

**Molekulare und elektronische Struktur
ultradünner α -Sexithiophen-Schichten
auf
Edelmetalleinkristalloberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik, Mathematik
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn René Hammer

geboren am 11.02.1983 in Oschatz

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Daniel Sebastiani
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Jascha Repp
Universität Regensburg

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 03.12.2014
Tag der öffentlichen Verteidigung: 06.05.2015

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Organische halbleitende Moleküle	5
2.2. Energetische Anordnung der Ladungsinjektionszustände zum Fermi-niveau von Metallelektroden	7
2.2.1. Grenzflächendipol	8
2.2.2. Polarisationsenergie	14
2.3. Beschreibung der Ladungsinjektion von Metallelektroden in organische halbleitende Schichten	16
2.4. Modellmolekül α -Sexithiophen (6T)	18
2.4.1. π -Orbitale des 6T-Moleküls	20
2.4.2. Das geladene 6T-Molekül	21
3. Experimentelle Methoden	23
3.1. Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	23
3.1.1. Eigenschaften des Tunnelstroms	23
3.1.2. Rastertunnelmikroskopie	25
3.1.3. Rastertunnelspektroskopie	27
3.1.4. Abbildung organischer halbleitender Moleküle mit dem STM . .	30
3.1.5. STM und Spitzenpreparation	31
3.2. Kelvinschwinger	32
3.3. Präparation der Substrate und ultradünner 6T-Schichten	34
4. Molekulare Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen	35
4.1. 6T auf Au(100)	35
4.1.1. Reine Au(100)-Oberfläche und 6T-Submonolagen	35
4.1.2. Übergang zu dicken Filmen	41
4.2. 6T auf Au(110), Ag(111) und Ag(100)	56
4.2.1. 6T auf Au(110)	56
4.2.2. 6T auf Ag(111)	61
4.2.3. 6T auf Ag(100)	64

5. Elektronische Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen	67
5.1. Messung der Bandlücke organischer halbleitender Moleküle mit STS im Modus konstanter Höhe	68
5.2. Struktur- und Lagenabhängigkeit der elektronischen Struktur für 6T auf Au(100)	70
5.2.1. Bestimmung der Bandlücke	70
5.2.2. Energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats	71
5.2.3. Diskussion: Messung von Zuständen des geladenen Moleküls	75
5.3. Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur	75
5.3.1. Erste Monolage: 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100)	75
5.3.2. Zweite Monolage: 6T auf Au(100) und Ag(111)	80
5.4. Bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit	82
5.4.1. 6T auf Au(100)	83
5.4.2. 6T auf Ag(111)	84
5.4.3. 6T auf Ag(100)	86
5.4.4. 6T auf Au(110)	87
5.4.5. Ermittlung der Austrittsarbeiten der 6T-Schichten	88
5.5. Bestimmung der struktur- und lagenabhängigen Polarisationsenergie für 6T auf Au(100)	89
5.6. Diskussion	92
5.6.1. Bindungsenergien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände von 6T und dessen Ionen in der Gasphase	92
5.6.2. Mittels STS bestimmte elektronische Struktur von ultradünnen 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen	96
5.6.3. Energetische Anordnung der Ladungsinjektionszustände in dicken 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen	106
5.6.4. Ladungstransfer: ICT vs. IDIS Modell	110
6. Zusammenfassung	115
A. Anhang	119
A.1. Elektronische Bauteile auf der Basis von organischen Halbleitern	119
Liste der Abkürzungen	121
Literatur	125
Abbildungsverzeichnis	137

1. Einleitung

Halbleitende Materialien ermöglichen vielfältige elektronische Anwendungen, wie zum Beispiel in Transistoren (u.a. Feldeffekttransistoren (FET's)), Licht emittierenden Dioden (LED's) oder photovoltaische Zellen (PVC's). Im letzten Jahrhundert wurde die Entwicklung halbleitender elektronischer Anwendungen auf der Basis von anorganischen Halbleitern intensiv erforscht und voran getrieben. Seit Beginn dieses Jahrhunderts rückt eine neue Klasse von Halbleitern in den Fokus, die der organischen halbleitenden Moleküle und Polymere. Dass Kohlenwasserstoffverbindungen halbleitende Eigenschaften besitzen können, wurde schon im frühen zwanzigsten Jahrhundert entdeckt [1, 2]. Bis zum heutigen Zeitpunkt mussten jedoch in der Entwicklung von organischen Elektronik einige Rückschläge überwunden werden (Bezüglich der geschichtlichen Entwicklung sei auf [3] und die dort zu findenden Quellen verwiesen). Die faszinierenden Möglichkeiten, die organische Halbleiter bieten, wie z.B. die Einstellung einer gewünschten Eigenschaft durch gezielte Synthese von Molekülen, die Herstellung von flexiblen Elektronik, Displays und Solarzellen sowie die kostengünstige Herstellung durch Aufdruckverfahren, haben jedoch die Entwicklung in Forschung und Industrie beträchtlich vorangetrieben und zur Realisation funktionsfähiger organischer Elektronik wie OLED's [4], OFET's [5–7] und OPVC's [8] geführt.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Applikationen weiter zu optimieren, ist ein detailliertes Verständnis der vielfältigen zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse notwendig. Wie die große Anzahl an Publikationen im Bereich der organischen Halbleiter zeigt, besteht hier auch zum jetzigen Zeitpunkt noch ein enormer Forschungsbedarf. Die Ladungsinjektion von einer Elektrode in das organische halbleitende Bauteil ist einer der leistungslimitierenden Prozesse [9]. Die Ladungsinjektion wird maßgeblich durch die energetische Anordnung der Zustände der nach der Ladungsinjektion geladenen Moleküle (Ladungsinjektionszustände (LIZ)) in den grenzflächennahen Molekül- bzw. Polymerlagen des organischer Halbleiter-Elektrode-Systems bestimmt [10]. Die energetische Anordnung der LIZ hängt dabei stark von der Molekülstruktur ab [11]. Daher stehen unter Anderem die elektronische Struktur und die Molekül- bzw. Polymerstruktur der grenzflächennahen Molekül- bzw. Polymerlagen von organischer Halbleiter-Elektrode-Systemen im Fokus der Forschung.

Eine wichtige Klasse von organischen Halbleitern stellen die Oligo- und Polythiophene dar. Sie haben sich in bereits realisierten Anwendungen als gute Lochleiter erwiesen [12–15]. Insbesondere kleine Oligothiophene, welche als hochgeordnete Kristalle kondensieren, zeigen dabei eine der höchsten Leitfähigkeiten unter den organischen Halbleitern [16]. Als Elektroden werden in Kombination mit Oligo- und Polythiophenen aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit Edelmetallelektroden verwendet.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der elektronischen und molekularen Struktur der grenzflächennahen Moleküllagen von Schichten des Oligothiophens α -Sexithiophen (6T) auf Edelmetalleinkristalloberflächen.

Es ist bekannt, dass sowohl die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) [17] als auch die Rastertunnelspektroskopie (STS) [18] die energetische Anordnung der Zustände ionisierter Moleküle bestimmt. Ein Ansatz bei der Untersuchung der energetischen Anordnung der LIZ

in den grenzflächennahen Moleküllagen eines organischer Halbleiter-Elektrode-Systems ist daher, während des Wachstums der ersten Monolagen des organischen Halbleiters auf der Elektrodenoberfläche mit den oberflächensensitiven Methoden UPS und STS die energetische Anordnung der Zustände des ionisierten Moleküls in der obersten Lage zu ermitteln [9]. Die STS hat hier gegenüber der UPS Vorteile. Während die integrative Methode UPS über lokale Variationen in der Molekülstruktur und der Bedeckung mittelt, lässt sich mit STS die elektronische Struktur für eine bestimmte lokale Molekülstruktur und lokale Bedeckung ermitteln. Zudem können mit der STS sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände bestimmt werden. Die elektronische Struktur von 6T-Schichten auf Metalloberflächen wurde mittels STS in zwei Studien untersucht [19, 20]. Allerdings bestimmen diese nur die unbesetzten Zustände der 6T-Schichten, jedoch nicht die für die Lochleitung wichtigen besetzten Zustände.

Die Molekülstruktur von 6T-Schichten auf Metalloberflächen wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht [19, 21–34]. Die meisten strukturellen Untersuchungen beschränken sich auf die Struktur der ersten Monolage [21–31] oder die Struktur dicker Filme [32, 33]. Wenig ist hingegen über die lagenabhängige Änderung der Molekülstruktur in den grenzflächennahen Lagen dicker 6T-Schichten bekannt. Nur drei Untersuchungen beschäftigen sich mit der Struktur der zweiten Monolage [19, 22, 34].

In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten der Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Rastertunnelspektroskopie (STS) zum Einem dazu genutzt, um am Beispiel von 6T/Au(100) erstmals die lagenabhängige Molekülstruktur von Submonolagenbedeckung bis zur dritten Moleküllage zu dokumentieren und dabei struktur- und lagenaufgelöst die elektronische Struktur zu ermitteln. Zum Anderen sollen mit STM die Molekülstrukturen der ersten zwei Lagen 6T auf Au(110), Ag(111) sowie Ag(100) bestimmt und mit STS die elektronische Struktur der ersten Lage 6T auf den genannten Substraten sowie die elektronische Struktur der zweiten Lage 6T/Ag(111) ermittelt werden. Im Vergleich mit den STS-Messungen an der jeweiligen Moleküllage 6T/Au(100) soll somit die Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristallobereflächen analysiert werden.

Theoretisch lässt sich die energetische Anordnung der LIZ mit einem Modell beschreiben, welches sich aus einer Vielzahl von UPS-Untersuchungen entwickelt hat [9, 35, 36]. Die energetische Anordnung der Zustände der 6T-Ionen in den Oberflächenstrukturen der mit STS untersuchten Schichten wird hier auch im Rahmen dieses LIZ-Modells abgeschätzt. Um das Modell anwenden zu können, wird die bedeckungsabhängige Austrittsarbeit der 6T-Schichten auf allen Substraten mit einem Kelvinschwinger ermittelt, die Polarisationsenergie für ein geladenes Molekül in den bestimmten Strukturen des Systems 6T/Au(100) berechnet und das Ionisationspotential (IP) bzw. die Elektronenaffinität (EA) der 6T-Ionen in der Gasphase in einer Literaturdiskussion bestimmt. Im Vergleich mit den STS-Messungen soll geprüft werden, ob das Modell in der Lage ist, die mit STS bestimmte elektronische Struktur der 6T-Schichten abzubilden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen aus den experimentellen und theoretischen Untersuchungen wird in einer Diskussion die mit STS gemessene elektronische Struktur hinsichtlich der Ladungsinjektion von einer Edelmetallelektrode in anwendungsrelevante 6T-Schichten bewertet.

Im ersten Kapitel werden zunächst die Molekülstrukturen von 6T/Au(100) von Submonolagenbedeckung bis zur dritten Moleküllage dokumentiert. Anschließend werden die hier bestimmten Strukturen der ersten zwei Lagen 6T auf Au(110), Ag(111) und Ag(100) bespro-

chen und den veröffentlichten Untersuchungen an den ersten zwei Lagen 6T auf Au(110) [22], Ag(111) [19] und Ag(100) [29, 34] gegenübergestellt.

Im zweiten Kapitel werden einerseits die molekülstruktur- und lagenaufgelösten STS-Messungen an 6T/Au(100) vorgestellt sowie die STS-Messungen an den Systemen Au(110), Ag(111) und Ag(100) im Vergleich mit den STS-Messungen der jeweiligen Lage 6T/Au(100) präsentiert. Andererseits werden die für die Abschätzung der Energiepositionen der Zustände der 6T-Ionen im Rahmen des LIZ-Modells benötigten Komponenten des LIZ-Modells bestimmt (Austrittsarbeit der Schicht, Polarisationsenergie und die Bindungsenergien des IP bzw. der EA der Ionen in der Gasphase). In einer anschließenden Diskussion werden Modell und STS-Messungen miteinander verglichen. Es erfolgt zudem ein Vergleich der hier erarbeiteten STS-Ergebnisse mit den in der Literatur dokumentierten UPS-Messungen. Darauf folgend werden die relativen lagenabhängigen Energiepositionen der LIZ zum Fermi-niveau der Edelmetallelektrode für dicke 6T-Schichten auf den oben genannten Substraten abgeschätzt und die Ladungsinjektionsbarrieren diskutiert. Da die Modelle zur Beschreibung des Ladungstransfers zwischen Metallelektroden und organischen halbleitenden Schichten kontrovers diskutiert werden [9, 37], werden abschließend die ermittelten Austrittsarbeiten der 6T-Schichten auf den verschiedenen Substraten genutzt, um die Modelle zur Beschreibung des Ladungstransfers zu bewerten.

2. Grundlagen

2.1. Organische halbleitende Moleküle

Organische halbleitende Moleküle sind im Allgemeinen Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind.

Verbinden sich zwei Kohlenstoffatome mit sp^2 -Hybridisierung, so kommt es zur Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung (Abbildung 2.1). Die σ -Bindung ist durch einen starken Überlapp von sp^2 -hybridisierten Orbitalen charakterisiert, welche entlang der Bindungsachse ausgerichtet sind. Aus dem starken Überlapp resultiert eine starke energetische Aufspaltung von bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Zuständen. Die π -Bindung wird durch Überlapp der p_z -Orbitale gebildet, welche parallel zueinander ausgerichtet senkrecht auf der Bindungsachse stehen. Aufgrund der parallelen Ausrichtung der p_z -Orbitale liegen alle sp^2 -Orbitale der Kohlenstoffatome sowie die σ -Bindung in einer Ebene. Der Überlapp der p_z -Orbitale und somit die energetische Aufspaltung zwischen π - und π^* -Zuständen ist geringer als im Falle der σ -Bindung. Da sowohl die sp^2 -Zustände als auch das p_z -Orbital des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs einfach besetzt sind, ist das π -Orbital das höchste besetzte Molekülorbital (kurz HOMO für highest occupied molecular orbital) und das π^* -Orbital das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (kurz LUMO für lowest unoccupied molecular orbital).

Die Aufspaltung zwischen bindenden besetzten und antibindenden unbesetzten π -Orbitalen (Bandlücke) reduziert sich mit der Anzahl der aneinander gebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome. Betrachtet man als Modellsystem eine Kette von N sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, so überlappt innerhalb der Kette ein jedes p_z -Orbital mit zwei p_z -Orbitalen auf

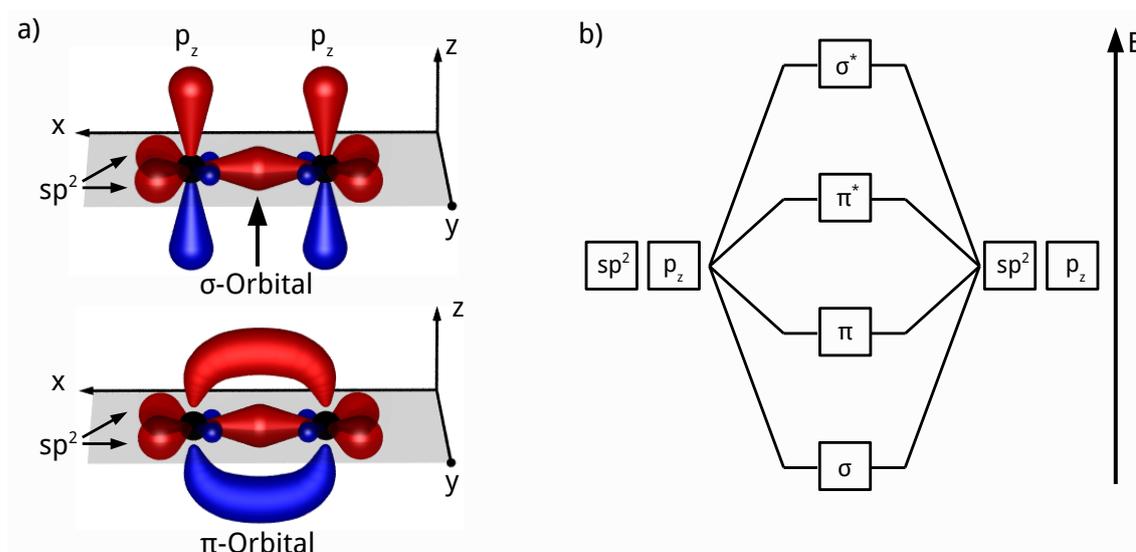


Abb. 2.1.: a) Ausbildung der σ - und π - Bindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. b) Energetische Aufspaltung der σ - und π -Orbitale.

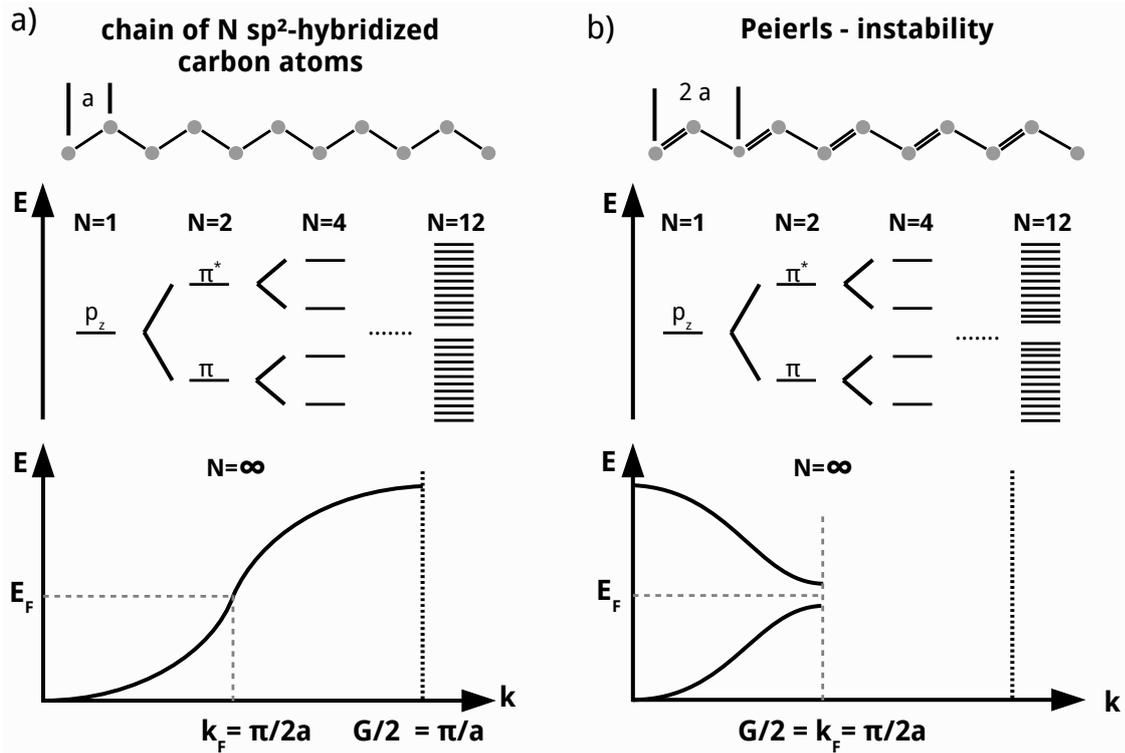


Abb. 2.2.: a) Schema einer Kette äquidistanter sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Darunter ist die kettenlängenabhängige Entwicklung des π -Bandes für $N = 1, 2, 4, 12$ und ∞ gezeigt. b) Veranschaulicht die Peierlsinstabilität. Durch eine Dimerisierung der Kohlenstoffatome wird die Periodizität entlang der Kette verdoppelt. Die daraus resultierende Aufspaltung zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen des π -Bandes reduziert die Energie des Systems.

den Nachbaratomen und es bilden sich über die Kette ausgedehnte π - und π^* -Orbitale (Konjugation). Im Vergleich zum Dimer spalten dadurch die π und π^* -Orbitale jeweils energetisch auf und die Bandlücke nimmt mit N ab (Abbildung 2.2). Die Bandlücke ist dabei proportional zu $1/N$ [38] und beträgt $E_B = 4,6 \text{ eV}, 4,1 \text{ eV}, 3,4 \text{ eV}$ und $2,8 \text{ eV}$ für $N = 3, 4, 6$ und 10 [39].

Die Bandlücke kann dabei aufgrund der Peierlsinstabilität auch für $N \rightarrow \infty$ nicht Null werden [40]. In einer unendlich langen Kette mit äquidistanten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen kommt es zur Ausbildung eines halbbesetzten π -Elektronenbandes (Abbildung 2.2 a)). Aufgrund der Halbbesetzung des Bandes ist eine Verdopplung der Periodizität entlang der Kette energetisch günstiger, da dies zu einer Halbierung der Brillouin-Zonengrenze von $\frac{\pi}{a}$ auf $\frac{\pi}{2 \cdot a}$ und zur Aufspaltung von besetzten und unbesetzten Zuständen führt (Abbildung 2.2 b)). Elektronen gewinnen dadurch Energie. Die Verdopplung der Periodizität wird in der Kette sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome durch eine Dimerisierung erreicht. Kurze und lange Abstände zwischen den Atomen wechseln sich ab. In der Strukturformel ist dies durch eine Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen gekennzeichnet. Im Fall von Polyacetylen beträgt die Bandlücke für $N \rightarrow \infty$ $1,8 \text{ eV}$ [41].

Moleküle mit einer Mindestanzahl von aneinander gebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besitzen somit eine Bandlücke, die der eines Halbleiters $0 \text{ eV} < E_B < 4 \text{ eV}$ entspricht. Die Peierlsinstabilität sorgt indes dafür, dass auch Moleküle und Polymere mit einer hohen Anzahl von aneinander gebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen eine Band-

lücke aufweisen und als Halbleiter eingesetzt werden können.

Die elektronischen Eigenschaften der organischen halbleitenden Moleküle lassen sich durch Substituenten modifizieren und somit an die technischen Anforderungen anpassen.

2.2. Energetische Anordnung der Ladungsinjektionszustände zum Fermi-niveau von Metallelektroden

Die Funktionsfähigkeit eines organischen halbleitenden Bauteils hängt von der Ladungsinjektion von den Elektroden in den organischen Halbleiter ab (siehe Anhang A.1). Die Ladungsinjektion wird maßgeblich durch die energetische Anordnung der Zustände der nach der Ladungsinjektion geladenen Moleküle (Ladungsinjektionszustände (LIZ)) zum Fermi-niveau der Elektrode in den grenzflächennahen Moleküllagen des organischen Halbleiter-Elektrode-Systems bestimmt [10] (Abschnitt 2.3). In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich organische Halbleiter-Metallelektrode-Systeme untersucht.

Aus einer Vielzahl von UPS-Untersuchungen an organischen Halbleiter-Metall-Systemen hat sich ein Modell zur Beschreibung der energetischen Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau der Metallelektrode entwickelt [9, 35, 36]. Die Beschreibung der energetischen Anordnung der LIZ in der ersten Moleküllage (ausgehend von der Grenzfläche) hängt dabei von der Bindung der Moleküle zur Elektrode ab. Die Bindung organischer halbleitender Moleküle zu Metallen kann sowohl über Physisorption bzw. leichte Chemisorption als auch über Chemisorption erfolgen [42].

Bei der Chemisorption kommt es zur Hybridisierung von Zuständen des Substrats mit Zuständen des Moleküls und es entstehen neue gemeinsame Zustände. Die Bindungsenergien dieser neuen Zustände weichen von den Bindungsenergien der Eigenzustände des Moleküls in der Gasphase ab und müssen für jedes Molekül-Substrat-System speziell bestimmt werden. Eine Vorhersage der energetischen Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Metallsubstrats nach einem allgemein gültigen Modell ist daher für chemisorbierte Moleküle nicht möglich.

Im Falle der Physisorption und der leichten Chemisorption bleibt die elektronische Struktur, welche das Molekül in der Gasphase besitzt, bei der Adsorption erhalten. Bei der leichten Chemisorption kommt es lediglich zu einer Verbreiterung der Zustände, wobei die Verbreiterung aus der Kopplung des Valenzzustands des Adsorbats an das Kontinuum von Blochzuständen im Metall resultiert (Newns-Anderson Modell) [42]. Die energetische Anordnung der Zustände des neutralen Moleküls zum Fermi-niveau des Metalls folgt der Schottky-Mott-Regel unter Einbeziehung eines möglichen Grenzflächendipols [9, 35, 36]. Die Schottky-Mott-Regel besagt, dass die energetische Anordnung der Zustände aus dem Angleichen der Vakuumniveaus E_{vac} von Metall und Molekül resultiert [36]. Dies ist in Abbildung 2.3 a) veranschaulicht. Besteht ein Grenzflächendipol zwischen der Metalloberfläche und der organischen halbleitenden Schicht, so führt dies zu einer Veränderung der Austrittsarbeit (Φ_{film}). Wählt man das Fermi-niveau des Metalls als Bezugspunkt, so hat dies zur Folge, dass eine Verschiebung des Vakuumniveaus eintritt und gemäß der Schottky-Mott-Regel die Zustände des Moleküls relativ zum Fermi-niveau des Metalls verschoben werden (Abbildung 2.3 b)).

Den Ausgangspunkt für die energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau des Metalls bilden das Ionisationspotential (IP) und die Elektronenaffinität (EA) des jeweiligen Ions in der Gasphase. In den 60er Jahren wurde bei Untersuchungen zur Photoleitung erkannt, dass die Bindungsenergien der Zustände geladener organischer halbleitender Moleküle in Molekülkris-

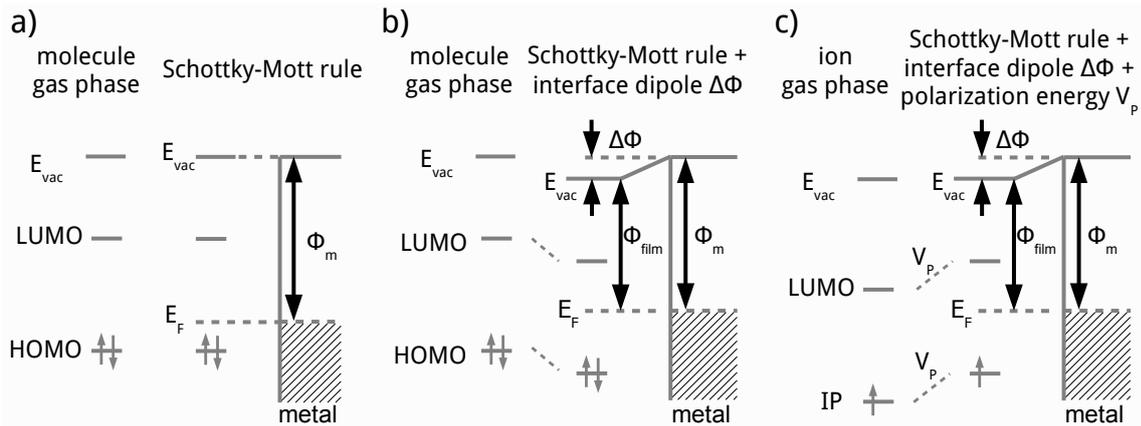


Abb. 2.3.: Energetische Anordnung von Zuständen des Moleküls zum Fermi-niveau des Substrats E_F für a) das neutrale Molekül gemäß der Schottky-Mott-Regel, b) das neutrale Molekül gemäß der Schottky-Mott-Regel unter Einbeziehung eines möglichen Grenzflächendipols und c) das geladene Molekül gemäß der Schottky-Mott-Regel unter Einbeziehung eines möglichen Grenzflächendipols und der Polarisationsenergie. Φ_m und Φ_{film} sind die Austrittsarbeiten des Metalls und der Molekülschicht und E_{vac} ist das Vakuumniveau.

tallen von der Abschirmung durch die polarisierten Moleküle in der Umgebung abhängt [43]. Beim Molekül-Metall-System resultiert die Polarisationsenergie aus der Abschirmung der Ladung auf dem Molekül durch die Moleküle in der Umgebung und durch das Metallsubstrat. Neben der Anwendung der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung des Grenzflächendipols muss für die energetische Anordnung der LIZ also auch die Polarisationsenergie beachtet werden. Dies ist für ein Kation in Abbildung 2.3 c) gezeigt.

Die energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau der Metallelektrode in grenzschichtfernen Lagen hängt von der Wechselwirkung der Moleküle untereinander ab. Moleküle der hier untersuchten Stoffklasse der Oligothiophene binden durch Van-der-Wechselwirkung aneinander [44] und die energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau der Metallelektrode folgt den obigen Ausführungen für physisorbierte Moleküle.

Im Folgenden sollen die Ursachen für die Ausbildung eines Grenzflächendipols und die daraus resultierende Änderung der Austrittsarbeit sowie die Abschirmung der Ladung auf einem Molekül durch die Umgebung näher betrachtet werden.

2.2.1. Grenzflächendipol

Die Ausbildung eines Grenzflächendipols bei der Physisorption bzw. leichten Chemisorption von Molekülen auf Metalloberflächen kann auf die Veränderung des Oberflächendipols des Metalls durch den Cushion-Effekt [45–47], auf einen Ladungstransfer [37] und auf die eventuelle Ausrichtung polarer Moleküle [48–50] beruhen. 6T ist unpolar, weshalb im Folgenden nur auf den Oberflächendipol von Metallen und dessen Modifizierung durch den Cushion-Effekt sowie auf den Ladungstransfer zwischen Molekül und Metalloberfläche eingegangen werden soll.

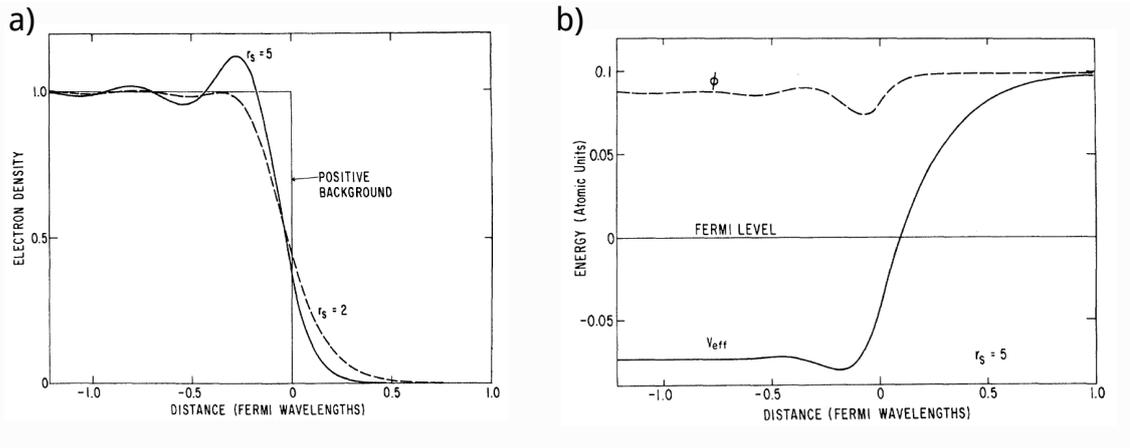


Abb. 2.4.: a) Im Jellium-Modell berechnete Elektronendichte an der Metalloberfläche für zwei verschiedene mittlere Elektronendichten. b) Verlauf des effektiven Potentials V_{eff} und der Austrittsarbeit Φ für $r_s = 5$. Beide Abbildungen entnommen aus [51].

Oberflächendipol von Metallen und Cushion-Effekt

Eine grundlegende Eigenschaft von Metallen besteht darin, einen Oberflächendipol auszubilden. Dieser lässt sich nach Lang und Kohn im Rahmen des Jellium-Modells erklären [51, 52]. Im Jellium-Modell wird die Verteilung der positiven Ladung auf die Positionen der Atomrümpfe durch einen homogenen Ladungshintergrund ersetzt. Betrachtet man eine Oberfläche mit der Oberflächennormalen $\vec{n} = \vec{e}_z$ im Jellium-Modell, so gilt für die Dichte positiver Ladung:

$$n^+(\vec{r}) = \begin{cases} \bar{n} & z \leq 0 \\ 0 & z > 0 \end{cases} .$$

Die Dichteverteilung der Elektronen für die in dieser Weise beschriebene Oberfläche ist in Abbildung 2.4 a) für zwei verschiedene mittlere Elektronendichten \bar{n} gezeigt [51]. (Ist a_0 der Bohrsche Radius, so gibt $\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3$ das Volumen V_e an, das genau ein Elektron enthält [51]. Über r_s ist mit $\bar{n} = 1/V_e$ somit die Elektronendichte angegeben.) Wie man sieht, kommt es nahe der Kante des positiven Hintergrunds einerseits zu Oszillationen in der Elektronendichte (Friedel-Oszillationen). Andererseits entsteht ein „Spill-Over“, das heißt die Elektronendichte reicht über die Kante des positiven Hintergrunds in das Vakuum hinaus. Dabei entsteht ein Überschuss an negativer Ladung vor der Oberfläche ($z > 0$), welcher durch einen Überschuss an positiver Ladung hinter der Oberfläche ($z \leq 0$) kompensiert wird. Der daraus entstehende Oberflächendipol sorgt für eine Erhöhung der Austrittsarbeit, wie in Abbildung 2.4 b) gezeigt ist. Der „Spill-Over“ und somit der Oberflächendipol sind durch die Ladungsdichte bestimmt. Die in dieser Arbeit als Substrat verwendeten Metalle Gold und Silber besitzen fast gleiche Elektronendichten ($r_{s,Au} = 3,01$ und $r_{s,Ag} = 3,02$) [53] und somit fast den gleichen „Spill-Over“ bzw. Oberflächendipol.

Physisorbieren nun Adsorbate auf einer Metalloberfläche, so stoßen sich die Valenzelektronen des Adsorbats und die aus der Oberfläche heraustretende Elektronenwolke aufgrund der Paulirepulsion ab [45–47, 55]. Die Elektronenwolke des Metalls ist dabei gegenüber den Orbitalen der Valenzelektronen des Adsorbats gleichsam aufgeweicht [47] und kann durch das Adsorbat zurückgedrängt werden (Abbildung 2.5 a)). Dieser Vorgang entspricht einem durch einen Gegenstand eingedrückten Kissen (engl. cushion), worauf die Benennung des Effektes

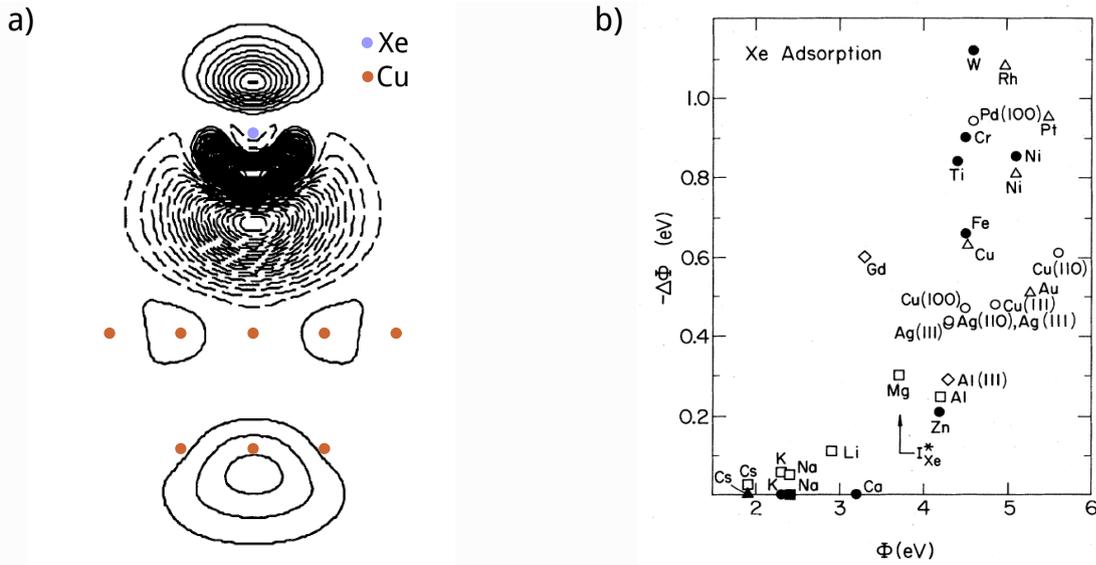


Abb. 2.5.: a) Änderung der Elektronendichten bei der Adsorption von Xenon auf Cu(111). Die angegebene Änderung entspricht der Differenz zwischen der Summe der Elektronendichten der beiden isolierten Komponenten und der Elektronendichte des Gesamtsystems. Eine Reduktion der Elektronendichte entspricht den gestrichelten Linien. Eine Erhöhung der Elektronendichte entspricht den durchgezogenen Linien. Abbildung aus [45]. b) Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ bei der Adsorption von Xe auf verschiedenen Metallen in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls. Abbildung aus [54].

beruht. Da die aus der Oberfläche heraustretende Elektronenwolke zurückgedrängt wird, reduziert sich der Oberflächendipol und somit die Austrittsarbeit des Metalls. Dies lässt sich sowohl für Edelgase [45, 54] als auch für organische Moleküle [35, 46, 47, 55, 56] zeigen. Der aus dem Cushion-Effekt resultierende Grenzflächendipol ist also im eigentlichen Sinne eine Reduktion des Oberflächendipols der Metalloberfläche.

Die Änderung der Austrittsarbeit des Metalls bei der Physisorption von Adsorbaten $\Delta\Phi_{cushion}$ nimmt mit dem „Spill-Over“ an der Metalloberfläche, welcher durch die Ladungsdichte bestimmt wird, zu und mit dem Abstand des Adsorbats zur Metalloberfläche ab [45]. In Abbildung 2.5 b) sind die gemessenen Änderungen der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ bei der Adsorption von Xenon auf Metalloberflächen in Abhängigkeit von der Metallaustrittsarbeit dargestellt. Man erkennt, dass die Änderung der Austrittsarbeit in erster Näherung mit der Austrittsarbeit des Metalls ansteigt. Nach Lang und Kohn ist die Austrittsarbeit eines Metalls ein Maß für den „Spill-Over“ an der Metalloberfläche [52]. Der hier gefundene Anstieg der Änderung der Austrittsarbeit mit der Austrittsarbeit des Metalls resultiert somit aus der Abhängigkeit des Cushion-Effekts vom „Spill-Over“ an der Metalloberfläche. Diese vereinfachte Betrachtung vernachlässigt allerdings die Abhängigkeit des Cushion-Effekts vom Abstand zwischen Adsorbat und Metalloberfläche. Die Abstandsabhängigkeit des Cushion-Effekts wird beim Vergleich der Änderungen der Austrittsarbeiten deutlich, die bei der Xe-Adsorption auf den in dieser Arbeit verwendeten Substrate Silber und Gold auftreten. Für beide Substrate ist die Ladungsdichte und somit der „Spill-Over“ gleich (siehe oben). Gemessen wurden Änderungen der Austrittsarbeit von ≈ -450 meV und ≈ -500 meV für Xe/Ag und Xe/Au. Der für Xe/Au gefundene höhere $\Delta\Phi_{cushion}$ -Wert erklärt sich daraus, dass der Abstand zwischen Metall und Xe-Adsorbat beim Gold geringer ist als beim Silber [53].

Ladungstransfer

Der Ladungstransfer zwischen einem Metall und nicht-chemisorbierten organischen halbleitenden Molekülen wird in zwei Modellen beschrieben [37]: Es stehen sich das Modell der grenzflächeninduzierten Zustandsdichte (induced density of interface states, IDIS) [50, 57–60] und das Modell des ganzzahligen Ladungstransfers (integer charge transfer, ICT) [61–64] gegenüber. Beide Modelle werden kontrovers diskutiert [9, 37].

Das **IDIS**-Modell wurde ursprünglich entwickelt, um die Bildung der Schottky-Barriere an der Grenzfläche Metall/anorganischer Halbleiter zu erklären [65]. Vazquez et al. haben dieses Modell auf Metall/organischer Halbleiter Grenzflächen angewendet, bei denen eine leichte chemische Bindung zwischen Metall und organischen Halbleiter stattfindet [57–59]. In Abbildung 2.6 a) ist das IDIS-Modell schematisch dargestellt. Grundlage des IDIS-Modell ist die Verbreiterung der diskreten Eigenzustände des Moleküls bei der leichten Chemisorption der Moleküle auf dem Metall [42]. Die Verbreiterung eines Zustands wird dabei laut Vazquez et al. durch eine Lorentzkurve beschrieben [58]:

$$D_i(E) = \frac{4}{\pi} \frac{w}{4 \cdot (E - E_i)^2 + w^2} \quad . \quad (2.1)$$

Dabei entspricht das Integral über die Zustandsdichte eines Zustands $D_i(E)$ der Besetzungszahl eines jeden Zustands von 2, w ist die Halbwertsbreite und E_i die Bindungsenergie des Zustands.

Durch die Verbreiterung der Zustände kann es zu einem Überlapp der Zustandsdichten besetzter und unbesetzter Zustände kommen. Dies macht eine Neudefinition des Fermineveaus für den organischen Halbleiter notwendig. In der Literatur wird dieses als Ladungsneutralitätsniveau bezeichnet (charge neutrality level, CNL). Weichen das CNL und das Fermineveau des Metalls E_F bei Anwendung der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung des Cushion-Effekts um $\Delta E = E_F - CNL$ voneinander ab, so kommt es zum Ladungstransfer zwischen Metall und organischen Halbleiter und zum Angleichen der Fermineveaus [50, 60]. Der Ladungstransfer führt zur Ausbildung eines Grenzflächendipols und somit zu einer Veränderung der Austrittsarbeit. Der Unterschied zwischen dem CNL und dem Fermineveau des Substrats vor dem Ladungstransfer ΔE wird daher sowohl durch das Auffüllen/Leeren der IDIS vom CNL bis zu $CNL + \Delta E_{IDIS}$ als auch durch die aus dem Ladungstransfer entstehende Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi_{IDIS}$ kompensiert. Es gilt:

$$\Delta E = \Delta E_{IDIS} + \Delta\Phi_{IDIS} \quad . \quad (2.2)$$

Das Verhältnis von ΔE_{IDIS} und $\Delta\Phi_{IDIS}$ ist durch die Zustandsdichte $D(E)$ im Bereich $[CNL, CNL + \Delta E_{IDIS}]$ bestimmt. Beim Entleeren/Auffüllen der Zustandsdichte im Bereich $[CNL, CNL + \Delta E_{IDIS}]$ wird die Ladung

$$Q = e \cdot \int_{CNL}^{CNL + \Delta E_{IDIS}} D(E) dE \quad (2.3)$$

vom Molekül zum Metall transferiert. Die transferierte Ladung legt wiederum die aus dem Grenzflächendipol resultierende Änderung der Austrittsarbeit zu

$$\Delta\Phi_{IDIS} = \frac{eQd}{\epsilon_0 A} \quad (2.4)$$

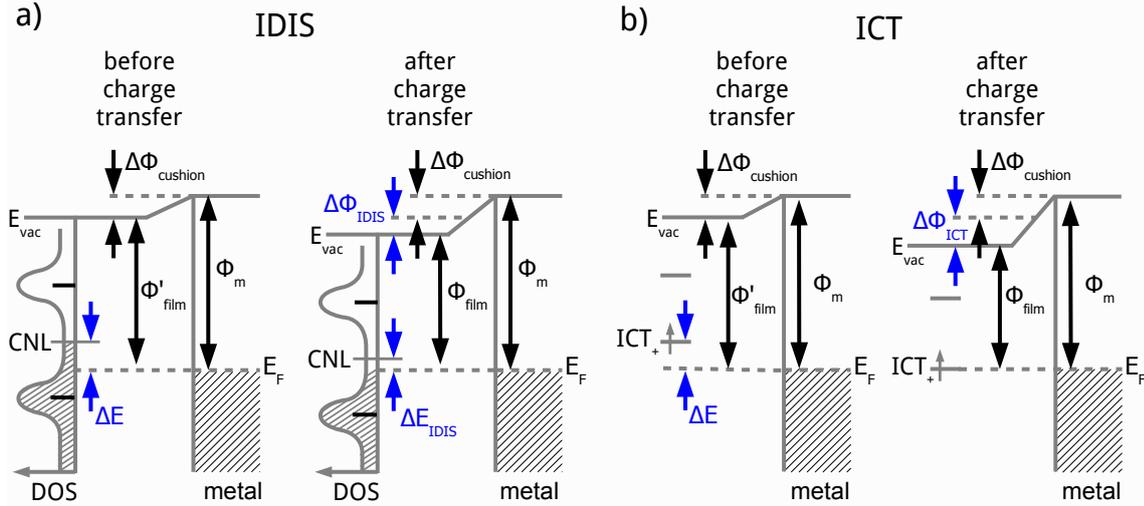


Abb. 2.6.: Modelle zum Ladungstransfer zwischen Molekülschichten und Metallsubstraten. a) IDIS-Modell und b) ICT-Modell. Für beide Modelle ist die energetische Anordnung vor und nach dem Ladungstransfer gezeigt. Vor dem Ladungstransfer resultiert die Anordnung der Zustände aus der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung des Cushion-Effekts. Der Ladungstransfer resultiert in einem zum Cushion-Effekt zusätzlichen Grenzflächendipol.

fest. Dabei sind e die Elementarladung, d der Abstand zwischen der Molekülschicht und der Metalloberfläche, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und A die Fläche des Moleküls.

Ist die Zustandsdichte um das CNL gering, so ist das Verhältnis von ΔE_{IDIS} zu $\Delta\Phi_{IDIS}$ hoch. ΔE wird hauptsächlich durch das Entleeren/Auffüllen der Zustandsdichte kompensiert und der daraus entstehende Grenzflächendipol ist klein. Ist die Zustandsdichte um das CNL hoch, so ist das Verhältnis von ΔE_{IDIS} zu $\Delta\Phi_{IDIS}$ niedrig. ΔE wird hauptsächlich durch $\Delta\Phi_{IDIS}$ kompensiert.

Im ICT-Modell (Abbildung 2.6 b)) geht man davon aus, dass bei der Physisorption die diskreten Eigenzustände, die das Molekül in der Gasphase besitzt, bei der Adsorption erhalten bleiben. Aufgrund diskreter Zustände ist nur ein ganzzahliger Ladungstransfer möglich. Nach dem Transfer liegt das Molekül in einem ionisierten Zustand vor. Ladungstransfer tritt dementsprechend auf, wenn das Fermienergie des Metalls E_F bei Anwendung der Schottky-Mott-Regel unter Einbeziehung des Cushion-Effekts unterhalb/oberhalb der ICT-Zustände des positiv/negativ geladenen Moleküls (ICT_+/ICT_-) liegt [37]. Die ICT-Zustände sind im Falle organischer halbleitender Moleküle Polaronzustände [66], welche in Abschnitt 2.4.2 beschrieben werden. Das Modell sagt außerdem ein Fermienergiepinning der ICT-Zustände voraus [64]. Dies bedeutet, dass der Ladungstransfer bzw. Grenzflächendipol gerade so groß ist, dass die Bindungsenergie des ICT-Zustands gleich dem Fermienergie des Substrats ist. Daher gilt für die Änderung der Austrittsarbeit im ICT-Modell:

$$\Delta\Phi_{ICT} = \begin{cases} \Delta E = E_F - ICT_+ & \text{für } E_F < ICT_+ \\ 0 & \text{für } ICT_+ < E_F < ICT_- \\ \Delta E = E_F - ICT_- & \text{für } E_F > ICT_- \end{cases} \quad (2.5)$$

Beide Modelle resultieren in einer unterschiedlichen Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Schicht von der Austrittsarbeit des Metalls $\Phi_{film}(\Phi_m) = \Phi_m + \Delta\Phi_{cushion} + \Delta\Phi_{IDIS/ICT}(\Phi_m)$.

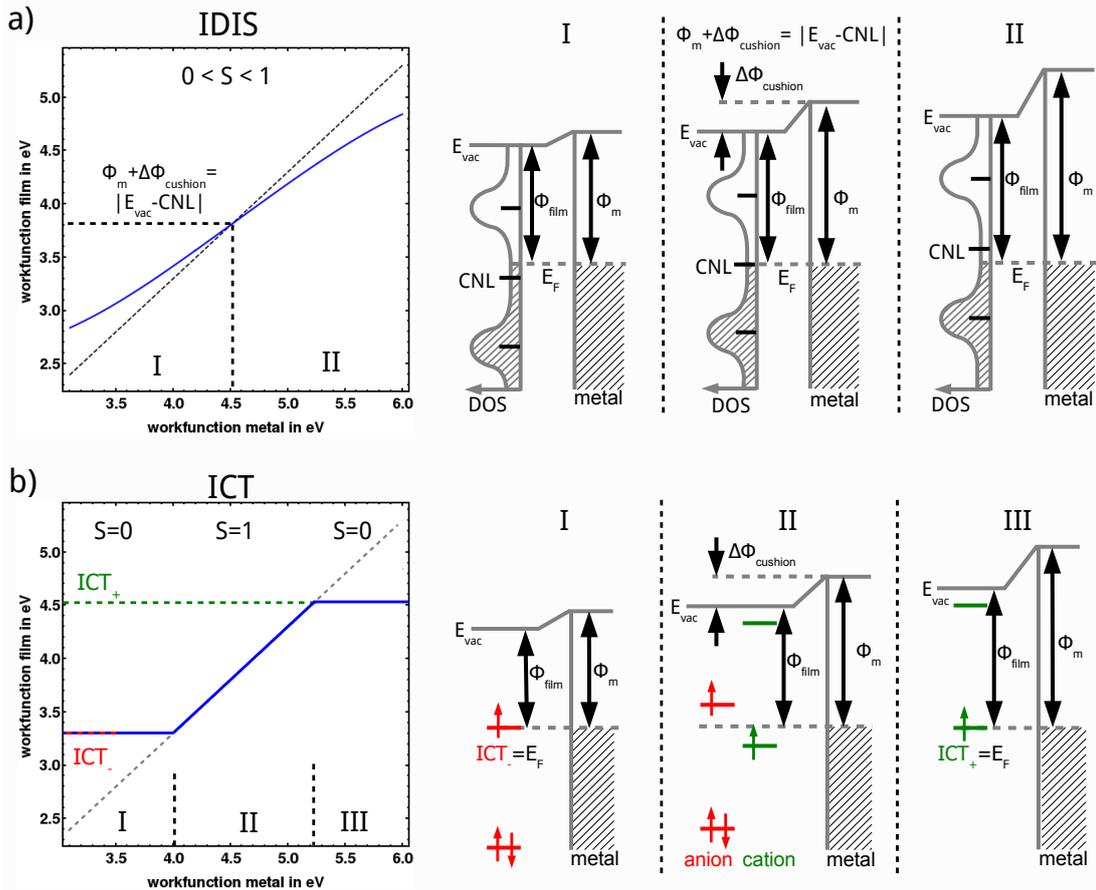


Abb. 2.7.: Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Molekülschicht von der Austrittsarbeit des Metallsubstrats im a) IDIS-Modell und b) ICT-Modell. In den Graphen ist der Verlauf ohne Ladungstransfer ($S=1$) grau gestrichelt dargestellt.

Die modellabhängigen Verläufe lassen sich durch den Anstieg $S(\Phi_m) = d\Phi_{film}/d\Phi_m$ charakterisieren (Dieser wird in der Literatur auch als Abschirmparameter bezeichnet). In Abbildung 2.7 ist dies grafisch dargestellt. Für die Graphen der Abbildung wurde die auf den Cushion-Effekt beruhende Änderung der Austrittsarbeit zu $\Delta\Phi_{cushion} = -0,7 \text{ eV}$ festgelegt. Die grau gestrichelte Linie zeigt den Verlauf ohne Ladungstransfer ($\Phi_{film} = \Phi_m + \Delta\Phi_{cushion}$).

Im IDIS-Modell liegt der Anstieg immer zwischen $S=0$ und $S=1$, da die Zustandsdichte aufgrund der Verbreiterung der Molekülzustände entsprechend einer Lorentzfunktion bei keiner Energie den Wert Null oder Unendlich annimmt. Ein Anstieg von $S = 0$ bzw. $S = 1$ wird nur in diesen beiden Grenzfällen erreicht. Im Verlauf $\Phi_{film}(\Phi_m)$ variiert der Anstieg S entsprechend den Gleichungen (2.2)-(2.4) mit der Zustandsdichte. Im gezeigten Fall wurde eine symmetrische Anordnung von besetzten und unbesetzten Zuständen gewählt. Das CNL liegt somit im Minimum der IDIS. Der Anstieg ist daher bei $\Phi_m + \Delta\Phi_{cushion} = |E_{vac} - CNL|$ am höchsten. Mit steigendem ΔE nimmt die Zustandsdichte bei $CNL + \Delta E_{IDIS}$ zu und S nimmt ab.

Im ICT-Modell begrenzen die ICT-Zustände die verschiedenen Abhängigkeitsbereiche. Liegt vor dem Ladungstransfer das Fermineveau des Metalls unter Einbeziehung des Cushion-Effekts oberhalb oder unterhalb der ICT-Zustände, so bleibt die Austrittsarbeit des Films konstant. Der Anstieg ist $S=0$. Liegt das Fermineveau zwischen den ICT-Zuständen, so entspricht die Austrittsarbeit des Filmes $\Phi_{film} = \Phi_m - \Delta\Phi_{cushion}$. Der Anstieg ist $S=1$.

2.2.2. Polarisationsenergie

In Molekülen, die sich in der Nähe eines am Ort \vec{r}_0 gelegenen geladenen Moleküls befinden, wird durch das Feld des geladenen Moleküls \vec{E}_0 gemäß

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_0 \quad (2.6)$$

ein Dipolmoment \vec{p} erzeugt, wobei α im Allgemeinen ein Tensor ist. Das vom i-ten polarisierten Molekül am Ort \vec{r}_i durch das Dipolmoment \vec{p}_i ausgehende Potential verschiebt die Bindungsenergien der Molekülzustände im geladenen Molekül um die Polarisationsenergie $V_{P,i}$:

$$V_{P,i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\vec{r}_0 - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i}{2|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|^3} \quad (2.7)$$

mit

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E}_0(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

Diese Beschreibung folgt dem mikroskopischen elektrostatischen Modell von Mott und Curney für ionische Kristalle [67].

Die Polarisierbarkeit konjugierter organischer Moleküle ist hauptsächlich durch die Möglichkeit der Ladungsverschiebung im π -Elektronensystem bestimmt. Legt man für ein planares Molekül die x-y-Ebene in die Molekülebene und richtet die Längsachse des Moleküls entlang \vec{e}_y aus, so kann α geschrieben werden als:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung des π -Elektronensystems in x, y und z gilt bei der gewählten Orientierung der Moleküle $\alpha_{zz} < \alpha_{xx} < \alpha_{yy}$.

Die ersten Berechnungen für organische Kristalle, in denen die Polarisationsenergien $V_{P,i}$ einfach aufsummiert wurden [43], können um die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ergänzt werden [68, 69]. Eine korrekte Einbindung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung lieferte die Methode des selbst-konsistenten Polarisationsfeldes (SKPF) [70]. Für einen perfekten Kristall lässt sich die Berechnung des SKPF durch eine Fourier-Transformation-Methode vereinfachen [71]. Diese eignet sich jedoch nicht für die Analyse ultradünner Schichten auf Metalloberflächen aufgrund der fehlenden bzw. endlichen Periodizität senkrecht zur Oberfläche. Für die vorliegende Arbeit ist daher die SKPF-Methode von Interesse.

Bei Rechnungen im Rahmen des SKPF werden zunächst die von den polarisierten Molekülen ausgehenden Felder $\vec{E}_{p,i}(\vec{r})$ sowie das von der Ladung ausgehende Feld $\vec{E}_0(\vec{r})$ zu $\vec{E}_C(\vec{r})$ aufsummiert:

$$\vec{E}_C(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \sum_{\forall i} \vec{E}_{p,i}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

mit

$$\vec{E}_{p,i}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^5} (\vec{r} - \vec{r}_i) - \frac{\vec{p}_i}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^3} \right) \quad (2.11)$$

Dabei entspricht \vec{p}_i in diesem Schritt dem in Gleichung (2.8) ermittelten Dipolmoment.

Anschließend wird das vom i-ten polarisierten Molekül am Ort \vec{r}_i ausgehende Feld $\vec{E}_{p,i}(\vec{r})$ wieder aus dem Gesamtfeld entfernt, um das aus der Wechselwirkung mit den Feldern des geladenen Moleküls und der restlichen polarisierten Moleküle resultierende Dipolmoment auf

dem i -ten Molekül erneut zu bestimmen:

$$\vec{E}_{G,i}(\vec{r}) = \vec{E}_G(\vec{r}) - \vec{E}_{p,i}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E}_{G,i}(\vec{r}_i) \quad . \quad (2.13)$$

Das vom neu berechneten Dipolmoment \vec{p}_i ausgehende Feld $\vec{E}_{p,i}(\vec{r})$ wird dann gemäß Gleichung (2.10) wieder in das Gesamtfeld eingebunden. Diese Prozedur wird für alle Moleküle durchgeführt und dies wiederum in mehreren Iterationen wiederholt. Nach Abschluss der Iterationen kann das Potential am Ort der Ladung berechnet werden zu:

$$V_P = \sum_{\forall i} V_{P,i} \quad . \quad (2.14)$$

Bei der Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen ist dabei noch die Bildladung zu beachten. Wenn die Probenoberfläche mit der x - y Ebene zusammenfällt und \vec{e}_z die Oberflächennormale ist, dann erzeugt das Molekül mit Punktladung am Ort \vec{r}_0 eine Bildladung am Ort $\vec{r}_{0,B} = \vec{r}_0 - 2(\vec{r}_0 \cdot \vec{e}_z) \cdot \vec{e}_z$. Die von der Bildladung erzeugte Polarisationsenergie entspricht dem Bildpotential V_B am Ort \vec{r}_0 .

Außerdem muss der Bildladungseffekt in die Berechnung des SKPF einbezogen werden. Hierbei ist einerseits das von der Bildladung erzeugte Feld $\vec{E}_{0,B}(\vec{r})$ in das Ausgangsfeld

$$\vec{E}'_0(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \vec{E}_{0,B}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

einzubeziehen. Andererseits erzeugt das Dipolmoment \vec{p}_i auf dem i -ten polarisierten Molekül ein Bilddipolmoment $\vec{p}_{B,i} = -\vec{p}_i$ am Ort $\vec{r}_{B,i} = \vec{r}_i - 2(\vec{r}_i \cdot \vec{e}_z) \cdot \vec{e}_z$, so dass das vom Bilddipol ausgehende Feld

$$\vec{E}_{p,B,i}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{r} - \vec{r}_{B,i}) \cdot \vec{p}_{B,i}}{|\vec{r} - \vec{r}_{B,i}|^5} (\vec{r} - \vec{r}_{B,i}) - \frac{\vec{p}_{B,i}}{(\vec{r} - \vec{r}_{B,i})^3} \right) \quad (2.16)$$

in die Berechnungen des Gesamtfeldes $\vec{E}_G(\vec{r})$ eingebunden werden muss:

$$\vec{E}_G(\vec{r}) = \vec{E}'_0(\vec{r}) + \sum_{\forall i} (\vec{E}_{p,i}(\vec{r}) + \vec{E}_{p,B,i}(\vec{r})) \quad . \quad (2.17)$$

In der Prozedur der SKPF-Methode nach Gleichung (2.12) und Gleichung (2.13) wird weiterhin nur das Feld des i -ten polarisierten Moleküls aus dem Gesamtfeld entfernt und das Feld des Bilddipols verbleibt im Gesamtfeld. Erst nach der Neubestimmung von \vec{p}_i nach Gleichung (2.13) wird das Bilddipolmoment $\vec{p}_{B,i}(\vec{r})$ dem neuen Dipolmoment \vec{p}_i angepasst. Die Felder $\vec{E}_{p,i}(\vec{r})$ und $\vec{E}_{p,B,i}(\vec{r})$ werden dann nach Gleichung (2.17) ins Gesamtfeld eingebunden. Nach Abschluss der Iterationen kann das Potential am Ort der Ladung berechnet werden zu:

$$V_P = \sum_{\forall i} V_{P,i} + \sum_{\forall i} V_{P,B,i} + V_B \quad (2.18)$$

mit

$$V_{P,B,i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\vec{r}_0 - \vec{r}_{B,i}) \cdot \vec{p}_{B,i}}{2|\vec{r}_0 - \vec{r}_{B,i}|^3} \quad . \quad (2.19)$$

Wie oben erwähnt, liefert die Ladungsverschiebung des π -Elektronensystems den Hauptbeitrag zur Polarisierbarkeit des Moleküls. Das π -Elektronensystem ist über das gesamte Molekül ausgedehnt. Um dem vor allem bei größeren Molekülen zu entsprechen, kann das zu

polarisierende Molekül in Segmente unterteilt werden [72]. Auf jedem Segment sitzt dann ein Dipol. Ebenso kann die Ladung des geladenen Moleküls auf Segmente aufgeteilt werden [69].

Experimentell lassen sich Polarisationsenergien aus dem Unterschied des Ionisationspotentials (IP) des Moleküls in der Gasphase und in der jeweiligen Umgebung bestimmen:

$$V_P = IP_{environment} - IP_{gasphase} \quad . \quad (2.20)$$

Dies gelingt beispielsweise mit integrativen Methoden wie der Photoelektronen-Spektroskopie. Polarisationsenergien hängen jedoch stark von der Anordnung der Moleküle in der Umgebung ab. Mit dem STM, der STS und dem Wissen der Austrittsarbeit können das Ionisationspotential und somit auch die Polarisationsenergien orts aufgelöst bestimmt werden [11], wodurch das Verständnis der energetischen Positionierung der LIZ zum Fermi-niveau des Substrats wesentlich vertieft werden kann, wie im Folgenden gezeigt wird.

2.3. Beschreibung der Ladungsinjektion von Metallelektroden in organische halbleitende Schichten

In Abbildung 2.8 ist die Ermittlung der effektiven Ladungsinjektionsbarriere ΔE_{eff} aus der lagenabhängigen energetischen Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau der Metallelektrode unter Einbeziehung eines externen elektrischen Feldes \vec{E}_{extern} skizziert. Die Abbildung 2.8 a) zeigt die lagenabhängige energetische Anordnung des Elektroneninjektionszustands zum Fermi-niveau des Substrats ohne externes Feld ¹. In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass die energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau der Metallelektrode von der Austrittsarbeit des Metalls, dem IP bzw. der EA des verwendeten Moleküls, einem möglichen Grenzflächendipol und der Polarisationsenergie abhängt. Während die ersten drei Faktoren durch die jeweilige Materialkombination festgelegt sind und sich in Abhängigkeit von der Position der Ladung in der Molekülschicht nicht ändern², ist die Polarisationsenergie abhängig von der Position der Ladung in der Molekülschicht. Vor allem in elektrodennahen Lagen ändert sich die Anzahl der die Ladung umgebenden Moleküle, die molekulare Struktur und somit die Polarisationsenergie V_P sowie das Bildpotential V_B . Die Berechnung der lagenabhängigen Änderung der von den umgebenden Molekülen ausgehenden Polarisationsenergie V_P bedarf einer genauen Kenntnis der Polarisierbarkeit des Moleküls sowie der Struktur der Molekülschicht in den elektrodennahen Lagen. Diese müssen für jede Materialkombination explizit bestimmt werden. Für die Beschreibung der Ladungsinjektion von der Elektrode in organische halbleitende Schichten werden daher an dieser Stelle Änderungen von V_P vernachlässigt. Die Bindungsenergie des Elektroneninjektionszustands tief in der organischen halbleitenden Schicht ergibt sich aus der Materialkombination und der Polarisationsenergie V_P . Zur Elektrode hin reduziert sich die Bindungsenergie des Elektroneninjektionszustands aufgrund des Bildpotentials V_B . Aus der lagenabhängigen energetischen Anordnung des Elektroneninjektionszustands zum Fermi-niveau des Substrats ohne externes Feld ergibt sich die Elektroneninjektionsbarriere ΔE . Sie entspricht demnach der Bindungsenergie des Elektroneninjektionszustands tief in der organischen halbleitenden Schicht.

In Abbildung 2.8 b) ist die lagenabhängige energetische Anordnung des Elektroneninjektionszustands zum Fermi-niveau des Substrats unter Einbeziehung eines externen elektrischen

¹Diese und folgende Betrachtungen können mit entsprechende Überlegungen auf die Lochinjektion übertragen werden

²Dabei wird wie in Abschnitt 2.2 von unpolaren Molekülen ausgegangen.

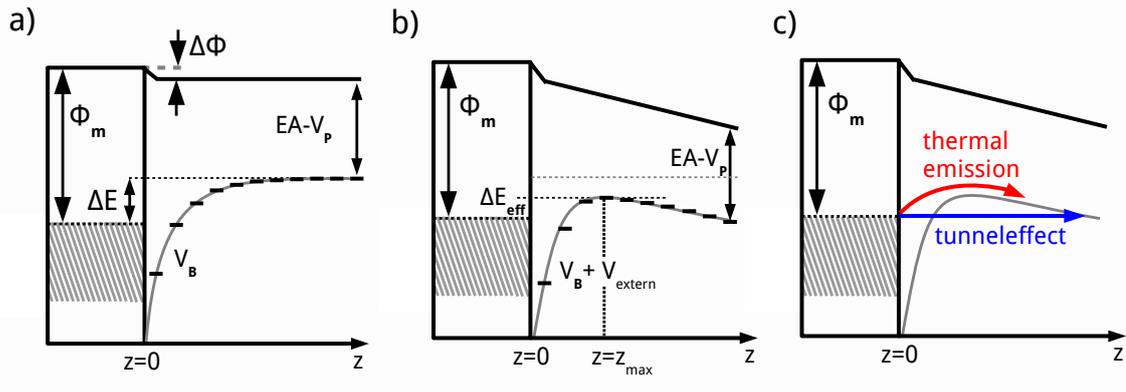


Abb. 2.8.: a) Die lagenabhängige Anordnung der LIZ an der Grenzfläche zwischen Elektrode und organischen Halbleiter ohne externes Feld. Die Bindungsenergie der LIZ tief in der Schicht folgt nach den Betrachtungen in Abschnitt 2.2 aus der Austrittsarbeit des Metalls Φ_m , dem Grenzflächendipol $\Delta\Phi$, der Elektronenaffinität EA sowie der Polarisationsenergie V_p und definiert die Ladungsinjektionsbarriere ΔE . In elektrodennahen Schichten sorgt das Bildpotential V_B für eine Reduzierung der Bindungsenergie der LIZ. b) stellt die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ mit externen Feld dar. Die Ladungsinjektionsbarriere ΔE_{eff} ist durch Überlagerung des Bildpotentials mit dem externen Potential $V_B + V_{extern}$ gegenüber ΔE reduziert. c) veranschaulicht, dass die reduzierte Barriere durch thermische Aktivierung oder durch Tunneln überwunden werden kann.

Feldes gezeigt. Durch die Überlagerung des externen Potential mit dem Bildpotential wird die Elektroneninjektionsbarriere zu ΔE_{eff} reduziert. Dies entspricht dem Schottky-Effekt und die effektive Elektroneninjektionsbarriere ergibt sich zu [44]:

$$\Delta E_{eff} = \Delta E - \sqrt{\frac{e^3 |\vec{E}_{extern}|}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2.21)$$

Das Maximum des Potentialwells liegt bei [44]:

$$z_{max} = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{E}_{extern}|}} \quad (2.22)$$

Diese Barriere kann von Elektronen entweder durch thermische Aktivierung oder durch Fowler-Nordheim-Tunneln überwunden werden (siehe Abbildung 2.8 c)). Die Stromdichte für die thermisch aktivierte Injektion ergibt sich gemäß dem Richardson-Schottky-Modell zu [44]:

$$j_{therm} = A^* T^2 e^{-\frac{\Delta E_{eff}}{kT}} \quad (2.23)$$

mit

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} \quad (2.24)$$

Hierbei sind T die Temperatur, k die Boltzmann-Konstante, e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum und m^* die effektive Masse des Elektrons in der halbleitenden Schicht.

Für die Tunnelstromdichte j_{Tunnel} ergibt sich [44]:

$$j_{Tunnel} = \frac{A^*}{E_{eff}} \frac{e |\vec{E}_{extern}|^2}{\alpha k} e^{-\frac{2\alpha E_{eff}^{\frac{3}{2}}}{3e |\vec{E}_{extern}|}} \quad (2.25)$$

mit

$$\alpha = 4\pi \frac{\sqrt{2m^*}}{h} \quad (2.26)$$

Hier muss allerdings angemerkt werden, dass die beiden Beschreibungen aus Berechnungen für anorganische Halbleiter mit breiten Bändern folgen. Durch den molekularen Charakter organischer Halbleiter ist der Überlapp der Wellenfunktionen jedoch sehr gering. So kann der Ladungstransport selbst für gut geordnete organische Kristalle aus kleinen Molekülen nur im Rahmen des Modells des kleinen Polarons beschrieben werden [73]. In diesem Modell springen Ladungen von Molekül zu Molekül unter Einbeziehung einer polaronischen Verzerrung des Kohlenstoffrückgrats (siehe Abschnitt 2.4). Die Verweildauer der Ladung auf den Molekülen ist sehr hoch und es werden keine breiten Bänder ausgebildet. Dies führt zu Rekombinationsprozessen nahe der organischer Halbleiter-Elektrode-Grenzfläche. So kann das Verhältnis von Fowler-Nordheim tunnelnden Elektronen zu tatsächlich injizierten Elektronen gerade einmal 0,3 % betragen [74]. Das Gleiche gilt für die thermisch aktivierte Injektion. Hier wird davon ausgegangen, dass jedes Elektron mit einer Energie, die größer ist als die Potentialbarriere, diese auch überwindet. Aufgrund von inelastischen Streuprozessen während der Aufenthaltsdauer eines Elektrons auf dem Molekül kann diese Annahme jedoch nicht gehalten werden [10]. Einen Ausweg liefert eine Kombination der Theorien des Richardson-Schottky Modells und des Fowler-Nordheim Tunneln mit der Onsager-Theorie der Brownschen Bewegung von Ladungsträger in einem Coulombpotential. Für Einzelheiten wird auf die Arbeit von Arkhipov et al. hingewiesen [10].

2.4. Modellmolekül α -Sexithiophen (6T)

6T ist ein Oligomer aus 6 Thiophenringen. In Abbildung 2.9 a) ist das Thiophenmolekül abgebildet. Im Thiophen bilden vier sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome und ein Schwefelatom einen Ring. Die σ -Bindungen zwischen den Atomen geben die Struktur des Moleküls vor (Abschnitt 2.1). Da die sp^2 -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, ist das Molekül planar. Die p_z -Orbitale des Kohlenstoffs bilden mit dem p_z -Orbital des Schwefels ein über den Thiophenring delokalisiertes π -Elektronensystem aus. Offene Bindungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind mit Wasserstoffatomen abgesättigt.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, richten sich die p_z -Orbitale eines Dimers aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen parallel zueinander aus. Der Überlapp der p_z -Orbitale ist bei der durch die σ -Bindung vorgegebenen Bindungsgeometrie in dieser Konfiguration am größten und dies erniedrigt die Energie. Bindet man zwei Thiophenringe an den C_α -Atomen (α -2T), so ergeben sich für die Bindungsenergie bei der Rotation eines Thiophenrings um die $C_\alpha - C_\alpha$ Verbindungsachse zwei Minima. In der trans-Konfiguration liegen die Thiophenringe in einer Ebene und die Schwefelatome in den Thiophenringen befinden sich bezüglich der Rotationsachse auf gegenüberliegenden Seiten. Der Rotationswinkel dieser Konfiguration wird mit 0° festgelegt. Sie liefert ein globales Minimum. In der cis-Konfiguration sind die Thiophenringe um $\approx 180^\circ$ verdreht. Die Schwefelatome befinden sich bezüglich der Rotationsachse auf

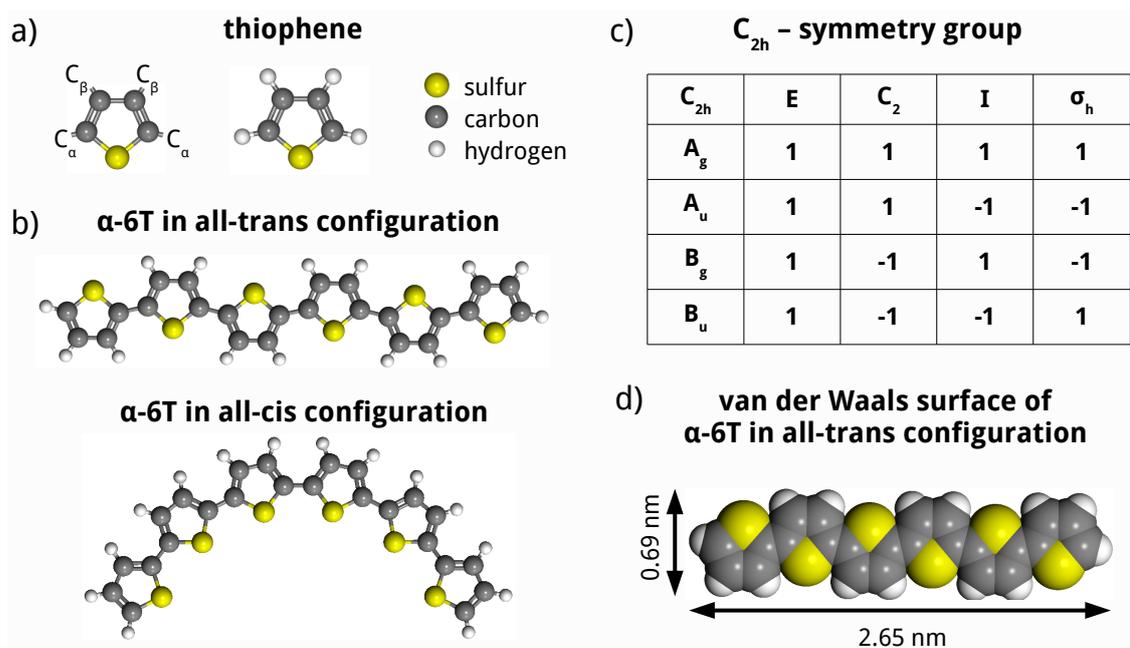


Abb. 2.9.: a) Aufbau eines Thiophenmoleküls. b) 6T in der all-trans- und der all-cis-Konfiguration. c) zeigt die zur C_{2h} -Symmetriegruppe gehörige Charaktertafel. d) Van-der-Waals-Fläche von 6T in der all-trans-Konfiguration.

der selben Seite. Aufgrund der Abstoßung der Wasserstoffatome weicht der Rotationswinkel leicht von 180° ab. Diese Konfiguration liefert ein lokales Minimum. Die energetisch günstigste Konfiguration für α -6T ist somit die all-trans-Konfiguration, welche in Abbildung 2.9 b) mit der all-cis-Konfiguration dargestellt ist. In der all-trans-Konfiguration weist das 6T-Molekül eine C_{2h} -Symmetrie auf. Dabei liegt die Spiegelebene in der Molekülebene und die C_2 -Achse schneidet die Molekülebene senkrecht auf dieser stehend im Mittelpunkt des Moleküls. In der all-cis-Konfiguration weist das 6T-Molekül eine C_{2v} -Symmetrie auf. Eine Spiegelebene liegt in der Molekülebene. Die andere Spiegelebene schneidet die $C_\alpha - C_\alpha$ Verbindungsachse zwischen dem dritten und vierten Thiophenring in der Mitte, wobei die $C_\alpha - C_\alpha$ Verbindungsachse zwischen dem dritten und vierten Thiophenring senkrecht zur Spiegelebene verläuft. In Abbildung 2.9 c) ist die Charaktertafel der zur energetisch günstigsten all-trans-Konfiguration zugehörigen Symmetriegruppe gezeigt.

Adsorbiert das Molekül in der all-trans-Konfiguration flach auf einer Oberfläche, weist es somit eine Händigkeit auf. Entspricht in Abbildung 2.9 b) die Blattebene der Substratoberfläche, so zeigt die Darstellung die Draufsicht auf ein auf der Substratoberfläche flachliegendes Molekül in der all-trans-Konfiguration, dessen Orientierung fortlaufend als linkshändig bezeichnet wird. Eine Rechtshändigkeit erhält man durch eine 180° -Rotation um die lange molekulare Achse (LMA) des Moleküls.

In Abbildung 2.9 d) ist die Van-der-Waals-Radien Darstellung des 6T-Moleküls in all-trans-Konfiguration gezeigt. Der Van-der-Waals-Radius eines Atoms dient zur Beschreibung des minimalen Abstandes zweier nicht-bindender Atome. Die Atome werden dabei als harte Kugeln dargestellt, deren Radius gleich dem Van-der-Waals-Radius ist. Für Moleküle wird entsprechend Abbildung 2.9 d) eine Van-der-Waals-Fläche angegeben. Aus der Van-der-Waals-Radien Darstellung des 6T-Moleküls in all-trans-Konfiguration lässt sich eine Moleküllänge von $2,65 \text{ nm}$ und eine Molekülbreite von $0,69 \text{ nm}$ ermitteln.

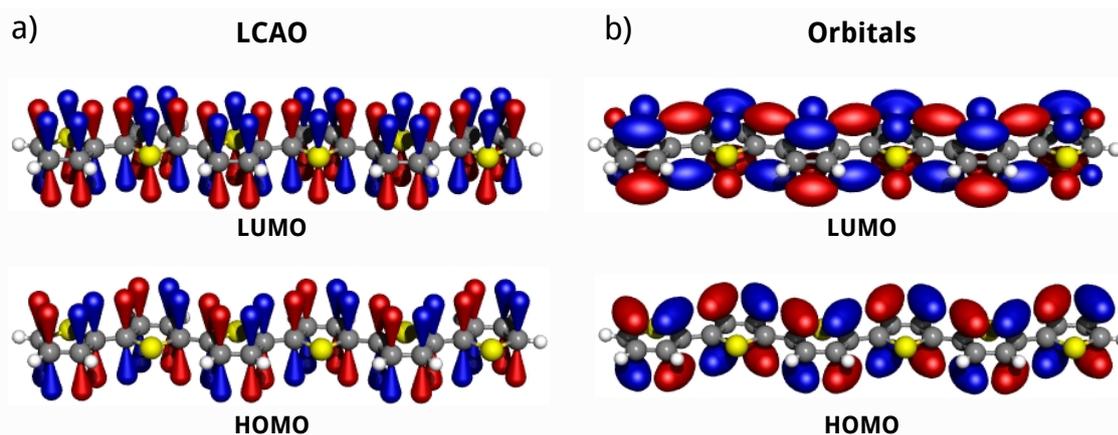


Abb. 2.10.: a) Aufbau des LUMO und des HOMO aus p_z -Orbitalen gemäß der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO). In b) sind die Flächen gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit (SEPD) für das LUMO und das HOMO entsprechend Zade und Bendikov [75] skizziert.

2.4.1. π -Orbitale des 6T-Moleküls

In dieser Arbeit werden Strukturen von 6T-Schichten auf Edelmetallen mittels STM untersucht. Für die Interpretation von STM-Abbildungen einzelner Moleküle und von Molekülstrukturen müssen die Molekülorbitale (MO) des vorliegenden Moleküls bekannt sein [11, 76, 77] (Abschnitt 3.1.4). Die in dem Tunnelprozess beteiligten Orbitale weisen Bindungsenergien von wenigen Elektronenvolt unterhalb oder oberhalb des Fermi-niveaus auf (Abschnitt 3.1). Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt, gilt dies im Falle konjugierter Moleküle nur für π -Orbitale.

Die grundlegenden Eigenschaften der π -Orbitale von 6T lassen sich mit dem Modell der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) verstehen. Dabei gilt für konjugierte Moleküle die Hückel-Näherung [78]. Das heißt, dass die π - und σ -Orbitale getrennt voneinander betrachtet werden können, wobei die σ -Orbitale die Geometrie in der Molekülebene vorgeben. Die π -Orbitale werden somit aus den p_z -Orbitalen konstruiert. Aus der Quantenmechanik ist zudem bekannt, dass Eigenfunktionen eines Systems der selben Symmetriegruppe angehören wie der Potentialverlauf des Systems. Die Linearkombination der p_z -Orbitale muss also π -Orbitale liefern, die wie 6T zur C_{2h} -Symmetriegruppe zählen. Da die Zusammensetzung der π -Orbitale aus den p_z -Orbitalen erfolgt und diese grundsätzlich antisymmetrisch gegenüber einer Spiegelung an der Molekülebene sind, gilt dies auch für die π -Orbitale. Bezieht man dies auf die in Abbildung 2.9 b) gezeigte Charaktertafel der C_{2h} -Symmetriegruppe, so lässt sich die Symmetrie der π -Orbitale auf die irreduziblen Darstellungen A_u und B_g begrenzen. Neben der Symmetrie sind die Orbitale durch die Anzahl der Knotenebenen gekennzeichnet. Aus der Symmetriebetrachtung folgt, dass Orbitale mit ungerader Knotenebenenanzahl B_g -Symmetrie aufweisen und Orbitale mit gerader Knotenebenenanzahl A_u -Symmetrie aufweisen.

In Abbildung 2.10 sind die Konstellationen der p_z -Orbitale in der LCAO sowie die Fläche gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit (surface of equal probability density - SEPD) für das HOMO und das LUMO dargestellt. Das HOMO und das LUMO sind gekennzeichnet durch 11 bzw. 12 Knotenebenen und B_g - bzw. A_u -Symmetrie. Die Darstellung in Abbildung 2.10 schematisiert die Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) in Ref. [75, 79].

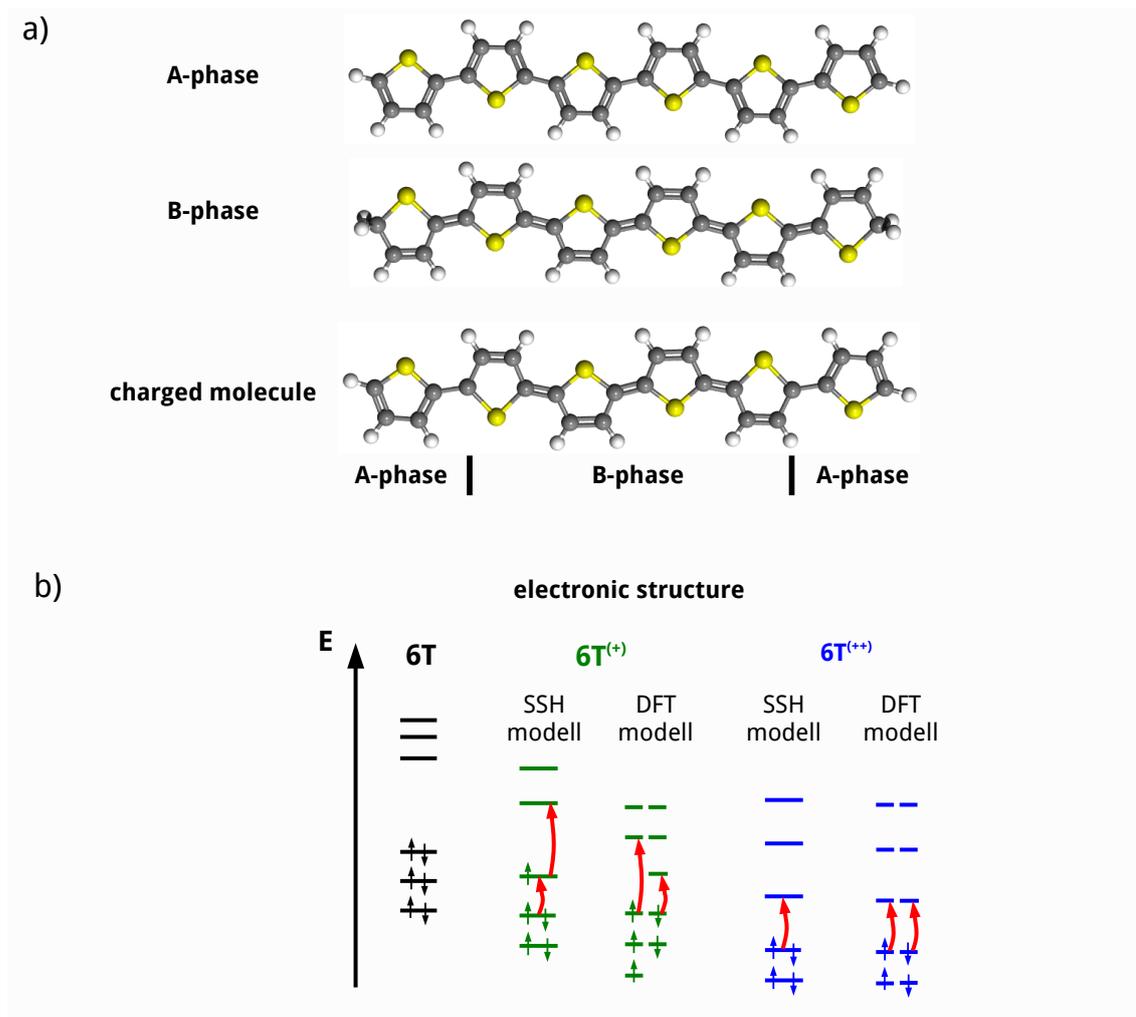


Abb. 2.11.: In a) sind die aus der Peierlsinstabilität folgenden Phasen A und B des 6T Moleküls gezeigt. Die B-Phase entspricht einem angeregten Zustand. Wird das Molekül geladen, so bildet sich in der Molekülmitte eine B-Phase aus. An den Enden liegt die A-Phase vor. b) zeigt die schematische Darstellung der Bindungsenergien der Molekülorbitale für das neutrale Molekül, das Kation und das Dikation im SSH-Modell und im DFT-Modell. Gemessene optische Übergänge führen im Falle des Kations in den beiden Modellen zu einer unterschiedlichen energetischen Anordnung der Zustände.

2.4.2. Das geladene 6T-Molekül

Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt, bildet sich entlang einer Kette aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgrund der Peierlsinstabilität eine Abfolge von kürzeren und längeren Kohlenstoffabständen bzw. von Einfach- und Doppelbindungen aus. Im 6T-Molekül lässt sich sowohl eine Abfolge von C_α - C_β -Doppel- und C_β - C_β - bzw. C_α - C_α -Einfachbindungen (A-Phase) als auch eine Abfolge von C_β - C_β - bzw. C_α - C_α -Doppel- und C_α - C_β -Einfachbindungen realisieren (B-Phase). Beide Phasen sind in Abbildung 2.11 a) im Strukturmodell dargestellt. Das Kohlenstoffrückgrat bildet im neutralen 6T-Molekül im Grundzustand die A-Phase aus [66]. Wird das 6T-Molekül geladen, relaxiert das Kohlenstoffrückgrat und es kommt zur Bildung der B-Phase in der Mitte des Moleküls [66, 75, 80]. Die B-Phase besitzt eine höher Energie als die A-Phase, was die Ausdehnung der B-Phase auf vier Thiophenringe begrenzt.

Die Konsequenzen der Verzerrung bezüglich der elektronischen Struktur sind in zwei Ansätzen beschrieben. Entweder als Polaron im Modell von Heeger, Su und Schrieffer [66] oder durch DFT-Rechnungen [75, 80]. Es soll hier nicht auf Einzelheiten der Ansätze sondern auf die unterschiedlichen Ergebnisse der beide Ansätze eingegangen werden.

In der Beschreibung als Polaron im Modell von Heeger, Su und Schrieffer entstehen als Konsequenz der B-Phasenbildung Zustände, die an den Phasengrenzen zwischen A- und B-Phase lokalisiert sind und sich auf jeder Seite der Phasengrenze über ≈ 10 C-C-Bindungen erstrecken. Beide Zustände gehen aus dem HOMO und dem LUMO des ungeladenen Moleküls hervor. Sind beide Zustände, und damit die Phasengrenzen, in einem Modellsystem eines unendlich langen Oligomers so weit voneinander entfernt, dass die Zustände nicht überlappen, dann besitzen beide Zustände eine Bindungsenergie E_M , die dem Mittelwert der Bindungsenergien von HOMO und LUMO des ungeladenen Moleküls entspricht. Sind beide Zustände so nah, dass sie überlappen, ergibt die Überlagerung einen bindenden und einen antibindenden Zustand. Die Bindungsenergien beider Zustände folgen aus einer symmetrischen Aufspaltung um E_M , welche mit dem Überlapp der Zustände zunimmt. In 6T überlappen diese Zustände immer. Dabei ist die Aufspaltung für das doppelt geladene Molekül geringer, weil sich die Zustände aufgrund der Coulombabstoßung im Vergleich zum einfach geladenen Molekül weiter voneinander entfernen. Da sich die beiden Zustände bei der Ladung des Moleküls aus dem zweifach besetzten HOMO und dem unbesetzten LUMO des neutralen Moleküls entwickeln, beträgt die Besetzung der beiden Zustände 0, 1, 3 und 4 für das Dikation, das Kation, das Anion und das Dianion. Das HOMO transformiert zum SOMO (semi occupied molecular orbital) bzw. zum LUMO für das Kation und das Dikation und das LUMO zum SOMO bzw. HOMO für das Anion und das Dianion.

In DFT-Rechnungen stellt man trotz der Bildung der B-Phase keine oder nur eine sehr geringe Lokalisierung von Zuständen fest. Die elektronische Struktur ist bestimmt durch eine spinabhängige Aufspaltung der Bindungsenergien.

Der Unterschied der beiden Ansätze liegt unter anderem in den aus den Modellen folgenden erlaubten optischen Übergängen für das einfach geladene Molekül, wie in Abbildung 2.11 b) im Falle des Kations und Dikations dargestellt ist. Beide Modelle stellen den gleichen HOMO \rightarrow SOMO Übergang fest, unterscheiden sich jedoch in der Bestimmung der Bindungsenergie des LUMO bezüglich der Bindungsenergien von HOMO und SOMO. Im Falle des Anions bestimmen beide Modelle den gleichen SOMO \rightarrow LUMO Übergang, unterscheiden sich jedoch in der Bestimmung der Bindungsenergie des HOMO bezüglich der Bindungsenergien von SOMO und LUMO (nicht gezeigt).

In der STS werden die Moleküle durch den Tunnelprozess erst geladen (Abschnitt 3.1). Bei der Spektroskopie der besetzten Zustände wird das Molekül positiv geladen. Bei der Spektroskopie der unbesetzten Zustände wird das Molekül negativ geladen. Die LUMO+n des Kations und die HOMO-n des Anions können daher mit der STS nicht bestimmt werden. Da die energetischen Abstände zwischen HOMO und SOMO des Kations sowie zwischen SOMO und LUMO des Anions unabhängig vom gewähltem Modell sind, spielt das gewählte Modell für die Diskussion des STS-Experiments keine Rolle.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie nutzen die Eigenschaften des Tunnelstroms zur hochaufgelösten topographischen Abbildung von Oberflächen, zur Abbildung von lokalen Änderungen in der Zustandsdichte der Probe und zur lokalen spektroskopischen Analyse. Im Folgenden sollen zunächst die Eigenschaften des Tunnelstroms dargestellt werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie erläutert.

3.1.1. Eigenschaften des Tunnelstroms

Der quantenmechanische Tunneffekt bildet die Grundlage des Tunnelstroms. Abbildung 3.1 gibt eine schematische Darstellung des quantenmechanischen Tunneffekts für den Fall eines freien Elektrons, welches von links kommend (Bereich I) auf einen Potentialwall (Bereich II) trifft. Obwohl die Energie des Elektrons unterhalb der Potentialwallhöhe liegt, kann es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit T , der Transmission, den Potentialwall überwinden und seinen Weg auf der anderen Seite (Bereich III) fortsetzen. Die Transmission kann durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (SGL) in den Bereichen I, II und III unter Verwendung von Anschlussbedingungen berechnet werden. Hierbei ergibt sich:

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(\kappa z_0)} \tag{3.1}$$

mit:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V - E)}{\hbar^2}} .$$

Hierin sind m die Elektronenmasse, \hbar das Planksche Wirkungsquantum, E die Energie des Elektrons, V die Höhe des Potentialwalls und z_0 die Breite des Potentialwalls.

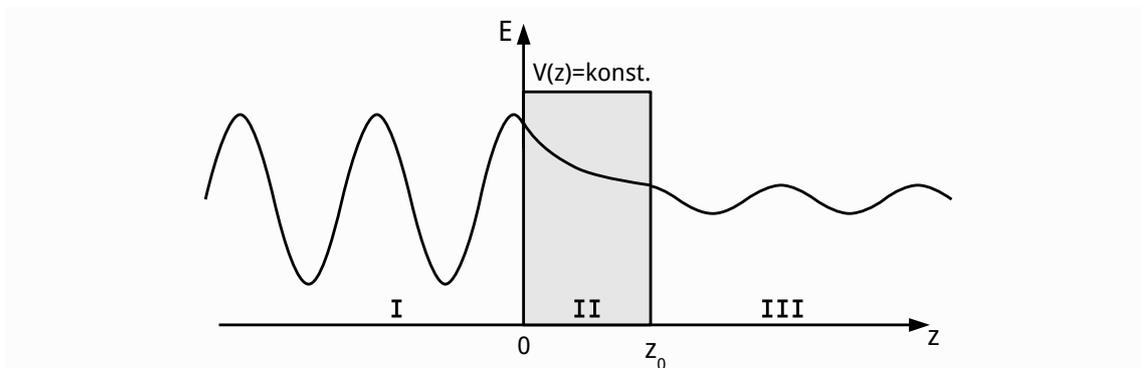


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Tunneffekts. Ein von links kommendes freies Elektron transmittiert einen Potentialwall.

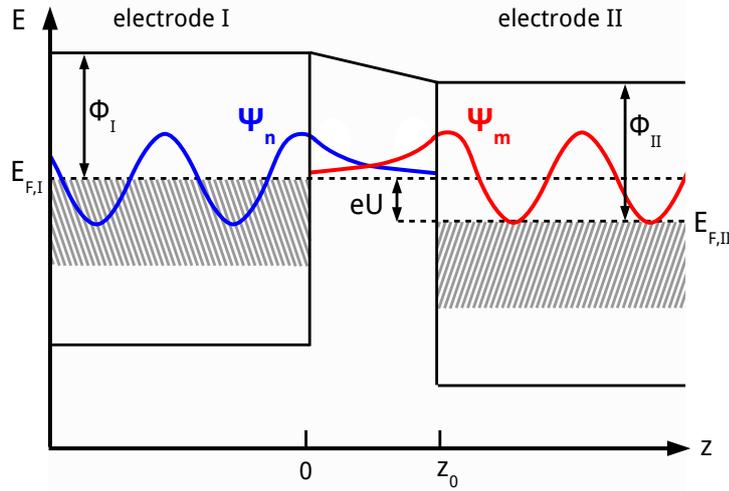


Abb. 3.2.: Tunneleffekt beim Metall-Vakuum-Metall Übergang.

Unter der Annahme, dass $\kappa z_0 \gg 1$, also dass der Potentialwall entweder sehr hoch oder sehr breit ist, lässt sich die Transmission annähern durch:

$$T(E) \approx e^{-2z_0\kappa} = e^{-\frac{2z_0}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}} \quad . \quad (3.2)$$

Dieser Effekt wurde erstmals im Jahre 1960 von Giaever an einem Metall-Isolator-Metall Übergang durch Messung des Tunnelstroms experimentell nachgewiesen [81]. In Abbildung 3.2 ist die Entstehung des Tunnelstroms für einen im Bezug auf das Experiment äquivalenten Metall-Vakuum-Metall Übergang skizziert. Bei dem Experiment wird zwischen den Elektroden I und II eine Spannung angelegt, welche über den Vakuumpalt abfällt. Es kommt zu einer relativen Verschiebung der Fermi-niveaus, die der angelegten Spannung entspricht. Im skizzierten Fall streben Elektronen der Elektrode I mit einer Energie größer als die Fermienergie der Elektrode II eine Besetzung der unbesetzten Zustände der Elektrode II an. Der Vakuumpalt stellt für diese Elektronen einen Potentialwall dar, welcher jedoch durch den Tunneleffekt überwunden werden kann. Das Resultat ist ein messbarer Strom, der Tunnelstrom.

Die Abhängigkeiten des Tunnelstroms in einem solchen Übergang wurden im selben Jahr von Bardeen mit einem zeitabhängigen störungstheoretischen Ansatz zur Beschreibung des Vielteilchensystems Metall-Vakuum-Metall beschrieben [82]. Mit einer modifizierten Beschreibung der Wellenfunktion im Bardeen-Ansatz für dieses System (modifizierter Bardeen-Ansatz, MoBA) erhält man eine anschauliche Darstellung [83].

Im MoBA geht man von den Zuständen Ψ_n und Ψ_m aus. Beide Zustände sind Eigenfunktionen der stationären Schrödinger-Gleichung für jeweils die Elektrode I (Ψ_n) und die Elektrode II (Ψ_m). In einem elastischen Tunnelprozess besitzen beide Eigenfunktionen denselben Energieeigenwert und die Übergangswahrscheinlichkeit w ist durch Fermis goldenen Regel gegeben [84]:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m) \quad . \quad (3.3)$$

M ist dabei das Tunnelmatrixelement:

$$M_{nm} = \frac{\hbar}{2m} \int (\Psi_n^* \nabla \Psi_m - \Psi_m^* \nabla \Psi_n) d\vec{S} \quad . \quad (3.4)$$

Das Tunnelmatrixelement und auch die Übergangswahrscheinlichkeit sind demnach durch den Überlapp der Wellenfunktionen Ψ_n und Ψ_m entlang einer beliebigen Fläche zwischen Elektrode I und II bestimmt [83]. Für den hier skizzierten eindimensionalen Fall ist dieses somit durch den Überlapp der Wellenfunktionen an einem beliebigen Punkt im Vakuumpalt gegeben. Durch Aufsummieren der Tunnelwahrscheinlichkeiten über alle Zustände unter Einbeziehung der Fermiverteilung ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I(U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{nm} f(E_n)[1 - f(E_m + eU)] \times |M_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m) \quad . \quad (3.5)$$

Oder in einer integralen Form:

$$I(U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E=0}^{E=eU} f(E - eU) \cdot D_I(E - eU) \cdot [1 - f(E)] \cdot D_{II}(E) \cdot T(E, U, z_0) dE \quad . \quad (3.6)$$

$D_I(E)$ und $D_{II}(E)$ sind dabei die Zustandsdichten der Elektroden I und II. Die Transmission $T(E, U, z_0)$ entspricht dabei dem quadrierten Tunnelmatrixelement. Die Bestimmung dieses Tunnelmatrixelements ist allerdings schwierig. Eine Näherung liefert eine eindimensionale Betrachtung und die Annahme quasi-freier Elektronen in beiden Elektroden, wodurch die Transmission vereinfacht mit Gleichung (3.2) beschrieben werden kann. Das trapezförmige Potential

$$V(z) = (E_{F,I} + \phi_I) - \frac{\phi_I - \phi_{II} + eU}{z_0} \cdot z \quad (3.7)$$

kann dabei im Rahmen der WKB-Näherung (nach Wentzel, Kramers, Brillouin [85–87]) einbezogen werden [88], so dass sich für die Transmission schreiben lässt:

$$T(E, U, z_0) \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^{z_0} \sqrt{2m(V(z) - E)} dz} \quad . \quad (3.8)$$

Die Transmission fällt exponentiell mit der Fläche unter der Wurzelfunktion $\sqrt{2m(V(z) - E)}$ ab. Die Fläche reduziert sich mit ansteigender Energie des tunnelnden Elektrons und mit sinkendem Abstand z_0 zwischen den Elektroden. Die Fläche hängt zudem über den Potentialverlauf $V(z)$ von der Spannung ab. Für den in Abbildung 3.2 gezeigten Fall erhöht sich der Abfall des Potentials $V(z)$ mit der Spannung und die Fläche unter der Wurzelfunktion $\sqrt{2m(V(z) - E)}$ wird reduziert.

Aus Gleichung (3.6) mit den Vereinfachungen in den Gleichungen (3.7) und (3.8) lässt sich somit schließen, dass der Tunnelstrom von den Zustandsdichten der Elektroden $D_I(E)$ und $D_{II}(E)$, der Spannung U und über die Transmission $T(E, U, z_0)$ ebenso vom Abstand der Elektroden z_0 abhängt. Die empfindliche Abhängigkeit der Transmission und somit des Tunnelstroms vom Elektrodenabstand hat letztlich die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie begründet.

3.1.2. Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop nutzt die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zweier Elektroden z_0 zur hochaufgelösten Abbildung der Topographie einer Probenoberfläche. Die Abbildung 3.3 zeigt schematisch das Grundprinzip. Im Experiment wird eine metallische Spitze so weit an die Probenoberfläche herangeführt, dass ein Tunnelkontakt entsteht. Der Tunnelkontakt ist durch das Erreichen eines vorher festgelegten Tunnelstromwertes definiert. Um den Tunnelstrom zu erzeugen, wird zwischen Spitze und

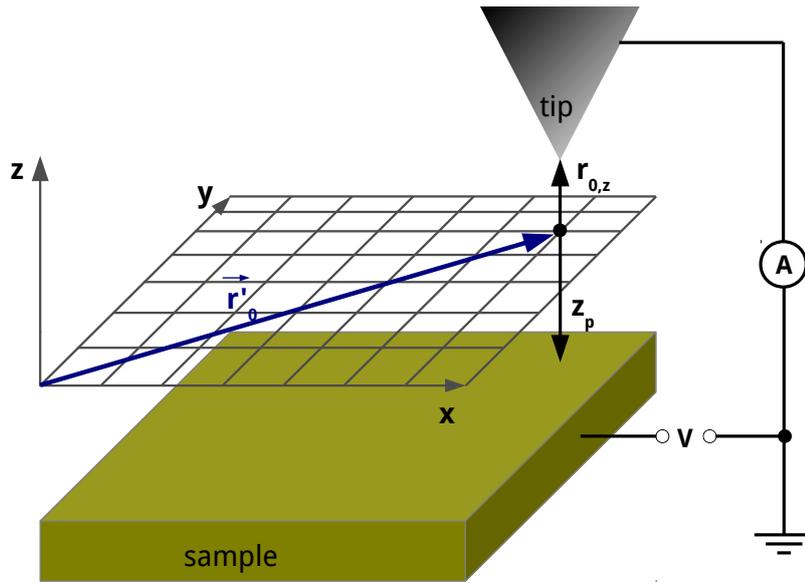


Abb. 3.3.: Anordnung von Spitze und Probe im Rastertunnelmikroskop.

Probe eine Spannung angelegt. Bei den eigenen Messungen war die Spitze geerdet und die Probe befand sich auf dem angegebenen Potential.

Der Tunnelstrom ergibt sich für den speziellen Fall einer metallischen Spitze über einer Probenoberfläche aus Gleichung (3.6) unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze D_S und einer Temperatur von 0K zu [88]:

$$I(\vec{r}_0, U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot D_S \int_{E=0}^{E=eU} D_P(\vec{r}_0, E) \cdot T(E, U, z_0) dE \quad (3.9)$$

Hier beschreiben \vec{r}_0 die Position der Spitze und z_0 den Abstand zwischen Spitze und Probe.

In den Messungen wird die Spitze in einem zweidimensionalen Raster nahezu parallel über die Probenoberfläche bewegt. Die Ebene des zweidimensionalen Rasters soll im folgenden der x-y-Ebene entsprechen. Gleichung (3.9) lässt sich damit umschreiben zu

$$I(\vec{r}_0, U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot D_S \int_{E=0}^{E=eU} D_P(\vec{r}'_0, E) \cdot T(E, U, z_0) dE \quad (3.10)$$

wobei \vec{r}'_0 die Projektion von \vec{r}_0 auf die x-y Ebene ist und $r_{0,z}$ (die vertikale Position der Spitze) und z_p (die Höhe der Probenoberfläche) den Abstand $z_0 = r_{0,z} - z_p$ definieren. Man erkennt, dass der Strom, neben der Spannung, von der lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche am Ort \vec{r}'_0 und über die Transmission vom Abstand z_0 abhängt. Die Transmission ist wie oben beschrieben durch den Überlapp der Zustände von Spitze und Probe bestimmt. Die Höhe der Probenoberfläche z_p ist daher durch eine Fläche im Vakuumpalt gegeben, auf der die Summe über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller im Tunnelprozess beteiligten Zustände der Probe konstant ist (surface of equal probability density - SEPD). Diese Fläche folgt der Topographie der Probenoberfläche. In zwei verschiedenen Messmodi können somit Änderungen in der lokalen Zustandsdichte und der Topographie der Probenoberfläche abgebildet werden. Der geringe Radius der Spitze garantiert eine hohe lokale Auflösung.

Beim **Modus der konstanten Höhe** wird die vertikale Position der Spitze $r_{0,z}$ beibehalten und

bei einer festgelegten Spannung der Tunnelstrom gemessen. Während des Rasterns entstehen durch die Topographie $z_P(\vec{r}_0')$ Änderungen des Abstandes z_0 , welche entsprechend Gleichung (3.10) eine Änderung im Tunnelstrom hervorrufen. Das Gleiche gilt auch für Änderungen in der lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(\vec{r}_0', E)$ für $E \in [0, eU]$. Eine Aufnahme des Stroms für jeden Rasterpunkt liefert damit ein Bild, welches mit hoher Auflösung die Topographie und lokale Änderung der Zustandsdichte der Probenoberfläche widerspiegelt.

Beim **Modus des konstanten Stroms** wird bei festgelegter Spannung über eine Regelung des Abstands der Tunnelstrom auf einen Wert, den Regelwert, gehalten. Durch die Topographie der Probenoberfläche $z_P(\vec{r}_0')$ hervorgerufene Änderungen in z_0 sowie Änderungen der lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(\vec{r}_0', E)$ für $E \in [0, eU]$ müssen gemäß Gleichung (3.10) mittels einer vertikalen Bewegung der Spitze ausgeglichen werden. Eine Aufzeichnung der vertikalen Position der Spitze $r_{0,z}$ für jeden Rasterpunkt ergibt ein Abbild der Topographie $z_P(\vec{r}_0')$, wobei auf lokale Änderungen der Zustandsdichte der Probenoberfläche geachtet werden muss.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Modus konstanten Stromes genutzt.

An diesem Punkt sei darauf hingewiesen, dass für das System Spitze-Vakuum-Probe der Tunnelstrom mit Gleichung (3.10) unter den gemachten Annahmen korrekt beschrieben ist, die analytische Beschreibung des Tunnelmatrixelements bzw. der Transmission jedoch ein erhebliches Problem darstellt. Es gibt eine Vielzahl von detaillierten Untersuchungen zur Berechnung des Tunnelmatrixelements [83]. So wird zum Beispiel die spezielle Geometrie der Tunnelspitze vor einer planaren Oberfläche einbezogen [89], welche Einfluss auf den Verlauf des Potentials $V(z)$ hat. Diesen Berechnungen liegt auch immer eine Annahme über die Form/Art der Zustände Ψ_n und Ψ_m der Spitze und der Probenoberfläche zugrunde, welche somit auf die speziellen Untersuchungen angepasst werden müssen. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher eine qualitative Diskussion der STM und STS Messungen anhand der äquivalenten anschaulichen Darstellungen der MoBA (Überlapp der Wellenfunktion an einem beliebigen Punkt im Vakuumspalt) und der Näherung des Tunnelmatrixelements durch die Gleichungen (3.7) und (3.8) (Abhängigkeit der Transmission von der Fläche unter der Wurzelfunktion $\sqrt{2m(V(z) - E)}$) erfolgen.

3.1.3. Rastertunnelspektroskopie

In Gleichung (3.10) im Abschnitt 3.1.2 ist die Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(\vec{r}_0', E)$ mit dem Tunnelstrom verknüpft. In der Rastertunnelspektroskopie wird dieser Zusammenhang zur Bestimmung der Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(E)$ am Ort \vec{r}_0' genutzt. Einen Zugang zu $D_P(E)$ erhält man durch Ermittlung der differentiellen Leitfähigkeit, da nach Ableiten der Gleichung (3.10) gilt [90]:

$$\frac{dI(U)}{dU} \sim eD_P(eU) \cdot T(eU, U) + e \int_{E=0}^{E=eU} D_P(E) \cdot \frac{d}{d(eU)} T(E, U) dE \quad . \quad (3.11)$$

Der zweite Term in Gleichung (3.11) bildet einen sich mit der Spannung nur langsam ändernden Hintergrund [91]. Die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}(U)$ ist somit direkt proportional zur Zustandsdichte D_P bei einer Energie eU relativ zum Ferminiveau. Daher kann durch Variation der Spannung unter Aufnahme der differentiellen Leitfähigkeit ein Spektrum der Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(eU)$ am Ort \vec{r}_0' erstellt werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, ist die Spitze geerdet und die Probe befindet sich auf dem angegebenen Potential $E = eU$. Durch Anlegen positiver Spannungen wird somit die Zustandsdichte unbesetzter Zustände

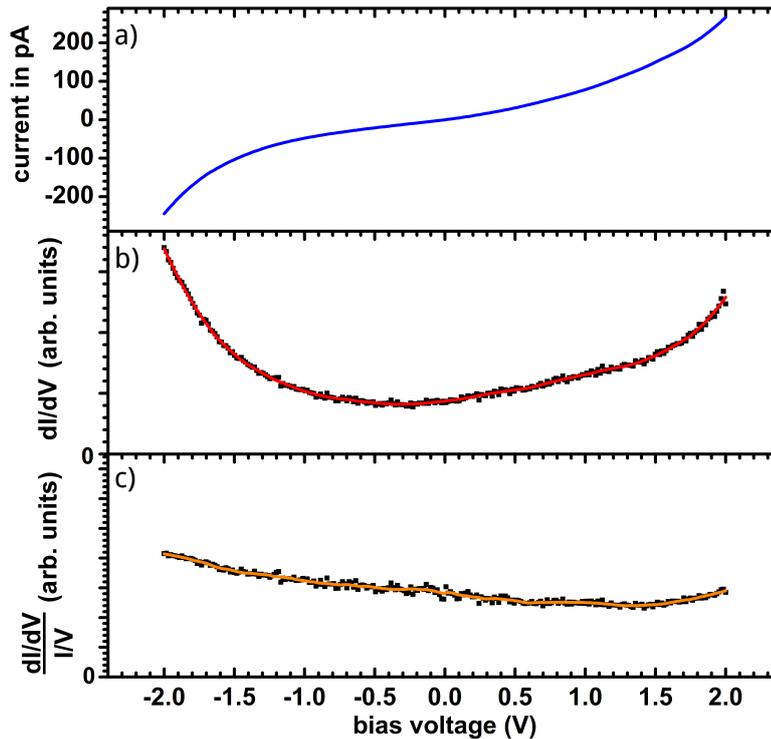


Abb. 3.4.: Im Modus $z=\text{konstant}$ aufgenommenes Spektrum von Au(100) ($U_{\text{mod}} = 100\text{mV}$).

und durch Anlegen negativer Spannungen die Zustandsdichte besetzter Zustände bestimmt. Bei allen Messungen in dieser Arbeit wurde die differentielle Leitfähigkeit direkt mit LockIn-Technik aufgenommen. Es wurde eine Modulationsspannung von 100mV genutzt. Die Aufnahme der Spektren erfolgt in zwei verschiedenen Modi. Bei konstanter Höhe ($z = \text{konst.}$) und bei konstantem Strom ($I = \text{konst.}$).

Im Modus $z = \text{konst.}$ wird die Höhenregelung für die Aufnahme des Spektrums ausgeschaltet. Die Ausgangshöhe z_0 ist definiert durch die Wahl der Spannung und des Regelwertes für den Tunnelstrom. Zudem kann zur Ausgangshöhe noch ein Offset hinzugefügt werden, wobei $\Delta z < 0$ einer Annäherung an die Probenoberfläche entspricht. Spektren konstanter Höhe eignen sich explizit zur Bestimmung von Zuständen um das Fermienergielevel und gegebenenfalls zur Bestimmung von Bandlücken und bandlückennahen Zuständen um das Fermienergielevel. Da die Höhenregelung ausgeschaltet ist, kann die Spannung auch einen Wert von $U = 0\text{V}$ annehmen (Mit angeschalteter Regelung würde dies zu einem Kontakt der Spitze und der Probe führen). Dies ermöglicht die Aufnahme sowohl unbesetzter als auch besetzter Zustände in einem Spektrum. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die Zustandsdichte der Probenoberfläche nur in einem begrenzten Spannungsbereich vermessen werden kann. Aufgrund des konstant gehaltenen Abstandes z_0 führen ansteigende Spannungen zu ansteigenden Feldern und Strömen, welche eine Beschädigung der Spitze und/oder der Probe bewirken können.

Eine typische Strom-Spannungskurve und die dazugehörige mit LockIn-Technik bestimmte differentielle Leitfähigkeit ist für Au(100) in den Abbildungen 3.4 a) und b) gezeigt. Wie man sieht steigt die differentielle Leitfähigkeit mit $|U|$ an, obwohl die Zustandsdichte für Au(100) um die Fermienergie konstant ist [92–94]. Dieser Anstieg wird durch die Abhängigkeit der Transmission von der Spannung verursacht (siehe Gleichungen (3.7) und (3.8)). Bei Erhöhung positiver Spannungen reduziert sich für Tunnelprozesse von besetzten Zuständen der Spitze

nahe dem Fermi-niveau zu unbesetzten Zuständen der Probenoberfläche die Fläche unter der Wurzelfunktion $\sqrt{2m(V(z) - E)}$. Somit steigt die Transmission und damit die differentielle Leitfähigkeit auch wenn sich die Zustandsdichten von Spitze und Probenoberfläche nicht ändern. Bei Reduzierung negativer Spannungen gilt das Gleiche für Tunnelprozesse vom Fermi-niveau der Probenoberfläche in unbesetzte Zustände der Spitze. Feenstra et al. haben daher eine Normierung

$$\frac{dI(U)/dU}{I/U} \sim \frac{\overbrace{D_P(eU)}^{\text{LDOS}} + \overbrace{\int_{E_F=0}^{E_F=eU} D_P(E) \cdot \frac{d}{d(eU)} T(E, U)}^{\text{Hintergrund}}}{\underbrace{\frac{1}{eU} \int_{E_F=0}^{E_F=eU} D_P(E) \cdot \frac{T(E, U)}{T(eU, U)} dE}_{\text{Normierung}}} \quad (3.12)$$

vorgeschlagen, welche das Problem der Divergenz der Transmission löst [90]. Ein normiertes Spektrum ist in Abbildung 3.4 c) gezeigt. Feenstra folgend heben sich die exponentiellen Abhängigkeiten von $T(E, U)$ und $T(eU, U)$ von z_0 und U durch Bildung des Bruches im Divisor auf. Der erste Term im Dividenden entspricht der Zustandsdichte der Probe, welche durch den Divisor normiert wird. Der zweite Term im Dividenden bildet einen sich mit der Spannung langsam ändernden Hintergrund [90].

Des Weiteren ist zu beachten, dass sich so normierte Spektren in positiven und negativen Spannungsbereichen unterscheiden. Bei konstantem Abstand z_0 und konstanter Spannung U vergrößert sich mit sinkender Energie der Elektronen die Fläche unter der Wurzelfunktion $\sqrt{2m(V(z) - E)}$, was gemäß Gleichung (3.8) zu einer Verringerung der Transmission führt. Somit ist die Transmission $T(E, U, z_0)$ für tunnelnde Elektronen mit der höchsten Energie am größten. Beim Tunneln in Bereichen negativer Spannung ist die Transmission für Tunnelprozesse von besetzten Zuständen der Probe zum Fermi-niveau der Spitze $T(eU, U)$ am kleinsten und es gilt für die Transmission aller anderen Tunnelprozesse $T(E, U) > T(eU, U)$ mit $E \in (eU, 0]$. Für den Bruch im Integral des Divisors gilt also $\frac{T(E, U)}{T(eU, U)} \geq 1$. Dadurch wird die Intensität der gemessenen Zustandsdichte der Probenoberfläche bei $E = eV$ stark reduziert. Beim Tunneln mit positiven Spannungen ist die Transmission für Tunnelprozesse vom Fermi-niveau der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe $T(eU, U)$ am größten und es gilt für die Transmission aller anderen Tunnelprozesse $T(E, U) < T(eU, U)$ mit $E \in [0, eU)$. Für den Bruch im Integral des Divisors in Gleichung 3.12 gilt also $\frac{T(E, U)}{T(eU, U)} \leq 1$ und die normierte Zustandsdichte der Probe wird gut abgebildet [90].

Diese Betrachtung zeigt ebenfalls, dass eine nahezu konstante Zustandsdichte der Spitze nötig ist, um besetzte Zustände der Probenoberfläche ermitteln können. Jede Änderung in der Zustandsdichte der Spitze $D_S(E - eV)$ bei $E = 0$ würde aufgrund der größten Transmission $T(0, U)$ die Informationen von $D_P(eU)$ überdecken.

Im Modus **I = konst.** bleibt die Regelung aktiv. Die Spitze wird mit ansteigenden Spannungen von der Probe entfernt, um gemäß Gleichung (3.10) den Strom konstant zu halten. Die Abbildung 3.5 zeigt ein im I=konst. Modus aufgenommenes Spektrum einer Au(100) Probe. Diese Messmethode hat den Vorteil, dass trotz ansteigender Spannungen die Felder an Spitze und Probe durch das Zurückziehen klein bleiben und Ströme bei einem konstanten Wert gehalten werden. Dies beugt Veränderungen der Spitze vor und erlaubt eine Aufnahme von Spektren über einen weiten Spannungsbereich. Allerdings können nahe der Fermienergie keine Spektren

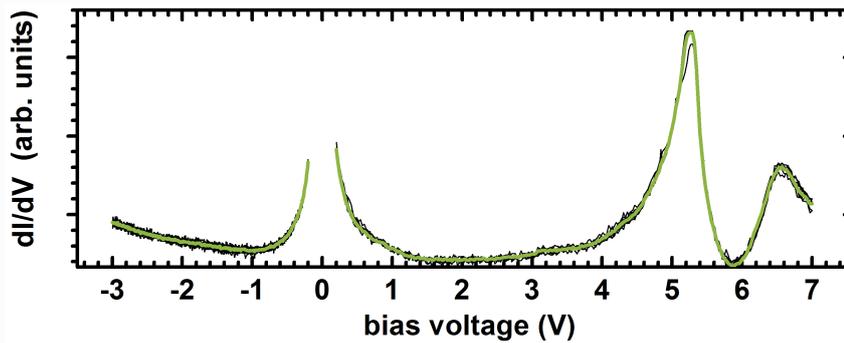


Abb. 3.5.: Im Modus $I=\text{konstant}$ aufgenommene Spektren der besetzten und unbesetzten Zustände von $\text{Au}(100)$. ($I = 50 \text{ pA}$, $U_{\text{mod}} = 100 \text{ mV}$)

aufgenommen werden. Eine Spannung von $U = 0 \text{ V}$ würde zu einem Probenoberfläche-Spitze-Kontakt und somit zur Beschädigung der Probenoberfläche und/oder der Spitze führen. Zudem weisen $I=\text{konst.}$ -Spektren bei kleinen Spannungen einen starken Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit auf, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist. Dieser steht nicht in Zusammenhang mit der lokalen Zustandsdichte der Probe, sondern wird durch die Abhängigkeit der Transmission vom Abstand (siehe Näherung in Gleichung (3.8)) verursacht. Eine Verringerung des Abstandes mit Verringerung der Spannung bewirkt ein exponentielles Ansteigen der Transmission und somit der differentiellen Leitfähigkeit (siehe Gleichung (3.11)). Bei höheren Spannungen bleibt die Transmission aufgrund der eben dargestellten Abhängigkeiten nahezu konstant und es wird die Zustandsdichte der Probenoberfläche bestimmt.

Mit einer Kombination beider Messmethoden lässt sich somit die Zustandsdichte der Probenoberfläche $D_P(eU)$ über einen weiten Energiebereich erfassen. Dabei dient der Modus $z=\text{konst.}$ zur Bestimmung von Zuständen um das Fermienergielevel und gegebenenfalls zur Bestimmung von Bandlücken und bandlückennahen Zuständen um das Fermienergielevel. Der Modus $I=\text{konst.}$ dient zur Bestimmung besetzter und unbesetzter Zustände bei höherer Energie $|eU|$.

3.1.4. Abbildung organischer halbleitender Moleküle mit dem STM

Das Erscheinungsbild organischer halbleitender Moleküle in STM-Messungen hängt von der Bindung der Moleküle zum Substrat ab.

Physisorbiert ein Molekül auf dem Substrat, so bleibt die elektronische Struktur, die das Molekül in der Gasphase besitzt, aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Eigenzustände des Moleküls mit Zuständen der Umgebung erhalten. Die diskreten Zustände des Moleküls ordnen sich gemäß Abschnitt 2.2 zum Fermienergielevel des Substrats an. Je nach Wahl der Spannung nehmen somit kein Zustand, ein Zustand oder mehrere Zustände des Moleküls am Tunnelprozess teil. Da Tunneln nur in die diskreten Zustände des Moleküls möglich ist, wird dies auch als resonantes Tunneln bezeichnet. Ist die Spannung so gewählt, dass kein Zustand des Moleküls zwischen $E_{F,P}$ und $E_{F,P} + eU$ liegt, können die Moleküle mit dem STM nicht abgebildet werden. Ist die Spannung so gewählt, dass gerade ein Zustand des Moleküls zwischen $E_{F,P}$ und $E_{F,P} + eU$ liegt, bildet das STM die SEP des jeweiligen Molekülorbitals ab. Mit dem STM können somit das HOMO und das LUMO entkoppelter Moleküle bestimmt werden. Dies wurde zum Beispiel von Repp et al. für Pentacen auf $2\text{ML NaCl/Cu}(111)$ gezeigt [77]. Ist die Spannung so gewählt, dass mehrere Zustände am Tunnelprozess teilnehmen, setzt sich die

vom STM abgebildete SEPD aus den Molekülorbitalen der am Tunnelprozess teilnehmenden Zustände zusammen.

Bei der leichten Chemisorption koppeln Eigenzustände eines schwach gebundenen Adsorbats an ein breites Band von Blochzuständen des Substrats. Dies ist häufig der Fall bei der Adsorption von Molekülen auf Metallsubstraten. Aufgrund der Wechselwirkung kommt es zu einer Verbreiterung der Eigenzustände des Moleküls, wobei die Bindungsenergie der Zustände näherungsweise erhalten bleibt [42]. Durch die Verbreiterung der Zustände entsteht einerseits eine Zustandsdichte in der Bandlücke. Somit können Moleküle auch dann mit dem STM abgebildet werden, wenn die Bindungsenergien der Zustände des Moleküls nicht zwischen $E_{F,p}$ und $E_{F,p} + eU$ liegen [95]. Andererseits kommt es je nach Abstand der Bindungsenergien der Molekülzustände und der Verbreiterung der Molekülzustände zur Überlagerung der Zustandsdichten verschiedener Zustände. Es nehmen also mehr Zustände am Tunnelprozess teil, als die Anzahl der Zustände deren Bindungsenergie zwischen $E_{F,p}$ und $E_{F,p} + eU$ liegt. STM-Messungen von leicht chemisorbierten Molekülen zeigen daher die aus mehreren Molekülorbitalen zusammengesetzte SEPD [76, 96–98]. Der Beitrag der einzelnen Molekülorbitale zur SEPD ist durch die Zustandsdichte des Molekülorbitals in $E_{F,p}$ und $E_{F,p} + eU$ gegeben. Da die Energie tunnelnder Elektronen von der Bindungsenergie des Zustands des Moleküls abweichen kann, wird dies als nicht-resonantes Tunneln bezeichnet.

Chemisorbieren Moleküle, dann hybridisieren Zustände des Moleküls mit Zuständen des Substrats und es entstehen neue Zustände. Die Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit lassen sich im Gegensatz zu den beiden vorherigen Fällen nicht aus den Molekülorbitalen konstruieren. In diesem Fall sind oftmals Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie nötig, um die in den STM-Messungen bestimmte Topographie in Relation zu strukturellen Eigenschaften des Systems zu bringen.

3.1.5. STM und Spitzenpreparation

Für die STM- und STS-Messungen wurde ein Eigenbau-STM verwendet. Das STM ist in einem Durchflusskryostaten der Firma Cryovac eingebaut. Dies ermöglicht STM- und STS-Messungen bei 77 K bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff und bei 25 K bei Kühlung mit flüssigem Helium. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus wird auf die Referenz [99] verwiesen.

Die STM-Spitzen wurden aus einem 0,4 mm dicken Wolframdraht durch elektrochemisches Ätzen in einer NaOH-Lösung gewonnen. Durch ein in Referenz [99] beschriebenes Spitzenwechselsystem können die Spitzen zudem in-situ präpariert werden. Spitzen wurden durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar, 3 kV) bei einem Ioneneinfallswinkel von 0° zwischen Spitzenachse und Ionenstrahl gereinigt und nach Hoffrogge et al. dadurch auch geschärft [100].

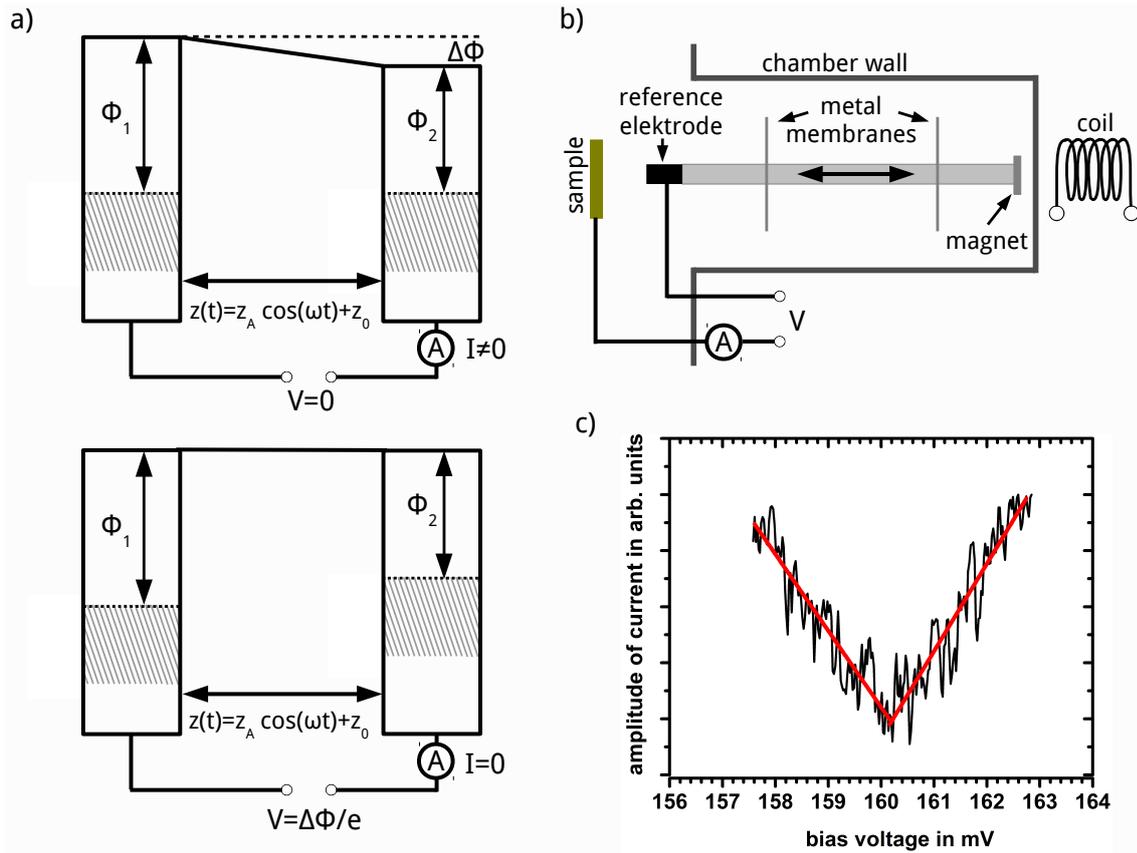


Abb. 3.6.: a) Schema des Prinzips des Kelvinschwingers. b) zeigt den hier realisierten Aufbau. c) gibt ein typisches Messbeispiel. Das Auflösungsvermögen des Austrittsarbeitensunterschied beträgt 1 meV .

3.2. Kelvinschwinger

Mit einem Kelvinschwinger kann die Differenz zwischen der Austrittsarbeit einer Probe und der Austrittsarbeit einer Referenzelektrode bestimmt werden [101, 102]. Im Folgenden soll zunächst das Funktionsprinzip des Kelvinschwingers vorgestellt werden. Anschließend wird kurz der hier realisierte Aufbau beschrieben.

Funktionsweise

In Abbildung 3.6 a) ist das Funktionsprinzip des Kelvinschwingers in einem Energieschema dargestellt. Beim Kelvinschwingerexperiment werden zwei Elektroden einem Kondensator entsprechend angeordnet. Der Abstand der Elektroden z variiert dabei zeitlich ($z = z(t)$). Beträgt die zwischen den Kondensatorplatten angelegte Spannung $U = 0\text{ V}$, sind beide Elektroden kurz geschlossen. Die Fermi-niveaus gleichen sich dann bei einem Austrittsarbeitensunterschied der Elektroden durch Ladungstransfer an (Abbildung 3.6 a) oben). Die daraus entstehende Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird als Kontaktspannung U_{contact} bezeichnet. Sie ist durch den Unterschied der Austrittsarbeiten der Elektroden $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$ bestimmt zu $U_{\text{contact}} = \Delta\Phi/e$. Durch die Kontaktspannung wird an den Oberflächen der Elektroden die Ladung

$$Q(t) = U_{\text{contact}} \cdot C(t) \tag{3.13}$$

akkumuliert, wobei gilt

$$C(t) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{z(t)} \quad . \quad (3.14)$$

Hier ist $C(t)$ die Kapazität der Kondensatoranordnung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität, A die Fläche der Kondensatorplatten und $z(t)$ ihr gegenseitiger Abstand. Aufgrund der Variation des Abstands zwischen den Kondensatorplatten ändert sich die Kapazität und somit die an den Kondensatorplatten gespeicherte Ladung. Es fließt ein Strom zu bzw. von den Kondensatorplatten, welcher gegeben ist durch:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = U_{contact} \frac{dC(t)}{dt} = -U_{contact} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{z(t)^2} \frac{dz(t)}{dt} \quad . \quad (3.15)$$

Legt man nun eine Spannung zwischen den Kondensatorplatten an, so ergibt sich der Strom zu:

$$I(U, t) = -(U_{contact} - U) \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{z(t)^2} \frac{dz(t)}{dt} \quad . \quad (3.16)$$

Der Strom $I(U, t)$ ist genau dann für jeden Zeitpunkt t gleich Null, wenn für die angelegte Spannung gilt $U = U_{contact} = \Delta\Phi/e$ (Abbildung 3.6 a) unten). Durch Messen des Stroms in Abhängigkeit von der Spannung lässt sich dieser Spannungswert und aus $\Delta\Phi = e \cdot (U = U_{contact})$ der Unterschied der Austrittsarbeit der Elektroden ermitteln.

Aufbau

Der hier verwendete Kelvinschwinger wurde im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und aufgebaut. Die Abbildung 3.6 b) zeigt schematisch seinen Aufbau. Die Elektrode des Kelvinschwingers ist an einem Schwingungssystem, bestehend aus einem Stab und zwei Metallmembranen, angebracht. Das Schwingungssystem wird über einen am Stab des Schwingungssystems angebrachten Magneten und eine außerhalb der UHV-Kammer befestigten Spule nahe der Resonanzkreisfrequenz des Schwingungssystems ω_0 angeregt und so in Schwingung versetzt. Die daraus folgende Variation des Abstandes

$$z(t) = z_A \sin(\omega_0 t) + z_0 \quad (3.17)$$

resultiert in einer Variation des Stroms gemäß der Gleichung (3.16).

Zur Bestimmung der Abhängigkeit $I(U)$ wurde die Amplitude des Stroms mit LockIn-Technik gemessen. In Abbildung 3.6 c) ist eine hochaufgelöste Messung gezeigt. $U_{contact}$ beträgt $160,2 \text{ mV}$. Man erkennt, dass der Austrittsunterschied mit einer Messunsicherheit von $< 1 \text{ meV}$ bestimmt werden kann.

Damit in einem Experiment z.B. die Änderung der Austrittsarbeit einer Probe im Verlauf eines Präparationsverfahrens oder die absolute Austrittsarbeit einer Probe durch Vergleich mit einer Referenzprobe exakt bestimmt werden kann, muss die Austrittsarbeit der Referenzelektrode konstant bleiben. Um dies zu gewährleisten, wurde die Referenzelektrode mit Graphit beschichtet. Selbst bei einer Vielzahl von Präparationen der Proben¹ in der Kammer, in der der Kelvinschwinger angebracht ist (Abschnitt 3.3), betrug die Variation der Austrittsarbeit der Referenzelektrode weniger als 10 meV .

¹Die Präparation schließt sowohl die Reinigung von Einkristalloberflächen als auch die Präparation von 6T-Schichten ein.

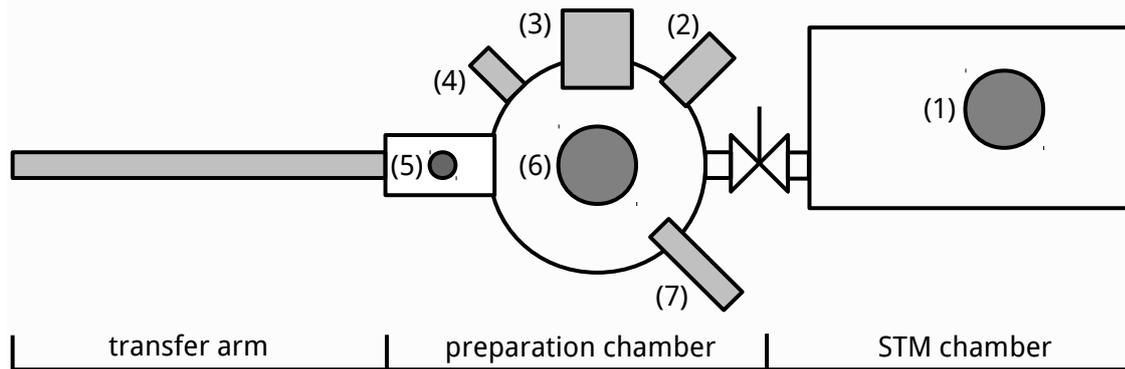


Abb. 3.7.: KammerSystem bestehend aus Messkammer (mit STM), Präparationskammer und Transferstange. (1) STM, (2) Massenspektrometer, (3) LEED-Optik, (4) Sputterkanone, (5) Knudsen-Zelle, (6) Manipulator und (7) Kelvinschwinger.

3.3. Präparation der Substrate und ultradünner 6T-Schichten

Die Präparation der Probe erfolgte in einer von der Messkammer durch ein Handventil separierten Präparationskammer. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Abbildung zeigt von rechts nach links die Messkammer mit dem Tieftemperatur-STM (1), die Präparationskammer und den Ausläufer der Transferstange, die eine Übergabe der Probe zwischen Präparationskammer und Messkammer im Ultrahochvakuum (UHV) erlaubt. In der Messkammer betrug der Druck $\leq 5 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ und in der Präparationskammer lag der Druck bei $\leq 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Zur Restgasanalyse ist die Präparationskammer mit einem Massenspektrometer (2) ausgestattet.

Die Positionierung der Probe für die Präparationen und Untersuchungen in der Präparationskammer erfolgt mit einem zentralen Manipulator (6), mit dem die Probe um 360° gedreht werden kann. Die Rotationsachse verläuft dabei durch die Probenoberfläche. Am Präparations- und Untersuchungsplatz kann die Temperatur der Probe zwischen 100 K und 1200 K gewählt werden. Für die Reinigung der Proben steht eine Sputterkanone (4) zur Verfügung.

Die Präparation der Einkristalloberflächen erfolgte in Sputter-Heiz-Zyklen. Ein Zyklus beinhaltete 30 min Sputtern und 20 min Heizen. Für die Au-Substrate und die Ag-Substrate erfolgte das Sputtern unter einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bzw. 800 eV , einem Einfallswinkel des Ar^+ -Ionen-Strahls von 50° zur Oberflächennormalen und Ar^+ -Ionen-Strömen von $\approx 1 \mu\text{A}$. Durch Heizen der Au- und Ag-Proben auf 750 K und 650 K wurden durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen induzierte Defekte der Probenoberfläche ausgeheilt.

Für die Präparation der 6T-Schichten wurden 6T-Moleküle (Syncom) durch Sublimation aus einer Knudsen-Zelle (5) verdampft. Dazu wurde die Zelle auf 495 K erhitzt. Die Aufdampftrate lag bei nur $0,06 \text{ ML/min}$, was die Präparation von 6T-Schichten mit exakt definierten Schichtdicken ermöglichte. Die Probentemperatur bei der Präparation der 6T-Schichten lag bei Raumtemperatur.

Für die Charakterisierung der Proben standen neben dem Tieftemperatur-STM (1) eine LEED-Optik der Firma Omicron (3) und der in Abschnitt 3.2 beschriebene Kelvinschwinger (7) zur Verfügung.

4. Molekulare Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Entwicklung der molekularen Struktur von der Submonolage bis zur dritten Monolage für das System 6T/Au(100) beschrieben und diskutiert. Im zweiten Teil werden die hier bestimmten molekularen Strukturen der ersten zwei Lagen 6T auf Au(110), Ag(111) und Ag(100) besprochen und den veröffentlichten Untersuchungen an den ersten zwei Lagen 6T/Au(110) [22], 6T/Ag(111) [19] und 6T/Ag(100) [29, 34] gegenübergestellt.

4.1. 6T auf Au(100)

4.1.1. Reine Au(100)-Oberfläche und 6T-Submonolagen

Die Abbildung 4.1 a) zeigt eine Terrasse der reinen rekonstruierten Au(100)-Oberfläche. In der STM-Messung erkennt man die charakteristischen Rekonstruktionsreihen, die nahezu in [011]-Richtung verlaufen (rote Linie). Die Höhe der Reihen weist sowohl in [011]- als auch [01 $\bar{1}$]-Richtung eine Modulation auf. Daraus entstehen dunkle (D) und helle Bereiche (H), welche gemäß Binnig et al. die Überstruktur des Systems definieren [103]. Die Überstruktur und die in [011]-Richtung verlaufenden Reihen resultieren aus der Formierung einer hexagonalen Toplage auf der quadratischen (100)-Oberfläche des flächenzentrierten kubischen Kristalls [104]. Diese Rekonstruktion der Au(100)-Oberfläche wurde in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht (siehe Ref. [105] und Referenzen darin). Die Überstruktur konnte im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit den Fachgruppenmitgliedern Dr. A. Sander, Dr. S. Förster, Dr. M. Kiel, Dr. K. Meinel und Prof. Dr. W. Widdra mittels hochaufgelösten STM- und SPA-LEED-Messungen (Spot-Profil-Analysis Low Energy Electron Diffraction) bei Raumtemperatur zu einer $c(28 \times 48)$ festgelegt werden [105]. Zudem wurde beobachtet, dass die hexagonale Toplage leicht rotiert vorliegen kann. Bei einer Rotation der hexagonalen Toplage geht die rechteckige Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Struktur in eine schiefwinklige Einheitszelle über [105]. Die Abbildung 4.1 a) zeigt die Überstruktur im Falle einer nahezu unrotierten hexagonalen Toplage. Die Analyse der bei 80 K Probertemperatur aufgenommenen STM-Messung in Abbildung 4.1 a) gemäß der Vorgehensweise in Referenz [105] liefert die gleichen Abmessungen der Einheitszelle der Überstruktur wie bei Raumtemperatur (nicht gezeigt). Dementsprechend ist die Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur blau eingezeichnet.

Werden Moleküle auf die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur aufgedampft, so adsorbieren sie, wie auch schon für andere Systeme nachgewiesen wurde [25], zunächst an den Stufenkanten (nicht gezeigt). Die bedeckungsabhängige Belegung der Terrassen mit 6T-Molekülen im fortlaufenden Aufdampfprozess ist in den Abbildungen 4.1 b)-d) und 4.2 a)-b) dokumentiert.

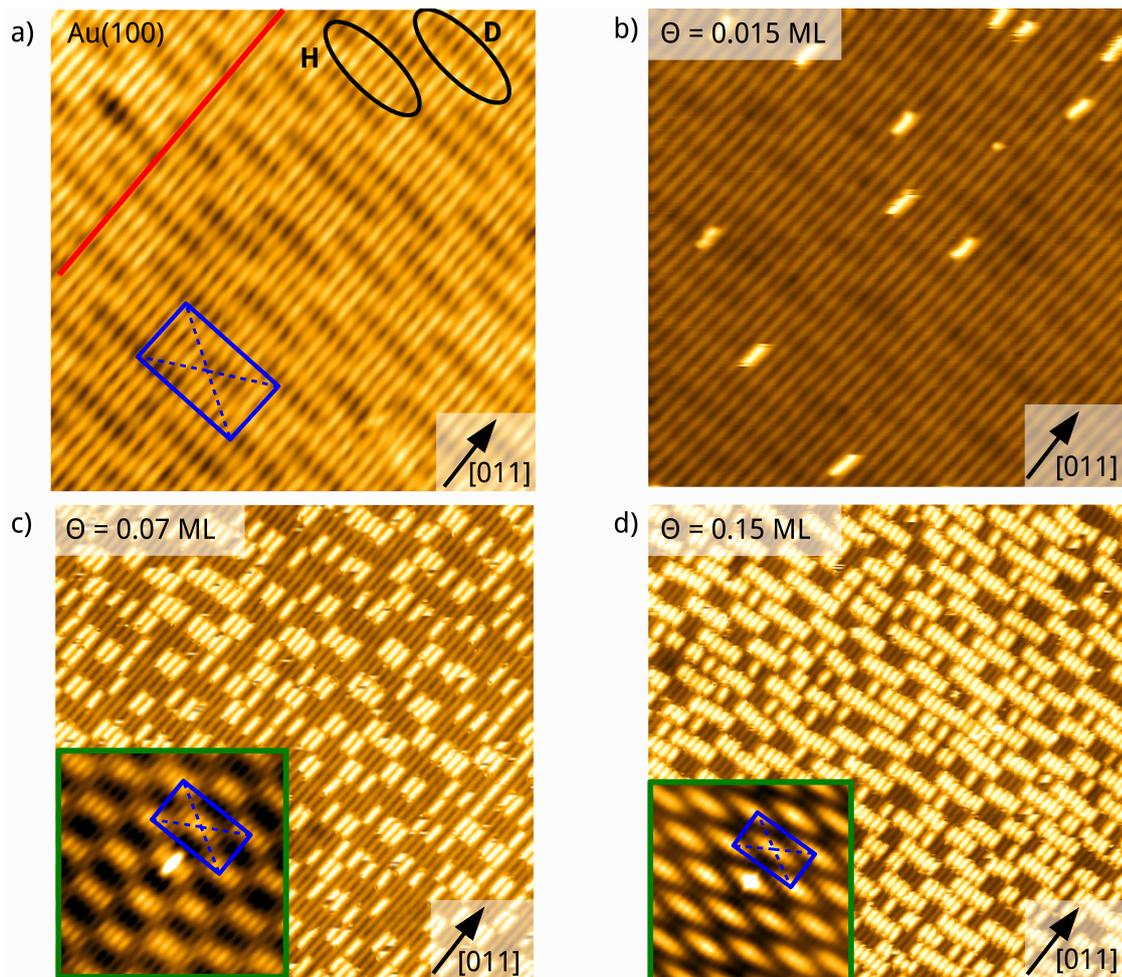


Abb. 4.1.: STM-Messungen der Adsorption von 6T auf der $c(28 \times 48)$ -Au(100)-Oberfläche. a) Reine rekonstruierte Au(100)-Oberfläche ($53 \times 53 \text{ nm}^2$, $I_T = 100 \text{ pA}$, $U_T = 0,5 \text{ V}$, 80 K). Die Rekonstruktionsreihen und die Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur sind rot und blau markiert. Die in der STM-Messung erkennbaren hellen Bereiche (H) bzw. dunkle Bereiche (D) sind beispielhaft markiert. b) STM-Messung der mit $0,015 \text{ ML}$ 6T bedeckten Terrasse ($51 \times 51 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,0 \text{ V}$, 25 K). c) und d) STM-Messungen der mit $0,07 \text{ ML}$ und $0,15 \text{ ML}$ 6T bedeckten Terrasse ($76 \times 76 \text{ nm}^2$, $I_T = 30 \text{ pA}$, $U_T = -0,1 \text{ V}$, 80 K und $86 \times 86 \text{ nm}^2$, $I_T = 50 \text{ pA}$, $U_T = -2,5 \text{ V}$, 80 K). In die Abbildungen c) und d) sind die Autokorrelationsfunktionen der jeweiligen Messung eingefügt (grün umrandet). Die Einheitszelle der Überstruktur ist jeweils blau eingezeichnet.

In Abbildung 4.1 b) beträgt die Bedeckung auf den Terrassen $0,015 \text{ ML}$. Die Moleküle erscheinen als helle Stäbchen. Sie sind deutlich voneinander separiert und liegen ausschließlich in den Gräben der Rekonstruktionsreihen der dunklen Bereiche. Bevorzugte Adsorptionsplätze sind demnach mit der Überstruktur der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche korreliert. Dies bestätigt sich im weiteren Verlauf des Aufdampfprozesses. In den Abbildungen 4.1 c) und d) sind die STM-Messungen der mit $0,07 \text{ ML}$ und $0,15 \text{ ML}$ 6T bedeckten Terrasse gezeigt. Wie den eingefügten 2D-Autokorrelationsfunktionen der Messungen (grün umrandet) zu entnehmen ist, sind die Moleküle nicht willkürlich über die Oberfläche verteilt. Positionen mit der höchsten Wahrscheinlichkeit, ein Nachbarmolekül anzutreffen, sind wie die Überstruktur der reinen rekonstruierten Au(100)-Oberfläche mit einer zentrierten Einheitszelle beschrieben. Die

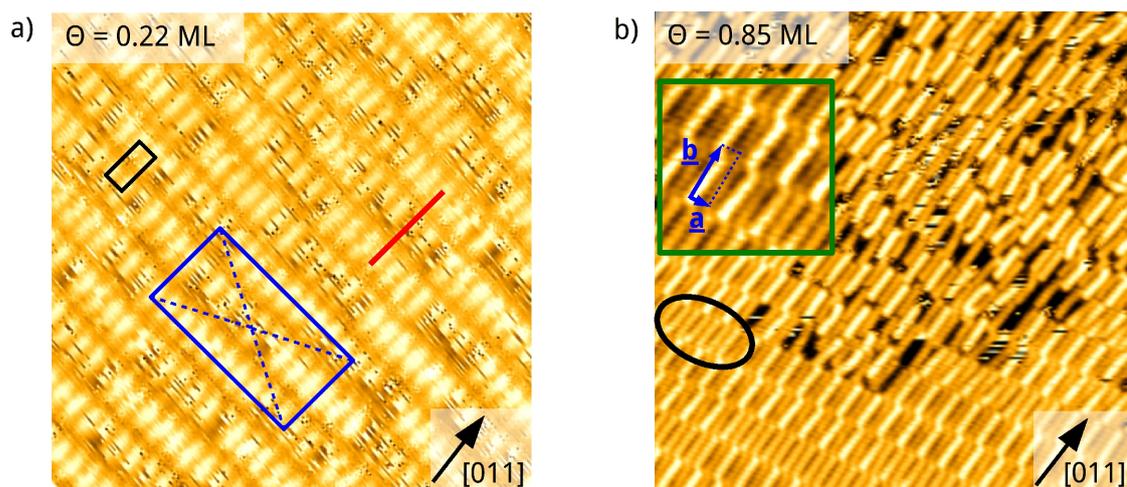


Abb. 4.2.: a) STM Messung der mit 0,22 ML 6T bedeckten Au(100)-Oberfläche ($34 \times 34 \text{ nm}^2$, $I_T = 50 \text{ pA}$, $U_T = 1,5 \text{ V}$, 80 K). Die Positionen der Moleküle sind mit einer rechtwinklige Einheitszelle beschrieben (schwarz eingezeichnet). Es finden sich Bereiche in denen Moleküle verwascht abgebildet werden und Bereiche in denen die Moleküle scharf abgebildet werden. Die Positionen der jeweiligen Besetzungsbereiche folgen der blau eingezeichneten Einheitszelle. Die rote Linie verbindet zwei scharf abgebildete Moleküle in [011]-Richtung. b) STM-Messung der mit 0,85 ML 6T bedeckten Au(100)-Oberfläche. Hier wird die Koexistenz einer nematischen Phase und einer geordneten Struktur nachgewiesen ($32 \times 32 \text{ nm}^2$, $I_T = 30 \text{ pA}$, $U_T = -2,0 \text{ V}$, 80 K). Letztere ist im grünen Rahmen vergrößert dargestellt.

Positionen der Moleküle bilden die Überstruktur der Oberflächenrekonstruktion der Au(100)-Oberfläche ab. Die Analyse der Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion gemäß Referenz [105] ergab, dass sich die Überstruktur der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bei der Adsorption von 6T nicht verändert (nicht gezeigt). In den Bildern ist die Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur eingezeichnet.

In der Umgebung der durch die zentrierte Einheitszelle beschriebenen Positionen befinden sich mit erhöhter Wahrscheinlichkeit Moleküle in den nächsten zwei benachbarten Rekonstruktionsgräben. Dies entspricht in etwa der mittleren Breite der dunklen Bereiche. Daraus ergeben sich zehn bevorzugte Adsorptionsplätze in der Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur. Bei Vollbesetzung der bevorzugten Adsorptionsplätze beträgt die mittlere Moleküldichte $0,089 \text{ Moleküle/nm}^2$, was $0,15 \text{ ML}$ entspricht.

Abbildung 4.2 a) zeigt eine STM-Messung der mit $0,22 \text{ ML}$ 6T bedeckten Terrasse. Bei dieser Bedeckung übersteigt die Moleküldichte die Dichte der aus den Abbildungen 4.1 b)-d) ermittelten bevorzugten Adsorptionsplätze in den Rekonstruktionsgräben der dunklen Bereiche leicht. Die bevorzugten Adsorptionsplätze lassen sich in der Abbildung von den energetisch ungünstigeren Adsorptionsplätzen unterscheiden. Während Moleküle die fest auf den bevorzugten Adsorptionsplätzen sitzen scharf abgebildet werden, erscheinen Moleküle, die auf den energetisch ungünstigeren Positionen sitzen, verwascht. Offenbar können sie sich hier auch bei 80 K noch bewegen bzw. diffundieren. Auch diese Positionen können, wie die Adsorptionsplätze der fest sitzenden Moleküle, durch eine zentrierte Einheitszelle beschrieben werden (Abbildung 4.2 a), blau eingezeichnet).

Verbindet man die Positionen zweier Moleküle auf den bevorzugten Adsorptionsplätzen entsprechend der roten Linie, so liegen Moleküle in den energetisch ungünstigeren Adsorp-

tionsbereichen auf dieser Linie und folglich ebenso in den Rekonstruktionsgräben. Daraus lässt sich schließen, dass nach Vollbesetzung der Rekonstruktionsgräben in den dunklen Bereichen die Moleküle in den Rekonstruktionsgräben der hellen Bereiche adsorbieren. Der Abstand der Rekonstruktionsgräben beträgt $24/5 \cdot a_{Au} / \sqrt{2}$ mit $a_{Au} = 0,408 \text{ nm}$ [105]. Die Molekülanordnung bezüglich des quadratischen Au(100)-Substrats kann somit als eine $(14 \times 24/5)$ -Überstruktur beschrieben werden (Einheitszelle schwarz eingezeichnet). Bei Vollbelegung dieser Struktur enthält die Einheitszelle der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur 20 Moleküle und es ergibt sich eine Moleküldichte von $0,178 \text{ Moleküle/nm}^2$. Dies entspricht $0,3 \text{ ML}$.

Die Abbildung 4.2 b) zeigt die STM-Messung der mit $0,85 \text{ ML}$ 6T bedeckten Terrasse. Das Bild teilt sich bezüglich der Ordnung der Moleküle in zwei Bereiche auf. Im oberen rechten Teil findet man eine Anordnung der Moleküle, die in Anlehnung an die Struktur der Flüssigkristalle als nematische Phase bezeichnet werden kann. Die in der Messung als Stäbchen abgebildeten Moleküle erscheinen hier hell und dunkel. Die dunkel erscheinenden Moleküle sind in $[011]$ -Richtung dicht Kopf an Kopf aneinandergereiht. Der Abstand der in $[011]$ -Richtung verlaufenden Linien dunkler Moleküle entspricht dem Abstand der Rekonstruktionsreihen. Die hellen Moleküle befinden sich zwischen den dunkel abgebildeten Moleküllinien und belegen in $[011]$ -Richtung nur $3/4$ der Strecke. Aus der höheren Packungsdichte und dem Abstand der dunkel abgebildeten Moleküllinien lässt sich schließen, dass die Moleküle dicht gepackt in den bevorzugten Rekonstruktionsgräben liegen. Dagegen besetzen die heller abgebildeten Moleküle die höher gelegenen energetisch ungünstigeren Rekonstruktionsreihen. Die Auffüllung dieser energetisch ungünstigeren Plätze erfolgt zuletzt, weshalb diese nur zu $3/4$ besetzt sind. Aus der dichten Packung der Moleküle mit einer Länge von $2,65 \text{ nm}$ in den Rekonstruktionsgräben und einer $3/4$ Besetzung der Rekonstruktionsreihen sowie der aus der $c(28 \times 48)$ folgenden Periodizität der Rekonstruktionsreihen von $24/5 \cdot a_{Au} / \sqrt{2}$ lässt sich eine Packungsdichte von $0,5 \text{ Moleküle/nm}^2$ ableiten.

Im unteren Teil der Abbildung 4.2 b) findet man eine geordnete Molekülstruktur. Die Moleküle erscheinen hier als Stäbchen. Sie ordnen sich mit parallel ausgerichteten langen molekularen Achsen (LMA) nebeneinander in molekularen Reihen an. Im grün umrandeten Feld ist die Struktur vergrößert dargestellt. Hier erscheinen die Moleküle als Stäbchen mit einer Textur von sechs hellen Punkten. Die Beträge der Gittervektoren $|\vec{a}|$ und $|\vec{b}|$ werden zu $0,79 \pm 0,02 \text{ nm}$ und $2,5 \pm 0,05 \text{ nm}$ bestimmt. Sie schließen einen Winkel von $84 \pm 1^\circ$ ein. Die Einheitszelle enthält ein Molekül. In verschiedenen Inseln der geordneten Struktur werden leicht abweichende Einheitszellen bestimmt, die sich vor allem im Winkel zwischen den Einheitszellenvektoren unterscheiden.

Bei dieser Struktur schieben sich die Moleküle zwischen die Moleküle der benachbarten Reihe. Daher ist der Abstand der Molekülreihen (\approx Einheitszellenvektor \vec{b}) im Vergleich zur Länge des Moleküls verkürzt. Dies sorgt zudem dafür, dass der doppelte Abstand der Moleküle in Richtung der molekularen Reihen von der Periodizität der Rekonstruktionsreihen abweicht. Die sich in Richtung der molekularen Reihen verändernde Helligkeit der Molekülabbildungen entspricht demnach einem Moiré-Muster, welches sich aus der Periodizität der Rekonstruktionsreihen und der Periodizität der Molekülstruktur ergibt [31]. Die Packungsdichte ist gleich der nematischen Phase.

Die gefundene Struktur ähnelt den Strukturen der dichter gepackten 6T-Monolage auf Au(100) und auf Au(111) [28, 31]. Derartige Strukturen wurden in vorherigen Untersuchungen auf die dichteste Packung der Moleküle zurückgeführt [28, 31]. Die Packungsdichte der Monolage in diesen Untersuchungen von $0,59 \text{ Moleküle/nm}^2$ (Abschnitt 4.1.2) liegt deutlich

über der Packungsdichte der hier gefundenen Struktur. Die hier gefundene Struktur kann daher nicht mit der dichtesten Molekülpackung erklärt werden.

Das Verhältnis von besetzten bevorzugten Adsorptionsplätzen in den Rekonstruktionsgräben zu den besetzten energetisch ungünstigeren Adsorptionsplätzen auf den Rekonstruktionsreihen in der geordneten Struktur ist gegenüber der nematischen Phase reduziert. Wie in dem von der schwarzen Ellipse markierten Bereich in Abbildung 4.2 b) gezeigt, liegen Moleküle nun auch auf den Flanken der Rekonstruktionsreihen. Verglichen mit der nematischen Phase ist dadurch die Anzahl der Moleküle in den Rekonstruktionsgräben um 35% und die Anzahl der Moleküle auf den Rekonstruktionsreihen nur um 14% reduziert. Dies schließt eine auf die Substrat-Molekül-Wechselwirkung beruhende bedeckungsabhängige Energie der Phasen als alleinige Ursache für die Strukturbildung aus. Die Strukturbildung muss demnach auf eine nicht vernachlässigbare Molekül-Molekül-Wechselwirkung beruhen. Geordnete Phase und nematische Phase treten bei einer Bedeckung von 0,85 ML mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf (nicht gezeigt). Die Summen der aus der Substrat-Molekül-Wechselwirkung und der Molekül-Molekül-Wechselwirkung folgenden Energien für beide Phasen stehen somit bei dieser Bedeckung im Gleichgewicht. Bei niedrigeren Bedeckungen wird wohl aufgrund der geringeren Besetzung der Rekonstruktionsreihen die nematische Phase bevorzugt, während bei höheren Bedeckungen geordnete Strukturen bevorzugt werden (siehe Beschreibung der Monolage in Abschnitt 4.1.2).

Diskussion der bevorzugten Adsorptionsplätze von 6T auf Au(100)

Wie oben beschrieben, stellt die Überstruktur der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bevorzugte Adsorptionsplätze für 6T-Moleküle bereit. Geordnet vom energetisch günstigsten zum energetisch ungünstigsten Adsorptionsplatz liegen diese in den Rekonstruktionsgräben der dunklen Bereiche, in den Rekonstruktionsgräben der hellen Bereiche und auf den Rekonstruktionsreihen. Die energetische Ordnung folgt aus der bedeckungsabhängigen Besetzung der Adsorptionsplätze.

Die Spezifik dieser Adsorptionsplätze soll anhand der atomar aufgelösten Bilder der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche in der Abbildung 4.3 a) erörtert werden. Wie in den Abbildungen 4.1 a) und b) erkennt man in der STM-Messung in Abbildung 4.3 a) helle und dunkle Bereiche. In der eingefügten Vergrößerung des in Abbildung 4.3 a) grün umrandeten Gebietes, ist sowohl der dunkle Bereich (oberer Teil des Bildes) als auch der helle Bereich (unterer Teil des Bildes) atomar aufgelöst. Man erkennt atomare Reihen der hexagonalen Toplage, welche in [011]-Richtung verlaufen. Wie den Profillinien entlang der blauen und der roten Linie in Abbildung 4.3 b) zu entnehmen ist, wird der Kamm der Rekonstruktionsreihen in den dunklen Bereichen von zwei Atomreihen und in den hellen Bereichen von einer Atomreihe bzw. drei Atomreihen gebildet.

Für die Diskussion der 6T-Adsorption kann diese Konstellation im Kugelmodell nachgebildet werden. Dazu wird eine Schicht aus hexagonal angeordneten Kugeln auf eine Schicht aus quadratisch angeordneten Kugeln gelegt und den Kugeln in der hexagonalen Lage erlaubt, ihre Höhe so anzupassen, dass sie die Kugeln des quadratischen Gitters berühren. Die Einheitszelle und Ausrichtung der hexagonalen Schicht soll dabei der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur entsprechen [105]. Mit der entsprechenden Verschiebung der hexagonalen Schicht gegenüber der quadratischen Schicht erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen, wie die den Profillinien in Abbildung 4.3 b) unterlegten berechneten Anordnungen der Atome in der hexagonalen Lage zeigen.

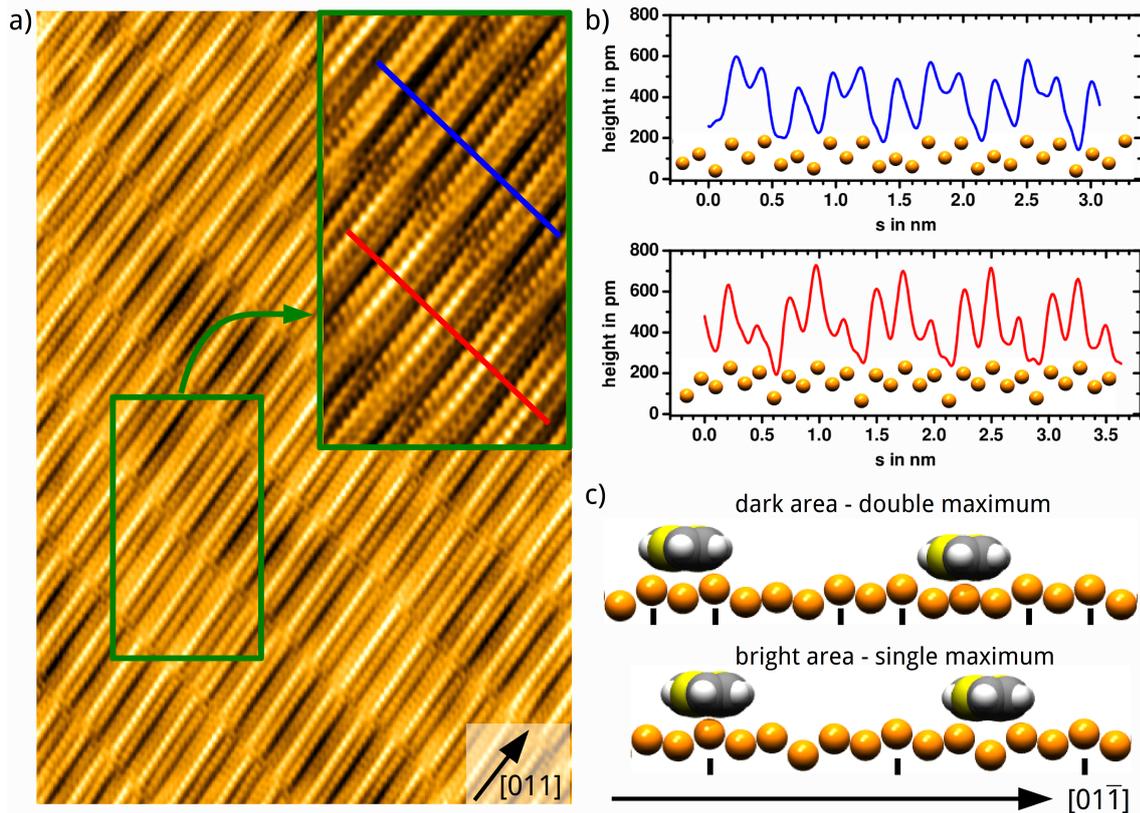


Abb. 4.3.: a) Atomar aufgelöste STM-Messung der reinen Au(100)-Oberfläche ($19,3 \times 28,8 \text{ nm}^2$, $I_T = 500 \text{ pA}$, $U_T = 1,0 \text{ V}$, 80 K). Im grün umrandeten Ausschnitt ($5,4 \times 9,5 \text{ nm}^2$, $I_T = 500 \text{ pA}$, $U_T = 1,0 \text{ V}$, 80 K) ist die atomare Struktur der dunklen (oberer Teil) und hellen Bereiche (unterer Teil) aufgelöst. In b) sind die aus a) entlang der blauen und roten Linie extrahierten Profillinien gezeigt. Sie lassen sich anhand eines Kugelmodells rekonstruieren (unterlegt). In c) sind die in b) gezeigten lokalen Kugelmodelle mit den Van-der-Waals-Radien Darstellungen des 6T-Moleküls (Stirnsicht) in den Rekonstruktionsgräben und auf den Rekonstruktionsreihen der dunklen und hellen Bereiche gezeigt.

In der Abbildung 4.3 c) sind die Van-der-Waals-Radien Darstellungen eines 6T-Moleküls wiedergegeben, das im Rekonstruktionsgraben bzw. auf der Rekonstruktionsreihe der in den STM-Messungen hell bzw. dunkel erscheinenden Bereiche aufliegt. Die jeweiligen Positionen der Doppelmaxima bzw. des Einzelmaximums sind mit schwarzen Strichen gekennzeichnet. Wie die Abbildung zeigt, liegt das Molekül im Rekonstruktionsgraben des dunklen Bereichs eingebettet zwischen zwei Atomreihen, die jeweils ein Maximum bilden, und hat Kontakt zu den Atomreihen darunter. Die Moleküle auf der Rekonstruktionsreihe des dunklen Bereichs und die Moleküle im Rekonstruktionsgraben des hellen Bereichs liegen auf zwei Atomreihen auf. Die Moleküle auf der Rekonstruktionsreihe des hellen Bereichs liegen dagegen auf nur einer Atomreihe. Aus der Nähe der Atomreihen lässt sich der Rekonstruktionsgraben des dunkel schattierten Bereichs als energetisches Minimum vermuten. Dies stimmt mit den Messungen überein. Die Rekonstruktionsreihe des hellen Bereichs stellt demnach das energetische Maximum dar. Die Situation auf der Rekonstruktionsreihe des dunklen Bereiches und im Rekonstruktionsgraben des hellen Bereiches sind ähnlich. Die gemessene Bevorzugung des Rekonstruktionsgraben des hellen Bereiches resultiert daher womöglich aus der Wechselwirkung mit

den nächsten zwei Atomreihen.

4.1.2. Übergang zu dicken Filmen

Erste Monolage

In Abbildung 4.4 sind STM-Messungen der ersten Monolage 6T/Au(100) gezeigt. Im Übersichtsbild in Abbildung 4.4 a) findet man über mehrere tausend Quadratnanometer ausgedehnte Domänen hoch geordneter Strukturen. Die Domänen sind durch Stufenkanten des Substrats voneinander getrennt. Mit höher aufgelösten STM-Messungen, wie in den Abbildungen 4.4 b) und c), können zwei Strukturtypen (1F-R und 1F-L) identifiziert werden. In den Abbildungen erscheinen die Moleküle als Stäbchen mit einer Zig-Zag-Textur, welche in den Bildern b) und c) angedeutet ist. Die Zig-Zag-Textur erscheint bei Tunnelspannungen von $-0,95\text{ V}$ (Abbildung 4.4 b)) entlang der zweiten und der vierten Linie des Zig-Zag-Musters sowie an den Enden des Zig-Zag-Musters heller. Bei Tunnelspannungen von $-0,3\text{ V}$ (Abbildung 4.4 c)) erscheint die Zig-Zag-Textur an den Knicken sowie an den Enden des Zig-Zag-Musters heller.

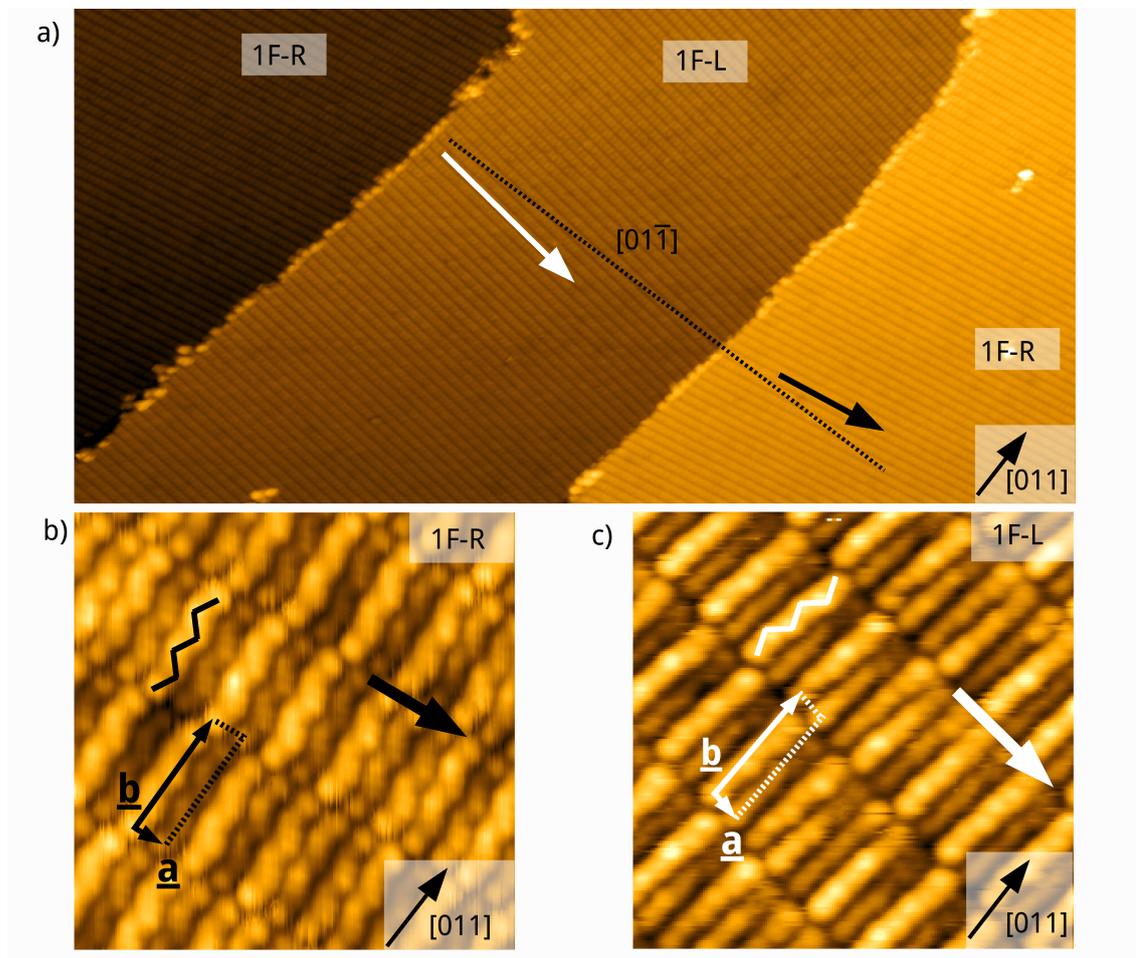


Abb. 4.4.: a) Übersichtsbild von einer Monolage 6T/Au(100) ($245 \times 122\text{ nm}^2$, $I_T = 20\text{ pA}$, $U_T = 2,3\text{ V}$, 80 K). In der Monolage zeigen sich zwei Strukturen (1F-L und 1F-R). In b) und c) sind beide Strukturen molekular aufgelöst. Moleküle erscheinen als Stäbchen mit einer Zig-Zag-Textur. Beide Strukturen werden durch eine rhomboidale Einheitszelle mit den Vektoren \vec{a} und \vec{b} beschrieben.

Beide Strukturen zeichnen sich durch eine periodische Anordnung von Molekülen mit parallel ausgerichteter LMA in Reihen aus. Die Korrugation zwischen den Molekülen in einer Reihe entspricht einem Moirè, welches aus der Periodizität der Au(100)-Rekonstruktion und der Periodizität der Molekülstruktur resultiert [31].

Die Strukturen lassen sich klar durch die Polarität des Winkels zwischen den molekularen Reihen und der $[01\bar{1}]$ -Richtung (α) und der Polarität des Winkels zwischen der LMA der Moleküle und der $[011]$ -Richtung (β) unterscheiden. Beide Winkel sind entweder negativ (1F-R) oder positiv (1F-L). Die rhomboidalen Einheitszellen der Strukturen enthalten ein Molekül. Aus den Abbildungen 4.4 b) und c) werden die Längen der Einheitszellenvektoren der 1F-R- und der 1F-L-Struktur zu $|\vec{a}| = (0,68 \pm 0,02 \text{ nm})$ sowie $|\vec{a}| = (0,65 \pm 0,02 \text{ nm})$ und $|\vec{b}| = (2,59 \pm 0,02 \text{ nm})$ sowie $|\vec{b}| = (2,59 \pm 0,03 \text{ nm})$ bestimmt. Die Vektoren schließen einen Winkel von $87 \pm 1^\circ$ bzw. $95 \pm 1^\circ$ ein. Daraus ergibt sich eine Packungsdichte von $0,58 \text{ Moleküle/nm}^2$. Diese Messungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von Höfer et al. [31] bei Raumtemperatur gefundenen Strukturen.

Die Zig-Zag-Textur der Molekülabbildung spiegelt nach Duncker et. al die Chiralität flachliegender Moleküle wider [29]. Die Zig-Zag-Muster entlang der Moleküle sind innerhalb der Strukturen gleich. Die Zig-Zag-Muster entlang der Moleküle in der 1F-L-Struktur und der 1F-R-Struktur sind Spiegelbilder. Jede der beiden Strukturen ist daher aus homochiralen flachliegenden Molekülen aufgebaut, wobei Moleküle beider Strukturen eine entgegengesetzte Chiralität aufweisen.

Zweite Monolage

In Abbildung 4.5 a) ist ein typisches STM-Übersichtsbild einer $1,5 \text{ ML}$ dicken 6T-Schicht auf Au(100) gezeigt. Man erkennt von links nach rechts abfallende Terrassen des Substrats, die von atomaren Stufen getrennt sind. Letztere verlaufen in $[011]$ -Richtung. Die Bedeckung auf der Terrasse „A“ sowie im oberen Bereich bzw. unteren Bereich der links und rechts an „A“ angrenzenden Terrassen beträgt eine Monolage. Mit höher aufgelösten STM-Messungen und durch die Orientierung der molekularen Reihen gelingt die im Bild dargestellte Zuordnung der 1F-R- und 1F-L-Struktur. Wie auf allen Terrassen außer der Terrasse „A“ zu erkennen ist, kondensieren Moleküle, die nicht in der ersten Monolage untergebracht werden können, in zweidimensionalen (2D) Inseln. Die Höhe der Inseln beträgt $305 \pm 5 \text{ pm}$.

Das Wachstum der Inseln erstreckt sich nicht über Stufenkanten sowie Domänengrenzen der ersten Monolage. Letzteres zeigt sich auf beiden an die Terrasse „A“ angrenzenden Terrassen. Wie im durch das blaue Rechteck gekennzeichneten Bereich in Abbildung 4.5 a) ersichtlich ist, findet man an der Kante der 2D-Inseln eine Domänengrenze in der ersten Monolage.

Aus der STM-Messung in den Abbildungen 4.5 b) und c) lässt sich die Ordnung der Moleküle in den 2D-Inseln und der Bezug zur ersten Monolage extrahieren. Die Abbildung 4.5 b) zeigt den Rand einer 2D-Insel, dessen Randstruktur äquivalent zu der durch die Ellipse in Abbildung 4.5 a) gekennzeichneten Randstruktur ist, sich jedoch auf einer 90° rotierten Domäne des Au-Substrats befindet. Die Struktur der ersten Monolage ist 1F-L. Bei der genutzten Spannung von $2,2 \text{ V}$ erscheinen die Moleküle in 1F-L als Stäbchen und in der zweiten Monolage als Stäbchen mit einer Textur von sechs äquidistanten hellen Punkten. Moleküle mit parallel ausgerichteter LMA ordnen sich in beiden Lagen periodisch nebeneinander in Reihen an, wobei die LMA der Moleküle beider Lagen parallel verlaufen. Die Richtung und Breite der molekularen Reihen sowie die Periodizität entlang der Reihe sind in beiden Lagen identisch. Die Strukturen der zweiten Monolage, welche mit 2H-R und 2H-L bezeichnet sind, sind dem-

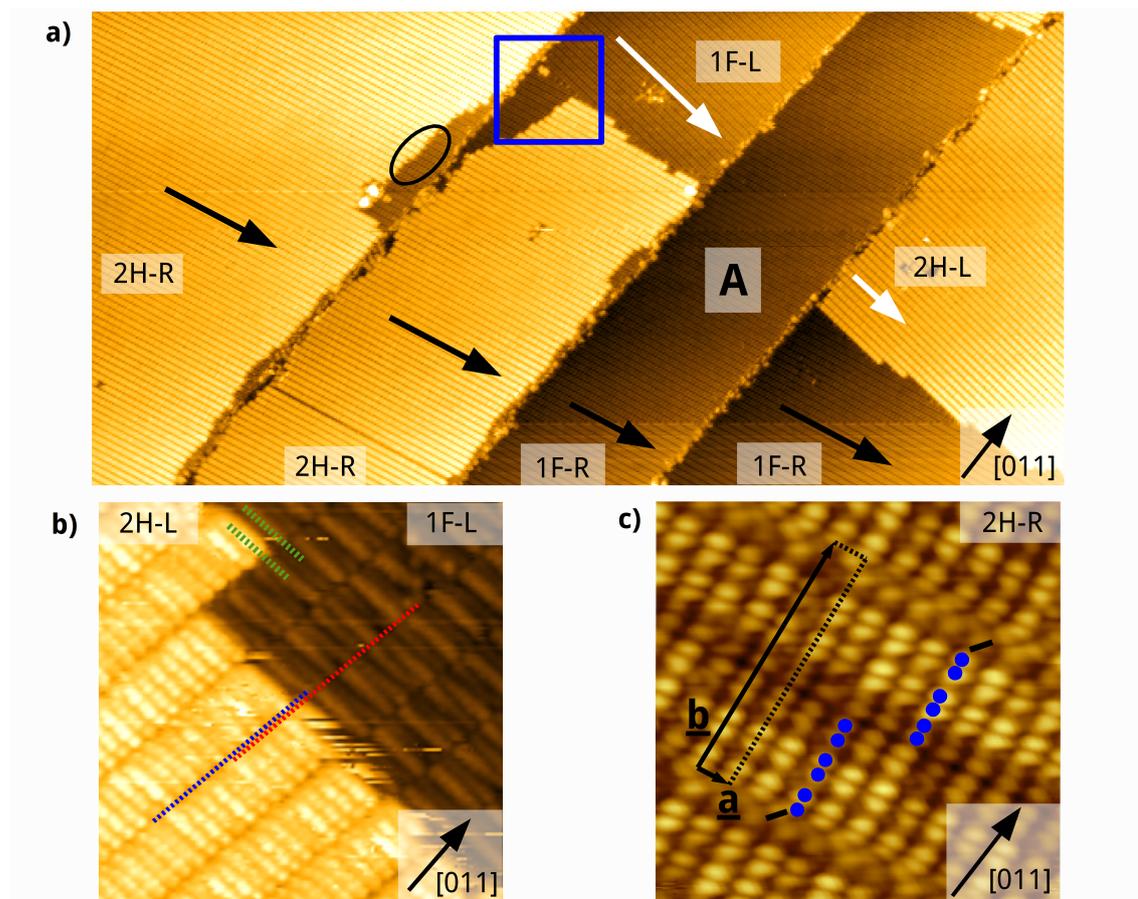


Abb. 4.5.: a) Übersichtsbild von 1,5 Monolagen 6T/Au(100) ($430 \times 210 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = 3 \text{ V}$, 80 K). Die Richtung molekularer Reihen sind durch Pfeile gekennzeichnet. b) Rand einer 2D-Insel, dessen Randstruktur äquivalent zu der durch die Ellipse in Abbildung a) gekennzeichneten Randstruktur ist und sich auf einer um 90° gedrehten Domäne des Au-Substrats befindet ($15,2 \times 15,2 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = 2,2 \text{ V}$, 80 K). Die Phasenverschiebung entlang der Reihen beim Überqueren des Inselrandes sowie die Verschiebung der Reihen sind durch grüne bzw. blaue und rote gestrichelte Linien angedeutet. c) Struktur der zweiten Monolage molekular aufgelöst ($7,5 \times 7,5 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -1,35 \text{ V}$, 80 K). Die Einheitszelle ist schwarz eingezeichnet. Das Erscheinungsbild der zwei Moleküle in der Einheitszelle ist schematisch hervorgehoben.

nach entsprechend der unterliegenden 1F-Struktur durch negative bzw. positive Winkel α und β charakterisiert.

Entlang einer Reihe tritt zwischen den periodischen Anordnungen der Stäbchenabbildungen bei der Überquerung des Randes der 2D-Insel eine Phasenverschiebung um $\approx \bar{a}/2$ auf. Dies ist in Abbildung 4.5 b) durch grün gestrichelte Linien angezeigt. Wie die Positionen der Linien entlang der molekularen Reihe der ersten Monolage zeigt, beträgt der Abstand der Linien $1,5\bar{a}$. Beide Linien markieren den Abstand der Stäbchenabbildungen, wenn sich zwischen den Linien ein Rand der 2D-Insel befindet. Die molekularen Reihen der 2H und 1F Struktur sind zudem um $0,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ in Richtung der LMA verschoben, wie durch die rote und blaue gestrichelte Linie angedeutet ist.

Auch wenn die Einheitszellen der 1F- und der 2H-Strukturen in STM-Messungen mit positiven Spannungen identisch erscheinen (Abbildung 4.5 b)), offenbaren STM-Messungen bei

negativen Spannungen eine doppelt so große Einheitszelle (Abbildung 4.5 c)). Während der Einheitszellenvektor \vec{a} gleich ist, ist der Einheitszellenvektor \vec{b} doppelt so groß. Bei der für die Abbildung 4.5 c) genutzten Spannungen von $-1,35\text{ V}$ erscheinen Moleküle als drei Paare von hellen Punkten mit einem dunkleren Anhang. Dies ist in der Abbildung durch blaue Punkte und einen schwarzen Strich gekennzeichnet. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle. Während die zwei in der Einheitszelle liegenden Moleküle bei einer Tunnelspannung von $2,2\text{ V}$ nicht zu unterscheiden sind, erscheinen sie bei der Abbildung mit negativen Spannungen als um 180° rotierte Replika des Anderen.

Neben 2D-Inseln mit 2H-Struktur bilden sich bei Bedeckungen zwischen einer und zwei Monolagen Inseln mit einer Minoritätsstruktur (2F) aus. Diese Struktur wird bei Bedeckungen $\theta \geq 2\text{ ML}$ nicht gefunden. Die STM-Messung in Abbildung 4.6 a) zeigt eine solche Insel mit 2F-Struktur. Die Insel ist auf der mittleren der drei molekülbedeckten Terrassen des Au(100)-Substrats lokalisiert und grenzt an eine 2D-Insel mit 2H-Struktur, welche sich im unteren linken Abschnitt des Bildes befindet¹. Im oberen rechten Bereich wurde eine Monolagen-Bedeckung mit 1F-L Struktur bestimmt. Die Höhe der Insel mit 2F-Struktur bezüglich der ersten Monolage ist mit $250 \pm 5\text{ pm}$ um 55 pm kleiner als die Höhe der Inseln mit 2H-Struktur. Die Inseln dehnen sich nicht über die Stufenkanten aus. Auf den Inseln mit 2F-Struktur findet man einzelne oder aneinandergereihte Moleküle in der dritten Lage. Die Höhe dieser Moleküle bezüglich der Inseln mit 2F-Struktur beträgt $250 \pm 5\text{ pm}$.

Die 2F-Struktur kann in hochaufgelösten STM-Messungen, wie in Abbildung 4.6 b) gezeigt, bestimmt werden. Bei der angewendeten Tunnelspannung von $-2,0\text{ V}$ erscheinen die Moleküle in der 2F-Struktur als 6 Paare erhabener Punkte, die entlang eines Zig-Zag-Musters angeordnet sind. Es befinden sich jeweils 3 Paare auf jeder Seite der LMA. Punkte am Ende eines jeden Moleküls treten besonders prägnant hervor. Die Moleküle ordnen sich mit parallel ausgerichteter LMA periodisch nebeneinander in Reihen an. Die Einheitszelle beinhaltet ein Molekül und wird vom Vektor \vec{a} mit einer Länge von $1,02 \pm 0,02\text{ nm}$ sowie dem Vektor \vec{b} mit einer Länge von $2,51 \pm 0,02\text{ nm}$ aufgespannt. Beide Vektoren schließen einen Winkel von $119 \pm 1^\circ$ ein. Die Packungsdichte von $0,39\text{ Molekülen/nm}^2$ der 2F-Struktur ist gegenüber der Packungsdichte der 2H-Struktur von $0,58\text{ Molekülen/nm}^2$ deutlich reduziert.

Im Gegensatz zu der 2H- und der 1F-Struktur weisen die charakteristischen Winkel α und β eine unterschiedliche Polarität auf. Wie der Abbildung 4.6 a) zu entnehmen ist, folgt die Richtung der molekularen Reihen der 2F-Struktur (Winkel α) dabei der Reihenrichtung der ersten Monolage. Der Winkel β der 2F-Struktur besitzt hingegen die entgegengesetzte Polarität zum Winkel β der 1F-Struktur. Aus den zwei Strukturen der ersten Monolage (1F-R und 1F-L) folgen somit zwei 2F-Strukturen (2F-R und 2F-L). Der Ursprung des negativen Winkels β kann aus der Abbildung 4.6 c) extrahiert werden. Die Abbildung zeigt eine STM-Messung des in der Abbildung 4.6 a) durch das schwarze Rechteck markierten Bereichs². In der Lücke zwischen den zwei Inseln mit 2F- und 2H-Struktur sind drei molekulare Reihen der ersten Monolage sichtbar. Während der Winkel α für alle drei molekularen Reihen gleich ist, ist der Winkel β in der Untersten der drei Reihen positiv und in den oberen zwei Reihen negativ. Eine Struktur in der ersten Monolage, welche wie die 2F-Struktur durch unterschiedliche Polaritäten der Winkel α und β charakterisiert ist (Im Folgenden als 1F*-Struktur bezeichnet), konnte nur in nächster Nähe zu Inseln mit 2F-Struktur, jedoch nicht für das System Vakuum/1ML 6T/Au(100)

¹Inseln der Minoritätsstruktur grenzen nicht zwangsläufig, aber häufig an Inseln mit 2H-Struktur.

²Zwischen den in den Abbildungen 4.6 a) und c) dargestellten STM-Messungen hat sich die Anordnung der Moleküle am Rand der Insel mit 2F-Struktur aufgrund von Diffusionsprozessen geändert.

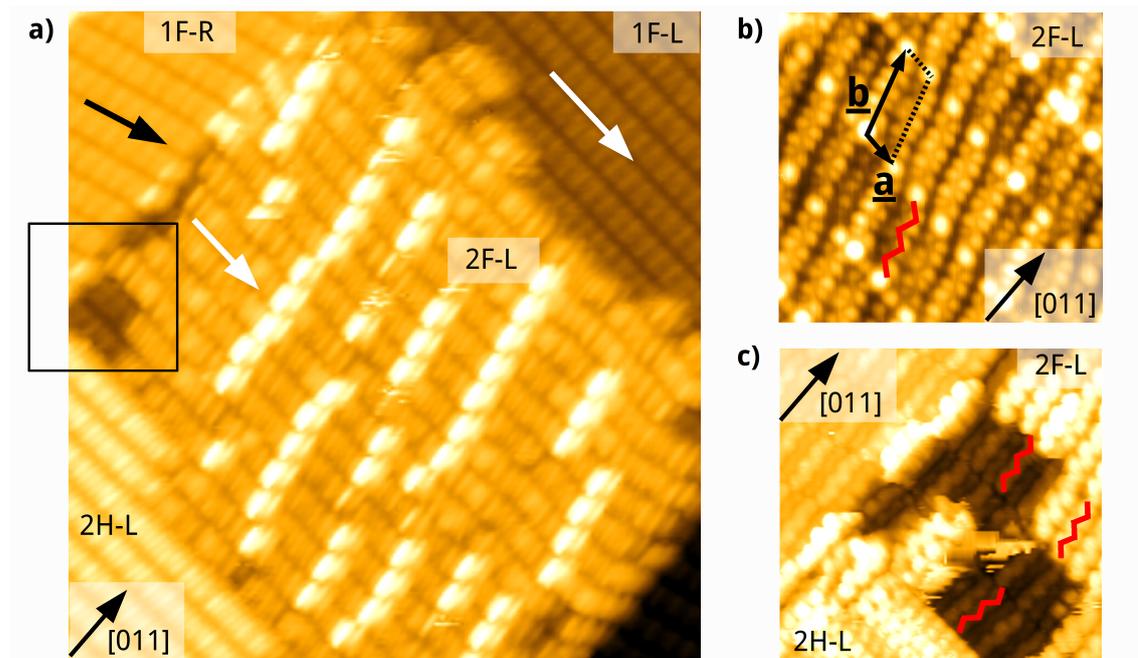


Abb. 4.6.: a) Übersichtsbild einer Insel mit 2F-Struktur ($38,5 \times 38,5 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = 2,3 \text{ V}$, 80 K). Die Richtungen molekularer Reihen sind durch Pfeile gekennzeichnet. b) 2F-Struktur ($8,4 \times 8,4 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2 \text{ V}$, 80 K). c) Vergrößerung des in a) durch das schwarze Viereck gekennzeichneten Gebiets. Die Zig-Zag-Muster der Molekülabbildungen sind rot angedeutet.

gefunden werden. Daher lässt sich vermuten, dass eine energetisch ungünstigere 1F*-Struktur durch Inseln mit 2F-Struktur stabilisiert wird und die 2F-Struktur die charakteristischen Winkel von der 1F*-Struktur übernimmt. Mit der reduzierten Packungsdichte der 2F-Struktur und der energetisch ungünstigeren 1F*-Struktur als deren Grundlage, lässt sich ihr Minoritätscharakter erklären. Die Abbildung der Moleküle weist sowohl in der 1F-L- (unterste Reihe) und 1F*-L- als auch in der 2F-L-Struktur ein Zig-Zag-Muster mit gleicher Rechts-Links Abfolge auf. Moleküle in Strukturen mit gleicher Polarität des Winkels α besitzen somit die gleiche Chiralität. Aus Profillinien entlang der drei Molekülreihen lässt sich ermitteln, dass die Periodizität der 1F*-Struktur in Reihenrichtung $|\vec{a}_{1F^*}|$ der der 1F-Struktur entspricht. Die Einheitszellen der 1F*-Strukturen konnte jedoch nicht bestimmt werden.

Dritte Monolage

Das Wachstum der dritten Lage vollzieht sich ebenfalls Lage-für-Lage. Die dritte Lage besitzt die gleichen Eigenschaften wie die 2H-Struktur bezüglich der Anordnung der Moleküle in den zwei durch negative bzw. positive Winkel α und β charakterisierten Strukturen (3H-R und 3H-L) und der zwei Moleküle enthaltenden Einheitszelle. Die beiden Moleküle in der Einheitszelle erscheinen wie für die 2H-Struktur als 180° gedrehte Replika des Anderen (nicht gezeigt).

In Abbildung 4.7 a) ist die STM-Messung zweier Moleküle auf der zweiten Monolage wiedergegeben, mit der sich, wie in der nachfolgenden Diskussion gezeigt wird, die relative Position der Moleküle in 3H zu Molekülen in 2H bestimmen lässt. Die zweite Monolage weist die 2H-R-Struktur auf. Die Molekülreihen der 2H-R-Struktur sind durch schwarz gestrichelte Linien angedeutet. Bei der genutzten Spannung von $-2,0 \text{ V}$ werden die Moleküle der zweiten

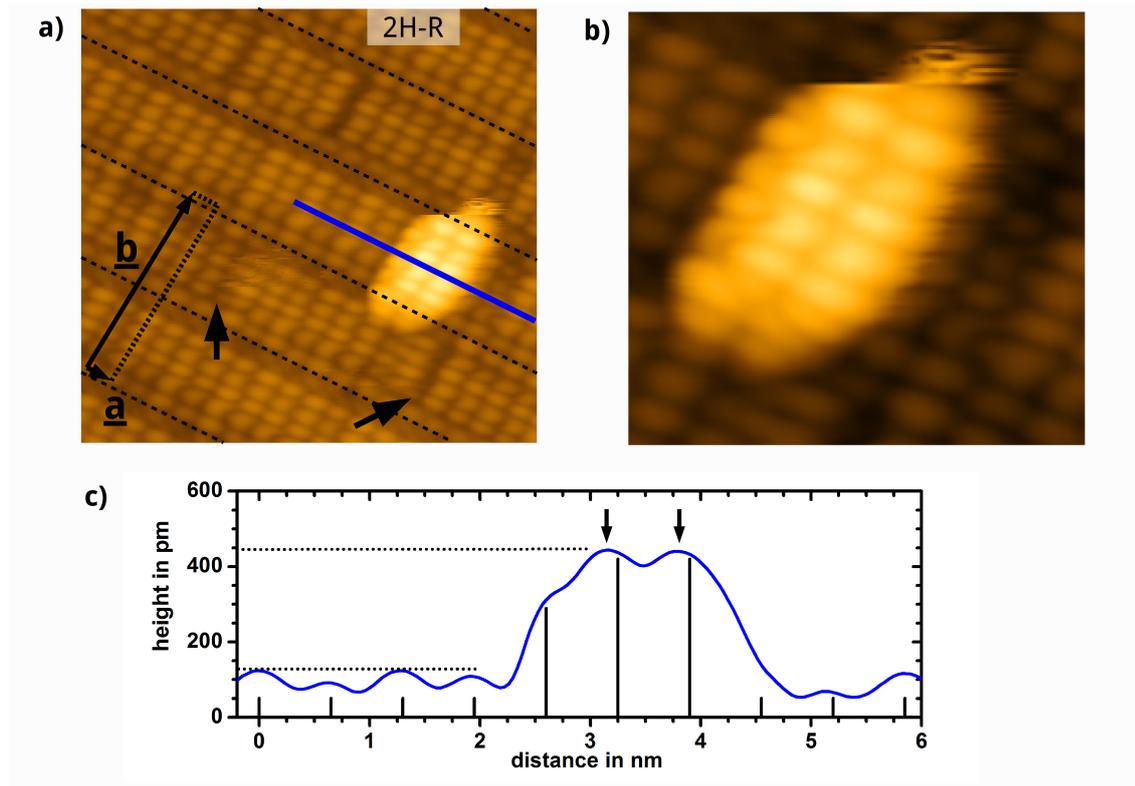


Abb. 4.7.: a) Hochaufgelöstes STM-Bild von zwei Molekülen in der dritten Lage auf Molekülen der zweiten Lage ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $I_T = 5 \text{ pA}$, $U_T = -2 \text{ V}$, 25 K). Die Grenzen der molekularen Reihen sowie die Einheitszelle der 2H-R-Struktur sind eingezeichnet. Pfeile kennzeichnen strukturelle Fehler. In b) ist eine Vergrößerung der beiden Moleküle dargestellt. c) Höhenprofil, das in a) entlang der blau eingezeichnete Linie gemessen wurde. Positionen der hellen Punkte der 2H-Struktur sowie deren periodische Fortsetzung unter den beiden Molekülen in der dritten Lage sind durch schwarze Balken gekennzeichnet. Die Positionen der hellen Punkte der beiden Moleküle in der dritten Lage sind durch Pfeile markiert.

Monolage in den STM-Messungen als 5 erhabene Punkte mit einem tiefer liegenden Anhang abgebildet. Wie oben beschrieben erscheint jedes der zwei Moleküle in der Einheitszelle der 2H-R-Struktur als 180° gedrehte Replika des Anderen. Bei strukturellen Fehlern der Schicht, wie an den mit schwarzen Pfeilen markierten Punkte in der zweiten Reihen von unten, ändert sich das Erscheinungsbild der Moleküle und beide Moleküle der Einheitszelle werden gleich abgebildet. An diesen Punkten weicht der Abstand der Moleküle von der Periodizität entlang der Reihe ab. Gleiches findet sich in der zweiten Reihe von oben. In der molekularen Reihe, auf der die zwei Moleküle sitzen, werden dagegen keine strukturellen Fehler festgestellt.

Die zwei Moleküle in der dritten Lage erscheinen als 180° gedrehte Replikas der Moleküle in der Reihe darunter. Dabei findet sich für das Linke der beiden Moleküle zusätzlich eine Serie von tiefer liegenden Punkten (Abbildung 4.7 b)).

In dem Linienprofil in Abbildung 4.7 c), welches entlang der blauen Linie in Abbildung 4.7 a) entnommen wurde, markieren schwarze Linien die Positionen der fünf aneinandergereihten hellen Punkte der Moleküle in der 2H-R-Struktur sowie die durch periodische Fortsetzung zu erwartenden Positionen unter den beiden Molekülen in der dritten Lage. Die Positionen der fünf aneinandergereihten hellen Punkte der beiden Moleküle in der dritten Lage weichen um

$100 \pm 10 \text{ pm}$ von den Positionen der zweiten Lage ab. Die Höhe der hellen Punkte des Dimers in der dritten Lage gegenüber den hellen Punkten in der zweiten Lage beträgt $325 \pm 5 \text{ pm}$.

Diskussion

In den STM-Messungen aller hier untersuchten Lagen werden die Moleküle mit einer intramolekularen Struktur abgebildet. Durch die Korrelation der abgebildeten intramolekularen Struktur zum Kohlenstoffrückgrat des Moleküls soll in dieser Diskussion eine detaillierte Analyse der Chiralität der Moleküle in den Strukturen, der Orientierung der Moleküle in der Einheitszelle und der relativen Position der Moleküle in den unterschiedlichen Lagen erfolgen.

Wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, hängt das Erscheinungsbild der Moleküle in den STM-Messungen von der Bindung der Moleküle zum Substrat ab. Die Inkommensurabilität der ersten Moleküllage auf Au(100) und Au(111) [28, 31] schließt eine Chemisorption von 6T auf Goldsubstraten aus. Da Valenzelektronen eines nicht-chemisorbierten Moleküls auf einem Metallsubstrat im Allgemeinen an das breite sp -Band des Metalls koppeln, ist von einer leichten chemischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der ersten Monolage und dem Substrat auszugehen [42]. Das STM bildet die Fläche gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit (surface of equal probability density, kurz SEPD) mehrerer überlagerter Molekülorbitale ab (Abschnitt 3.1.4). Die Bindung der 6T-Moleküle untereinander beruht auf der Van-der-Waals-Wechselwirkung [106]. Entfällt die Kopplung der Zustände der Moleküle an Metallzuständen ab einer bestimmten Lage, so physisorbieren die Moleküle in dieser Lage. STM-Messungen physisorbierter Moleküle geben die SEPD einzelner Molekülorbitale oder mehrerer überlagerter Molekülorbitale wieder (Abschnitt 3.1.4). Die hier in den STM-Messungen an Schichten $\theta \geq 2 \text{ ML}$ bestimmte detaillierte intramolekulare Struktur weist auf die Entkopplung der Molekülzustände von Zuständen des Metalls in diesen Lagen hin. Dies stimmt mit Untersuchungen an Pentacen auf Cu(111) [107] und Tetracen auf Ag(111) überein [11].

Die abgebildete intramolekulare Struktur kann somit über die SEPD der Molekülorbitale mit dem Kohlenstoffrückgrat in Verbindung gebracht werden. In der Literatur berichtete Untersuchungen der Molekülorbitale von 6T beschränken sich auf DFT-Berechnungen des HOMO-2 bis LUMO [75, 79]. Die ausgeprägte intramolekulare Struktur in Schichten $\theta \geq 2 \text{ ML}$ lässt jedoch die Abbildung einzelner Molekülorbitale mit dem STM und somit die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung von 6T-Molekülorbitalen vermuten. Dies wird im Folgenden anhand von spannungsabhängigen STM-Messungen von einzelnen 6T-Moleküle auf den Inseln mit 2F-Struktur untersucht.

Die Abbildungen 4.8 a)-d) dokumentieren das unterschiedliche Erscheinungsbild der Moleküle bei $-2,0 \text{ V}$, $-1,35 \text{ V}$, $-2,0 \text{ V}$ und $1,4 \text{ V}$. Die detaillierte intramolekulare Struktur weist bei allen Spannungen eine C_2 -Symmetrie auf. Die Anzahl der Knotenebenen in den Abbildungen 4.8 a)-d) beträgt 9, 10, 11 und 6. Die C_2 -Rotationsachse verläuft in den Abbildungen 4.8 a), c) und d) durch eine Knotenebene und in der Abbildung 4.8 b) dagegen nicht durch eine Knotenebene.

Die grundlegenden Eigenschaften der 6T-Molekülorbitale wurden in Abschnitt 2.4.1 vorgestellt. Demnach weisen 6T-Molekülorbitale flachliegender Moleküle eine C_2 -Symmetrie auf. Neben der Symmetrie sind die Molekülorbitale durch die Anzahl der Knotenebenen charakterisiert, welche für das HOMO-2, das HOMO-1, das HOMO und das LUMO 9,10,11 und 12 betragen. Molekülorbitale mit einer ungeraden (geraden) Anzahl an Knotenebenen sind antisymmetrisch (symmetrisch) bei einer C_2 -Operation und die Rotationsachse der C_2 -Operation verläuft (verläuft nicht) durch eine Knotenebene.

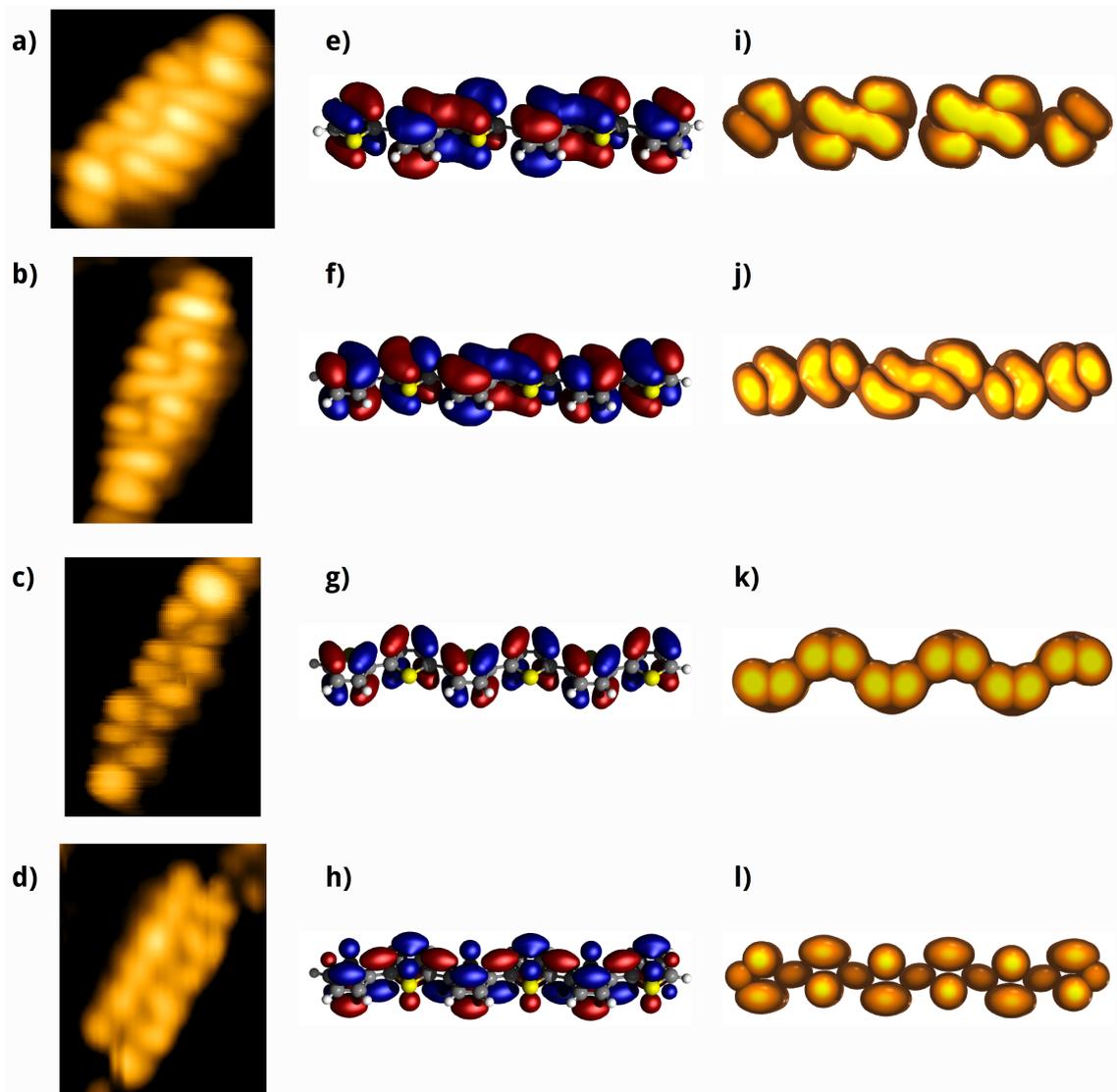


Abb. 4.8.: a)-d) Spannungsabhängige STM-Abbildung einzelner flachliegender Moleküle auf Inseln mit 2F-Struktur bei $-2,0\text{ V}$, $-1,35\text{ V}$, $-2,0\text{ V}$ und $1,4\text{ V}$. Daraus lassen sich das HOMO-2 bis HOMO in e)-g) nach der LCAO-Methode durch Vergleich mit der in i)-k) gezeigten farbcodierten Topographie bestimmen. Die Messung von d) könnte dem LUMO entsprechen, wie aus dem Vergleich mit den in h) und l) gezeigten Schemas der Berechnungen von Zade und Bendikov [75] hervorgeht.

Die abgebildeten intramolekularen Strukturen in den Abbildungen 4.8 a)-c) entsprechen demnach in allen Charakteristiken dem HOMO-2, dem HOMO-1 und dem HOMO eines flachliegenden 6T-Moleküls. STM-Messungen entkoppelter Moleküle bestimmen somit die ersten drei besetzten 6T-Molekülorbitale. Dies ist die erste experimentelle Bestimmung von Molekülorbitalen des 6T. In Abbildung 4.8 d) werden 6 Knotenebenen bestimmt. Da die C_2 -Rotationsachse jedoch gleichzeitig auf einer Knotenebene steht, kann die Abbildung nicht einem Molekülorbital entsprechen.

Die Abbildung des HOMO-1 und des HOMO-2 ist nach den Ausführungen in Abschnitt 3.1.4 überraschend. Die Bindungsenergie der HOMO-n nimmt für 6T mit n ab (Abschnitt 5.6.1). Wird die Tunnelspannung so gewählt, dass das HOMO-n einen Beitrag zum Tunnelstrom lie-

fert, nehmen auch gleichzeitig die HOMO- m mit $m = \{0, \dots, n - 1\}$ am Tunnelprozess teil. Im Falle eines Beitrags des HOMO-1 bzw. des HOMO-2 zum Messsignal setzt sich die vom STM abgebildete SEPD somit aus mehreren Molekülorbitalen zusammen. Daher sollte eine Abbildung des HOMO-1 und des HOMO-2 nicht möglich sein.

Dennoch werden das HOMO-1 und das HOMO-2 abgebildet. Grund hierfür könnte eine Korrelation zwischen der räumlichen Ausdehnung der Molekülorbitale (Abstand der SEPD zum Kohlenstoffrückgrat) und der Anzahl der Knotenebenen sein. Nimmt der Abstand der SEPD bei Abnahme der Knotenebenenanzahl zu, ist die Transmission in Gleichung 3.10 in Abschnitt 3.1.2 für das Molekülorbital mit der kleinsten Anzahl an Knotenebenen am größten. Das Molekülorbital mit der kleinsten Knotenebenenanzahl liefert somit den größten Beitrag zum Tunnelstrom. Im Falle der HOMO- n des 6T-Moleküls sinkt die Knotenebenenanzahl mit n .

Die Abbildung des HOMO bei $-2,0$ V resultiert indes aus der Adsorption eines Moleküls an der Spitze. Adsorbiert ein Molekül an der Spitze, so ist der energetisch niedrigste unbesetzte Zustand an der Spitze das LUMO dieses Moleküls. Im Gegensatz zu einer metallischen Spitze entspricht die Tunnelspannung, ab der ein besetzter Molekülzustand der Probe am Tunnelprozess teilnimmt, nicht der Energiedifferenz zwischen dem besetzten Molekülorbital und dem Fermienergielevel der Probe, sondern ist um die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des an der Spitze adsorbierten Moleküls und dem Fermienergielevel der Spitze erhöht.

Die Abbildungen 4.8 e)-g) zeigen die nach den Prinzipien der LCAO-Methode (Abschnitt 2.4.1) aus den STM-Messungen rekonstruierten HOMO-2 bis HOMO³. Die Rekonstruktion erfolgte im Vergleich der STM-Messungen mit der in den Abbildungen 4.8 i)-k) dargestellten farbcodierten Topographie der konstruierten flachliegenden Molekülorbitale. Es ergibt sich eine eindeutige Zuordnung der abgebildeten Molekülorbitale zum Kohlenstoffrückgrat. Dabei lassen sich die gemessenen Orbitale nur für ein rechtshändiges Molekül im Falle des HOMO-2 in Abbildung 4.8 a) und für ein linkshändiges Molekül im Falle des HOMO-1 und HOMO in den Abbildungen 4.8 b) und c) aufbauen. Beim Vergleich der konstruierten Molekülorbitale mit DFT-Rechnungen [75, 79] findet man eine gute Übereinstimmung für das HOMO. Im Fall von HOMO-1 und HOMO-2 weicht dagegen die Lage der Knotenebenen der berechneten Molekülorbitale [79] von der Lage der Knotenebenen der hier aus den Messungen konstruierten Molekülorbitale ab.

In den Abbildungen 4.8 h) und l) ist zudem das von Zade und Bendikov berechnete LUMO wiedergegeben [75]. Demnach könnte die Messung in Abbildung 4.8 d) das LUMO abbilden, wobei aufgrund der Dichte der Knotenebenen nur die äußeren Schleifen des LUMO bestimmt werden.

Die hier experimentell bestimmten HOMO-2 bis HOMO sowie das von Zade und Bendikov theoretisch bestimmte LUMO [75] und deren Korrelation zum Kohlenstoffrückgrat des Moleküls können nun für die Diskussion der Chiralität der Moleküle in den Molekülstrukturen, der Orientierung der Moleküle in der Einheitszelle und der relativen Position der Moleküle in verschiedenen Lagen genutzt werden.

Wie oben beschrieben bilden STM-Messungen von Molekülen in der Monolage die SEPD mehrerer überlagerter Molekülorbitale ab. Der Beitrag einzelner Molekülorbitale zur SEPD ist durch die Zustandsdichte des Molekülorbitals in $E_{F,p}$ und $E_{F,p} + eU$ gegeben (Abschnitt 3.1.4). Zur Abbildung der 1F-R- und der 1F-L-Struktur in den Abbildungen 4.4 b) und c) wurden Spannungen von $-0,95$ V und $-0,3$ V verwendet. Wie in den Abschnitten 5.2 und 5.6.2 gezeigt

³Die Rekonstruktion der Molekülorbitale erfolgte grafisch und entspricht keinen Berechnungen.

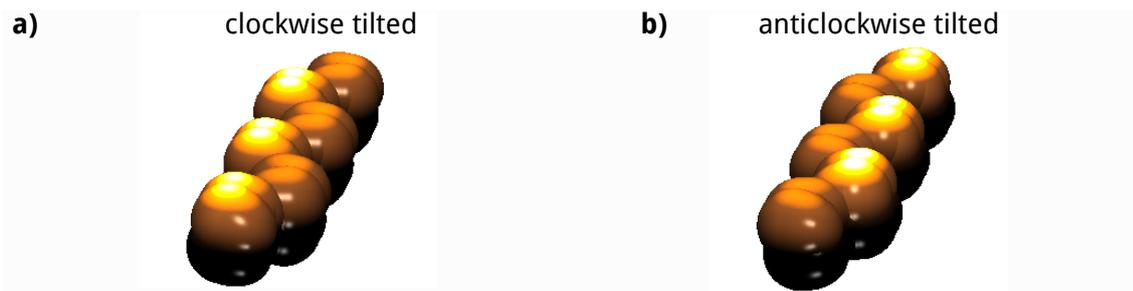


Abb. 4.9.: a) und b) zeigen die Topografie des HOMO eines im und gegen den Uhrzeigersinn verkippten Moleküls.

wird, liefern bei $U = -0,95 \text{ V}$ das HOMO-1 sowie das HOMO und bei $U = -0,3 \text{ V}$ das HOMO den Hauptbeitrag zur Zustandsdichte in $E_{F,P}$ und $E_{F,P} + eU$.

Die in Abbildung 4.4 b) entlang der zweiten und der vierten Linie des Zig-Zag-Musters sowie an den Enden des Zig-Zag-Musters erhöhte intramolekulare Zig-Zag-Textur lässt sich für ein Molekül mit rechtshändiger Chiralität aus der Überlagerung des HOMO-1 und dem HOMO erklären. Die in Abbildung 4.4 c) an den Knicken und an den Enden des Zig-Zag-Musters erhöhte intramolekulare Zig-Zag-Textur entspricht dem HOMO für ein linkshändiges Molekül. Die Moleküle liegen in beiden Abbildungen flach (C_2 -Symmetrie der Zig-Zag-Linien). Die 1F-R- und die 1F-L-Struktur in den Abbildungen 4.4 b) und c) setzen sich demnach aus rechtshändigen und linkshändigen flachliegenden Molekülen zusammen. Die hier bestimmte Händigkeit der Moleküle ist der von Höfer et al. vorgeschlagenen Händigkeit der Moleküle in den beiden Strukturen entgegengesetzt [31].

Die an den Knicken und an den Enden des Zig-Zag-Musters erhöhte Zig-Zag-Textur der Moleküle in 1F*-L (Abbildung 4.6 b)) resultiert, wie für Abbildung 4.4 c) gezeigt, aus einem großen Beitrag des HOMO. Der starke Beitrag des HOMO bei der in Abbildung 4.6 b) genutzten Spannung von $-1,6 \text{ V}$ wird auf ein an der Spitze adsorbiertes Molekül zurückgeführt. Die 1F*-L-Struktur setzt sich somit aus linkshändigen flachliegenden Molekülen zusammen. Dementsprechend ist die 1F*-R-Struktur aus rechtshändigen flachliegenden Molekülen aufgebaut (nicht gezeigt).

In STM-Messungen von 6T-Schichten mit $\theta \geq 2 \text{ ML}$ werden bei negativen Tunnelspannungen gemäß der obigen Ausführung die besetzten Molekülorbitale des 6T abgebildet. Das Erscheinungsbild der Moleküle in 2F-L in Abbildung 4.6 c) stimmt mit der eines einzelnen Moleküls auf einer Insel mit 2F-Struktur (Abbildung 4.8 c)) überein. Die Abbildung des Moleküls entspricht demnach dem HOMO eines linkshändigen flachliegenden Moleküls. Wie der Vergleich der Chiralität der Moleküle in 1F*-L und 2F-L zeigt, adoptieren die Moleküle in der 2F-Struktur die Linkshändigkeit der Moleküle in der ersten Monolage. Gleiches gilt für die aus rechtshändigen Molekülen aufgebauten 1F*-R- und 2F-R-Strukturen (nicht gezeigt).

Für die Majoritätsstruktur der zweiten Monolage (2H) lässt sich das Erscheinungsbild der Moleküle nicht direkt mit dem eines flachliegenden Moleküls in den Abbildungen 4.8 a)-c) erklären. Bei der genutzten Spannung von $-1,35 \text{ V}$ in Abbildung 4.5 c) zeigen sich die Moleküle als drei Paare erhabener Punkte mit einem tiefer liegenden Anhang. Die zwei Moleküle in der Einheitszelle erscheinen als 180° gedrehte Replika des Anderen. Dies entspricht der Abbildung des HOMO eines um die LMA verkippten Moleküls. Dass die zwei Moleküle in der Einheitszelle als 180° gedrehte Replika des Anderen erscheinen, resultiert aus einer entgegengesetzten

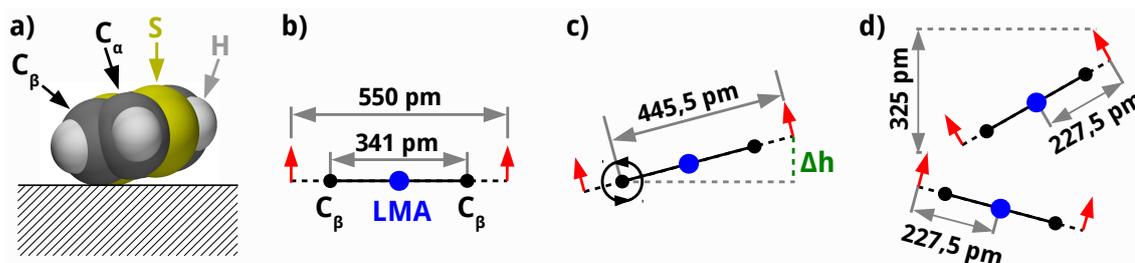


Abb. 4.10.: a) Van-der-Waals-Radien-Darstellung eines 10° um die LMA verkippten Moleküls auf einer flachen Unterlage. b) vergleicht die mit dem STM bestimmte Distanz der auf den C_β - C_β -Bindungen liegenden Schlaufen des LUMO (rote Pfeile) mit dem Abstand der C_β -Atome. c) Erhöhung der mit dem STM bestimmten Schlaufen des LUMO bei der Verkipfung um die C_β - C_β -Verbindungsachse. d) Überlegung entsprechend b) und c) für das HOMO-2 im Falle zweier übereinander liegender gegensätzlich verkippter Moleküle. Für alle Abbildungen ist die Blickrichtung in Richtung der LMA.

Verkipfung der Moleküle. Dies ist in Abbildung 4.9 a) und b) durch die farbcodierte Topographie eines im Uhrzeigersinn und eines gegen den Uhrzeigersinn verkippten rechtshändigen Moleküls gezeigt.

Die in Bild 4.5 c) erhöhte Abbildung der inneren Paare heller Punkte resultiert möglicherweise aus einer leichten Torsion der Thiophenringe gegeneinander. Dies erhöht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Mitte des Moleküls gegenüber dem Ende des Moleküls [75]. Der tiefer liegende Anhang entspricht den tiefer liegende Schlaufen des HOMO am Ende des Moleküls. Andere tiefer liegende Schlaufen des HOMO können aufgrund der Packung der Moleküle in der 2H-Struktur nicht abgebildet werden. Die Position des tiefer liegenden Anhangs zeigt die Chiralität des Moleküls an. Für rechtshändige (linkshändige) Moleküle befindet sich der tiefer liegende Anhang für im bzw. gegen den Uhrzeigersinn verkippte Moleküle auf der oberen rechten (unteren rechten) bzw. unteren linken (oberen linken) Seite des Moleküls. Demnach formen rechtshändige Moleküle die 2H-R-Struktur in Abbildung 4.5 c). Die 2H-R-Struktur adoptiert demnach die Chiralität der darunterliegenden Moleküle in der 1F-R-Struktur.

Um abschätzen zu können, um welche Achse die Moleküle verkippen, wenn sie auf einer Oberfläche aufliegen, ist in Abbildung 4.10 a) das Modell eines um 10° um die LMA verkippten Moleküls auf einer flachen Unterlage dargestellt (Blick in Richtung der LMA). Das Modell entspricht dabei der Van-der-Waals-Radien-Darstellung des 6T-Moleküls. Wie man erkennt, liegt das Molekül für kleine Verkipfungswinkel auf den Van-der-Waals-Radien der C_β -Atome auf. Das Molekül verkippt demnach um die C_β - C_β -Verbindungsachse⁴.

Der Verkipfungswinkel der Moleküle lässt sich aus dem bei positiven Spannungen gemessenen Höhenunterschied zwischen den Inseln aus flachliegenden Molekülen (2F-Struktur; 250 pm) und den Inseln aus verkippten Molekülen (2H-Struktur; 305 pm) von 55 pm ermitteln. Bei positiven Spannungen setzt sich die vom STM abgebildete SEPD aus den am Tunnelprozess teilnehmenden LUMO+n zusammen. Geht man, wie für die HOMO-n vermutet, davon aus, dass das Molekülorbital mit der niedrigsten Anzahl an Knotenebenen den größten Beitrag zum Tunnelstrom liefert, so wird bei positiven Spannungen immer das LUMO abgebildet. Aus der Abbildung 4.8 d) wird der auf die kurze Molekülachse projizierte Abstand der Schlaufen des LUMO, die sich bezüglich der LMA auf gegenüberliegenden C_β - C_β -Bindungen befinden,

⁴Die C_β - C_β -Verbindungsachse verläuft nahezu parallel zur LMA des 6T-Moleküls.

zu 550 pm bestimmt. Dieser Abstand ist um 210 pm größer als der auf die kurze Molekülachse projizierte Abstand der entsprechenden C_{β} -Atome (341 pm [106])⁵. Dies ist in Abbildung 4.10 b) grafisch dargestellt (Blick in Richtung der LMA). Verkippt das Molekül um die C_{β} - C_{β} -Verbindungsachse so entspricht der mit dem STM bestimmte Höhenunterschied zwischen flachliegenden und verkippten Molekülen den in Abbildung 4.10 c) eingezeichneten Wert Δh . Mit dem gemessenen Wert von $\Delta h = 55$ pm sowie dem Abstand der mit dem STM abgebildeten Schlaufen des LUMO zu der Verkippungsachse (445,5 pm) lässt sich der Verkippfungswinkel zu $\approx 7^{\circ}$ abschätzen.

Mit Hilfe der Überlegungen in den Abbildungen 4.10 b) und c) kann ebenso der vertikale Abstand der LMA der Moleküle in 2H zu der LMA der Moleküle in 1F ermittelt werden. In erster Näherung entspricht der vertikale Abstand zwischen den LMA flachliegender Moleküle in der ersten Monolage (1F-Struktur) und in der zweiten Monolage (2F-Struktur) den gemessenen Höhenunterschied von 250 pm. Mit der Verkipfung des Moleküls in 2H um $\approx 7^{\circ}$ wird die LMA des Moleküls um $\sin(7^{\circ}) \cdot 341$ pm/2 ≈ 20 pm gegenüber der LMA des flachliegenden Moleküls in 2F angehoben. Somit beträgt der vertikale Abstand zwischen den LMA der Moleküle in 2H und 1F ≈ 270 pm.

Die relative laterale Position von Molekülen in 2H zu Molekülen in der ersten Monolage kann von Abbildung 4.5 b) extrahiert werden. Moleküle in der ersten Lage werden als Stäbchen abgebildet. Die LMA liegt gemäß den oben gegebenen Ausführungen in der Mitte der Stäbchen. Moleküle in der zweiten Monolage werden als Stäbchen mit einer Textur von sechs äquidistanten Punkten abgebildet. Dies entspricht der Topographie des LUMO eines verkippten Moleküls. Der Abstand der Schlaufen des LUMO zur LMA beträgt 275 pm. Die in Abbildung 4.5 b) bestimmte Verschiebung der Periodizität entlang der molekularen Reihen beim Überqueren einer Stufenkante der 2D-Inseln mit 2H-Struktur von $\approx \vec{a}/2 = 325$ pm ist daher auf den Versatz der äußeren Schlaufen des LUMO zur LMA und einer Verschiebung der Moleküle in 2H zu Molekülen in 1F zurückzuführen. Der gemessene Versatz in Abbildung 4.5 b) war dabei unabhängig von der gewählten molekularen Reihe. Die Verkipfung der Moleküle in benachbarten Reihen unterscheidet sich jedoch. Die Verschiebung im Uhrzeigersinn verkippter Moleküle muss daher ≈ -50 pm $\vec{a}/|\vec{a}|$ und die Verschiebung gegen den Uhrzeigersinn verkippter Moleküle ≈ 50 pm $\vec{a}/|\vec{a}|$ betragen.

Die Einheitszelle der 3H-Struktur stimmt mit der der 2H-Struktur überein und enthält ebenso zwei Moleküle. Beide Moleküle in der Einheitszelle erscheinen in den STM-Messungen wie für die 2H-Struktur als 180° gedrehte Replika des Anderen. Die beiden Moleküle sind daher wie in der 2H-Struktur in unterschiedliche Richtungen verkippt.

Aus Abbildung 4.7 b) kann der Verkippfungswinkel extrahiert werden. Wie der Vergleich der Abbildung des Linken der zwei Moleküle in der dritten Lage mit den Abbildungen 4.8 a), e) und i) ergibt, wird das HOMO-2 eines gegen den Uhrzeigersinn verkippten rechtshändigen Moleküls abgebildet. Der Höhenunterschied C_2 -Symmetrie-äquivalenter Punkte beträgt 110 pm, bei einem auf die kurze Molekülachse projizierten Abstand von 455 pm. Dies entspricht einer Verkipfung der Moleküle von $\approx 14^{\circ}$. Der Verkippfungswinkel hat sich demnach von $\approx 7^{\circ}$ in der zweiten Lage zu $\approx 14^{\circ}$ in der dritten Lage erhöht.

Für das Rechte der beiden Moleküle in der dritten Lage in Abbildung 4.7 b) sind die tiefer lie-

⁵Die Wellenfunktion der π -Orbitale besitzt auf benachbarten Schlaufen der π -Orbitale ein unterschiedliches Vorzeichen. Bei einer s-artigen Wellenfunktion an der STM-Spitze ist daher der Überlapp der Wellenfunktion der Spitze mit der Wellenfunktion des LUMO nicht an der Position der C_{β} - C_{β} -Bindung am größten, sondern weiter entfernt von der LMA [76].

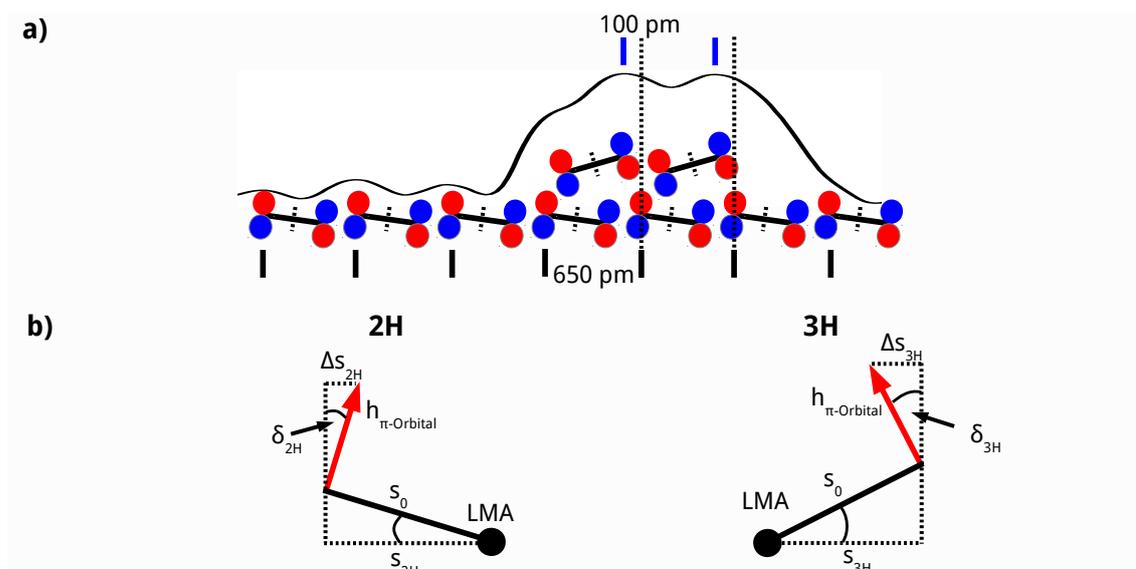


Abb. 4.11.: a) Schematische Darstellung der Molekülorbitale von zwei 6T-Molekülen der dritten Lage auf der 6T-Doppellage mit der aus Abbildung 4.7 c) entnommenen Profillinie. b) Konstruktion zur Bestimmung des lateralen Abstands der abgebildeten Schlaufen des π -Orbitals zur LMA. s_0 ist der Abstand der Schlaufen des HOMO-2 zur LMA für ein flachliegendes Molekül, δ der Verkipfungswinkel und $h_{\pi\text{-Orbital}}$ die Höhe des π -Orbitals über der Molekülebene.

genden Schlaufen des HOMO-2, bis auf die Molekülenden, hinter den höher liegenden Schlaufen des HOMO-2 des linken Moleküls verborgen. Es erscheint daher als 5 erhabene Punkte mit einem tiefer liegenden Anhang. Moleküle der 2H-Struktur in der Reihe unter den beiden Molekülen erscheinen als 180° gedrehte Replika des Rechten der beiden Moleküle in der dritten Lage. Moleküle in der dritte Lage besitzen demnach die gleiche Chiralität wie Moleküle in der unterliegenden 2H-Struktur (siehe Diskussion 2H-Struktur) und sind in die entgegengesetzte Richtung wie die Moleküle in der Reihe darunter verkippt.

Der vertikale Abstand der LMA der Moleküle in 3H zu der LMA der Moleküle in 2H ergibt sich aus der gemessenen Höhe der beiden Moleküle in 3H auf der Lage mit 2H-Struktur von 325 pm . In Abbildung 4.10 d) sind für zwei übereinander liegende gegensätzlich verkippte Moleküle die gleichen Überlegungen wie in den Abbildungen 4.10 b) und c) grafisch dargestellt. In der Höhenmessung wird der vertikale Abstand zwischen den oberen Schlaufen des HOMO-2 der zwei Moleküle in 3H und den oberen Schlaufen des HOMO-2 der Moleküle in der zweiten Lage bestimmt. Der Abstand der oberen Schlaufen des HOMO-2 zur LMA beträgt $455 \text{ pm} / 2 = 227,5 \text{ pm}$. Mit dem Verkipfungswinkel der Moleküle von $\approx 7^\circ$ in 2H und $\approx 14^\circ$ in 3H lässt sich der vertikale Abstand der LMA der Moleküle in 3H zu der LMA der Moleküle in 2H zu $\Delta z = 325 \text{ pm} - \sin(14^\circ) \cdot 227,5 \text{ pm} + \sin(7^\circ) \cdot 227,5 \text{ pm} \approx 300 \text{ pm}$ abschätzen.

Die Verschiebung der beiden Moleküle in der dritten Lage in Reihenrichtung relativ zu den Molekülen in der 2H-Struktur darunter kann aus der Profillinie in Abbildung 4.7 c) ermittelt werden. In diesem sind die Positionen der oberen Schlaufen des HOMO-2 der Moleküle in 2H markiert. Der Abstand der oberen Schlaufen der Moleküle in 3H zu dieser Position beträgt 100 pm . Um die laterale Position der LMA der Moleküle in beiden Lagen zu bestimmen, müssen die in den Abbildungen 4.11 a) und b) gezeigten Überlegungen und Konstruktionen vorgenommen werden. Der laterale Abstand der höher gelegenen Schlaufen des HOMO-2 zur

LMA ergibt sich demnach zu:

$$d = s - \Delta s$$

mit

$$s = s_0 \cos(\delta)$$

$$\Delta s = h_{\pi\text{-Orbital}} \sin(\delta) \quad .$$

Dabei ist s_0 der Abstand der Schlaufen des HOMO-2 zur LMA für ein flachliegendes Molekül (aus Abbildung 4.8 a)), δ der Verkippungswinkel und $h_{\pi\text{-Orbital}}$ die Höhe des π -Orbitals über der Molekülebene. Die Höhe des π -Orbitals lässt sich schwer abschätzen. Sie kann jedoch aufgrund der fehlenden Wechselwirkung zwischen Molekülen in 1F und 2F (keine Kopplung der Zustände) kleiner als die Hälfte des Lagenabstands von 250 pm angenommen werden. Mit einem Wert von $h_{\pi\text{-Orbital}} = 100 \text{ pm}$ ergibt sich $d_{2H} = 225 \text{ pm}$ und $d_{3H} = 200 \text{ pm}$. Aus der Periodizität $|\vec{a}| = 650 \text{ pm}$ und dem gefundenen Abstand der höher gelegenen Schlaufen der Moleküle in der dritten Lage zur Position der höher gelegenen Orbitalschlaufen in der zweiten Lage von 100 pm ergibt sich eine Verschiebung der LMA von $650 \text{ pm} - d_{2H} - 100 \text{ pm} - d_{3H} = 125 \text{ pm}$.

Des Weiteren lässt sich eine Verschiebung der Moleküle in Richtung der LMA von $0,23 \text{ nm}$ feststellen. Die tiefer liegende Schlaufe am unteren Ende der beiden Moleküle in der dritten Lage, welche auf der Reihengrenze der molekularen Reihen der zweiten Monolage liegt (Abbildung 4.7 a)), wird für die entgegengesetzt verkippten Moleküle in der zweiten Lage darunter erhoben abgebildet und befindet sich $0,23 \text{ nm}$ von der Reihengrenze entfernt.

In Abbildung 4.12 a) sind alle Ergebnisse von der ersten bis zur dritten Lage 6T/Au(100) in einem Modell zusammengefasst. In der ersten Monolage formen homochirale flachliegende Moleküle Domänen mit 1F-R- oder 1F-L-Struktur, wobei jede durch eine ein Molekül enthaltende rhomboidale Einheitszelle beschrieben ist. Im fortlaufenden Lage-für-Lage Wachstum sind alle Lagen durch eine doppelt so große, zwei Moleküle enthaltende rhomboidale Einheitszelle charakterisiert. Dabei kommt es zur Verkippung der Moleküle um die LMA, wobei der Verkippungswinkel von 2H auf 3H von $\approx 7^\circ$ zu $\approx 14^\circ$ ansteigt. Die zwei Moleküle in der Einheitszelle sind dabei entgegengesetzt verkippt.

Die einzelnen 6T-Lagen werden dabei unter Adoption der Chiralität der unterliegenden Lagen geformt. Folgt man der Oberflächennormalen, so verkippen Moleküle in benachbarten Lagen entgegengesetzt und die Moleküle verschieben sowohl in Richtung der LMA um $\approx 0,3 \text{ nm}$ als auch in Richtung des Einheitszellenvektors \vec{a} . Die letztere Verschiebung nimmt mit der Lagenzahl von 50 pm (2H) auf 125 pm (3H) zu.

Diese Strukturentwicklung wird wahrscheinlich durch eine Energieminimierung sowohl an der 6T/Au(100)- als auch an der Vakuum/6T-Grenzfläche getrieben. An der 6T/Au(100) Grenzfläche wird die dichte Packung flachliegender Moleküle bevorzugt [31], was nur durch eine rhomboidale Einheitszelle und einem Winkel von 90° zwischen der LMA und dem Einheitszellenvektor \vec{a} erreicht werden kann [28]. Aufgrund des auf der ersten Monolage erfolgenden pseudomorphen Wachstumprozesses weisen Einheitszellen höherer Lagen ein vielfaches der rhomboidalen Einheitszelle der ersten Lage auf und die LMA ist sowohl senkrecht zu den molekularen Reihen als auch parallel zur Oberfläche ausgerichtet.

Die energetisch günstigste Oberfläche des 6T-Einkristalls mit einer zur Oberfläche parallel ausgerichteten LMA bildet die (010)-Fläche (Abbildung 4.12 b)) [108]. Deshalb nähert sich die Oberflächenstruktur mehrerer 6T-Lagen der (010)-Oberflächenstruktur des 6T-Einkristalls an. Dies zeigt sich in der lateralen Anordnung in molekularen Reihen, der zwei Molekü-

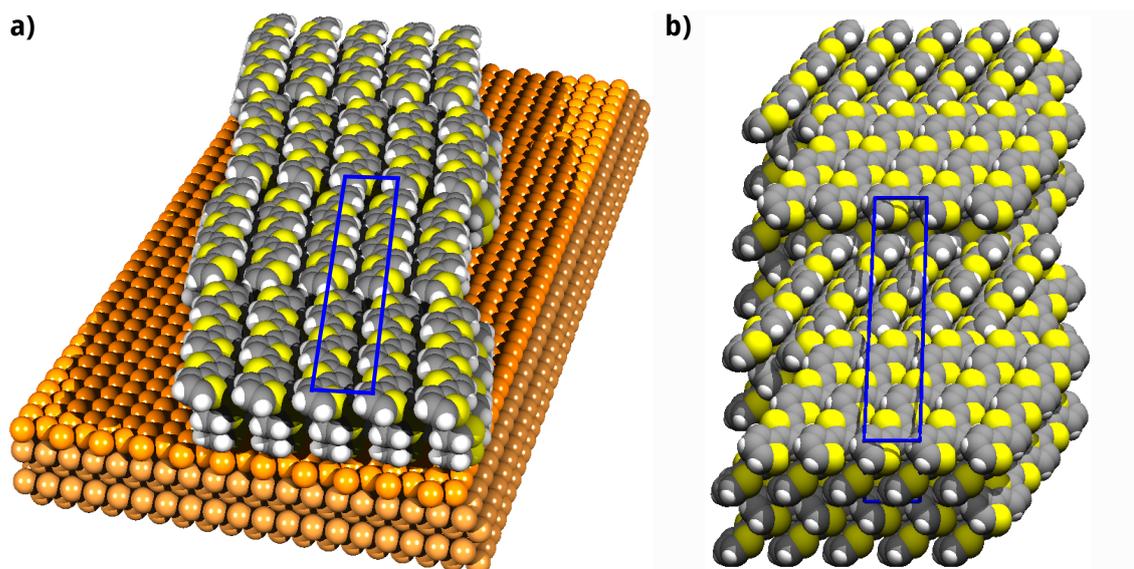


Abb. 4.12.: Abbildung a) zeigt das aus den Messungen gewonnene Modell des Wachstums der ersten drei Lagen. Abbildung b) zeigt die 6T(010)-Oberfläche für die Volumenkristallstruktur nach Horowitz et al. [106].

le enthaltende Einheitszelle, dem Verkippungsverhalten sowie der Korrelation der Position und der Chiralität in benachbarten Lagen ⁶. Die Ausbildung einer 6T(010)-Oberfläche wurde schon auf verschiedenen Substraten gefunden [109–115] und wird für die Adsorption von 6T/Edelmetallen erwartet [33].

Unterschiede in der Einheitszelle der H-Strukturen und der 6T(010)-Fläche ergeben sich aus der Packung flachliegender Moleküle in der ersten Lage und dem 90° Winkel zwischen der LMA und der molekularen Reihenrichtung. Dies führt zu vergrößerten Einheitszellenvektoren $|\vec{a}| = 0,65 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 5,2 \text{ nm}$ im Vergleich zu den Einheitszellenvektoren $|\vec{a}| = 0,608 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 4,45 \text{ nm}$ von 6T(010) [106]. Zudem besitzt die 6T(010)-Einkristalloberfläche eine Korugation zwischen den molekularen Reihen, welche für 3H-6T/Au(100) nicht festgestellt wird.

Die Verkippung der Moleküle um die LMA von 33° für 6T(010) ist in der dritten Lage noch nicht erreicht. Der steigende Winkel der Verkippung von der zweiten zur dritten Lage deutet jedoch an, dass der charakteristische Herringbone-Winkel des 6T-Einkristalls in den nachfolgenden Lagen erreicht sein wird. Die Verschiebung der Moleküle entlang der molekularen Reihen zwischen benachbarten Lagen beträgt für 6T(010) die Hälfte des Einheitszellenvektors \vec{a} . Für 6T/Au(100) beträgt die Verschiebung für 7° verkippte Moleküle 50 pm und für 14° verkippte Moleküle 125 pm. Die Verschiebung scheint demnach mit dem Verkippungswinkel der Moleküle korreliert.

⁶Dabei sei angemerkt, dass die zwei Moleküle in der Einheitszelle der (010)-Fläche des 6T-Einkristalls je nach Wahl der Basis auch in die gleiche Richtung verkippt sein können.

4.2. 6T auf Au(110), Ag(111) und Ag(100)

4.2.1. 6T auf Au(110)

Die Abbildung 4.13 a) zeigt ein STM-Übersichtsbild der mit 0,05 ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche. Im abgebildeten Bereich befinden sich sechs Terrassen des Substrats. Die Stufenkanten der Terrassen verlaufen nahezu in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Auf den Terrassen findet man mehrere hundert Nanometer lange eindimensionale (1D) molekulare Streifen, welche in $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen. Wie die mit grünen Pfeilen gekennzeichneten molekularen Streifen zeigen, entstehen diese auf der Terrasse und das Wachstum in $[\bar{1}10]$ - bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist durch Stufenkanten begrenzt. Sie sind weder an Stufenkanten, noch aneinander gebunden. Offensichtlich handelt es sich hier um den interessanten Fall eines 1D-Schichtwachstums.

Die eingefügte STM-Messung bildet den im Übersichtsbild schwarz umrandeten Bereich ab. Das Bild zeigt drei 1D Molekülstreifen. Man erkennt, dass sie zwei Moleküle breit sind, d.h., dass sie aus zwei parallel verlaufenden Moleküllinien bestehen. Die LMA der Moleküle verlaufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung und die Moleküle liegen in den einzelnen Moleküllinien Kopf an Kopf. Die Positionen der Moleküle in den beiden Moleküllinien scheinen dabei nicht miteinander korreliert zu sein. Wie das Höhenprofil entlang der roten Linie in Abbildung 4.13 b) zeigt, weisen die Moleküle in den zwei Moleküllinien einen Höhenunterschied von 125 ± 10 pm auf. Ausgehend von der höher liegenden Moleküllinie ist die tiefer liegende Moleküllinie sowohl in $[001]$ - als auch in $[00\bar{1}]$ -Richtung anzutreffen.

Zwischen den molekularen Streifen erkennt man sowohl in den STM-Messungen in Abbildung 4.13 a) als auch in der Profillinie in Abbildung 4.13 b) Reihen der 2×1 „missing row“ Rekonstruktion des reinen Au(110)-Substrats [116] (siehe unten).

Der in Abbildung 4.13 a) blau umrandete Bereich zeigt das Ende eines molekularen Streifens und ist in Abbildung 4.13 c) vergrößert dargestellt. Über dem Bild sind vier Rekonstruktionsreihen des reinen Substrats durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Man erkennt, dass sich die beiden Moleküllinien über eine Breite von etwa drei Au-Rekonstruktionsreihen erstrecken.

Die Abbildung 4.13 d) liefert einen Einblick in die Au(110)-Rekonstruktion unterhalb eines 6T-Streifens. Die hochaufgelöste STM-Messung zeigt einen Ausschnitt aus einem molekularen Streifen, bei dem sich die tiefer liegende Moleküllinie auf der linken Seite der höher liegenden Moleküllinie befindet. Zwei Moleküle der höher liegenden Moleküllinie in der Mitte des Bildes erscheinen deutlich separiert und es besteht eine Lücke zwischen beiden, so dass der Blick auf das Au(110)-Substrat frei wird. Man erkennt, dass sich hier ein schmales Plateau gebildet hat, das in etwa die Breite des Au-Gitterparameters a_{Au} besitzt. Oberhalb des Bildes sind die aus Abbildung 4.13 c) gewonnenen Positionen der Au-Rekonstruktionsreihen mit Pfeilen markiert. Die Plateaubildung lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass beim 6T-Wachstum eine Au-Rekonstruktionsreihe um den Abstand a_{Au} zur Seite rückt (vergleiche Pfeile unterhalb des Bildes). D.h. die Messung deutet darauf hin, dass die 6T-Moleküle eine Modifikation der Au(110)-Rekonstruktion verursachen. Dies ist in Abbildung 4.14 anhand eines Kugelmodells dargestellt.

Abbildung 4.14 a) zeigt die 2×1 „missing row“ Rekonstruktion des Au(110)-Substrats. Durch das Wegfallen jeder zweiten in $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufenden atomaren Reihe der Au(110)-Oberfläche kommt es zur Ausbildung von (111)-Mikrofacetten. Die dadurch entstehenden Rekonstruktionsreihen verlaufen in einem Abstand von $2a_{Au}$ in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Das Modell von Abbildung 4.14 b) zeigt, wie beim 1D-Wachstum der 6T-Streifen eine in $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufende Reihe von Goldatomen (rot eingefärbt) in $[00\bar{1}]$ -Richtung verschiebt. Dies hat zur Fol-

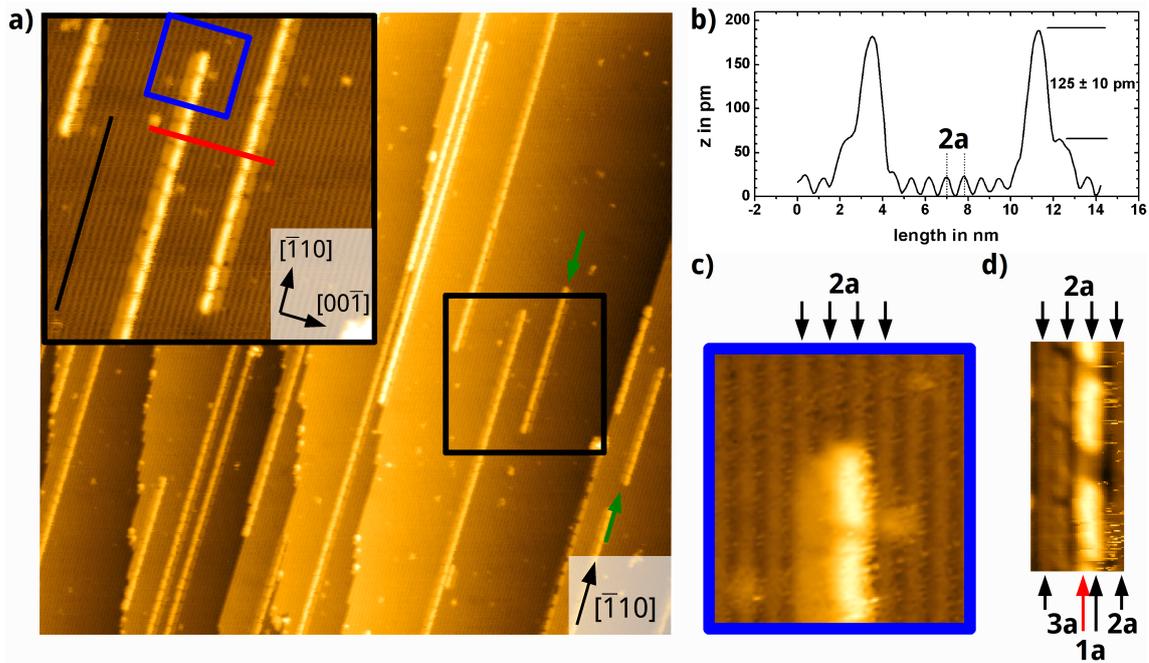


Abb. 4.13.: Adsorption von 6T/Au(110): a) STM-Übersichtsbild der mit 0,05 ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche ($148 \times 148 \text{ nm}^2$, $I_T = 5 \text{ pA}$, $U_T = -1,0 \text{ V}$, 80 K). Die eingefügte STM-Messung bildet den im Übersichtsbild schwarz umrandeten Bereich ab. ($36 \times 36 \text{ nm}^2$, $I_T = 5 \text{ pA}$, $U_T = -1,0 \text{ V}$, 80 K). b) Höhenprofil, welches entlang der rot markierten Linie in a) gemessen wurde. c) Ende eines molekularen Streifens. Die Au(110)-Rekonstruktionsreihen der (2x1) „missing row“ Au(110)-Rekonstruktion sind durch Pfeile markiert. d) Mitte eines molekularen Streifens ($I_T = 25 \text{ pA}$, $U_T = -1,15 \text{ V}$, 25 K). Die Pfeile über dem Bild zeigen gemäß c) die Positionen der Rekonstruktionsreihen der reinen Au(110)-Oberfläche an. Pfeile unter der Abbildung deuten die Positionen der Au-Rekonstruktionsreihen unter dem molekularen Streifen an.

ge, dass sich sowohl unterhalb der höher liegenden Moleküllinie als auch unterhalb der tiefer liegenden Moleküllinie ein schmales (110)-Plateau ausbildet. Die im UHV energetisch eher ungünstigeren (110)-Mikrofacetten werden offenbar von den aufliegenden Molekülen stabilisiert.

In Abbildung 4.14 b) sind zum Vergleich mit den in den Abbildungen 4.13 c) und d) gezeigten Messungen die Rekonstruktionsreihen mit Pfeilen markiert. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit den Messungen. Anhand des Modells wird auch der gefundene Höhenunterschied zwischen beiden Moleküllinien verständlich. Der Höhenunterschied zwischen der höher und der tiefer liegenden (110)-Mikrofacette errechnet sich zu 144 pm . Dies stimmt gut mit der gemessenen Höhendifferenz zwischen den beiden Moleküllinien von 125 pm überein.

Das Modell erklärt außerdem warum die Ausbildung von einzelnen langen Molekülstreifen gegenüber vieler kurzer begünstigt ist. Wie im Modell des Molekülstreifens (Abbildung 4.14 b)) zu erkennen ist, werden durch die 6T-induzierten Verlagerungen der Au-Rekonstruktionsreihen an den Enden der 6T-Streifen Abbrüche der atomaren Au-Reihen gebildet. Die Bildung eines neuen 1D-Molekülstreifens kostet daher Energie. Sein 1D-Wachstum, das einem Reißverschluss ähnelt, ändert die Anzahl der offenen Enden der atomaren Goldreihen dagegen nicht. Dies begünstigt die Induzierung einer Goldreihenverschiebung an den Enden eines vorhandenen Molekülstreifens und somit das 1D-Wachstum gegenüber der Bil-

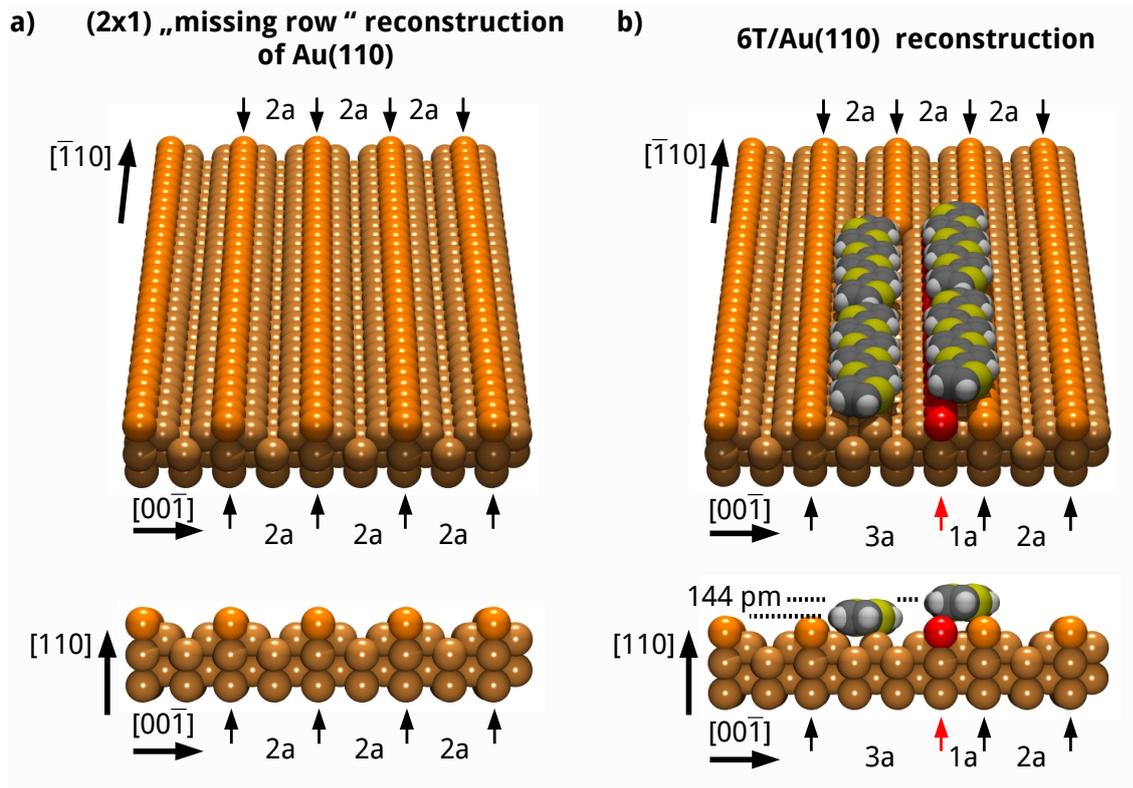


Abb. 4.14.: a) Kugelmodell der (2x1) „missing row“ Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche. b) Modell der Modifikation der Au(110)-Oberfläche durch 1D wachsende 6T-Molekülstreifen.

dung eines neuen Streifens.

Die Abbildungen 4.15 a) und b) zeigen ein STM-Übersichtsbild und eine hochaufgelöste STM-Messung der mit 0,65 ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche. Man erkennt, dass die Molekülstreifen und deren Aufbau mit einer tiefer und einer höher liegenden Moleküllinie gemäß dem Modell in Abbildung 4.14 b) erhalten bleiben. Die Abbildung 4.15 a) zeigt, dass sich die molekularen Streifen in $[00\bar{1}]$ -Richtung aneinander packen. Dabei betragen die Abstände zwischen den höher liegenden Molekülen meist $3a_{Au}$, $4a_{Au}$, $5a_{Au}$ und $6a_{Au}$ sowie in seltenen Fällen auch höhere Vielfache. Abstände von $< 3a_{Au}$ werden nicht gefunden. Aus Abbildung 4.15 b) ist zu entnehmen, dass der Abstand zweier benachbarter hoch liegender Moleküllinien ein geradzahliges (ungeradzahliges) Vielfaches des Gitterabstandes beträgt, wenn sich beide dazugehörigen tiefer liegenden molekularen Linien bezüglich der jeweiligen höher liegenden Moleküllinie auf der gleichen (unterschiedlichen) Seite befinden. Dies ist in den Abbildungen 4.16 a) und b) im Rahmen des erarbeitenden Modells dargestellt. Dementsprechend ergeben sich geradzahlige (ungeradzahlige) Vielfache bei der Verschiebung der Goldreihen unter benachbarten molekularen Streifen in $[001]$ - oder $[00\bar{1}]$ -Richtung ($[001]$ - und $[00\bar{1}]$ -Richtung).

Abbildung 4.15 c) zeigt eine STM-Messung der mit einer ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche. Die Molekülstreifen ordnen sich hier über große Bereiche periodisch in Abständen von $4a_{Au}$ an. Dies resultiert wohl aus der höchstmöglichen Packungsdichte der Moleküle für diese Anordnung.

Die Abbildung 4.15 d) gibt eine STM-Messung der mit 1,4 ML bedeckten Au(110)-Oberfläche wieder. Man erkennt zwei Terrassen des Substrats, wobei sich die Höhere im oberen linken

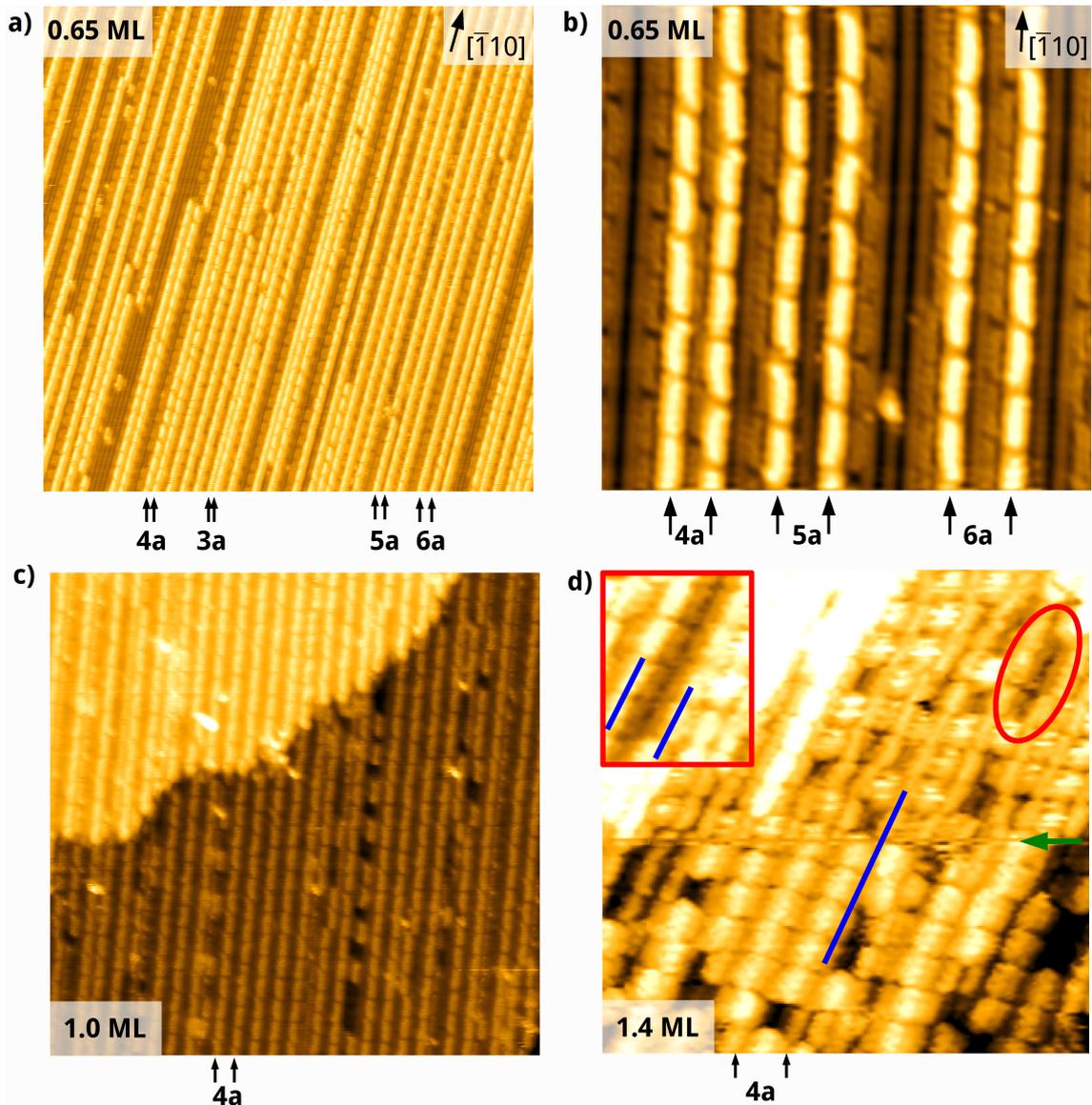


Abb. 4.15.: Wachstum von 6T/Au(110): a) und b) zeigen STM-Messungen der mit 0,65 ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche ($148 \times 148 \text{ nm}^2$, $I_T = 30 \text{ pA}$, $U_T = -1,15 \text{ V}$, 80 K und $18,3 \times 18,3 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -1,15 \text{ V}$, 25 K). Pfeile zeigen die Packung der 1D gewachsenen Molekülstreifen in ganzzahligen Gitterabständen des Substrats an. c) STM-Messung der mit $\approx 1 \text{ ML}$ bedeckten Au(110)-Oberfläche ($44 \times 44 \text{ nm}^2$, $I_T = 20 \text{ pA}$, $U_T = -1,0 \text{ V}$, 80 K). d) STM-Messung der mit 1,4 ML 6T bedeckten Au(110)-Oberfläche ($19 \times 19 \text{ nm}^2$, $I_T = 20 \text{ pA}$, $U_T = -2,0 \text{ V}$, 80 K). In der durch den grünen Pfeil angedeuteten Linie trat eine Spitzenveränderung auf. Höher gelegene Moleküle der ersten Monolage sind durch die blaue Linie angezeigt. Im rot umrandeten Einsatz ist ein Bereich vergrößert abgebildet, welcher äquivalent zu dem mit der roten Ellipse markierten Bereich ist.

Abschnitt des Bildes befindet. Im Verlauf der Messung ergab eine Spitzenveränderung in der durch den grünen Pfeil gekennzeichneten Rasterlinie eine Veränderung des Kontrasts. Man findet oberhalb und unterhalb dieser Rasterlinie Moleküllinien mit nahezu gleicher Helligkeit (blaue Linie). Der Abstand dieser Moleküllinien beträgt $4a_{Au}$. Oberhalb der mit dem grünen Pfeil markierten Rasterlinie sind zwischen den eben genannten Moleküllinien verrauscht ab-

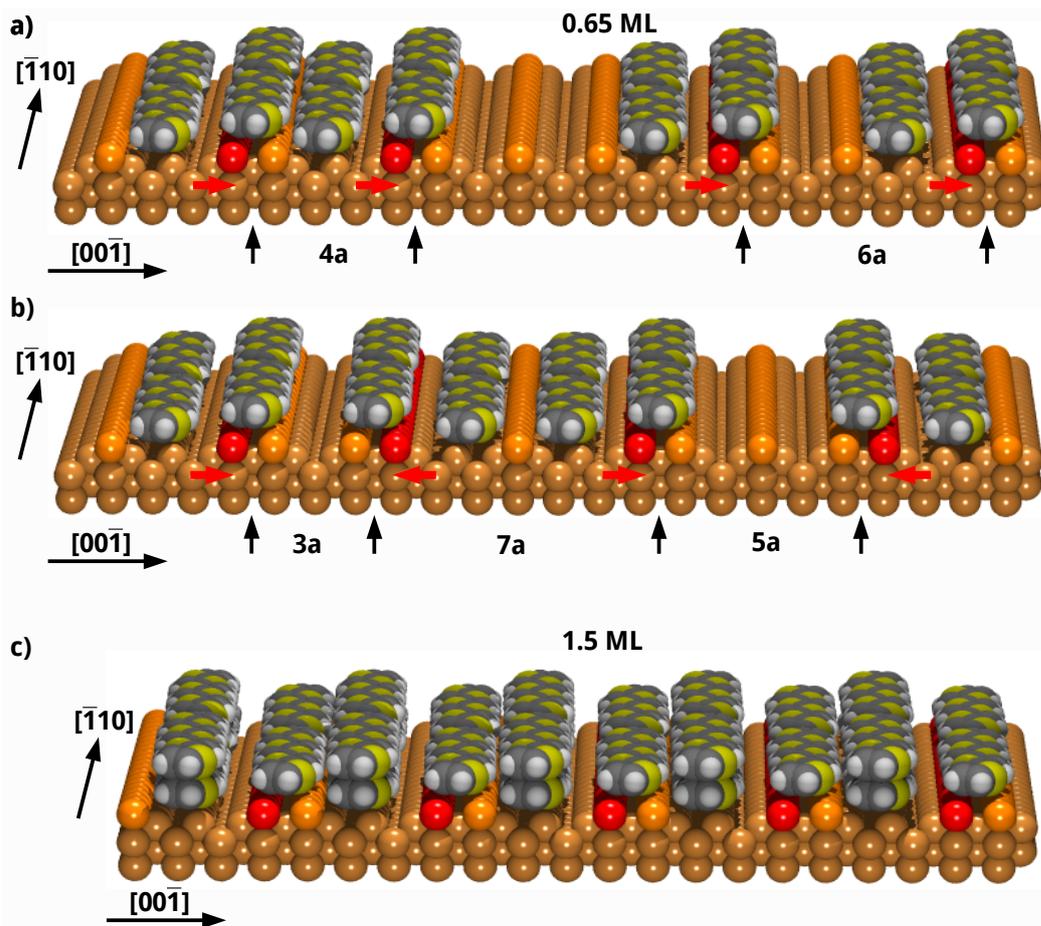


Abb. 4.16.: Modell des 6T-Wachstums: a) und b) 6T-Schichtdicke 0,65 ML. Die Verschiebung der atomaren Reihen der Au(110)-Oberfläche für eine Packung der Moleküle in geradzahigen und ungeradzahigen Vielfachen des Gitterabstands sind mit roten Pfeilen angezeigt. c) 6T-Schichtdicke 1,5 ML.

gebildete Stellen zu erkennen. Sie entsprechen den unterhalb der Rasterlinie erscheinenden Molekülen in der nächsten Lage, welche in $[00\bar{1}]$ -Richtung um $4a_{Au}$ voneinander separiert sind. Zudem gibt es Moleküle, die tiefer liegen als die mit der blauen Linie gekennzeichneten Moleküllinien. Dies zeigt die rot umrandete eingefügte STM-Messung, welche einen Bereich abbildet, der äquivalent zu dem mit der roten Ellipse markierten Gebiet ist.

Es befinden sich demnach Moleküle in drei Höhenlagen. Aus dem Abstand der durch die blaue Linie markierten Moleküllinien von $4a_{Au}$ in mittlerer Höhenlage lässt sich vermuten, dass die in Abbildung 4.15 c) gefundene Struktur der Monolage erhalten bleibt. Moleküle in der höchsten Lage liegen demnach zwischen den höher liegenden molekularen Linien der ersten Monolage flach auf den tiefer liegenden Molekülen der ersten Monolage auf. Dies ist im Modell der Abbildung 4.16 c) veranschaulicht.

Das hier gefundene Wachstumsmodell widerspricht dem von Prato et al. vorgeschlagenen Wachstumsverhalten, wonach die Moleküle auf (111)-Mikrofacetten einer (2×1) - und (3×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche adsorbieren. Für eine Dekoration der (111)-Mikrofacetten der (2×1) -Rekonstruktion wurden in der vorliegenden Arbeit keinerlei Anzeichen gefunden. Dies ist auch aufgrund der zu geringen Auflagefläche für das Molekül eher unwahrscheinlich (nicht gezeigt). Um aus der (2×1) -Rekonstruktion eine (3×1) -Rekonstruktion zu erzeugen, ist

ein hoher Massetransport notwendig. Dieser scheint bei der hier genutzten Probertemperatur während des Aufdampfprozesses von 296 K nicht möglich zu sein. Ob durch ein Tempern der Probe während oder nach dem Aufdampfprozesses die von Prato et al. vorgeschlagenen Strukturen gebildet werden, muss in weiteren Experimenten untersucht werden.

4.2.2. 6T auf Ag(111)

Die Abbildung 4.17 a) zeigt ein Übersichtsbild der mit $1,5\text{ ML}$ 6T bedeckten Ag(111)-Oberfläche. In der STM-Messung findet man vier Terrassen (A-D) des Silbersubstrats. Auf allen Terrassen erkennt man über mehrere tausend Quadratnanometer hochgeordnete Molekülstrukturen. Die Terrassen A,C,D sind mit einer Monolage 6T bedeckt. Im oberen Bereich und z.B. im grün umrandeten Bereich der Terrasse B sind Stellen mit Monolagenbedeckung zu finden. Auf der ersten Monolage der Terrasse B befindet sich eine $290 \pm 5\text{ pm}$ hohe 2D 6T-Insel. Dies entspricht vorherigen Untersuchungen, bei denen ein Lage-für-Lage Wachstum festgestellt wurde [19, 117]. Zudem befindet sich im unteren Teil der Terrasse C eine Schraubenversetzung.

In den Abbildungen 4.17 b) und c) ist die Anordnung der Moleküle in den Strukturen der ersten und zweiten Monolage gezeigt. Die Moleküle erscheinen in beiden Abbildungen als Stäbchen. Die Molekülstrukturen der ersten und zweiten Monolage zeichnen sich durch eine periodische Anordnung von Molekülen in Reihen aus. In Abbildung 4.17 a) sind die molekularen Reihen deutlich wiederzuerkennen.

Zunächst soll die Struktur der ersten Monolage näher betrachtet werden. Diese ist durch eine rechteckige Einheitszelle charakterisiert, die ein Molekül enthält (Abbildung 4.17 b)). Der Betrag der Gittervektoren wird zu $|\vec{a}| = 0,70 \pm 0,03\text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 2,7 \pm 0,05\text{ nm}$ bestimmt. Daraus ergibt sich eine Packungsdichte von $0,53\text{ Moleküle/nm}^2$. Die gefundene Einheitszelle stimmt gut mit vorherigen Untersuchungen überein [19, 21, 117]. Sie ist gegenüber den dicht gepackten Strukturen der ersten Monolage 6T/Au(100) (siehe Abschnitt 4.1.2) und 6T/Au(111) [28] vergrößert und die Packungsdichte ist dementsprechend reduziert. Wie in Abbildung 4.17 b) zu sehen ist, sind die LMA der Moleküle, im Gegensatz zu den auf den Goldsubstraten gefundenen Strukturen, nicht parallel ausgerichtet, was die beim Ag-Substrat gefundene geringere Packungsdichte erklärt.

In Abbildung 4.17 a) werden vier Domänen bestimmt, in denen die Reihenrichtungen mit der unteren Bildkante einen Winkel von $31 \pm 1^\circ$ (schwarze Linie; Terrasse A und C), $77 \pm 1^\circ$ (blaue Linie; Terrasse B), $91 \pm 1^\circ$ (blau gestrichelte Linie; Terrasse D) und $160 \pm 1^\circ$ (rote Linie; Terrasse B oben) einschließen. Dabei ist zu beachten, dass, wie von Chen et al. beschrieben, die Richtung und Periodizität der molekularen Reihen der zweiten Monolage von der ersten Monolage übernommen wird [19, 117]. Dies ist in einer Vergrößerung des in Abbildung 4.17 a) grün umrandeten Bereichs in Abbildung 4.17 d) anhand von blauen Linien verdeutlicht. Die molekularen Reihen auf den Terrassen A und D schließen einen Winkel von 60° ein. Zwischen den molekularen Reihen auf den Terrassen B (unten) und D wird ein Winkel von $\approx 14^\circ$ bestimmt. Ähnliche Winkelrelationen wurden auch für EC6T/Ag(111) von Soukopp et al. bestimmt [21]. In Abbildung 4.17 f) ist das Ergebnis ihrer LEED-Messung schematisch eingefügt. Man erkennt hier Paare aus um 15° rotierten Domänen (volle und gestrichelte Linie), welche um 60° (blau) und 120° (rot) rotiert vorliegen. Da in Abbildung 4.17 a) ebenfalls Winkel von 15° und 60° bestimmt werden, lässt sich für 6T/Ag(111) die gleiche Anordnung der Moleküle mit sechs äquivalenten Domänen vermuten. Der leicht abweichende Winkel der Reihenrichtung im oberen Bereich der Terrasse B ist dabei auf die geringe Breite der Terrasse zurückzuführen

[21].

Die gefundene Vielzahl an Domänen wurde bisher in der Literatur nicht diskutiert. In den früheren Studien wurde sowohl ein inkommensurables als auch ein kommensurables Strukturmodell vorgeschlagen [21, 24]. Aus der Ähnlichkeit der Strukturen von 6T/Ag(111) zu 6T/Au(111) lässt sich jedoch über ein weiteres Strukturmodell spekulieren. Wie für 6T/Ag(111) finden Kiel et al. für 6T/Au(111) Paare von an den Hochsymmetrierichtungen gespiegelten Domänen, deren molekulare Reihen einen Winkel von 14° einschließen [28]. Die Paare liegen um 60° und 120° rotiert vor. Sowohl für 6T/Ag(111) als auch für 6T/Au(111) folgen die um 60° gedrehten Domänen aus der Substratsymmetrie. Die Spiegeldomänen mit einem Winkel von 14° zwischen den Richtungen der molekularen Reihen werden für 6T/Au(111) auf eine Line-on-Line-Koinzidenz zurückgeführt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Strukturen von 6T/Ag(111) zu denen von 6T/Au(111) lässt sich für dieses System ebenfalls eine Line-on-Line Koinzidenz vermuten. Dies muss allerdings durch weiterführende LEED-Messungen noch bestätigt werden.

Aus der Domänenstruktur in der ersten Monolage auf der Terrasse B in Abbildung 4.17 a) wird ersichtlich, dass sich das Wachstum der 2D-Inseln ähnlich wie im Falle von 6T/Au(100) nicht über Domänengrenzen hinweg setzt. Ebenso begrenzen die Terrasse des Silbersubstrats das Wachstum.

Aus den Abbildungen 4.17 c) und e) lässt sich die Struktur der zweiten Monolage bestimmen. Die Abbildung 4.17 e) zeigt dabei eine vergrößerte Aufnahme des in Abbildung 4.17 a) blau umrandeten Bereichs. Neben den molekularen Reihen der 2D-Insel der zweiten Monolage findet man eine molekulare Reihe der ersten Monolage. In der mit dem grünen Pfeil gekennzeichneten Reihe der zweiten Monolage sind die Positionen ausgewählter Moleküle mit schwarzen Linien markiert. Betrachtet man die mit dem blauen Pfeil gekennzeichnete benachbarte Reihe, so befinden sich die oberen drei Markierungen an den Positionen der Moleküle der ersten Monolage und die unteren drei Markierungen zwischen den Positionen der Moleküle der zweiten Monolage. Aus den oberen Molekülpositionen lässt sich schließen, dass nicht nur die Ausrichtung und Periodizität der molekularen Reihen der ersten und zweiten Monolage einander gleichen, wie in Ref. [19] beschrieben, sondern dass auch die Periodizität der Moleküle entlang der molekularen Reihen in beiden Lagen identisch sind. Zudem weisen die Moleküle in beiden Lagen die gleiche Ausrichtung der LMA auf. Aus den unteren Molekülpositionen wird ersichtlich, dass eine Phasenverschiebung der Periodizität in Richtung der molekularen Reihen um $\vec{a}/2$ auftritt, wenn ein Rand einer 2D-Insel in Reihenrichtung überquert wird.

Wie die Abbildung 4.17 c) zeigt, lässt sich die Struktur der zweiten Monolage nicht mit der rechteckigen Einheitszelle der Monolage beschreiben (schwarz eingezeichnet). Eine in Richtung des Einheitszellenvektors \vec{b} verdoppelte Einheitszelle der Monolage beschreibt die Struktur hingegen gut. Sie enthält zwei Moleküle. All diese Charakteristika stimmen mit der 2H-Struktur von 6T/Au(100) überein. Daher lässt sich vermuten, dass die Struktur der zweiten Monolage 6T/Ag(111) der 2H-Struktur von 6T/Au(100) entspricht. Dies wird durch die Höhe der 2D 6T-Insel auf der ersten Monolage von 290 pm unterstützt, welche gegenüber dem Höhenunterschied flach, aufeinander liegender Moleküle von 250 pm (siehe Abschnitt 4.1.2) erhöht ist. Aus der Höhe der 2D-Insel ergibt sich gemäß den Überlegungen für 6T/Au(100) eine Verkippung der Moleküle in 2H-6T/Ag(111) von $\approx 5^\circ$ und ein Höhenunterschied der LMA der Moleküle in der ersten und zweiten Lage von 265 pm ⁷. Dies widerspricht dem von

⁷Die Höhe der 2D-Inseln wurde bei einer Tunnelspannung von $1,5 \text{ V}$ bestimmt. Bei dieser Tunnelspannung wird

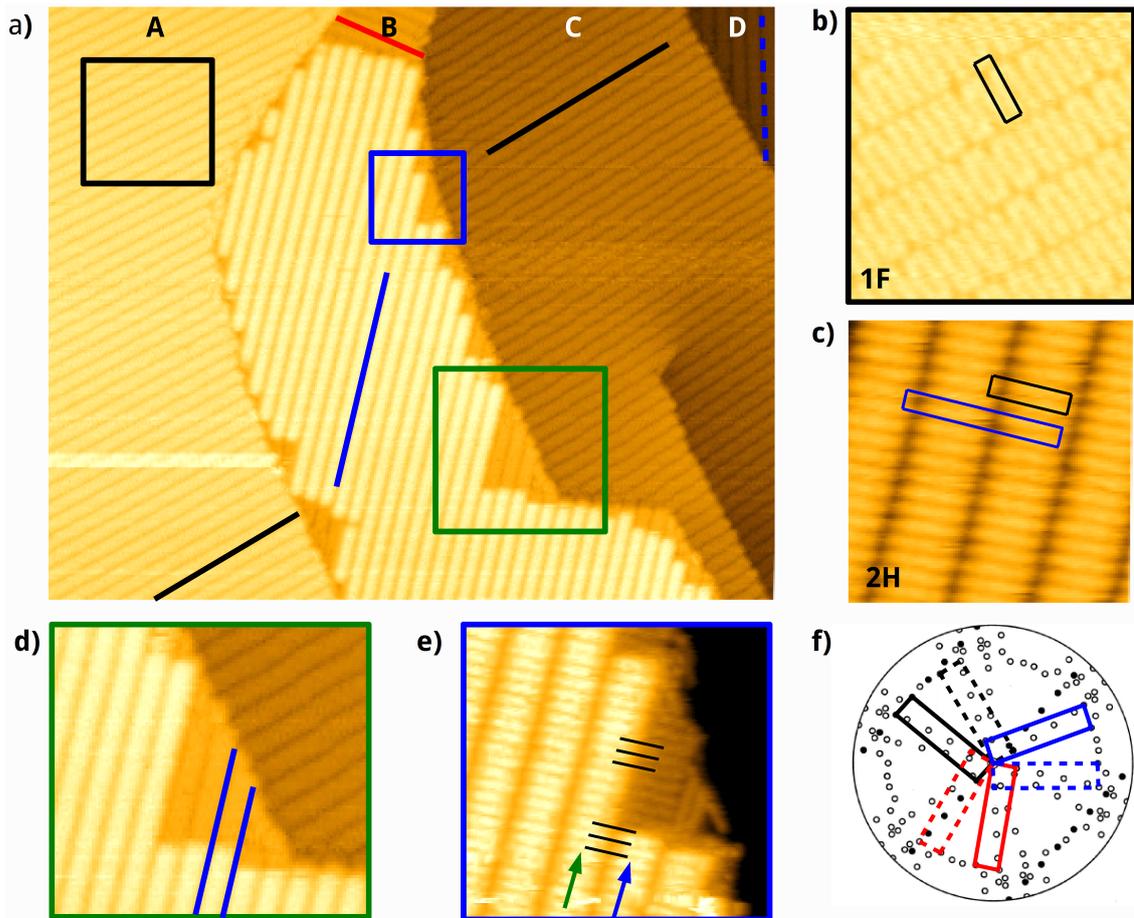


Abb. 4.17.: Wachstum von 6T/Ag(111). a) STM-Übersichtsbild der mit 1,5 ML 6T bedeckten Ag(111)-Oberfläche ($125 \times 125 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = 1,5 \text{ V}$, 80 K). A-D markieren Terrassen des Ag-Substrats. Die Richtung der molekularen Reihen sind durch Linien markiert. b) und c) Strukturen der ersten und zweiten Monolage ($11,8 \times 11,8 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,25 \text{ V}$, 80 K und $9,6 \times 9,6 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,25 \text{ V}$, 80 K). Die Einheitszelle der ersten Monolage ist schwarz und die der zweiten Monolage blau eingezeichnet. d) und e) zeigen die Relation zwischen den Strukturen der ersten und zweiten Monolage ($31 \times 31 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = 1,5 \text{ V}$, 80 K und $15,7 \times 15,7 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,25 \text{ V}$, 80 K). In d) markieren die blauen Linien die Reihenrichtung. In e) markieren die schwarzen Linien die Position der Moleküle in der mit dem grünen Pfeil gekennzeichneten molekularen Reihe. f) LEED-Messung von Soukopp et al. für EC6T/Ag(111) (Energie 11 eV) [21]. Für die drei gefundenen und um jeweils 60° gedrehten Paare von Domänen sind die Einheitszellen blau, rot und schwarz eingezeichnet.

Chen et al. vorgeschlagenen Strukturmodell [19].

Der Betrag des Gittervektors \vec{a} ist auf $0,64 \pm 0,03 \text{ nm}$ gegenüber der ersten Monolage verkleinert. Die Packungsdichte ist demzufolge auf $0,58 \text{ Moleküle/nm}^2$ erhöht. Da die Periodizität der ersten und zweiten Monolage entlang der Reihen gleich ist, bedeutet dies auch eine Verdichtung der ersten Monolage unter der zweiten Monolage. Grund hierfür ist eine parallele Ausrichtung der LMA der Moleküle in der ersten Monolage unter der zweiten Monolage (Abbildung 4.17 e)). Wie oben erwähnt, verhindert die Substrat-Molekül-Wechselwirkung die pa-

wie in der Diskussion für 6T/Au(100) das LUMO abgebildet (siehe Abschnitt 5.6.2).

parallele Ausrichtung der LMA der Moleküle in der Monolage und somit die dichteste Packung der Moleküle in der Monolage. Die Verdichtung der ersten Monolage unter der zweiten Monolage könnte daher auf eine Kompensation der Substrat-Molekül-Wechselwirkung durch die Molekül-Molekül-Wechselwirkung zwischen erster und zweiter Lage zurückzuführen sein. Dabei sei angemerkt, dass für die andere Domäne im oberen Bereich der gleichen Terrasse (Terrasse B), auf der sich keine Insel der zweiten Monolage befindet, der Betrag des Vektors \vec{a} nicht reduziert ist.

4.2.3. 6T auf Ag(100)

Die Abbildung 4.18 a) zeigt ein Übersichtsbild der mit 1,75 ML 6T bedeckten Ag(100)-Oberfläche. Man erkennt in der STM-Messung die Bildung von 2D-Inseln auf der geschlossenen Monolage. Dies entspricht einem Lage-für-Lage Wachstum.

Zwischen den Inseln konnten zwei geordnete Strukturen und eine ungeordnete Phase der ersten Monolage aufgelöst werden, welche in den Abbildungen 4.18 b)-d) wiedergegeben sind. Die erste Struktur in Abbildung 4.18 b) ist durch eine rhomboidale Einheitszelle charakterisiert. Die Beträge der Einheitszellenvektoren werden zu $|\vec{a}| = 2,32 \pm 0,06 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 4,65 \pm 0,06 \text{ nm}$ bestimmt. Der Winkel zwischen den Einheitszellenvektoren beträgt $60 \pm 1^\circ$. Die Moleküle erscheinen in der Abbildung 4.18 b) als Stäbchen. Die Einheitszelle beinhaltet ein Molekülpaar und einen Moleküldreierpack, in denen sich die Moleküle jeweils mit parallel ausgerichteten LMA nebeneinander packen. Die LMA der Moleküle des Paares und des Dreierpacks stehen senkrecht aufeinander. Aus der fünf Moleküle enthaltenden Einheitszelle ergibt sich eine Packungsdichte von $0,53 \text{ Moleküle/nm}^2$.

Die zweite Struktur in Abbildung 4.18 c) wird ebenfalls durch eine rhomboidale Einheitszelle beschrieben. Die Beträge der Einheitszellenvektoren werden zu $|\vec{a}| = 2,71 \pm 0,03 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 3,5 \pm 0,03 \text{ nm}$ bestimmt. Beide Vektoren schließen einen Winkel von $105 \pm 1^\circ$ ein. Die Moleküle erscheinen in der Abbildung 4.18 c) als einfaches Stäbchen und als Stäbchen mit höher abgebildeten Enden (Pfeil). Letztere werden in der Mitte des Moleküls zudem vertieft abgebildet. Diese veränderte Erscheinung der Moleküle könnte auf eine Verkippung der Thiophenringe am Ende des Moleküls oder auf eine durch starke Wechselwirkung mit dem Substrat (Chemisorption) veränderte elektronische Struktur hindeuten. Die Einheitszelle beinhaltet einen Dreierpack aus Molekülen, welche mit parallel ausgerichteter LMA nebeneinander gepackt sind. Die Dreierpacks sind einerseits an der langen Seite durch eines der anders abgebildeten Moleküle, dessen LMA parallel zu denen des Dreierpacks verläuft, und andererseits an der kurzen Seite durch ein Molekül, dessen LMA senkrecht zu denen des Dreierpacks verläuft, voneinander abgetrennt. Aus der fünf Moleküle enthaltenden Einheitszelle folgt eine Packungsdichte von $0,55 \text{ Moleküle/nm}^2$.

Die ungeordnete Phase in Abbildung 4.18 d) enthält Elemente aus beiden der eben genannten Strukturen. Die Moleküle erscheinen als Stäbchen. Zudem findet man ein Molekül mit dem für Abbildung 4.18 c) beschriebenen veränderten Erscheinungsbild. Die LMA der Moleküle verlaufen entweder parallel oder stehen senkrecht aufeinander. Man findet einzelne Moleküle und Zweier- bis Viererpacks, welche wahllos angeordnet sind. Der Abstand der Moleküle in den Dreier- bzw. Viererpacks beträgt für alle drei Phasen $0,66 \pm 0,04 \text{ nm}$.

Die hier gefundenen Strukturen der ersten Monolage weichen stark von denen von Duncker et al. und Chen et al. dokumentierten Strukturen ab [29, 34]. Allerdings lässt sich ein Bezug zu den bei Submonolagenbedeckung von Chen et al. bestimmten kommensurablen Windmühlenstrukturen herstellen [34]. Ein Schema der Windmühlenstruktur aus der Veröffentlichung von

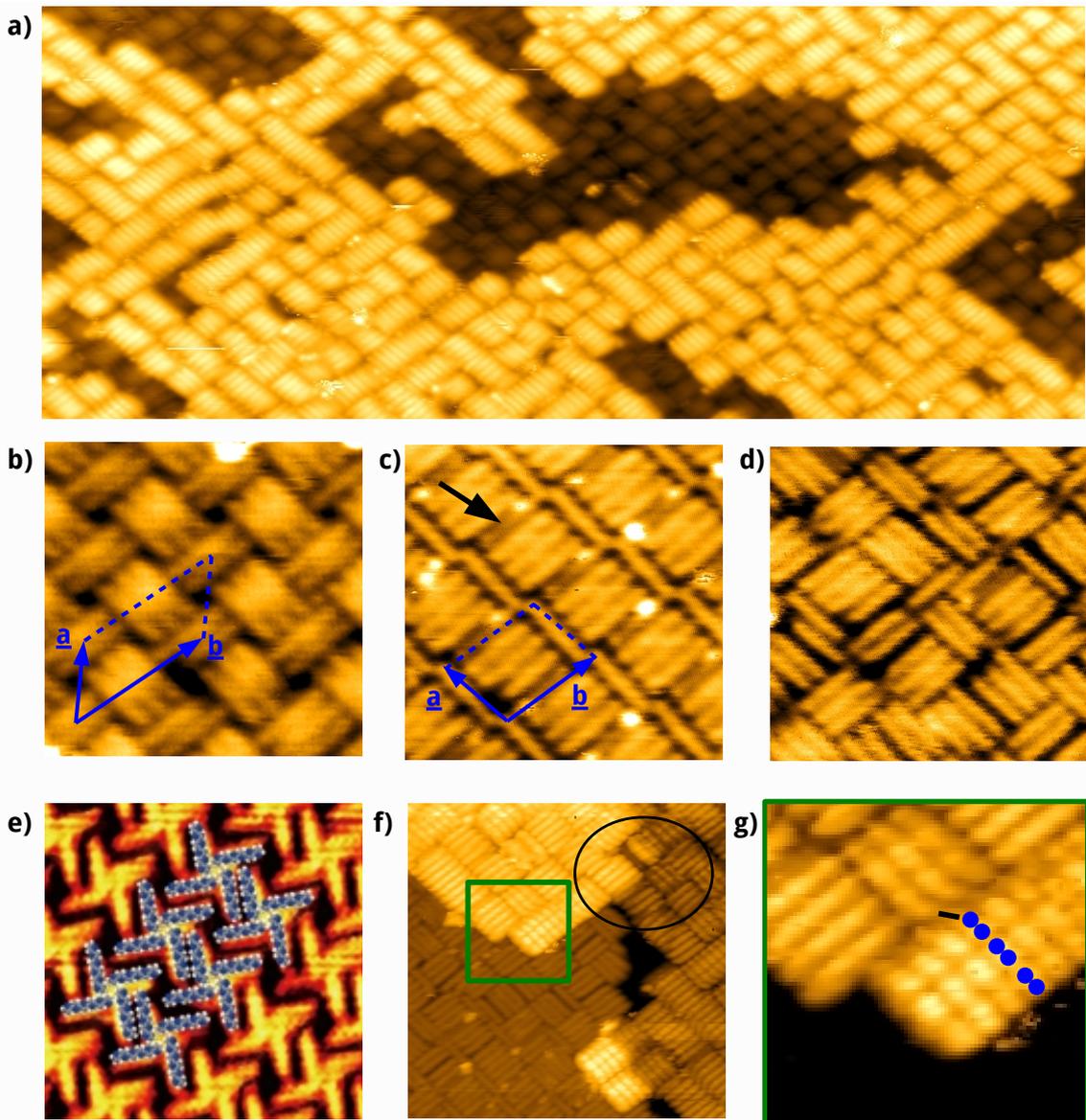


Abb. 4.18.: 6T-Wachstum auf Ag(100): a) STM-Messung der mit 1,5 ML 6T bedeckten Ag(100)-Oberfläche ($90 \times 36 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,0 \text{ V}$, 80 K). b)-d) zeigen die in der Monolage gefundenen Strukturen ($8,5 \times 8,5 \text{ nm}^2$, $10,0 \times 10,0 \text{ nm}^2$ und $10,0 \times 10,0 \text{ nm}^2$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $U_T = -2,0 \text{ V}$, $U_T = -0,7 \text{ V}$ und $U_T = -1,3 \text{ V}$, 80 K). In e) ist die von Chen et al. gefundene Windmühlenstruktur bei Submonolagenbedeckung wiedergegeben [34]. f) zeigt das Carpet-Mode-Wachstum kurzer molekularer Reihen der zweiten Monolage über die Stufenkante des Substrats hinweg (schwarze Ellipse) ($23 \times 23 \text{ nm}^2$, $I_T = 20 \text{ pA}$, $U_T = -2,8 \text{ V}$, 80 K). g) gibt das Erscheinungsbild der Moleküle bei einer Tunnelspannung von $U_T = -2,8 \text{ V}$ wieder, welches mit blauen Punkten und schwarzen Strich schematisch angedeutet ist ($6,4 \times 6,4 \text{ nm}^2$, $I_T = 20 \text{ pA}$ 80 K).

Chen et al. ist in Abbildung 4.18 e) dargestellt. Füllt man die Lücken dieser Windmühlenstruktur auf, so lässt sich zwanglos die in Abbildung 4.18 b) gezeigte Molekülstruktur erzeugen (nicht gezeigt). Die Monolagenstrukturen von Duncker et al. [29] und Chen et al. [34] sind hochgeordnet und es finden sich kaum ungeordnete Bereiche. Dies spricht für eine erhöhte Proben­temperatur während oder nach dem Aufdampfprozess im Vergleich zu der hier vor-

liegenden Präparation. Zwar wurden alle Präparationen bei RT durchgeführt. Allerdings war der Einfluss der Strahlungswärme des Verdampfers bei der hier gezeigten Präparation geringer, da der Abstand des Verdampfers zur Probe etwa um den Faktor 10 größer war als bei den Experimenten der anderen Autoren [118].

Die Anordnung der Moleküle in der zweiten Monolage kann direkt aus Abbildung 4.18 a) entnommen werden. Moleküle in der zweiten Lage erscheinen als Stäbchen. Sie ordnen sich mit parallel ausgerichteter LMA nebeneinander in kurzen molekularen Reihen an. Der Abstand der Moleküle entlang der Reihe beträgt $0,66 \pm 0,03 \text{ nm}$. Die Reihen verlaufen nahezu senkrecht und sind entlang der Dreier- und Viererpacks in der Monolage ausgerichtet, wobei Abweichungen von $\pm 10^\circ$ auftreten können. Der Verlauf und die Position verschiedener Reihen scheinen nicht miteinander korreliert zu sein. Auch lässt sich kein Bezug zu den in der ersten Monolage gefundenen Strukturen herstellen. Die Anzahl der Moleküle in den Reihen der zweiten Monolage übersteigt die Anzahl der nebeneinander gepackten Moleküle in der ersten Monolage. Eine Umordnung der Moleküle in der Monolage ließ sich weder ausschließen noch beweisen.

Nimmt man an, dass sich die Monolagenstruktur nicht verändert, würde dies bedeuten, dass die Strukturbildung in der zweiten Monolage hauptsächlich auf die Molekül-Molekül-Wechselwirkung in der zweiten Lage zurückzuführen ist und eine schwache Wechselwirkung zwischen Molekülen der ersten und zweiten Lage besteht. Dies wird durch Abbildung 4.18 f) unterstützt. Die Abbildung zeigt zwei Terrassen des Substrats, welche durch eine vertikale Stufenkante getrennt sind, die bei 2/3 der Breite des Bildes zu finden ist. Die linke Terrasse ist im unteren Teil mit einer Monolage bedeckt. Im oberen Bereich und unten nahe der Stufenkante findet man 2D-Inseln der zweiten Monolage. Auf der rechten Terrasse liegt bis auf die schwarzen Bereiche eine Bedeckung von zwei Monolagen vor. Moleküle in der ersten Lage werden als Stäbchen und Moleküle in der zweiten Lage als Stäbchen mit einer Textur von drei Paaren heller Punkte abgebildet. Wie vor allem in dem von der schwarzen Ellipse gekennzeichneten Bereich zu erkennen ist, setzen sich die molekulare Reihen der zweiten Monolage über die Stufenkanten des Substrats hinaus fort. Das spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen der zweiten Monolage und eine schwache Kopplung zu Molekülen in der ersten Monolage, so dass sich ein Carpet-Mode-Wachstum einstellen kann.

Dass die molekularen Reihen der zweiten Monolage dennoch nahezu senkrecht aufeinander stehen und entlang der Dreier- und Viererpacks der Monolage ausgerichtet sind, lässt sich auf die Bildung orientierter Kondensationskeime zurückführen. Der Abstand der Moleküle in den Dreier- und Viererpacks der ersten Monolage entspricht dem Abstand der Moleküle in den molekularen Reihen der zweiten Monolage. Ein Kondensationskeim aus drei Molekülen in der zweiten Lage würde sich wie für 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) an den Molekülen der ersten Monolage orientieren und somit die Richtung der daraus entstehenden Reihe vorgeben.

In Abbildung 4.18 g) ist das Erscheinungsbild der Moleküle bei einer Tunnelspannung von $-2,8 \text{ V}$ dargestellt. Ein Molekül wird als drei Paare heller Punkte mit einem dunkel erscheinenden Anhang abgebildet. Dies ist durch die blauen Punkte und den schwarzen Strich hervorgehoben. Gemäß der Diskussion in Abschnitt 4.1.2 entspricht die Abbildung des Moleküls in der unteren Reihe dem HOMO eines gegen den Uhrzeigersinn verkippten linkshändigen Moleküls. Moleküle in der zweiten Lage 6T/Ag(100) sind demnach von Zuständen des Substrats entkoppelt, sie physisorbieren somit, und liegen wie für 6T auf Au(100) und Ag(111) verkippt vor.

5. Elektronische Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen

In diesem Kapitel werden zwei Ansätze verfolgt, um die elektronische Struktur ultradünner 6T-Schichten auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100) zu untersuchen.

Einerseits wird die elektronische Struktur mit STS bestimmt. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, erlaubt die STS orts aufgelöst sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Zustände einheitlich mit einer Methode in einer Messung zu bestimmen. Dies liefert eine direkte Bestimmung der Bandlücke. Weichen die gefundenen Bandlückendaten von denen des neutralen Moleküls ab, ist dies im Falle physisorbierter bzw. leicht chemisorbierter Moleküle ein Beweis für die Messung von Zuständen des geladenen Moleküls [18]. Daher wird hier zunächst eine präzise Methode zur Bestimmung der Bandlücke mit der STS bei konstanter Höhe beschrieben. Mit dieser Prozedur wurden die Bandlücken für die verschiedenen Molekülstrukturen in den ersten drei Monolagen 6T auf Au(100) exakt bestimmt. Messungen bei konstantem Strom vervollständigen die STS-Messungen im Bereich höherer Spannungen. Damit kann neben der Bestimmung der Bandlücke die Struktur- und Lagenabhängigkeit der Bindungsenergien der Zustände in einem weiten Energiebereich detailliert dokumentiert werden. Messungen beider Modi beweisen die Detektierung von Zuständen des geladenen 6T-Moleküls mittels STS. Darauf hin wird die Substratabhängigkeit der Bandlücke und der Energiepositionen der Zustände anhand der ersten 6T-Monolage auf Au(100), Au(110), Ag(111) sowie Ag(100) und der zweiten 6T-Monolage auf Au(100) sowie Ag(111) untersucht.

Andererseits werden die Energiepositionen der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen in den Oberflächenstrukturen der untersuchten Schichten mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Modell für physisorbierte Moleküle abgeschätzt. Die energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats folgt dabei der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung eines möglichen Grenzflächendipols und der Polarisationsenergie. Daher wird zunächst die gemessene bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100) diskutiert. Darauf folgend werden für das hier strukturell detailliert beschriebene System 6T/Au(100) die Berechnungen der Polarisationsenergien für die verschiedenen Strukturen und Lagen präsentiert.

Der anschließende Vergleich beider Ansätze liefert einerseits eine Erklärung der STS-Spektren und andererseits eine experimentelle Bestätigung des Modells. Das daraus entwickelte Verständnis wird dann genutzt, um die oberflächenphysikalischen Techniken STS und UPS miteinander zu vergleichen.

Es ist zu beachten, dass STS die Energiepositionen der Zustände der 6T-Ionen an der Oberfläche bestimmt. Die hier erarbeitete Möglichkeit der genauen Berechnung der Polarisationsenergie wird zeigen, dass sich die Polarisationsenergie dort deutlich von der innerhalb dicker Schichten des organischen Halbleiters unterscheidet. Die STS-Messungen können somit nicht unmittelbar auf die Anwendung bezogen werden. Daher wird das Modell zur Beschreibung

der energetischen Anordnung der Zustände zum Ferminiveau des Substrats genutzt, um die energetische Anordnung der LIZ in den ersten Lagen dicker 6T-Schichten an der Grenze zu Au(100) und Ag(111) zu ermitteln. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird die LIB an der Grenzfläche zwischen dicken 6T-Schichten und den oben genannten Metallsubstraten diskutiert. Abschließend erfolgt eine Bewertung der kontrovers diskutierten Modelle, die aktuell zur Beschreibung des substratabhängigen Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen organischen Halbleitern und Metallen genutzt werden, nämlich das Induced Density of Interface States Modell (IDIS-Modell) und das Integer Charge Transfer Modell (ICT-Modell).

5.1. Messung der Bandlücke organischer halbleitender Moleküle mit STS im Modus konstanter Höhe

Zur Bestimmung der Bandlücke von 6T auf verschiedenen Edelmetalloberflächen bietet es sich an, STS-Spektren im Modus $z=\text{konst.}$ zu messen (siehe Erörterungen in der Einleitung zu diesem Kapitel und in Abschnitt 3.1.3). Hierbei ist aber zu beachten, dass derartige Messungen auch einen Einfluss auf die Schichtbeschaffenheit haben können. Während der Aufnahme von $z=\text{konst.}$ Spektren steigen Felder und Ströme mit der Spannung an. Wie in Abschnitt 4 diskutiert, binden die 6T-Moleküle durch relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung an die Nachbarmoleküle und in der Regel auch an das Substrat. Eine Anregung des Moleküls durch die während eines Spektrums injizierten Ströme oder das auftretende elektrische Feld kann eine Diffusion der Moleküle hervorrufen. Auch die Zerstörung einzelner Moleküle ist möglich. Beide Prozesse können zu einer nachhaltigen Zerstörung der Schichtstruktur führen. Im Verlauf der Experimente zeigte es sich aber, dass die Schichten nicht geschädigt werden, wenn die verwendeten Stromstärken 100 pA nicht übersteigen. Derart geringe Stromwerte bringen allerdings ein spezielles Messproblem bezüglich der Bestimmung der Bandlücke mit sich. Dies soll im Folgenden anhand der in Abbildung 5.1 dargestellten Messung diskutiert werden.

Die Abbildung 5.1 a) zeigt $z=\text{konst.}$ Spektren einer zweilagigen 6T-Schicht auf Au(100). Abgebildet sind die Strom-Spannungskurven und die differentielle Leitfähigkeit für Höhenoffsets Δz_0 von 0 pm bis -300 pm . Da die Bandlücke und die Energiepositionen des HOMO und des LUMO im Allgemeinen nicht bekannt sind, ist zunächst die Aufnahme eines Übersichtspektrums über einen großen Spannungsbereich erforderlich. Damit die Messung zerstörungsfrei bleibt, sollte hierbei der Spitzen-Proben-Abstand möglichst groß sein. Dies wird über eine geeignete Einstellung der Tunnelparameter erreicht. Für den in Abbildung 5.1 a) dargestellten Fall waren dies die Werte $I = 5 \text{ pA}$ und $U = -2 \text{ V}$. Wie die $I(V)$ -Kurve für einen Offset $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ zeigt, werden so 50 pA im Spannungsbereich $U \in [-2, 5; 2, 5] \text{ V}$ nicht überschritten. Die Spannungsabhängigkeit des Stroms und der differentiellen Leitfähigkeit zeigen dabei das für einen Halbleiter charakteristische Verhalten.

Das Messproblem wird deutlich, wenn man die Spitze näher an die Probe heran führt. Vergleicht man die Spektren, die zwischen $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ und $\Delta z_0 = -150 \text{ pm}$ gemessen wurden, so hat man den Eindruck, dass sich die Breite der Halbleiterbandlücke bei der Spitzenannäherung verringert. Während für $\Delta z_0 = -150 \text{ pm}$ bei $U \approx -1,2 \text{ V}$ und $U \approx 1,2 \text{ eV}$ eine differentielle Leitfähigkeit detektiert wird, ergibt sich bei diesen Spannungswerten für $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ der Wert $dI/dU = 0$. Dieser bei der Spitzenannäherung gefundene Messeffekt lässt sich verstehen, wenn man den Einfluss der Transmission betrachtet. Nach Gleichung (3.11) in Abschnitt 3.1.3 ist die differentielle Leitfähigkeit proportional zur Transmission $T(eU, U, z_0)$. In Abschnitt 3.1.1 wurde gezeigt, dass die Transmission mit steigendem Abstand z_0 sinkt und mit steigender Span-

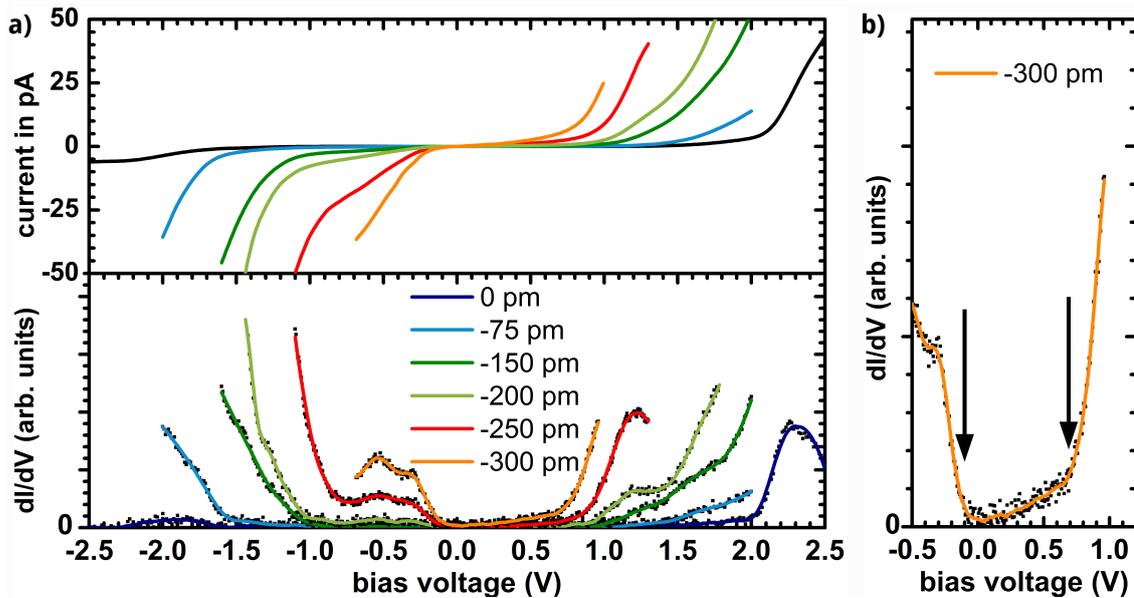


Abb. 5.1.: STS im Modus $z=\text{konst.}$ von 2 ML 6T/Au(100). a) der höhenoffsetabhängige (Δz_0) Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve und die dazugehörigen Messungen der differentiellen Leitfähigkeit. Ausgangspunkt ($\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$) ist durch $I = 5 \text{ pA}$ und $U = -2 \text{ V}$ gegeben. b) Bestimmung der Bandlücke. Schwarze Pfeile markieren die Bandkanten.

nung U steigt. Dies kann dazu führen, dass die differentielle Leitfähigkeit bei einem großen Abstand und kleinen Spannungen auch dann unterhalb der Sensitivität des LockIn-Verstärkers liegt, wenn die Zustandsdichte ungleich Null ist. So wird für $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ bei $U \approx -1,2 \text{ V}$ und $U \approx 1,2 \text{ eV}$ keine differentielle Leitfähigkeit detektiert, aber nicht wegen fehlenden Zuständen, sondern weil die Sensitivität des Lock-In für diese Messung nicht ausreicht. Für zu geringe Spitzen-Proben-Abstände wird daher die Bandlücke unterschätzt.

Um dieses Messproblem zu umgehen wird das von Feenstra et al. [90] beschriebene Verfahren angewendet. Dabei werden Spektren konstanter Höhe bei verschiedenen Abständen aufgenommen. Feenstra et al. nutzten dieses Verfahren, um das exponentielle Abklingen des Tunnelstroms mit der Erhöhung des Abstandes über einen breiten Spannungsbereich zu bestimmen. Hier wird das Verfahren genutzt, um eine korrekte Bestimmung der Bandlücke der organischen halbleitenden Schichten mit der STS bei geringen Strömen sicher zu stellen.

Vom Ausgangspunkt der Messung bei $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ an wurden die Abstände zwischen Probe und Spitze unter Anpassung des Spannungsbereiches und somit unter Sicherstellung eines Stromes $< 100 \text{ pA}$ schrittweise reduziert. Eine korrekte Messung der Bandlücke ist dann sichergestellt, wenn die Bandlücke über einen weiten Spitzenhöhenbereich konstant bleibt. Im vorliegenden Beispiel (Abbildung 5.1 a)) bleibt die Bandlücke im Bereich $\Delta z_0 = -200 \text{ pm}$ und $\Delta z_0 = -300 \text{ pm}$ unverändert und entspricht dem tatsächlichen Wert. Die Kanten der Bandlücke können gemäß Abbildung 5.1 b) aus dem Onset der differentiellen Leitfähigkeit bestimmt werden.

Diese Prozedur zur Bestimmung der Bandlücke von organischen halbleitenden Molekülen mittels STS wurde bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur nicht diskutiert. Das dargestellte Beispiel zeigt jedoch, dass eine genaue Bestimmung der Bandlücke von organischen halbleitenden Molekülen nur gelingt, wenn Messungen mit unterschiedlichen Abständen durchgeführt werden.

5.2. Struktur- und Lagenabhängigkeit der elektronischen Struktur für 6T auf Au(100)

In diesem Teil wird zunächst das im Abschnitt 5.1 beschriebene Verfahren angewendet, um die Bandlücken für die verschiedenen Molekülstrukturen in den ersten drei Monolagen 6T auf Au(100) exakt zu bestimmen. Danach wird die energetische Anordnung der Zustände aus den Spektren konstanten Stroms und aus den normierten Spektren konstanter Höhe bestimmt. Die gefundenen Bandlückenwerte werden mit dem bei neutralen Molekülanregungen gefundenen Bandlückenwert von $2,9\text{ eV}$ [119–121] verglichen. Der Vergleich sowie die gefundenen struktur- und lagenabhängigen energetischen Verschiebungen der bandlückenfernen und -nahen Zustände lassen darauf schließen, dass mit STS tatsächlich eine Messung der Zustände des geladenen 6T-Moleküls möglich ist.

5.2.1. Bestimmung der Bandlücke

Die Abbildung 5.2 zeigt im $z=\text{konst.}$ Modus aufgenommene STS-Messungen für alle Strukturen, die in den ersten drei Monolagen 6T/Au(100) bestimmt wurden. Für die erste Monolage, die 1F-Struktur, wurde eine Bandlücke von $0,45\text{ eV}$ gefunden. Die Bandlücke reicht vom Fermi-niveau des Substrates $U = 0,0\text{ V}$ bis zu einer Energie von $0,45\text{ eV}$. Aufgrund von nicht-resonanten Tunnelprozessen wird auch innerhalb der Bandlücke eine geringe differentielle Leitfähigkeit detektiert (Abschnitt 3.1.4; [95]). Für die 2F-Struktur in der zweiten Monolage zeigen die Spektren eine Bandlücke, die der der 1F-Struktur bezüglich der Größe und der Orientierung zum Fermi-niveau des Substrats gleicht. Neben einem Übersichtsspektrum bei $\Delta z_0 = -125\text{ pm}$ sind für die 2F-Struktur zwei Spektren gezeigt, welche auf verschiedenen Molekülen aufgenommen wurden. Die STS-Messungen haben ergeben, dass je nach Molekül eines der beiden Spektren charakteristisch ist. Während das eine Spektrum (orange) einen starken Anstieg der differentielle Leitfähigkeit unterhalb von $0,0\text{ eV}$ und oberhalb von $1,1\text{ eV}$ aufweist, zeigt das andere Spektrum (grün) einen starken dI/dU -Anstieg unterhalb von $-0,5\text{ eV}$ und oberhalb von $0,45\text{ eV}$. Wie im Vergleich der Spektren bei $0,6\text{ eV}$ zu sehen ist, ändern sich jedoch nur die Intensitäten, nicht aber die Energiepositionen des Onsets. Dabei konnten Spitzenveränderungen zwischen den Aufnahmen beider Spektren ausgeschlossen werden. Die Abhängigkeit der im Spektrum bestimmten Intensitäten vom Molekül beruht auf einer von der Molekülumgebung abhängigen Kopplung der verschiedenen Zustände zu den Nachbarmolekülen, wie in Abschnitt 5.6.2 gezeigt wird.

Spektren von Molekülen in der 2H-Struktur weisen eine auf $0,8\text{ eV}$ vergrößerte Bandlücke auf. Dies entspricht einer Vergrößerung von $0,35\text{ eV}$ gegenüber den F-Strukturen der ersten und zweiten Monolage. Die Bandlücke öffnet sich dabei asymmetrisch. Die untere Kante der Bandlücke schiebt um $-0,1\text{ eV}$ zu niedrigeren Energien auf $-0,1\text{ eV}$, während die obere Kante um $0,25\text{ eV}$ zu höheren Energien auf $0,7\text{ eV}$ schiebt.

Spektren von Molekülen in der 3H-Struktur zeigen eine weitere Öffnung der Bandlücke. Es ergab sich eine Bandlücke von $1,35\text{ eV}$, welche von $-0,5 \pm 0,05\text{ eV}$ bis $0,85 \pm 0,05\text{ eV}$ reicht. Die vergrößerte Bandlücke öffnet sich im Vergleich zu den F-Strukturen der ersten und zweiten Monolage ebenfalls asymmetrisch.

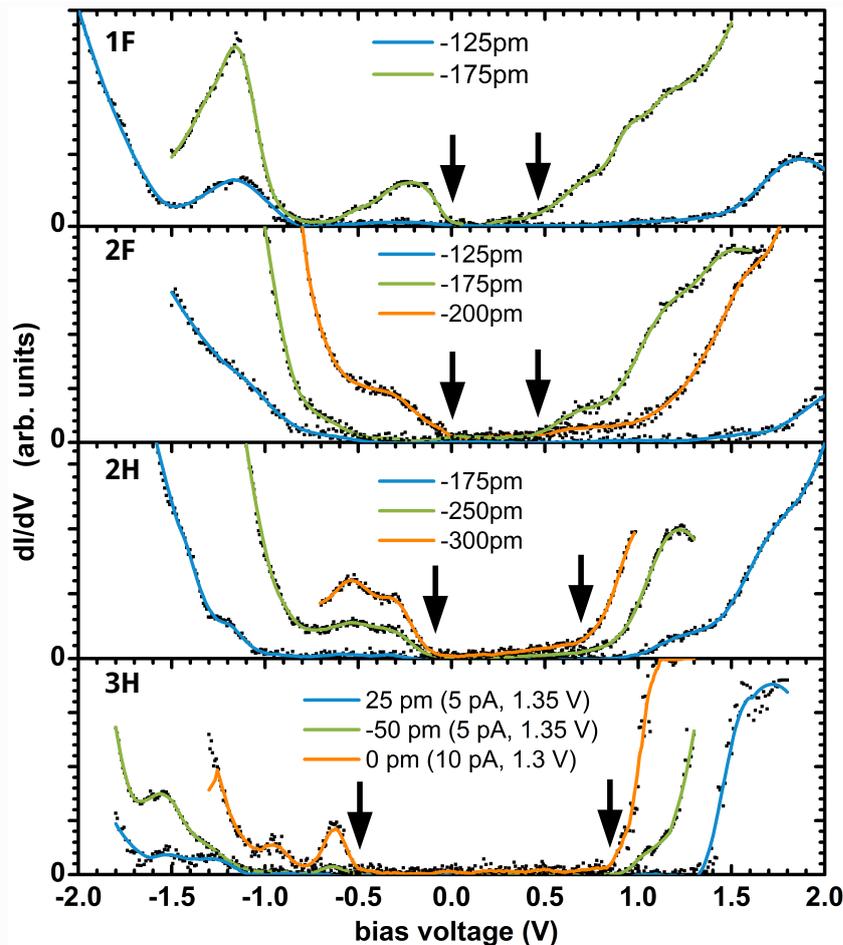


Abb. 5.2.: STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die 1F-, 2F-, 2H- und 3H-Struktur bei $z=\text{konst.}$ Der Ausgangspunkt ($\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$) ist für die 1F-, 2F- und 2H- Struktur durch $I = 5 \text{ pA}$ und $U = -2 \text{ V}$ gegeben. Für die 3H-Struktur sind die $\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$ festlegenden Tunnelparameter für die Spektren im Diagramm aufgelistet. Die schwarzen Pfeile zeigen die jeweilige Bandlücke an.

5.2.2. Energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats

Im Folgenden soll die energetische Anordnung der Zustände relativ zum Fermi-niveau des Substrats ermittelt werden. Zur Bestimmung der elektronischen Struktur bei höheren Spannungen wurden $I=\text{konst.}$ -Spektren verwendet, welche in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in verschiedenen Orbitalen sind entlang des Moleküls nicht homogen [75, 122]. Deshalb wurden die Spektren an verschiedenen Molekülorten schrittweise aufgenommen und zwar entlang der LMA beginnend am Molekülende (Orange) hin zur Molekülmitte (Blau). Durch die sich verändernden Intensitäten im Spektrum während einer solchen Serie können Zustände und deren Energieposition eindeutiger bestimmt werden.

In den Spektren der verschiedenen Strukturen findet man sowohl auf besetzter als auch auf unbesetzter Seite markante Peaks, deren Energieposition für die verschiedenen Strukturen verschiebt. Auf der Seite der unbesetzten Zustände schiebt der Peak, welcher für die 1F- und 2F-Struktur bei $1,8 \text{ eV}$ bzw. $1,88 \text{ eV}$ zu finden ist, für die 2H- und die 3H-Struktur zu $2,3 \text{ eV}$ bzw. $2,35 \text{ eV}$. Auf der Seite der besetzten Zustände schiebt der Peak, welcher für die 1F- und 2F-Struktur bei $-0,95 \text{ eV}$ zu finden ist, für die 2H- und die 3H-Struktur zu $-1,36 \text{ eV}$ bzw. $-1,5 \text{ eV}$.

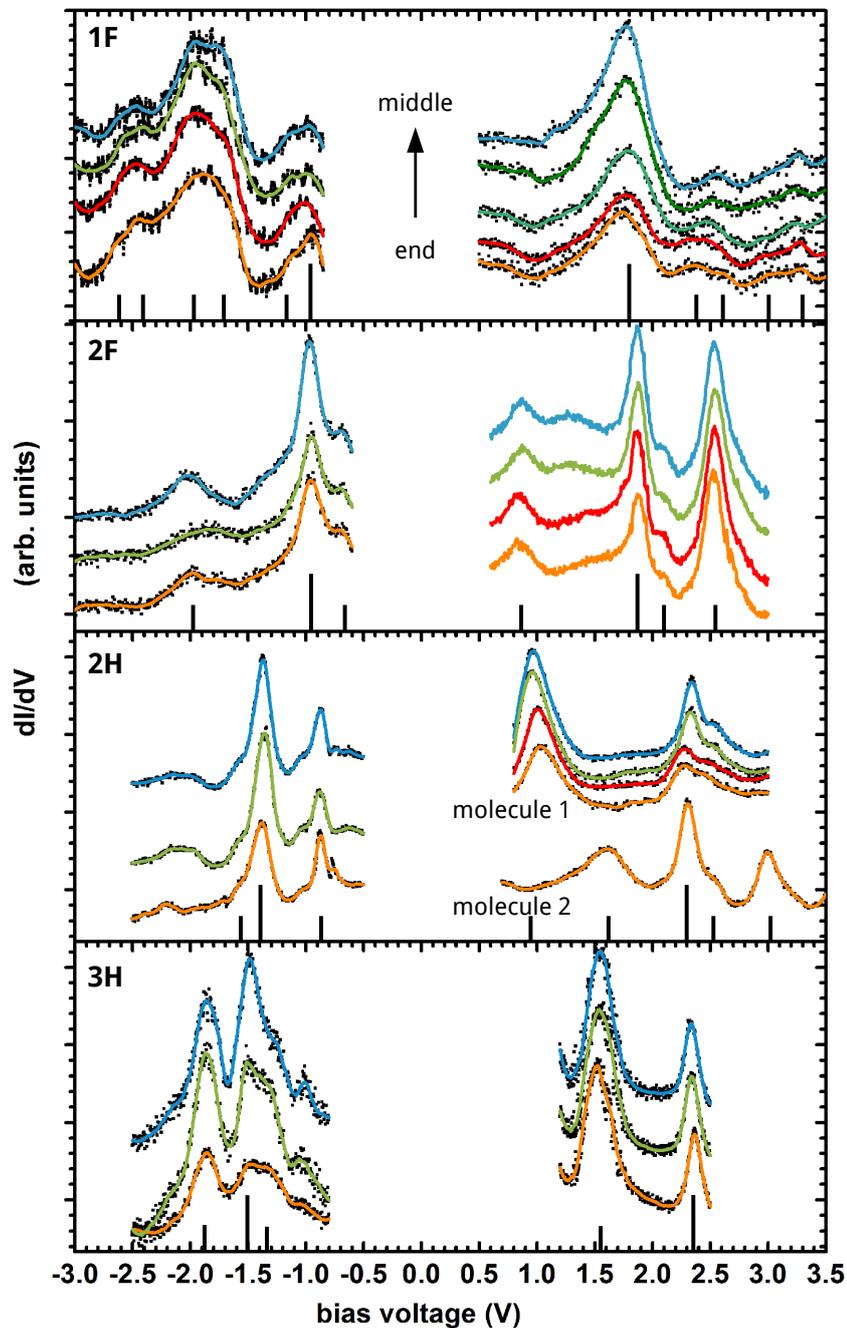


Abb. 5.3.: STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die 1F-, 2F-, 2H- und 3H-Struktur im Modus $I=\text{konst.}$. Die Spektren wurden schrittweise entlang der LMA beginnend vom Ende des Moleküls (Orange) zur Mitte des Moleküls (Blau) aufgenommen. Die Spektren wurden für die besetzten und unbesetzten Zustände für die 1F-Struktur mit $I = 50 \text{ pA}$ und $I = 30 \text{ pA}$, für die 2F-Struktur mit $I = 20 \text{ pA}$, für die 2H-Struktur mit $I = 30 \text{ pA}$ und für die 3H-Struktur mit $I = 10 \text{ pA}$ aufgenommen.

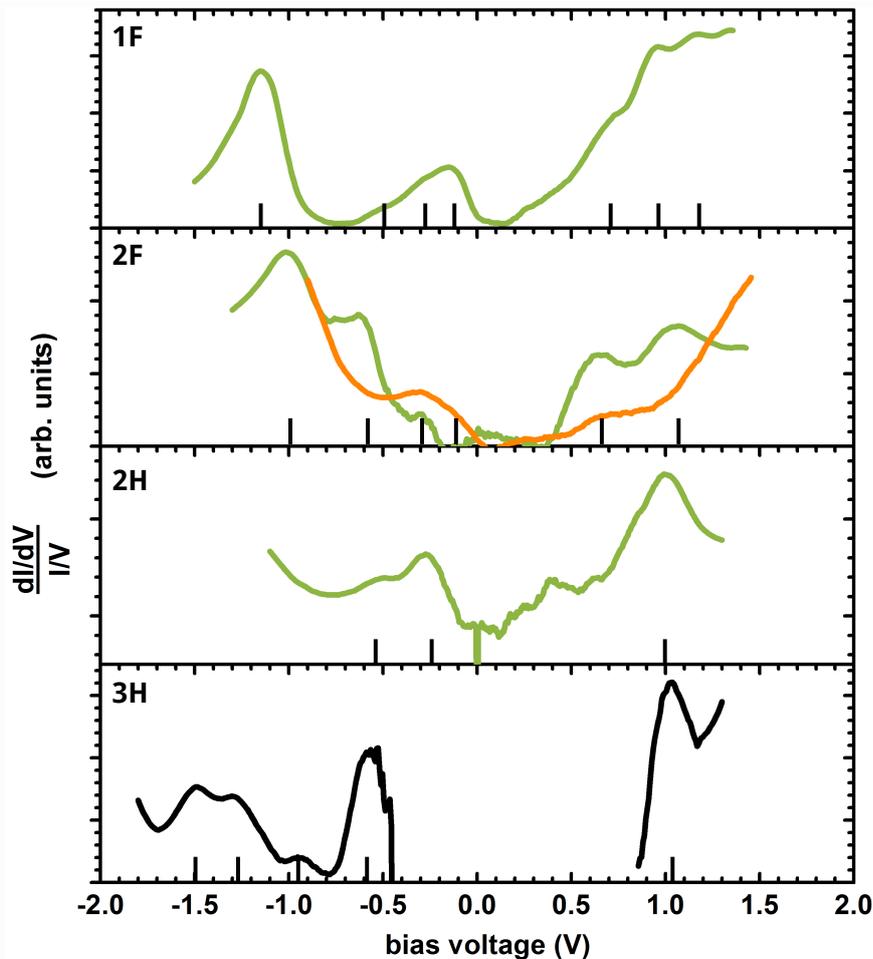


Abb. 5.4.: Normierte Darstellung der in Abbildung 5.2 gezeigten Spektren der 1F-, 2F-, 2H- und 3H-Strukturen.

Besetzte und unbesetzte Zustände verschieben demnach um den gleichen Betrag jedoch in unterschiedliche Richtungen.

In den Spektren der 2F- und der 2H-Struktur befindet sich in den höherenergetischen Flanken der intensiven Peaks bei $1,88\text{ eV}$ bzw. $2,3\text{ eV}$ jeweils ein Peak, der um $0,2\text{ eV}$ gegenüber dem Hauptpeak verschoben ist und im gleichen Maße wie der Hauptpeak verschiebt. Ein derartiger Trabant findet sich für die 2H-Struktur auch in der niederenergetischen Flanke des Peaks bei $-1,36\text{ eV}$, in der sich ein um $-0,2\text{ eV}$ zum Hauptpeak verschobener Peak befindet.

Im Energiebereich zwischen der höherenergetischen Bandlückenkante und dem markanten Peak auf der Seite der unbesetzten Zustände variiert das Erscheinungsbild der Spektren der verschiedenen Strukturen stark. Für die 1F-Struktur ist der bei $1,8\text{ eV}$ bestimmte Peak asymmetrisch mit einer zu niedrigeren Energien flach abfallenden Flanke. Im Falle der 2F-Struktur findet man unterhalb von $1,7\text{ eV}$ bis zu einem Peak bei $0,85\text{ eV}$ einen breiten unstrukturierten Bereich, in dem sich das Intensitätsmaximum im Verlauf der Serie von $1,5\text{ eV}$ zu $1,3\text{ eV}$ verschiebt. Für die 2H-Struktur sind auf der Seite der unbesetzten Zustände eine Serie von Spektren eines Moleküls und ein Spektrum für ein anderes Molekül dargestellt, die sich vor allem in den Intensitäten im Bereich $< 2,0\text{ eV}$ unterscheiden. Für das Molekül 1 findet man einen intensiven Peak um $1,0\text{ eV}$. Für das Molekül 2 liegt ein breiter asymmetrischer Peak mit zu niedrigeren Energien flacher abfallenden Flanke bei $1,6\text{ eV}$. Die Energieposition des markan-

ten Peaks bei $2,3\text{ eV}$ bleibt indes erhalten, was einen Einfluss der Spitze ausschließt. Wie sich in Abschnitt 5.6.2 zeigen wird, entsprechen beide Spektren denen von Molekülen in unterschiedlichen Anregungszuständen. Das Spektrum der 3H-Struktur wird in diesem Energiebereich von einem intensiven Peak bei $1,55\text{ eV}$ dominiert.

Ebenso variiert das Erscheinungsbild der Spektren der verschiedenen Strukturen unterhalb des markanten Peaks auf der Seite der besetzten Zustände. Für die 1F-Struktur finden sich zwei breite strukturierte Peaks um $-2,5\text{ eV}$ und $-1,85\text{ eV}$. Für die 2F- und 2H-Struktur weisen die Spektren in diesem Bereich eine geringe Intensität auf und sind nur leicht strukturiert. Im Falle der 3H-Struktur wird ein intensiver Peak bei $-1,85\text{ eV}$ bestimmt.

Die energetische Anordnung der Zustände nahe der Bandlücke wurde mit Spektren im Modus konstanter Höhe ermittelt. Die Spektren wurden zur Bestimmung der lokalen Zustandsdichte gemäß Gleichung (3.12) in Abschnitt 3.1.3 normiert und sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Bezüglich des Spektrums der 1F-Struktur sei darauf hingewiesen, dass die bestimmte Zustandsdichte bei $0,2\text{ eV}$ aus einer sehr niedrigen differentiellen Leitfähigkeit resultiert und in Abschnitt 5.2.2 nicht-resonanten Tunnelprozessen zugeordnet wurde. Für die 2F-Struktur sind die normierten Spektren der Farbe entsprechend den unnormierten Spektren (Abbildung 5.2 (zweite von oben)) zuzuordnen. In den Spektren lässt sich für bandkantennahe unbesetzte Zustände eine vergleichbare energetische Verschiebung wie für die markanten Peaks in den Spektren konstanten Stroms feststellen (Energieposition 1F: $0,7\text{ eV}$; 2F: $0,65\text{ eV}$; 2H: $0,95\text{ eV}$; 3H: $1,0\text{ eV}$). Für bandkantennahe besetzte Zustände gilt dies nicht (Energieposition 1F: $-0,1\text{ eV}$; 2F: $-0,1\text{ eV}$; 2H: $-0,25\text{ eV}$; 3H: $-0,5\text{ eV}$).

Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, binden die 6T-Moleküle nur durch die Van-der-Waals Wechselwirkung zur Au(100)-Oberfläche und zu den Nachbarmolekülen. Es gibt also keine Vermischung von Zuständen von 6T mit denen des Substrates oder der Zustände der Moleküle untereinander (Chemisorption). Vernachlässigt man strukturelle Änderungen des Moleküls nach der Adsorption, bleibt die elektronische Struktur, die das Molekül in der Gasphase besitzt, für adsorbierte Moleküle erhalten. Spektren von 6T sollten also für alle Strukturen in den verschiedenen Lagen Eigenzustände des 6T-Moleküls abbilden, welche in der Monolage aufgrund der Ankopplung an Zustände des Substrats lediglich verbreitert sind [76, 95, 97, 98]. Die in den Spektren der Abbildungen 5.3 und 5.4 zu erkennende Strukturierung der Peaks ist also kein Ergebnis einer Aufspaltung von Zuständen, sondern resultiert aus einer Überlagerung mehrerer Eigenzustände des Moleküls¹. Die aus den Spektren ermittelten Energiepositionen der Zustände sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 eingezeichnet. Eine detaillierte Diskussion der ermittelten Energiepositionen der Zustände wird in Abschnitt 5.6.2 erfolgen.

Die schon in Abschnitt 4.1 festgestellte Entkopplung der Molekülzustände von Zuständen des Substrats ab der zweiten Monolage lässt sich auch in den STS-Spektren anhand der Reduktion der Halbwertsbreite der gemessenen Peaks (Verlängerung der Lebensdauer) feststellen. Zur Bestimmung der Halbwertsbreiten wurden in den Spektren konstanten Stroms für die 1F-Struktur die höherenergetischen Flanken der Peaks bei $-1,7\text{ eV}$ und $-0,95\text{ eV}$, für die 2F-Struktur die Peaks bei $-0,95\text{ eV}$ und $1,88\text{ eV}$, für die 2H-Struktur die Peaks bei $-1,35\text{ eV}$ und $2,3\text{ eV}$ und für die 3H-Struktur der Peak bei $2,35\text{ eV}$ mit einer Gausskurve angepasst. Die Verbreiterung der Zustände physisorbierter Moleküle aufgrund der Kopplung an Blochzustände des Substrats wird eigentlich über eine Lorentzfunktion beschrieben [58], jedoch ließen sich die Peaks besser durch eine Gaussfunktion anpassen. Die gemessene Peakform muss daher

¹Es wird sich später zeigen, dass die in den Spektren nah beieinander liegenden Zustände verschiedenen Ladungszuständen des Moleküls zuzuordnen sind

aus einer zusätzlichen experimentell bedingten Verbreiterung der Peaks resultieren, die durch eine Gausskurve zu beschreiben ist. Die Peakform ergibt sich demnach aus einer Faltung einer Lorentzfunktion (Verbreiterung durch die Kopplung der Molekülzustände an Zustände des Substrats) und einer Gaussfunktion (experimentell bedingte Verbreiterung). Die Halbwertsbreite beträgt für die Monolage $0,24\text{ eV}$ und ist ab der zweiten Monolage auf $0,16\text{ eV}$ im Falle der 2F-Struktur und im Falle der 2H- sowie der 3H-Struktur auf $0,13\text{ eV}$ reduziert. Die Lagen mit verkipperten Molekülen sind demnach stärker entkoppelt.

5.2.3. Diskussion: Messung von Zuständen des geladenen Moleküls

Für alle in den verschiedenen Lagen gefundenen Molekülstrukturen ist die mit STS gemessene Bandlücke kleiner als die durch eine neutrale Anregung bestimmte Bandlücke von $2,9\text{ eV}$ [119–121]. Im Fall von 6T/Au(100) werden die 6T-Moleküle in der Monolage durch leichte Chemisorption und in höheren Lagen durch Physisorption gebunden (Abschnitt 4.1.2). Die ermittelten Bandlückenwerte zeigen somit, dass in den STS-Messungen Zustände des geladenen Moleküls bestimmt wurden [18]. Die gefundene Lagen- und Strukturabhängigkeit der Bandlücke unterstützt diese These. Bei STS-Messungen der unbesetzten Zustände werden Elektronen in das Molekül injiziert und bei Messungen der besetzten Zustände extrahiert. Die Ladung des Moleküls während der STS-Messung der besetzten und unbesetzten Zustände unterscheidet sich demnach im Vorzeichen. Da das Vorzeichen der Polarisationsenergie in den beiden Fällen unterschiedlich ist und der Betrag der Polarisationsenergie mit der Umgebung des geladenen Moleküls variiert [11, 123], ändert sich die Größe der Bandlücke struktur- und lagenabhängig. Dies wird in den STS-Messungen beobachtet.

5.3. Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur

In diesem Abschnitt werden zunächst die bei der ersten 6T-Lage gefundenen Ergebnisse betrachtet. Hierbei werden die Bandlücken und die Energiepositionen der Zustände für die Systeme 6T auf Au(100), Ag(111), Ag(100) und Au(110) miteinander verglichen. Zur Beurteilung der Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur der zweiten Monolage werden die STS-Messungen an den strukturell sehr ähnlichen Systemen 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) gegenübergestellt.

5.3.1. Erste Monolage: 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100)

Bandlücke

In Abbildung 5.5 sind die im Modus konstanter Höhe aufgenommenen Spektren der ersten Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100) gezeigt. Wie für 6T/Au(100) beträgt die differentielle Leitfähigkeit in den Spektren der ersten Monolage auf den anderen Substraten aufgrund nicht-resonanter Tunnelprozesse bei keiner Energie 0 S . Der aus den nicht-resonanten Tunnelprozessen resultierende Hintergrund ist für die Messung auf den Au(110)-, Ag(111)- und Ag(100)-Substraten gegenüber der Messung 6T/Au(100) erhöht. Die Messungen an 6T/Au(100) wurden im Gegensatz zu allen anderen Messungen nicht bei 80 K sondern bei 25 K durchgeführt. Die thermische Verbreiterung der Molekülzustände ist bei 25 K reduziert. Daher ist das Verhältnis zwischen der Intensität der Peaks und dem Untergrund in den STS-Messungen bei 25 K im Vergleich zu den STS-Messungen bei 80 K erhöht.

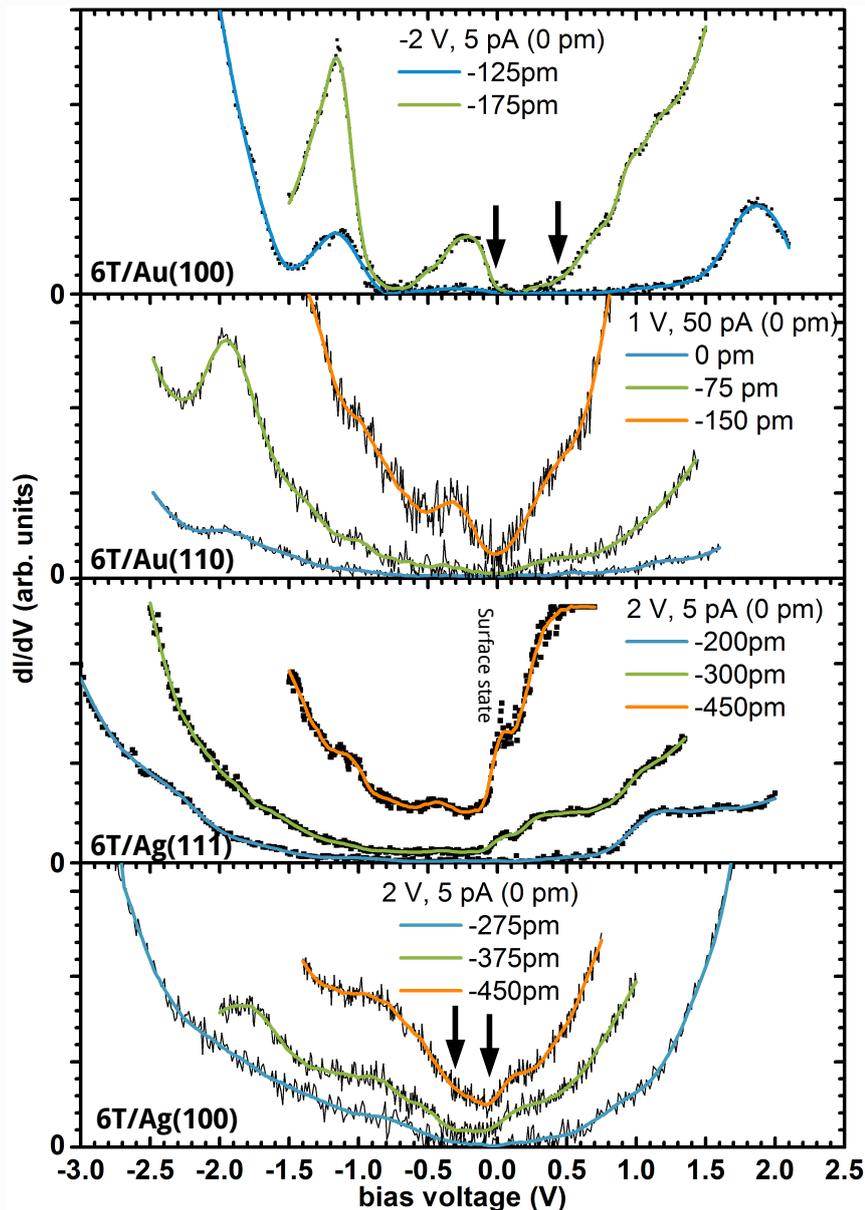


Abb. 5.5.: $z=\text{konst.}$ STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die erste Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100). Der Ausgangspunkt ($\Delta z_0 = 0\text{ pm}$) ist durch die in der Grafik angegebenen Strom- und Spannungswerte definiert. Die schwarzen Pfeile markieren die Bandlücke.

Für 6T/Au(110) liegt das Minimum der differentiellen Leitfähigkeit am Fermi-niveau. Die differentielle Leitfähigkeit steigt zu beiden Seiten gleichmäßig an und es lässt sich keine Lücke zwischen den Resonanzen nachweisen.

Für 6T/Ag(111) liegt das Minimum der differentiellen Leitfähigkeit um $-0,2\text{ eV}$. Zu beiden Seiten werden Resonanzen bei $-0,4\text{ eV}$ und $0,05\text{ eV}$ bestimmt. Der Zustand bei $0,05\text{ eV}$ erstreckt sich dabei über das Fermi-niveau des Substrats hinweg und ist offensichtlich teilweise besetzt. In Abschnitt 5.4.5 wird gezeigt werden, dass es für die Monolage 6T/Ag(111) keinen Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekül gibt. Es handelt sich somit um keinen Zustand des Moleküls. Es ist bekannt, dass bei der Physisorption von Edelgasatomen der Ober-

flächenzustand, der für die reine Ag(111) Oberfläche bei $-0,05\text{ eV}$ zu finden ist, auf $0,05\text{ eV}$ zu leicht höheren Energien schiebt [124]. Die energetische Verschiebung weicht bei der Bedeckung der Oberfläche mit physisorbierten organischen halbleitenden Molekülen nur um wenige 10 meV von der energetischen Verschiebung bei Bedeckung der Oberfläche mit Edelgasen ab [125]. Auch 6T physisorbiert auf Ag(111) [126] und der Zustand bei $0,05\text{ eV}$ kann dem verschobenen Oberflächenzustand des Silbersubstrats zugeordnet werden. Es lässt sich somit nur eine untere Kante der Bandlücke definieren. Sie liegt bei $-0,25\text{ eV}$.

Für 6T/Ag(100) liegt das Minimum bei $-0,05\text{ eV}$. Zwischen zwei Resonanzen bei $-0,5\text{ eV}$ und $0,15\text{ eV}$ lässt sich eine Lücke von $0,3\text{ eV}$ Breite ermitteln. Die Lücke reicht von $-0,3\text{ eV}$ bis $-0,0\text{ eV}$. In der Lücke steigt wie für 6T/Au(100) die differentielle Leitfähigkeit aufgrund nicht-resonanter Tunnelprozesse und aufgrund des Anstiegs der Transmission leicht mit der Spannung an.

Für die Monolage 6T/Au(100) und 6T/Ag(100) konnten Bandlücken bestimmt werden. Für 6T/Au(100) grenzt die $0,45\text{ eV}$ breite Bandlücke auf der Seite der unbesetzten Zustände an das Fermi-niveau des Substrats. Für 6T/Ag(100) grenzt die $0,3\text{ eV}$ breite Bandlücke auf der Seite der besetzten Zustände an das Fermi-niveau des Substrats. Für die Monolage 6T/Au(110) wird keine Bandlücke gemessen. Hier grenzen Resonanzen sowohl auf der Seite der besetzten als auch der unbesetzten Zustände an das Fermi-niveau des Substrats. Die Monolage 6T/Ag(111) stellt einen Sonderfall dar. Hier kann aufgrund des Oberflächenzustandes des Ag(111)-Substrats nur eine Unterkante bei $0,25\text{ eV}$ bestimmt werden.

Energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats

In Abbildung 5.6 sind Spektren konstanten Stroms sowohl für die schon diskutierte 6T-Monolage auf Au(100) als auch für die 6T-Monolage auf Au(110), Ag(111) und Ag(100) dargestellt. Wie für 6T/Au(100) werden für alle Substrate Spektren präsentiert, die schrittweise beginnend vom Molekülende (Orange) zur Molekülmitte (Blau) hin aufgenommen wurden. Aus den Spektren ermittelte Peakpositionen sind in der Abbildung markiert.

Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände werden für die 6T-Monolage auf Au(100), Au(110) und Ag(111) von einem Peak mit hoher Intensität dominiert. Wie in Abbildung 5.6 durch die Pfeile angedeutet ist, verschiebt dieser von $1,8\text{ eV}$ für 6T/Au(100) um $-0,5\text{ eV}$ auf $1,3\text{ eV}$ für 6T/Au(110) und um weitere $-0,25\text{ eV}$ auf $1,05\text{ eV}$ für 6T/Ag(111). Die Struktur der Spektren bei Energien oberhalb des intensiven Peaks ist für 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) vergleichbar. Auf beiden Substraten findet man zwei Peaks. Der Erste ist für 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) um $0,7\text{ eV}$ bzw. $0,55\text{ eV}$ gegenüber dem intensiven Peak verschoben. Der Zweite ist für beide Substrate um weitere $0,7\text{ eV}$ verschoben. Spektren von 6T/Au(110) unterscheiden sich in diesem Energiebereich von denen auf den anderen beiden Substraten. Die Spektren sind hier strukturlos und weisen einen Anstieg um $3,0\text{ eV}$ auf.

Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände für die 6T-Monolage auf Ag(100) sind durch zwei breite Peaks geprägt. Vergleicht man die Energieposition des energetisch niedrigeren der beiden Peaks mit der des intensiven Peaks für 6T/Ag(111), so ist diese um $-0,15\text{ eV}$ zu $0,9\text{ eV}$ verschoben.

Wendet man die in den Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände bestimmte energetische Verschiebung der Zustände auf die Spektren konstanten Stroms der besetzten Zustände an, findet man für die 6T-Monolage auf Au(100), Au(110) und Ag(111) Peaks, deren Energiepositionen mit der ermittelten energetischen Verschiebung übereinstimmen. So schiebt der bei $-0,95\text{ eV}$ für 6T/Au(100) detektierte Zustand auf $-1,45\text{ eV}$ für 6T/Au(110) und auf

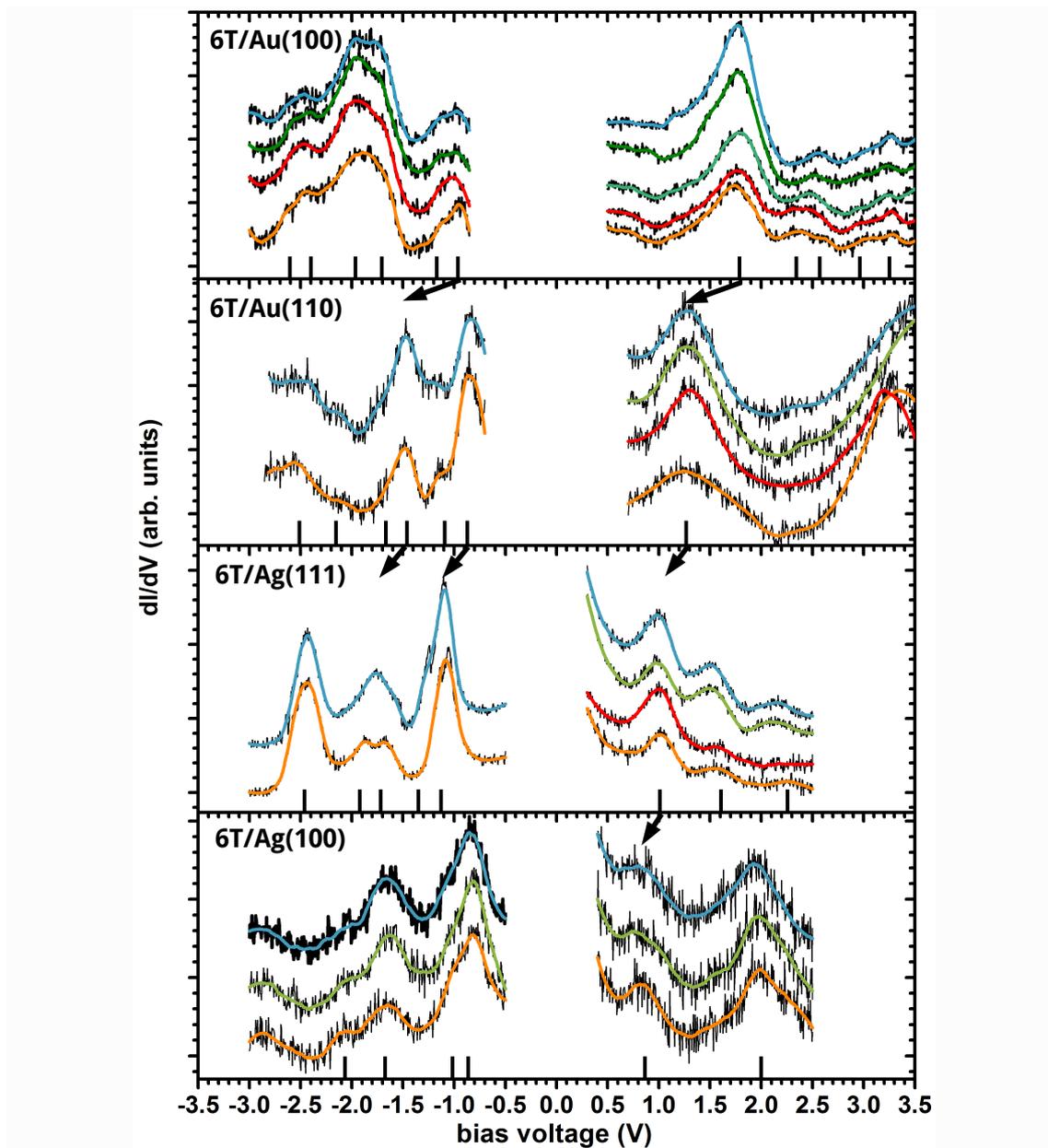


Abb. 5.6.: I -konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die erste Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100). Die Spektren wurden entlang der LMA vom Ende eines 6T-Moleküls (Orange) zur Mitte hin (Blau) aufgenommen. Die Spektren wurden für die besetzten und unbesetzten Zustände für 6T/Au(100) mit $I = 50 \text{ pA}$ und $I = 30 \text{ pA}$, für 6T/Au(110) mit $I = 25 \text{ pA}$, für 6T/Ag(111) mit $I = 30 \text{ pA}$ und für 6T/Ag(100) mit $I = 10 \text{ pA}$ aufgenommen.

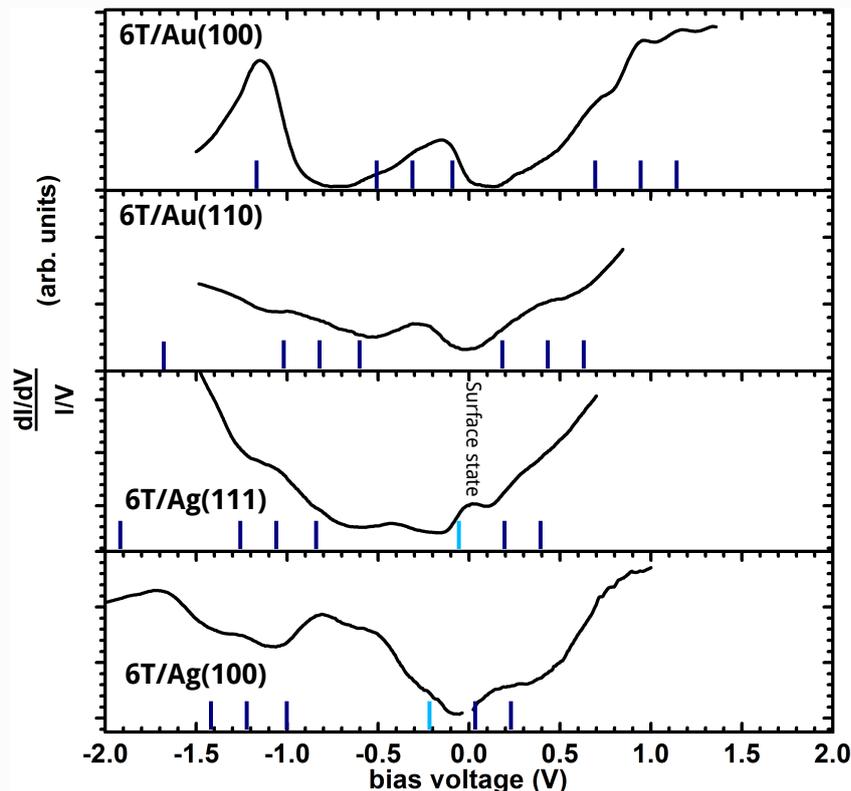


Abb. 5.7.: Normierte Darstellung der in Abbildung 5.5 gezeigten Spektren.

$-1,7\text{ eV}$ für 6T/Ag(111). Ebenso schiebt der für 6T/Au(110) bei $-0,85\text{ eV}$ gemessene Zustand zu $-1,1\text{ eV}$ für 6T/Ag(111). Das Erscheinungsbild der Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände unterhalb der eben diskutierten Energiepositionen variiert stark. Für eine detaillierte Diskussion wird an dieser Stelle auf Abschnitt 5.6.2 verwiesen.

In den Spektren konstanten Stroms der besetzten Zustände für 6T/Ag(100) findet man wie für 6T/Ag(111) einen intensiven Peak bei $-1,0\text{ eV}$ und einen kleineren Peak bei $-1,7\text{ eV}$. Die beim Vergleich beider Substrate auffällige energetische Verschiebung dieser Peaks ist der aus den Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände ermittelten energetischen Verschiebung entgegengesetzt. Dies weicht von der für die anderen Substrate gefundenen Peakverschiebung ab. Die Peaks schieben von $-1,7\text{ eV}$ und $-1,1\text{ eV}$ ungleichmäßig um $0,05\text{ eV}$ auf $-1,65\text{ eV}$ und $0,25\text{ eV}$ auf $-0,85\text{ eV}$.

Normierte Spektren konstanter Höhe sind für die 6T-Monolage auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100) in Abbildung 5.7 dargestellt. Aus den $I=\text{konst.}$ Spektren ließ sich eindeutig eine substratabhängige energetische Verschiebung der Zustände feststellen. Daher wurden die in den normierten Spektren konstanter Höhe der 6T-Monolage auf Au(100) bestimmten Energiepositionen der Zustände mit der oben ermittelten substratabhängigen energetischen Verschiebung in Abbildung 5.7 eingezeichnet. Für 6T/Au(100) bestimmte unbesetzte Zustände, die nach der energetischen Verschiebung unterhalb des Fermi-niveaus liegen, können mit der STS nicht abgebildet werden. Ihre Energiepositionen sind daher in Abbildung 5.7 hellblau eingezeichnet.

Für 6T/Au(110) und 6T/Ag(111) sind Anstiege in der Zustandsdichte mit den markierten Energiepositionen korreliert. Für beide Substrate findet sich zudem ein zusätzlicher Peak bei $-0,25\text{ eV}$ für 6T/Au(110) und $-0,4\text{ eV}$ für 6T/Ag(111). Für 6T/Ag(100) ließ sich jedoch keine

Übereinstimmung feststellen. Es werden besetzte Zustände bei $-1,7\text{ eV}$, $-1,25\text{ eV}$, $-0,85\text{ eV}$ und $-0,5\text{ eV}$ bestimmt. Oberhalb vom Fermi-niveau steigt die Zustandsdichte zunächst an, ist zwischen $0,15\text{ eV}$ und $0,4\text{ eV}$ nahezu konstant und steigt dann weiter an. Neben den I=konst Spektren lassen sich somit auch in den normierten Spektren konstanter Höhe charakteristische energetische Verschiebungen nachweisen.

Wie die Spektren zeigen, ändert sich die elektronische Struktur der Moleküle in der Monolage auf Au(100), Au(110) und Ag(111) nicht. Besetzte und unbesetzte Zustände der Moleküle verschieben lediglich substratabhängig im gleichen Maß. Dies stimmt mit vorherigen Beobachtungen, dass 6T wie auf Au(100) in der Monolage auf Au(110) (Abschnitt 4.2.1) und auf Ag(111)([126]) physisorbiert, überein und zeigt außerdem, dass sich die Polarisationsenergien für diese Systeme nicht ändern. Nach dem Modell in Abschnitt 2.2 ergibt sich die gefundene energetische Verschiebung der Zustände aus den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Schichten.

Die elektronische Struktur der Moleküle in der Monolage auf Ag(100) stimmt nicht mit der auf den anderen Substraten überein. Besetzte und unbesetzte Zustände der Moleküle verschieben beim Vergleich mit der elektronischen Struktur der Moleküle auf den anderen Substraten in unterschiedliche Richtungen. Dies könnte einerseits auf eine erhöhte Polarisationsenergie zurückzuführen sein, da diese kationische Zustände und anionische Zustände in unterschiedliche Richtungen verschiebt. Andererseits bestimmt ein Wechselspiel zwischen Kommensurabilität bezüglich des Substrats und dichtester Packung die Strukturbildung in der Monolage 6T/Ag(100) [29, 34]. Dies deutet auf eine Chemisorption der 6T-Moleküle auf Ag(100) hin, welche die veränderte elektronische Struktur ebenfalls erklären würde, da es dann zur Ausbildung neuer gemeinsamer Zustände von Molekül und Substrat kommt.

Die substratabhängige energetische Anordnung der Zustände in der 6T-Monolage wird in Abschnitt 5.6.2 weiterführend diskutiert.

5.3.2. Zweite Monolage: 6T auf Au(100) und Ag(111)

Bandlücke

In Abbildung 5.8 sind die STS-Messungen konstanter Höhe der 2H-Strukturen auf Ag(111) mit den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Messungen der 2H-Struktur auf Au(100) verglichen. Für 6T/Ag(111) lässt sich eine leicht verringerte Bandlücke von $0,6\text{ eV}$ bestimmen. Die Bandlücke reicht von $-0,25\text{ eV}$ zu $0,35\text{ eV}$ und die Bandlückenmitte ist zu niedrigeren Energien verschoben. Auf der Seite der besetzten Zustände markiert eine Resonanz bei $-0,4\text{ eV}$ die Bandkante. Auf der Seite der unbesetzten Zustände liegt eine Resonanz bei $0,45\text{ eV}$. In STS-Messungen an der zweiten Monolage physisorbierter Moleküle werden Oberflächenzustände des Substrats nicht detektiert [127]. Dies stimmt mit den STS-Messungen an 2H-6T/Ag(111) überein.

Energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats

In Abbildung 5.9 sind die Spektren konstanten Stroms der 2H-Struktur auf Ag(111) mit den Spektren der 2H-Struktur auf Au(100) gezeigt. Die Energiepositionen der Peaks sind in der Abbildung markiert. Vergleicht man die Spektren konstanten Stroms der unbesetzten Zustände der 2H-Struktur auf Ag(111) mit denen des Moleküls 2 auf dem Au(100)-Substrat erkennt man die gleiche Peakabfolge. Peaks bei $2,3\text{ eV}$ und $3,0\text{ eV}$ im Fall von 6T/Au(100) schieben um $1,0\text{ eV}$ auf $1,3\text{ eV}$ und $2,0\text{ eV}$, während der Peak bei $1,6\text{ eV}$ um $0,9\text{ eV}$ auf $0,7\text{ eV}$ schiebt. Auf der Seite der besetzten Zustände findet man ebenfalls einen charakteristischen Peak, der für

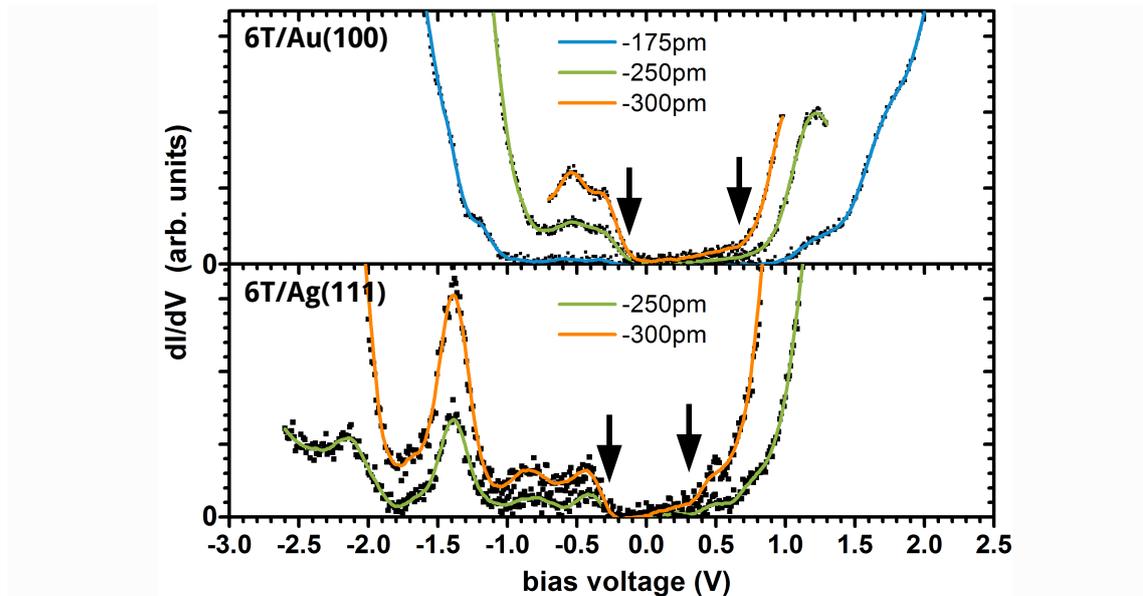


Abb. 5.8.: z =konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die zweite Monolage 6T auf Au(100) und Ag(111). Der Ausgangspunkt ($\Delta z_0 = 0 \text{ pm}$) ist durch $I = 5 \text{ pA}$ und $U = -2 \text{ V}$ für 6T/Au(100) und $I = 5 \text{ pA}$ und $U = 2 \text{ V}$ für 6T/Ag(111) gegeben. Die schwarzen Pfeile zeigen die Bandlücke an.

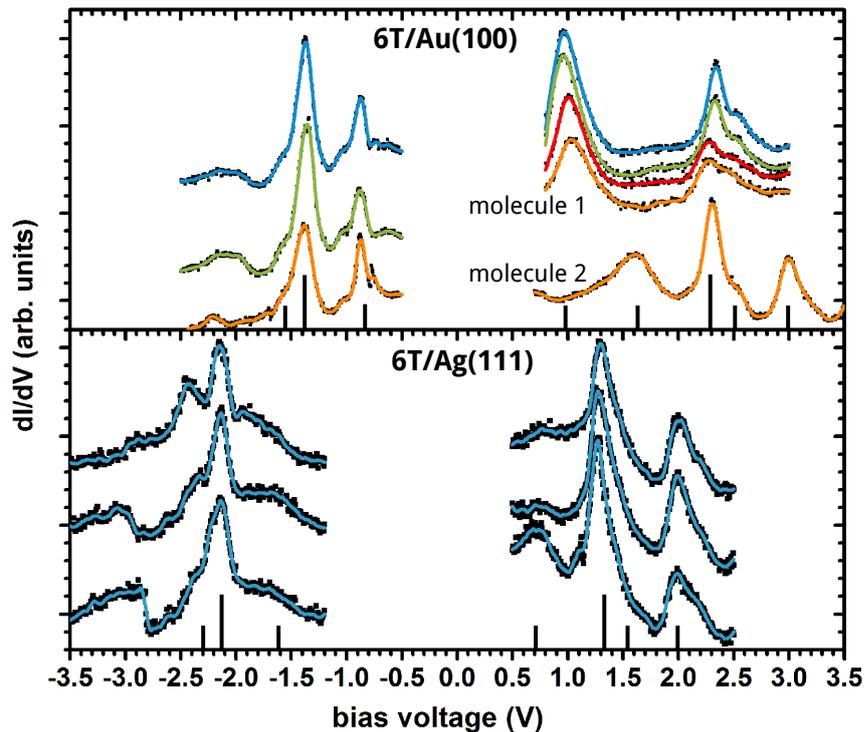


Abb. 5.9.: I =konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die 2H-Strukturen der zweiten Monolage 6T auf Au(100) und Ag(111). Die Spektren wurden für 6T/Au(100) entlang der LMA vom Molekülende (Orange) zur Molekülmitte (Blau) aufgenommen. Für 6T/Ag(111) sind Spektren gezeigt, die auf verschiedenen Molekülen in der Mitte der Moleküle aufgenommen wurden. Die Spektren wurden für die besetzten und unbesetzten Zustände für 6T/Au(100) mit $I = 30 \text{ pA}$ und für 6T/Ag(111) mit $I = 30 \text{ pA}$ und $I = 10 \text{ pA}$ aufgenommen.

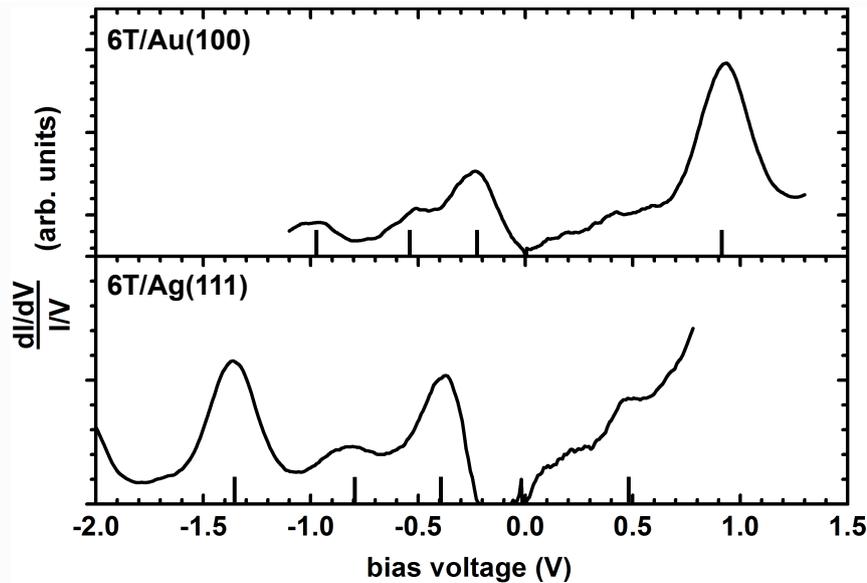


Abb. 5.10.: Normierte Darstellung der in Abbildung 5.8 gezeigten Spektren.

2H-6T/Au(100) bei $-1,35\text{ eV}$ liegt und für 2H-6T/Ag(111) um $-0,8\text{ eV}$ verschoben bei $2,15\text{ eV}$ zu finden ist. Der Abstand der charakteristischen Peaks von $3,65\text{ eV}$ ($-1,35\text{ eV}$ und $2,3\text{ eV}$) für 6T/Au(100) ist für 6T/Ag(111) um $0,2\text{ eV}$ auf $3,45\text{ eV}$ ($-2,15\text{ eV}$ und $1,3\text{ eV}$) reduziert.

In den Spektren für 2H-6T/Ag(111) findet sich wie für 2H-6T/Au(100) ein um $-0,2\text{ eV}$ bzw. $0,2\text{ eV}$ gegenüber den markanten Peaks verschobener Peak in den Flanken.

Die für die 2H-Struktur 6T/Ag(111) aus dem Peak bei $1,3\text{ eV}$ ermittelte Halbwertsbreite von $0,15\text{ eV}$ ist gegenüber der für die 2H-6T/Au(100)-Struktur bestimmten Halbwertsbreite von $0,13\text{ eV}$ leicht erhöht. Dies spricht für eine stärkere Kopplung der Zustände des Moleküls an Zustände in der Umgebung.

In Abbildung 5.10 sind die normierten Spektren konstanter Höhe für 2H-6T/Ag(111) mit denen von 2H-6T/Au(100) verglichen. In den normierten $z=\text{konst.}$ Spektren von 2H-6T/Ag(111) finden sich Zustände bei $-1,35\text{ eV}$, $-0,8\text{ eV}$ und $-0,35\text{ eV}$ auf der Seite der besetzten Zustände. Auf der Seite der unbesetzten Zustände lässt sich ein Peak bei $0,45\text{ eV}$ bestimmen. Vergleicht man die normierten Spektren der 2H-Struktur auf beiden Substraten, lassen sich keine Beziehungen gemäß den energetischen Verschiebungen in den $I=\text{konst.}$ Spektren etablieren. Für eine Diskussion wird auf Abschnitt 5.6.2 verwiesen.

5.4. Bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit

Die exakte Bestimmung der Austrittsarbeit für die verschiedenen 6T-Lagen auf den jeweiligen Substraten ist, der Schottky-Mott-Regel folgend, unabdingbar für eine detaillierte Diskussion der energetischen Anordnung der Molekülzustände relativ zum Fermi-niveau des Substrats. Des Weiteren lassen die Änderungen der Austrittsarbeit einen Rückschluss auf einen möglichen Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat zu (siehe Abschnitt 2.2.1).

Im Folgenden werden die bedeckungsabhängigen Änderungen der Austrittsarbeiten bei der Adsorption von 6T auf Au(100), Ag(111), Ag(100) und Au(110) betrachtet. Aus den bedeckungsabhängigen Änderungen der Austrittsarbeit werden dann die Austrittsarbeiten der

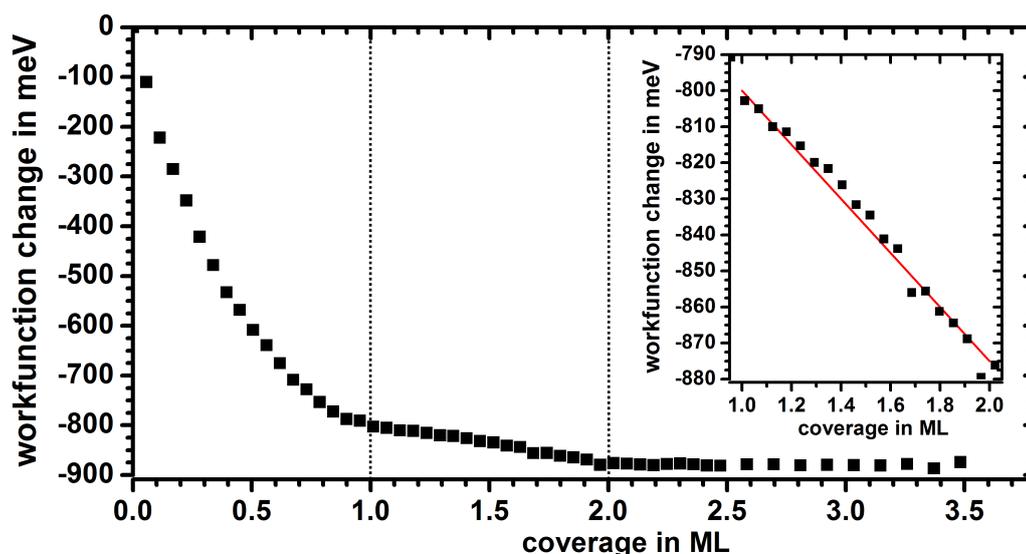


Abb. 5.11.: Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(100) und 6T/Au(100) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung. Im Inset ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(100) und 6T/Au(100) für das Wachstum der zweiten 6T-Lage vergrößert gezeigt.

verschiedenen Lagen auf den verschiedenen Substraten ermittelt.

5.4.1. 6T auf Au(100)

In Abbildung 5.11 ist die Bedeckungsabhängigkeit der Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(100) und 6T/Au(100) bis zur 6T-Bedeckung von 3,5 ML dargestellt. Wie in Abschnitt 4.1 besprochen, wächst 6T auf Au(100) Lage-für-Lage. Dies spiegelt sich in dem Verlauf der Austrittsarbeit während des Schichtwachstums wider, welcher sich in drei Bereiche gliedert.

Während des Wachstums der ersten Monolage sinkt die Austrittsarbeit um $800 \pm 10 \text{ meV}$ ab. Der Verlauf ist dabei nicht linear. Die Austrittsarbeit fällt bei geringeren Bedeckungen stärker ab als kurz vor der Vollendung der ersten Monolage. Das Absinken der Austrittsarbeit während des Wachstums der ersten Monolage beruht im Wesentlichen auf dem Cushion-Effekt (Abschnitt 2.2.1)². Dabei verändert ein einzelnes Molekül den Oberflächendipol der Metalloberfläche und somit die Austrittsarbeit nicht nur auf dem von ihm bedeckten Oberflächenbereich, sondern auch in dessen Nachbarschaft [47]. Dies bestätigen Rechnungen von Bagus et al. für die Xe-Adsorption auf Cu(111), wonach die Änderung des Oberflächendipols pro Xe-Atom für ein einzelnes Atom fast doppelt so groß ist wie für eine geschlossene Monolage Xe/Cu(111) [45]. Wie in Abschnitt 4.1.1 für Bedeckungen von 0,015 ML bis 0,15 ML gezeigt wurde, bilden die 6T-Moleküle auf Au(100) im Submonolagenbereich keine Inseln, sondern befinden sich isoliert auf energetisch bevorzugten Adsorptionsplätzen der $c(28 \times 48)$ -Au(100)-Rekonstruktion. Bei einer Bedeckung von 0,33 ML werden dann Muldenplätze der Au(100)-Rekonstruktionsreihen entsprechend einer $(14 \times 24/5)$ -Überstruktur besetzt. Die Fläche auf der die Austrittsarbeit reduziert wird (effektive Fläche), ist somit größer als die Fläche, welche die Moleküle einnehmen. Die Austrittsarbeit sinkt während der Adsorption von 0,33 ML bereits um $475 \pm 10 \text{ meV}$ ab, was 59% der Absenkung bei Monolagenbedeckung entspricht.

²Zum Cushion-Effekt liefert ein möglicher Ladungstransfer einen additiven Beitrag. In Abschnitt 5.4.5 wird gezeigt, dass für 6T/Au(100) tatsächlich ein Ladungstransfer vorliegt. Er trägt aber nur mit -100 meV zur Austrittsarbeitänderung bei Monolagenbedeckung bei.

Bei der Adsorption weiterer Moleküle werden die Käme der Rekonstruktionsreihen besetzt und es bildet sich bei 0,85 ML eine geschlossene Lage, in der die Moleküle sich entweder in einer locker gepackten nematischen Phase oder in einer lockeren geordneten Struktur anordnen. Auch wenn die erste Monolage noch nicht dicht gepackt vorliegt, ist die Austrittsarbeit aufgrund des Cushion-Effekts schon um $775 \pm 10 \text{ meV}$ abgesunken. Die Verdichtung der Packung bis zur vollständigen Monolage bewirkt dann nur noch eine geringe Reduzierung von $25 \pm 10 \text{ meV}$. Aus der Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(100) und 6T/Au(100) bei vollständiger Bedeckung und der Austrittsarbetsänderung bis zu 0,33 ML lässt sich abschätzen, dass ein einzelnes 6T-Molekül, ähnlich wie Xe auf Cu(111), einen doppelt so starken Effekt auf die Austrittsarbetsänderung hat wie ein Molekül in der geschlossenen Lage.

Zwischen der ersten und der zweiten Monolage sinkt die Austrittsarbeit linear um weitere $75 \pm 5 \text{ meV}$ ab. Auch für die Adsorption von Xe auf Ag(111) wird ein Absinken der Austrittsarbeit oberhalb der ersten Monolage bestimmt [128]. Im Falle des physisorbierten Edelgases können ein Ladungstransfer und ein permanentes Dipolmoment als Ursache für ein weiteres Absinken der Austrittsarbeit ausgeschlossen werden. Die weitere Abnahme der Austrittsarbeit während des Schichtwachstums oberhalb der Monolage kann somit nur durch eine Ausweitung des Cushion-Effekts auf die zweite Monolage erklärt werden. Metallzustände fallen über die Monolage hinaus ab [95], und werden von Molekülen in der zweiten Monolage weiter zurück gedrängt. Der lineare Abfall der Austrittsarbeit während des Wachstums der zweiten Monolage 6T/Au(100) könnte aus der Kondensation der Moleküle in Inseln folgen. In denen sind die Moleküle ähnlich dicht gepackt wie in der geschlossenen zweiten Lage (Abschnitt 4.1.2). Die Fläche geänderter Austrittsarbeit wäre also gleich der Bedeckung. In der Argumentation wird jedoch auf Strukturen verwiesen, welche bei Temperaturen von 80 K bestimmt wurden. Die Messungen der Austrittsarbeit werden dagegen bei Raumtemperatur durchgeführt. Diffusionsprozesse der Van-der-Waals gebundenen Moleküle in der zweiten Monolage lassen sich daher nicht ausschließen. Für ein tiefer gehendes Verständnis der gefundenen Ergebnisse sind daher weitere Untersuchungen bei Raumtemperatur nötig.

Oberhalb von 2 Monolagen ändert sich die Austrittsarbeit nicht mehr. Die STM Messungen in Abschnitt 4.1.2 haben gezeigt, dass Moleküle in der zweiten Monolage elektronisch entkoppelt sind und kein Einfluss der Zustände des Metalls mehr nachweisbar ist. Metallzustände treten somit nicht über die zweite Monolage hinaus. Bei der Adsorption von Molekülen auf 2ML 6T/Au(100) tritt somit kein Cushion-Effekt mehr auf und die Austrittsarbeit bleibt konstant.

5.4.2. 6T auf Ag(111)

In Abbildung 5.12 ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(111) und 6T/Ag(111) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung dargestellt (schwarze Vierecke). 6T wächst Lage-für-Lage auf Ag(111) (Abschnitt 4.2.2) und eine Angabe der Bedeckung in Monolagen ist sinnvoll. In der Kalibrierung der Bedeckung wurde berücksichtigt, dass die Moleküldichte in der ersten Monolage während des Wachstums der zweiten Monolage zunimmt. Um die Änderung der Austrittsarbeit von 6T/Ag(111) bis zur Monolagenbedeckung mit der 6T/Au(100)-Messung zu vergleichen, wurde die bedeckungsabhängige Austrittsarbetsänderung für 6T/Au(100) so skaliert, dass sich der gleiche Monolagenwert wie bei 6T/Ag(111) ($-670 \pm 10 \text{ meV}$) ergab. Der skalierte Verlauf für 6T/Au(100) ist im Diagramm unterlegt (goldene Punkte). Im Gegensatz zu Au(100) lässt sich der Verlauf für 6T/Ag(111) unterhalb einer ML in zwei lineare Abschnitte aufteilen. Bis zu einer Bedeckung von 0,55 ML fällt die Austrittsarbeit auf $-470 \pm 10 \text{ meV}$ ab. Danach ist der Abfall reduziert. Auf Ag(111) bilden 6T-Moleküle unterhalb der Monolagenbe-

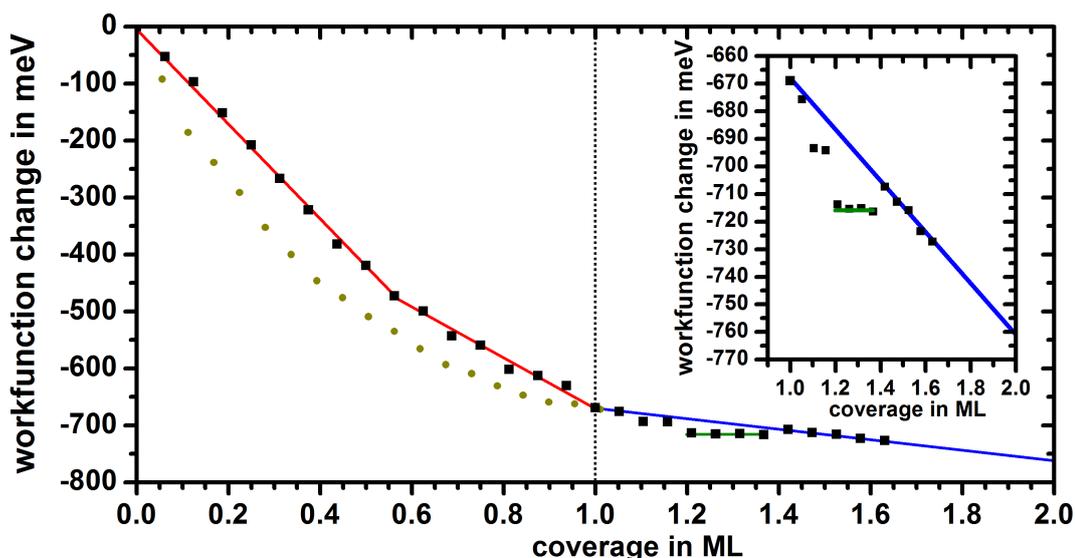


Abb. 5.12.: Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(111) und 6T/Ag(111) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung (schwarze Vierecke). Zum Vergleich ist die bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit für 6T/Au(100) gezeigt (goldene Punkte). Die Änderung der Austrittsarbeit nach einer Monolage 6T/Au(100) wurde dem Monolagenwert von 6T/Ag(111) angepasst.

deckung auch bei Raumtemperatur 2D-Inseln [21]. Moleküle innerhalb der Inseln erhöhen die effektive Fläche nur um die Molekülfläche, während Moleküle am Rand der Insel eine größere effektive Fläche besitzen (Cushion-Effekt). Der stärkere Abfall bis zu einer Bedeckung von 0,55 ML lässt die Bildung einer Vielzahl kleiner Inseln zu Beginn des Aufdampfens vermuten. Oberhalb von 0,55 ML kommt es durch Koaleszenz zur Bildung größerer Inseln. Damit reduziert sich der Anteil der Randmoleküle und somit die effektive Fläche pro Molekül auf der die Austrittsarbeit durch den Cushion-Effekts erniedrigt wird, was den geringeren Abfall der Austrittsarbeit erklärt.

Während des Wachstums der ersten 20% der zweiten Monolage nimmt die Austrittsarbeit um weitere $40 \pm 5 \text{ meV}$ ab. Zwischen 1,2 ML und 1,35 ML bildet sich ein Plateau. Von 1,35 ML auf 1,4 ML steigt die Austrittsarbeit um $10 \pm 5 \text{ meV}$ an und fällt bei weiterem Aufdampfen linear mit der Bedeckung ab (blaue Linie)³. Dieser Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit lässt sich mit der Diffusion der Moleküle oder der Bildung vieler kleiner Inseln bei Bedeckungen zwischen 1 ML und 1,2 ML erklären. Bei höheren Bedeckungen setzt eine Ostwald-Reifung ein. Aus dem Pool diffundierender Moleküle bzw. kleiner Inseln wird eine große Insel. Trotz des weiteren Aufdampfens bleibt die effektive Fläche konstant oder nimmt ab. Letzteres ist der Fall beim Schritt auf 1,4 ML. Ab diesen Punkt sind alle Moleküle in sehr großen Inseln gebunden und die Austrittsarbeit nimmt linear ab. Eine Gerade durch den Verlauf oberhalb von 1,4 ML beschreibt daher den zu erwartenden linearen Verlauf für das Wachstum großer zweidimensionaler Inseln und weist bei einer ML den gemessenen Wert auf (blaue Linie).

Die Gerade schneidet die y-Achse für eine Bedeckung von zwei ML bei $-760 \pm 10 \text{ meV}$ und die Änderung der Austrittsarbeit beim Wachstum der zweiten Lage beträgt -90 meV . Die Änderung beim Wachstum der zweiten Monolage 6T/Au(100) beträgt -75 meV . Beim Wachstum

³Ein Messartefakt kann als Erklärung für diesen Verlauf ausgeschlossen werden. Eine konstante Austrittsarbeit der Referenzelektrode wurde durch Messungen an sauberen Metalleinkristalloberflächen gesichert und die statistische Abweichung liegt unterhalb von 5 meV (siehe Messung für 6T/Au(100), Abschnitt 5.4.1).

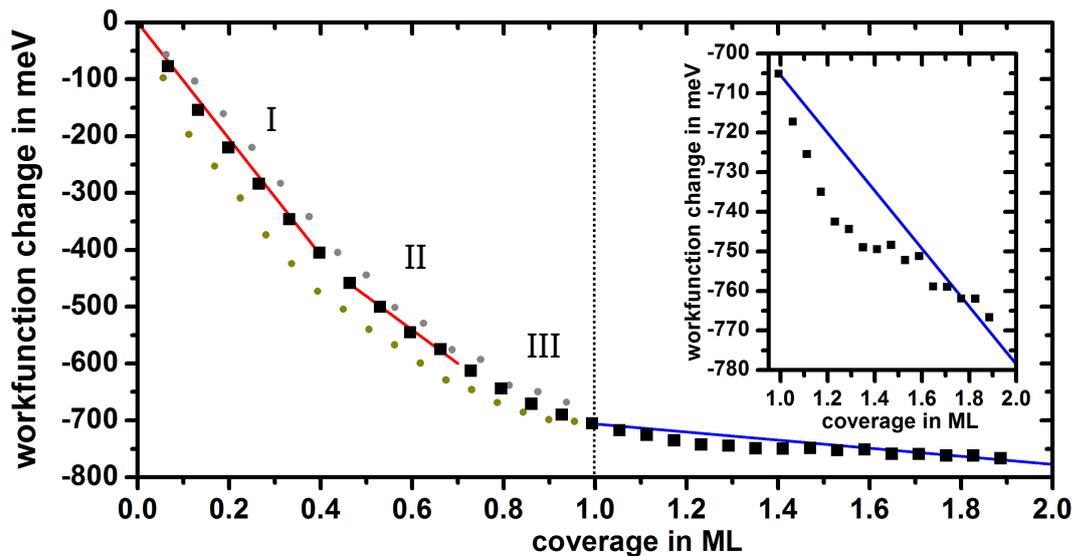


Abb. 5.13.: Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(100) und 6T/Ag(100) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung (schwarze Vierecke). Zum Vergleich ist die bedeckungsabhängige Änderung der Austrittsarbeit für 6T/Au(100) (goldene Punkte) und 6T/Ag(111) (blaue Punkte) gezeigt. Die Änderung der Austrittsarbeit nach einer Monolage 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) wurde dem Wert von 6T/Ag(100) angepasst.

der zweiten Monolage 6T/Ag(111) steigt zusätzlich die Moleküldichte in der ersten Monolage um 10% von $0,53 \text{ Moleküle/nm}^2$ auf $0,58 \text{ Moleküle/nm}^2$ an. Letztere entspricht der Moleküldichte in einer ML 6T/Au(100). Die Verdichtung der geschlossenen Lage 6T/Au(100) beim Wachstum der letzten 10% bewirkt eine Änderung der Austrittsarbeit um -15 meV . Die Änderungen der Austrittsarbeit durch die Verdichtung und dem Wachstum der zweiten Lage zusammen entsprechen der Differenz zwischen erster und zweiter Monolage 6T/Ag(111).

5.4.3. 6T auf Ag(100)

In Abbildung 5.13 ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(100) und 6T/Ag(100) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung dargestellt (schwarze Vierecke). 6T wächst Lage-für-Lage auf Ag(100) (Abschnitt 4.2.3). Die in Monolagen angegebene Bedeckung wurde gemäß Abschnitt 4.2.3 kalibriert. Bis zu einer Monolage beträgt die Moleküldichte $0,53 \text{ Moleküle/nm}^2$. Die zweite Monolage wächst mit einer Moleküldichte von $0,58 \text{ Moleküle/nm}^2$. Zum Vergleich ist für Bedeckungen $\leq 1 \text{ ML}$ die Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von 6T auf Au(100) und Ag(111) gezeigt. Der Verlauf beider Messungen wurde so skaliert, dass der jeweilige Monolagenwert mit dem von 6T/Ag(100), der bei $-705 \pm 10 \text{ meV}$ liegt, übereinstimmt.

Der Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit für die Adsorption von 6T/Ag(100) liegt zwischen den Verläufen, die bei den Systemen 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) gefunden wurden. Er lässt sich für Bedeckungen unterhalb einer ML in drei Abschnitte aufteilen. Im ersten Abschnitt I zwischen 0 ML und $0,4 \text{ ML}$ fällt die Austrittsarbeit linear auf $-410 \pm 10 \text{ meV}$ ab. Im zweiten Abschnitt II folgt ein weiterer linearer Abfall bis $0,7 \text{ ML}$ auf $-600 \pm 10 \text{ meV}$. Dies steht, wie für 6T/Ag(111) beschrieben, in Einklang mit der anfänglichen Bildung vieler kleiner Inseln, welche beim weiteren Wachstum verschmelzen. Im Fall von 6T/Ag(100) weisen die Inseln zunächst eine lockere Windmühlenstruktur mit $0,38 \text{ Molekülen/nm}^2$ auf (Abschnitt 4.2.3

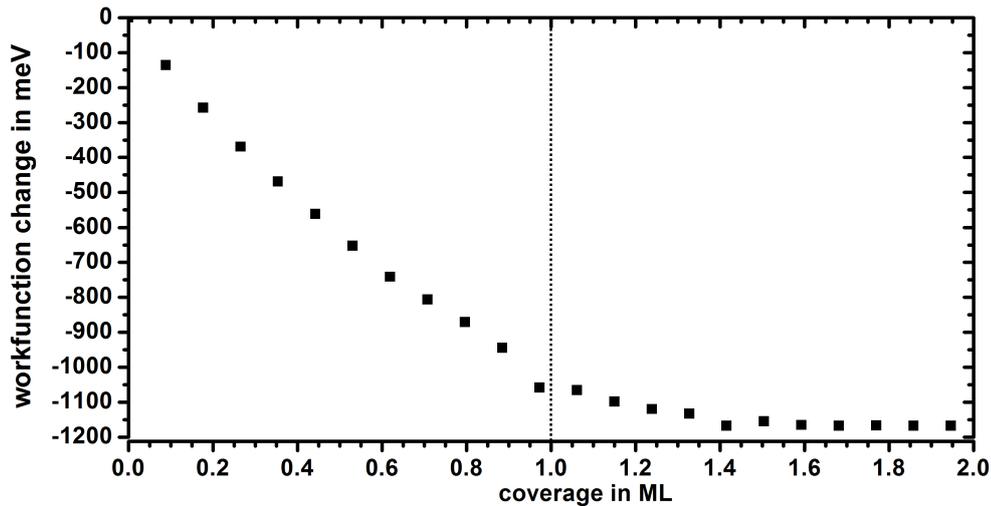


Abb. 5.14.: Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(110) und 6T/Au(110) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung.

und [34]). Gemäß der in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Überlegung zum Cushion-Effekt fällt die Austrittsarbeit daher stärker als für das System 6T/Ag(111) (dichtere Inseln und somit geringerer Zuwachs der effektiven Fläche pro Molekül) und schwächer als für das System 6T/Au(100) (separierte Moleküle und somit größerer Zuwachs der effektiven Fläche pro Molekül) ab. Die Windmühlenstruktur bedeckt nach 0,7 ML die Oberfläche vollständig. Die dann einsetzende Verdichtung der Monolage bewirkt ein weiteres Absinken der Austrittsarbeit (Abschnitt III). Beim Monolagenwert von 0,53 Molekülen/nm² (Abschnitt 4.2.3) beträgt die Änderung der Austrittsarbeit -705 ± 10 meV.

Beim Wachstum der zweiten Monolage fällt die Austrittsarbeit zunächst weiter ab, da Moleküle diffundieren oder viele kleine Inseln entstehen. Wie für 6T/Ag(111) bildet sich im weiteren Verlauf ein Plateau. Dieses liegt für 6T/Ag(100) im Bereich von 1,35 ML bis 1,45 ML und fällt deutlich kleiner aus als für 6T/Ag(111), da im Gegensatz zu 6T/Ag(111) trotz der Bildung großer Inseln keine Bündelung der Moleküle einer Terrasse in einer großen Insel vollzogen wird (Abschnitt 4.2.3). Mit fortlaufendem Wachstum der Inseln fällt die Austrittsarbeit im Bereich zwischen 1,45 ML und 1,9 ML weiter ab. Nimmt man wie für 6T/Ag(111) einen linearen Abfall vom Monolagenwert durch die letzten Messpunkte an, dann beträgt die Änderung der Austrittsarbeit bei 2 ML $\approx -780 \pm 10$ meV. Die Abnahme der Austrittsarbeit beim Wachstum der zweiten Monolage um weitere 75 meV stimmt mit dem Wert für 6T/Au(100) überein.

5.4.4. 6T auf Au(110)

In Abbildung 5.14 ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(110) und 6T/Au(110) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung dargestellt. Wie in Abschnitt 4.2.1 gesehen, rekonstruiert die (2x1)-Au(110)-Oberfläche bei Adsorption von 6T und formt Au(110)-Facetten. Die Facetten entstehen durch die Verschiebung der top Au-Atomreihe der (2x1)-Rekonstruktion um eine Gitterkonstante in [001]-Richtung. Es entstehen dadurch zwei (110)-Facetten mit einem Höhenunterschied von $a_{Au}/(2\sqrt{2}) \approx 144$ pm. Ein Doppelpack von Molekülen stabilisiert beide Facetten und es entstehen 1D molekulare Streifen, welche in $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen. Bei Monolagenbedeckung packen sich diese molekularen Streifen in Abständen von $4a_{Au}$ und

$6a_{Au}$. Die Änderung der Austrittsarbeit bei Monolagenbedeckung beträgt -1060 meV . Neben dem Cushion-Effekt kommt hier der Smoluchowski-Effekt [129, 130] zum Tragen. Die Facettenbildung induziert einen drastischen Anstieg der Stufendichte auf $0,98$ Stufen/nm in $[001]$ -Richtung, wodurch die Austrittsarbeit stark reduziert wird [130]. Der jeweilige Anteil der beiden Effekte an der Absenkung der Austrittsarbeit lässt sich nicht aufschlüsseln.

Knapp oberhalb einer Monolage setzen sich die Moleküle auf die Moleküle, die die tiefer liegende der beiden Au(110)-Facetten besetzen. Diese Plätze sind nach $1,5\text{ ML}$ gefüllt. Mit der Besetzung dieser Plätze nimmt die Austrittsarbeit um weitere 107 meV auf $-1167 \pm 5\text{ meV}$ ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Bedeckung bleibt die Austrittsarbeit konstant.

5.4.5. Ermittlung der Austrittsarbeiten der 6T-Schichten

Zur Bestimmung der Austrittsarbeiten der verschiedenen Lagen aus den bedeckungsabhängigen Änderungen der Austrittsarbeit wird von den Austrittsarbeiten der reinen Substrate ausgegangen. In Tabelle 5.1 Spalte 1 sind die Literaturwerte der untersuchten reinen Substrate zusammengestellt [131]. Bei den hier durchgeführten Messungen der Austrittsarbeit werden jedoch größere Unterschiede der Austrittsarbeiten zwischen Au(100), Au(110) und den Silbersubstraten gefunden (nicht gezeigt). Einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit haben die Rekonstruktionsstrukturen der Au-Substrate (siehe 6T/Au(110)). Die Rekonstruktionen hängen vom Präparationsverfahren und Verunreinigungen ab [105, 116] und können in diesem Experiment anders ausgeprägt sein als im Experiment des Literaturverweises. Die hier gemessenen Unterschiede der Austrittsarbeiten der Ag-Substrate stimmen jedoch mit den Literaturwerten überein. Daher werden diese übernommen und die Austrittsarbeiten der Au-Substrate an die gefundenen Austrittsarbeitsunterschiede angepasst. Die Werte sind in Tabelle 5.1 Spalte 2 dargestellt. In den Spalten 3 bis 5 sind die aus den Änderungen der Austrittsarbeit und den Austrittsarbeiten der reinen Substrate resultierenden Werte der Austrittsarbeit der ersten drei Lagen zusammengefasst.

Die Moleküldichte der 6T-Monolage variiert für die verschiedenen Substrate. Um die Änderungen der Austrittsarbeiten der Au(100), Ag(111) und Ag(100) Oberflächen durch die Bedeckung der Oberfläche mit einer 6T-Monolage später vergleichen zu können, wurden daher die Austrittsarbeiten der 6T-Monolage auf den verschiedenen Substraten bei gleicher Packungsdichte bestimmt. Aus den Messungen für 6T/Au(100) ist bekannt, wie stark sich die Austrittsarbeit bei Verdichtung der Monolage von $0,5\text{ Moleküle/nm}^2$ auf $0,59\text{ Moleküle/nm}^2$ ändert. Für eine Verdichtung der 6T-Monolage von $0,53\text{ Moleküle/nm}^2$ (6T/Ag(111)) bzw.

Substrat	$\Phi_{\text{Literatur}}$	Φ_{Messung}	1ML	2ML	3ML	1ML $_{0,59\text{Mol./nm}^2}$
Au(100)	$5,47\text{ eV}$	$5,64\text{ eV}$	$4,84\text{ eV}$	$4,76\text{ eV}$	$4,76\text{ eV}$	$4,84\text{ eV}$
Au(110)	$5,37\text{ eV}$	$5,44\text{ eV}$	$4,38\text{ eV}$	$4,27\text{ eV}$		
Ag(111)	$4,74\text{ eV}$	$4,74\text{ eV}$	$4,07\text{ eV}$	$3,98\text{ eV}$		$4,05\text{ eV}$
Ag(100)	$4,67\text{ eV}$	$4,64\text{ eV}$	$3,94\text{ eV}$	$3,86\text{ eV}$		$3,92\text{ eV}$

Tabelle 5.1.: Spalte1: Literaturwerte für die reinen Substratoberflächen. Spalte2: Aus den Messungen der Austrittsarbeitsunterschiede bestimmte Austrittsarbeiten der reinen Substratoberflächen. Ag(110) und Ag(100) entsprechend den Literaturwerten festgehalten. Spalten 3-5: Die aus den Änderungen der Austrittsarbeit resultierenden Austrittsarbeiten der verschiedenen Schichten. Spalte 6: Austrittsarbeit der auf $0,59\text{ Moleküle/nm}^2$ verdichteten Monolagen.

0,54 Moleküle/ nm^2 (6T/Ag(100)) auf 0,59 Moleküle/ nm^2 (6T/Au(100)) lässt sich daraus eine Austrittsenergieänderung von $\approx -0,02 eV$ abschätzen. Dementsprechend sind in Spalte 6 der Tabelle 5.1 die bestimmten Monolagenwerte für eine Packungsdichte von 0,59 Moleküle/ nm^2 dargestellt.

5.5. Bestimmung der struktur- und lagenabhängigen Polarisationsenergie für 6T auf Au(100)

Zur Berechnung der Polarisationsenergie wurde das in Abschnitt 2.2.2 eingeführte Verfahren des selbst-konsistenten Polarisationsfeldes (SKPF) genutzt. Hierzu wurde ein Programm entwickelt, mit dem sich die SKPF-Methode sowohl auf den Einkristall als auch auf 6T-Schichten auf Metallsubstraten anwenden lässt. Zur Prüfung der Programmierung wurde zunächst die Polarisationsenergie im 6T-Einkristall berechnet. Für den Einkristall liegen Berechnungen mittels Fourier-Transformation-Methode vor [72]. In diesen wird für ein einfach geladenes Molekül eine Polarisationsenergie von 0,81 eV bestimmt. Dabei wurde die mittlere Polarisierbarkeit mit $\bar{\alpha} = 6,313 \cdot 10^{-39} \frac{Cm^2}{V}$ und die Asymmetrie mit $\alpha_{xx} : \alpha_{yy} : \alpha_{zz} = 1,2 : 1,6 : 1$ abgeschätzt. Zudem erfolgte sowohl für die Moleküle in der Umgebung als auch für das geladene Molekül eine Segmentierung des 6T-Moleküls in 6 Thiophenringe.

In Abbildung 5.15 sind die Berechnungen der Polarisationsenergie mittels SKPF in Abhängigkeit von der Größe des Clusters mit $2n + 1 \times 2n + 1 \times 2n + 1$ Molekülen dargestellt. Die Moleküle sind entsprechend der Struktur im 6T Einkristall angeordnet [106]. Das geladene Molekül befindet sich in der Mitte des Clusters. Die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ wurde den Berechnungen der Fourier-Transformation-Methode entsprechend gewählt. Ebenso wurde die Segmentierung des geladenen Moleküls und der zu polarisierenden Moleküle übernommen. Das Diagramm zeigt einen mit der Clustergröße ansteigenden Verlauf der Polarisationsenergie, welcher willkürlich mit

$$y = y_0 - A \cdot e^{\frac{n}{\tau}}$$

angenähert wurde. Mit $n \rightarrow \infty$ nähert sich die Polarisationsenergie einem Wert von 0,87 eV an. Dies entspricht einer Abweichung von 7% gegenüber dem mittels der Fourier-Transformation-Methode ermittelten Wert. Es ist bekannt, dass die mit der SKPF-Methode berechneten Polarisationsenergien größer ausfallen als die mit der Fourier-Transformation-Methode gewonnenen Werte (Vergleich [71] mit [70]). Die gefundene geringe Abweichung der Polarisationsenergie bestätigt somit die Funktionsfähigkeit der Programmierung.

Die mit beiden Methoden berechneten Werte weichen jedoch stark vom Experiment ab. UPS-Messungen von dicken 6T-Filmen auf Metalloberflächen ergeben ein Ionisationspotential von 5,8 eV [132]. Mit dem Ionisationspotential des Moleküls in der Gasphase von 6,9 eV [133] lässt sich hieraus eine Polarisationsenergie von 1,1 eV abschätzen (Abschnitt 2.2.2 Gleichung 2.20).

Bezüglich der UPS-Ergebnisse ist zu beachten, dass die UPS-Photoelektronen in oberflächennahen Lagen generiert werden. Bei einem Ionisationspotential von 5,8 eV und der verwendeten Anregungsenergie der HeI Linie (21,22 eV) folgt eine kinetische Energie der Elektronen von 15,42 eV. Bei dieser Energie beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen in einem organischen halbleitenden Material $\lambda_e \approx 400 pm$ [17]. Mit dem Emissionswinkel von 50° folgt eine mittlere Ausdringtiefe von $\lambda_e \cdot \cos(50^\circ) \approx 260 pm$. Beim Schichtwachstum von 6T auf Metalloberflächen findet ein Übergang zur Volumenstruktur unter Bildung der (010)-Oberfläche des 6T-Einkristalls statt [33]. Lagen der 6T(010) Oberfläche sind um 392 pm separiert. Das UPS-

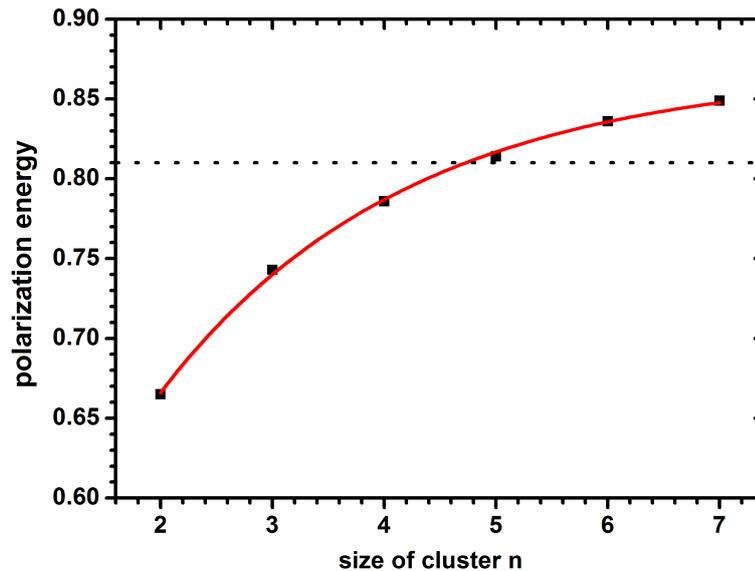


Abb. 5.15.: Berechnung der Polarisationsenergien im 6T-Einkristall mittels SKPF-Methode. Die gestrichelte Linie entspricht den Berechnungen der Fourier-Transformation-Methode [72].

Signal kommt folglich im Wesentlichen aus den ersten zwei Lagen.

Die aus den UPS-Messungen folgende Polarisationsenergie sollte aufgrund des geringeren polarisierbaren Materials in den oberflächennahen Schichten im Vergleich zu den Berechnungen im Einkristall geringer ausfallen. Die Diskrepanz zwischen dem Experiment und den Berechnungen folgt demnach aus einer fehlerhaften Berechnung der Polarisationsenergie. Durch Anpassung der Parameter der SKPF-Methode (Polarisierbarkeit, Asymmetrie der Polarisierbarkeit, Segmentierung der Moleküle) lässt sich dies jedoch korrigieren. Man erhält für folgende Parameter eine gute Übereinstimmung. Die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ wird mit dem von Andrzejak et al. abgeschätzten Wert festgelegt [72]. Die Asymmetrie folgt den Berechnungen von Champagné [134] und es gilt:

$$\alpha_{zz} = 1,9 \cdot 10^{-39} \frac{Cm^2}{V} \quad \alpha_{xx} = 7,6 \cdot 10^{-39} \frac{Cm^2}{V} \quad \alpha_{yy} = 9,4 \cdot 10^{-39} \frac{Cm^2}{V}$$

(Es gibt weitere Berechnungen der Polarisierbarkeit und Abschätzungen der mittleren Polarisierbarkeit [135–137], welche über einen großen Bereich variieren. Die verwendeten Werte führten im Vergleich mit den UPS-Messung zu einer befriedigenden Übereinstimmung.) Die Ladung liegt als Punktladung in der Mitte des geladenen Moleküls. Die umgebenden Moleküle werden in 6 Thiophenringe aufgeteilt und in der Mitte jedes Ringes kann ein Dipolmoment gemäß einer Polarisierbarkeit von $\alpha/6$ induziert werden. Die Annahme einer Punktladung auf dem Molekül entspricht dabei nicht zwangsläufig der Realität, liefert im angewendeten Modell dennoch die richtigen Polarisationsenergien.

In Abbildung 5.16 ist die mit diesem Parametersatz berechnete Polarisationsenergie in Abhängigkeit von der Lagentiefe der Ladung dargestellt. Liegt die Ladung in der Mitte der Oberfläche (1.Lage) eines $11 \times 11 \times 5$ Clusters, so beträgt die Polarisationsenergie $0,98 \text{ eV}$. Belässt man die Ladung an dieser Position und setzt weitere Moleküllagen auf den Cluster, so ergeben sich $11 \times 11 \times 6$ und $11 \times 11 \times 7$ Gruppierungen mit einer Ladung in der zweiten und dritten Lage. In diesen Konstellationen steigt die Polarisationsenergie dann auf $1,22 \text{ eV}$ und

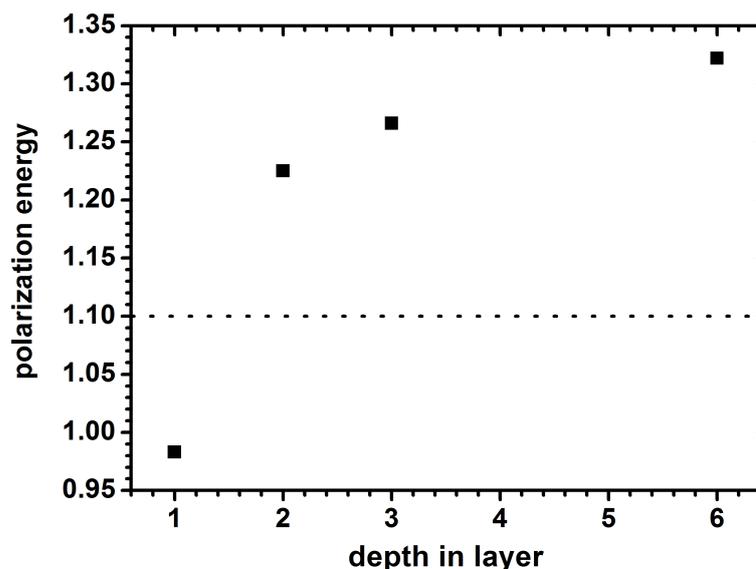


Abb. 5.16.: Berechnung der Polarisationsenergien an der 6T(010)-Einkristalloberfläche in Abhängigkeit von der Lagentiefe der Ladung. Die gestrichelte Linie entspricht den aus UPS Messungen bestimmten Mittelwert der ersten zwei Lagen[132].

Struktur	V_p
1F	1,83 eV
2F (top)	1,71 eV
2F ($a_{1F}/4$)	1,57 eV
2F ($a_{1F}/2$)	1,39 eV
2H	1,60 eV
3H	1,53 eV

Tabelle 5.2.: Beträge der Polarisationsenergien für ein einfach geladenes Molekül in den Oberflächenstrukturen der ersten drei Lagen 6T/Au(100).

1,27 eV. Im Volumen ($13 \times 13 \times 13$ Cluster mit Ladung in der Mitte) beträgt die Polarisationsenergie 1,32 eV. Der Mittelwert der ersten und zweiten Lage von 1,1 eV stimmt mit den UPS-Messungen somit sehr gut überein.

Der Parametersatz wurde nun verwendet, um die Polarisationsenergie für Moleküle in den Strukturen der ersten drei Lagen 6T/Au(100) zu bestimmen. Für die Berechnung wird dem STS-Experiment entsprechend angenommen, dass die Ladung immer auf Molekülen der obersten Schicht sitzt. Die Strukturen der entsprechenden Lage und der Lagen darunter wurden von Abschnitt 4.1 übernommen. Zur Bestimmung des Bildpotentials ist außerdem der Abstand der Moleküle in der ersten Monolage zur Spiegelebene notwendig. Die Ebene an der das Potential gespiegelt wird, liegt näherungsweise $a/2$ vor der letzten Substratomlage [138]. X-Ray Standing Waves (XSW) bestimmt für 4T/Ag(111) einen Abstand von 315 pm zwischen Atomen des Moleküls und Oberflächenatomen des Silbersubstrats. Geht man sowohl für das Ag(111)- als auch für das Au(100)-Substrat von einer reinen Van-der-Waals-Wechselwirkung aus, beträgt der Abstand für 4T/Au(100) zur Spiegelebene $\approx 213 \text{ pm} = 315 \text{ pm} - a/2$. Für das 6T-Molekül sollte der Abstand aufgrund der aus der größeren Fläche und aus der größeren Polarisierbarkeit [134, 135, 137] resultierenden höheren Anziehung kleiner sein. STM-Messungen liefern

einen Abstand von $200 \pm 10 \text{ pm}$. Dabei wurden hohe Spannungen ($3,0 \text{ V}$) verwendet, um den Einfluss unterschiedlicher elektronischer Strukturen von Substrat und Monolage zu verringern. Dieser Wert stimmt mit den vorherigen Betrachtungen gut überein. Der Abstand der Monolage zur Spiegelebene wird daher auf 200 pm festgelegt.

Für die 2F-Struktur konnte der Bezug zur $1F^*$ -Struktur nicht bestimmt werden. Die Periodizität in Reihenrichtung unterscheidet sich in beiden Fällen. Somit nehmen Moleküle in 2F verschiedene Position bezüglich der Moleküle in $1F^*$ ein. Es wurde daher exemplarisch die Polarisationsenergie für ein geladenes Molekül in 2F berechnet, welches sich auf einem Molekül in $1F^*$ und um $a_{1F^*}/4$ sowie $a_{1F^*}/2$ in Reihenrichtung versetzt zum Molekül in $1F^*$ befindet.

In Tabelle 5.2 sind die berechneten Polarisationsenergien zusammengefasst.

5.6. Diskussion

5.6.1. Bindungsenergien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände von 6T und dessen Ionen in der Gasphase

Wie in Abschnitt 2.2 gesehen, bilden die Bindungsenergien der Zustände von 6T und dessen Ionen in der Gasphase den Ausgangspunkt für die Beschreibung der energetischen Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats in den grenzflächennahen Lagen von 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen. In diesem Abschnitt sollen nun die Bindungsenergien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände von 6T und dessen Ionen in der Gasphase diskutiert werden. In Abbildung 5.17 sind diese in einem Energieschema zusammengestellt. In den Darstellungen wird das DFT-Modell verwendet (Abschnitt 2.4.2).

Neutrales Molekül

Für 1ML 6T auf Au(111) lokalisiert 2PPE das HOMO $0,8 \text{ eV}$ unter dem Fermi-niveau des Substrats und es wurde eine Austrittsarbeit von $4,46 \text{ eV}$ bestimmt [121]. Unter Anwendung des Modells zur Beschreibung der energetischen Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats (Abschnitt 2.2) folgt für das HOMO eine Bindungsenergie von $-5,26 \text{ eV}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert der Bindungsenergie von $-5,4 \text{ eV}$ aus DFT-Berechnungen überein [139]. Die Bindungsenergie des HOMO wird daher bei $-5,3 \text{ eV}$ festgelegt.

Neutrale Anregungen im 6T Molekül bestimmen die Lücke zwischen HOMO und LUMO zu $2,9 \text{ eV}$ (UV-Vis Absorptionsspektroskopie, [119, 120]). Mit einem Wert von $2,9 \text{ eV}$ lässt sich die Energieposition des LUMO auf $-2,4 \text{ eV}$ bestimmen.

Die Bindungsenergien von HOMO-2, HOMO-1 und HOMO unterscheiden sich um jeweils $0,7 \text{ eV}$ [121, 140]. Die Bindungsenergien von HOMO-2 und HOMO-1 betragen dementsprechend $-6,65 \text{ eV}$ und $-5,95 \text{ eV}$.

Die Bindungsenergie des LUMO+1 relativ zum LUMO wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während 2PPE die Differenz der Bindungsenergien beider Orbitale bei $0,9 \text{ eV}$ sieht [121] (2PPE-Modell), bestimmen EELS Messungen an dünnen Filmen Differenzen von $0,4 \text{ eV}$ und $0,5 \text{ eV}$ zwischen LUMO und LUMO+1 und zwischen LUMO+1 und LUMO+2 [141] (EELS-Modell). Die Auswertung von UV-Vis-Absorptionsspektren von Molekülen in Lösung, unter Einbeziehung von Auswahlregeln, bevorzugt das 2PPE-Modell. Die UV-Vis-Absorptionsspektren finden unterhalb von $4,0 \text{ eV}$ neben dem HOMO(B_u) \rightarrow LUMO (A_g) Übergang keine weiteren Übergänge [119, 120]. Mittels optischer Anregung sind symmetriebedingt

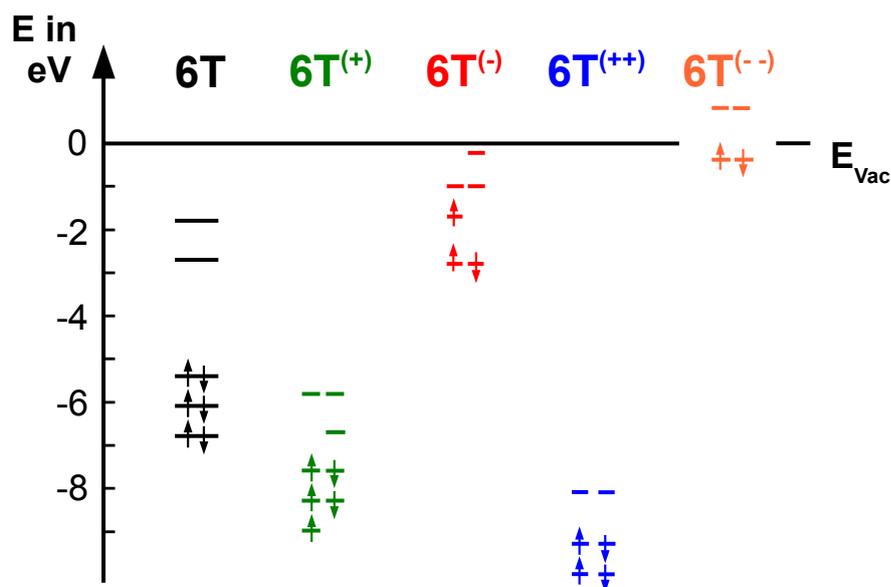


Abb. 5.17.: Schematische Darstellung der Bindungsenergien der Zustände des neutralen 6T-Moleküls sowie des 6T-Kations, des 6T-Anions, des 6T-Dikations und des 6T-Dianions (von links nach rechts)

Transition	2PPE-Modell	EELS-Modell
HOMO(B_u) \rightarrow LUMO (A_g)	2,9 eV	2,9 eV
HOMO-1(A_g) \rightarrow LUMO+1(B_u)	4,5 eV	4,0 eV
HOMO(B_u) \rightarrow LUMO+2 (A_g)	\approx 4,5 eV	3,8 eV
HOMO-2 (B_u) \rightarrow LUMO (A_g)	4,3 eV	4,3 eV

Tabelle 5.3.: Erlaubte Übergänge und deren Energie in dem 2PPE-Modell und EELS-Modell.

die in Tabelle 5.3 gelisteten Übergänge erlaubt. Die UV-Vis-Absorptionsspektren widersprechen somit dem EELS-Modell, wonach der HOMO(B_u) \rightarrow LUMO+2 (A_g) Übergang einen deutlichen Beitrag unterhalb von 4,0 eV liefern sollte. Die in den EELS-Spektren bestimmten Übergänge zwischen 3,0 eV und 4,0 eV könnten einerseits den optisch verbotenen Übergängen zwischen HOMO(B_u) \rightarrow LUMO+1 (B_u) und HOMO(A_g)-1 \rightarrow LUMO (A_g) bei 3,6 eV und 3,8 eV entsprechen und andererseits Beiträge aus dem für dicke Filme resultierenden Davydoff-Splitting [44] enthalten. Dies lässt vermuten, dass das 2PPE-Modell der energetischen Anordnung von Zuständen für 6T in der Gasphase entspricht. Die Bindungsenergie des LUMO+1 liegt dem folgend bei $-1,45$ eV.

Geladenes Molekül

Die Bindungsenergie der ersten drei HOMOs des Kations in der Gasphase werden in UPS-Messungen zu $-6,9$ eV (SOMO), $-7,6$ eV (HOMO) und $-8,3$ eV (HOMO-1) bestimmt [133]. Die Differenzen der Bindungsenergien von HOMO-2, HOMO-1 und SOMO entsprechen denen der äquivalenten Zustände des neutralen Moleküls (siehe oben). UV-Vis-Absorptionsspektren [119, 120, 142] und theoretischen Berechnungen [75, 80] bestimmen für den Übergang HOMO-1 \rightarrow SOMO des Kations jedoch eine Energie von $\approx 0,9$ eV.

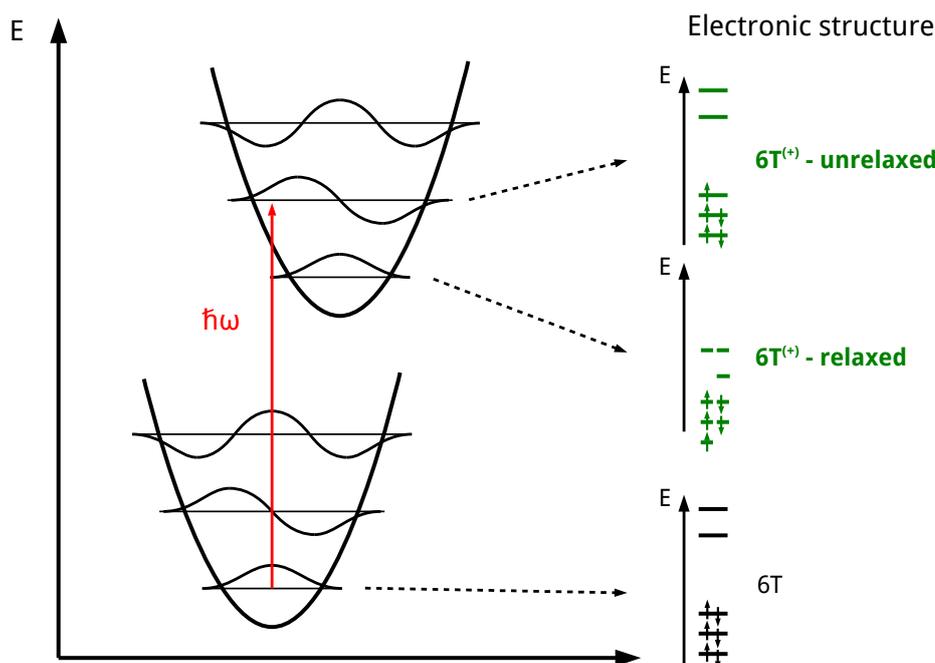


Abb. 5.18.: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Bei der Ionisation von 6T unterscheidet sich die elektronische Struktur des geladenen Moleküls im angeregten unrelaxierten und im relaxierten Grundzustand.

Die größere Differenz zwischen den Bindungsenergien beider Molekülorbitale im Falle des UV-Vis-Adsorptionsexperiments und der Berechnungen resultiert aus der polaronischen Verzerrung des Kohlenstoffrückgrats [66, 75, 80] (siehe Abschnitt 2.4.2). Die geringere Differenz im UPS-Experiment entspricht dem Franck-Condon Modell, wonach elektronische Anregungen von Gitterverzerrungen zeitlich entkoppelt sind [143–145]. Dies ist in Abbildung 5.18 grafisch dargestellt. Nach der optischen Anregung befindet sich das Molekül in einem angeregten unrelaxierten Zustand. Erst nach der Relaxation, der Verzerrung des Kohlenstoffrückgrats, befindet sich das Molekül im Grundzustand. Den beiden Anregungszuständen des Moleküls lässt sich eine dementsprechende elektronische Struktur zuordnen [75]. UPS bestimmt demnach die elektronische Struktur des unrelaxierten Kations und die UV-Vis-Absorptionsspektren sowie die theoretischen Berechnungen die elektronische Struktur des relaxierten Kations. Die absoluten Bindungsenergien der Zustände des relaxierten Kations liefern theoretische Berechnungen. Demzufolge entsprechen die Bindungsenergien des HOMO-2 und HOMO-1 denen des UPS Experiments und die Bindungsenergie des SOMO beträgt $-6,7 \text{ eV}$ [75, 133]. In Abbildung 5.17 sind der Übersichtlichkeit halber nur die Konstellationen für die relaxierten Moleküle gezeigt.

Ausgangspunkt zur Bestimmung der Bindungsenergien im Anion ist die Elektronenaffinität, d.h. die Bindungsenergie des SOMO im Anion. In der Literatur waren keine Messwerte zu finden. DFT-Rechnungen im Vergleich zu Elektroabsorptionsmessungen bestimmen jedoch die Energiedifferenz zwischen dem Ionisationspotential (SOMO des Kation) und der Elektronenaffinität (SOMO des Anions) zu $4,9 \text{ eV}$ [146] (Ionen im relaxierten Zustand). Somit folgt für das relaxierte Anion eine Elektronenaffinität von $-1,8 \text{ eV}$. UV-Vis-Adsorptionsspektren bestimmen für den $SOMO \rightarrow LUMO$ Übergang des relaxierten Anions eine Energie von $0,72 \text{ eV}$ [142], woraus eine Bindungsenergie des LUMO von $\approx -1,08 \text{ eV}$ folgt. Geht man von einer dem Kation entsprechenden Situation aus (Gleichheit der Bindungsenergie des LUMO des relaxier-

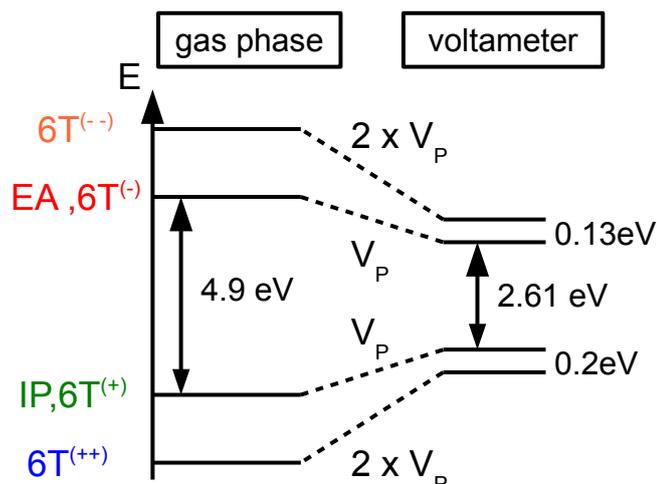


Abb. 5.19.: Schematische Darstellung der Bindungsenergien der Zustände des neutralen 6T-Moleküls sowie des 6T-Kations, des 6T-Anions, des 6T-Dikations und des 6T-Dianions in der Gasphase und an der Elektrode des Voltameters. An der Elektrode des Voltameters kommt es aufgrund der Abschirmung zu energetischen Verschiebungen der Bindungsenergien. Die energetische Verschiebung entspricht der Polarisationsenergie V_P , welche für doppelt geladene Moleküle den doppelten Wert der Polarisationsenergie des einfach geladenen Moleküls besitzt.

ten und unrelaxierten Moleküls), liegt das SOMO des unrelaxierten Moleküls entsprechend der elektronischen Struktur des neutralen Moleküls bei $-1,9 \text{ eV}$.

Für die Bestimmung der Bindungsenergien im zweifach geladenen Molekül werden Messungen der zyklischen Voltametrie genutzt. In diesen Messungen wird der Strom von oder zu einer Arbeitselektrode, bei Anlegen einer Dreiecksspannung bezüglich einer Referenzelektrode, bestimmt. Dabei befindet sich die Messelektrode in einer Lösung, die den zu untersuchenden Stoff (6T) enthält. Wird in einem Zyklus z. B. das Oxidationspotential des Moleküls erreicht, fließt ein Strom. Dementsprechend kann bei Unterschreitung des Reduktionspotentials des Moleküls dieses reduziert werden. Dabei kann das Molekül in einem stufenweisen Prozess auch doppelt geladen werden und man erhält auf der jeweiligen Seite (Oxidation / Reduktion) zwei Peaks in den Spektren. Für 6T liegen Oxidations- und Reduktionspotential $E_{Ox \rightarrow Red} = 2,61 \text{ eV}$ auseinander. Auf Seite der Oxidation erfolgt die zweifache Ladung des Moleküls $\Delta E_{Ox} = 0,2 \text{ eV}$ unterhalb des Oxidationspotentials und auf der Reduktionsseite $\Delta E_{Red} = 0,17 \text{ eV}$ oberhalb des Reduktionspotentials [142].

Um die entsprechenden Bindungsenergien des zweifach geladenen Moleküls in der Gasphase zu erhalten, werden die in Abbildung 5.19 veranschaulichten Überlegungen angewendet. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, muss zur Bestimmung der energetischen Anordnung der Eigenzustände des Ions in der Gasphase aus dem zyklischen Voltametrie-Experiment die Polarisationsenergie beachtet werden. Nimmt man an, dass die Polarisationsenergie des zweifach geladenen Moleküls doppelt so hoch ist wie die des einfach geladenen Moleküls, so lassen sich die Bindungsenergien des LUMO des Dikations $E_{LUMO,6T^{++}}$ und des HOMO des Dianions $E_{HOMO,6T^{--}}$ aus den Bindungsenergien des SOMO des Kations $E_{SOMO,6T^{+}}$ und des SOMO des

Anions $E_{SOMO,6T^-}$ bestimmen zu:

$$E_{LUMO,6T^{++}} = E_{SOMO,6T^+} - V_P - \Delta E_{Ox} = -8,05 \text{ eV}$$

$$E_{HOMO,6T^{--}} = E_{SOMO,6T^-} + V_P + \Delta E_{Red} = -0,53 \text{ eV}$$

$$2 \cdot V_P = E_{SOMO,6T^-} - E_{SOMO,6T^+} - E_{Ox \rightarrow Red}$$

Mit den UV-Vis-Adsorptionsspektren [119, 120, 142] lässt sich das *HOMO* des Dikations zu $-9,3 \text{ eV}$ und das *LUMO* des Dianions zu $0,67 \text{ eV}$ festlegen.

5.6.2. Mittels STS bestimmte elektronische Struktur von ultradünnen 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde einerseits die Struktur-, Lagen- und Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur mit STS bestimmt (Abschnitt 5.2 und 5.3). Andererseits wurden alle Komponenten ermittelt, die gemäß dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Modell die energetische Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen zum Fermi-niveau des Substrats beeinflussen. Letzteres ermöglicht die Berechnung der energetischen Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen in den Oberflächenstrukturen der mit STS untersuchten Schichten im Rahmen des Modells. In diesem Abschnitt werden die hier berechneten energetischen Anordnungen der Zustände dokumentiert und den STS-Messungen gegenübergestellt.

In den Berechnungen bilden die Bindungsenergien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände des 6T-Moleküls/Ions in der Gasphase den Ausgangspunkt (in Abschnitt 5.6.1 zusammengestellt). Bei der Physisorption bzw. leichten Chemisorption des Moleküls/Ions bleibt der Bezug der Bindungsenergien der Zustände zum Vakuumniveau erhalten. Die Differenz zwischen Vakuumniveau und dem Fermi-niveau des Substrats entspricht der gemessenen Austrittsarbeit der Schichten (in Abschnitt 5.4 dokumentiert). Für das 6T-Ion verschieben die Zustände außerdem entsprechend der Polarisationsenergie (Die struktur- und lagenabhängigen Polarisationsenergien für 6T/Au(100) sind in Abschnitt 5.5 aufgelistet). Es wurde dabei beachtet, dass bei STS-Messungen unterhalb des Fermi-niveaus Elektronen aus dem Molekül extrahiert und oberhalb des Fermi-niveaus injiziert werden (Abschnitt 3.1). Unterhalb vom Fermi-niveau werden somit Zustände von Kationen und oberhalb vom Fermi-niveau Zustände von Anionen bestimmt. Der Betrag der Polarisationsenergie ist für beide Ionentypen gleich. Wie in Abbildung 5.19 für Ionen in Lösung gezeigt, verschiebt die Polarisationsenergie die Zustände für Kationen zu höheren Energien und für Anionen zu niedrigeren Energien. Für das doppelt geladene Molekül soll die doppelte Polarisationsenergie angenommen werden.

Struktur- und Lagenabhängigkeit der Bindungsenergien der 6T-Molekülzustände im Falle von 6T/Au(100)

In Abbildung 5.20 sind die berechneten struktur- und lagenabhängigen Bindungsenergien der Zustände relativ zum Fermi-niveau des Au(100)-Substrats (0 eV) für das 6T-Molekül (schwarz), das 6T-Kation (grün), das 6T-Dikation (blau), das 6T-Anion (rot) und das 6T-Dianion (orange) im relaxierten Grundzustand dargestellt. Die Ionisation geschieht erst während der STS-Messung. Somit werden nur Zustände des Kations und des Dikations bzw. des Anions und des Dianions gemessen, die vor der Ionisation besetzt bzw. unbesetzt waren. In der Grafik sind daher alle Zustände unterhalb und einschließlich des SOMO's im Falle des Kations, al-

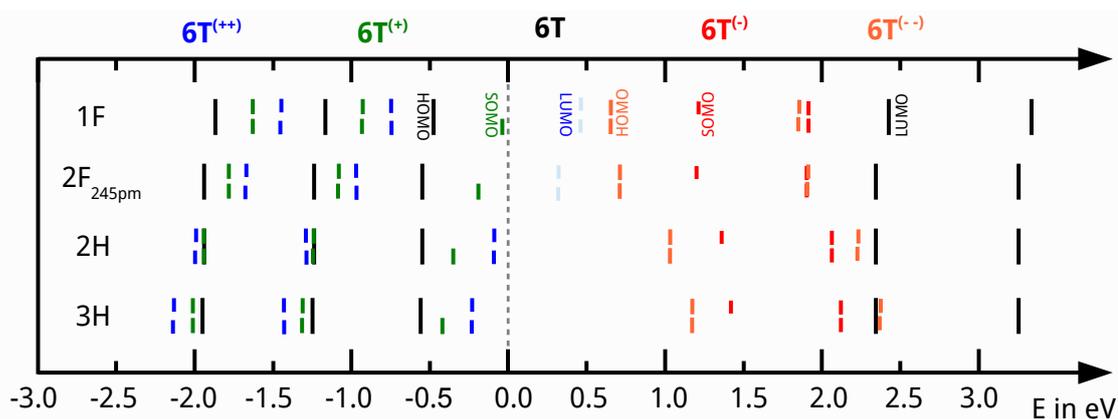


Abb. 5.20.: Die berechneten Bindungsenergien der Zustände des 6T-Moleküls (schwarz), des 6T-Kations (grün), des 6T-Dikations (blau), des 6T-Anions (rot) und des 6T-Dianions (orange) im relaxierten Grundzustand relativ zum Fermi-niveau des Substrats für die auf Au(100) bestimmten Strukturen 1F, 2F, 2H und 3H.

le Zustände unterhalb und einschließlich des LUMO's im Falle des Dikations, alle Zustände oberhalb und einschließlich des SOMO's im Falle des Anions und alle Zustände oberhalb und einschließlich des HOMO's im Falle des Dianions dargestellt.⁴

Im Falle der 2F-Struktur ist die relative Position der Moleküle in 2F zu den Molekülen in 1F* nicht sicher festzustellen (Abschnitt 4.1.2). Die berechnete Polarisationsenergie schwankt für Verschiebungen der 2F-Struktur gegen die 1F*-Struktur deutlich (Abschnitt 5.5). Es wird sich im Folgenden zeigen, dass allein die Positionierung des zu betrachtenden Moleküls in 2F über einem Molekül in 1F* eine gute Übereinstimmung mit den STS-Messungen liefert. Des Weiteren war für eine gute Übereinstimmung eine Korrektur des gemessenen Abstands beider Schichten von 250 pm auf 245 pm nötig. Die leichte Reduzierung dieses Abstandes liegt innerhalb der Messunsicherheit. Die berechnete Polarisationsenergie beim Lagenabstand von 245 pm beträgt dann 1,75 eV.

Vergleicht man die aus dem Modell resultierenden Energiepositionen mit den STS-Messungen in Abschnitt 5.2, so findet man alle beschriebenen Charakteristika. Betrachtet man den Verlauf der Bandkante auf der Seite der unbesetzten Zustände, so wird die energetische Verschiebung des Zustands bei 0,7 eV und 0,65 eV für 1F und 2F zu 0,92 eV und 1,05 eV für 2H und 3H mit den Berechnungen gut abgebildet. Die obere Bandkante ist demnach durch das HOMO des Dianions definiert. Ebenso wird aus dem Modell ersichtlich, weshalb die untere Bandkante nicht dementsprechend verschiebt. Für die 1F- und die 2F-Struktur liegt das LUMO des Dikations oberhalb des Fermi-niveaus. Da in STS-Messungen oberhalb des Fermi-niveaus Elektronen in die Probe injiziert werden, kann das Molekül in diesem Spannungsbereich nicht positiv geladen werden. Das LUMO des Dikations wird daher für die 1F- und die 2F-Struktur mittels STS nicht detektiert. Dies ist in Abbildung 5.20 durch die hellblaue Schattierung dargestellt. Nach den Berechnungen liegen die Zustände für 1F und 2F bei 0,46 eV und 0,24 eV. Die gemessene Bandkante wird durch das SOMO des Kations definiert, welches den Berechnungen zu Folge für 1F und 2F bei -0,03 eV und -0,1 eV liegt (In den Messungen bei -0,1 eV und -0,1 eV). Für 2H und 3H schiebt das LUMO des Dikations nach den Berechnungen unter das

⁴Die Möglichkeit einer doppelten Ladung des Moleküls wird an dieser Stelle zunächst vorausgesetzt. Eine Diskussion folgt später.

Ferminiveau zu $-0,08 eV$ und $-0,22 eV$ und kann mit der STS detektiert werden. Für 2H wird das LUMO des Dikations bei $-0,2 eV$ statt bei den berechneten $-0,08 eV$ nachgewiesen. Für 3H wird das LUMO des Dikations nicht bestimmt. Die Bandlücke wird somit in allen Schichten durch das LUMO des Dikations und das HOMO des Dianions bestimmt.

Vergleicht man die energetische Anordnung bandlückenferner Zustände, so ergibt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Betrachtet man zunächst das neutrale Molekül im Modell, so sind die Zustände ab der zweiten Lage aufgrund der reduzierten Austrittsarbeit um $-0,08 eV$ gegenüber der 1F-Struktur verschoben. Da für das neutrale Molekül die Polarisationsenergie keine Rolle spielt, ist die Energieposition lagen- und strukturunabhängig. Dies lässt sich in den Messungen explizit für das HOMO ausmachen, welches bei $-0,5 eV$ in 1F und $-0,6 eV$ in den höheren Lagen liegt. Die gemessenen Energiepositionen stimmen sehr gut mit den berechneten Werten von $-0,48 eV$ für 1F und $-0,56 eV$ für höhere Lagen überein. Da die Energieposition des HOMO des neutralen Moleküls aus den 2PPE-Experiment von Varene et al. [121] die Grundlage der hier berechneten Werte bildet, lässt sich auch eine gute Übereinstimmung mit dem 2PPE-Experiment feststellen. Das LUMO des neutralen Moleküls befindet sich nach den Berechnungen für die 1F-Struktur bei $2,42 eV$ und für höhere Lagen bei $2,34 eV$. Für alle Strukturen und Lagen findet sich an der jeweiligen Energieposition ein Zustand.

Betrachtet man Zustände des ionisierten Moleküls erhält man im Vergleich von Messung und Modell der 1F-Struktur eine gute Übereinstimmung für Zustände des einfach geladenen Moleküls. Vor allem Messungen der besetzten Zustände zeigen dies. Berechnete Zustände bei $-1,67 eV$, $-0,93 eV$ und $-0,03 eV$ für das relaxierte Kation (HOMO-1, HOMO, SOMO) stimmen gut mit den Messungen überein. Das gilt auch für die berechneten Energiepositionen von $1,22 eV$ und $1,92 eV$ für das Anion (SOMO und LUMO).

In den Spektren höherer Lagen dominieren dem Modell zu Folge Beiträge des doppelt geladenen Moleküls. Dies wird einerseits aus dem Vergleich der Energiepositionen ersichtlich. So liegt für die 2F-, 2H- und 3H-Strukturen die berechnete Bindungsenergie des HOMO des Dikations bei $-0,96 eV$, $-1,28 eV$ und $-1,42 eV$ und das berechnete LUMO des Dianions bei $1,92 eV$, $2,24 eV$ und $2,37 eV$. Andererseits zeigen diese in den Messungen markanten Zustände wie im Modell die gleiche lagen- und strukturabhängige energetische Verschiebung wie die bandkantennahen Zustände. Diese sind dem Modell zufolge eindeutig dem doppelt geladenen Molekül zuzuordnen. An den berechneten Energiepositionen der Zustände des Kations und des Anions werden in Spektren der Lagen $\Theta \geq 2ML$ hingegen nur sehr geringe Intensitäten detektiert.

Die berechneten lagen- und strukturabhängigen Energiepositionen der Zustände der relaxierten Ionen beschreiben den Verlauf der Bandkante und der markanten Zustände sehr gut und erlauben eine Zuordnung des Ladungszustandes des Moleküls zu den gemessenen Zuständen. Für die 2F- und die 2H-Struktur wurden jedoch Zustände in den Flanken der markanten Peaks bestimmt, welche durch die Berechnung der energetischen Anordnung der Zustände der relaxierten Ionen nicht beschrieben werden. Diese Flankenzustände sind auf der Seite der besetzten Zustände um $-0,2 eV$ und auf der Seite der unbesetzten Zustände um $0,2 eV$ gegenüber dem Hauptpeak verschoben. Des Weiteren verschieben beim Vergleich der Spektren von 2F und 2H die Flankenzustände in gleichem Maße wie die Hauptzustände. Die Hauptzustände und die Flankenzustände sind somit dem gleichen Ladungszustand des Moleküls zuzuordnen. In Abschnitt 5.6.1 wurde im Rahmen des Franck-Condon Bildes gezeigt, dass das Molekül nach der Ionisation im angeregten unrelaxierten Zustand oder im Grundzustand relaxiert vorliegt. Es wurde schon für Pentacene auf 2ML NaCl auf Cu-Einkristalloberflächen gezeigt, dass mit

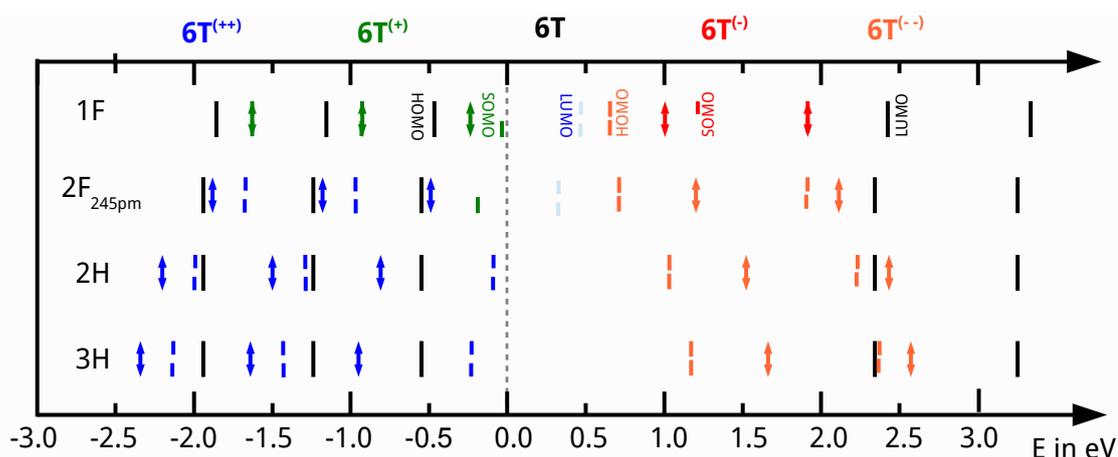


Abb. 5.21.: Berechnete energetische Anordnung der 6T-Zustände zum Fermi-niveau des Au(100)-Substrats. Die Darstellung von Abbildung 5.20 wurde um die Bindungsenergien der Zustände des 6T-Kations (grün), des 6T-Dikations (blau), des 6T-Anions (rot) und des 6T-Dianions (orange) im unrelaxierten angeregten Zustand ergänzt. Die Doppelpfeile kennzeichnen die Bindungsenergien der Zustände der unrelaxierten 6T-Ionen.

STS Zustände von Ionen im angeregten und auch im relaxierten Grundzustand bestimmt werden können [122, 147]. Die elektronische Struktur unterscheidet sich für das unrelaxierte und das relaxierte Ion (Abschnitt 5.6.1) und beide Spezies können in den STS-Messungen unterschieden werden. Der Hauptpeak und sein Trabant werden daher Zuständen des relaxierten und des unrelaxierten Ions zugeordnet.

Die Zuordnung des Hauptpeaks und seines Trabanten zum unrelaxierten und relaxierten Anregungszustand des Moleküls erfolgt im Rahmen des SSH-Modells [66]. Im Falle des neutralen Moleküls sorgt die Peierlsinstabilität für eine Abfolge von Doppelt- und Einfachbindungen. Die Aufspaltung der HOMO- und LUMO-Zustände wird dabei verringert und somit die Bandlücke vergrößert (Abschnitt 2.1). Wird das Molekül geladen, relaxiert es durch eine Veränderung der Abfolge von Doppel- und Einfachbindungen. HOMO- und LUMO-Zustände spalten dementsprechend stärker auf. Im Fall des Kations und des Dikations schieben insbesondere jeweils das SOMO und das LUMO in die Bandlücke (Abschnitt 5.6.1). Somit ist auf der Seite der besetzten Zustände der höherenergetische Zustand und auf der Seite der unbesetzten Zustände der niederenergetische Zustand dem relaxierten Molekül zuzuordnen. In den Spektren entspricht also der markante Peak einem Zustand des relaxierten Moleküls und sein Trabant einem Zustand des unrelaxierten Moleküls.

In Abbildung 5.21 sind die Energiepositionen der Zustände der relaxierten 6T-Ionen um die der unrelaxierten 6T-Ionen ergänzt. Den vorherigen Erkenntnissen folgend ist für 1F die energetische Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der einfach geladenen 6T-Ionen, für die höheren Lagen die energetische Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der zweifach geladenen 6T-Ionen sowie für alle Lagen die energetische Anordnung der die Bandlücke begrenzenden Zustände dargestellt. Wie sich im Folgenden zeigen wird, erhält man eine gute Übereinstimmung mit den Spektren, wenn man für alle unrelaxierten Ionen die elektronische Struktur des neutralen Moleküls annimmt⁵. Für die zweifach geladenen unrelaxierten Ionen wurden die Energiepositionen des HOMO des Dikations und des LUMO des Dianions, gemäß

⁵Dies ist nicht trivial. In einem stufenweisen Aufladungsprozess würde die Struktur des unrelaxierten doppelt geladenen Ions dem des relaxierten einfach geladenen Moleküls entsprechen.

den Ausführungen oben, den Energiepositionen der Trabanten in den Messungen angepasst. Für das Kation sind gemäß Abschnitt 5.6.1 die Bindungsenergien des HOMO des relaxierten und unrelaxierten Ions gleich. Gleiches wurde für das LUMO des Anions angenommen.

Durch die Mitbetrachtung der Zustände der unrelaxierten Ionen werden neben den Flankenzuständen weitere Eigenschaften der Spektren erklärt. So liefern das SOMO des unrelaxierten Kations und des unrelaxierten Anions eine Erklärung für die Bestimmung von drei Zuständen knapp unterhalb des Fermi-niveaus und einer Abfolge von drei Zuständen oberhalb der höherenergetischen Bandkante in den Spektren der 1F-Struktur in Abbildung 5.4. Desweiteren werden für die 2F-, 2H- und 3H-Struktur Zustände bei $-0,3\text{ eV}$, $-0,85\text{ eV}$ und $-1,0\text{ eV}$ bzw. $1,1\text{ eV}$, $1,6\text{ eV}$ und $1,55\text{ eV}$ gefunden (Abbildungen 5.3 und 5.4). Diese entsprechen den Berechnungen zu Folge dem LUMO des unrelaxierten Dikations und dem HOMO des unrelaxierten Dianions.

Die im Rahmen des Modells berechnete energetische Anordnung der Molekülzustände stimmt exzellent mit den STS-Messungen überein. Grundlage dafür waren die im Rahmen dieser Arbeit exakt vermessenen Austrittsarbeiten der Schichten und die Berechnungen der jeweiligen Polarisationsenergien. Die Stimmigkeit zwischen dem Modell und den STS-Messungen bestätigt dabei insbesondere die Qualität der Berechnungen der Polarisationsenergien. Diese wiederum konnte nur deshalb so genau berechnet werden, weil zum Einen die Struktur der 6T-Schichten exakt bestimmt wurde (Abschnitt 4). Zum Anderen wurden die entscheidenden Parameter, wie Polarisierbarkeit der Moleküle, Punktladung und verteilte Dipole, durch den Vergleich mit UPS-Messungen angepasst.

Der Vergleich führte zu einer eindeutigen Zuordnung der Molekülzustände. So konnten Zustände des neutralen sowie des relaxierten und unrelaxierten einfach und doppelt geladenen Moleküls separiert werden. In der ersten Lage sind die Spektren geprägt von Zuständen des neutralen und des einfach geladenen Moleküls. Spektren höherer Lagen sind dagegen geprägt von Zuständen des doppelt geladenen Moleküls. Die Bandlücke wird bestimmt durch Zustände des doppelt geladenen Moleküls. Es zeigte sich, dass die energetische Anordnung der 6T-Molekül- und 6T-Ionenzustände zum Fermi-niveau des Substrats aufgrund der sich verändernden Polarisationsenergie stark von der Struktur und der Lage abhängt.

Der Nachweis von Zuständen des doppelt geladenen Moleküls in STS-Spektren ist dabei überraschend. Welcher Ladungszustand des Moleküls mit der STS detektiert wird, entscheidet sich durch die Lebensdauer des jeweiligen Ladungszustandes des Moleküls. Während des Tunnelprozesses wird je nach Polarität der Spannung Ladung in das Molekül injiziert oder aus dem Molekül extrahiert, wobei das Molekül ionisiert wird. Ist der Ladungszustand des Moleküls nach dem Tunnelprozess noch vorhanden, so wird ein Zustand des Ions detektiert. Für drei Monolagen 6T auf Au(111) beträgt die Lebensdauer eines Polaronzustands 200 fs [148]. Bei einem Strom von 100 pA beträgt die mittlere Zeit zwischen zwei Tunnelprozessen $\approx 1\text{ ns}$. Die mittlere Zeit pro Tunnelprozess liegt damit 4 Größenordnungen über der Lebensdauer des Ladungszustands eines Moleküls in der dritten Monolage. Für geringere Bedeckung nimmt die Lebensdauer des Ladungszustands ab [148]. Eine doppelte Ladung des Moleküls in STS-Messungen der ersten drei Monolagen in einem stufenweisen Aufladungsprozess ist somit sehr unwahrscheinlich.

Dennoch werden Zustände des doppelt geladenen Moleküls bestimmt. Dies soll hier noch einmal durch zwei Argumente bekräftigt werden. Erstens entspricht nicht nur die energetische Verschiebung der höherenergetischen Bandkante den Berechnungen, sondern auch die Energiepositionen der die Bandkante begrenzenden Zustände. Ein Rechenfehler in den Polarisati-

onsenergien um einen Faktor 2 würde zwar für das einfach geladene Molekül die richtige energetische Verschiebung liefern, jedoch nicht die richtigen Energiepositionen. Zweitens gehören der die Bandkante begrenzende Zustand und der erste markante bandkantenferne Zustand zum selben Ladungszustand des Moleküls (gleiche lagen- und strukturabhängige energetische Verschiebung). Die Differenz der Energiepositionen dieser beiden Zustände beträgt auf der Seite der besetzten Zustände $1,1\text{ eV}$ (2H) und auf der Seite der unbesetzten Zustände $1,25\text{ eV}$ und $1,3\text{ eV}$ für 2F und 2H. UV-Vis Absorptionsspektren bestimmen die Differenz zwischen den Bindungsenergien von HOMO und SOMO des relaxierten Kations auf $0,9\text{ eV}$ und zwischen den Bindungsenergien von SOMO und LUMO des relaxierten Anions auf $0,7\text{ eV}$ [142]. Die Differenz zwischen den Bindungsenergien von HOMO und LUMO des relaxierten Dikations und Dianions wird hingegen zu $1,25\text{ eV}$ und $1,2\text{ eV}$ bestimmt. Die in den STS-Spektren gemessene Energiedifferenz entspricht somit eindeutig denen des zweifach geladenen relaxierten Moleküls.

Wie oben diskutiert muss die doppelte Ladung des Moleküls direkt erfolgen. Dass dies der Fall ist, wird durch die ermittelte elektronische Struktur des zweifach geladenen Moleküls im angeregten unrelaxierten Zustand bestätigt. Der Vergleich von Modell und STS hat gezeigt, dass diese der elektronischen Struktur des neutralen Moleküls entspricht. Das Molekül muss somit vor der doppelten Ladung neutral gewesen sein (siehe Ausführungen in Abschnitt 5.6.1).

Substratabhängigkeit der Bindungsenergien der 6T-Molekülzustände in der ersten Monolage

In Abbildung 5.22 a) ist die aus dem Modell folgende Substratabhängigkeit der energetischen Anordnung der Molekülzustände zum Fermi-niveau des jeweiligen Substrats für 6T in der ersten Monolage dargestellt. Die Abbildung beschränkt sich auf die energetische Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der einfach geladenen 6T-Ionen sowie auf die energetische Anordnung der die Bandlücke begrenzenden Zustände der zweifach geladenen 6T-Ionen. Für die Berechnungen wurde für alle Substrate der Abstand zwischen Substratoberfläche und erster Lage konstant gehalten. Der Abstand entspricht dem für 6T/Au(100) bestimmten Wert von 200 pm . Die Polarisationsenergie und die Abstände von besetzten und unbesetzten Zuständen bleiben somit konstant⁶. Die Veränderung in den berechneten Energiepositionen entspricht einer energetischen Verschiebung der Zustände gemäß der Änderung der Austrittsarbeit. Nimmt man die Monolage 6T/Au(100) als Bezugspunkt, so beträgt die Änderung der Austrittsarbeit und die energetische Verschiebung der Zustände $-0,46\text{ eV}$, $-0,77\text{ eV}$ und $-0,9\text{ eV}$ für die 6T-Monolagen auf Au(110), Ag(111) und Ag(100). Dies stimmt sehr gut mit den STS-Messungen für 6T/Au(110) und 6T/Ag(111) überein (Abschnitt 5.3.1), in denen sowohl für den markanten Peak auf der Seite der unbesetzten Zustände (für 6T/Au(100) bei $1,8\text{ eV}$) als auch für die besetzten Zustände eine energetische Verschiebung um $-0,5\text{ eV}$ und $-0,75\text{ eV}$ bestimmt wurde. Wie für 6T/Au(100) werden demnach bandlückenferne Zustände des neutralen und des einfach geladenen Moleküls bestimmt.

Die energetische Verschiebung der Zustände bewirkt zudem die in Abschnitt 5.3.1 für 6T/Au(100) und 6T/Au(110) festgestellte Charakteristik der Bandlücke. Für 6T/Au(100) liegt das LUMO des Dikations oberhalb der Fermienergie und wird mit der STS nicht detektiert. Die untere Bandlückenkante wird vom SOMO des Kations markiert und liegt am Fermi-niveau des Substrats. Die obere Bandlückenkante ist durch das HOMO des Dianions gegeben. Für

⁶In der ersten Monolage bestimmt das Bildpotential die Polarisationsenergie

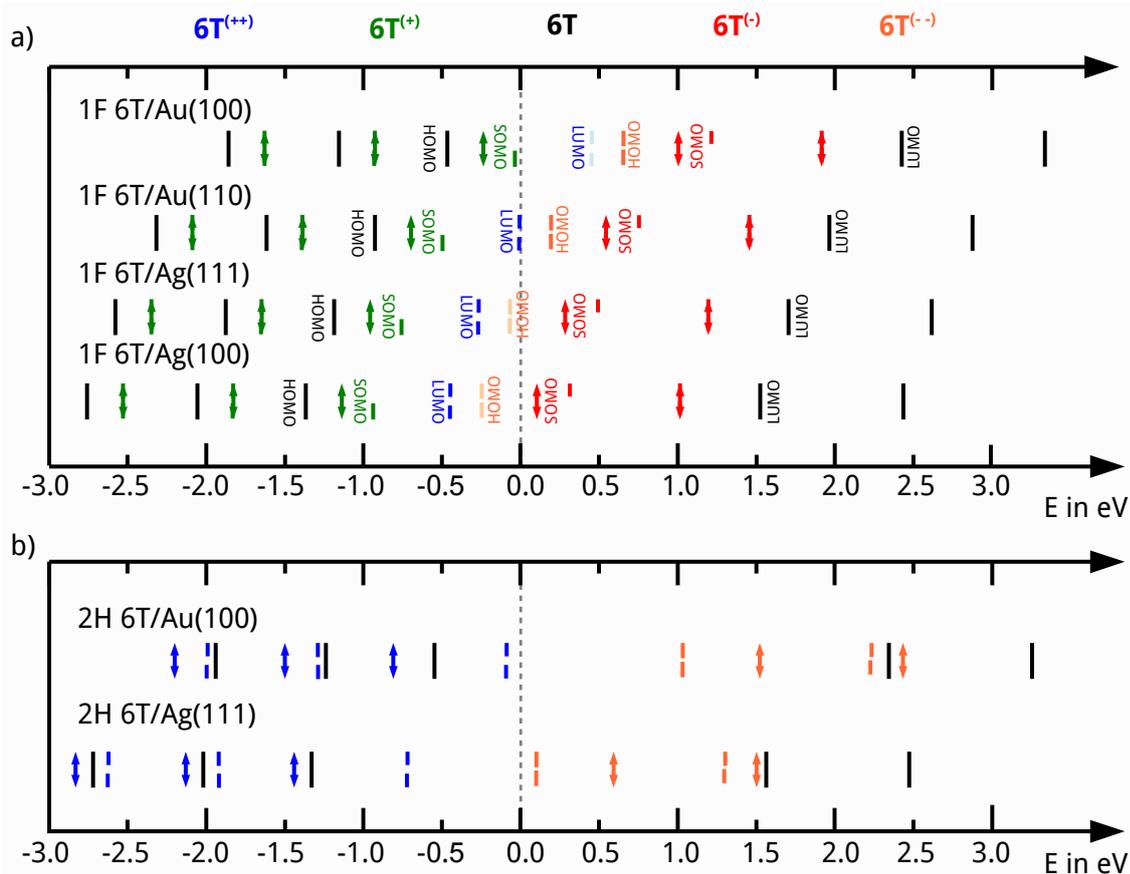


Abb. 5.22.: Die Substratabhängigkeit der berechneten Bindungsenergien der Zustände des 6T-Moleküls (schwarz), des 6T-Kations (grün), des 6T-Dikations (blau), des 6T-Anions (rot) und des 6T-Dianions (orange) im relaxierten (Strich) und unrelaxierten (Doppelpfeil) Anregungszustand relativ zum Fermi-niveau des Substrats für a) die Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100) und für b) die 2H-Struktur 6T auf Au(100) und Ag(111).

6T/Au(110) befindet sich das LUMO des Dikations unterhalb der Fermienergie und das HOMO des Dianions oberhalb des Fermi-niveaus. Beide Zustände werden mit der STS detektiert. Der Abstand der beiden Zustände beträgt in den Berechnungen nur $0,2\text{ eV}$ und die Bandlücke ist aufgrund des geringen Abstandes Null.

6T/Ag(111) stellt einen Sonderfall dar. Einerseits konnte die obere Bandlückenkante aufgrund des Oberflächenzustands nicht bestimmt werden. Andererseits ist der die untere Bandlückenkante begrenzende Zustand bei $-0,4\text{ eV}$ nicht eindeutig einem Molekülzustand zuzuordnen (siehe nächster Abschnitt).

Für 6T/Ag(100) wurde in den STS-Messungen festgestellt, dass die Energiepositionen der Zustände nicht durch bloße energetische Verschiebung der energetischen Anordnung der Zustände der 6T-Monolage auf den anderen Substraten zu erklären ist. Dabei ist die energetische Verschiebung der Peaks auf der Seite der unbesetzten Zustände der energetischen Verschiebung der Peaks auf der Seite der unbesetzten Zustände entgegengesetzt. In Abschnitt 5.3.1 wurde diskutiert, dass dies entweder auf eine erhöhte Polarisationsenergie oder eine Chemisorption zurückzuführen ist. Im Falle physisorbierter Moleküle würde aus der Differenz der Austrittsarbeiten der 6T-Monolagen auf Ag(111) und Ag(100) eine energetische Verschiebung

der elektronischen Strukturen von $-0,13\text{ eV}$ folgen. Dies stimmt für unbesetzte Zustände mit den Messungen überein, jedoch nicht für besetzte Zustände. Da eine erhöhte Polarisationsenergie besetzte und unbesetzte Zustände um den gleichen Betrag in unterschiedliche Richtung verschiebt, die energetische Verschiebung der unbesetzten Zustände aber schon durch die Änderung der Austrittsarbeit erklärt wird, kann eine erhöhte Polarisationsenergie als Ursache der Abweichung von Modell und STS-Messung ausgeschlossen werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass 6T/Ag(100) chemisorbiert. Dies ist im Einklang mit den gefundenen kommen-surablen Strukturen.

Die Übereinstimmung der STS-Messungen mit dem Modell bestätigt die im Modell enthaltene Schottky-Mott-Regel. Zustände verschieben substratabhängig mit der Austrittsarbeit der Filme. Zudem zeigte sich, dass die Polarisationsenergien für die 6T-Monolage auf Au(100), Au(110) und Ag(111) gleich sind.

Substratabhängigkeit der Bindungsenergien der 6T-Molekülzustände in der zweiten Monolage

In Abbildung 5.22 b) ist die berechnete energetische Anordnung der Zustände zum Fermi-niveau des Substrats für Moleküle in den 2H-Strukturen für 6T/Au(100) und 6T/Ag(111) gezeigt. Den Erkenntnissen für 2H 6T/Au(100) folgend ist die energetische Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der zweifach geladenen 6T-Ionen dargestellt. Dabei wurde der Unterschied der Austrittsarbeit der Schichten von $0,78\text{ eV}$ berücksichtigt. Der Unterschied der berechneten Polarisationsenergien für die leicht abweichenden 2H-Strukturen auf Au(100) ($V_p = 1,6\text{ eV}$) und Ag(111) ($V_p = 1,68\text{ eV}$) beträgt 80 meV . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen, in denen der Abstand der markanten Peaks auf besetzter und unbesetzter Seite von $3,7\text{ eV}$ für 2H-6T/Au(100) auf $3,4\text{ eV}$ für 2H-6T/Ag(111) reduziert ist. Da die markanten Peaks Zuständen des doppelt geladenen Moleküls zugeordnet werden können, entspricht dies einer Änderung um $V_p = 75\text{ meV}$. Den Berechnungen zu Folge beruht die vergrößerte Polarisationsenergie für 6T/Ag(111) hauptsächlich auf den reduzierten vertikalen Abstand zwischen den LMA der Moleküle in der ersten und der zweiten 6T-Lage.

Vergleicht man die in der Messung und dem Modell ermittelten Bandlücken für 2H 6T/Ag(111), so erkennt man eine deutliche Abweichung. Das Modell bildet den Zustand bei $-0,8\text{ eV}$ gut ab (LUMO Dikation). Ebenso stimmt der die obere Bandlückenkante begrenzende Zustand gut mit dem HOMO des unrelaxierten Dianions überein. Dabei ist zu beachten, dass für 6T/Au(100) die Energieposition des HOMO des relaxierten Dianions in den Messungen etwas tiefer liegt als im Modell. Sollte dies für 6T/Ag(111) ebenfalls der Fall sein, könnte das HOMO des relaxierten Dianions unterhalb vom Fermi-niveau liegen und würde nicht detektiert werden. Das Modell bildet jedoch nicht den gemessenen Zustand bei $-0,4\text{ eV}$ ab. Dieser liegt in den Messungen an 1F und 2H 6T/Ag(111) an der selben Energieposition und ist somit keinem Zustand eines Ions zuzuordnen. Des Weiteren unterscheidet sich die Bindungsenergie des gemessenen Zustands deutlich von den Bindungsenergien der Zustände des neutralen Moleküls. Eine Aufspaltung der Zustände kann für die Van-der-Waals gebundenen Moleküle in der zweiten Monolage als Erklärung für die Diskrepanz ausgeschlossen werden. Dieser Zustand ist also kein Zustand des Moleküls. Auch kann eine Resonanz an der Spitze ausgeschlossen werden. Dies würde für alle besetzten Zustände des Moleküls zu einer um $-0,4\text{ eV}$ verschobenen Abbildung der Bindungsenergien in den STS-Spektren führen. Es findet sich jedoch eine sehr gute Übereinstimmung der energetischen Verschiebung der besetzten und unbesetzten Zustände in den Spektren (Abschnitt 5.3). Möglicherweise handelt es sich bei der Resonanz bei

$-0,4\text{ eV}$ um einen Zustand des Substrats, welcher auch in der 2. Monolage detektiert wird. Abgesehen von diesem abweichendem Zustand erhält man eine sehr gute Übereinstimmung von Modell und Messung. Die energetische Anordnung der Molekülzustände zum Fermi-niveau des Substrats in der zweiten Monolage folgt demnach der Schottky-Mott-Regel und die Energiepositionen der Molekülzustände verschieben substratabhängig mit der Austrittsarbeit des Films. Die energetische Anordnung der Zustände in 2H-6T/Au(100) und 2H-6T/Ag(111) zeigt zudem aufgrund der sich veränderten Polarisationsenergie eine starke Abhängigkeit von der Molekülstruktur. Trotz der sehr ähnlichen Molekülstrukturen unterscheiden sich die Polarisationsenergien um $V_p = 0,075\text{ eV}$.

Die unbesetzten Zustände der ersten zwei Lagen 6T/Ag(111) wurden schon von Chen et al. mit STS untersucht [19]. Sie finden, wie in dieser Arbeit, eine energetische Verschiebung eines markanten Peaks zu höheren Energien und eine Reduzierung der Halbwertsbreite beim Übergang von der ersten zur zweiten Monolage. Ebenso wird in der zweiten Monolage ein Zustand in der höherenergetischen Flanke des markanten Peaks bestimmt, dessen Energieposition wie in den Messungen in dieser Arbeit um $0,2\text{ eV}$ von der Energieposition des Hauptpeaks abweicht. Chen et al. haben dies, DFT-Rechnungen folgend, einer Hybridisierung der unbesetzten Zustände zugesprochen [19]. Eine Hybridisierung von Zuständen widerspricht der Van-der-Waals Bindung zwischen den Molekülen. Es ist bekannt, dass DFT-Rechnungen für Van-der-Waals gebundene Systeme Bindungen überschätzen [45]. Durch die Arbeiten von Pavlicek et al. [122] und den Ausführungen für 6T in dieser Arbeit ist klar, dass der höherenergetische Zustand einem angeregten Zustand des Dianions entspricht. Die von Chen et al. festgestellte energetische Verschiebung dieses Zustands am Ende einer Molekülreihe zu höheren Energien [19] resultiert aus der Verringerung der Polarisationsenergie. Die von Chen et al. ermittelten absoluten Energiepositionen aller Peaks weicht um $0,2\text{ eV}$ von denen in dieser Arbeit ermittelten Energiepositionen ab. Dies resultiert möglicherweise aus einer unterschiedlichen Präparation des Substrats und einer daraus hervorgehenden unterschiedlichen Austrittsarbeit.

Neben der Lagen- und Strukturabhängigkeit der elektronischen Struktur für das spezielle System 6T/Au(100) kann das aktuelle Modell demnach auch die Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur abbilden.

Gegenüberstellung von STS und UPS

Um die elektronische Struktur von 6T-Schichten auf Metallen zu bestimmen, wurde in bisherigen Studien hauptsächlich die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) genutzt [32, 49, 79, 111, 126, 140, 149–157]. In Abschnitt 5.6.1 wurde gezeigt, dass UPS-Messungen an Molekülen in der Gasphase die Bindungsenergien der besetzten Zustände des angeregten unrelaxierten Kations bestimmen. Wie die gemessene Distanz zwischen HOMO und SOMO von $\approx 0,7\text{ eV}$ zeigt [32, 49, 79, 111, 126, 140, 149–157], gilt dies auch für UPS-Messungen an ultradünnen 6T-Schichten auf Edelmetallen (siehe Argumentation in Abschnitt 5.6.1). Während also 2PPE die energetische Anordnung der Zustände des neutralen Moleküls und UPS die Zustände des unrelaxierten Kations liefert, ist somit einzig die STS in der Lage, die energetische Anordnung der Zustände der einfach und doppelt, relaxierten und unrelaxierten 6T-Ionen zu bestimmen.

Der Vergleich der mit STS und UPS ermittelten Energiepositionen des SOMO des unrelaxierten Kations ist dabei nicht trivial. Während STS nur Moleküle in der obersten Lage vermisst, werden die in den UPS-Messungen detektierten Photoelektronen in mehreren Lagen generiert. In Abhängigkeit von der Lage unterscheidet sich jedoch die Polarisationsenergie.

In Untersuchungen an der 6T-Monolage spielt dies zunächst keine Rolle. UPS-Spektren der Monolage 6T/Ag(111) und DH6T/Ag(111) [79, 126] zeigen die elektronische Struktur des unrelaxierten 6T-Kations mit der Bindungsenergie des SOMO bei $-1,6\text{ eV}$. Die STS-Messungen und Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit bestimmen die Bindungsenergie des SOMO des unrelaxierten Kations für die Monolage 6T/Ag(111) bei $-1,1\text{ eV}$. Der Unterschied in den beiden Messungen resultiert einzig aus dem Unterschied der Austrittsarbeiten der Schichten. Für DH6T/Ag(111) ist die Austrittsarbeit mit $3,65\text{ eV}$ angegeben [79]. In dieser Arbeit wird für 6T/Ag(111) eine Austrittsarbeit von $4,1\text{ eV}$ bestimmt. STS- und UPS-Messungen der Monolage stimmen somit gut überein.

Bei der Auswertung von UPS-Untersuchungen an 6T-Schichten mit einer Dicke $\Theta \geq 2ML$ muss hingegen die Austrittstiefe der Photoelektronen beachtet werden. UPS Spektren von $\approx 2 - 3 ML$ 6T auf polykristallinem Ag zeigen die elektronische Struktur des unrelaxierten 6T-Kations mit dem SOMO bei $-2,2\text{ eV}$ und einem zusätzlichen Zustand bei $-1,4\text{ eV}$ [149]. Der Emissionswinkel der detektierten Photoelektronen ist in der Veröffentlichung nicht angegeben. Geht man jedoch von einer normalen Emission aus, entspricht die mittlere Austrittstiefe bezüglich des organischen Halbleiters der mittleren freien Weglänge im organischen Halbleiter von 400 pm [17]. Bei einer zwei Monolagen dicken Schicht kommt das Signal somit von Molekülen in beiden Lagen. Mittels der Methode des selbst-konsistenten Polarisationsfeldes (SKPF) wurde im Falle von 2ML 6T/Au(100) für ein geladenes Molekül in 2H-6T/Au(100) eine Polarisationsenergie von $1,6\text{ eV}$ und für ein geladenes Molekül in der ersten Lage unterhalb der zweiten Lage eine Polarisationsenergie von $2,32\text{ eV}$ ermittelt. Die Polarisationsenergien unterscheiden sich um $0,7\text{ eV}$. Ähnliche Unterschiede sollten im UPS-Experiment vorliegen. UPS bestimmt also für 2ML 6T/Ag das SOMO des unrelaxierten Kations in der zweiten Lage bei $-2,2\text{ eV}$ und das SOMO des unrelaxierten Kations in der ersten Lage unter der zweiten Lage als „zusätzlichen“ Peak bei $-1,4\text{ eV}$.

Für dicke Schichten unterscheiden sich die Polarisationsenergien in den obersten Lagen nicht so stark. Der Unterschied der Polarisationsenergien und somit der Unterschied der Energiepositionen der Zustände des unrelaxierten Kations beträgt im Vergleich der ersten zwei Toplagen $\approx 0,3\text{ eV}$ (siehe Abschnitt 5.5,[17]). In den UPS-Messungen bei normaler Emission wird ein verbreiteter Peak bestimmt, aus dem sich die Energiepositionen der Zustände des unrelaxierten Kations in der Toplage schwer extrahieren lassen [17].

Die elektronische Struktur der Toplage kann mit UPS-Messungen bestimmt werden, die Photoelektronen vermessen, welche unter einem Winkel von nahezu 90° emittiert werden [17]. Für 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristallobertflächen konnten in der Literatur derartige UPS-Messungen nicht gefunden werden. Daher ist ein Vergleich von STS- und UPS-Messungen für Schichtdicken $\Theta \geq 2ML$ nicht möglich.

5.6.3. Energetische Anordnung der Ladungsinjektionszustände in dicken 6T-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen

Für die Anwendung in der Elektronik ist die energetische Anordnung der Zustände des geladenen Moleküls zum Fermi-niveau des Substrats (Ladungsinjektionszustände (LIZ)) in den grenzflächennahen Moleküllagen des dicke 6T-Schicht-Elektrode-Systems wichtig. Im vorangegangenen Abschnitt 5.6.2 wurde durch STS-Messungen und Berechnungen gezeigt, dass die energetische Anordnung der Zustände der 6T-Ionen zum Fermi-niveau des Substrats aufgrund der sich veränderten Polarisationsenergie stark von der Umgebung des geladenen Moleküls abhängt. In den STS-Messungen werden die Energiepositionen der Zustände der 6T-Ionen in der obersten Lage bestimmt. Die untersuchte Lage stimmt somit mit der lokalen Bedeckung überein. Betrachtet man die äquivalente Lage für dicke 6T-Schicht-Metall-Systeme, so befindet sich im Gegensatz zu den STS-Messungen auch oberhalb dieser Lage polarisierbares Material. Die Polarisationsenergie und somit die energetische Anordnung der Zustände der 6T-Ionen zum Fermi-niveau des Substrats unterscheidet sich daher in beiden Fällen. Die aus den STS-Messungen bestimmte lagenabhängige energetische Anordnung der Zustände der 6T-Ionen zum Fermi-niveau des Substrats lässt sich demnach nicht direkt auf dicke 6T-Schicht-Metall-Systeme übertragen.

Mit der hier erarbeiteten Möglichkeit der genauen Berechnung der Polarisationsenergie und der ermittelten Strukturentwicklung in den ersten drei Lagen 6T/Au(100) sollen daher in diesem Abschnitt die lagenabhängigen Polarisationsenergien in dicken 6T-Schichten/Au(100) bestimmt werden und somit die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau des Substrats für dicke 6T-Schichten diskutiert werden.

Aus der bestimmten Strukturentwicklung der ersten drei Lagen 6T/Au(100) in Abschnitt 4.1.2 lässt sich folgende Strukturentwicklung für dicke 6T-Schichten/Au(100) abschätzen. Ausgehend von einer hochgeordneten ersten Monolage, in der die Moleküle flach liegen und die Struktur durch die dichteste Packung flachliegender Moleküle gegeben ist (1F-Struktur), wachsen weitere Lagen pseudomorph auf der ersten Monolage, wobei eine zur 6T(010)-Oberfläche äquivalente Oberflächenstruktur (H-Struktur) gebildet wird. Die kurze molekulare Achse (KMA) der Moleküle ist ab der zweiten Lage gegen die Oberfläche verkippt. Moleküle in benachbarten Lagen (der Oberflächennormalen folgend) verkippen in unterschiedliche Richtungen und der Verkipfungswinkel steigt pro Lage um 7° an (Verkipfungswinkel zweite Monolage = 7°). Im Falle der 6T(010)-Oberfläche beträgt der Verkipfungswinkel 33° . Es ist zu erwarten, dass dieser für das System dicke 6T-Schicht/Au(100) nicht überschritten wird. Der maximalen Verkipfungswinkel von 33° ist mit der 6. Lage erreicht und ändert sich in den folgenden Lagen nicht mehr. Mit dem Verkipfungswinkel steigt der Lagenabstand. Der Abstand der Lagen nimmt von $\approx 275 \text{ pm}$ (zwischen erster und zweiter Monolage) pro Lage bzw. pro zusätzliche 7° Verkipfung um 25 pm zu und beträgt für die maximale Verkipfung von 33° 375 pm . Der Abstand der ersten Monolage zum Substrat beträgt 200 pm . Der Oberflächennormalen folgend sind die Moleküle benachbarter Lagen zudem entlang der molekularen Reihen der H-Struktur relativ zueinander verschoben. Der Betrag der Verschiebung nimmt ebenfalls mit dem Verkipfungswinkel zu. Wie für 6T(010) ist für das System dicke 6T-Schicht/Au(100) zu erwarten, dass bei einem Verkipfungswinkel von 33° der Betrag der Verschiebung der Hälfte der Periodizität in Reihenrichtung entspricht. Daher steigt der Betrag der Verschiebung in diesem Modell von $66,5 \text{ pm}$ zwischen erster und zweiter Monolage um $66,5 \text{ pm}$ pro Lage bzw. pro zusätzliche 7° Verkipfung an und beträgt für die maximale Verkipfung $332,5 \text{ pm}$, was der Hälfte der Periodizität der H-Struktur in Reihenrichtung entspricht.

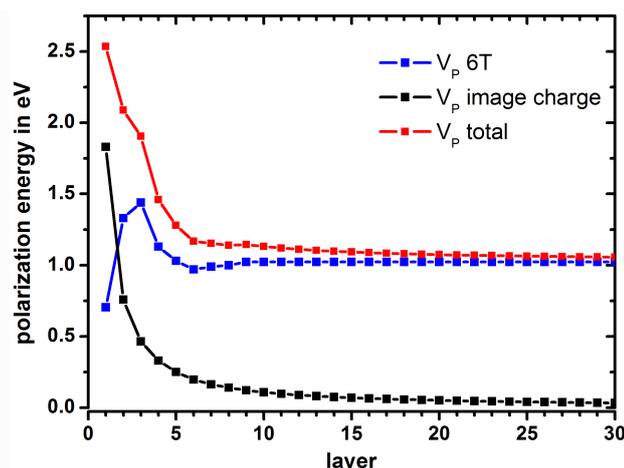


Abb. 5.23.: Die berechnete Polarisationsenergie in Abhängigkeit von der Position der Ladung in dicken 6T-Filmen auf Au(100). Blau entspricht der Polarisationsenergie aus der Abschirmung durch die umgebenden Moleküle, schwarz dem Bildpotential und rot der Summe aus beiden. Die Struktur der Grenzfläche entspricht dem in Abschnitt 4.1 gezeigten Modell. Lage 1 liegt auf der Metalloberfläche auf.

Die Richtung der Verschiebung ist dabei entsprechend des Wachstumsmodells für 6T/Au(100) in Abschnitt 4.1.2 mit der Richtung der Verkipfung der Moleküle korreliert.

Die Entwicklung der Volumenstruktur vollzieht sich demnach in den ersten 6 grenzflächennahen Lagen dicker 6T-Schichten/Au(100). Die Volumenstruktur ähnelt dabei der Herringbone-Struktur des 6T-Einkristalls. Aufgrund des pseudomorphen Wachstums der höheren Lagen auf der ersten Monolage ergeben sich jedoch für die aus dem Modell folgende Volumenstruktur Abweichungen von der Struktur des 6T-Einkristalls (Abschnitt 4.1.2).

Wie Messungen an dicken Schichten gezeigt haben, geht das Wachstum für dicke Schichten von Lage-für-Lage in ein 3D-Kristallitenwachstum über [33]. Demnach vollzieht sich in höheren Lagen ein Übergang zur Volumenstruktur des 6T-Einkristalls. Um dies in die Berechnungen der Polarisationsenergie einzubeziehen, sind jedoch Untersuchungen des Wachstums für höhere Lagen ($n > 3$) nötig.

In Abbildung 5.23 sind die berechneten Polarisationsenergien durch das Bildpotential und die Moleküle in der Umgebung sowie die gesamte Polarisationsenergie gezeigt. Für die Berechnungen wurden neben dem Substrat 9×9 Moleküle in jeder Lage, alle Lagen zwischen Substrat und der Lage in der sich die Ladung befindet sowie 5 Lagen oberhalb der Lage in der sich die Ladung befindet einbezogen. Man erkennt, dass die Polarisationsenergie in der ersten Lage durch das Bildpotential bestimmt wird. Während dies mit zunehmender Lage gemäß $1/z$ abnimmt, nimmt die Polarisationsenergie durch die Moleküle in der Umgebung zunächst bis zur dritten Lage auf $1,44 \text{ eV}$ zu und sinkt bis zur 9. Lage auf den Volumenwert von $1,02 \text{ eV}$ ab. Der Volumenwert weicht von der im Abschnitt 5.5 berechneten Polarisationsenergie für den 6T-Einkristall von $1,32 \text{ eV}$ ab. Grund hierfür ist die angenommene Strukturentwicklung, welche zu einer Volumenstruktur führt, die sich von der des Einkristalls unterscheidet.

Die berechneten Polarisationsenergien für ein 6T-Ion in den ersten drei grenzflächennahen Lagen dicker 6T-Schichten auf Au(100) sind wesentlich größer als die für ein 6T-Ion in der obersten Lage der äquivalenten Bedeckung (Abschnitt 5.5). So weichen die Polarisationsenergien für ein 6T-Ion in den Oberflächenstrukturen der zweiten und dritten Monolage 6T auf Au(100) um $0,49 \text{ eV}$ und $0,41 \text{ eV}$ von den Polarisationsenergien für ein 6T-Ion in den äqui-

valenten Lagen dicker 6T-Schichten auf Au(100) ab. Dies bestätigt die oben aufgestellte These, wonach Ergebnisse der STS-Messungen nicht direkt auf die Anwendung bezogen werden können. Aus der Diskussion in Abschnitt 5.6.2 folgt, dass Gleiches auch für UPS-Messungen gilt.

Im Folgenden sollen die für dicke 6T-Schichten auf Au(100) berechneten Polarisationsenergien dazu genutzt werden, um beispielhaft die energetische Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau des Substrats für dicke 6T-Schichten auf Au(100) sowie auf Ag(111) und somit die LIB zu ermitteln. Für die zweite Monolage 6T/Ag(111) wurde wie für 6T/Au(100) die 2H-Struktur bestimmt (Abschnitt 4.2.2). Dies lässt für 6T/Ag(111) wie für 6T/Au(100) die Entwicklung der Herringbone-Struktur unter Ausbildung einer zur 6T(010)-Einkristallobersfläche äquivalenten Oberfläche beim Wachstum der ersten Lagen vermuten. Für die folgende Diskussion soll daher für 6T/Ag(111) die gleiche Strukturentwicklung wie für 6T/Au(100) und somit der gleiche lagenabhängige Verlauf der Polarisationsenergie angenommen werden. Die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ ist demnach nur um den Unterschied der Austrittsarbeiten der 6T-Schichten verschoben.

In Abbildung 5.24 a) und b) sind die berechneten Bindungsenergien der LIZ in den grenzflächennahen Lagen dicker 6T-Schichten auf den Substraten Au(100) sowie Ag(111) gezeigt⁷. Wie die STS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit ergeben haben, müssen auch die Zustände des doppelt geladenen Moleküls in die Betrachtungen einbezogen werden. In Abbildung 5.24 wurden daher die Bindungsenergien des SOMO des relaxierten Kations, des LUMO des relaxierten Dikations, des SOMO des relaxierten Anions und des HOMO des relaxierten Dianions relativ zum Fermi-niveau des Substrats berechnet.

Man erkennt, dass für Au(100) die Lochinjektionsbarriere geringer ist als die Elektroneninjektionsbarriere. Für Ag(111) liegt der umgekehrte Fall vor. Für Au(100) wird demnach eine Lochinjektion und für 6T/Ag(111) eine Elektroneninjektion bevorzugt. Im Falle von 6T/Au(100) liegen die Lochinjektionszustände für die ersten drei Lagen oberhalb des Fermi-niveaus. Diese sinken für dicke Schichten auf $-0,94 \text{ eV}$ (Kation) und $-1,24 \text{ eV}$ (Dikation) unter das Fermi-niveau des Substrats. Die Elektroneninjektionszustände dicker Schichten sind hingegen $1,9 \text{ eV}$ (Anion) und $2,1 \text{ eV}$ (Dianion) oberhalb des Fermi-niveaus zu finden. Im Falle von 6T/Ag(111) liegen die Elektroneninjektionszustände für die ersten drei Lagen unterhalb des Fermi-niveaus und steigen für dicke Schichten auf $1,12 \text{ eV}$ (Anion) und $1,37 \text{ eV}$ (Dianion) über das Fermi-niveau des Substrats. Die Lochinjektionszustände dicker Schichten sind hingegen $1,66 \text{ eV}$ (Kation) und $1,99 \text{ eV}$ (Dikation) unterhalb des Fermi-niveaus zu finden. Die Ladungsinjektionsbarriere wird demnach durch die Bindungsenergie des SOMO von Kation und Anion bestimmt.

In Abbildung 5.24 c) und d) ist die energetische Anordnung des SOMO des Kations für 6T/Au(100) und des SOMO des Anions für 6T/Ag(111) bei typischen in elektronischen Bauteilen auftretenden Feldstärken von $1 * 10^5 \text{ V/cm}$ bis $1 * 10^6 \text{ V/cm}$ gezeigt. Die Energien des Minimums/Maximums zum Fermi-niveau des Substrats und deren Position Δz sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Loch- und Elektroneninjektionsbarrieren sind für Felder von $1 * 10^6 \text{ V/cm}$ um $\approx 0,2 \text{ eV}$ reduziert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Berechnungen von Arkhipov et al. [10]. Das Minimum/Maximum der Loch- und Elektroneninjektionsbarrieren ist jedoch im Vergleich mit der Veröffentlichung (da $0,7 \text{ nm}$ bei $1 * 10^6 \text{ V/cm}$ und $2,3 \text{ nm}$ bei $1 * 10^5 \text{ V/cm}$) [10] weiter von der Oberfläche entfernt. Die hier bestimmte Position des Minimums/Maximums von $\Delta z = 1,83 \text{ nm}$ bei einer Feldstärke von $1 * 10^6 \text{ V/cm}$ entspricht der sechsten Moleküllage der Grenzfläche zwischen den dicken 6T-Schichten und den Substraten.

Eine solche exakte Bestimmung der energetischen Anordnung der LIZ zum Fermi-niveau

⁷Die Berechnungen erfolgten gemäß der einleitenden Diskussion in Abschnitt 5.6.2

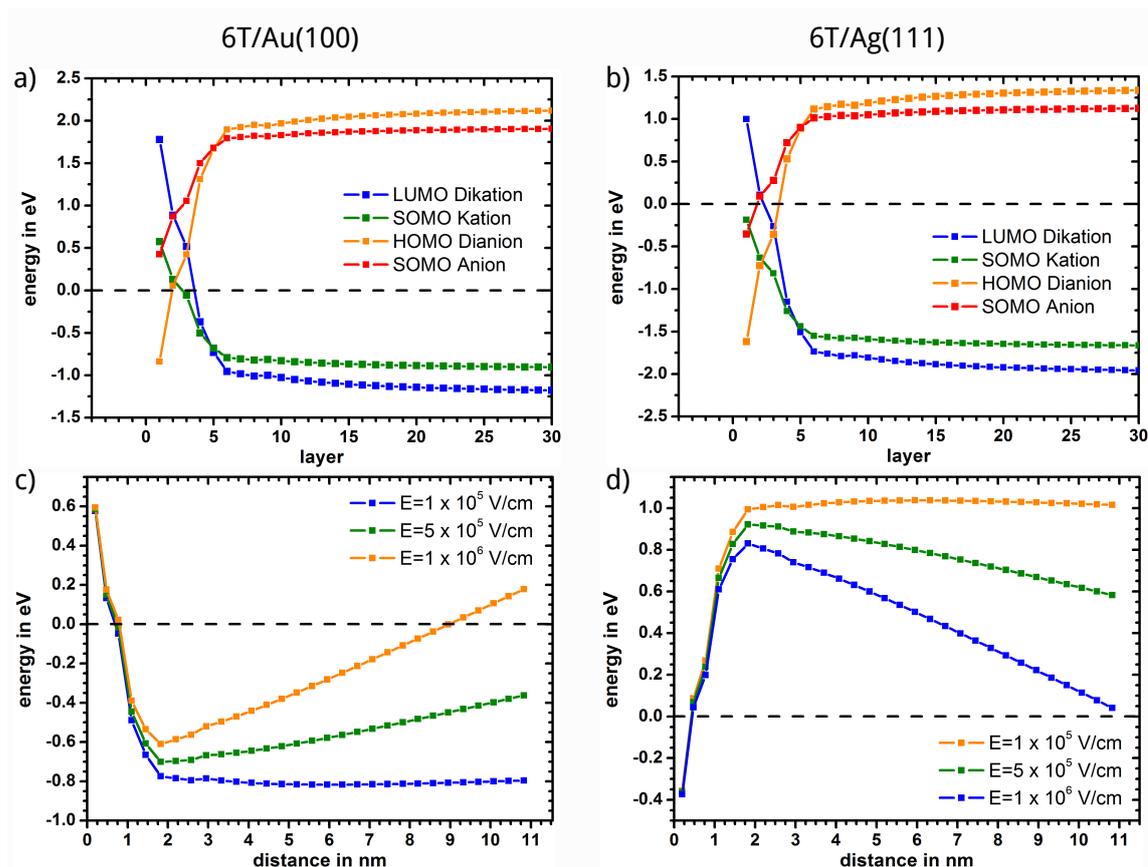


Abb. 5.24.: a) und b): Die berechneten Bindungsenergie des SOMO des 6T-Kations (grün), des LUMO des 6T-Dikations (blau), des SOMO des 6T-Anions (rot) und des LUMO des 6T-Dianions (orange) in Abhängigkeit von der Position der Ladung in dicken 6T-Schichten auf Au(100) und Ag(111). Die Struktur der Grenzfläche entspricht dem in Abschnitt 4.1 gezeigten Wachstumsmodell. Lage 1 liegt auf der Metalloberfläche auf. c) und d): Die berechneten energetischen Anordnungen des SOMO des 6T-Kation für 6T/Au(100) und des SOMO des 6T-Anions für 6T/Ag(111) für verschiedene angelegte Felder.

$ \vec{E} $	Δz	E_{min} 6T/Au(100)	E_{max} 6T/Ag(111)
1×10^5 V/cm	5,95 nm	-0,817 eV	1,04 eV
5×10^5 V/cm	1,83 nm	-0,7 eV	0,92 eV
1×10^6 V/cm	1,83 nm	-0,61 eV	0,83 eV

Tabelle 5.4.: Aus den berechneten energetischen Anordnungen des SOMO des Kations für 6T/Au(100) und des SOMO des Anions für 6T/Ag(111) folgenden Energien des Minimums/Maximums zum Fermi-niveau des Substrats und deren Position Δz in Abhängigkeit vom angelegten Feld.

des Substrats ist für die Systeme 6T/Au(110) und 6T/Ag(100) nicht möglich. Wie in Abschnitt 5.6.2 gezeigt, hängt die Polarisationsenergie und somit die Energieposition der LIZ stark von der Ordnung der Moleküle ab. Um die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ an der Grenzfläche dicker 6T-Schichten und diesen Substraten zu bestimmen, sind daher fortführende strukturelle Untersuchungen des Wachstums für Bedeckungen $\Theta > 2$ ML notwendig. Im Fall von 6T/Ag(100) muss zudem die Präparation geordneter Strukturen gelingen (Abschnitt 4.2.3).

Dennoch lassen sich die LIB auf diesen Substraten mit den hier diskutierten substratabhängigen STS-Messungen und Berechnungen im Rahmen des Modells abschätzen. Für 6T/Au(110) ordnen sich die kationischen und anionischen LIZ symmetrisch zum Fermi-niveau des Au-Substrats an. Die Lochinjektionsbarriere und Elektroneninjektionsbarriere für 6T/Au(110) sollten demnach, unabhängig von der strukturellen Entwicklung in den ersten Lagen dicker 6T-Schichten auf Au(110), höher als für 6T/Au(100) bzw. 6T/Ag(111) sein. Im Fall von 6T/Ag(100) physisorbieren 6T-Moleküle in der zweiten Monolage auf Ag(100), auch wenn sie in der ersten Lage chemisorbieren (Abschnitt 4.2.3). Demnach kann die Schottky-Mott-Regel angewendet werden. Für die 6T/Ag(100) liegt die Austrittsarbeit 100 meV unterhalb der von 6T/Ag(111). Zudem liegen die 6T-Moleküle in der zweiten Lage auf Ag(100) wie in der 2H-Struktur um die LMA verkippt vor und es deutet sich wie für Au(100) und Ag(111) die Entwicklung der Herringbone-Struktur in den grenzflächennahen Lagen dicker 6T-Schichten auf Ag(100) an. Ist dies der Fall, wäre die LIB dem Austrittsarbeitunterschied entsprechend um 100 meV gegenüber 6T/Ag(111) erniedrigt.

Die Höhe der hier bestimmten Ladungsinjektionsbarrieren liegt im Bereich vorheriger Untersuchungen für P3HT/Au ($-0,5\text{ eV}$ und $-1,0\text{ eV}$) [156]. Die Autoren von Ref. [156] weisen darauf hin, dass die gefundenen Ladungsinjektionsbarrieren keine effiziente Ladungsinjektion erlauben. Dies ist im Einklang mit den Betrachtungen in Abschnitt 2.3. Eine thermisch aktivierte Ladungsinjektion kann bei diesen Barrieren ausgeschlossen werden. Des Weiteren lassen die hier bestimmten Breiten der Ladungsinjektionsbarrieren selbst bei Feldern von $1 * 10^6\text{ V/cm}$ keine effektive Ladungsinjektion durch Tunneln zu. Dies entspricht experimentellen Untersuchungen der Strom-Spannungs-Charakteristik von mit Goldelektroden kontaktierten 6T-Kristallen, bei denen der Strom kontaktlimitiert ist und Widerstände von $1\text{ G}\Omega$ bestimmt wurden [158]. Die hier untersuchten Materialkombinationen dürften demnach für den Bau organischer elektronischer Bauteile ungeeignet sein.

5.6.4. Ladungstransfer: ICT vs. IDIS Modell

In Abbildung 5.25 a) ist die Abhängigkeit der Austrittsarbeit 1ML dicker 6T-Schichten von der Austrittsarbeit des Metalls ($\Phi_{\text{Film}}(\Phi_M)$) dargestellt. In das Diagramm sind unter anderem die gemessenen Austrittsarbeiten von 1ML 6T auf Ag(100) (dunkel Turquoise), Ag(111) (hell Turquoise) und Au(100) (Gold) bei gleicher Packungsdichte ($0,59\text{ Moleküle/nm}^2$) eingezeichnet. Die in Abschnitt 5.4 bestimmte Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Austrittsarbeit der 6T-Schicht ($\Delta\Phi$) beträgt für 6T auf Ag(100), Ag(111) und Au(100) -720 meV , -690 meV und -800 meV . Neben den in dieser Arbeit bestimmten Daten sind die Messungen von DH6T/Ag(111) [159] und 6T/Au(111) [121] eingetragen. Die Differenzen zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Austrittsarbeit der Schicht betragen für diese Systeme $\Delta\Phi = -0,7\text{ eV}$ und $\Delta\Phi = -0,85\text{ eV}$. In der Literatur berichtete Daten für die Adsorption auf polykristallinen Substraten (siehe Ref. [160] und Referenzen darin) wurden nicht berücksichtigt. Wie für 6T/Au(110) gezeigt, können Änderungen der Oberfläche des Metalls zu erheblichen Änderungen der Austrittsarbeit ohne Bezug zum Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekülschicht führen. Die Nutzung von eindeutig definierten Oberflächen von Einkristallen und die genaue Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächenstruktur bei der Adsorption des Moleküls ist für die Beurteilung des Ladungstransfers wesentlich. Für polykristalline Substrate ist die Oberfläche bildende Ebene und deren Wechselwirkung mit 6T nicht bekannt.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, lässt sich der Ladungstransfer durch den Anstieg der

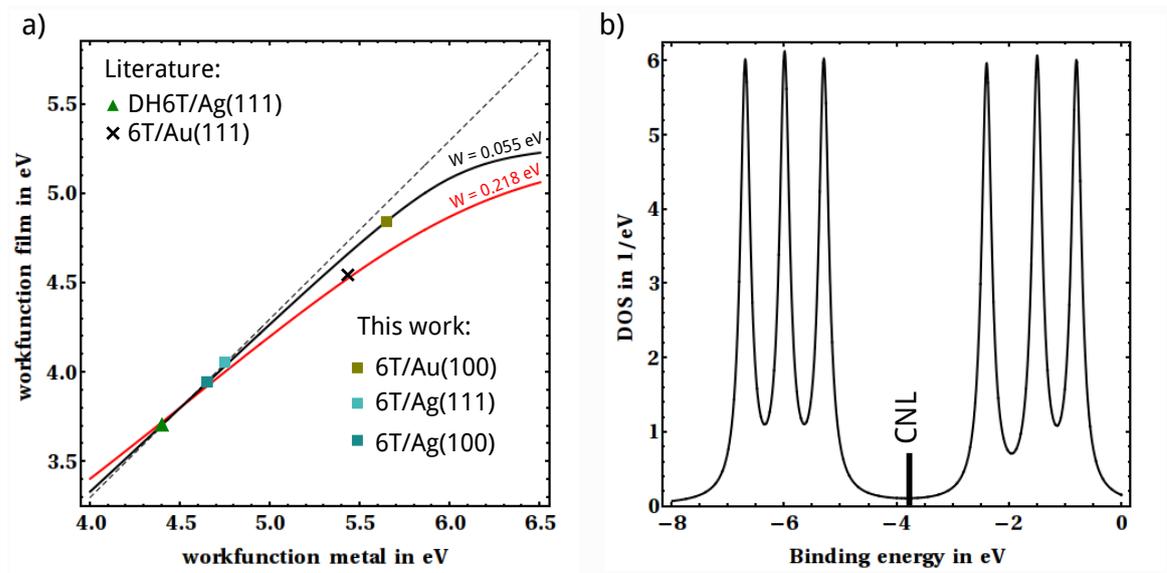


Abb. 5.25.: a) Die Austrittsarbeit der 1 ML dicken 6T-Filme auf Ag(100), Ag(111) und Au(100) sowie die in der Literatur dokumentierten Austrittsarbeiten für 1 ML DH6T/Ag(111) [159] und 6T/Au(111) [121] in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Substrats. Der Verlauf ohne Ladungstransfer unter Berücksichtigung des Cushion-Effekts beträgt $\Phi_{\text{Film}} = \Phi_{\text{Metall}} - \Delta\Phi_{\text{Cushion}} = \Phi_{\text{Metall}} - 0,7 \text{ eV}$ (Grau gestrichelt). Rot und schwarz zeigen die im Rahmen der IDIS-Modell berechneten Verläufe für eine Halbwertsbreite von $w = 0,218 \text{ eV}$ und $w = 0,055 \text{ eV}$ der entsprechend einer Lorentzkurve verbreiterten Zustände. b) Zustandsdichte der entsprechend einer Lorentzkurve verbreiterten ($w = 0,218 \text{ eV}$) HOMO-2 bis LUMO+2 in Abhängigkeit von der Bindungsenergie. Das CNL ist markiert.

Austrittsarbeit der Filme mit ansteigender Austrittsarbeit des Metallsubstrats S charakterisieren:

$$S = \frac{d\Phi_{\text{Film}}}{d\Phi_{\text{M}}}(\Phi_{\text{M}})$$

Für die Silbersubstrate gilt $S \approx 1$. Es findet also unabhängig vom gewählten Modell kein oder kaum Ladungstransfer zwischen den 6T-Schichten und den Silbersubstraten statt (Abschnitt 2.2.1). Da kein Ladungstransfer stattfindet, beruhen die gemessenen $\Delta\Phi$ -Werte von $\approx -0,7 \text{ eV}$ allein auf den Cushion-Effekt.

Der Cushion-Effekt hängt von der Ladungsdichte des Metalls und dem Abstand zwischen Metall und Adsorbat ab (Abschnitt 2.2.1). Die Ladungsdichte ist für die Silbersubstrate und die Goldsubstrate fast gleich [53]. Die Substratabhängigkeit des Abstands zwischen Molekül und Substrat lässt sich mit der Substratabhängigkeit der Bindungsenergien der Ionenzustände in der ersten Monolage erörtern. Wie gezeigt wurde, ergibt sich die Polarisationsenergie für ein Molekül in der Monolage im Wesentlichen durch das Bildladungspotential. Eine substratabhängige Änderung des Bindungsabstandes führt demnach zu einer Veränderung der Polarisationsenergie. Wie in Abschnitt 5.6.2 dargestellt wurde, lässt sich die substratabhängige Verschiebung der Zustände für die hier verwendeten Gold- und Silbersubstrate durch die Änderungen der Austrittsarbeit erklären. Die Polarisationsenergie und somit der Abstand der Moleküle zur Substratoberfläche ist für alle Systeme gleich. Da sowohl die Ladungsdichte als auch der Abstand zwischen dem 6T-Molekül und der Substratoberfläche für alle Substrate gleich ist, können Änderungen des Cushion-Effekts für die Diskussion des Ladungstransfers

bei der Adsorption von 6T auf den Silber- und Goldsubstraten vernachlässigt werden. Die Abhängigkeit der Austrittsarbeit 1ML dicker 6T-Schichten von der Austrittsarbeit des Metalls, bei einer durch den Cushion-Effekt induzierten konstanten Änderung der Austrittsarbeit von $\Delta\Phi_{\text{Cushion}} = -0,7 \text{ eV}$ und einer durch Ladungstransfer induzierten Änderung der Austrittsarbeit von $\Delta\Phi_{\text{Charge transfer}} = 0 \text{ eV}$, ist in Abbildung 5.25 a) durch die gestrichelte Linie dargestellt. Für 6T/Au(100) weicht die gemessene Austrittsarbeit der Schicht um -100 meV von der gestrichelten Linie ab. Es findet daher ein Ladungstransfer statt.

Nach den vorherigen Betrachtungen kann das ICT-Modell (Abschnitt 2.2.1) als adäquate Beschreibung des Ladungstransfers ausgeschlossen werden. Die Betrachtungen haben gezeigt, dass die energetische Anordnung der ICT-Zustände zum Fermi-niveau des Substrats, also die energetische Anordnung der SOMO der 6T-Ionen, von der Polarisationsenergie abhängt. Berechnet man mit den hier erarbeiteten Möglichkeiten die Polarisationsenergie für ein Molekül in der ersten Monolage bei 1ML Bedeckung und bei 2ML Bedeckung 6T/Au(100), so unterscheiden sich die Polarisationsenergien und damit die energetischen Anordnungen der ICT-Zustände zum Fermi-niveau des Substrats in den beiden Fällen um $\approx 0,5 \text{ eV}$ ($V_p = 1,83 \text{ eV}$ für 1ML Bedeckung und $V_p = 2,32 \text{ eV}$ für 2ML Bedeckung). Da im ICT-Modell die Änderung der Austrittsarbeit aufgrund eines Ladungstransfers durch die Energiedifferenz zwischen der Bindungsenergie des ICT-Zustands und dem Fermi-niveau des Substrats bestimmt ist und das Somo des Kations (ICT₊-Zustand) für 1ML 6T/Au(100) am Fermi-niveau ermittelt wurde, müsste das Wachstum der zweiten Lage 6T/Au(100) zu einer Änderung der Austrittsarbeit entsprechend der Änderung der Polarisationsenergie führen. Gemessen wird jedoch nur eine Änderung der Austrittsarbeit von 80 meV , welche in Abschnitt 5.4.1 dem Cushion-Effekt zugeordnet wurde.

Laut IDIS-Modell (Abschnitt 2.2.1) resultiert der Ladungstransfer aus einer induzierten Zustandsdichte in der Bandlücke. Diese wiederum entsteht aufgrund der Verbreiterung der Zustände durch die leichte chemische Wechselwirkung. Die Verbreiterung eines Zustands wird laut Vazquez et al. durch eine Lorentzkurve beschrieben [58]:

$$D_i(E) = \frac{4}{\pi} \frac{w}{4 \cdot (E - E_i)^2 + w^2} \quad (5.1)$$

Dabei entspricht das Integral über die Zustandsdichte eines Zustands $D_i(E)$ der Besetzungszahl eines jeden Zustands von 2, w ist die Halbwertsbreite und E_i die Bindungsenergie des Zustands.

STS-Messungen von 6T-Molekülen in der Monolage auf den Ag- und Au-Substraten haben eine Halbwertsbreite der Zustände von $0,24 \text{ eV}$ ergeben. Die Amplitude der Modulationsspannung zur Aufnahme der Spektren mit LockIn-Technik beträgt $0,1 \text{ eV}$. Die in den Spektren bestimmte Halbwertsbreite sollte aus einer Faltung einer Rechteckfunktion mit der Breite der Modulationsspannung und der die Verbreiterung der Zustände beschreibenden Lorentzfunktion resultieren. Die Faltung einer Lorentzfunktion, die eine Halbwertsbreite von $w = 0,218 \text{ eV}$ besitzt, mit der eben beschriebenen Rechteckfunktion weist die gemessene Halbwertsbreite von $0,24 \text{ eV}$ auf. Die Zustände wären demnach gemäß Gleichung 5.1 mit $w = 0,218 \text{ eV}$ verbreitert.

In Abbildung 5.25 b) ist die berechnete Zustandsdichte um das CNL für 6T bei der Verbreiterung der Zustände um $w = 0,218 \text{ eV}$ gezeigt. In die Berechnungen wurden das HOMO-2 bis LUMO+2 einbezogen. Die Bindungsenergie von HOMO und LUMO des neutralen Moleküls betragen $-5,3 \text{ eV}$ und $-2,4 \text{ eV}$ (Abschnitt 5.6.1). Die Abstände der HOMO's betragen laut UPS-Messungen $\approx 0,7 \text{ eV}$ [133]. Der Abstand zwischen LUMO und LUMO+1 beträgt $0,9 \text{ eV}$

und der Abstand zwischen LUMO+1 und LUMO+2 beträgt $0,7\text{ eV}$ (nach den STS-Messungen in Abschnitt 5.2 mit 5.6.2). Aufgrund der unterschiedlichen Abstände der HOMO'S und der LUMO'S liegt das CNL mit $-3,81\text{ eV}$ leicht oberhalb der Mitte der Bandlücke.

In Abbildung 5.25 a) ist die im IDIS-Modell berechnete Abhängigkeit der Austrittsarbeit des 6T-Films von der Austrittsarbeit des Metallsubstrats für die ermittelte Halbwertsbreite von $w = 0,218\text{ eV}$ (rote Kurve) und eine den Daten angepasste Halbwertsbreite von $w = 0,055\text{ eV}$ (schwarze Kurve) gezeigt. Wie die Abbildung zeigt, beschreibt der berechnete Verlauf für die in der STS bestimmte Halbwertsbreite von $w = 0,218\text{ eV}$ die Daten eher schlecht. Einerseits ist der Anstieg im Bereich der Austrittsarbeiten der Silbersubstrate von $S \approx 1$ nicht gut abgebildet und andererseits ist die Änderung der Austrittsarbeit aufgrund des Ladungstransfers mit $\Delta\Phi_{IDIS} = -298\text{ meV}$ für Au(100) zu hoch. Dies ist in Übereinstimmung mit den STS-Messungen. Eine Anpassung der in den Spektren bestimmten Peaks war nur mit einer Gaußkurve und nicht mit einer Lorentzfunktion möglich. Die Verbreiterung resultiert somit nicht nur aus der Faltung einer Rechteckfunktion und einer Lorentzkurve, sondern muss weitere experimentell bedingte Verbreiterungen enthalten. Die Verbreiterung der Zustände durch die Ankopplung an Zustände des Substrats ist somit wesentlich geringer einzuschätzen. Wählt man eine Halbwertsbreite von $0,055\text{ eV}$ wird der Verlauf im Bereich der Austrittsarbeiten der Silbersubstrate und die Austrittsarbeit von 6T/Au(100) gut abgebildet. Lediglich der Datenpunkt für 6T/Au(111) [121] weicht leicht ab.

Das IDIS-Modell ist somit in der Lage, den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Verlauf der Austrittsarbeit der 6T-Schichten in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls zu erklären. Dabei deuten die Daten eine wesentlich geringere Kopplung der Zustände des Moleküls an Zustände des Substrats an, als von den DFT-Berechnungen vorausgesagt wird. Es ist jedoch bekannt, dass DFT-Rechnungen die Kopplung physisorbierter Moleküle überbewerten [45]. Berechnungen der Kopplung zwischen 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride (PTCDA), 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic bisbenzimidazole (PTCBI) und 4,40,N,N0-dicarbazolyl biphenyl (CBP) und Gold haben eine Halbwertsbreite von $0,5\text{ eV}$ ergeben [58]. Dies ist eine Größenordnung über der aus der Anpassung der Messdaten folgenden Halbwertsbreite. Eine sehr geringe Kopplung von Zuständen physisorbierter Moleküle an Zustände des Substrats ist zudem in der Lage, Verläufe im Rahmen des IDIS-Modell zu erklären, die bisher als Beweis des ICT-Modells gelten. So stellen Tengstedt et al. für Polymere einen abrupten Umschwung von $S = 1$ zu $S = 0$ und einen Anstieg von $S = 0$ über einen weiten Energiebereich fest [64]. Wie der berechnete Verlauf $\Phi_{Film}(\Phi_{Metall})$ für $w = 0,055\text{ eV}$ zeigt, liefern Berechnungen im Rahmen des IDIS-Modell für geringe Halbwertsbreiten Anstiege von $S \approx 1$ ($E = \text{CNL}$) und $S \approx 0$ ($E = 6,5\text{ eV}$). Der Umschwung von $S \approx 1$ zu $S \approx 0$ tritt bei einer Entleerung der IDIS vom CNL bis fast zum HOMO auf. Nahe des HOMO steigt die Zustandsdichte aufgrund der geringen Halbwertsbreite stark an und das Verhältnis von $\Delta E_{IDIS}/\Delta\Phi_{IDIS}$ (Abschnitt 2.2.1) nimmt stark ab. Die Zustandsdichten an den Positionen des HOMO und des LUMO sind für Polymere aufgrund der geringeren Abstände der HOMO's und der LUMO's wesentlich höher. Dies sorgt für eine abrupte Änderung des Anstiegs von $S \approx 1$ zu $S \approx 0$.

Um diese These der geringen Kopplung der Zustände zu stützen und den resultierenden Verlauf $\Phi_{Film}(\Phi_{Metall})$ zu bestätigen, sind jedoch weitere Messungen nötig. So können Messungen an Substraten mit leicht niedrigeren Austrittsarbeiten als Au(100), (z.b.: Au(111), Ni(111)) und an Substraten mit deutlich höheren Austrittsarbeiten (Pt(111), Pt(100)) den Übergang von $S \approx 1$ zu $S \approx 0$ abbilden. Jedoch sind dabei immer auch Änderungen des Grenzflächendipols aufgrund des Cushion-Effekts in Betracht zu ziehen. Messungen der Austrittsarbetsänderung

bei der Adsorption von Xenon auf Ag, Au, Ni und Pt zeigen eine große Varianz der auf den Cushion-Effekt beruhenden Änderung der Austrittsarbeit[54].

6. Zusammenfassung

In Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) an ultradünnen 6T-Schichten auf Au(100) gelang eine hochaufgelöste Abbildung der Oberflächenstrukturen der ersten, zweiten und dritten Monolage. In den Messungen wurden Moleküle mit einer detaillierten intramolekularen Struktur wiedergegeben. Aus der abgebildeten intramolekularen Struktur ließen sich die energetisch höchsten drei besetzten Molekülorbitale des 6T-Moleküls nach den Prinzipien der Linearkombination von atomaren Orbitalen rekonstruieren. Mit den Orbitalmodellen konnte die Chiralität der Moleküle, die Orientierung der Moleküle in der Einheitszelle, der vertikale Abstand der Moleküllagen sowie die horizontalen Beziehungen der Molekülstrukturen benachbarter Lagen bestimmt werden. Dies erlaubte die Aufstellung eines detaillierten Wachstumsmodells für die ersten drei Monolagen 6T auf Au(100). Demnach liegen die Moleküle in der ersten Monolage flach auf der Substratoberfläche in der Struktur der dichtesten Molekülpackung und es bildet sich ab der zweiten Monolage eine zur 6T(010)-Einkristalloberfläche äquivalente Oberflächenstruktur aus, in der die kurze molekulare Achse der Moleküle gegen die Oberfläche verkippt ist.

Für Bedeckungen zwischen einer und zwei Monolagen bildet sich in der zweiten Monolage 6T auf Au(100) zudem eine Minoritätsstruktur aus, in der die Moleküle flach auf der ersten Monolage aufliegen. Im Bereich der Submonolagenbedeckung konnte eine energetisch bevorzugte Adsorption der 6T-Moleküle entlang der $c(28 \times 48)$ -Überstruktur der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bestimmt werden.

In STM-Messungen an 6T auf Au(110), Ag(111) und Ag(100) konnten die Molekülstrukturen der ersten zwei Monolagen ermittelt werden. Für 6T auf Ag(111) bilden sich vergleichbare Strukturen wie für 6T auf Au(100) aus. Für 6T auf Ag(100) wird ein Carpet-Mode-Wachstum der Strukturen der zweiten Monolage auf zwei geordneten Strukturen und einer ungeordneten Phase in der ersten Monolage festgestellt. Für 6T auf Au(110) konnte im Bereich der Submonolagenbedeckung der interessante Fall eindimensional in $[\bar{1}10]$ -Richtung wachsender Molekülstrukturen festgestellt werden, welche sich bei Monolagenbedeckung dicht aneinander packen und somit auch die Struktur der zweiten Monolage vorgeben.

Die elektronische Struktur der ersten drei Lagen 6T auf Au(100) konnte mittels Rastertunnelspektroskopie (STS) molekülstruktur- und lagenaufgelöst ermittelt werden. Aus der festgestellten starken Molekülstruktur- und Lagenabhängigkeit der Bandlücke sowie der Energiepositionen der Zustände und der bestimmten Größe der Bandlücke ließ sich auf die Bestimmung von Zuständen des ionisierten 6T-Moleküls schließen.

In STS-Messungen an 6T-Schichten auf Au(110), Ag(111) und Ag(100) konnten die elektronischen Strukturen der 6T-Monolagen auf den genannten Substraten sowie der zweiten Monolage 6T auf Ag(111) bestimmt werden. Im Vergleich mit den Messungen an 6T auf Au(100) ließ sich somit die Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur ermitteln. Die elektronischen Strukturen der 6T-Monolage auf Au(100), Au(110) und Ag(111) zeigen eine substratabhängige energetische Verschiebung der besetzten und unbesetzten Zustände in die gleiche Richtung und um den gleichen Betrag. Die elektronische Struktur der 6T-Monolage auf Ag(100) ließ

sich durch diese Relation nicht in Bezug zu der elektronischen Struktur der 6T-Monolagen auf den anderen Substraten setzen. Hier zeigte sich, dass die elektronische Struktur des Moleküls aufgrund einer Chemisorption verändert ist. Der Vergleich der elektronischen Strukturen der zweiten Monolage 6T auf Au(100) und Ag(111) ließ eine substratabhängige energetische Verschiebung der besetzten und unbesetzten Zustände in gleiche Richtung, jedoch um leicht unterschiedliche Beträge, erkennen.

Im Vergleich der STS-Messungen mit der hier im Rahmen des Modells zur Beschreibung der energetischen Anordnung der LIZ [9, 35, 36] berechneten energetischen Anordnung der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen in den Oberflächenstrukturen der untersuchten Schichten konnte gezeigt werden, dass das Modell in der Lage ist, die mit STS ermittelte elektronische Struktur abzubilden. Dadurch gelang eine Zuordnung der mit STS bestimmten Zustände, wonach die STS Zustände des relaxierten und unrelaxierten, einfach und doppelt, positiv oder negativ geladenen 6T-Moleküls bestimmt. Es zeigte sich, dass die ausgeprägte Struktur- und Lagenabhängigkeit der elektronischen Struktur aus der mit der Molekülstruktur und mit der Moleküllage variierenden Polarisationsenergie resultiert. So ist die Polarisationsenergie in der dritten Lage ($1,53\text{ eV}$) um $0,3\text{ eV}$ gegenüber der ersten Monolage ($1,83\text{ eV}$) reduziert und variiert für die zwei Strukturen in der zweiten Monolage um 110 meV (Majoritätsstruktur: $1,6\text{ eV}$, Minoritätsstruktur: $1,71\text{ eV}$). Die Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur in der Monolage resultiert aus der Substratabhängigkeit der Austrittsarbeit der 6T-Schichten. Substratabhängige strukturelle Unterschiede der 6T-Monolage wirken sich nicht auf die Polarisationsenergie bzw. die elektronische Struktur aus. Die Substratabhängigkeit der elektronischen Struktur der zweiten Monolage ist hingegen neben den Austrittsarbeiten der 6T-Schichten auch durch substratabhängige Unterschiede in der Molekülstruktur bestimmt. So ist die Polarisationsenergie aufgrund einer um 2° geringeren Verkippung der Moleküle für 6T auf Ag(111) um $0,08\text{ eV}$ gegenüber 6T auf Au(100) erhöht.

Aus der ermittelten Molekülstrukturabhängigkeit der Polarisationsenergie und der elektronischen Struktur ließ sich schließen, dass die mit den oberflächensensitiven Methoden STS und UPS bestimmte lagenabhängige energetische Anordnung der Zustände der 6T-Ionen nicht der lagenabhängigen energetischen Anordnung der Zustände der 6T-Ionen in anwendungsrelevanten dicke 6T-Schicht-Metallelektrode-Systemen (Ladungsinjektionszustände) entspricht. Dies wurde hier durch Berechnungen der Polarisationsenergie in dicken 6T-Schichten auf Au(100) bestätigt. Die Polarisationsenergien für ein 6T-Ion in den Oberflächenstrukturen der zweiten und dritten Monolage 6T auf Au(100) weichen dabei um $0,49\text{ eV}$ und $0,41\text{ eV}$ von den Polarisationsenergien für ein 6T-Ion in den äquivalenten Lagen dicker 6T-Schichten auf Au(100) ab.

Mit der hier erarbeiteten Möglichkeit der exakten Berechnung der Polarisationsenergie und den genau erfassten Strukturinformationen war es jedoch möglich, die lagenabhängige energetische Anordnung der Loch- und Elektroneninjektionszustände und somit die Loch- und die Elektroneninjektionsbarrieren für dicke 6T-Schichten auf Au(100), Ag(111), Au(110) und Ag(100) abzuschätzen.

Abschließend konnte mit den bestimmten Austrittsarbeiten der 6T-Schichten auf den vier Substraten und den hier erlangten Erkenntnissen die kontroverse Diskussion über die Beschreibung des Ladungstransfers zwischen organischen halbleitenden Schichten und Metallelektroden aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass nur das Modell der grenzflächeninduzierten Zustandsdichte (IDIS) [50, 57–60] den Ladungstransfer beschreiben kann.

A. Anhang

A.1. Elektronische Bauteile auf der Basis von organischen Halbleitern

Organische Halbleiter finden Anwendung in elektronischen Bauteilen wie OLED, OFET und OPVC [4, 6–8]. Im Folgenden wird die Funktionsweise von OLED's, OFET's und OPVC's vorgestellt und zusammenfassend auf leistungslimitierende Prozesse hingewiesen.

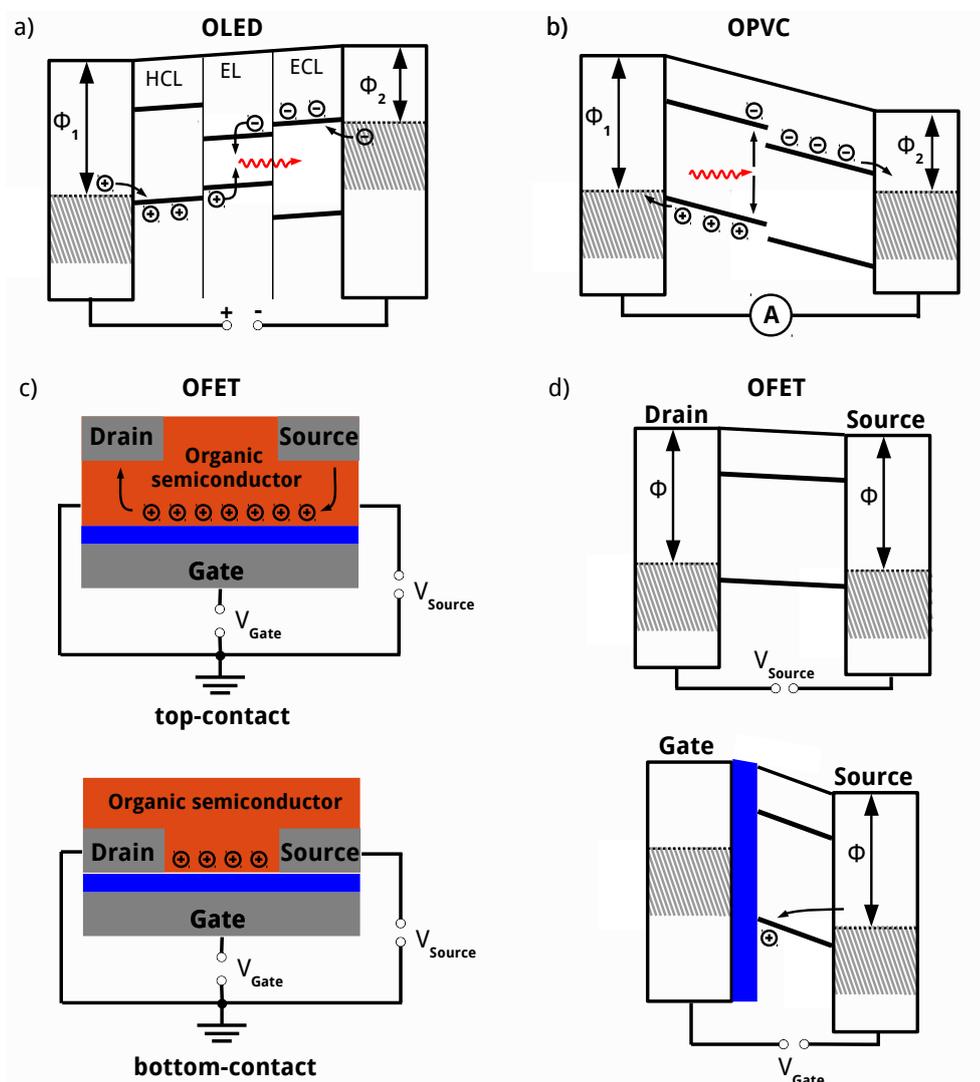


Abb. A.1.: Funktionsprinzipien von OLED, OPVC und OFET.

OLED

OLED's können als Einschicht- und Mehrschichtsystem aufgebaut werden [12]. In Abbildung A.1 a) ist exemplarisch die Funktionsweise einer Dreischicht OLED in einem Energieschema gezeigt. Zwischen zwei Elektroden befinden sich eine Lochleiterschicht (HCL), eine Elektrolumineszenzschicht (EL) und eine Elektronenleiterschicht (ECL). Die Schichten sind aus unterschiedlichen organischen halbleitenden Molekülen aufgebaut. Die organischen halbleitenden Moleküle in der Lochleiterschicht (Elektronenleiterschicht) müssen so gewählt werden, dass die Bindungsenergie des Lochinjektionszustands (Elektroneninjektionszustands) nahe oder über (unter) dem Fermi-niveau der jeweiligen Elektrode liegt. Dies wird durch eine geeignete Wahl der Elektrodenmaterialien gewährleistet. Die an die Lochleiterschicht und Elektronenleiterschicht angrenzenden Elektroden zeichnen sich demnach durch eine hohe bzw. niedrige Austrittsarbeit aus. Die Ladungsinjektionszustände (LIZ) der organischen halbleitenden Moleküle in der Elektrolumineszenzschicht liegen zwischen den Loch- und Elektroneninjektionszustand der Loch- und Elektronenleiterschicht. Durch Anlegen einer positiven Spannung zwischen der Elektrode der Lochleiterschicht und der Elektrode der Elektronenleiterschicht werden Löcher und Elektronen in die jeweilige Schicht injiziert und zur Elektrolumineszenzschicht transportiert. In dieser sind die LIZ bis zur Rekombination gefangen. Bei der Rekombination formen beide Ladungen ein Exziton, welches unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung (Licht) zerfällt. Durch transparente Elektroden wird das Licht ausgekoppelt.

OPVC

Der einfachste Aufbau einer OPVC entspricht einem Zweischichtsystem. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung A.1 b) dargestellt. Die Moleküle in beiden Schichten sind so gewählt, dass die Bindungsenergien der LIZ des einen Moleküls größer sind als die Bindungsenergien der LIZ des anderen. Dadurch werden die Moleküle, in denen die Bindungsenergien der LIZ größer sind, zu Elektronendonatoren und die Moleküle in der anderen Schicht zu Elektronenakzeptoren. An die Elektronendonator- und die Elektronenakzeptorschicht werden Elektroden mit hoher bzw. niedriger Austrittsarbeit angeschlossen. Bei Kurzschluss der Elektroden gleichen sich die Fermi-niveaus der Elektroden an. Das aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit entstehende Kontaktpotential sorgt für einen Spannungsabfall über die Molekülschichten. Lichtanregungen in beiden Schichten erzeugen Exzitonen. Diffundieren diese zum Kontakt von Elektronendonator und -akzeptorschicht, kommt es zur Ladungstrennung. Unter dem Einfluss des Kontaktpotentials werden die Ladungsträger zu den Elektroden transportiert.

OFET

OFET's haben die Konstruktionsweise von Dünnschichttransistoren übernommen. Die Abbildung A.1 c) zeigt die zwei Konstruktionsmöglichkeiten Bottom-Kontakt und Top-Kontakt. In beiden Fällen wird auf die Gate-Elektrode eine isolierende Schicht aufgebracht, welche das Gate von der Schicht eines organischen Halbleiters separiert. Der organische Halbleiter wird mit zwei Elektroden Source und Drain kontaktiert. Diese Elektroden werden entweder direkt auf den Isolator aufgebracht (Bottom-Kontakt) oder auf die Schicht des organischen Halbleiters (Top-Kontakt).

Der Feldeffekttransistor kann dabei elektronen- oder lochleitend konstruiert werden. Die Abbildung A.1 d) zeigt das Funktionsprinzip im Falle der Lochleitung. Für die Lochleitung (Elektronenleitung) muss der Lochinjektionszustand (Elektroneninjektionszustand) unterhalb

(oberhalb) des Fermi-niveau von Source und Drain liegen. Die LIB ist dabei so gewählt, dass bei Anlegen einer Source-Drain-Spannung kein Strom fließt. Die organisch halbleitende Schicht kann jedoch mittels Gate-Elektrode leitend geschaltet werden. Bei Anlegen einer negativen (positiven) Spannung an das Gate wird der Lochinjektionszustand (Elektroneninjektionszustand) des lochleitenden (elektronenleitenden) organischen Halbleiters durch den Spannungsabfall über die organische halbleitende Schicht zum Fermi-niveau der Source-Elektrode gehoben (gedrückt). Dies reduziert die Ladungsinjektionsbarriere (Differenz zwischen LIZ und Fermi-niveau des Substrats) an der Source-Elektrode und es fließt ein Strom.

In allen der drei vorgestellten organischen halbleitenden Bauelemente spielt die Ladungsinjektion an der Grenzfläche zwischen dem organischen Halbleiter und der Elektrode eine essentielle Rolle. Speziell im Fall der OLED bildet eine ausgeglichene hohe Loch- und Elektroneninjektion das notwendige Kriterium für eine optimale Leistungsfähigkeit [3]. Des Weiteren wird die Funktionsfähigkeit der elektronischen Bauelemente durch die Ladungstransporteigenschaften in den organischen halbleitenden Schichten sowie photophysikalische Prozesse im Falle von OLED und OPVC bestimmt [3].

Liste der Abkürzungen

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elektronenaffinität
ECL	Electron conduction layer (Elektronenleiterschicht)
HCL	Hole conduction layer (Lochleiterschicht)
HOMO	Highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IP	Ionisationspotential
KMA	Kurze molekulare Achse
LIB	Ladungsinjektionsbarriere
LIZ	Ladungsinjektionszustand
LMA	Lange molekulare Achse
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
ML	Monolage
MO	Molekülorbital
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Licht emittierende Diode
OPVC	organische Photovoltaische Solarzelle
SEPD	Surface of equal probability density (Oberfläche gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit)
SKPF	Selbst-konsistentes Polarisationsfeld
SOMO	Semi occupied molecular orbital (halb besetztes Molekülorbital)
STM	Scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
STS	Scanning tunneling spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	UV-Photoelektronenspektroskopie

Literatur

- [1] J. KOENIGSBERGER und K. SCHILLING: *Über die Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. Teil 1*, Annalen der Physik, 32:179, 1910. 1
- [2] M. VOLMER: Annalen der Physik, 40:775, 1913. 1
- [3] W. BRÜTTING: *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH, 2005. 1, 121
- [4] C. W. TANG und S. A. VANSLYKE: *Organic Electroluminescent Diodes*, Applied Physics Letters, 51(12):913–915, 1987. 1, 119
- [5] F. EBISAWA, T. KUROKAWA, und S. NARA: *Electrical-properties of Polyacetylene Polysiloxane Interface*, Journal of Applied Physics, 54(6):3255–3259, 1983. 1
- [6] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, und T. ANDO: *Macromolecular Electronic Device - Field-effect Transistor With A Polythiophene Thin-film*, Applied Physics Letters, 49(18):1210–1212, 1986. 119
- [7] H. KOEZUKA, A. TSUMURA, und T. ANDO: *Field-effect Transistor With Polythiophene Thin-film*, Synthetic Metals, 18(1-3):699–704, 1987. 1
- [8] C. W. TANG: *2-layer Organic Photovoltaic Cell*, Applied Physics Letters, 48(2):183–185, 1986. 1, 119
- [9] N. KOCH: *Electronic structure of interfaces with conjugated organic materials*, Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 6(7):277–293, 2012. 1, 2, 3, 7, 11, 116
- [10] V. I. ARKHIPOV, E. V. EMELIANOVA, Y. H. TAK, und H. BASSLER: *Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment*, Journal of Applied Physics, 84(2):848–856, 1998. 1, 7, 18, 108
- [11] S. SOUBATCH, C. WEISS, R. TEMIROV, und F. S. TAUTZ: *Site-Specific Polarization Screening in Organic Thin Films*, Physical Review Letters, 102(17):177405, 2009. 1, 16, 20, 47, 75
- [12] N. KOCH: *Organic electronic devices and their functional interfaces*, Chemphyschem, 8(10):1438–1455, 2007. 1, 120
- [13] S. GUNES, H. NEUGEBAUER, und N. S. SARICIFTCI: *Conjugated polymer-based organic solar cells*, Chemical Reviews, 107(4):1324–1338, 2007.
- [14] H. E. KATZ und J. HUANG: *Thin-Film Organic Electronic Devices*, Annual Review of Materials Research, 39:71–92, 2009.
- [15] S. STEINBERGER, A. MISHRA, E. REINOLD, J. LEVICHKOV, C. UHRICH, M. PFEIFFER, und P. BAUERLE: *Vacuum-processed small molecule solar cells based on terminal acceptor-substituted low-band gap oligothiophenes*, Chemical Communications, 47(7):1982–1984, 2011. 1

- [16] F. GARNIER, G. HOROWITZ, X. H. PENG, und D. FICHO: *An All-Organic Soft Thin-Film Transistor With Very High Carrier Mobility*, *Advanced Materials*, 2(12):592–594, 1990. 1
- [17] W. R. SALANECK: *Intermolecular Relaxation Energies In Anthracene*, *Physical Review Letters*, 40(1):60–63, 1978. 1, 89, 105
- [18] L. SCIFO, M. DUBOIS, M. BRUN, P. RANNOU, S. LATIL, A. RUBIO, und B. GREVIN: *Probing the electronic properties of self-organized poly(3-dodecylthiophene) monolayers by two-dimensional scanning tunneling spectroscopy imaging at the single chain scale*, *Nano Letters*, 6(8):1711–1718, 2006. 1, 67, 75
- [19] L. CHEN, H. LI, und A. T. S. WEE: *One-Dimensional Molecular Chains with Dispersive Electronic States*, *Nano Letters*, 9(12):4292–4296, 2009. 2, 3, 35, 61, 62, 63, 104
- [20] E. VARENE, Y. PENNEC, und P. TEGEDER: *Assembly and electronic structure of octithiophene on Au(111)*, *Chemical Physics Letters*, 515(1-3):141–145, 2011. 2
- [21] A. SOUKOPP, K. GLOCKLER, P. KRAFT, S. SCHMITT, M. SOKOLOWSKI, E. UMBACH, E. MENA-OSTERITZ, P. BAUERLE, und E. HADICKE: *Superstructure formation of large organic adsorbates on a metal surface: A systematic approach using oligothiophenes on Ag(111)*, *Physical Review B*, 58(20):13882–13894, 1998. 2, 61, 62, 63, 85, 140
- [22] S. PRATO, L. FLOREANO, D. CVETKO, V. DE RENZI, A. MORGANTE, S. MODESTI, F. BISCARINI, R. ZAMBONI, und C. TALIANI: *Anisotropic ordered planar growth of alpha-sexithienyl thin films*, *Journal Of Physical Chemistry B*, 103(37):7788–7795, 1999. 2, 3, 35
- [23] M. KIGUCHI, G. YOSHIKAWA, S. IKEDA, und K. SAIKI: *Molecular orientation control of sexithienyl thin film on Cu substrates*, *Surface Science*, 566:603–607, 2004.
- [24] G. YOSHIKAWA, M. KIGUCHI, S. IKEDA, und K. SAIKI: *Molecular orientations and adsorption structures of alpha-sexithienyl thin films grown on Ag(110) and Ag(111) surfaces*, *Surface Science*, 559(2-3):77–84, 2004. 62
- [25] A. J. MAKINEN, J. P. LONG, N. J. WATKINS, und Z. H. KAFABI: *Sexithiophene adlayer growth on vicinal gold surfaces*, *Journal Of Physical Chemistry B*, 109(12):5790–5795, 2005. 35
- [26] H. INOUE, G. YOSHIKAWA, und K. SAIKI: *Molecular chain structure of alpha-sexithienyl on Ag(110) observed by scanning tunneling microscopy*, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 45(3A):1794–1796, 2006.
- [27] H. GLOWATZKI, S. DUHM, K. F. BRAUN, J. P. RABE, und N. KOCH: *Molecular chains and carpets of sexithiophenes on Au(111)*, *Physical Review B*, 76(12):125425, 2007.
- [28] M. KIEL, K. DUNCKER, C. HAGENDORF, und W. WIDDRA: *Molecular structure and chiral separation in alpha-sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy*, *Physical Review B*, 75(19):195439, 2007. 38, 47, 54, 61, 62
- [29] K. DUNCKER, M. KIEL, A. HOFER, und W. WIDDRA: *Commensurate surface structures and concerted cis-trans-isomerization within ordered monolayers of alpha-sexithiophene on Ag(001)*, *Physical Review B*, 77(15):155423, 2008. 3, 35, 42, 64, 65, 80

- [30] M. OEHZELT, S. BERKEBILE, G. KOLLER, J. IVANCO, S. SURNEV, und M. G. RAMSEY: *alpha-Sexithiophene on Cu(110) and Cu(110)-(2 x 1)O: An STM and NEXAFS study*, Surface Science, 603(2):412–418, 2009.
- [31] A. HÖFER, K. DUNCKER, M. KIEL, S. WEDEKIND, und W. WIDDRA: *Adsorption of alpha-sexithiophene on Au(001): Molecule-induced partial lifting of the substrate reconstruction*, Physical Review B, 83(7):075414, 2011. 2, 38, 42, 47, 50, 54
- [32] G. KOLLER, S. BERKEBILE, J. IVANCO, F. P. NETZER, und M. G. RAMSEY: *Device relevant organic films and interfaces: A surface science approach*, Surface Science, 601(24):5683–5689, 2007. 2, 104
- [33] C. SIMBRUNNER: *Epitaxial growth of sexi-thiophene and para-hexaphenyl and its implications for the fabrication of self-assembled lasing nano-fibres*, Semiconductor Science And Technology, 28(5):053001, 2013. 2, 55, 89, 107
- [34] L. G. CHEN, C. ZHANG, R. ZHANG, und Z. C. DONG: *Self-assembly of alpha-6T Molecule on Ag(100) and Related STM Induced Luminescence*, Chinese Journal Of Chemical Physics, 24(6):659–664, 2011. 2, 3, 35, 64, 65, 80, 87, 140
- [35] H. ISHII, K. SUGIYAMA, E. ITO, und K. SEKI: *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfacesw*, Advanced Materials, 11(12):972–972, 1999. 2, 7, 10, 116
- [36] A. KAHN, N. KOCH, und W. Y. GAO: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films*, Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, 41(21):2529–2548, 2003. 2, 7, 116
- [37] M. FAHLMAN, A. CRISPIN, X. CRISPIN, S. K. M. HENZE, M. P. DE JONG, W. OSIKOWICZ, C. TENGSTEDT, und W. R. SALANECK: *Electronic structure of hybrid interfaces for polymer-based electronics*, Journal of Physics-condensed Matter, 19(18):183202, 2007. 3, 8, 11, 12
- [38] J. L. BREDAS, R. SILBEY, D. S. BOUDREAUX, und R. R. CHANCE: *Chain-length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems - Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole*, Journal of the American Chemical Society, 105(22):6555–6559, 1983. 6
- [39] B. S. HUDSNO, B. E. KOHLER, und K. SCHULTEN: *Linear Polyene Electronic-structure and Potential Surfaces, Excited States*, 6:1–95, 1982. 6
- [40] R. PEIERLS: *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, 1955. 6
- [41] T. C. CHUNG, A. FELDBLUM, A. J. HEEGER, und A. G. MACDIARMID: *Experimental Studies of Sodium-doped Polyacetylene - Optical and Electron-spin-resonance Results For Metallic (chnay)x*, Journal of Chemical Physics, 74(10):5504–5507, 1981. 6
- [42] A. GROSS: *Theoretical Surface Science - A Microscopic Perspective*, Springer Verlag, 2003. 7, 11, 31, 47
- [43] L. E. LYONS: *Photo-Conductance And Semi-Conductance In Organic Crystals .5. Ionized States In Molecular Crystals*, Journal Of The Chemical Society, (DEC):5001–5007, 1957. 8, 14

- [44] H. C. SCHWOERER, MARKUS UND WOLF: *Organische Molekulare Festkörper - Einführung in die Physik von π - Systemen*, Wiley-VCH, 2005. 8, 17, 18, 93
- [45] P. S. BAGUS, V. STAEMMLER, und C. WOLL: *Exchange-like effects for closed-shell adsorbates: Interface dipole and work function*, *Physical Review Letters*, 89(9):096104, 2002. 8, 9, 10, 83, 104, 113
- [46] P. S. BAGUS, K. HERMANN, und C. WOLL: *The interaction of C(6)H(6) and C(6)H(12) with noble metal surfaces: Electronic level alignment and the origin of the interface dipole*, *Journal Of Chemical Physics*, 123(18):184109, 2005. 10
- [47] G. WITTE, S. LUKAS, P. S. BAGUS, und C. WOLL: *Vacuum level alignment at organic/metal junctions: 'Cushion' effect and the interface dipole*, *Applied Physics Letters*, 87(26):263502, 2005. 8, 9, 10, 83
- [48] S. KERA, Y. YABUUCHI, H. YAMANE, H. SETOYAMA, K. K. OKUDAIRA, A. KAHN, und N. UENO: *Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy*, *Physical Review B*, 70(8):085304, 2004. 8
- [49] M. KNUPFER und X. LIU: *Interface electronic properties of oligothiophenes: the effect of chain length and chemical substituents*, *Surface Science*, 600(18):3978–3981, 2006. 104
- [50] H. VAZQUEZ, Y. J. DAPPE, J. ORTEGA, und F. FLORES: *A unified model for metal/organic interfaces: IDIS, 'pillow' effect and molecular permanent dipoles*, *Applied Surface Science*, 254(1):378–382, 2007. 8, 11, 116
- [51] N. D. LANG und W. KOHN: *Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy*, *Phys. Rev. B*, 1(12):4555–4568, 1970. 9
- [52] N. D. LANG und W. KOHN: *Theory Of Metal Surfaces - Work Function*, *Physical Review B*, 3(4):1215–1223, 1971. 9, 10
- [53] E. ZAREMBA und W. KOHN: *Theory of Helium Adsorption On Simple and Noble-metal Surfaces*, *Physical Review B*, 15(4):1769–1781, 1977. 9, 10, 111
- [54] Y. C. CHEN, J. E. CUNNINGHAM, und C. P. FLYNN: *Dependence of Rare-gas-adsorbate Dipole-moment On Substrate Work Function*, *Physical Review B*, 30(12):7317–7319, 1984. 10, 114
- [55] X. CRISPIN, V. GESKIN, A. CRISPIN, J. CORNIL, R. LAZZARONI, W. R. SALANECK, und J. L. BREDAS: *Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces*, *Journal Of The American Chemical Society*, 124(27):8131–8141, 2002. 9, 10
- [56] I. G. HILL, A. RAJAGOPAL, A. KAHN, und Y. HU: *Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces*, *Applied Physics Letters*, 73(5):662–664, 1998. 10
- [57] H. VAZQUEZ, R. OSZWALDOWSKI, P. POU, J. ORTEGA, R. PEREZ, F. FLORES, und A. KAHN: *Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: role of the charge neutrality level*, *Europhysics Letters*, 65(6):802–808, 2004. 11, 116

- [58] H. VAZQUEZ, F. FLORES, R. OSZWALDOWSKI, J. ORTEGA, R. PEREZ, und A. KAHN: *Barrier formation at metal-organic interfaces: dipole formation and the charge neutrality level*, Applied Surface Science, 234(1-4):107–112, 2004. 11, 74, 112, 113
- [59] H. VAZQUEZ, F. FLORES, und A. KAHN: *Induced Density of States model for weakly-interacting organic semiconductor interfaces*, Organic Electronics, 8(2-3):241–248, 2007. 11
- [60] H. VAZQUEZ, Y. J. DAPPE, J. ORTEGA, und F. FLORES: *Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: 'Pillow' effect, induced density of interface states, and charge neutrality level*, Journal of Chemical Physics, 126(14):144703, 2007. 11, 116
- [61] P. S. DAVIDS, A. SAXENA, und D. L. SMITH: *Nondegenerate Continuum Model For Polymer Light-emitting-diodes*, Journal of Applied Physics, 78(6):4244–4252, 1995. 11
- [62] P. S. DAVIDS, A. SAXENA, und D. L. SMITH: *Bipolaron lattice formation at metal-polymer interfaces*, Physical Review B, 53(8):4823–4833, 1996.
- [63] I. H. CAMPBELL, T. W. HAGLER, D. L. SMITH, und J. P. FERRARIS: *Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures*, Physical Review Letters, 76(11):1900–1903, 1996.
- [64] C. TENGSTEDT, W. OSIKOWICZ, W. R. SALANECK, I. D. PARKER, C. H. HSU, und M. FAHLMAN: *Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces*, Applied Physics Letters, 88(5):053502, 2006. 11, 12, 113
- [65] C. TEJEDOR, F. FLORES, und E. LOUIS: *Metal-semiconductor Interface - Si (111) and Zincblende (110) Junctions*, Journal of Physics C-solid State Physics, 10(12):2163–2177, 1977. 11
- [66] A. J. HEEGER, S. KIVELSON, S. J. R., und W. P. SU: *Solitons In Conducting Polymers*, Reviews Of Modern Physics, 60(3):781–850, 1988. 12, 21, 22, 94, 99
- [67] N. F. MOTT und M. J. LITTLETON: *Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts*, Trans. Faraday Soc., 34(0):485–499, 1938. 14
- [68] J. SWORAKOWSKI: *On Origin Of Trapping Centres In Organic Molecular Crystals*, Molecular Crystals And Liquid Crystals, 11(1):1–11, 1970. 14
- [69] M. BATLEY, L. J. JOHNSTON, und L. E. LYONS: *Polarization Energies Of Molecular Crystals*, Australian Journal Of Chemistry, 23(12):2397–2402, 1970. 14, 16
- [70] A. JURGIS und E. A. SILINSH: *Interaction Of Electrons And Holes In A Molecular Crystal*, Physica Status Solidi B-Basic Research, 53(2):735–743, 1972. 14, 89
- [71] P. J. BOUNDS und R. W. MUNN: *Polarization Energy Of A Localized Charge In A Molecular-Crystal*, Chemical Physics, 44(1):103–112, 1979. 14, 89
- [72] M. ANDRZEJAK und P. PETELENZ: *Polarization energy calculations of charge transfer states in the alpha-sexithiophene crystal*, Synthetic Metals, 109(1-3):97–100, 2000. 16, 89, 90
- [73] M. W. WU und E. M. CONWELL: *Transport in alpha-sexithiophene films*, Chemical Physics Letters, 266(3-4):363–367, 1997. 18

- [74] E. M. CONWELL und M. W. WU: *Contact injection into polymer light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, 70(14):1867–1869, 1997. 18
- [75] S. S. ZADE und M. BENDIKOV: *Twisting of conjugated oligomers and polymers: Case study of oligo- and polythiophene*, Chemistry-A European Journal, 13(13):3688–3700, 2007. 20, 21, 22, 47, 48, 49, 51, 71, 93, 94
- [76] P. SAUTET und C. JOACHIM: *Calculation Of The Benzene On Rhodium STM Images*, Chemical Physics Letters, 185(1-2):23–30, 1991. 20, 31, 52, 74
- [77] J. REPP, G. MEYER, S. M. STOJKOVIC, A. GOURDON, und C. JOACHIM: *Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals*, Physical Review Letters, 94(2):026803, 2005. 20, 30
- [78] P. W. ATKINS: *Physikalische Chemie*, VCH, 1987. 20
- [79] S. DUHM, I. SALZMANN, N. KOCH, H. FUKAGAWA, T. KATAOKA, S. HOSOURI, K. NEBASHI, S. KERA, und N. UENO: *Vacuum sublimed alpha,omega-dihexylsexithiophene thin films: Correlating electronic structure and molecular orientation*, Journal Of Applied Physics, 104(3):033717, 2008. 20, 47, 49, 104, 105
- [80] U. SALZNER: *Theoretical investigation of excited states of oligothiophenes and of their monocations*, Journal Of Chemical Theory And Computation, 3(3):1143–1157, 2007. 21, 22, 93, 94
- [81] I. GIAEVER: *Energy Gap In Superconductors Measured By Electron Tunneling*, Physical Review Letters, 5(4):147–148, 1960. 24
- [82] J. BARDEEN: *Tunnelling From A Many-particle Point of View*, Physical Review Letters, 6(2):57–59, 1961. 24
- [83] J. CHEN: *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, 1993. 24, 25, 27
- [84] L. LANDAU und E. LIFSHITZ: *Quantum mechanics*, Pergamon Press, Oxford, 3. Auflage, 1977. 24
- [85] G. WENTZEL: *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik.*, Zeitschrift für Physik, 38 Nr. 6-7:518–529, 196. 25
- [86] H. A. KRAMERS: *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung.*, Zeitschrift für Physik, 39 Nr. 10:828–840, 1926.
- [87] L. BRILLOUIN: *La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives.*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 183:24–26, 1926. 25
- [88] A. SELLONI, P. CARNEVALI, E. TOSATTI, und C. D. CHEN: *Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy Of A Crystal-Surface - Graphite*, Physical Review B, 31(4):2602–2605, 1985. 25, 26
- [89] J. TERSOFF und D. R. HAMANN: *Theory and Application For the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters, 50(25):1998–2001, 1983. 27

- [90] R. M. FEENSTRA, J. A. STROSCIO, und A. P. FEIN: *Tunneling Spectroscopy Of The Si(111)2x1 Surface*, Surface Science, 181(1-2):295–306, 1987. 27, 29, 69
- [91] G. BINNING und H. ROHRER: *Scanning Tunneling Microscopy*, Ibm Journal of Research and Development, 30(4):355–369, 1986. 27
- [92] P. HEIMANN, J. HERMANSON, H. MIOGA, und H. NEDDERMEYER: *Observation of Changes In the Electronic-structure On Normal and Reconstructed Au(100) Using Angle-resolved Photoemission*, Physical Review Letters, 43(23):1757–1760, 1979. 28
- [93] F. J. HIMPSEL und J. E. ORTEGA: *Electronic-structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu3Au(100) From Inverse Photoemission*, Physical Review B, 46(15):9719–9723, 1992.
- [94] H. ECKARDT, L. FRITSCHKE, und J. NOFFKE: *Self-consistent Relativistic Band-structure of the Noble-metals*, Journal of Physics F-metal Physics, 14(1):97–112, 1984. 28
- [95] D. M. EIGLER, P. S. WEISS, E. K. SCHWEIZER, und N. D. LANG: *Imaging Xe With A Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters, 66(9):1189–1192, 1991. 31, 70, 74, 84
- [96] P. S. WEISS und D. M. EIGLER: *Site Dependence Of The Apparent Shape Of A Molecule In Scanning Tunneling Microscope Images - Benzene On Pt(111)*, Physical Review Letters, 71(19):3139–3142, 1993. 31
- [97] P. SAUTET und C. JOACHIM: *Interpretation Of Stm Images - Copper-Phthalocyanine On Copper*, Surface Science, 271(3):387–394, 1992. 74
- [98] C. CHAVY, C. JOACHIM, und A. ALTIBELLI: *Interpretation Of Stm Images - C-60 On The Gold(110) Surface*, Chemical Physics Letters, 214(6):569–575, 1993. 31, 74
- [99] R. HAMMER: *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie der reinen und Sexithiophen-bedeckten Au(100)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Institut für Physik, naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007. 31
- [100] P. HOFFFROGGE, H. KOPF, und R. REICHELT: *Nanostructuring of tips for scanning probe microscopy by ion sputtering: Control of the apex ratio and the tip radius*, Journal of Applied Physics, 90(10):5322–5327, 2001. 31
- [101] L. KELVIN: *Contact Electricity of Metals*, Philosophical Magazin, 46:82–120, 1898. 32
- [102] H. A. ENGELHARDT, P. FEULNER, H. PFNUR, und D. MENZEL: *Accurate and Versatile Vibrating Capacitor For Surface and Adsorption Studies*, Journal of Physics E-scientific Instruments, 10(11):1133–1136, 1977. 32
- [103] G. K. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, und E. STOLL: *Real-Space Observation Of The Reconstruction Of Au(100)*, Surface Science, 144(2-3):321–335, 1984. 35
- [104] D. G. FEDAK und N. A. GJOSTEIN: *On Anomalous Surface Structures of Gold*, Surface Science, 8(1-2):77–&, 1967. 35
- [105] R. HAMMER, A. SANDER, S. FÖRSTER, M. KIEL, K. MEINEL, und W. WIDDRA: *Surface reconstruction of Au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection*, Physical Review B, 90(3):035446, 2014. 35, 37, 38, 39, 88

- [106] G. HOROWITZ, B. BACHET, A. YASSAR, P. LANG, F. DEMANZE, J. L. FAVE, und F. GARNIER: *Growth And Characterization Of Sexithiophene Single-Crystals*, *Chemistry Of Materials*, 7(7):1337–1341, 1995. 47, 52, 55, 89
- [107] J. A. SMERDON, M. BODE, N. P. GUISENGER, und J. R. GUEST: *Monolayer and bilayer pentacene on Cu(111) (vol 84, 165436, 2011)*, *Physical Review B*, 84(23):239901, 2011. 47
- [108] D. NABOK, P. PUSCHNIG, und C. AMBROSCH-DRAXL: *Cohesive and surface energies of pi-conjugated organic molecular crystals: A first-principles study*, *Physical Review B*, 77(24):245316, 2008. 54
- [109] T. HABER, J. IVANCO, M. G. RAMSEY, und R. RESEL: *Epitaxial growth of sexithiophene on TiO₂(110)*, *Journal Of Crystal Growth*, 310(1):101–109, 2008. 55
- [110] S. IKEDA, M. KIGUCHI, Y. YOSHIDA, K. YASE, T. MITSUNAGA, K. INABA, und K. SAIKI: *Epitaxial growth and domain coalescence of sexithiophene induced by the steps on cleaved KBr (0 0 1)*, *J. Cryst. Growth*, 265:296–301, 2004.
- [111] J. IVANCO, T. HABER, J. R. KRENN, F. P. NETZER, R. RESEL, und M. G. RAMSEY: *Sexithiophene films on ordered and disordered TiO₂(110) surfaces: Electronic, structural and morphological properties*, *Surface Science*, 601(1):178–187, 2007. 104
- [112] G. SCHWABEGGER, T. DJURIC, H. SITTER, R. RESEL, und C. SIMBRUNNER: *Morphological and Structural Investigation of Sexithiophene Growth on KCl (100)*, *Crystal Growth & Design*, 13(2):536–542, 2013.
- [113] C. SIMBRUNNER, G. HERNANDEZ-SOSA, M. OEHZELT, T. DJURIC, I. SALZMANN, M. BRINKMANN, G. SCHWABEGGER, I. WATZINGER, H. SITTER, und R. RESEL: *Epitaxial growth of sexithiophene on mica surfaces*, *Physical Review B*, 83(11):115443, 2011.
- [114] C. SIMBRUNNER, D. NABOK, G. HERNANDEZ-SOSA, M. OEHZELT, T. DJURIC, R. RESEL, L. ROMANER, P. PUSCHNIG, C. AMBROSCH-DRAXL, I. SALZMANN, G. SCHWABEGGER, I. WATZINGER, und H. SITTER: *Epitaxy of Rodlike Organic Molecules on Sheet Silicates-A Growth Model Based on Experiments and Simulations*, *Journal Of The American Chemical Society*, 133(9):3056–3062, 2011.
- [115] M. KOINI, T. HABER, S. BERKEBILE, G. KOLLER, M. G. RAMSEY, R. RESEL, und M. OEHZELT: *Growth of sexithiophene crystals on Cu(110) and Cu(110)-(2 x 1)O stripe phase-The influence of surface corrugation*, *Journal Of Crystal Growth*, 311(5):1364–1369, 2009. 55
- [116] W. MORITZ und D. WOLF: *Structure Determination of the Reconstructed Au(110) Surface*, *Surface Science*, 88(2-3):L29–L34, 1979. 56, 88
- [117] L. CHEN, W. CHEN, H. HUANG, H. L. ZHANG, J. YUHARA, und A. T. S. WEE: *Tunable arrays of C-60 molecular chains*, *Advanced Materials*, 20(3):484–+, 2008. 61
- [118] *Private Kommunikation*. 66
- [119] J. A. E. H. VAN HAARE, E. E. HAVINGA, J. L. J. VAN DONGEN, R. A. J. JANSSEN, J. CORNIL, und J. L. BREDAS: *Redox states of long oligothiophenes: Two polarons on a single chain*, *Chemistry-A European Journal*, 4(8):1509–1522, 1998. 70, 75, 92, 93, 96

- [120] J. GUAY, P. KASAI, A. DIAZ, R. L. WU, J. M. TOUR, und L. H. DAO: *Chain-Length Dependence Of Electrochemical And Electronic-Properties Of Neutral And Oxidized Soluble Alpha,Alpha-Coupled Thiophene Oligomers*, *Chemistry Of Materials*, 4(5):1097–1105, 1992. 92, 93, 96
- [121] E. VARENE, I. MARTIN, und P. TEGEDER: *Optically Induced Inter- and Intrafacial Electron Transfer Probed by Two-Photon Photoemission: Electronic States of Sexithiophene on Au(111)*, *Journal Of Physical Chemistry Letters*, 2(3):252–256, 2011. 70, 75, 92, 98, 110, 111, 113
- [122] N. PAVLICEK, I. SWART, J. NIEDENFUHR, G. MEYER, und J. REPP: *Symmetry Dependence of Vibration-Assisted Tunneling*, *Physical Review Letters*, 110(13):136101, 2013. 71, 99, 104
- [123] E. SILINSK: *Organic molecular crystals. Their electronic states.*, Springer Verlag, Heidelberg, 1980. 75
- [124] H. HOVEL, B. GRIMM, und B. REIHL: *Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer*, *Surface Science*, 477(1):43–49, 2001. 77
- [125] J. ZIROFF, P. GOLD, A. BENDOUNAN, F. FORSTER, und F. REINERT: *Adsorption energy and geometry of physisorbed organic molecules on Au(111) probed by surface-state photoemission*, *Surface Science*, 603(2):354–358, 2009. 77
- [126] N. KOCH, G. HEIMEL, J. S. WU, E. ZOJER, R. L. JOHNSON, J. L. BREDAS, K. MULLEN, und J. P. RABE: *Influence of molecular conformation on organic/metal interface energetics*, *Chemical Physics Letters*, 413(4-6):390–395, 2005. 77, 80, 104, 105
- [127] N. NICOARA, E. ROMAN, J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. A. MARTIN-GAGO, und J. MENDEZ: *Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface*, *Organic Electronics*, 7(5):287–294, 2006. 80
- [128] R. J. BEHM, C. R. BRUNDLE, und K. WANDELT: *The Underlayer Influence On Photoemission and Thermal-desorption of Xenon Adsorbed On Ag(111)*, *Journal of Chemical Physics*, 85(2):1061–1073, 1986. 84
- [129] R. SMOLUCHOWSKI: *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*, *Physical Review*, 60:661–674, 1941. 88
- [130] K. BESOCKE, B. KRAHLURBAN, und H. WAGNER: *Dipole-moments Associated With Edge Atoms - Comparative-study On Stepped Pt, Au and W Surfaces*, *Surface Science*, 68(1):39–46, 1977. 88
- [131] H. B. MICHAELSON: *Work Function Of Elements And Its Periodicity*, *Journal Of Applied Physics*, 48(11):4729–4733, 1977. 88
- [132] J. IVANCO, F. P. NETZER, und M. G. RAMSEY: *On validity of the Schottky-Mott rule in organic semiconductors: Sexithiophene on various substrates*, *Journal Of Applied Physics*, 101(10):103712, 2007. 89, 91
- [133] R. TELESKA, H. BOLINK, S. YUNOKI, G. HADZHOANNOU, P. T. VAN DUIJNEN, J. G. SNIJDERS, H. T. JONKMAN, und G. A. SAWATZKY: *Density-functional study of the evolution of the electronic structure of oligomers of thiophene: Towards a model Hamiltonian*, *Physical Review B*, 63(15):155112, 2001. 89, 93, 94, 112

- [134] B. CHAMPAGNE, D. H. MOSLEY, und J. M. ANDRE: *Theoretical Ab-initio Investigation of the Dipole Polarizabilities of Oligothiophenes and Polythiophene*, Journal of Chemical Physics, 100(3):2034–2043, 1994. 90, 91
- [135] M. T. ZHAO, B. P. SINGH, und P. N. PRASAD: *A Systematic Study of Polarizability and Microscopic 3rd-order Optical Nonlinearity In Thiophene Oligomers*, Journal of Chemical Physics, 89(9):5535–5541, 1988. 90, 91
- [136] M. OFTADEH, S. NASEH, und M. HAMADANIAN: *Electronic properties and dipole polarizability of thiophene and thiophenol derivatives via density functional theory*, Computational and Theoretical Chemistry, 966(1-3):20–25, 2011.
- [137] H. THIENPONT, G. L. J. A. RIKKEN, E. W. MEIJER, W. TENHOEVE, und H. WYNBERG: *Saturation of the Hyperpolarizability of Oligothiophenes*, Physical Review Letters, 65(17):2141–2144, 1990. 90, 91
- [138] N. D. LANG und W. KOHN: *Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential*, Physical Review B, 7(8):3541–3550, 1973. 91
- [139] J. A. LETIZIA, M. R. SALATA, C. M. TRIBOUT, A. FACCHETTI, M. A. RATNER, und T. J. MARKS: *n-channel polymers by design: Optimizing the interplay of solubilizing substituents, crystal packing, and field-effect transistor characteristics in polymeric bithiophene-imide semiconductors*, Journal Of The American Chemical Society, 130(30):9679–9694, 2008. 92
- [140] H. FUJIMOTO, U. NAGASHIMA, H. INOKUCHI, K. SEKI, Y. CAU, H. NAKAHARA, J. NAKAYAMA, M. HOSHINO, und K. FUKUDA: *Ultraviolet Photoemission-Study Of Oligothiophenes - Pi-Band Evolution And Geometries*, Journal Of Chemical Physics, 92(7):4077–4092, 1990. 92, 104
- [141] D. OETER, H. J. EGELHAAF, C. ZIEGLER, D. OELKRUG, und W. GOPEL: *Electronic-Transitions In Alpha-Oligothiophene Thin-Films - Comparison Of Ultraviolet-Visible Absorption-Spectroscopy And High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy Investigations*, Journal Of Chemical Physics, 101(7):6344–6352, 1994. 92
- [142] P. BÄUERLE, U. SEGELBACHER, K. U. GAUDL, D. HUTTENLOCHER, und M. MEHRING: *Didodecylsexithiophene A Model-Compound For The Formation And Characterization Of Charge-Carriers In Conjugated Chains*, Angewandte Chemie-International Edition In English, 32(1):76–78, 1993. 93, 94, 95, 96, 101
- [143] J. FRANCK: *Elementary processes of photochemical reactions.*, Transactions of the Faraday Society, Nr. 21:536–542, 1926. 94
- [144] E. U. CONDON: *A Theory of Intensity Distribution in Band Systems.*, Physical Review, Nr. 28:1182–1201, 1926.
- [145] E. U. CONDON: *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules.*, Physical Review, Nr. 32:858–872, 1928. 94
- [146] M. ANDRZEJAK, P. PETELENTZ, M. SLAWIK, und R. W. MUNN: *Theoretical calculation of the electro-absorption spectrum of the alpha-sexithiophene single crystal*, Journal Of Chemical Physics, 117(3):1328–1335, 2002. 94

- [147] J. REPP und G. MEYER: *Scanning Tunneling Spectroscopy of Molecules on Insulating Films*, *Chimia*, 64(6):370–375, 2010. 99
- [148] E. VARENE, L. BOGNER, C. BRONNER, und P. TEGEDER: *Ultrafast Exciton Population, Relaxation, and Decay Dynamics in Thin Oligothiophene Films*, *Physical Review Letters*, 109(20):207601, 2012. 100
- [149] M. GROBOSCH und M. KNUPFER: *Energy level alignment and interface states at alpha-sexithiophene/Ag interfaces*, *Organic Electronics*, 8(5):625–630, 2007. 104, 105
- [150] M. GROBOSCH und M. KNUPFER: *Electronic properties of the interface between the organic semiconductor alpha-sexithiophene and polycrystalline palladium*, *Organic Electronics*, 9(5):767–774, 2008.
- [151] A. CHANDEKAR und J. E. WHITTEN: *Ultraviolet photoemission and electron loss spectroscopy of oligothiophene films*, *Synthetic Metals*, 150(3):259–264, 2005.
- [152] C. E. HEINER, J. DREYER, I. V. HERTEL, N. KOCH, H. H. RITZE, W. WIDDRA, und B. WINTER: *Anisotropy in ordered sexithiophene thin films studied by angle-resolved photoemission using combined laser and synchrotron radiation*, *Applied Physics Letters*, 87(9):093501, 2005.
- [153] I. G. HILL, A. KAHN, Z. G. SOOS, und R. A. PASCAL: *Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules*, *Chemical Physics Letters*, 327(3-4):181–188, 2000.
- [154] M. LOGDLUND, P. DANNETUN, C. FREDRIKSSON, W. R. SALANECK, und J. L. BREDAS: *Theoretical and experimental studies of the interaction between sodium and oligothiophenes*, *Physical Review B*, 53(24):16327–16333, 1996.
- [155] J. MURR und C. ZIEGLER: *Interaction of Na with sexithiophene thin films*, *Physical Review B*, 57(12):7299–7304, 1998.
- [156] S. SCHEINERT, M. GROBOSCH, G. PAASCH, I. HORSELMANN, M. KNUPFER, und J. BARTSCH: *Contact characterization by photoemission and device performance in P3HT based organic transistors*, *Journal Of Applied Physics*, 111(6):064502, 2012. 110
- [157] T. SCHWIEGER, X. LIU, H. PEISERT, B. ADOLPHI, N. KIRIY, und M. KNUPFER: *Electronic properties of interfaces between different sexithiophenes and gold*, *Journal Of Applied Physics*, 97(12):123712, 2005. 104
- [158] A. B. CHWANG und C. D. FRISBIE: *Field effect transport measurements on single grains of sexithiophene: Role of the contacts*, *Journal Of Physical Chemistry B*, 104(51):12202–12209, 2000. 110
- [159] S. DUHM, G. HEIMEL, I. SALZMANN, H. GLOWATZKI, R. L. JOHNSON, A. VOLLMER, J. P. RABE, und N. KOCH: *Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies*, *Nature Materials*, 7(4):326–332, 2008. 110, 111
- [160] J. IVANCO: *Intrinsic work function of molecular films*, *Thin Solid Films*, 520(11):3975–3986, 2012. 110

Abbildungsverzeichnis

2.1.	σ - und π -Bindung.	5
2.2.	a) π -Band einer Kette aus äquidistanten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen	
	b) Peierlsinstabilität für eine Kette aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen . .	6
2.3.	Energetische Anordnung von Zuständen des Moleküls/Ions zum Fermi-niveau des Substrats E_F gemäß	
	a) der Schottky-Mott-Regel	
	b) der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung eines Grenzflächendipols.	
	c) der Schottky-Mott-Regel unter Berücksichtigung eines Grenzflächendipols und der Polarisationsenergie.	8
2.4.	Ergebnisse der Beschreibung der Metalloberflächen im Jellium-Modell	
	a) Elektronendichte	
	b) Potential und Austrittsarbeit	9
2.5.	a) Änderung der Elektronendichten bei der Adsorption von Xenon auf Cu(111).	
	b) Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Xe auf verschiedenen Metallen in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls.	10
2.6.	Modelle zum Ladungstransfer zwischen Molekülschichten und Metallsubstraten	
	a) IDIS-Modell	
	b) ICT-Modell	12
2.7.	Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Molekülschicht von der Austrittsarbeit des Metallsubstrats im	
	a) IDIS-Modell	
	b) ICT-Modell	13
2.8.	a) Die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ ohne externes Feld	
	b) Die lagenabhängige energetische Anordnung der LIZ mit externen Feld	
	c) Überwindung der LIB durch thermische Aktivierung oder durch Tunneln . .	17
2.9.	a) Aufbau eines Thiophenmoleküls	
	b) 6T in der all-trans- und all-cis-Konfiguration	
	c) Charaktertafel der C_{2h} -Symmetriegruppe	
	d) Van-der-Waals-Radien Darstellung 6T in all-trans-Konfiguration	19
2.10.	a) LCAO für LUMO und HOMO des 6T-Moleküls	
	b) LUMO und HOMO des 6T-Moleküls	20
2.11.	Das geladene 6T-Molekül	
	a) Gitterverzerrung	
	b) Elektronische Struktur	21
3.1.	Schematische Darstellung des Tunneleffekts	23
3.2.	Tunneleffekt beim Metall-Vakuum-Metall Übergang	24

3.3. Anordnung von Spitze und Probe im STM	26
3.4. z =konst. STS-Messung von Au(100)	28
3.5. I =konst. STS-Messung der besetzten und unbesetzten Zustände von Au(100)	30
3.6. Kelvinschwinger	
a) Funktionsprinzip	
b) Aufbau	
c) Messbeispiel	32
3.7. Aufbau des Experiments	34
4.1. STM-Messungen der Adsorption von 6T auf der $c(28 \times 48)$ -Au(100)-Oberfläche	
a) Reine rekonstruierte Au(100)-Oberfläche	
b) 0,015 ML 6T/Au(100)	
c) 0,07 ML 6T/Au(100)	
d) 0,15 ML 6T/Au(100)	36
4.2. STM-Messungen der Adsorption von 6T auf der $c(28 \times 48)$ -Au(100)-Oberfläche im Bereich der Submonolagenbedeckung	
a) 0,22 ML 6T/Au(100)	
c) 0,85 ML 6T/Au(100)	37
4.3. Charakterisierung der Adsorptionsplätze für 6T auf Au(100)	
a) Atomar aufgelöste STM-Messungen der reinen Au(100)-Oberfläche	
b) Höhenprofil senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen und dessen Beschreibung im Modell	
c) Modell des 6T-Molekül auf verschiedenen Adsorptionsplätzen	40
4.4. Die erste Monolage 6T/Au(100)	
a) Übersichtsbild	
b) Molekular aufgelöste STM-Messung der 1F-R-Struktur	
c) Molekular aufgelöste STM-Messung der 1F-L-Struktur	41
4.5. 1,5 ML 6T/Au(100) - Majoritätsstruktur der zweiten Monolage	
a) Übersichtsbild	
b) Rand einer 2D 6T-Insel mit Majoritätsstruktur	
c) Hochaufgelöste STM-Messung der Majoritätsstruktur	43
4.6. 1,5 ML 6T/Au(100) - Minoritätsstruktur der zweiten Monolage	
a) Übersichtsbild	
b) Hochaufgelöste STM-Messung der Minoritätsstruktur	
c) Rand einer 2D 6T-Insel mit Minoritätsstruktur	45
4.7. Ein 6T-Dimer auf 2 ML 6T/Au(100)	
a) Hochaufgelöstes STM-Bild	
b) Vergrößerte Darstellung des 6T-Dimers	
c) Veranschaulichung der relativen Positionen von Molekülen in der zweiten und dritten Monolage	46

- 4.8. Spannungsabhängige STM-Abbildung einzelner flachliegender Moleküle auf Inseln mit Minoritätsstruktur
- a) $-2,0\text{ V}$
 - b) $-1,35\text{ V}$
 - c) $-2,0\text{ V}$
 - d) $1,4\text{ V}$
- Modell der gemessenen Molekülorbitale
- e) HOMO-2
 - f) HOMO-1
 - g) HOMO
 - h) LUMO
- Topografie der Modelle der Molekülorbitale für ein flachliegendes Molekül
- i) HOMO-2
 - j) HOMO-1
 - k) HOMO
 - l) LUMO 48
- 4.9. Topografie des HOMO eines
- a) Im Uhrzeigersinn verkippten 6T-Moleküls
 - b) Gegen den Uhrzeigersinn verkippten 6T-Moleküls 50
- 4.10.
- a) Verkipptes Molekül auf einer flachen Unterlage
 - b) Geometrische Auswertung der STM-Abbildung des LUMO eines flachliegenden Moleküls
 - c) Geometrische Auswertung der STM-Abbildung des LUMO eines verkippten Moleküls
 - d) Geometrische Auswertung der STM-Abbildung des HOMO-2 zweier übereinander liegender gegensätzlich verkippter Moleküle 51
- 4.11. a) Schematische Darstellung der Molekülorbitale eines 6T-Dimers auf der 6T-Doppellage
- b) Konstruktion zur Bestimmung der relativen Positionen von Molekülen in der zweiten und dritten Monolage 53
- 4.12. a) Modell des 6T-Wachstum auf Au(100)
- b) 6T(010)-Oberfläche 55
- 4.13. 0,05 ML 6T/Au(110) - Wachstum von 1D Molekülstreifen
- a) Übersichtsbild
 - b) Höhenprofil senkrecht zu Molekülstreifen
 - c) Hochaufgelöste STM-Messung des Molekülstreifenendes und der Molekülstreifenmitte 57
- 4.14. a) (2x1) „missing row“ Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche
- b) Modell der Modifikation der Au(110)-Oberfläche durch 1D wachsende 6T-Molekülstreifen 58

4.15. 0,65 ML 6T/Au(110) - Packung der 1D Molekülstreifen	
a) Übersichtsbild	
b) Hochaufgelöste STM-Messung	
STM-Messung des Wachstums von 6T/Au(110) ab der dichtesten Packung der 1D Molekülstreifen	
c) 1 ML 6T/Au(110)	
d) 1,4 ML 6T/Au(110)	59
4.16. Modell des 6T-Wachstums auf Au(110)	
a) & b) 0,65 ML 6T/Au(110)	
c) 1,5 ML 6T/Au(110)	60
4.17. Wachstum von 6T/Ag(111)	
a) Übersichtsbild 1,5 ML 6T/Ag(111)	
b) Molekular aufgelöste STM-Messung der ersten Monolage	
c) Molekular aufgelöste STM-Messung der zweiten Monolage	
d) Rand einer 2D 6T-Insel auf der ersten Monolage - Vergleich der Richtung der Molekülreihen in der ersten und zweiten Monolage	
e) Rand einer 2D 6T-Insel auf der ersten Monolage - Vergleich der Molekülpositionen in der ersten und zweiten Monolage	
f) Schema der LEED-Messung an EC6T/Ag(111) von Soukopp et al. [21]	63
4.18. Wachstum von 6T/Ag(100):	
a) Übersichtsbild 1,5 ML 6T/Ag(100)	
b) geordnete Struktur I in der Monolage	
c) geordnete Struktur II in der Monolage	
d) ungeordnete Phase der Monolage	
e) Von Chen et al. dokumentierte Windmühlenstruktur bei Submonolagenbedeckung [34]	
f) Rand einer 2D 6T-Insel auf der ersten Monolage	
g) Hochaufgelöste STM-Messung der zweiten Monolage	65
5.1. z=konst. STS von 2 ML 6T/Au(100)	
a) Der höhenoffsetabhängige Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve und die dazugehörigen Messungen der differentiellen Leitfähigkeit	
b) Bestimmung der Bandlücke	69
5.2. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die 1F-, 2F-, 2H- und 3H-Struktur von 6T/Au(100) bei z=konst	71
5.3. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die 1F-, 2F-, 2H- und 3H-Struktur von 6T/Au(100) im Modus I=konst.	72
5.4. Normierte Darstellung der in Abbildung 5.2 gezeigten Spektren	73
5.5. z=konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die erste Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100)	76
5.6. I=konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die erste Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100)	78
5.7. Normierte Darstellung der in Abbildung 5.5 gezeigten Spektren.	79
5.8. z=konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die zweite Monolage 6T auf Au(100) und Ag(111)	81

5.9. I=konst. STS-Messungen der differentiellen Leitfähigkeit für die zweite Monolage 6T auf Au(100) und Ag(111)	81
5.10. Normierte Darstellung der in Abbildung 5.8 gezeigten Spektren	82
5.11. Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(100) und 6T/Au(100) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung	83
5.12. Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(111) und 6T/Ag(111) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung	85
5.13. Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ag(100) und 6T/Ag(100) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung	86
5.14. Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Au(110) und 6T/Au(110) in Abhängigkeit von der 6T-Bedeckung	87
5.15. Berechnung der Polarisationsenergien im 6T-Einkristall mittels SKPF-Methode .	90
5.16. Berechnung der Polarisationsenergien an der 6T(010)-Einkristalloberfläche in Abhängigkeit von der Lagentiefe der Ladung	91
5.17. Schematische Darstellung der Bindungsenergien der Zustände des neutrale 6T-Moleküls sowie des 6T-Kations, des 6T-Anions, des 6T-Dikations und des 6T-Dianions	93
5.18. Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips	94
5.19. Schematische Darstellung der Bindungsenergien der Zustände des neutrale 6T-Moleküls sowie des 6T-Kations, des 6T-Anions, des 6T-Dikations und des 6T-Dianions in der Gasphase und an der Elektrode des Voltameters	95
5.20. Die berechneten Bindungsenergien der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen im relaxierten Grundzustand für die auf Au(100) bestimmten Strukturen .	97
5.21. Abbildung 5.20 um die Bindungsenergien der Zustände der 6T-Ionen im unrelaxierten angeregten Zustand ergänzt	99
5.22. Die Substratabhängigkeit der berechneten Bindungsenergien der Zustände des 6T-Moleküls und der 6T-Ionen im relaxierten und unrelaxierten Anregungszustand für	
a) Die Monolage 6T auf Au(100), Au(110), Ag(111) und Ag(100)	
b) Die 2H-Struktur 6T auf Au(100) und Ag(111)	102
5.23. Die berechnete Polarisationsenergie in Abhängigkeit von der Position der Ladung in dicken 6T-Filmen auf Au(100)	107
5.24. Die berechneten Bindungsenergien des SOMO des 6T-Kations, des LUMO des 6T-Dikations, des SOMO des 6T-Anions und des LUMO des 6T-Dianions in Abhängigkeit von der Position der Ladung in dicken 6T-Schichten auf	
a) Au(100)	
b) Ag(111)	109
5.25. a) Die Austrittsarbeit 1 ML dicker 6T-Filme in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Substrats. Verlauf wurde im IDIS-Modell angepasst.	
b) Verbreiterung der 6T-Zustände entsprechend einer Lorentzkurve $w = 0,218 eV$	111
A.1. Funktionsprinzipien von	
a) OLED	
b) OPVC	
c) OFET	119

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich, gemäß dem § 5 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen-Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.06.2012, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt habe, die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe, noch keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer anderen Fakultät vorgelegt habe.

Halle (Saale), 20. November 2014

René Hammer

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: René Hammer
Geburtsdatum: 11.02.1983
Geburtsort: Oschatz
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

Seit 12/2008 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Physik, Fachgruppe Oberflächenphysik (Prof. Dr. W. Widdra)
10/2006-10/2007 Vertiefung auf dem Gebiet der Oberflächen- und Grenzflächenphysik im Rahmen der Diplomarbeit mit dem Titel:
„Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie der reinen und Sexithiophen-bedeckten Au(100) Oberfläche bei tiefen Temperaturen“
10/2002-11/2007 Erfolgreich abgeschlossenes Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Zivildienst

08/2001 - 05/2002 Hol- und Bringedienst im Krankenhaus Oschatz

Schulausbildung

08/1993 - 06/2001 Thomas-Mann-Gymnasium in Oschatz mit Abschluss Abitur
08/1989 - 07/1993 Grundschule Borna bei Oschatz

Auslandsaufenthalt

12/2007 - 11/2008 Australien (Work and Travel)

Halle (Saale), 20. November 2014

Publikationsliste

Veröffentlichungen in Fachjournalen:

1. R. HAMMER, A. SANDER, S. FÖRSTER, M. KIEL, K. MEINEL UND W. WIDDRA:
Surface reconstruction of Au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection
Physical Review B, 90(3): 035446, 2014
2. ANKE SANDER, RENE HAMMER, KLAUS DUNCKER, STEFAN FÖRSTER, AND WOLF WIDDRA:
Thermally and photoinduced polymerisation of ultrathin sexithiophene films
The Journal of Chemical Physics, 141: 104704, 2014
3. S. FÖRSTER, K. MEINEL, R. HAMMER, M. TRAUTMANN AND W. WIDDRA:
Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system
Nature, 502: 215-8, 2013

Vorträge auf Konferenzen:

1. R. HAMMER , A. SANDER , M. KIEL , K. MEINEL UND W. WIDDRA:
SPA-LEED and STM studies of the reconstructed Au(100)surface
SPA-LEED Workshop (2013).
2. R. HAMMER, A. SANDER, M. KIEL, K. MEINEL UND W. WIDDRA:
SPALEED and STM studies of the reconstructed Au(100) surface
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2013).
3. R. HAMMER, T. LEOPOLD UND W. WIDDRA:
1D growth of α -Sexithiophene on Au(110)
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2012).
4. R. HAMMER, A. SANDER, K. DUNCKER UND W. WIDDRA :
Scanning tunneling spectroscopy and microscopy of α -sexithiophene films on Au(100)
European Conference on Surface Science (2011).
5. R. HAMMER, A. SANDER, K. DUNCKER UND W. WIDDRA:
Scanning tunneling spectroscopy and microscopy of α -sexithiophene films on Au(100))
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2011).

Danksagung

Ich danke der gesamten Fachgruppe Oberflächenphysik für die stets freundliche und hilfsbereite Atmosphäre. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolf Widdra, Dr. Klaus Meinel, Ralf Kulla und Dr. Stefan Förster. Ich danke Prof. Dr. Widdra für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Fachgruppe anzufertigen, die er mit einem beeindruckenden Engagement leitet und für die er hervorragende Voraussetzung für ein wissenschaftliches Arbeiten an der Spitze der Forschung schafft. Ich danke ihm auch für die stets konstruktiven und intensiven fachlichen Diskussionen, seine offene Art und die herzliche Betreuung. Insbesondere möchte ich mich bei ihm für sein Verständnis danken, welches er mir in schwierigen privaten Situationen entgegengebracht hat. Dr. Klaus Meinel danke ich für das Lektorat der Arbeit. Er half mir und lehrte mich gemäß seiner Aussage, dass man „nur am gehobelten Brett den einzelnen Span spürt“, fachliche Erkenntnisse in verständliche Art und Weise darzustellen und die Arbeit literarisch zu verfeinern. Ralf Kulla danke ich für die Konstruktion dieses wunderbaren STM's, der Unterstützung bei der Planung der Präparationskammer und für seine fachliche Kompetenz in allen technischen Fragestellungen. Ich danke Dr. Stefan Förster. Von ihm habe ich in meiner Zeit als Doktorand viel über die Illustration komplexer physikalischer Phänomene gelernt.

Ich danke Konrad Gillmeister und Martin Trautmann, welche wie ich in den letzten Monaten die intensive Zeit des Schreibens durchlebt haben, für die vereinzelt gemütlichen Stunden nach Arbeit, in denen man sich Mut gemacht hat und über die Sorgen als Doktorand in der Endphase seiner Arbeit sprechen konnte.

Schließlich möchte ich meiner bezaubernden Freundin, Romy Rudloff, für das Korrekturlesen, für die Unterstützung in den alltäglichen Dingen des Lebens und vor allem für ihre liebevollen Ermunterungen in schwierigen Phasen danken.