stark ausgeprägten Grenzflächendipol entsprechen kann.

Vergleicht man die bestimmten Grenzflächendipole von  $\text{CoPcF}_{16}$  mit den Verschiebungen der F 1s-Peaks in Abbildung 4.60b, so fällt ein deutlicher Zusammenhang auf. Mit sinkendem Grenzflächendipol nehmen auch die Verschiebungen der Fluoratome ab, so dass eine starke Beteiligung des Grenzflächendipols an der chemischen Verschiebung nahe liegt. Der stark ausgeprägte Dipol bewirkt eine Anhebung des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche, auf das alle Bindungsenergien referenziert werden.<sup>272</sup> Daraus resultiert eine erhöhte Bindungsenergie für die Monolagen, während die dickeren Schichten nicht von diesem Effekt betroffen sind. Im Fall der vollständig entkoppelten Systeme zeigen die N 1s- und F 1s-Signale vergleichbare Verschiebungen, so dass dieser Effekt als Begründung dienen kann. Da alle Bindungsenergien auf das Fermi-Niveau referenziert sind, erfahren auch alle zugehörigen Peaks die gleiche Verschiebung. Im Fall der stark und partiell gekoppelten Systeme hingegen, auf denen das Zentralatom von  $\text{CoPcF}_{16}$  einen Ladungstransfer erfährt, fallen die in Abbildung 4.60 gezeigten Verschiebungen der F 1s- und N 1s-Peaks merklich unterschiedlich aus. Deutlich stärkere chemische Verschiebungen sind für die Fluoratome zu beobachten, so dass der große Grenzflächendipol nicht allein als Ursache dafür dienen kann, und weitere, komplexe Wechselwirkungen des Makrozyklus angenommen werden müssen. Ein Rücktransfer und somit bidirektionaler Ladungstransfer scheint nicht undenkbar und wird häufig auf ähnlich Systemen mit ausgeprägter Wechselwirkung beobachtet.<sup>43,275,281</sup> Somit spielt die Entkopplung des Graphens auch für einen möglichen Rücktransfer oder weitere, komplexe Wechselwirkungen eine maßgebliche Rolle. In Systemen, in denen Graphen die Wechselwirkungen nicht unterdrücken kann, sind auch diese komplexen Effekte zu beobachten.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkungen, welche die metallorganischen Moleküle CoPc und das verwandte CoPcF<sub>16</sub> auf verschiedenen Graphen-basierten Substraten erfahren, zu untersuchen. Besonderes Augenmerk galt dabei dem Einfluss des Graphens und wie dieser Einfluss durch die Wechselwirkung, Kopplung und Dotierung, der Graphen auf Ni(111) und Pt(111) ausgesetzt ist, variiert wird. Es wurden sechs verschiedene Substrate verwendet, die sich hinsichtlich der Eigenschaften von Graphen unterscheiden. Hergestellt und verwendet wurden Graphen / Ni(111), Graphen / Pt(111) sowie Graphen / Ni(111), welches mit Eisen, Kupfer, Germanium oder Gold interkaliert wurde. Nach Erzeugung, Untersuchung und Charakterisierung des jeweiligen Substrats wurden die Phthalocyanine zu diesem Zweck mit Organischer Molekularstrahlabscheidung auf die Oberfläche aufgebracht. Zur Untersuchung der Systeme wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) verwendet.

Um die starke Kopplung und Dotierung, die Graphen auf Ni(111) aufweist zu manipulieren oder unterbinden, wurden verschiedene Interkalate zwischen Graphen und Nickel aufgebracht. Nach erfolgter Synthese einer epitaktischen Schicht Graphen auf Ni(111) durch CVD wurde zu diesem Zweck das jeweilige Interkalat auf die Oberfläche aufgebracht. Durch Sublimation des jeweiligen Elements mit einer Knudsenzelle oder einem Elektronenstrahlverdampfer war dies möglich. Um die oben aufliegende Schicht zur Interkalation zu bringen wurde das System anschließend geheizt, wodurch eine Migration des Interkalats zwischen Graphen und Ni(111) erfolgt. Untersuchungen mit den genannten Methoden konnten zeigen, inwiefern die Kopplung und elektronische Struktur des Graphens von der Interkalation variiert wird. Im Fall von Kupfer interkaliertem Graphen / Ni(111) konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Ionen bei der Sublimation einen großen Einfluss auf die Prozedur der Interkalation haben kann, während das Germanium interkalierte System auf die Bildung von Inseln und einer Ni<sub>2</sub>Ge-Legierung hinweist. Darüber hinaus konnte die elektronische Struktur der Systeme nach erfolgter Interkalation verwendet werden, um die Substrate in drei Gruppen zu unterteilen: Sowohl Graphen / Ni(111), als auch das System nach der Interkalation mit Eisen gehört zu den Substraten, auf denen Graphen stark gekoppelt vorliegt. Graphen / Cu / Ni(111) stellt ein partiell gekoppeltes System dar, auf dem Graphen weiterhin Wechselwirkungen zu Ni(111) erfährt, diese jedoch deutlich abgeschwächt sind. Zu den entkoppelten Systemen gehören Germanium und Gold interkaliertes Graphen / Ni(111) sowie Graphen auf Pt(111), in denen die Wechselwirkungen zur Metalloberfläche und die Dotierung größtenteils unterbunden sind und

Graphen nahezu freistehenden Charakter hat.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den diskutierten Substraten und CoPc bzw. CoPcF<sub>16</sub> wurde das jeweilige Molekül nach der oben genannten Methode auf die Oberfläche aufgedampft und die Unversehrtheit überprüft. Vergleiche der XPS- und UPS-Daten, sowie in einige Fällen Messungen der Absorptionskanten, verdeutlichen, dass der Zustand des Graphens einen maßgeblichen Einfluss auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche der Moleküle und des Substrats hat. Auf den Substraten mit stark gekoppeltem Graphen zeigen sowohl CoPcF<sub>16</sub>, als auch das weniger reaktive CoPc einen Ladungstransfer von dem Substrat auf das Zentralatom des jeweiligen Moleküls, wodurch dieses reduziert wird. Darüber hinaus zeigen die Substrate mit stark gekoppeltem Graphen Anzeichen für komplexe und bidirektionale Ladungstransfers, deren Einfluss mit steigender Entkopplung des Graphens abnimmt. Die entkoppelten Systeme hingegen weisen gegenteiliges Verhalten auf, weder für CoPc, noch für CoPcF<sub>16</sub> kann auf Systemen mit nahezu freistehendem Graphen ein lokalisierter Ladungstransfer auf das Zentralatom beobachtet werden. Einen Mittelweg aus den beiden Grenzfällen stellt Graphen / Cu / Ni(111) dar, in dem Graphen partiell ge- bzw. entkoppelt vorliegt. In diesem System kann kein Ladungstransfer auf das Zentralatom von CoPc beobachtet werden, während das reaktivere CoPcF<sub>16</sub> deutliche Anzeichen für einen Elektronentransfer auf das Cobalt-Ion zeigt, sowohl in XPS-, als auch in XAS-Messungen. Die anderen Systeme zeigen für CoPc und CoPcF<sub>16</sub> jeweils das gleiche Verhalten, während Kupfer interkaliertes Graphen / Ni(111) auf den Ladungstransfer der beiden Moleküle einen unterschiedlichen Einfluss hat.

Im Fall von CoPcF<sub>16</sub> konnten Übergänge der Fluoratome verwendet werden, um mit dem modifizierten Auger-Parameter die Art und Größe der Abschirmung, die das Molekül nach der Photoemission erfährt, zu untersuchen. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Grads der Entkopplung, den das Graphen des Substrats aufweist. Während die entkoppelten Systeme Beiträge aufweisen, die sich durch Polarisationscreening erklären lassen, muss mit zunehmender Kopplung des Graphens zu Ni(111) ein größerer Beitrag von Effekten wie *charge transfer screening* angenommen werden.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass ausführlich gezeigt werden konnte, welchen maßgeblichen Einfluss der Zustand Graphens auf die Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und den verwendeten Substraten hat. Sowohl Ladungstransfers auf das Zentralatom, Beteiligungen des Makrozyklus, die Screening Mechanismen und auch die ausgebildeten Grenzflächendipole unterscheiden sich stark in Abhängigkeit des gewählten Substrats, wobei Ähnlichkeiten zwischen Systemen gefunden werden können, in denen Graphen über eine vergleichbar stark ausgeprägte Kopplung verfügt.

Um die hier diskutierten und erhaltenen Eigenschaften und Trends weiter zu untersuchen und verfeinern bietet es sich an, die Analyse auf das Verhalten anderer Phthalocyanine auszuweiten. Eine ähnliche Systematik aus Phthalocyanin und fluoriertem Derivat liegt nahe, um den Einfluss der Fluorierung weiter zu beleuchten. Zusätzlich können Experimente in Bereichen anderer Dotierung des Graphens die gefundenen Trends weiter bestärken. So wäre eine Dotierung, die stärker als die Kopplung zu

Ni(111) ausfällt, gewinnbringend, um weitere Extrempunkte des Verhaltens zu bestimmen. Ebenso wäre eine deutlicher ausgeprägte p-Dotierung informativ, um den gegenteiligen Fall zu untersuchen. Auch Untersuchungen, die den Mechanismus der Interkalation näher beleuchten können, stellen eine aussichtsreiche Möglichkeit dar, weiteres Verständnis über die Eigenschaften, Vorgänge und Wechselwirkungen an den Grenzflächen zu erhalten.



## 6. Literatur

1. Vardalas, J. Twists and Turns in the Development of the Transistor. *IEEE-USA Today's Engineer* (2003).
2. Kilby, J. Invention of the integrated circuit. *IEEE Transactions on Electron Devices* **23**, 648–654 (Juli 1976).
3. Ross, I. M. The foundation of the silicon age. *Bell Labs Technical Journal* **2**, 3–14 (Aug. 2002).
4. Greenwood, N. N. ( N. & Earnshaw, A. ( *Chemistry of the elements* 1344 (Butterworth-Heinemann, 1997).
5. Stanbery, B. J. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **27**, 73–117 (Apr. 2002).
6. Chiang, C. K. *u. a.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **39**, 1098–1101 (Okt. 1977).
7. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) *x*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **0**, 578 (Jan. 1977).
8. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. & Suvora, O. Phthalocyanine. *Chemie in unserer Zeit* **46**, 12–24 (Feb. 2012).
9. Clemens, W., Fix, W., Ficker, J., Knobloch, A. & Ullmann, A. From polymer transistors toward printed electronics. *Journal of Materials Research* **19**, 1963–1973 (Juli 2004).
10. Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911–918 (Apr. 2004).
11. Kim, Y.-H., Yoo, B., Anthony, J. E. & Park, S. K. Controlled Deposition of a High-Performance Small-Molecule Organic Single-Crystal Transistor Array by Direct Ink-Jet Printing. *Advanced Materials* **24**, 497–502 (Jan. 2012).
12. Feng, L., Jiang, C., Ma, H., Guo, X. & Nathan, A. All ink-jet printed low-voltage organic field-effect transistors on flexible substrate. *Organic Electronics* **38**, 186–192 (Nov. 2016).
13. Jiang, C. *u. a.* Printed subthreshold organic transistors operating at high gain and ultralow power. *Science* **363**, 719 LP –723 (Feb. 2019).

## 6. Literatur

14. Hanack, M. & Lang, M. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds. *Advanced Materials* **6**, 819–833 (Nov. 1994).
15. Forrest, S. R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. English. *Chemical Reviews* **97**, 1793–1896 (1997).
16. Bao, Z., Lovinger, A. J. & Brown, J. New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors (1998).
17. De la Torre, G., Claessens, C. G. & Torres, T. Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2821–2830 (Aug. 2000).
18. Eberhardt, W. & Hanack, M. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines. *Synthesis* **1998**, 1760–1764 (1998).
19. Lessard, B. H. *u. a.* From chloro to fluoro, expanding the role of aluminum phthalocyanine in organic photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 5047–5053 (Feb. 2015).
20. Cao, W. & Xue, J. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. *Energy & Environmental Science* **7**, 2123 (Juni 2014).
21. Kwong, C. Y., Djuricic, A. B., Lam, L. S. M. & Chan, W. K. Phthalocyanine based Schottky solar cells. English. *Organic Photovoltaics Iii* **4801**, 7–14 (2003).
22. Urbani, M., Ragoussi, M.-E., Nazeeruddin, M. K. & Torres, T. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **381**, 1–64 (Feb. 2019).
23. Armstrong, N. R. *u. a.* Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices. English. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 717–731 (2009).
24. Sheats, J. R. *u. a.* Organic electroluminescent devices. English. *Science* **273**, 884–888 (1996).
25. Deng, Z. *u. a.* Aluminum phthalocyanine chloride as a hole injection enhancer in organic light-emitting diodes. *Solid-State Electronics* **89**, 22–25 (Nov. 2013).
26. Bao, Z., Lovinger, A. J. & Dodabalapur, A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. English. *Applied Physics Letters* **69**, 3066–3068 (1996).
27. Ling, M. M. & Bao, Z. N. Copper hexafluorophthalocyanine field-effect transistors with enhanced mobility by soft contact lamination. English. *Organic Electronics* **7**, 568–575 (2006).
28. Mei, J. G., Diao, Y., Appleton, A. L., Fang, L. & Bao, Z. N. Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. English. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 6724–6746 (2013).



29. Kong, X. *u. a.* Air-stable ambipolar field-effect transistor based on a solution-processed octanaphthoxy-substituted tris(phthalocyaninato) europium semiconductor with high and balanced carrier mobilities. *Chemical Science* **6**, 1967–1972 (Feb. 2015).
30. Sanvito, S. Molecular spintronics. *Chemical Society Reviews* **40**, 3336–3355 (2011).
31. Naber, W. J. M., Faez, S. & van der Wiel, W. G. Organic spintronics. English. *Journal of Physics D-Applied Physics* **40**, R205–R228 (2007).
32. Serri, M. *u. a.* High-temperature antiferromagnetism in molecular semiconductor thin films and nanostructures. English. *Nature Communications* **5**, 9 (2014).
33. Kuch, W. G. & Bernien, M. Controlling the magnetism of adsorbed metal-organic molecules. English. *Journal of Physics-Condensed Matter* **29**, 14 (2017).
34. Tsymbal, E. Y. ( Y. & Zutic, I. *Spintronics handbook. Volume one, Metallic spintronics* 717 (2019).
35. Lei, S. B., Deng, K., Yang, D. L., Zeng, Q. D. & Wang, C. Charge-transfer effect at the interface of phthalocyanine-electrode contact studied by scanning tunneling spectroscopy. English. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 1256–1260 (2006).
36. Gorgoi, M. & Zahn, D. R. T. Charge-transfer at silver/phthalocyanines interfaces. English. *Applied Surface Science* **252**, 5453–5456 (2006).
37. Kahn, A., Koch, N. & Gao, W. Y. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films. English. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **41**, 2529–2548 (2003).
38. Gottfried, J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. English. *Surface Science Reports* **70**, 259–379 (2015).
39. Romaner, L. *u. a.* Impact of bidirectional charge transfer and molecular distortions on the electronic structure of a metal-organic interface. English. *Physical Review Letters* **99** (2007).
40. Wang, Q. *u. a.* Bilayer Formation vs Molecular Exchange in Organic Heterostructures: Strong Impact of Subtle Changes in Molecular Structure. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 9480–9490 (2018).
41. Cai, Y. L. *u. a.* The electronic and transport property of the CoPc on Au(111) surface. English. *Chemical Physics Letters* **609**, 142–146 (2014).
42. Peisert, H., Uihlein, J., Petraki, F., Chassé, T. & Chasse, T. Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal. English. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **204**, 49–60 (2015).
43. Huang, Y. *u. a.* Understanding the Adsorption of CuPc and ZnPc on Noble Metal Surfaces by Combining Quantum-Mechanical Modelling and Photoelectron Spectroscopy. *Molecules* **19**, 2969–2992 (2014).

44. Schmid, M. *u. a.* On-Surface Synthesis and Characterization of an Iron Corrole. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 10392–10399 (2018).
45. Toader, M., Gopakumar, T. G., Shukryna, P. & Hietschold, M. Exploring the F16CoPc/Ag(110) Interface Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. 2. Adsorption-Induced Charge Transfer Effect. English. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21548–21554 (2010).
46. Joshi, S. *u. a.* Control of Molecular Organization and Energy Level Alignment by an Electronically Nanopatterned Boron Nitride Template. English. *Acs Nano* **8**, 430–442 (2014).
47. Bernien, M. *u. a.* Tailoring the Nature of Magnetic Coupling of Fe-Porphyrin Molecules to Ferromagnetic Substrates. English. *Physical Review Letters* **102** (2009).
48. Wang, N. N., Yu, J. S., Zang, Y., Huang, J. & Jiang, Y. D. Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C-60. English. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 263–266 (2010).
49. Uihlein, J. *u. a.* Communication: Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111). eng. *J Chem Phys* **138**, 81101 (2013).
50. Novoselov, K. S. *u. a.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. English. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
51. Karpan, V. M. *u. a.* Graphite and graphene as perfect spin filters. English. *Physical Review Letters* **99** (2007).
52. Uihlein, J. *u. a.* Interface between Fe P<sub>c</sub> and Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layers. English. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 10106–10112 (2014).
53. Uihlein, J. *u. a.* Strong Interaction of MnP<sub>c</sub> on Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layer. English. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 28671–28678 (2014).
54. Uihlein, J. *u. a.* Influence of Graphene on Charge Transfer between CoP<sub>c</sub> and Metals: The Role of Graphene-Substrate Coupling. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 15240–15247 (2015).
55. Shikin, A. M., Adamchuk, V. K. & Rieder, K. H. Formation of quasi-free graphene on the Ni(111) surface with intercalated Cu, Ag, and Au layers. *Physics of the Solid State* **51**, 2390–2400 (2009).
56. Verbitskiy, N. I. *u. a.* Atomically precise semiconductor–graphene and hBN interfaces by Ge intercalation. *Sci Rep* **5**, 17700 (2015).
57. Dedkov, Y. S. *u. a.* Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111). *Physical Review B* **64** (2001).
58. Gerlach, A. *u. a.* Orientational Ordering of Nonplanar Phthalocyanines on Cu(111): Strength and Orientation of the Electric Dipole Moment. *Physical Review Letters* **106**, 156102 (Apr. 2011).

59. Zhang, Y. F. *u. a.* A low-temperature scanning tunneling microscope investigation of a nonplanar dysprosium-phthalocyanine adsorption on Au(111). *Journal of Physical Chemistry C* (2009).
60. Pawlowski, G. & Hanack, M. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis* **1980**, 287–289 (1980).
61. Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A. & Weinberger, L. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **7**, 1403–1405 (1970).
62. Leznoff, C. C. & Hall, T. W. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters* **23**, 3023–3026 (1982).
63. Moser, F. H. & Thomas, A. L. *The phthalocyanines* (1983).
64. Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of the American Chemical Society* **112**, 5525–5534 (1990).
65. McKeown, N. B. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function* **6** (Cambridge University Press, 1998).
66. Ballirano, P., Caminiti, R., Ercolani, C., Maras, A. & Orru, M. A. 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**, 12798–12807 (1998).
67. Assour, J. M. On the polymorphic modifications of phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry* **69**, 2295–2299 (1965).
68. Brown, C. J. Crystal structure of  $\beta$ -copper phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2488–2493 (1968).
69. Gargiani, P. *u. a.* Spin and orbital configuration of metal phthalocyanine chains assembled on the Au(110) surface. English. *Physical Review B* **87**, 165407 (2013).
70. Fernández-Rodríguez, J., Toby, B. & van Veenendaal, M. Mixed configuration ground state in iron (II) phthalocyanine. *Physical Review B* **91**, 214427 (2015).
71. Maslyuk, V. V. *u. a.* The electronic structure of cobalt phthalocyanine. *Applied Physics A* **94**, 485–489 (2009).
72. Kroll, T. *u. a.* Transition metal phthalocyanines: insight into the electronic structure from soft x-ray spectroscopy. *J Chem Phys* **137**, 54306 (2012).
73. Bartolomé, J. *u. a.* Highly unquenched orbital moment in textured Fe-phthalocyanine thin films. *Physical Review B* **81**, 195405 (2010).
74. Kroll, T. *u. a.* Spin and Orbital Ground State of Co in Cobalt Phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 8917–8922 (2009).
75. Kuz'min, M. D., Hayn, R. & Oison, V. Ab initio calculated XANES and XMCD spectra of Fe (II) phthalocyanine. *Physical Review B* **79**, 24413 (2009).

## 6. Literatur

76. Stillman, M. J. & Thomson, A. J. Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the  $S=1$  state of iron (II) phthalocyanine in solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **70**, 790–804 (1974).
77. Arillo-Flores, O. I., Fadlallah, M. M., Schuster, C., Eckern, U. & Romero, A. H. Magnetic, electronic, and vibrational properties of metal and fluorinated metal phthalocyanines. *Physical Review B* **87**, 165115 (2013).
78. Dale, B. W., Williams, R. J. P., Johnson, C. E. & Thorp, T. L.  $S=1$  spin state of divalent iron. I. Magnetic properties of phthalocyanine iron (II). *The Journal of Chemical Physics* **49**, 3441–3444 (1968).
79. Reynolds, P. A. & Figgis, B. N. Metal phthalocyanine ground states: covalence and ab initio calculation of spin and charge densities. *Inorganic Chemistry* **30**, 2294–2300 (1991).
80. De Groot, F. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 31–63 (2005).
81. Shikin, A. M., Prudnikova, G. V., Adamchuk, V. K., Moresco, F. & Rieder, K.-H. Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. *Physical Review B* **62**, 13202–13208 (Nov. 2000).
82. Ueta, H. *u. a.* Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(1 1 1) by a supersonic methane beam. *Surface Science* **560**, 183–190 (Juli 2004).
83. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183–191 (März 2007).
84. Novoselov, K. S. *u. a.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)* **306**, 666–9 (Okt. 2004).
85. Taghioskoui, M. Trends in graphene research. *Materials Today* **12**, 34–37 (Okt. 2009).
86. Zou, L. *u. a.* Trends Analysis of Graphene Research and Development. English. *Journal of Data and Information Science* **3**, 82–100 (2018).
87. Neto, A. H. C. & Novoselov, K. New directions in science and technology: two-dimensional crystals. *Reports on Progress in Physics* **74**, 082501 (Aug. 2011).
88. Chen, S. *u. a.* Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature Materials* **11**, 203–207 (März 2012).
89. Savage, N. Materials science: Super carbon. *Nature* **483**, S30–S31 (März 2012).
90. Denis, P. A. & Iribarne, F. Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 19048–19055 (Sep. 2013).
91. Pumarol, M. E. *u. a.* Direct nanoscale imaging of ballistic and diffusive thermal transport in graphene nanostructures. *Nano letters* **12**, 2906–11 (Juni 2012).

92. Prasher, R. Graphene Spreads the Heat. *Science* **328**, 185 LP –186 (Apr. 2010).
93. Seol, J. H. *u. a.* Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* **328**, 213–216 (Apr. 2010).
94. Ryu, J. *u. a.* Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano* **8**, 950–956 (Jan. 2014).
95. Wang, H., Sun, K., Tao, F., Stacchiola, D. J. & Hu, Y. H. 3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 9210–9214 (Aug. 2013).
96. Zhao, X., Hayner, C. M., Kung, M. C. & Kung, H. H. In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **1**, 1079–1084 (Nov. 2011).
97. Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (Nov. 2005).
98. Novoselov, K. S. *u. a.* Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science (New York, N.Y.)* **315**, 1379 (März 2007).
99. Bae, S. *u. a.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **5**, 574–578 (Aug. 2010).
100. Von Klitzing, K. The quantized Hall effect. *Reviews of Modern Physics* **58**, 519–531 (Juli 1986).
101. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109–162 (Jan. 2009).
102. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **71**, 622–634 (Mai 1947).
103. Mañes, J. L., Guinea, F. & Vozmediano, M. A. H. Existence and topological stability of Fermi points in multilayered graphene. *Physical Review B* **75**, 155424 (Apr. 2007).
104. Wintterlin, J. & Bocquet, M. L. Graphene on metal surfaces. *Surface Science* **603**, 1841–1852 (2009).
105. Kang, M. H., Jung, S. C. & Park, J. W. Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface. *Physical Review B* **82**, 085409 (Aug. 2010).
106. Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics* **2**, 620–625 (Sep. 2006).

107. Grüneis, A., Kummer, K. & Vyalikh, D. V. Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study. *New Journal of Physics* **11**, 73050 (2009).
108. Nagashima, A., Tejima, N. & Oshima, C. Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems. *Physical Review B* **50**, 17487–17495 (1994).
109. Eom, D. *u. a.* Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001). *Nano Letters* **9**, 2844–2848 (Aug. 2009).
110. Voloshina, E. N. & Dedkov, Y. S. General approach to understanding the electronic structure of graphene on metals. *Materials Research Express* **1**, 035603 (Aug. 2014).
111. Vita, H. *u. a.* Understanding the origin of band gap formation in graphene on metals: graphene on Cu/Ir(111). *Sci Rep* **4**, 5704 (Mai 2014).
112. Varykhalov, A. *u. a.* Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni. *Phys Rev Lett* **101**, 157601 (2008).
113. Varykhalov, A. *u. a.* Intact Dirac Cones at Broken Sublattice Symmetry: Photoemission Study of Graphene on Ni and Co. *Physical Review X* **2** (2012).
114. Dedkov, Y. & Voloshina, E. Graphene growth and properties on metal substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 303002 (Aug. 2015).
115. Voloshina, E. N. *u. a.* Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation system. *New Journal of Physics* **13**, 113028 (2011).
116. Voloshina, E., Ovcharenko, R., Shulakov, A. & Dedkov, Y. Theoretical description of X-ray absorption spectroscopy of the graphene-metal interfaces. *J Chem Phys* **138**, 154706 (Apr. 2013).
117. Voloshina, E. N. & Dedkov, Y. S. Electronic and Magnetic Properties of the Graphene/Eu/Ni(111) Hybrid System. *Zeitschrift für Naturforschung A* **69**, 297–302 (Juli 2014).
118. Li, Y. *u. a.* Dirac Fermions in Strongly Bound Graphene Systems. *Physical Review Letters* **109**, 206802 (Nov. 2012).
119. Generalov, A. V., Voloshina, E. N. & Dedkov, Y. S. Structural and electronic properties of graphene-based junctions for spin-filtering: The graphene/Al/Ni(111) intercalation-like system. *Applied Surface Science* **267**, 8–11 (2013).
120. Popova, A. A. *u. a.* The role of the covalent interaction in the formation of the electronic structure of Au- and Cu-intercalated graphene on Ni(111). *Physics of the Solid State* **53**, 2539–2544 (2011).
121. Paton, K. R. *u. a.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* **13**, 624–630 (Juni 2014).

122. Lotya, M. *u. a.* Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 3611–3620 (März 2009).
123. Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S. & Coleman, J. N. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **4**, 3155–3162 (Juni 2010).
124. Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O. & Hofmann, U. Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für Naturforschung B* **17**, 150–153 (März 1962).
125. Gómez-Navarro, C. *u. a.* Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters* **7**, 3499–3503 (Nov. 2007).
126. Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y. & Kaner, R. B. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology* **4**, 25–29 (Jan. 2009).
127. Norimatsu, W. & Kusunoki, M. Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3501 (Jan. 2014).
128. Land, T., Michely, T., Behm, R., Hemminger, J. & Comsa, G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science* **264**, 261–270 (März 1992).
129. Sutter, P. W., Flege, J.-I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* **7**, 406–411 (Mai 2008).
130. Yu, Q. *u. a.* Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters* **93**, 113103 (Sep. 2008).
131. Mok, H. S. *u. a.* Kinetics of monolayer graphene growth by segregation on Pd(111). *Applied Physics Letters* **104**, 101606 (März 2014).
132. Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z. & Tour, J. M. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* **5**, 7601–7607 (Sep. 2011).
133. Preobrajenski, A. B., Ng, M. L., Vinogradov, A. S., Mårtensson, N. & Mårtensson, N. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Physical Review B* **78**, 73401 (2008).
134. Dahal, A. & Batzill, M. Graphene–nickel interfaces: a review. *Nanoscale* **6**, 2548 (Feb. 2014).
135. Gao, L., Guest, J. R. & Guisinger, N. P. Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Letters* **10**, 3512–3516 (Sep. 2010).
136. Eres, G. *u. a.* Cooperative island growth of large-area single-crystal graphene on copper using chemical vapor deposition. *ACS nano* **8**, 5657–69 (Juni 2014).
137. Starr, D., Pazhetnov, E., Stadnichenko, A., Boronin, A. & Shaikhutdinov, S. Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science* **600**, 2688–2695 (Juli 2006).
138. Sutter, P., Sadowski, J. T. & Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B* **80** (2009).

139. Castner, D., Sexton, B. & Somorjai, G. Leed and thermal desorption studies of small molecules (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AND C) chemisorbed on the rhodium (111) and (100) surfaces. *Surface Science* **71**, 519–540 (Feb. 1978).
140. Bertoni, G., Calmels, L., Altibelli, A. & Serin, V. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface. *Physical Review B* **71**, 075402 (Feb. 2005).
141. Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M. & Oshima, C. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surface Science* **374**, 61–64 (März 1997).
142. Becquerel, A. E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **9**, 561–567 (1839).
143. Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik* **267**, 983–1000 (1887).
144. Hallwachs, W. Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik* **269**, 301–312 (1888).
145. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **322**, 132–148 (1905).
146. Siegbahn, K., Nordling, C. & Fahlman, A. ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* **20** (1967).
147. Willmott, P. *An introduction to synchrotron radiation : techniques and applications* (Wiley, 2011).
148. Castle, J. E. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (Hrsg. Briggs, D. & Seah, M. P.) (John Wiley & Sons, Ltd, 1984).
149. Matthew, J. *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy* (Hrsg. Briggs, D. & Grant, J. T.) (John Wiley & Sons, Ltd, 2004).
150. Verma, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques* 1. Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
151. Ovsyannikov, R. *u. a.* Principles and operation of a new type of electron spectrometer – ArTOF. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **191**, 92–103 (Dez. 2013).
152. Förster, D. F. *u. a.* Phase-locked MHz pulse selector for x-ray sources. *Optics Letters* **40**, 2265–2268 (2015).
153. Holldack, K. *u. a.* Single bunch X-ray pulses on demand from a multi-bunch synchrotron radiation source. *Nature Communications* **5**, 4010 (Mai 2014).
154. Berglund, C. N. & Spicer, W. E. Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. *Physical Review* **136**, A1030 (Nov. 1964).



155. Bambynek, W. *u. a.* X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. *Reviews of Modern Physics* **44**, 716–813 (Okt. 1972).
156. Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* 3. Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003).
157. Hesse, R., Chassé, T. & Szargan, R. Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **365**, 48–54 (Sep. 1999).
158. Hesse, R., Streubel, P. & Szargan, R. Product or sum: comparative tests of Voigt, and product or sum of Gaussian and Lorentzian functions in the fitting of synthetic Voigt-based X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis* **39**, 381–391 (Mai 2007).
159. Doniach, S. & Sunjic, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 285–291 (Feb. 1970).
160. Haken, H. & Wolf, H. C. *Atom- und Quantenphysik Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen* 8. Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013).
161. Clark, D., Adams, D., Dilks, A., Peeling, J. & Thomas, H. Some aspects of shake-up phenomena in some simple polymer systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, 51–60 (Jan. 1976).
162. Clark, D., Peeling, J. & Colling, L. An experimental and theoretical investigation of the core level spectra of a series of amino acids, dipeptides and polypeptides. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure* **453**, 533–545 (Dez. 1976).
163. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis* **1**, 2–11 (1979).
164. Jablonski, A. & Powell, C. Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **100**, 137–160 (Okt. 1999).
165. Yeh, J. J. & Lindau, I. Atomic Subshell Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters - 1 Less-Than-or-Equal-to Z Less-Than-or-Equal-to 103. English. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1–155 (1985).
166. Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy* (Springer Berlin Heidelberg, 1992).
167. Park, J.-H. *u. a.* Spin and orbital occupation and phase transitions in V 2 O 3. *Physical Review B* **61**, 11506–11509 (Mai 2000).
168. Burnus, T. *u. a.* Valence, spin, and orbital state of Co ions in one-dimensional Ca 3 Co 2 O 6 : An x-ray absorption and magnetic circular dichroism study. *Physical Review B* **74**, 245111 (Dez. 2006).

169. Tourillon, G., Guay, D., Lemonnier, M., Bartol, F. & Badeyan, M. X-ray absorption spectroscopy: A fluorescence detection system based on a plastic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **294**, 382–390 (Sep. 1990).
170. Oyanagi, H., Matsushita, T., Tanoue, H., Ishiguro, T. & Kohra, K. Fluorescence-Detected X-Ray Absorption Spectroscopy Applied to Structural Characterization of Very Thin Films; Ion-Beam-Induced Modification of Thin Ni Layers on Si(100). *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 610–619 (Mai 1985).
171. Goldstein, J., Newbury, D. & Williams, D. *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments* 1. Aufl. (Springer US, 1995).
172. Frazer, B. H., Gilbert, B., Sonderegger, B. R. & De Stasio, G. The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM. *Surface Science* **537**, 161–167 (Juli 2003).
173. Orear, J., Fermi, E., Rosenfeld, A. H. & Schluter, R. A. *Nuclear physics : a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago* 248 (University of Chicago Press, 1974).
174. Merzbacher, E. *Quantum mechanics* 656 (Wiley, 1998).
175. Stöhr, J. & Outka, D. A. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Physical Review B* **36**, 7891–7905 (Nov. 1987).
176. Bierbaum, K. *u. a.* A near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the film properties of self-assembled monolayers of organosilanes on oxidized Si (100). *Langmuir* **11**, 512–518 (1995).
177. Dufour, G. *u. a.* Copper phthalocyanine on Si(111)- $7 \times 7$  and Si(001)- $2 \times 1$  surfaces: an X-ray photoemission spectroscopy and synchrotron X-ray absorption spectroscopy study. *Surface Science* **319**, 251–266 (Nov. 1994).
178. Hähner, G. *u. a.* Near edge x-ray-absorption fine-structure determination of alkyl-chain orientation: Breakdown of the “building-block” scheme. *Physical Review Letters* **67**, 851–854 (Aug. 1991).
179. Umrath, W. *u. a.* *Grundlagen der Vakuumtechnik* Techn. Ber. (1997).
180. Jousten, K. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik* 10. Aufl., 912 (Vieweg+Teubner, 2010).
181. Knudsen, M. Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion. *Annalen der Physik* **333**, 999–1016 (Jan. 1909).
182. Koma, A. Molecular beam epitaxial growth of organic thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **30**, 129–152 (Jan. 1995).
183. Cho, A. & Arthur, J. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry* **10**, 157–191 (Jan. 1975).

184. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Waegung duenner Schichten und zur Mikrowaegung. *Zeitschrift fuer Physik* **155**, 206–222 (Apr. 1959).
185. Freundlich, H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **57U**, 385–470 (Jan. 1907).
186. Langmuir, I. in *Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1944).
187. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319 (Feb. 1938).
188. Zhang, Z. & Lagally, M. G. Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science* **276**, 377 LP –383 (Apr. 1997).
189. Bauer, E. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **110**, 372–394 (Jan. 1958).
190. Frank, F., van der Merwe, J. & Francis, M. N. One-dimensional dislocations. I. Static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **198**, 205–216 (Aug. 1949).
191. Volmer, M. & Weber, A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **119U**, 277–301 (Jan. 1926).
192. Stranski, I. N. & Krastanow, L. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **71**, 351–364 (1937).
193. D'Souza, F. & Kadish, K. M. *Handbook of Carbon Nano Materials* (WORLD SCIENTIFIC, Apr. 2014).
194. Proykova, A. in *Carbon Nanotubes* 187–207 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2006).
195. Kolasinski, K. W. *Surface science : foundations of catalysis and nanoscience* (Wiley, 2012).
196. Wurth, W. *u. a.* Bonding, structure, and magnetism of physisorbed and chemisorbed O<sub>2</sub> on Pt(111). *Physical Review Letters* **65**, 2426–2429 (Nov. 1990).
197. Autumn, K. *u. a.* Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature* **405**, 681–685 (Juni 2000).
198. Wutz, M., Adam, H. & Walcher, W. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1992).
199. Zare, K. *u. a.* A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **5**, 227–236 (Juni 2015).
200. Göpel, W. *Chemical and biochemical sensors. Part II* (VCH, 1992).
201. Lazic, P. *Physisorption at surfaces* 2016.

## 6. Literatur

202. Göpel, W. & Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1994).
203. Jousten, K. *Handbook of Vacuum Technology* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Juni 2016).
204. Králik, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers* **68**, 1625–1638 (Jan. 2014).
205. Boudart, M. J. & Parravano, G. Chemisorption and Surface Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry* **49**, 611–613 (März 1957).
206. Niemann, M. U. *u. a.* Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review. *Journal of Nanomaterials* **2008**, 1–9 (Dez. 2008).
207. Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. & Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials* **11**, 605–625 (1999).
208. Lang, N. Self-consistent properties of the electron distribution at a metal surface. *Solid State Communications* **7**, 1047–1050 (Aug. 1969).
209. Lang, N. D. & Kohn, W. Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential. *Physical Review B* **7**, 3541–3550 (Apr. 1973).
210. Peisert, H., Knupfer, M. & Fink, J. Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential. English. *Applied Physics Letters* **81**, 2400–2402 (2002).
211. Crispin, X. *u. a.* Characterization of the Interface Dipole at Organic/ Metal Interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 8131–8141 (2002).
212. Betti, M. G. *u. a.* Barrier Formation at Organic Interfaces in a Cu(100)-benzenethiolate-pentacene Heterostructure. *Physical Review Letters* **100**, 27601 (2008).
213. Witte, G., Lukas, S., Bagus, P. S. & Wöll, C. Vacuum level alignment at organic/metal junctions: “Cushion” effect and the interface dipole. *Applied Physics Letters* **87**, 263502 (2005).
214. Jackson, J. D. *Classical electrodynamics* 808 (Wiley, 1999).
215. Hesper, R., Tjeng, L. H. & Sawatzky, G. A. Strongly reduced band gap in a correlated insulator in close proximity to a metal. *Europhysics Letters (EPL)* **40**, 177–182 (Okt. 1997).
216. Peisert, H., Kolacyak, D. & Chasse, T. Site-Specific Charge-Transfer Screening at Organic/Metal Interfaces. English. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19244–19250 (2009).
217. Helander, M. G., Greiner, M. T., Wang, Z. B. & Lu, Z. H. Effect of electrostatic screening on apparent shifts in photoemission spectra near metal/organic interfaces. English. *Physical Review B* **81** (2010).

218. Schöll, A., Zou, Y., Schmidt, T., Fink, R. & Umbach, E. High-Resolution Photoemission Study of Different NTCDA Monolayers on Ag(111): Bonding and Screening Influences on the Line Shapes† (2004).
219. Tsiper, E. V., Soos, Z. G., Gao, W. & Kahn, A. Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals: PTCDA. English. *Chemical Physics Letters* **360**, 47–52 (2002).
220. Hill, I. G., Makinen, A. J. & Kafafi, Z. H. Distinguishing between interface dipoles and band bending at metal/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces. English. *Applied Physics Letters* **77**, 1825–1827 (2000).
221. Chiang, T. C., Kaindl, G. & Mandel, T. Layer-resolved Shifts of Photoemission and Auger-Spectra from Physisorbed Rare-Gas Multilayer. *Physical Review B* **33**, 695–711 (1986).
222. Kaindl, G., Chiang, T. C., Eastman, D. E. & Himpsel, F. J. Distance-Dependent Relaxation Shifts of Photoemission and Auger Energies for Xe on Pd(001). English. *Physical Review Letters* **45**, 1808–1811 (1980).
223. Wagner, C. D. Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **60**, 291 (Jan. 1975).
224. Wagner, C. & Joshi, A. The auger parameter, its utility and advantages: a review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **47**, 283–313 (Jan. 1988).
225. Moretti, G. The Auger Parameter and the Polarization Energy - a Simple Electrostatic Model. English. *Surface and Interface Analysis* **16**, 159–162 (1990).
226. Moretti, G. The Wagner plot and the Auger parameter as tools to separate initial- and final-state contributions in X-ray photoemission spectroscopy. *Surface Science* **618**, 3–11 (2013).
227. Peisert, H., Chasse, T., Streubel, P., Meisel, A. & Szargan, R. Relaxation Energies in Xps and Xaes of Solid Sulfur-Compounds. English. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **68**, 321–328 (1994).
228. Lang, N. D. & Williams, A. R. Core holes in chemisorbed atoms. *Physical Review B* **16**, 2408–2419 (Sep. 1977).
229. Gunnarsson, O. & Schönhammer, K. Dynamical theory of Auger processes. *Physical Review B* **22**, 3710–3733 (Okt. 1980).
230. Krause, S., Mariani, C., Prince, K. & Horn, K. Screening effects in photoemission from weakly bound adsorbates: CO on Ag(110). *Surface Science* **138**, 305–318 (März 1984).
231. Björneholm, O., Nilsson, A., Sandell, A., Herdnäs, B. & Mrtensson, N. Determination of time scales for charge-transfer screening in physisorbed molecules. *Physical Review Letters* **68**, 1892–1895 (März 1992).

232. Brühwiler, P. A., Karis, O. & Mårtensson, N. Charge-transfer dynamics studied using resonant core spectroscopies. *Reviews of Modern Physics* **74**, 703–740 (Juli 2002).
233. Sau, J. D., Neaton, J. B., Choi, H. J., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Electronic Energy Levels of Weakly Coupled Nanostructures: C 60 -Metal Interfaces. *Physical Review Letters* **101**, 026804 (Juli 2008).
234. Kolacyak, D., Peisert, H., Chassé, T. & Chasse, T. Charge transfer and polarization screening in organic thin films: phthalocyanines on Au(100). English. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **95**, 173–178 (Apr. 2009).
235. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *Surface and Interface Analysis* **11**, 577–589 (Aug. 1988).
236. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis* **17**, 911–926 (Dez. 1991).
237. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFPS formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surface and Interface Analysis* **20**, 77–89 (Jan. 1993).
238. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis* **21**, 165–176 (März 1994).
239. Wagner, C. D. *u. a.* Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis* **3**, 211–225 (Okt. 1981).
240. Scofield, J. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, 129–137 (Jan. 1976).
241. Hesse, R., Chassé, T., Streubel, P. & Szargan, R. Error Estimation in Peak-Shape Analysis of XPS Core-Level Spectra Using UNIFIT 2003: How Significant are the Results of Peak Fits? *Surf. Interface Anal.* **36**, 1373–1383 (2004).
242. Marquardt, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics* **11**, 431–441 (1963).
243. Levenberg, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of applied mathematics* **2**, 164–168 (1944).
244. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics* **10**, 181–188 (Jan. 2012).
245. Savitzky, A. & Golay, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry* **36**, 1627–1639 (1964).

246. Balle, D., Schedel, C., Chassé, T. & Peisert, H. Interface properties of CoPc and CoPcF16 on graphene/nickel: influence of germanium intercalation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **31**, 174004 (Mai 2019).
247. Himpsel, F. J. & Eastman, D. E. Observation of a  $\Lambda$  1 -Symmetry Surface State on Ni(111). *Physical Review Letters* **41**, 507–511 (Aug. 1978).
248. Hüfner, S. & Wertheim, G. Multielectron effects in the XPS spectra of nickel. *Physics Letters A* **51**, 299–300 (März 1975).
249. Baer, Y. *u. a.* Band Structure of Transition Metals Studied by ESCA. *Physica Scripta* **1**, 55–65 (Jan. 1970).
250. Gruneis, A. & Vyalikh, D. V. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. English. *Physical Review B* **77** (2008).
251. Varykhalov, A., Scholz, M. R., Kim, T. K. & Rader, O. Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene. *Physical Review B* **82** (2010).
252. Uihlein, J. *Einfluss von Graphen auf die Wechselwirkung zwischen Phthalocyaninen und Substrat* Doctoral Thesis (Eberhard Karls Universitaet Tuebingen, 2015).
253. Kawanowa, H., Ozawa, H., Yazaki, T., Gotoh, Y. & Souda, R. Structure Analysis of Monolayer Graphite on Ni(111) Surface by Li<sup>+</sup>-Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 6149–6152 (Okt. 2002).
254. De Mongeot, F. B. *u. a.* Carbon Monoxide Dissociation on Rh Nanopyramids. *Physical Review Letters* **97**, 056103 (Aug. 2006).
255. Baker, B., Johnson, B. & Maire, G. Photoelectric work function measurements on nickel crystals and films. *Surface Science* **24**, 572–586 (Feb. 1971).
256. Barnard, J., Ehrhardt, J., Azzouzi, H. & Alnot, M. Thermal evolution of very thin platinum films deposited on Ni(111): A PAX/work function study. *Surface Science* **211-212**, 740–748 (Apr. 1989).
257. Becker, G. & Hagstrum, H. Orbital energy spectra of electrons in chemisorption bonds: O, S, Se ON Ni(110) and Ni(111). *Surface Science* **30**, 505–524 (Mai 1972).
258. Takahashi, T., Tokailin, H. & Sagawa, T. Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron-Spectroscopy of the Unoccupied Band-Structure of Graphite. English. *Physical Review B* **32**, 8317–8324 (Dez. 1985).
259. Oshima, C. & Nagashima, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 1–20 (Jan. 1997).
260. Giovannetti, G. *u. a.* Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters* **101**, 026803 (Juli 2008).

261. Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer International Publishing, 2015).
262. Oura, K., Katayama, M., Zotov, A. V., Lifshits, V. G. & Saranin, A. A. *Surface Science* (Springer Berlin Heidelberg, 2003).
263. Kevan, S. D. & Gaylord, R. H. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Physical Review B* **36**, 5809–5818 (Okt. 1987).
264. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys* **53**, 1126 (1970).
265. Bernal, J. D. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106**, 749–773 (Dez. 1924).
266. Chung, D. D. L. Review Graphite. *Journal of Materials Science* **37**, 1475–1489 (2002).
267. Massimi, L., Lisi, S., Pacilè, D., Mariani, C. & Betti, M. G. Interaction of iron phthalocyanine with the graphene/Ni(111) system. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5**, 308–312 (März 2014).
268. Rostrup-Nielsen, J. & Trimm, D. L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *Journal of Catalysis* **48**, 155–165 (Juni 1977).
269. Ottaviano, L., Lozzi, L., Ramondo, F., Picozzi, P. & Santucci, S. Copper hexadecafluoro phthalocyanine and naphthalocyanine: The role of shake up excitations in the interpretation and electronic distinction of high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy measurements. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **105**, 145–154 (Dez. 1999).
270. Zhang, L. *u. a.* Growth of zinc phthalocyanine onto ZnS film investigated by synchrotron radiation-excited X-ray photoelectron and near-edge absorption spectroscopy. *Surface Science* **596**, 98–107 (Dez. 2005).
271. Ortí, E., Crespo, R., Piqueras, M. C. & Tomás, F. Theoretical determination of the molecular and solid-state electronic structures of phthalocyanine and large-ly extended phthalocyanine macrocycles. *J. Mater. Chem.* **6**, 1751–1761 (Jan. 1996).
272. Peisert, H. *u. a.* Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties. English. *Journal of Applied Physics* **93**, 9683–9692 (Juni 2003).
273. Peisert, H., Knupfer, M. & Fink, J. Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (CuPCF4) and its interface to Au(100). *Surface Science* **515**, 491–498 (Sep. 2002).
274. Evangelista, F. *u. a.* Electronic states of CuPc chains on the Au(110) surface. *The Journal of Chemical Physics* **131**, 174710 (Nov. 2009).



275. Petraki, F. *u. a.* CoPc and CoPcF16 on gold: Site-specific charge-transfer processes. *Beilstein J Nanotechnol* **5**, 524–531 (2014).
276. Kleefstra, M. & Herman, G. C. Influence of the Image Force on the Band-Gap in Semiconductors and Insulators. English. *Journal of Applied Physics* **51**, 4923–4926 (1980).
277. Gerlach, A. *u. a.* Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study. English. *Physical Review B* **71** (2005).
278. Yamane, H. *u. a.* Site-Specific Geometric and Electronic Relaxations at Organic-Metal Interfaces. English. *Physical Review Letters* **105** (2010).
279. Toader, M., Shukryna, P., Knupfer, M., Zahn, D. R. T. & Hietschold, M. Site-Dependent Donation/Backdonation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface. *Langmuir* **28**, 13325–13330 (Sep. 2012).
280. Betti, M. G. *u. a.* Localized and Dispersive Electronic States at Ordered FePc and CoPc Chains on Au(110). *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21638–21644 (Dez. 2010).
281. Lindner, S., Treske, U. & Knupfer, M. The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces. English. *Applied Surface Science* **267**, 62–65 (2013).
282. Schmid, M., Kaftan, A., Steinruck, H. P. & Gottfried, J. M. The electronic structure of cobalt(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(111). English. *Surface Science* **606**, 945–949 (2012).
283. Lindner, S., Treske, U., Grobosch, M. & Knupfer, M. Charge transfer at F16CoPc and CoPc interfaces to Au. *Applied Physics A* **105**, 921–925 (2011).
284. Toader, M., Knupfer, M., Zahn, D. R. T. & Hietschold, M. Initial growth at the F16CoPc/Ag(111) interface. *Surface Science* **605**, 1510–1515 (2011).
285. Siles, P. F., Devarajulu, M., Zhu, F. & Schmidt, O. G. Direct Imaging of Space-Charge Accumulation and Work Function Characteristics of Functional Organic Interfaces. *Small* **14**, 1703647 (März 2018).
286. Vázquez, H., Dappe, Y. J., Ortega, J. & Flores, F. Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: “Pillow” effect, induced density of interface states, and charge neutrality level. **126**, 144703 (2007).
287. Ruckerl, F. *u. a.* Particular electronic properties of F16CoPc: A decent electron acceptor material. English. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **215**, 1–7 (Feb. 2017).
288. Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U. & Laubschat, C. Graphene-protected iron layer on Ni(111). *Applied Physics Letters* **93**, 22509 (2008).
289. Susi, T., Pichler, T. & Ayala, P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6**, 177–192 (Jan. 2015).

290. Haberer, D. *u. a.* Evidence for a New Two-Dimensional C<sub>4</sub>H-Type Polymer Based on Hydrogenated Graphene. *Advanced Materials* **23**, 4497–4503 (Okt. 2011).
291. Eastman, D. E. Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals. *Physical Review B* **2**, 1–2 (Juli 1970).
292. Błoński, P. & Kiejna, A. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science* **601**, 123–133 (Jan. 2007).
293. Grobosch, M., Schmidt, C., Kraus, R. & Knupfer, M. Electronic properties of transition metal phthalocyanines: The impact of the central metal atom (d5-d10). *Organic Electronics* **11**, 1483–1488 (Sep. 2010).
294. Allenspach, R., Mauri, D., Taborrelli, M. & Landolt, M. Spin-polarized Auger-electron spectroscopy. *Physical Review B* **35**, 4801–4809 (Apr. 1987).
295. Sault, A. G. Quantitative analysis of Auger lineshapes of oxidized iron. *Applied Surface Science* **74**, 249–262 (März 1994).
296. Yin, L. I., Yellin, E. & Adler, I. X-Ray Excited LMM Auger Spectra of Copper, Nickel, and Iron. *Journal of Applied Physics* **42**, 3595–3600 (Aug. 1971).
297. Petraki, F., Peisert, H., Biswas, I. & Chassé, T. 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**, 17638–17643 (Okt. 2010).
298. Balle, D. *u. a.* Influence of the Fluorination of CoPc on the Interfacial Electronic Structure of the Coordinated Metal Ion. English. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 18564–18574 (2017).
299. Gartland, P. O., Berge, S. & Slagsvold, B. J. Photoelectric Work Function of a Copper Single Crystal for the (100), (110), (111), and (112) Faces. *Physical Review Letters* **28**, 738–739 (März 1972).
300. Stöhr, J. & Samant, M. G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **98–99**, 189–207 (1999).
301. Peisert, H., Biswas, I., Knupfer, M. & Chasse, T. Orientation and electronic properties of phthalocyanines on polycrystalline substrates. English. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **246**, 1529–1545 (2009).
302. Liu, L. W., Dienel, T., Widmer, R. & Groning, O. Interplay between Energy-Level Position and Charging Effect of Manganese Phthalocyanines on an Atomically Thin Insulator. English. *Acs Nano* **9**, 10125–10132 (2015).
303. Petraki, F. *u. a.* Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111). English. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 21334–21340 (2011).
304. Avvisati, G. *u. a.* FePc Adsorption on the Moire Superstructure of Graphene Intercalated with a Cobalt Layer. English. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 1639–1647 (2017).

305. Ley, L., Kowalczyk, S., Pollak, R. & Shirley, D. A. X-Ray Photoemission Spectra of Crystalline and Amorphous Si and Ge Valence Bands. *Physical Review Letters* **29**, 1088–1092 (Okt. 1972).
306. Emtsev, K. V., Zakharov, A. A., Coletti, C., Forti, S. & Starke, U. Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation. *Physical Review B* **84** (2011).
307. Starke, U., Forti, S., Emtsev, K. V. & Coletti, C. Engineering the electronic structure of epitaxial graphene by transfer doping and atomic intercalation. English. *Mrs Bulletin* **37**, 1177–1186 (2012).
308. Giessibl, F. J. AFM's path to atomic resolution. *Materials Today* **8**, 32–41 (Mai 2005).
309. Liu, Y., Ma, D. & Du, Y. Thermodynamic modeling of the germanium–nickel system. *Journal of Alloys and Compounds* **491**, 63–71 (Feb. 2010).
310. Dillon, J. A. & Farnsworth, H. E. Work-Function Studies of Germanium Crystals Cleaned by Ion Bombardment. *Journal of Applied Physics* **28**, 174–184 (Feb. 1957).
311. Gobeli, G. & Allen, F. Photoelectric properties and work function of cleaved germanium surfaces. *Surface Science* **2**, 402–408 (Jan. 1964).
312. Hourani, W. *u. a.* Nanoscale elemental quantification in heterostructured SiGe nanowires. *Nanoscale* **7**, 8544–8553 (Apr. 2015).
313. Dunlap, W. C. & Watters, R. L. Direct Measurement of the Dielectric Constants of Silicon and Germanium. *Physical Review* **92**, 1396–1397 (1953).
314. Petraki, F. *u. a.* Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold Studied by X-ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy. English. *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3380–3384 (2010).
315. Höchst, H., Hüfner, S. & Goldmann, A. XPS-valence bands of iron, cobalt, palladium and platinum. *Physics Letters A* **57**, 265–266 (Juni 1976).
316. Mills, K. A., Davis, R. F., Kevan, S. D., Thornton, G. & Shirley, D. A. Angle-resolved photoemission determination of  $\Lambda$ -line valence bands in Pt and Au using synchrotron radiation. *Physical Review B* **22**, 581–592 (Juli 1980).
317. Collins, D. & Spicer, W. The adsorption of CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> on Pt: II. Ultraviolet photoelectron spectroscopy studies. *Surface Science* **69**, 114–132 (Dez. 1977).
318. Derry, G. N. & Ji-Zhong, Z. Work function of Pt(111). *Physical Review B* **39**, 1940–1941 (Jan. 1989).
319. Sun, J. *u. a.* Growth mechanism of graphene on platinum: Surface catalysis and carbon segregation. *Applied Physics Letters* **104**, 152107 (Apr. 2014).
320. Kang, B. J., Mun, J. H., Hwang, C. Y. & Cho, B. J. Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum. *Journal of Applied Physics* **106**, 104309 (Nov. 2009).

## 6. Literatur

321. Cumpson, P. & Sano, N. Stability of reference masses V: UV/ozone treatment of gold and platinum surfaces. *Metrologia* **50**, 27–36 (Feb. 2013).
322. Shulga, Y. *u. a.* XPS study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **160**, 22–28 (Aug. 2007).
323. Belser, A. *u. a.* Interaction Channels Between Perfluorinated Iron Phthalocyanine and Cu(111). *physica status solidi (b)* **256**, 1800292 (Feb. 2019).
324. R uckerl, F. *u. a.* Electronic properties of the charge transfer material MnPc/F<sub>4</sub>TCNQ. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 114702 (Sep. 2016).
325. Shen, C. & Kahn, A. Electronic structure, diffusion, and *p*-doping at the Au/F16CuPc interface. *Journal of Applied Physics* **90**, 4549–4554 (Nov. 2001).

# A. Anhang

In diesem Abschnitt sind die Parameter der Peakfits, die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt sind, aufgelistet. Die Höhe ist jeweils in [cps] angegeben. Gauß- und Lorentz-Anteil der Breite sowie die Position der Komponente sind in [eV] gezeigt.

## A.1. Peakfits von Graphen auf Ni(111) (Abschnitt 4.1)

Tabelle A.1.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.1b gezeigten C 1s-Spektrums von Graphen auf Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der zweiten Komponente sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
G	4118,9	0,71	0,51	284,71	0,16
F	0,05	1,00	1,00	-1,40	0,00

Tabelle A.2.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.5a gezeigten C 1s-Spektrums einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
C <sub>C</sub>	5053	0,75	0,55	284,8	0,00
C <sub>N</sub>	0,77	1,00	1,00	1,04	0,00
C <sub>F</sub>	1,83	1,00	1,00	2,03	0,00
G	0,30	1,00	0,80	-0,10	0,15
S <sub>CN</sub>	0,23	1,00	1,00	2,73	0,00
S <sub>CF</sub>	0,31	1,00	1,00	3,64	0,00

Tabelle A.3.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.5b gezeigten N 1s-Spektrums einer Monolage CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
N <sub>I</sub>	4097	0,81	0,40	398,56	0,00
N <sub>P</sub>	1,00	1,00	1,00	0,40	0,00
S	0,12	1,00	1,00	1,73	0,00

## A.2. Peakfits von Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.2)

Tabelle A.4.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.12 gezeigten C 1s-Spektrums einer ca. 5 nm dicken Schicht CoPc auf Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
C <sub>C</sub>	12 432	0,77	0,49	284,12	0,00
C <sub>N</sub>	0,33	1,00	1,00	1,26	0,00
S <sub>CC</sub>	0,09	1,00	1,00	1,83	0,00
S <sub>CN</sub>	0,05	1,00	1,00	3,35	0,00

Tabelle A.5.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.13a gezeigten N 1s-Spektrums einer Monolage CoPc auf Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
N <sub>I</sub>	3539	0,82	0,32	398,32	0,00
N <sub>P</sub>	1,00	1,00	1,00	0,50	0,00
S	0,18	1,00	1,00	2,07	0,00

### A.3. Peakfits von Germanium interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.5)

Tabelle A.6.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.13b gezeigten N 1s-Spektrums einer Monolage CoPcF<sub>16</sub> auf Eisen interkaliertem Graphen / Ni(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
N <sub>I</sub>	3421	0,81	0,34	398,45	0,00
N <sub>P</sub>	1,00	1,00	1,00	0,40	0,00
S	0,16	1,00	1,00	1,92	0,00

### A.3. Peakfits von Germanium interkaliertem Graphen / Ni(111) (Abschnitt 4.5)

Tabelle A.7.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.38 gezeigten Ge 3d-Spektrums nach der Interkalation von 0,9 nm Germanium, von denen 0,5 nm nach dem Tempern verbleiben. Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der übrigen Komponenten sind relativ zu den Daten der ersten Komponente zu verstehen. Ge<sup>Int</sup> bezeichnet die interkalierte Komponente, Ge<sup>Leg</sup> die legierte.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
Ge 3d <sub>5/2</sub> <sup>Int</sup>	7770	0,41	0,53	29,16	0,00
Ge 3d <sub>3/2</sub> <sup>Int</sup>	0,65	1,00	1,00	0,54	0,00
Ge 3d <sub>5/2</sub> <sup>Leg</sup>	0,46	1,00	1,00	0,41	0,00
Ge 3d <sub>3/2</sub> <sup>Leg</sup>	0,29	1,00	1,00	0,98	0,00

### A.4. Peakfits von Graphen auf Pt(111) (Abschnitt 4.6)

Tabelle A.8.: Peakfit Parameter des in Abbildung 4.47b gezeigten C 1s-Spektrums von Graphen auf Pt(111). Eine Beschreibung der Daten ist in dem entsprechenden Abschnitt zu finden. Die Werte der zweiten Komponente sind relativ zu den entsprechenden Daten der ersten Komponente zu verstehen.

Komponente	Höhe	Gauß	Lorentz	Position	Asymmetrie
G	4431	0,89	0,21	283,97	0,10
F	0,03	1,00	1,00	-1,39	0,00

## A.5. Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Schichtdicke

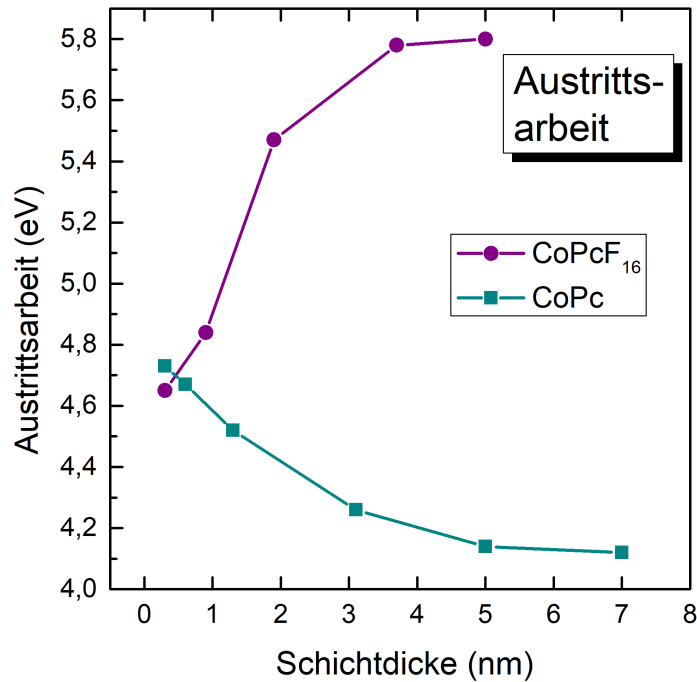


Abbildung A.1.: Abhängigkeit der Austrittsarbeit von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> von der Schichtdicke des jeweiligen Moleküls zur Verdeutlichung, ab welchen Schichtdicken eine *bulk* ähnliche Austrittsarbeit angenommen werden kann. CoPc wurde auf Graphen / Pt(111) gemessen, CoPcF<sub>16</sub> auf Graphen / Cu / Ni(111). Ab einer Schichtdicke von ca. 3 nm ist keine merkliche Veränderung der Austrittsarbeit mehr zu beobachten.

Abbildung A.1 stellt den Verlauf der Austrittsarbeiten von CoPc und CoPcF<sub>16</sub> in Abhängigkeit der Schichtdicke dar. Die Darstellung soll verdeutlichen, inwiefern und ab welcher Schichtdicke die Schichten des Moleküls mit einer *bulk* ähnlichen Austrittsarbeit betrachtet werden können, die nicht länger vom Substrat beeinflusst ist, so wie diese in den diversen Energieniveau-Diagrammen dieser Arbeit verwendet wurden.



## B. Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Asymmetrieparameter, Auger-Parameter, Winkel zwischen Probe und Anregung
$\alpha'$	modifizierter Auger-Parameter
$\Delta$	Grenzflächendipol, Differenz
$\varphi$	Austrittsarbeit
$\mu_B$	Bohrsches Magneton ( $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )
AES	Augerelektronenspektroskopie
AEY	<i>Auger Electron Yield</i> (engl. für Auger-Elektronenausbeute)
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> (engl. für Rasterkraftmikroskop)
Al K $\alpha$	K $\alpha$ -Röntgenlinie von Aluminium
ARUPS	<i>Angular Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> (engl. für Winkelaufgelöste Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie)
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> (engl. für chemische Gasphasenabscheidung)
CoPc	Cobalt(II)-Phthalocyanin
CoPcF <sub>16</sub>	Cobalt(II)-Hexadecafluoro-Phthalocyanin
cps	<i>counts per second</i> (engl. für Zählrate)
e	Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
e <sup>-</sup>	Elektron
E <sub>F</sub>	Fermi-Kante
engl.	englisch
FAT	<i>Fixed Analyzer Transmission</i>
fcc	<i>Face Centered Cubic</i> (engl. für kubisch flächenzentriert)
FePc	Eisen(II)-Phthalocyanin

## B. Abkürzungsverzeichnis

FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (engl. für Halbwertsbreite)
FRR	<i>Fixed Retard Ratio</i>
G	Graphen
h	Plancksches Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)
h $\nu$	Anregungsenergie mit der Frequenz $\nu$
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (engl. für Höchstes besetztes Orbital)
HOPG	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> (engl. für hoch geordnetes, pyrolytisches Graphit)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (engl. für Halbwertsbreite)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (engl. für Niedrigstes unbesetztes Orbital)
Mg K $\alpha$	K $\alpha$ -Röntgenlinie von Magnesium
ML	Monolage
N <sub>A</sub>	Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )
OMBD	<i>Organic Molecular Beam Deposition</i> (engl. für organische Molekularstrahlabscheidung)
PE	Passenergie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PEY	<i>Partial Electron Yield</i> (engl. für partielle Elektronenausbeute)
QMB	<i>Quartz Crystal Microbalance</i> (engl. für Quarzkristall-Mikrowaage)
SECO	<i>Secondary Electron Cut-Off</i> (engl. für Sekundärelektronenkante)
TEY	<i>Total Electron Yield</i> (engl. für Gesamtelektronenausbeute)
TOF	<i>Time of Flight</i> (engl. für Flugzeit)
R	Universelle Gaskonstante ( $8,314$ kgm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> molK)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
VB	Valenzband
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## C. Publikationsliste

Einige der gezeigten Daten und Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht und auf Konferenzen gezeigt. Eine Übersicht in chronologischer Reihenfolge ist gezeigt.

### C.1. Publikationen in Fachzeitschriften

1. Balle, D., Adler, H., Grüninger, P., Karstens, R., Ovsyannikov, R., Giangristomi, E., Chassé, T., Peisert, H. Influence of the Fluorination of CoPc on the Interfacial Electronic Structure of the Coordinated Metal Ion. *English. Journal of Physical Chemistry C* **121**, 18564-18574 (2017).
2. Grüninger, P., Polek, M., Ivanović, M., Balle, D., Karstens, R., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Ovsyannikov, R., Bettinger, H., Peisert, H., Chassé, T. Electronic Structure of Hexacene and Interface Properties on Au(110). *ACS Nano* **9**, 8176–8183 (2018).
3. Balle, D., Schedel, C., Chassé, T., Peisert, H. Interface properties of CoPc and CoPcF<sub>16</sub> on graphene/nickel: influence of germanium intercalation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **31**, 174004 (2019).

### C.2. Posterbeiträge auf Konferenzen

1. Peisert, H., Uihlein, J., Adler, H., Glaser, M., Balle, D., Polek, M., Chassé, T. Tuning of the interactions of transition metal phthalocyanines with metal surfaces – influence of graphene buffer layers and intercalation, *XUVX 2016 Zürich*; 03.-08. Juli **2016**.
2. Uihlein, J., Balle, D., Adler, H., Glaser, M., Polek, M., Schmid, J., Chassé, T. Interactions of transition metal phthalocyanines at metal surfaces - influence of intercalated graphene buffer layers, *ICSFS 18 Chemnitz*; 28. August - 02. September **2016**.

### C. Publikationsliste

3. Glaser, M., Petraki, F., Balle, D., Aygül, U., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Tietze, T., Goering, E., Chassé, T., Peisert, H. Electronic structure of the central metal atom of cobalt and manganese phthalocyanine, *XAFS 16 Satellite Magnetism Stuttgart*; 30. August - 02. September **2016**.
4. Balle, D., Adler, H., Grüninger, P., Karstens, R., Polek, M., Glaser, M., Chassé, T., Peisert, H. Influence of the fluorination of CoPc on interfacial charge transfer, *BESSY Nutzertreffen 2016 Berlin*; 07. - 09. Dezember **2016**
5. Polek, M., Balle, D., Ivanovic, M., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Chassé, T., Peisert, H. Chemical interaction of chloroaluminum phthalocyanine on silver and TiO<sub>2</sub>, *KNMF und ANKA Nutertreffen 2017, Karlsruhe*; 21. - 22. Februar **2017**.
6. Balle, D., Polek, M., Karstens, R., Grüninger, P., Adler, H., Chassé, T, Peisert, H. Interactions at the interface of Cobalt phthalocyanine and graphene covered metal surfaces: Influence of fluorination of CoPc, *DPG Frühjahrstagung 2017 Dresden*; 19. - 24. März **2017**.
7. Grüninger, P., Balle, D., Karstens, R., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Bettinger, H., Chassé, T, Peisert, H. Electronic structure of Hexacene and interface properties on Au(110), *BESSY Nutzertreffen 2017 Berlin*; 13. - 16. Dezember **2017**.
8. Balle, D., Grüninger, P., Karstens, R., Adler, H., Chassé, T, Peisert, H. Interactions at the interface of TMPcs and graphene covered metal surfaces: Influence of fluorination and intercalation, *DPG Frühjahrstagung 2018 Berlin*; 11. - 16. März **2018**.
9. Karstens, R., Balle, D., Belser, A., Bölke, S., Chassé, T, Peisert, H. FePc and FePcF<sub>16</sub> on Rutile: Influence of the defects and the crystal orientation on the interaction, *DPG Frühjahrstagung 2018 Berlin*; 11. - 16. März **2018**.
10. Grüninger, P., Balle, D., Karstens, R., Peisert, H, Bettinger, H., Chassé, T. Hexacene - Thin film studies on Au(110) with x-ray spectroscopies, *DPG Frühjahrstagung 2018 Berlin*; 11. - 16. März **2018**.

# Danksagung

Ohne Unterstützung und zahlreiche Weggefährten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich ein allgemeines Dankeschön an alle, die mich auf diesem Weg begleitet haben, richten.

Im Besonderen möchte ich mich bei **Prof. Dr. Thomas Chassé** für die Möglichkeit, diese Promotion anzufertigen, bedanken. Ebenso dankbar bin ich für das interessante Thema, das in mich gezeigte Vertrauen, die Bereitstellung sämtlicher nötigen Mittel sowie zahlreiche hilfreiche Diskussionen.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei **Prof. Dr. Heiko Peisert**, ohne dessen Unterstützung, Ratschläge und wissenschaftliche Diskussionen und Geduld in der Erörterung diverser Themen diese Arbeit eine andere wäre.

Den **Mitarbeitern des BESSY II** möchte ich für den ausführlichen Support und die zahlreichen Hilfestellungen danken. Gründliche Erklärungen und Einweisungen haben einen bestmöglichen Ablauf ermöglicht.

Der gesamten Gruppe des **Arbeitskreis Chassé** danke ich für eine tolle Zeit, unzählbar viele interessante Diskussionen, teils wissenschaftlich teils weniger wissenschaftlich, eine enorme Hilfsbereitschaft, Kameradschaft und Beistand bei vielen Messreisen oder Ausflügen zum Wannsee und dafür, dass sie mir die tägliche Arbeit erleichtert und angenehm gestaltet hat.

Gesondert bedanken möchte ich mich bei **Dr. Johannes Uihlein** und **Dr. Mathias Glaser**, die mir den Einstieg in die Gruppe und ein für mich fremdes Thema so angenehm und leicht wie möglich gemacht haben. Die geduldigen und ausführlichen Erklärungen und Einweisungen haben für den bestmöglichen Start gesorgt.

Ebenso danke ich **Hilmar Adler** für zahlreichen technischen, wissenschaftlichen und auch menschlichen Support, Hilfsbereitschaft und Zerstreuung. Auch **Milutin Ivanović** danke ich von ganzem Herzen für den Beistand und seine Unterstützung.

Danke für die vielen Kaffeepausen.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern **Renate** und **Gerd** danken, ohne deren bedingungslose Unterstützung, Geduld in schwierigen Phasen, unerschütterlichen Glauben an mich und Liebe ich heute nicht die Person wäre, die ich bin. Danke.