Oberflächensensitive Untersuchungen zum Wachstum, zur Morphologie sowie zur Struktur und den elektronischen Eigenschaften von Molekülen für Organische Elektronik

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Sabine-Antonia Savu

aus Cimpulung/ Rumänien

Tübingen

2014

Tag der mündlichen Qualifikation:	05.06.2014
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	PD Dr. Benedetta Casu
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Reinhold Fink

Gewidmet

ALL DEN STARKEN FRAUEN

IN MEINEM LEBEN

0 INHALT

1 Einleitung und Motivation 9

1.1 Aufbau und Struktur der Arbeit 11

2 Theoretische und Physikalische Grundlagen 13

2.1 Moleküle und Substrate 13

2.1.1 Substituierte Pentacene 13

2.1.2 Diindenoperylen 16

2.1.3 Gold als Substrat 17

2.2 Moleküle auf Oberflächen 20

2.2.1 Organische Molekularstrahl Deposition 20

2.2.2 Wachstum 21

2.3 Theoretische Grundlagen der verwendeten Methoden 24

2.3.1 Photoemissionsspektroskopie 24

2.3.2 Nahkanten-Röntgenabsorptions-Spektroskopie 32

2.3.3 Rasterkraftmikroskopie 36

3 Experimenteller Teil 39

3.1 Messmethoden 39

3.1.1 Allgemeiner Aufbau der Experimente 39

3.1.2 X-Ray- und UV- Photoemissionspektroskopie im Labor 41

3.1.3 Anregung mit Synchrotronstrahlung 42

3.1.4 Nahkanten-Röntgenabsorptions- und Photoemissionsspektroskopie am Synchrotron 43

3.1.5 Rasterkraftmikroskopie 44

3.2 Probenpräparation 44
3.2.1 Präparation der Substrate 44
3.2.2 Präparation der organischen Schichten 46
3.3 Datenauswertung 47
4 Ergebnisse und Diskussion 49
4.1 Untersuchung der elektronischen Struktur von Substituierten Pentacenen 49
4.1.1 Überprüfung der Intaktheit der Moleküle 50
4.1.2 Wachstum und Orientierung 55
4.1.3 Substituierte Pentacene 61
4.1.4 Peakfitanalyse 73
4.1.5 Surface core level shifts 83
4.2 Untersuchung der Grenzfläche zwischen π- konjugierten organischen Molekülen und Gold 89
4.2.1 Diindenoperylen/ Au(100) Grenzfläche: Image potential screening 91
4.2.2 Untersuchung der Grenzfläche zwischen substituierten Pentacenen und Goldeinkristallen: Charge transfer in physisorbierten Systemen 93
4.2.3 Physisorption: Ein Vergleich unterschiedlicher Abschirmungseffekte an der Grenzfläche 107
4.3 Wachstum polycyclischer konjugierter Aromaten auf Goldeinkristallen 110
4.3.1 Diindenoperylen auf unterschiedlichen Goldeinkristallen 111
4.3.2 Einfluss der Substratgeometrie: Diindenoperylen auf Au(100), Au(110) und Au(111) 117
4.3.3 Morphologie und Wachstum substituierter Pentacene 125
5 Zusammenfassung und Ausblick 133
6 Anhang 137
7 Literatur 145
8 Beiträge 155

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Das Leben heutzutage spielt sich in einer hoch technisierten Welt ab, angefangen von Lichtschaltern, über Smartphones sowie Computer bis hin zu E-Readern, Putzrobotern und selbst reinigenden Toiletten. Die meisten elektronischen Bauteile basieren nach wie vor auf Silizium. Dieses Material hat neben den offensichtlichen Vorteilen, wie eine hohe Effizienz und gut erforschte Systeme, auch einige große Nachteile. Einerseits ist die aufwendige Produktion, mit einem großen Energieverbrauch verbunden, andererseits ist aber auch kein großer Spielraum zur Entwicklung neuartiger Elektronik vorhanden, da die chemische Flexibilität gering ist. Durch die Synthese neuartiger kohlenstoffbasierender Materialien können elektronische Bauteile hergestellt werden, welche mit Silizium nicht realisierbar sind. Diese ungewöhnlichen Eigenschaften sind in der chemischen Synthese begründet, durch die eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle und Polymere mit unterschiedlichen Attributen herstellbar sind. Dadurch können Bauteile produziert werden, die dann von Vorteil sind, wenn ein geringes Gewicht, mechanische Flexibilität, Transparenz und ein geringer Stromverbrauch eine Rolle spielen.

Mitte der Siebziger wurden die ersten leitenden Polymerhalbleiter basierend auf Kohlenstoff charakterisiert.[1] Aufgrund dieser grundlegenden Arbeiten erhielten A. G. MacDiarmid und A. J. Heeger im Jahr 2000 den Nobelpreis. Jahre später wurde von Tang und VanSlyke die erste organische Leuchtdiode (OLED) präsentiert.[2] Zeitgleich konnten auch Tsumara et al. den ersten organischen Feldeffekttransitor (OFET) herstellen.[3] Damit war ein neues Forschungsgebiet entstanden: die organische Elektronik. Heutzutage, knapp

20 Jahre später, sind organisch-elektronische Bauteile Teil unseres Alltags geworden. Gerade OLEDs werden kommerziell genutzt und die meisten Mobiltelefon Nutzer sind damit sicherlich schon in Berührung gekommen. Viele Displays, wie beispielsweise die der Samsung Galaxy Reihe basieren auf organischen Leuchtdioden. Aber auch für größere Displays scheint sich diese Technologie durchzusetzen. Auf der IFA 2013 stellte LG einen gebogenen 77 Zoll OLED-Fernseher vor, der aufgrund der speziellen Bildschirmform eine besonders gute Tiefenwirkung hat, zusätzlich ist die Farbqualität besser und das bei einem geringerem Stromverbrauch.[4] Ein weiterer Vorteil ist auch, dass im Gegensatz zu LCD Bildschirmen OLED Displays keine zusätzliche Beleuchtung benötigen, da sie ihr eigenes Licht via Elektrolumineszenz generieren können. Aus diesem Grund sind sie als Leuchtmittel geeignet mit deren Hilfe sich völlig neue Beleuchtungskonzepte entwickeln lassen können. Auf der anderen Seite steckt die kommerzielle Anwendung organischer Solarzellen noch in den Kinderschuhen und auch OFETs sind noch nicht marktreif. Dadurch dass dieses Gebiet noch so jung ist, gilt es viele ungeklärte Fragen zu beantworten sowie auch einige Herausforderungen zu meistern. Einerseits kann eine zu geringe Ladungsträgermobilität in organischen Molekülen ein Problem darstellen, aber auch Degradationsprozesse können eine Rolle spielen.[5] Des Weiteren ist es schwierig Moleküle mit den gewünschten elektronischen Eigenschaften zu designen. Viele Faktoren sind für die Deviceperformance verantwortlich und einer der wichtigsten davon ist die Ladungsträgermobilität, welche so groß wie möglich sein sollte, um einen guten Ladungstransport zu ermöglichen. Zwei Parameter sind in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung: die Transferenergie und die Reorganisationsenergie.[5] Erstere bezieht sich auf den energetischen Abstand zwischen dem höchst besetzten Molekülorbital (HOMO: highest occupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital). Dieser wiederum hängt von dem verwendeten Molekül selbst ab, beispielsweise die Größe des konjugierten π-Systems, sowie auch die Substituenten spielen eine Rolle, aber auch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, im speziellen die Überlappung der π-Elektronen-Wolken benachbarter Moleküle sind von Bedeutung.[6] Die

Reorganisationsenergie wiederum steht im Zusammenhang mit der Energie, die ein Ladungsträger verliert, während er eine Schicht durchquert.[5] Diese hängt von der Konjugation des Systems und der Anordnung der Moleküle ab.[5] Idealerweise ist dabei die Transferenergie groß und die Reorganisationsenergie klein.[7,8] In jedem Fall werden beide Energien stark durch die Morphologie und molekulare Orientierung beeinflusst. Um die Performance nachhaltig verbessern zu können, sind nicht nur die elektronische Struktur der Moleküle und deren Wachstum von Bedeutung, sondern auch die Eigenschaften die ein Material im Kontakt mit einem anderen Material hat.[9] Für die letzten Punkte ein tiefgreifendes Verständnis zu entwickeln, gestaltet sich als schwierig, da es noch keine einheitliche Theorie gibt, welche das Wachstum organischer Dünnschichtsysteme beschreibt. Um einen besseren allgemeinen Einblick zu erlangen, ist es daher wichtig kontrollierte, sowie auch definierte Dünnschichtsysteme zu untersuchen und zu charakterisieren, sowie diese Systeme mit bereits untersuchten zu vergleichen.

1.1 Aufbau und Struktur der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum und die elektronischen Eigenschaften substituierter Pentacene (Pen) und Diindenoperylen (DIP) auf Goldeinkristallen untersucht. Im ersten Kapitel werden die verwendeten Moleküle und Substrate vorgestellt. Die unterschiedlichen Systeme wurden mittels Röntgen- und Ultraviolettphotoemission (XPS: *X-RAY-Photoemissionspectroscopy*; UPS: *Ultraviolet-Photoemissionspectroscopy*), Röntgenabsorption (XAS: *X-Ray Absorption*) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM: *Atomic Force Microscopy*) untersucht, deren theoretische Grundlagen ebenfalls erläutert werden. Im zweiten Kapitel werden die verwendeten Geräte und experimentellen Hintergründe, wie Probenpräparation und Datenauswertung beschrieben.

Der dritte Teil dieser Arbeit stellt die erhaltenen Ergebnissen vor, welche ausführlich diskutiert werden. Dabei gliedert sich dieser Teil in drei Gebiete. Als erstes werden die elektronischen Strukturen der substituierten Pentacene untersucht, sowie auch der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten diskutiert werden. Im nächsten Abschnitt werden die Grenzflächeneigenschaften dieser Moleküle analysiert und mit dem gut charakterisierten Dünnschichtsystem, namentlich Diindenoperylen auf Au(100), verglichen. Im letzen Teil werden die Wachstumsprozesse und Mechanismen dieser Systeme erläutert. Zunächst sollen dabei die Untersuchungen von DIP auf unterschiedlichen einkristallinen Goldsubstraten vorgestellt und mittels Theorien diskutiert werden, welche aufgrund von Wachstumsprozessen anorganischer Materialen etabliert sind. Anschließend werden die Wachstumsmechanismen der substituierten Pentacene untersucht.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein möglichst grundlegendes Verständnis der untersuchten Systeme zu entwickeln. Durch Anwendung unterschiedlicher Techniken, die komplementäre Informationen liefern, ist es möglich, ein vollständiges Bild des Wachstums zu erhalten. Nur durch eine genaue und gründliche Charakterisierung können Effekte beobachtet werden, welche eventuell eine generelle Relevanz haben. Aus diesem Grund wurde eine streng kontrollierte *in situ* Präparation durchgeführt und als Substrate ausschließlich Einkristalle verwendet. Dadurch wurde die Anzahl der auf das System einflussnehmenden Parameter möglichst gering gehalten.

2 THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die theoretischen und physikalischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit erläutert. Als erstes werden die verwendeten Moleküle und Substrate vorgestellt. Anschließend folgt eine Beschreibung der physikalischen Hintergründe der Präparation im Rahmen der organischen Molekularstrahl Deposition, sowie eine kurze Einführung über das Wachstum organischer Schichten. Zum Schluss werden die verwendeten Messtechniken beschrieben.

2.1 MOLEKÜLE UND SUBSTRATE

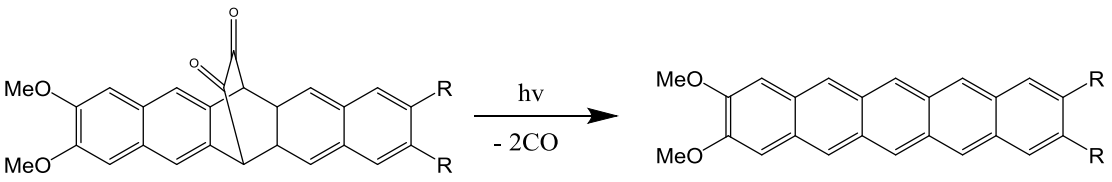
2.1.1 SUBSTITUIERTE PENTACENE

Pentacen (PEN) ist neben Phthalocyaninen (Pc), Thiophenen und Diindenoperylen eines der meist untersuchten organischen Moleküle im Zusammenhang mit organisch-elektronischen Bauteilen. Der Grund dafür ist die bereits erfolgreiche Anwendung von Pentacen in organischen Feldeffekttransitoren,[10-13] die durch seine hervorragenden Eigenschaften ermöglicht wird, wie einerseits die hohe Ladungsträgermobilität ($5 cm^2/Vs$)[14] in der kristallinen Phase, sowie die Möglichkeit hoch geordnete Schichten auszubilden.[15-19] Pentacen gehört zur Homologen Reihe der Acene und besteht aus fünf linear annelierten Benzolringen. Es besitzt eine Dichte von 1.32

g/cm^3,[19,20] und kristallisiert in einem triklinischen Gitter, bei dem die Einheitszelle aus zwei Molekülen besteht, die *face to edge* (*herringbone structure*) angeordnet sind. Diese Struktur ist typisch für konjugierte Polyaromaten.[19,20] In der Einheitszelle stehen die Moleküle mit ihrer langen Achse senkrecht zur (001)-Ebene.[19,20] Pentacen bildet zwei unterschiedliche Polymorphismen aus, die sich anhand des (001)-Ebenenabstandes (14.1 Å oder 15 Å) unterscheiden.[19,20] Etwas anders verhält sich Pentacen auf Substraten mit denen es nur eine schwache Wechselwirkung erfährt, wie beispielsweise SiO_2. In der sogenannten Dünnschichtphase verändert sich der Abstand der (001)-Ebenen auf 15.5 Å, jedoch kann sich die Orientierung der Moleküle in der Einheitszelle abhängig vom Substrat ändern.[21] Dabei sind die Moleküle mit ihrer langen Achse senkrecht zur Substratebene ausgerichtet, sodass die (001)-Ebene wiederum parallel zum Substrat steht. Auf einkristallinem Gold hingegen sind die Pentacenmoleküle in der ersten Monolage mit ihrer langen Achse parallel zur Substratebene ausgerichtet. Ab der zweiten Schicht fangen sie langsam an sich aufzurichten ($\alpha = 34°$; Winkel zwichen Substrat und kurzer Molekülachse), wobei die lange Achse immer noch parallel zur Substratebene bleibt. Die Orientierung der Moleküle zueinander erfolgt wiederrum in der *herringbone* Anordnung. Wie bei vielen anderen organischen Molekülen ist auch bei Pentacen der Ladungstransport anisotrop und innerhalb der (001)-Ebene am größten.[22]

Durch Einführung von Substituenten kann man sich Moleküle mit gewünschten Eigenschaften „zurechtschneidern“, und dadurch beispielsweise die elektronische Struktur, die Stabilität oder die Löslichkeit beeinflussen und verändern. Gerade bei Pentacen können die elektronischen Eigenschaften durch elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten beeinflusst werden.[13,23-27] Dabei spielt nicht nur die Art der Substituenten eine Rolle sondern auch ihre Position im Pentacen-Grundgerüst.[28] Durch Änderung der Substituentenposition können sowohl die elektronischen Niveaus wie auch die Bandlücke unabhängig voneinander verändert werden.[28] In dieser Arbeit werden die endständig substituierten Pentacen Derivate 2,3,9,10-Tetramethoxy-Pentacen (MOP)[29], 2,3-Difluoro-9,10-Dimethoxy-Pentacen

(MOPF)[29], sowie auch 2,3,9,10 Tetrafluoropentacen (F4PEN) untersucht.[30] Die Synthese für MOP und MOPF erfolgte aus dem jeweils zugehörigen α-Diketon, welches mittels einer photochemischen Reaktion decarbolixiert wurde wie Abb.1 zeigt.[29]



1; R = OMe
2: R = F

Abbildung 1: Letzter Reaktionsschritt der MOP/MOPF Synthese. Dabei wird der Präkursor unter Bestrahlung decarboxyliert.

Dabei bilden MOP Moleküle rote Kristalle und MOPF Moleküle ein dunkelblaues Pulver aus.[29] Anhand der unterschiedlichen Farben kann man auf Unterschiede in den Bandlücken der beiden Moleküle schließen. Mittels theoretischer Rechnungen wurden 2.31 eV für MOP sowie 2.25 eV für MOPF als Bandlücke ermittelt.[29]

Die Synthese von Tetrafluoropentacen erfolgte aus dem Ethenopentacen-Präkursor, mittels einer thermischen Abspaltung über eine Diels-Alder Reaktion wie in Abb.2 dargestellt.[30]

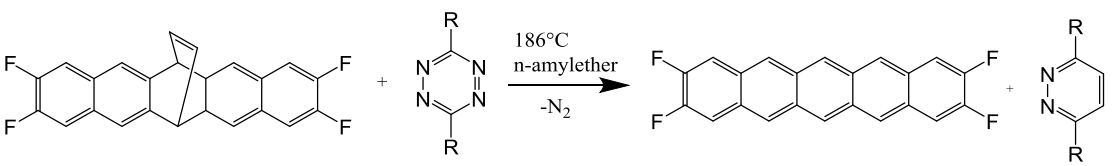


Abbildung 2: Reaktionsschema zur F4PEN Synthese. Durch eine thermische Abspaltung wird das Produkt erhalten.

Die Methoxy-Substituenten erhöhen die Elektronendichte im Molekül, während die Fluor-Substituenten Elektronendichte aus dem Molekül ziehen.[29] Aufgrund der vier endständig substituierten Methoxygruppen bzw. Fluoratome sind MOP und F4PEN symmetrische Moleküle ohne Dipolmoment mit der Punktgruppe D_{2h}.[29,30] MOPF hingegen besitzt aufgrund seiner elektronenziehenden und schiebenden Substituenten, einen Dipolmoment (5.4 D). Diese Art der Substitution wird auch als Push-Pull System bezeichnet.[29] Dadurch wird jedoch die Symmetrie im Molekül erniedrigt und weist daher die Punktgruppe C_{2v} auf.[29]

2.1.2 DIINDENOPERYLEN

Diindenoperylen (DIP) ist eine aromatische Kohlenwasserstoffverbindung bestehend aus einer Peryleneinheit an der zwei Indengruppen anneliert sind. Aufgrund des polycyclischen und aromatischen Charakters ist das Molekül planar.

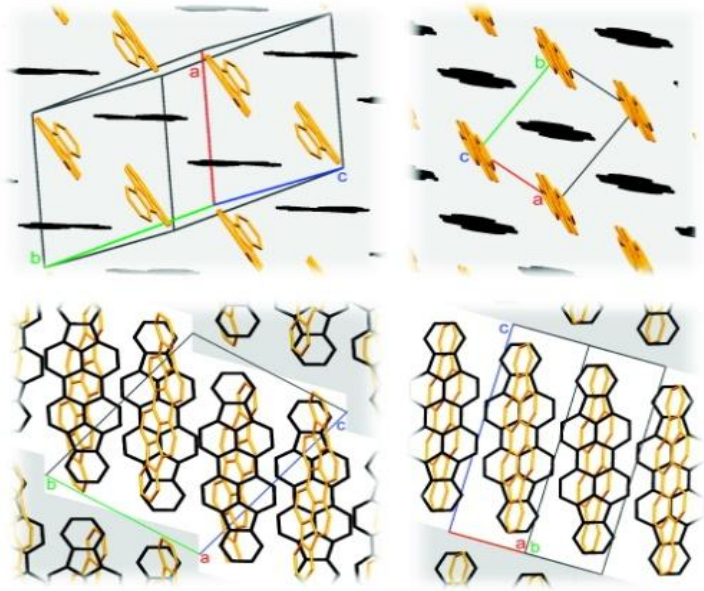


Abbildung 3: Schematische Darstellung der DIP Volumenstrukturen in der α– und β-Phase.[31]

DIP wurde bereits 1934 von Braun und Manz synthetisiert und hat in den letzten Jahren erneutes Interesse entfacht, da es für die Anwendung in organischen Bauteilen geeignet erscheint.[32] Dies ist auf die guten Dünnschichteigenschaften des Moleküls zurückzuführen, wie beispielsweise eine hohe Ladungsträgermobilität, eine gute thermische Stabilität und die Fähigkeit hochgeordnete Schichten auszubilden.[33-36] Als Einkristall kann DIP in zwei unterschiedlichen Phasen kristallisieren. Bei Raumtemperatur (RT) existiert die trikline α-Phase mit vier Molekülen pro Einheitszelle, die sich ab Temperaturen von 403 K in die monokline β-Phase umwandelt, mit zwei Molekülen pro Einheitszelle (Abb.3).[31] Die molekulare Ausrichtung von dünnen Diindenoperylenschichten auf SiO_2 entspricht der β-Phase.[37] Die Gitterparameter beider Phasen sind in Tab.1 wiedergegeben. Beide Phasen weisen eine *herringbone* Struktur auf.

Tabelle 1: DIP Strukturparameter

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	d (001) [nm]
α	11.7	13	15	98°	98°	115°	1.29
β	7.2	8.5	16.8		92°		1.68

2.1.3 GOLD ALS SUBSTRAT

Die verwendeten Moleküle wurden auf unterschiedliche einkristalline Goldsubstrate aufgedampft. Gold wird nach wie vor, trotz seines hohen Preises in der Elektronikindustrie häufig verwendet. Die Gründe dafür sind vielfältig. Einerseits spielt sicherlich die gute Kontaktgabe eine wichtige Rolle, sowie die hohe Duktilität, aber auch die Korrosionsbeständigkeit und die leichte Verarbeitbarkeit dieses Materials sind Ursachen für seine fortwährende Beliebtheit. Gerade die Grenzfläche zwischen Organik und Metall ist von besonderem Interesse, da sie die elektronischen Eigenschaften der Dünnschichten prägt und dadurch auch die Performance elektronischer Bauteile stark beeinflusst. Um eine sehr genaue Kontrolle über die

Eigenschaften eines Substrates zu haben empfiehlt es sich bei der Untersuchung von neuen Molekülen mit sogenannten Einkristallen anzufangen, da diese über eine sehr genau definierte Oberfläche verfügen.

Gold(111)

Gold kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Phase (fcc, *face centered cubic*). Abbildung 4 zeigt schematisch die unrekonstruierte (111)-Ebene.

Zur Beschreibung der Kristalloberfläche werden Gitterebenen verwendet, welche durch die Miller-Indizes (hkl) beschrieben werden. Diese repräsentieren den reziproken Gittervektor, welcher senkrecht zur Gitterebene steht. Das bedeutet für die (111)-Ebene, dass die Raumdiagonale senkrecht zur ihr steht. Au(111) bildet eine Ausnahme unter den Metallen welche in der fcc Phase kristallisieren, da es als Überstruktur die sogenannte „*herringbone structure*“ bildet. Sie wurde erstmals mittels STM von Wöll et. al.[38] entdeckt. Die lange Achse der Einheitszelle ist entlang der [1-10] Richtung ausgerichtet und weist zwei nahe gelegene Erhebungen entlang der [11-2] Richtung auf.[38] Darin sind abwechselnd ABC (fcc) und ABA (hcp *hexagonal close packed*) gepackte Domänen enthalten. Zusätzlich findet eine Kontraktion um 4.55% entlang der [1-11] Richtung statt, da sich die 23 Atome der Einheitszelle auf 22 Gitterplätze verteilen.[39]

Gold(110)

Die Au(110) Oberfläche zeichnet sich durch eine starke Anisotropie, aufgrund von unterschiedlichen Atomabständen entlang der beiden Richtungen aus (Abb.4). Es bilden sich Gräben entlang der [-110] Richtung aus. Das kann zu unterschiedlichen Diffusionsenergien und Adsorptionsenergien führen, je nachdem ob die Atome entlang oder senkrecht zu diesen Gräben adsorbieren. So ein Verhalten wurde für die Adsorption von Kupfer auf Pd(110) beobachtet. Die Kupferatome bilden lange Nadeln entlang der [-110] Richtung aus.[40]

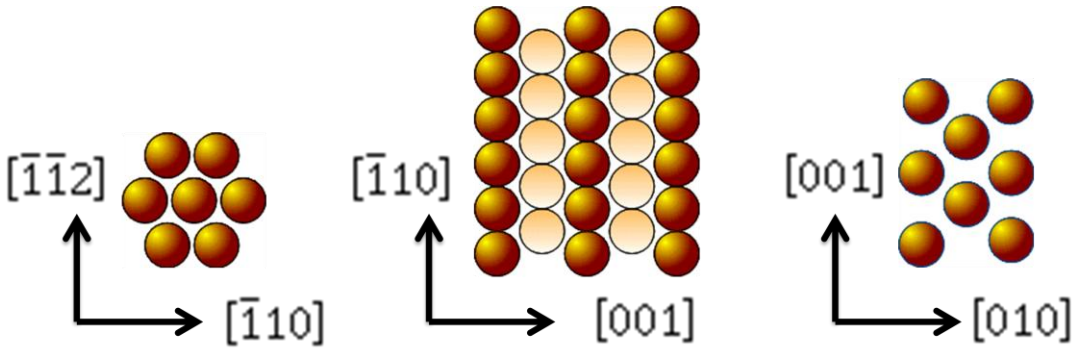


Abbildung 4: Skizzenartige Darstellung aller niedrig indizierter Goldoberflächen (Au(111), Au(110), Au(100))

Wie für alle niedrig indizierten Goldoberflächen gibt es auch Rekonstruktionen der (110)-Oberfläche. Beispielweise die (1x2) Überstruktur, bei der im Vergleich zur nicht rekonstruierten Oberfläche jede zweite Atomreihe entlang der [-110] Richtung fehlt. Aus diesem Grund wird sie auch *"missing-row"* Rekonstruktion genannt.[41]

Gold(100)

Die letzte hier vorgestellte niedrig indizierte Goldoberfläche weist ebenfalls eine leichte Anisotropie auf, begünstigt durch die quasi hexagonale Symmetrie der obersten Schicht (Abb.4). Diese Rekonstruktion hat sie sowohl mit der Pt(100) wie auch mit der Ir(100) Oberfläche gemein. Der Versatz der obersten hexagonal angeordneten Lage zu den unteren Schichten führt zu einer Spannung, die durch eine Kontraktion sowie Stauchung dieser entlastet wird. Dadurch werden Furchen in einem jeweiligen Abstand von 14.4 Å ausgebildet.[42]

2.2 MOLEKÜLE AUF OBERFLÄCHEN

2.2.1 ORGANISCHE MOLEKULARSTRAHL DEPOSITION

Die Eigenschaften eines Films und somit der Ladungstransport hängen einerseits von der gewählten Molekül-Substrat Kombination ab, anderseits jedoch spielt die Präparation der Schicht auch eine keinesfalls zu vernachlässigende Rolle.[43-46] Beispielsweise wurden unterschiedliche Polymorphe für aufgedampfte und aus Lösung hergestellte Pentacenschichten gefunden wodurch sich ebenfalls die elektronischen Eigenschaften der Schicht unterschieden.[19] Zusätzlich beeinflussen auch die gewählten Präparationsparameter beim Aufdampfen im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) das Wachstum der Dünnschichten wie Studien von Perylen auf $Al_2O_3/Ni_3Al(111)$, sowie auf unterschiedlichen Siliziumoxid Substraten gezeigt haben.[45,46] Um genau zu verstehen was auf der Grenzfläche zwischen Organik und Metall passiert ist eine streng kontrollierte Präparation der Dünnschichten daher unerlässlich. Mit der Methode der Organischen Molekularstrahl Deposition (OMBD *Organic Molecular Beam Deposition*) ist es möglich Schichtsysteme unter sehr genau kontrollierten Bedingungen herzustellen. Diese kann als Erweiterung der Molekularstrahl Epitaxie betrachtet werden, welche sich hauptsächlich auf anorganische Schichten bezieht, wobei auch organische Schichten epitaktisch gewachsen werden können.[47] Bei vielen organischen Molekülen handelt es sich um sogenanntes "quasi epitaktisches Wachstum", da die Gitterkonstanten des Substrats nicht zwingend mit denen des Films zusammenpassen müssen. Daher müssen nicht unbedingt definierte Grenzflächen und hochgeordnete Schichten erhalten werden.[47] Die wichtigste Voraussetzung für eine kontrollierte Präparation ist die Umgebung, d.h. diese sollte möglichst sauber sein und das wiederum lässt sich mit Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen realisieren. Gerade für die Erzeugung des Molekularstrahls sind UHV-Bedingungen zwingend notwendig, da die Moleküle weder mit gleichen noch mit Molekülen aus der Umgebung oder den Wänden der Verdampferzelle zusammenstoßen sollten.[47] Aus diesen Grund wird zum Aufbringen der organischen Schicht eine Knudsenzelle verwendet,

diese kann über eine Art Lochblende verfügen, um den Strahl noch zusätzlich zu fokussieren und/oder einen Shutter mit deren Hilfe es möglich ist den Strahl an- bzw. auszuschalten. Als Substrat wird meist eine einkristalline Oberfläche mit niedrigen Miller Indices verwendet, welche mittels Sputtering (beschießen der Probe mit Argonionen) und Annealing (Tempern der Probe) solange gereinigt wird bis eine sehr saubere und hochgeordnete Oberfläche erhalten wird. Die Reinheit der Oberfläche kann *in situ* mittels X-Ray Photoelektronenspektroskopie (XPS), Augerelektronenspektroskopie (AES) und UV-Photoelektronen Spektroskopie (UPS) überprüft werden, während man mit Hilfe von Beugungsmethoden wie beispielsweise Low Energy Electron Diffraction (LEED) oder mikroskopische Methoden wie Rastertunnelmikroskopie (STM *Scanning Tunneling Microscopy*) und Rasterkraftmikroskopie auf die Ordnung der Oberfläche schließen kann.[43] Zusätzliche Faktoren welche das Schichtwachstum beeinflussen sind die Substrattemperatur und die Aufdampfrate, die mit einem Schwingquarz und/oder Massenspektrometer überwacht werden können. Dadurch erhält man erste Information über die Dicke der entstandenen Schicht, jedoch können die so erhalten Werte von dem realen Werten stark abweichen aufgrund unterschiedlicher Haftkoeffizienten, Desorptionsprozesse, sowie eine geringe Empfindlichkeit des Messgerätes. Nur durch eine sehr genaue Überwachung all dieser Parameter ist es möglich reproduzierbare Schichten und Schichtsysteme herzustellen.[47]

2.2.2 WACHSTUM

Um das Wachstum dünner Schichten untersuchen zu können ist eine genaue Kontrolle der Präparation, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, von großer Bedeutung. Gerade Parameter wie Substrattemperatur, Aufdampfrate und die kristallographische Orientierung beeinflussen die Morphologie dünner Schichten. [43,45,46] Es spielen sowohl thermodynamische wie auch kinetische Aspekte eine wichtige Rolle.[48,49] Dabei ist es erforderlich, dass Adsorptions- und Desorptionsprozesse nicht im Gleichgewicht sind, da sonst Schichtwachstum nicht möglich ist.[49] Um gleichmäßige Filme zu erhalten ist

eine genügend hohe Diffusionsrate erforderlich. Ist die Diffusionsrate zu gering, können sich die Moleküle aufgrund ihrer zu niedrigen kinetischen Energie nicht mehr ordnen und es entstehen raue Schichten.[50]

Auf welche Art Moleküle auf Oberflächen wachsen, wird maßgeblich durch die Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Substrat Wechselwirkung beeinflusst. Reines Inselwachstum wird erhalten, wenn die Keimbildung in drei Dimensionen erfolgt. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist größer als die von Molekül und Substrat. Das genaue Gegenteil erfolgt beim Schicht-für-Schichtwachstum. Hier entsteht die Keimbildung zweidimensional und man erhält geschlossene Schichten. Das ist jedoch nur möglich wenn die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Substrat größer ist als die der Moleküle untereinander. Jede weitere Schicht, die ausgebildet wird, erfährt eine schwächere Wechselwirkung mit dem Substrat. Irgendwann ist die Wechselwirkung der Moleküle zueinander größer und es bilden sich Inseln. Das ist das sogenannte Stranski-Krastanov-Wachstum, welches für organische Schichten am häufigsten beobachtet wurde.[49]

Grundsätzlich können drei Arten von Wachstum unterschieden werden die erstmals von E. Bauer eingeteilt wurden und in Abb. 5 schematisch aufgezeigt sind.[48]

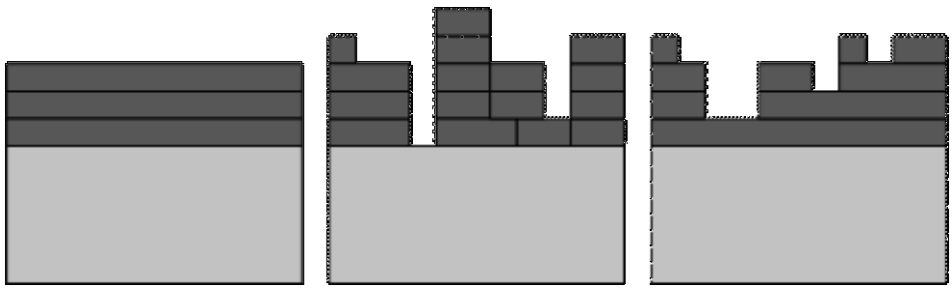


Abbildung 5: Darstellung der drei unterschiedlichen Wachstumsmodi: Schicht-für-Schichtwachstum (Frank-van-der-Merwe); reines Inselwachstum (Volmer-Weber) Schicht plus Insel Wachstum (Stranski-Krastanov);.

Frank-van-der-Merwe-Wachstum: Es entstehen geschlossene Moleküllagen die Schicht-für-Schicht wachsen, da die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Molekülen deutlich größer ist als die der Moleküle untereinander. Diese Art des Wachstums zeichnet sich durch sehr homogene Filme aus.

Volmer-Weber-Wachstum: Hierbei handelt es sich um reines Inselwachstum. Direkt zu Beginn bilden sich Inseln aus, ohne dass eine geschlossene Schicht aus Molekülen entsteht, da diese untereinander eine deutlich stärkere Wechselwirkung im Vergleich mit dem Substrat erfahren. In dickeren Schichten können die Lücken zwischen den Inseln geschlossen werden. Die Filme zeigen jedoch meist eine hohe Rauigkeit auf.

Stranski-Krastanov-Wachstum: Die ersten Monolagen entsprechen einem Schicht-für-Schichtwachstum, das später in reines Inselwachstum übergeht. Zu Anfang überwiegt die Molekül-Substrat-Wechselwirkung. Je weiter die Moleküle sich jedoch vom Substrat entfernen umso schwächer wird die Interaktion zum Substrat und die Wechselwirkung der Moleküle untereinander gewinnt zunehmend an Bedeutung. Diese Art des Wachstums ist eine Mischform der beiden vorhergehenden Extreme. Die Topographie der Filme ist auch hier eher rau.

Mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie kann untersucht werden, welche Art des Wachstums vorliegt. Dafür wird die Intensität des Substratsignals gegen die nominelle Schichtdicke oder die Aufdampfzeit aufgetragen, wie in Abb.6 gezeigt. Bei einer schnellen Abnahme des Substrat Signals und einer kompletten Bedeckung nach wenigen Monolagen kann von einem Schicht-für-Schichtwachstum ausgegangen werden. Viel langsamer erfolgt diese Abnahme bei reinem Inselwachstum, da trotz der großen Inseln das Substrat immer noch gut zu sehen ist. Das Stranski-Krastanov-Wachstum vereint die beiden zuvor genannten Arten, was sich auch anhand des schichtdickenabhängigen Substratsignals erkennen lässt. Am Anfang erhält man einen steilen so gut wie linearen Abfall, der nach einer Weile, meist gut sichtbar durch einen Knick,

stark abnimmt. Dieser Knick zeigt an ab welchen nominellen Schichtdicken das Lagen-für-Lagenwachstum aufhört und das reine Inselwachstum beginnt.

a) b) c)

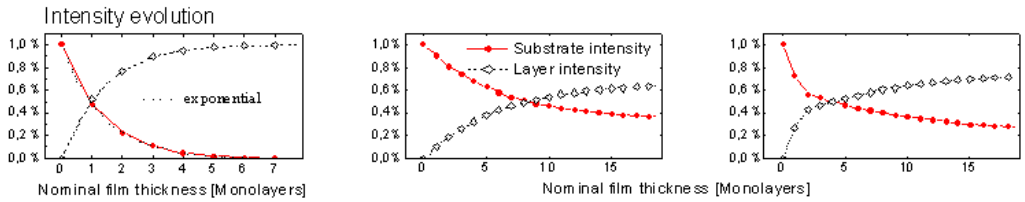


Abbildung 6: Verlauf des Substratsignals, sowie der Schichtsignals in Abhängigkeit von der Schichtdicke a) Frank-van-der-Merwe b) Volmer-Weber c) Stranski-Krastanov[51]

2.3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN METHODEN

2.3.1 PHOTOEMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Die Photoemissionsspektroskopie ist eine geeignete Methode zur Untersuchung des Wachstums dünner organischer Schichten. Sie liefert Informationen über die elektronische Struktur des untersuchten Moleküls, sowie auch über die Grenzfläche. Diese Methode beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem durch Wechselwirkung von Licht und Materie Elektronen emittiert werden. Erstmals wurde dieser Effekt von Hertz und Hallwachs beobachtet,[52,53] konnte aber erst 20 Jahre später durch Albert Einstein richtig gedeutet werden.[54] Dabei führte dieser den Begriff des Lichtquants ein, konnte somit den Zusammenhang zwischen der Photonenenergie $h\nu$ und der Bindungsenergie E_B mit Hilfe der Einsteingleichung erklären, wofür er 1922 den Nobelpreis bekam:

$$E_B = h\nu - E_{kin}$$

Wobei E_{kin} der kinetischen Energie der austretenden Elektronen entspricht und E_B sich auf das Vakuumniveau bezieht.

Die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie waren gelegt, es sollten jedoch noch viele Jahre bis zur Anwendung vergehen. Erst Mitte der fünfziger Jahre wurde von Kai Siegbahn und seiner Gruppe das erste hochaufgelöste XP-Spektrum aufgenommen.[55] Einer der wichtigsten Gründe warum so viel Zeit bis zur ersten Anwendung vergangen ist, sind die hohen technischen Anforderungen die diese Methode stellt. Da bei der Photoemissionsspektroskopie, die kinetische Energie von Elektronen gemessen wird, ist die wichtigste Voraussetzung, dass diese den Detektor erreichen, wie in Abb.7 gezeigt:

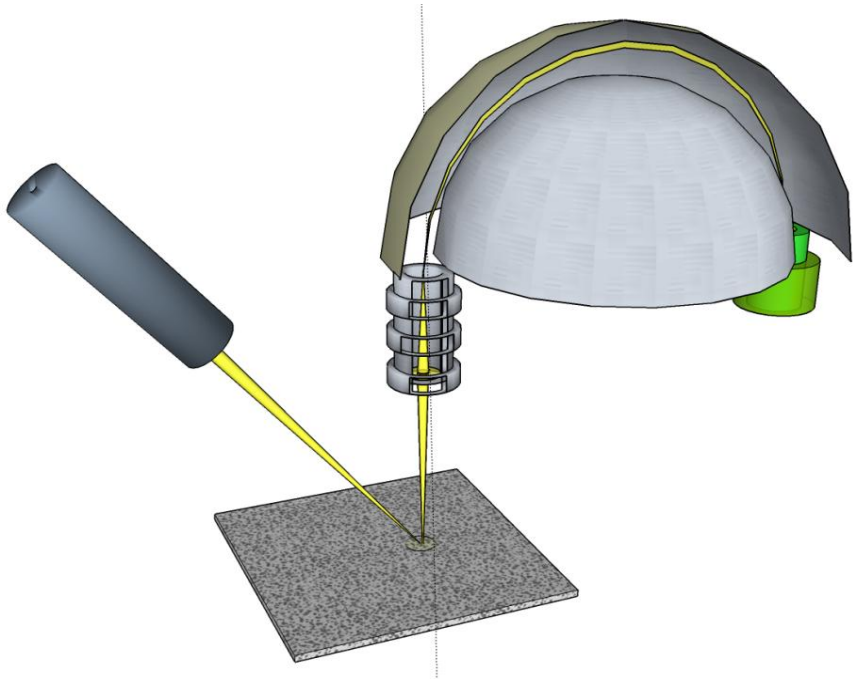


Abbildung 7: Prinzip der Photoemission: Die Probe wird mit Röntgenstrahlung bestrahlt, dadurch lösen sich Rumpfelektronen. Diese werden mittels eines Analysators abhängig von ihren Eintrittswinkel und ihrer kinetischen Energie erfasst und anschließend detektiert.

Den Weg, den ein Teilchen im Durchschnitt zurücklegen kann ohne mit anderen Teilchen zu wechselwirken, wird als die mittlere freie Weglänge λ bezeichnet.

$$\lambda_i = \frac{A_i}{E_{Kin}^2} + B_j\sqrt{E_{Kin}}$$

Dabei entsprechen A_i und B_j empirischen Konstanten, welche in Ref. 56 für unterschiedliche Elemente tabelliert wurden. Die mittlere freie Weglänge ist eine Funktion der Wellenlängen und hängt somit von der der kinetischen Energie des austretenden Elektrons ab, wie Abb.8 zeigt. Anhand dieses Sachverhalts kann verstanden werden, dass die Oberflächenempfindlichkeit abhängig von der Anregungsenergie ist. Die Kurve verläuft für fast alle Elemente sehr ähnlich und wird daher auch Universalkurve genannt.[56,57] Die mittleren freien Weglängen für Elektronen im Festkörper betragen nur wenige Nanometer, was zu der sehr hohen Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode führt, da die Informationstiefe 3λ entspricht.

Man unterscheidet zwischen X-Ray Photoemissionsspektroskopie für $h\nu > 100\,eV$ und Ultravioletter Photoemissionsspektroskopie mit einer Anregungsenergie von $h\nu < 100\,eV$. Mit der ersten Methode werden Informationen über die Rumpfniveaus erhalten, während letztere Aussagen über das Valenzband liefert. Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung mittels Synchrotronstrahlung. Dabei kann die Anregungsenergie durchgestimmt und somit die Oberflächenempfindlichkeit variiert werden. Heutzutage wird die Photoemissionsspektroskopie zur Untersuchung von Oberflächen und dünner Schichtsysteme verwendet. Des Weiteren können Informationen über die Elementzusammensetzung und den Oxidationsgrad der einzelnen Elemente auf der Oberfläche gewonnen werden, sowie die stöchiometrische Zusammensetzung von sauberen Materialen.

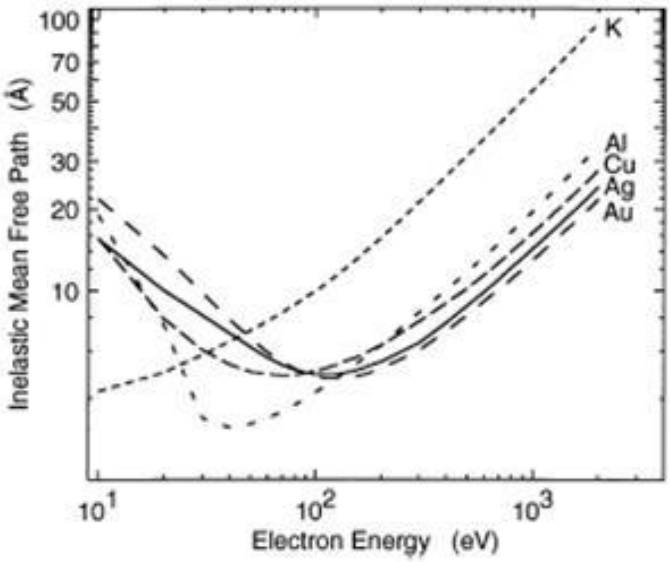


Abbildung 8: Inelastische mittlere freie Weglänge, entsprechend dem Model von Seah und Dench für organische Materialen.[56]

2.3.1.1 X-Ray Photoemissionsspektroskopie

Bei XPS wird als Anregungsquelle Röntgenstrahlung verwendet, welche energiereich genug ist, um die tiefgebunden Rumpfelektronen anzuregen und herauszulösen. Da sich die Energien der Rumpfniveaus je nach Element unterscheiden, kann anhand der Bindungsenergie Rückschlüsse auf das jeweilige Element gezogen werden. Dabei entspricht die Bindungsenergie des Elektrons der Differenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand.[58-60] Daraus folgt, dass die Bindungsenergie gleich der Energie des Atoms mit n Elektronen minus der Energie des aufgrund der Anregungsprozesses entstanden Ions mit $n-1$ Elektronen ist:

$$E_B(k) = E_f(n-1) - E_i(n)$$

Unter der Annahme, dass das System in welchem das Rumpfloch erzeugt, wurde nicht auf den Ionisationsprozess antwortet und das herausgelöste Elektron nicht mit den übrig geblieben Elektronen wechselwirkt, würde die Bindungsenergie exakt der negativen Orbitalenergie entsprechen. Diese Näherung ist als Koopmanstheorem bekannt.[58-60] Das daraus resultierende

Spektrum würde aus genau einer Linie bestehen. Antwortet das System auf das entstandene Rumpfloch durch Relaxation der übrig gebliebenen Elektronen, hätte das eine Absenkung der Orbitalenergie zufolge. Die gemessene Bindungsenergie wäre niedriger als im vorherigen Fall, da das Rumpfloch abgeschirmt wäre. Zusätzlich können noch weitere Anregungskanäle entstehen, welche durch weitere Peaks, sogenannten Satelliten im Spektrum sichtbar werden würden. Die Bindungsenergie der *shake-up* Satelliten ist immer höher verglichen zum Hauptpeak.[58-60]

Abbildung 9 zeigt ein typisches XPS Übersichtsspektrum, wobei die Probe mit Al K_α Strahlung ($h\nu = 1486.6\ eV$) angeregt wurde. Es handelt sich dabei um eine F4PEN Schicht auf Au(110). Anhand der unterschiedlichen Bindungsenergien der Peaks, kann auf die Elemente zurückgeschlossen werden, die sich auf der Oberfläche befinden. Zur Energiekalibrierung wird als Referenz eine Probe mit bekannter Bindungsenergie verwendet, wie in diesen Fall der Gold 4f Peak. Die Informationen aus dem Spektrum sind nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ zu verstehen, da anhand der Peakintensitäten Informationen über das stöchiometrische Verhältnis der einzelnen Elemente gewonnen werden können.[58] Dadurch sind Aussagen möglich, ob ein Molekül während des Aufdampfprozesses intakt geblieben ist. Des Weiteren lassen sich auch Verunreinigungen ausschließen. Die Bindungsenergie einzelner Elemente kann im Festkörper eine Verschiebung erfahren.[58] Diese Verschiebung wird maßgeblich durch zwei Faktoren beeinflusst. Einerseits dem Grundzustand, bei dem hauptsächlich die Umgebung des betrachteten Atoms einhergeht und dem Endzustand, der durch Relaxationsprozesse gekennzeichnet ist.[58] Abbildung 9 zeigt, dass die C2 Komponente eine höhere Bindungsenergie aufweist als die C1 Spezies. Dabei entspricht die C2 Komponente, Kohlenstoffatomen die eine Bindung zu Fluor haben, während die Kohlenstoffe der C1 Spezies ausschließlich an weitere Kohlenstoffe und/oder Wasserstoffatome gebunden sind. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet und hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, unter Anderem der Elektronegativität, dies soll jedoch an einer anderen Stelle genauer beschrieben werden (Abschnitt 4.1.3).[58] Im Bereich

hoher kinetischer Energie treten Strukturen auf, die typisch für das Valenzband sind, während bei niedrigeren kinetischen Energien die Rumpfniveaulinien erkennbar sind. Als Folgeprozesse der Photoemission sind Augerelektronen zu verstehen, deren Signale in Abb. 9 für Fluor zu beobachten sind. Das durch den Photoemissionsprozess entstandene Rumpfloch, kann durch ein weiteres Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden. Die zusätzliche Energie kann einerseits als charakteristische Röntgenstrahlung freiwerden oder ein zusätzliches Elektron anregen: das sogenannte Augerelektron.[58]

Satellitenpeaks können ebenfalls als Folgeprozess der Photoemission verstanden werden. Dabei wird bei der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein weiteres Elektron definiert angeregt, wobei das Photoelektron mit einer entsprechend geringeren Energie emittiert wird.[59]

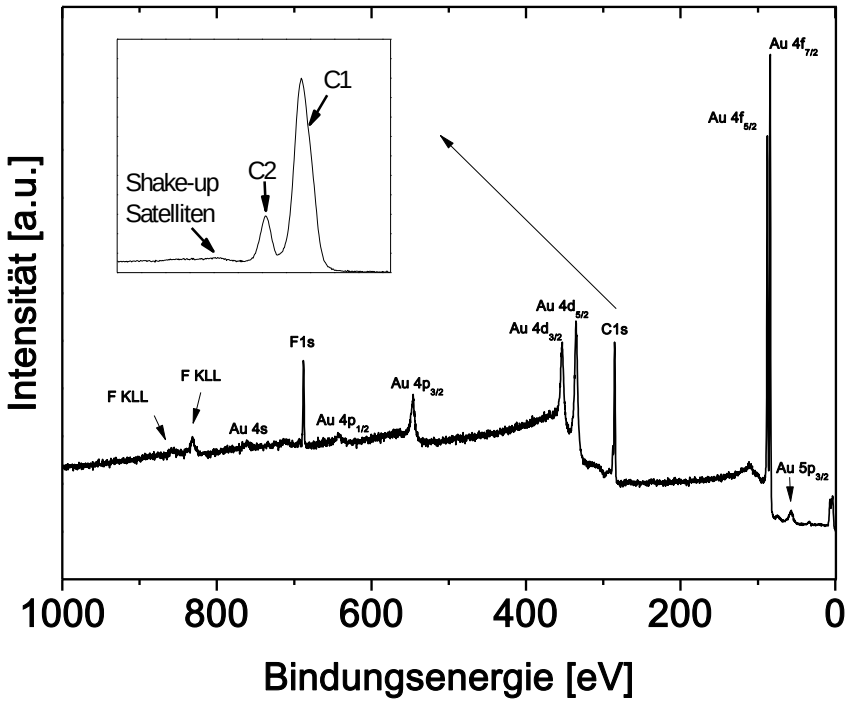


Abbildung 9: Übersichtsspektrum von F4PEN. Die Signale von Kohlenstoff und Fluor sind deutlich sichtbar. Im Ausschnitt links oben wird das C1s Detailspektrum gezeigt. Darin sind deutlich Beiträge aufgrund der unterschiedlicher chemischen Umgebung des Kohlenstoffs sichtbar, sowie die *Shake-up* Satelliten.

In Abbildung 9 sind im vergrößerten Ausschnitt die *shake-up* Satelliten des C1s Rumpfniveauspektrums sichtbar. Eine Ursache dafür können beispielsweise HOMO-LUMO Übergänge sein, welche sich anhand des Energieverlustes nachweisen lassen. Aus diesem Grund tritt der Satellit bei einer höheren Bindungsenergie als der Hauptpeak auf. Erster ist eine Konsequenz der Relaxation des Systems als Antwort auf den Photoionisationsprozess.[61] Die Intensität der *shake-up* Satelliten wird über das Überlappungsintegral bestimmt:

$$I_i \propto \left|\left\langle \Psi_i^F \middle| \Psi^l \right\rangle\right|$$

Wobei Ψ^l das Molekül im Grundzustand beschreibt, jedoch mit einem Elektron weniger und Ψ_i^F für den $iten$ angeregten Zustand steht. Für einen Übergang darf sich die totale Symmetrie der Wellenfunktion im Angeregten Zustand gegenüber der Wellenfunktion im Grundzustand nicht verändern. Beispielsweise würden für Benzol fünf *shake-up* Übergänge erwartet werden.[62] Benzol verfügt über eine D_{6h} Symmetrie. Durch den Photoionisationsprozess wird diese verringert und entspricht nun einer C_{2v} Symmetrie, wodurch sich mehr erlaubte Übergänge ergeben. Für größere polyaromatische Systeme, wie beispielsweis Pentacen kann es dann beliebig kompliziert werden, da die Symmetrie noch geringer wird und sich mehr nicht äquivalente Kohlenstoffatome bilden.[63]

Bei genauer Betrachtung von Abb. 9 kann erkannt werden, dass alle Peaks die einen Bahnmoment $l \geq 1$ haben eine Feinstrukturaufspaltung zeigen. Die Ursache dafür ist die Kopplung des Bahnmomentes l mit dem Spin s. Sowohl mit dem Bahnmoment wie auch mit dem Spin eines Elektrons geht ein magnetisches Moment hervor. Die Wechselwirkung der beiden magnetischen Momente wird als Spin-Bahnkopplung bezeichnet. Je nach Ausrichtung des Spins wird das Elektron mit einer niedrigeren oder einer höheren kinetischen Energie emittiert, dabei unterscheidet sich der Gesamtdrehimpuls j. Dieser ist definiert als die Vektorsumme des Bahn- und Spindrehimpulses:

$$j = l + s$$

Beispielsweise ist für ein p-Orbital der Bahndrehimpuls $l = 1$. Daraus ergibt sich für den Gesamtdrehimpuls, je nach der räumlichen Ausrichtung des Spins parallel oder antiparallel, $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$. Für s-Orbitale ist der Bahndrehimpuls null, was bedeutet, dass der Gesamtdrehimpuls dem Spin entspricht und es nur einen einzigen erlaubten Wert gibt: $j = \frac{1}{2}$. Aus diesem Grund zeigen s-Orbitale keine Feinstrukturaufspaltung. Die Größe dieser Aufspaltung hängt vom jeweiligen Element ab. Je schwerer das betrachtete Element ist, umso größer fällt die Feinstrukturaufspaltung aus, da diese proportional zur Kernladungszahl Z^4 ist.

2.3.1.2 UV-Photoemissionsspektroskopie

Zur Anregung der Elektronen im Valenzband wird mit Photonen im UV-Bereich angeregt, dazu wird als Anregungsquelle meist eine Helium-Gasentladungslampe verwendet. Durch Anlegen einer Hochspannung wird ein Plasma erzeugt, in dem die Heliumatome angeregt werden. Beim Übergang in den Grundzustand, emittieren die Heliumatome charakteristische He-I-Strahlung($h\nu = 22.12\ eV$). Diese enthält einen gewissen Anteil an He-II-Strahlung($h\nu = 40.82\ eV$), der bei geeigneter Wahl des Druckes stark erhöht werden kann. Mittels UPS können die Austrittsarbeit, sowie auch Bandstrukturen von Festkörpern bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Austrittsarbeit muss jedoch zusätzlich die Austrittsarbeit des Spektrometers berücksichtigt werden. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{sp}$$

Wobei Φ_{sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers ist. Da jedoch Probe und Spektrometer im elektrischen Kontakt stehen sind die Ferminiveaus ausgeglichen. Durch Kalibrierung des Spektrometers auf einen Peak bekannter Energie oder auf das Ferminiveau hat man direkten Zugang zur Austrittsarbeit Φ über die Breite des Spektrums ΔE die man von der Anregungsenergie abzieht[60]:

$$\Phi = h\nu - \Delta E$$

Um die Breite des Spektrums bestimmen zu können, müssen auch die langsamsten Elektronen welche gerade die Austrittsarbeit überwunden haben gemessen werden können. Dieser Teil des Spektrums wird als "*Cutoff*" bezeichnet. Zur Messung dieses Bereiches kann eine negative Spannung angelegt werden, dadurch wird besser gewährleistet, dass auch langsame Elektronen erfasst werden.

2.3.2 NAHKANTEN-RÖNTGENABSORPTIONS-SPEKTROSKOPIE

Im Vergleich zur Photoelektronenspektroskopie, bei welcher Informationen über die besetzten Orbitale bekommen werden, können mit der Nahkanten-Röntgenabsorptions-Spektroskopie (NEXAFS: *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*) Informationen über die unbesetzten Zustände erhalten werden. Zusammen angewendet ergeben beide Methoden einen sehr detaillierten Einblick über die elektronischen Eigenschaften des untersuchten Systems. Zusätzlich liefert die Röntgenabsorptionsspektroskopie Informationen über die chemische Umgebung, sowie die Landungsverteilung des jeweiligen Elements, den Bindungseigenschaften und der molekularen Orientierung.[64]

Analog zur Photoelektronenspektroskopie werden ebenfalls Elektronen mittels elektromagnetischer Strahlung unter Erzeugung eines Lochzustandes angeregt. Wobei die Anregungsenergie im Bereich um die Ionisationsschwelle variiert wird. Entspricht dabei die Photonenenergie genau der Resonanzenergie eines Übergangs, wird dies als Absorptionskante im Spektrum sichtbar. Das Spektrum π-konjugierter organischer Moleküle wird in zwei Bereiche, namentlich π^* und σ^* unterteilt. Die π^*-Region beschreibt angeregte gebundene Zustände, die sich deshalb noch unterhalb des Vakuumniveau befinden wie beispielweise das LUMO oder das LUMO+1. Die Lebensdauer dieser Zustände ist sehr lang, was im Spektrum zu definierten und schmalen Absorptionslinien führt. Oberhalb des Vakuumniveaus befinden sich die Elektronen schon im Kontinuum. Die Lebensdauer dieses Zustandes ist viel kürzer und führt daher zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien. In diesem Bereich sind die Absorptionen in die σ^* Zustände zusehen. Zur

Aufnahme eines Absorptionsspektrums muss die Photonenenergie durchgestimmt werden, was heutzutage mittels Synchrotronstrahlung realisiert werden kann. Zur Detektion der Spektren wird ausgenutzt, dass das durch den Absorptionsprozess entstandene Rumpfloch weiter zerfallen kann. Je nach Masse des jeweiligen Elementes ist entweder der Augerprozess oder die Entstehung von Strahlung in Form von Fluoreszenz bevorzugt. Beide Zerfallskanäle stehen im direkten Zusammenhang mit der Röntgenabsorption und sind daher geeignet, um den Absorptionsquerschnitt zu messen. Man unterscheidet dabei zwischen drei unterschiedlichen Detektionsmethoden, Total Electron Yield, Partial Electron Yield und Auger Electron Yield.

Im Total Electron Yield (TEY) werden alle Elektronen erfasst, die die Probe verlassen. Das kann einerseits mit Hilfe eines Channeltrons realisiert werden oder mittels Messungen des Probenstrom, der aufgrund von Ladungskompensationen in der Probe entstanden ist. Vor allem letzteres ist mit relativ wenig Aufwand verbunden, aber hat auch den Nachteil, dass sehr langsame inelastisch gestreute Elektronen miterfasst werden, was zwar zu einem tendenziell rauscharmen Signal, aber auch zu einem hohen Untergrund führt.

Anders hingegen werden beim Partial Electron Yield (PEY) Modus gezielt die langsamen Elektronen ausgebremst, indem ein sogenanntes Retarding Field anlegt wird. Das ist ein bremsendes elektrisches Feld, welches den Elektronen entgegen gerichtet ist und vor den Detektor geschaltet wird. Dadurch, dass nicht mehr alle Elektronen detektiert werden, kann ein besseres Signal zu Untergrund Verhältnis erzielt werden und erhält zusätzlich eine höhere Oberflächenempfindlichkeit.

Am aufwendigsten gestaltet sich die Detektion im Auger-Electron-Yield-Modus, da hierfür ein Elektronenanalysator analog zur Photoemissionsspektroskopie gebraucht wird, der mit der Photonenenergie synchronisiert werden muss. Damit wird nur eine einzelne Augerlinie detektiert, da alle weiteren inelastisch gestreuten Elektronen nicht erfasst werden. Sie ist gegenüber den anderen beiden Detektionsmethoden am

oberflächenempfindlichsten und hat auch das beste Signal zu Untergrundverhältnis. Allerdings ist aufgrund der niedrigen Intensität das Signal zu Rausch Verhältnis schlechter als bei den vorherigen Methoden.

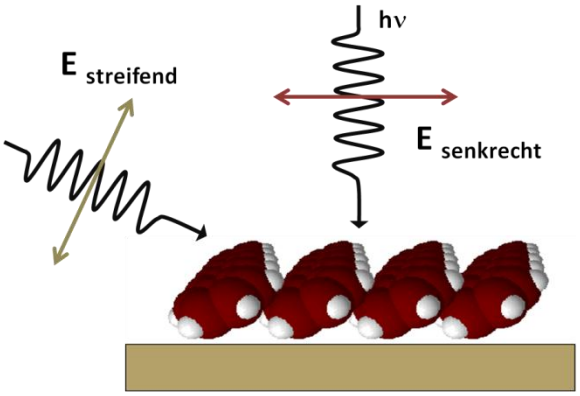


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit der Absorption. Bei Molekülen mit einem konjugierten π-System ist im Fall stehender Moleküle die maximale Absorption bei senkrechten Einfall. Für liegende Moleküle ist das Intentsitätsmaximum bei streifenden Einfall der Strahlung zu erwarten.

Die Intensität der so detektierten NEXAFS Resonanzen steht im direkten Zusammenhang mit der Orientierung der Molekülorbitale. Anhand dessen kann direkt aus den Spektren auf den Winkel zwischen der Molekülachse und der Substratebene geschlossen werden: die molekulare Orientierung. Quantenmechanisch lässt sich das folgendermaßen beschreiben: Die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang σ_{if} lässt sich mit Hilfe von Fermis Goldener Regel erklären:

$$\sigma_{if} \sim \left|\langle \Psi_f | e \cdot p | \Psi_i \rangle\right|^2 \rho_f(E)$$

Wobei e für den elektrischen Feldvektor der einfallenden Photonen steht, p für den Dipolübergangsmoment und $\rho_f(E)$ für die Zustandsdichte. In Molekülen mit konjugiertem π-System entsprechen die σ-Bindungen einer sp^2 Hybridisierung bestehend aus 2s, $2p_x$ und $2p_y$ Orbitalen, während sich die π-Bindungen aus einer Überlappung der jeweiligen $2p_z$ Orbitale bilden. Nach der

Hückelnährung ist die energetische Reihenfolge wie folgt σ, π, π*, σ*. Das bedeutet eine energetische Unterscheidung der einzelnen Übergänge ist möglich, wobei die σ*-Übergänge x-y polarisiert sind, während die π*-Übergänge z-polarisiert sind. Die x-y-Ebene beschreibt somit die Ebene des konjugierten π-Systems, während die z-Achse aus dieser heraus zeigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit und somit auch die Intensität hängen von der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors gegenüber der des Molekülorbitals ab. Im Fall von linear polarisiertem Licht kann der elektrische Feldvektor vorgezogen werden und es ergibt sich folgende Proportionalität:

$$I \sim \left| e\langle \Psi_f | p | \Psi_i \rangle \right|^2 \sim cos\delta$$

Wobei δ für den Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und dem jeweiligen Orbital steht. Aus dieser Proportionalität heraus ist die Intensität der NEXAFS Resonanzen am größten, wenn der elektrische Feldvektor entlang der Orbitalachse zeigt. Um die molekulare Orientierung zu bestimmen wird die Oberfläche bei mindestens zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen gemessen: senkrechter (θ_1) und streifender (θ_2) Einfall, wie in Abb.10 gezeigt.

Der Winkel zwischen dem Substrat und der Molekülachse wird mit folgender Formel bestimmt:

$$\frac{1}{tan^2\alpha} = \frac{1}{2P}\left(P - \frac{1-q}{sin^2\theta_2 - qsin^2\theta_1}\right)$$

P entspricht dabei dem Polarisationsgrad und q ist das Intensitätsverhältnis von zwei Absorptionslinien gemessen bei unterschiedlichen Polarisationen.[64]

$$q = \frac{I(\theta_2)}{I(\theta_1)}$$

In dieser Arbeit wurden die Resonanzen aus dem π* Bereich zur Berechnung des Winkels verwendet, da diese wie oben erwähnt viel schmaler sind als im σ* Bereich.

2.3.3 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Zur Untersuchung des Wachstums dünner organischer Filme sind zusätzlich zur elektronischen Struktur auch Informationen über die Morphologie der Schichten essentiell, was mithilfe der Rasterkraftmikroskopie erhalten werden kann.

Diese Methode wurde im Jahr 1986 von Binnig aus der Rastertunnelmikroskopie entwickelt, um auch elektrisch nicht leitende Proben messen zu können.[65] Ein weiterer Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie ist, dass die Messungen auch unter atmosphärischen Bedingungen durchführbar sind. Dabei wird die Oberfläche mit einer Spitze mittels eines Piezoelements abgerastert und es bildet sich aufgrund der Wechselwirkung mit der Spitze ein topographisches Bild der Oberfläche. Die Spitze ist an einem Federbalken, dem sogenannten Cantilever befestigt. Je nach Stärke der Wechselwirkung, erfährt der Cantilever eine bestimmte Auslenkung, welche optisch über einen Laserstrahl nachweisbar ist, der die Rückseite des Cantilevers trifft und dabei mit Hilfe eines Spiegels in eine Photodiode reflektiert wird, wie in Abb. 11 dargestellt. Die Messungen können bei unterschiedlichen Betriebsmodi durchgeführt werden, wie beispielweise Contact-, Tapping-, und Noncontact-Mode.

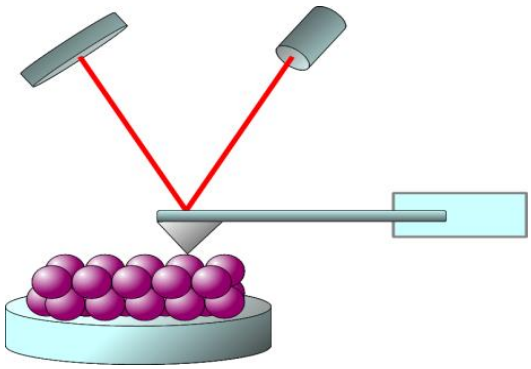


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines AFM Experimentes. Dabei wird die Probe mit einer atomar feinen Spitze abgerastert. Die Auslekung des Cantilevers wird mit Hilfe eines Lasers nachvollzogen und einer Diode detektiert.

Im Contact-Mode stehen Spitze und Oberfläche in ständigen Kontakt zueinander, wodurch sehr starke Kräfte auf die Oberfläche wirken. Aus diesem Grund ist diese Betriebsart für organische Schichten, die meist sehr weich sind, nicht geeignet. Weitaus schonender hingegen sind der Noncontact- und der Tapping-Mode, welcher auch dynamischer Modus genannt wird. Da nicht bei jedem Gerät alle drei Modi zur Verfügung stehen und die folgenden AFM Aufnahmen ausschließlich im Tapping-Mode registriert wurden, soll an dieser Stelle nur diese Betriebsart vorgestellt werden. Der große Vorteil des Tapping-Modes ist, dass der Cantilever nur sehr kurz die Probenoberfläche berührt. Dabei wird der Cantilever in eine Schwingungsbewegung versetzt, die nahe der Resonanzfrequenz ist. Aus dieser Schwingung resultiert eine Bewegung der Spitze mit einer bestimmten Amplitude, die sich abhängig von der Topographie verändert. Um das Höhenprofil der Probe aufzunehmen wird mit Hilfe eines Regelkreises die Höhe der Probe angepasst und damit die Amplitude konstant gehalten.

Die Qualität des Bildes hängt hautsächlich von der Beschaffenheit der Spitze ab. Im Idealfall befindet sich nur ein Atom am Ende der Spitze und wechselwirkt mit der Probe. Nur mit sehr guten Spitzen und dem passenden Scanner kann atomare Auflösung erreicht werden.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 MESSMETHODEN

3.1.1 ALLGEMEINER AUFBAU DER EXPERIMENTE

Allgemein werden die Experimente in einer UHV Kombinationsapparatur durchgeführt in der mehrere Methoden zur Verfügung stehen wie beispielweise XPS, UPS, AES und LEED (Low Energy Electron Diffraction). Um Ultra-Hoch-Vakuumbedingungen (10^{-8} mbar - 10^{-14} mbar) zu erreichen, wird das System mit unterschiedlichen Pumpen ausgestattet, wie zum Beispiel Turbomolekularpumpen (10^{-9} mbar) denen jeweils Membranpumpen (10^{-1} mbar) oder Ölpumpen (10^{-2} mbar) vorgeschaltet werden. Zusätzlich, können auch noch Getterpumpem (10^{-11} mbar) und Titansublimationspumpen (10^{-10} mbar) angebracht werden, um den Enddruck zu verbessern. Zur Anregung der Rumpfelektronen wird eine Röntgenquelle benötigt, welche meist $Al_{k\alpha}$ (1486.6 eV) oder $Mg_{k\alpha}$ (1254.6 eV) Strahlung liefert. Die dabei entstehenden Röntgensatelliten lassen sich durch Monochromatisierung mittels eines Braggkristalls vermeiden. Für UPS wird als Anregungsquelle eine He-Gasentladungslampe (21.22 eV) verwendet. Natürlich kann aber auch in beiden Fällen Synchrotronstrahlung zur Anregung genutzt werden. Zur Messung der kinetischen Energien der emittierten Elektronen wird ein Analysator verwendet, der die Photoelektronen anhand ihrer kinetischen Energien trennt. Bevor die Elektronen den Analysator erreichen, können sie mit Hilfe von elektrischen Feldern gebremst oder beschleunigt werden und durchqueren mit der sogenannten Passenergie den Analysator. Nur

Elektronen, die die richtige Geschwindigkeit haben und exakt tangential in den Analysator einfliegen, werden auf den Austrittsspalt fokussiert. Das bedeutet, dass alle Elektronen, die weder die richtige Geschwindigkeit noch den richtigen Eintrittswinkel haben, nicht bis zum Austrittsspalt gelangen können und somit auch nicht detektiert werden. Zur Detektion werden Sekundärelektronenvervielfacher oder auch Channel Plates verwendet.

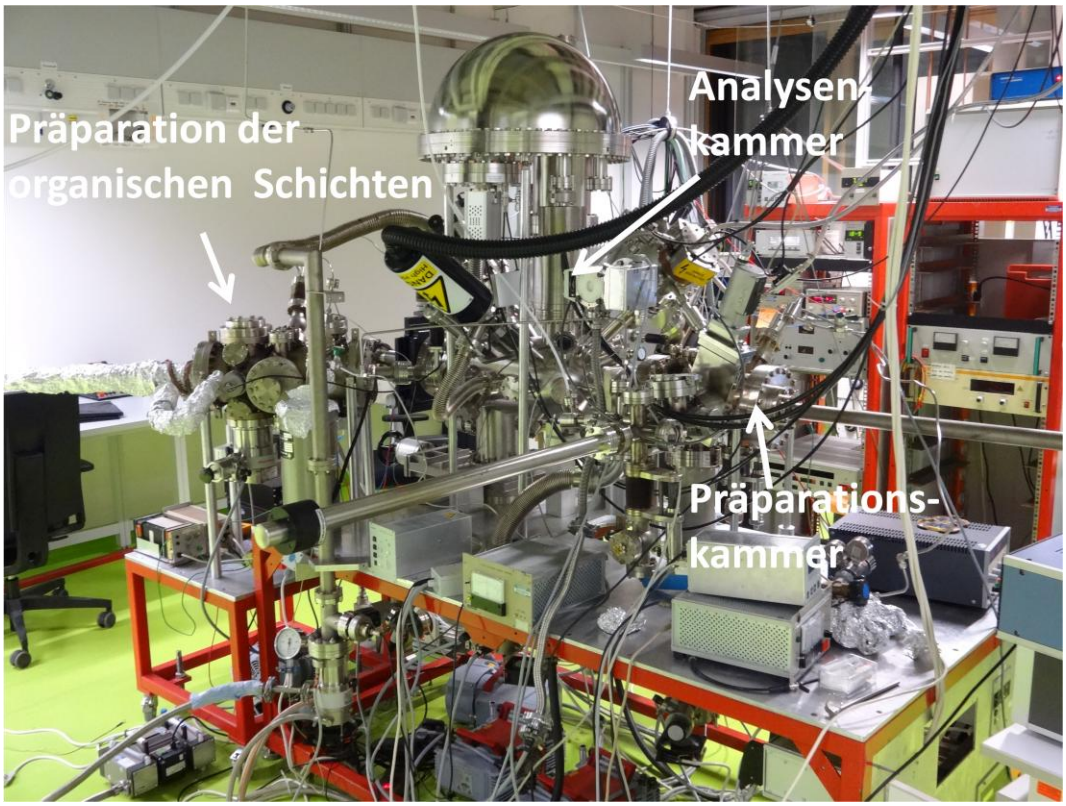


Abbildung 12: Realer Aufbau eines UHV Experimentes. Die Apparatur besteht es aus drei getrennt gepumpten Kammern. Links die Präparationskammer, in der Mitte die Analysenkammer auch am halbkugelförmigen Analysator zu erkennen und rechts eine weitere Kammer zur Präparation der organischen Dünnschichtsysteme.

3.1.2 X-RAY- UND UV- PHOTOEMISSIONSPEKTROSKOPIE IM LABOR

Für die Messungen im Labor wurde eine UHV Kombinationsapparatur verwendet bestehend aus vier Kammern. Die Schleuse diente zum einschleusen der verwendeten Substrate. Anschließend konnten diese in eine Kammer speziell für die Präparation transferiert werden, in der das jeweilige Substrat gesputtert und getempert werden konnte. Die Kombinationsapparatur enthielt noch zwei weitere Kammern. Die Analysenkammer in der die Messungen durchgeführt wurden, sowie einer weiteren Kammer, in der die organischen Schichten präpariert werden konnten (Abb.12). Die Basisdrücke der Kammern in denen die Präparation, sowie die Herstellung der Schichten stattfand betrugen $2 \cdot 10^{-9} mbar$, während in der Analysenkammer ein Druck von $5 \cdot 10^{-10} mbar$ herrschte.

Die XP-Spektren wurden mit einer monochromatisierten Al-K_α Röntgenquelle (Focus 500, XR50M; $h\nu = 1486.6\ eV$) und einem hemisphärischen Analysator (Specs Phoibos 150) aufgenommen. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 50 eV und die Detailspektren mit einer Passenergie von 20 eV aufgenommen. Als Strahlenquelle zur Aufnahme der UP-Spektren wurde eine He-Lampe des Modells SPECS UVS 300 ($h\nu = 21.22\ eV$) verwendet. Die Auflösung, die mittels der Fermikante von Gold bestimmt wurde betrug 200 meV. Der Sekundärelektronen *Cutoff* wurde mit -7 eV Biasspannung aufgenommen. Alle Spektren wurden auf Satelliten korrigiert (He I β und He I γ). Zur Kontrolle der einkristallinen Oberfläche der Substrate wurden LEED Messungen (SpectaLEED, Omicron) durchgeführt. Zusätzlich waren noch eine weitere nicht monochromatisierte Röntgenquelle sowie eine zusätzliche He-Lampe angebracht, welche jedoch für die hier vorgestellten Messungen nicht verwendet wurden.

3.1.3 Anregung mit Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung die durch Ablenkung von relativistischen Elektronen entsteht und sich tangential zu deren Bewegungsrichtung ausbreitet. Interessanterweise existiert diese Art von Strahlung nicht nur künstlich im Labor hergestellt, sondern sie findet sich auch im Weltall wieder. Beispielsweise umkreisen sehr schnelle Elektronen den Planeten Jupiter in dessen Magnetfeldern und geben dabei Synchrotronstrahlung im Radiowellenbereich ab. Auch bei gigantischen Sternexplosionen, der sogenannten Supernova kann Synchrotronstrahlung erzeugt werden.[66] Um auf der Erde diese Art von elektromagnetischer Strahlung herzustellen, benötigt man einen Teilchenbeschleuniger. Zuerst werden die Elektronen sehr stark beschleunigt, um dann anschließend in einen Speicherring injiziert zu werden. An bestimmten Stellen werden sie von starken Magneten abgelenkt. Die dabei entstandene Strahlung wird abgelenkt, zu den einzelnen Experimenten geleitet und monochromatisiert. Der große Vorteil von Synchrotronstrahlung ist, dass sie ein sehr breites Frequenzband aufweist. Angefangen von Anregungen im Infrarot Bereich bis hin zu harter Röntgenstrahlung. Weitere Vorteile sind die hohe Intensität, Brillianz und Kohärenz der Strahlung. Je nach Art des Ablenkungsmagneten können diese Eigenschaften sogar noch verbessert werden. Eine Weiterentwicklung des ursprünglich verwendeten Dipolmagneten sind Wiggler und Undulatoren. Hierbei handelt es sich um hintereinander geschaltete Dipolmagnete, dabei wird das durchfliegende Elektron in eine sinusförmige Bahn gezwungen. Beim Undulator kann noch zusätzlich zum Wiggler der Abstand der jeweiligen Magnete so angepasst werden, dass die einzelnen Wellenpakete konstruktiv miteinander interferieren. Dadurch wird eine höhere Brillianz erreicht. Wie bereits im vorherigen Kapitel (Abschnitt 3.1.3) erwähnt kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung realisiert werden, da eine kontinuierliche Anregungsquelle benötigt wird. Aber auch die Photoemissionsspektroskopie am Synchrotron bietet große Vorteile gegenüber den im Labor durchgeführten Experimenten, aufgrund der variablen Anregungsenergie. Durch eine Verringerung der Anregungsenergie

wird die Oberflächenempfindlichkeit vergrößert. Die kinetische Energie der austretenden Elektronen wird kleiner und aufgrund dessen ändert sich auch die mittlere freie Weglänge.

3.1.4 Nahkanten-Röntgenabsorptions- und Photoemissionsspektroskopie am Synchrotron

Die Röntgenabsorptionsmessungen wurden an der Undulator Beamline UE52-PGM am Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (Bessy II) durchgeführt. Die Messstation bestand aus zwei Kammern, einer Präparationskammer und einer Analysenkammer (Basidruck: $3 \cdot 10^{-10} mbar$). Die Photonenenergien deckten einen Bereich zwischen 100 eV bis 1500 eV ab. Zur Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung wurde ein ebener Gittermonochromator verwendet. Der Durchmesser des Strahls betrug etwa 100 µm, so dass es möglich war die Probe an mehreren Stellen zu messen. Ein Großteil der Messungen wurde im "*Single bunch*" durchgeführt, dabei betrug der Ringstrom bei der Injektion 20 mA. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte über einen Scienta R4000 (Auflösung 0.1 eV) Analysator. Zur Anregung der Photoelektronen für die XPS Messungen wurden drei unterschiedliche Anregungsenergien ($h\nu = 330\ eV; 640\ eV; 1000\ eV$) verwendet, um die Oberflächenempfindlichkeit zu variieren.

Alle NEXAFS Spektren wurden bei zwei unterschiedlichen Polarisationen (*out of plane* und *in plane*) aufgenommen. Die Detektion erfolgte einerseits über den Probenstrom (*total electron yield*) und über ein Channeltron beim dem ein bremsendes Feld (-150 V) vorgeschaltet war (*partial electron yield*), sowie einem dort gebauten Fluoreszenzdetektor (*partial electron yield*) bei dem auch die Elektronen durch ein Feld (-120 V) abgebremst wurden.

3.1.5 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die AFM Messungen erfolgten mittels eines Nanoscope IIIa Rastersondenmikroskops (Digital Instruments). Alle Bilder wurden im Tapping-Mode unter Atmosphärenbedingungen aufgenommen. Jede Schicht wurde an mehreren unterschiedlichen Stellen sowie mit unterschiedlichen Spitzen gemessen um mögliche Artefakte auszuschließen.

3.2 PROBENPRÄPARATION

3.2.1 PRÄPARATION DER SUBSTRATE

Im folgenden Abschnitt soll die genaue Präparation der unterschiedlichen einkristallinen Goldsubstrate vorgestellt werden.

Au(111): Der für diese Arbeit verwendete Au(111) Kristall wurde von der Firma Mateck GmbH hergestellt mit einer Reinheit von 99.999% und einer 0.1° genauen Orientierung der Oberfläche. Die Oberfläche wurde durch mehrere Zyklen Sputtern mit Argonionen ($p = 4 \cdot 10^{-5}\ mbar; U = 600\ V$) und Tempern ($T = 830\ K$) gereinigt.

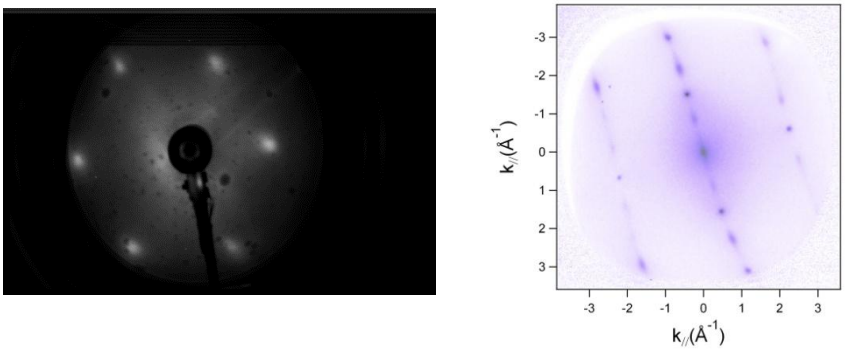


Abbildung 13: LEED Aufnahmen der Au(111) (links) und der Au(110) (rechts) Oberflächen.

Au(110): Dieser Kristall wurde von der Firma Surface Preparation Laboratory hergestellt mit einer Reinheit von 99.999%. Die Orientierung der (110) Ebene ist auf 1° genau oder besser. Auch dieser Kristall wurde mit Hilfe von mehreren Zyklen Sputtern ($p = 4 \cdot 10^{-5}\, mbar; U = 1250\, V$) und Tempern ($T = 600\, K$) gereinigt.

Die Kontrolle der Substrate erfolgte über XPS, womit jegliche Kontamination mit Fremdatomen, wie beispielsweise Kohlenstoff oder Sauerstoff detektiert bzw. ausgeschlossen werden konnte, wie in Abb. 14 gezeigt. Zusätzlich wurden sowohl die Austrittsarbeit mit UPS, sowie die Fernordnung der Atome mit LEED, für Au(111) und Au(110) überprüft (Abb.13). Die organischen Schichten wurden nur auf sehr gute und frisch präparierte Substrate aufgedampft. Um die so hergestellten Schichten wieder zu entfernen wurde, als erstes sehr sanft und unter ständiger Kontrolle des Drucks getempert. Erst wenn im XP-Specktrum die Intensität des Kohlenstoffpeaks stark abgenommen hatte, wurde nach dem vorhergehenden Verfahren gesputtert und geheizt.

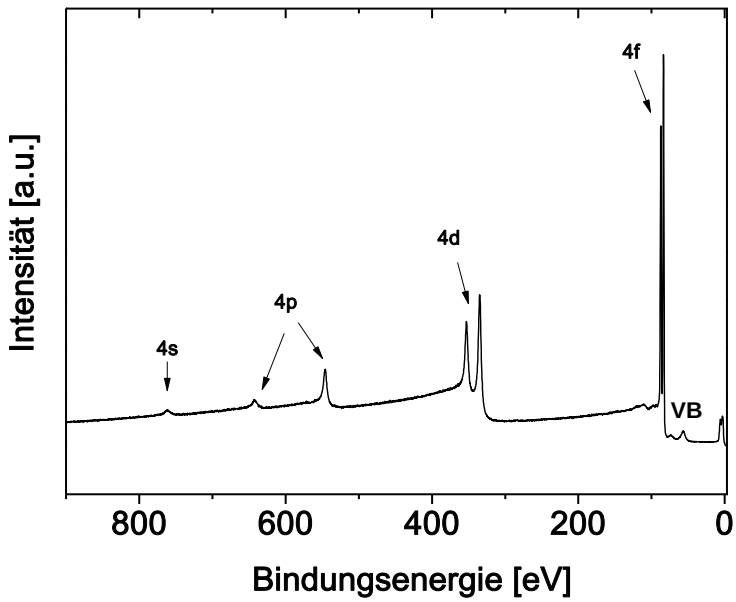


Abbildung 14: XPS-Übersichtsspektrum einer sauberen Goldoberfläche

3.2.2 PRÄPARATION DER ORGANISCHEN SCHICHTEN

Die für diese Arbeit verwendeten Pentacen basierten Moleküle wurden vom Arbeitskreis Bettinger (Institut für organische Chemie, Universität Tübingen) synthetisiert und gestellt. Die Moleküle wurden stets unter Argonatmosphäre gelagert, da eine längere Exposition an Luft zu einer Oxidation führen konnte. Zum Aufdampfen der Pentacenderivate wurde eine Knudsenzelle verwendet, die über einen Shutter verfügt. Zur Überwachung des Aufdampfprozesses wurde ein Schwingquarz verwendet. Die Aufdampfrate wurde vor und nach dem Aufdampfen beobachtet, sodass eventuelle Änderungen ausgeschlossen werden konnten. Die Temperatur des Substrates entsprach der Raumtemperatur. In Tab. 2 sind alle verwendeten Moleküle mit den jeweiligen Präparationsparametern aufgelistet.

Diindenoperylen wurde in der vorherigen Tabelle nicht aufgelistet, da die Dünnschichtsysteme mit einem Verdampfer, der über einen Kollimator verfügt hergestellt wurden und daher nicht mit den Temperaturwerten zur Herstellung der anderen Dünnschichtsysteme vergleichbar sind. Die Aufdampfrate betrug 3 Å/min.

Tabelle 2: Präparationsparameter von PEN, MOP, MOPF und F4PEN

Moleküle	Aufdampfrate (Å/min)	Aufdampftemperatur (°C)
Pentacen	1.4	170
MOP	1.0	230
MOPF	0.7	185
F4PEN	1.3	170

3.3 DATENAUSWERTUNG

Die XP-Spektren wurden mit dem Programm Unifit 2010[67] und Origin 8 ausgewertet. Alle Spektren wurden auf das Au4f Signal oder die Fermikante energiekalibriert. Jedes der verwendeten Moleküle wurde innerhalb des Schichtverbands sorgfältig auf Strahlenschäden untersucht.

Für DIP erfolgte die Berechnung der nominellen Schichtdicke anhand der Abnahme des Substratsignals (Au4f):

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-d}{\lambda_m}} \Rightarrow d = \lambda_m \cdot ln\frac{I_0}{I}$$

Wobei I die Intensität des abgeschwächten Signals ist, I_0 die Intensität des sauberen Goldsignals beschreibt und λ_m (16.5 Å) [57] der mittleren freien Weglänge im Fall von Al-K_α (1486.6 eV) entspricht.[57]

Da die Pentacen basierten Moleküle große Nadeln ausbilden, war eine Bestimmung der nominellen Schichtdicke anhand der Abnahme des Substratsignals nicht mehr sinnvoll. Aus diesem Grund wurden die Schichtdicken mit Hilfe der Aufdampfrate, die über einen Schwingquarz bestimmt wurde, berechnet.

Die NEXAFS Spektren wurden unter Einbeziehung des sauberen Substrates sowie des Ringstromes normiert. Dabei muss beachtet werden, dass im Vorkantenbereich keine Absorption stattfindet. Dieser Sachverhalt sollte auch im normierten Spektrum sichtbar sein.[64]

Die AFM Spektren wurden mit dem Freeware Programm WSxM 4.0 bearbeitet und ausgewertet.[68]

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 UNTERSUCHUNG DER ELEKTRONISCHEN STRUKTUR VON SUBSTITUIERTEN PENTACENEN

In diesem Kapitel wird die elektronische Struktur von drei unterschiedlich substituierten Pentacenen untersucht. Dabei handelt es sich um unterschiedliche Systeme. Zum Einen wurden die endständigen Wasserstoffatome durch elektronenschiebende Methoxysubstituenten (MOP), sowie auch durch die stark elektronenziehenden Fluorgruppen (F4PEN) ersetzt. Anderseits wurde auch die Kombination aus beiden Substitutionsgruppen, ein sogenanntes Push Pull System untersucht, da sowohl die elektronenschiebenden Methoxysubstituenten wie auch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten in einem Molekül (MOPF) vereint wurden. In diesem Kapitel werden ausschließlich die Volumeneigenschaften der aufgedampften Schichten betrachtet. Das bedeutet die Moleküle der untersuchten Schichten befinden sich in genügend großer Entfernung von der Grenzfläche und können somit deren Einfluss nicht mehr spüren. Alle drei Moleküle wurden in dieser Arbeit erstmals, in Form dünner organischer Schichten auf einer einkristallinen Goldoberfläche untersucht. Die Schichten wurden *in situ* mittels OMBD hergestellt. Aus diesem Grund wird erst der Nachweis erbracht werden, dass sich die Moleküle ohne Degradation aufdampfen lassen. Anschließend soll kurz das Wachstum sowie die molekulare Orientierung, mittels der Daten diskutiert werden, welche aus den Photoemissions- und NEXFAS-Untersuchungen erhalten worden sind. Im Folgenden wird der Einfluss der Substituenten auf die elektronische Struktur erläutert, sowie eine Peakfitanalyse vorgestellt werden, welche für alle drei

Moleküle angewendet werden konnte. Des Weiteren wurden für organische Moleküle, durch Messungen bei unterschiedlichen Anregungsenergien, Unterschiede in der elektronischen Struktur der Oberfläche im Vergleich zum Volumenmaterial gefunden.

4.1.1 Überprüfung der Intaktheit der Moleküle

In dieser Arbeit wurden die drei unterschiedlich substituierten Pentacene mittels OMBD zum ersten Mal aufgedampft und in Form dünner Schichten charakterisiert. Aus diesem Grund ist es unerlässlich zu prüfen ob die Moleküle während des Aufdampfprozesses intakt geblieben sind. Erst nach dem sichergestellt ist, dass die Moleküle innerhalb der Schichten nicht degradiert bzw. oxidiert sind können auf Basis dessen, Effekte die anhand der spektralen Details sichtbar geworden sind als glaubhaft erachten werden, um diese anschließend zu diskutieren.

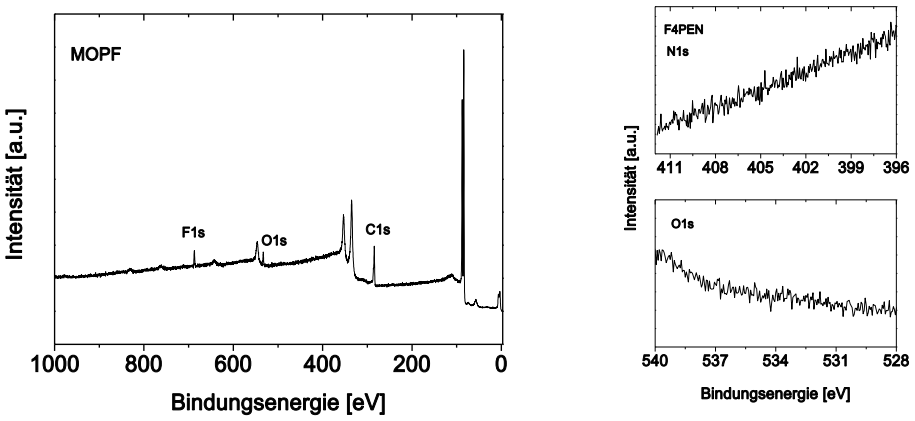


Abbildung 15: a) Übersichtsspektrum einer 64 Å MOPF Schicht auf Au(111). Alle zu erwartenden Signale wie Kohlenstoff, Sauerstoff, und Fluor sind vorhanden. Verunreinigungen durch Fremdatome konnten nicht detektiert werden. b) N1s und O1s Detailspektren einer beliebigen F4PEN Schicht. Diese zeigen keine Verunreinigung mit dem jeweiligen Element.

Aufgrund der fünf annelierten Benzolringe des Pentacengrundgerüstes kann eine gewisse Oxidationsempfindlichkeit der Moleküle nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Um eine mögliche Oxidation in den Dünnschichtsystemen zu analysieren, ist die Photoemission die Methode der Wahl, da sie die Möglichkeit bietet kondensierte Materie zu untersuchen und man sowohl Informationen über die Elemente erhält, die sich auf der Oberfläche befinden, als auch eine quantitative Aussage darüber treffen kann.[69] Dazu wurden nach dem Aufdampfprozess als erstes die Übersichtsspektren auf die zu erwartenden Elemente sowie auf Verunreinigungen untersucht. MOPF beispielsweise enthält Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor, die Rumpfniveaus der jeweiligen Elemente sollten alle im Übersichtspektrum sichtbar sein, was anhand von Abb. 15 gezeigt wird. Zusätzlich sollten keine weiteren Signale außer vom Substrat vorhanden sein. Gerade bei F4PEN kann auf Grund der teilweise geänderten Syntheseroute im Vergleich zu MOP und MOPF ein Nebenprodukt entstehen, welches Stickstoff enthält.[30] Mit Hilfe von Detailspektren im Stickstoffbereich, wie auch im Sauerstoffbereich konnte keine Verunreinigung der Schichten durch das Nebenprodukt, sowie eine Oxidation der Moleküle festgestellt werden (Abb. 15). MOP und MOPF hingegen enthalten Sauerstoff. Um hier eine Oxidation ausschließen zu können, ist eine detaillierte Analyse der Sauerstoffspektren nötig. Die chemische Umgebung der vier Sauerstoffatome in MOP und der zwei Sauerstoffatome in MOPF ist identisch, aus diesem Grund wird jeweils nur eine Spezies erwartet. Das kann auch anhand der gezeigten XP-Spektren bestätigt werden (Abb. 15). Trotzdessen ist es an dieser Stelle noch nicht möglich eine Oxidation komplett auszuschließen, da die Sauerstoffspezies des Oxidationsproduktes eine ähnliche Bindungsenergie haben könnte, wie die im Molekül vorhandene Spezies. Außerdem sagt das noch nichts darüber aus, ob es eine Degradation der Moleküle während des Aufdampfprozesses gab. Um vor allem letzteres genauer zu analysieren, wurde das stöchiometrische Verhältnis der einzelnen Elemente bestimmt und mit den theoretischen Werten des jeweiligen Moleküls verglichen (Tab. 3). Dafür wurden die Flächen, unter den jeweiligen Elementpeaks bestimmt. Zu beachten ist, dass der Wirkungsquerschnitt σ sowohl element- als auch energieabhängig ist. Des

Weiteren muss auch der Bahndrehimpuls des betrachteten Orbitals berücksichtigt werden um das stöchiometrische Verhältnis bestimmen zu können. Jedoch hängt die im Spektrum gemessene Intensität von vielen weiteren Faktoren ab.

Die Intensität eines Photoemissionspeaks entspricht der Anzahl an Photoelelektronen, welche pro Sekunde aus einem bestimmten Orbital detektiert werden und lässt sich durch folgenden mathematischen Zusammenhang beschreiben:

$$I = nf\sigma\phi yAT\lambda$$

Dabei entspricht n der Anzahl von Atomen pro cm^3 des jeweiligen Elementes; f ist der Photonenfluss, der auf die Probe auftrifft in Photonen $cm^{-2}s^{-1}$; σ kann dem photoelektrischen Wirkungsquerschnitt des Übergangs zugeordnet werden in cm^2 pro Atom; ϕ hängt mit dem Winkel des Photonenstrahls und den emittierten Photoelektronen zusammen; y entspricht der Effizienz der Erzeugung von Photoelektronen mit normaler Energie; A steht im direkten Zusammenhang mit der Detektionsfläche; während T die Effizienz der Detektion der Photoelektronen wiederspiegelt, welche die Probe verlassen haben und λ ist die mittlere freie Weglänge. Für jeden Photoelektrischen Übergang gilt:

$$S = \sigma\phi yAT\lambda$$

Wobei S dem Empfindlichkeitsfaktor des jeweiligen Atomorbitals entspricht. Die große Schwierigkeit besteht darin exakte Werte für das Produkt von $\sigma\lambda$ zu bestimmen. Um dieses Problem zu umgehen wurden empirische Empfindlichkeitsfaktoren, anhand der relativen Peakintensitäten I^{∞}/X, mittels massiver Proben mit bekannter Zusammensetzung, bestimmt. Damit die Intensitäten von unterschiedlichen Elementen miteinander verglichen werden können, ist es wichtig die absolute Intensität I, welche aus den Spektren erhalten wurde (entspricht den jeweiligen Peakflächen), durch den jeweiligen Empfindlichkeitsfaktor S (C1s: 0.25; O1s: 0.66; F1s: 1.00) zu teilen.[70]

Daraus kann die korrigierte Intensität I_{korr} erhalten werden:

$$I_{korr} = \frac{I}{S}$$

Diese wurden von Wagner et al. empirisch bestimmt und auf das F1s Orbital referenziert.[70]

Die mit Hilfe der Empfindlichkeitsfaktoren korrigierten Intensitätswerte passen sehr gut mit dem stöchiometrischen Verhältnis des jeweiligen Moleküls zusammen (Abweichungen vom theoretischen Verhältnis sind kleiner als 3 %).

Eine weitere Methode zur Überprüfung der Intaktheit der Moleküle sind im Fall von MOP, MOPF und F4PEN die C1s Detailspektren, da jedes Molekül elektronegativere Heteroatome besitzt und sich das in der Bindungsenergie auswirkt. Bei intakten Molekülen spiegelt sich das nicht nur in unterschiedlichen Bindungsenergien für unterschiedliche Spezies wieder, sondern auch das stöchiometrische Verhältnis der jeweiligen Kohlenstoffspezies muss im Spektrum sichtbar sein.[69] Die Stöchiometrie der jeweiligen Kohlenstoffkomponenten steht im Einklang mit den Molekülen (Tab. 5) und wird detailliert in Abschnitt 4.1.3 besprochen. All diese Informationen ergeben, dass es möglich ist, die in dieser Arbeit untersuchten Pentacen basierten Moleküle zerstörungsfrei aufzudampfen. Zusätzlich wurden auch Moleküle untersucht, welche schon erste Oxidationserscheinungen aufwiesen.

Tabelle 3: Vergleich der theoretischen Verhältnisse mit den aus dem Experiment erhaltenen Daten

	MOP		**MOPF**			**F4PEN**	
	C1s	O1s	C1s	O1s	F1s	C1s	F1s
Experiment [%]	85.2	14.8	83.1	8.4	8.5	83.1	16.9
Theorie [%]	86.6	13.3	85.7	7.1	7.1	84.6	15.4

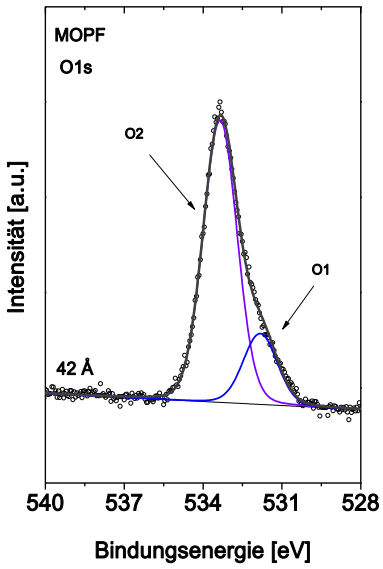


Abbildung 16: O1s Rumpfelektronenspektrum von teilweise oxidierten MOPF Molekülen einer 42 Å dicken Schicht.

Anhand der O1s Sauerstoffdetailspektren lässt sich dieser Sachverhalt erkennen, da eine weitere Sauerstoffspezies sichtbar wird. Abb. 16 zeigt das O1s Spektrum von teilweise oxidierten MOPF Molekülen einer 42 Å dicken Schicht. Das Spektrum weist eine weitere Sauerstoffspezies in Form einer Schulter auf, welche eine niedrigere Bindungsenergie aufzeigt. Da die Elektronendichte im mittleren Ring des Pentacengrundgerüstes am größten ist, kann dieser Ring als das reaktive Zentrum des Moleküls bezeichnet werden. Durch Zufuhr von Sauerstoff und Licht wird das konjugierte System aufgebrochen und es bildet sich ein Diketon aus (Abb. 17).[29] Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse vom Ketosauerstoff und dem Sauerstoff der Methoxygruppe haben beide unterschiedliche Bindungsenergien, welche im O1s Spektrum aufgelöst werden können. Insofern ist es möglich zwischen oxidierten und nicht oxidierten Molekülen unterscheiden zu können.

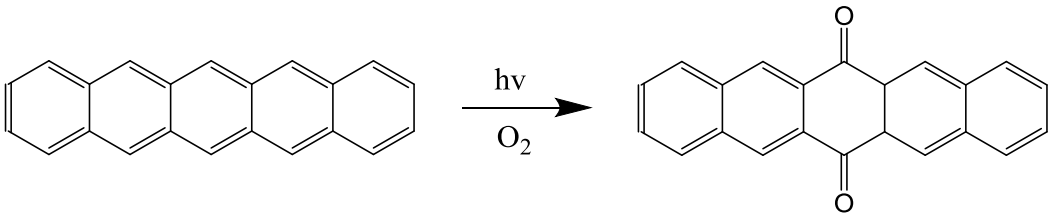


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses von Pentacen

4.1.2 WACHSTUM UND ORIENTIERUNG

Ziel dieses Kapitels ist es die elektronische Struktur der substituierten Pentacene ohne Einfluss der Grenzfläche zu untersuchen. Zu einer vollständigen Charakterisierung sind sowohl das Wachstum, wie auch die Orientierung der Moleküle von großer Bedeutung. Gerade diese beiden Punkte können bei einer späteren Anwendung in einem Bauteil entscheidend über dessen Erfolg sein. Das hängt einerseits mit der Anisotropie des Ladungstransportes in organischen Molekülen zusammen, aber auch die Morphologie übt einen erheblichen Einfluss auf die Performance aus.[5,36,71] Dieser Abschnitt soll jedoch nur einen generellen Einblick in den Wachstumsmodus liefern, die genauen Mechanismen werden später ausführlich in Abschnitt 4.3 diskutiert

In diesem Abschnitt soll die Art des Wachstums mittels Photoemission untersucht werden. Wie schon in Kapitel 2 beschrieben [Abschnitt 2.2.2] kann zwischen drei Arten unterscheiden werden: Einerseits dem Schicht-für-Schichtwachstum sowie dem reinen Inselwachstum und der Mischform aus Beiden. Eine Möglichkeit um zu untersuchen, welche Art des Wachstums vorliegt ist es unterschiedlich dicke Schichten herzustellen und die Abnahme des Substratsignals in Abhängigkeit der Schichtdicke zu betrachten. Im Fall der drei substituierten Pentacene wurde die Abnahme des Au_{4f} Signals bestimmt und gegen die Schichtdicke aufgetragen, wie in Abb. 18 gezeigt. In allen drei Fällen folgt die Abnahme des Substratsignals einer exponentiellen Funktion. Sowohl für MOP, als MOPF und F4PEN ist auch im Bereich dicker Schichten das Substratsignal gut sichtbar. Aufgrund dieses Verhaltens kann das Schicht-für-Schichtwachstum ausgeschlossen werden. Die Informationstiefe in der

Photoemission wird durch die mittlere freie Weglänge bestimmt und entspricht 3λ. Die mittlere freie Weglänge für Au_{4f} beträgt 16.5 Å (Al K_α). Daraus folgt, dass die Informationstiefe ca. 50 Å entspricht.[57] Würden sich geschlossene Schichten ausbilden, sollte ab dieser Dicke kein Substratsignal mehr sichtbar sein, was hier nicht der Fall ist. Anderseits muss aber auch bedacht werden, dass es sich bei der Auftragung um nominelle Schichtdicken handelt die fehlerbehaftet sein können. Um zu überprüfen, dass sich tatsächlich Inseln ausbilden wurden AFM Aufnahmen von MOP, MOPF und F4PEN gemacht (Abb. 18). Diese zeigen eine ausgeprägte Tendenz der substituierten Pentacene Nanorods auszubilden. Im Abschnitt 4.3.3 über das Wachstum substituierter Pentacene, sollen die zugrundeliegenden Ursachen der Nadelbildung detailliert besprochen werden. Der folgende Abschnitt soll hingegen nur einen generellen Überblick über das Wachstum der substituierten Pentacene schaffen, um das Verständnis der folgenden Kapitel zu erleichtern.

Die Ausbildung von Nadeln steht im Einklang mit der langsamen Abnahme des Substratsignals. An dieser Stelle gilt es zu klären, ob es sich bei dem Wachstum der Nanorods um reines Inselwachstum (Volmer-Weber) handelt oder erst eine geschlossene Monolage (Stranski-Kastranov) ausgebildet wird. Die Abnahme des Substratsignals erfolgt nach einem exponentiellen Verlauf und zeigt nicht den charakteristischen Knick auf, der den Übergang von zwei unterschiedlichen Wachstumsregionen wiederspiegelt und somit einen Hinweis auf den Stranski-Kastranov-Modus liefern würde. Des Weiteren wird die Schichtdicke, welche mit Hilfe des Substratsignals ausgerechnet wurde, stark unterschätzt, was sich auch anhand der AFM Aufnahmen bestätigen lässt. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Moleküle praktisch von Beginn an Nanorods ausbilden. All diese Information im Zusammenhang mit der starken Tendenz Nanorods auszubilden lassen vermuten, dass die Moleküle keine geschlossene Schicht ausbilden sondern ein reines Inselwachstum bzw. hier Nadelwachstum vorliegt.

Nachdem nun geklärt ist das die substituierten Pentacene Nanorods auf den unterschiedlichen Goldeinkristallen ausbilden ist der nächste Schritt die

molekulare Orientierung innerhalb dieser Nadeln zu untersuchen. Gerade das Wissen über die Orientierung der Moleküle sowohl an der Grenzfläche wie auch im Volumenmaterial, kann helfen, beobachtete Effekte tiefgreifend zu verstehen. Dies ist jedoch nicht nur von akademischem Interesse, da Orientierung und Ladungsträgertransport im Zusammenhang stehen. Beispielweise ist für die Herstellung von organischen Solarzellen und OLEDs der Transport von Ladungsträgern zwischen der organischen Schicht und der Metallelektrode von großer Bedeutung. Dieser ist am effizientesten im Fall von liegenden Molekülen, da dadurch eine gute Überlappung der Wellenfunktionen zwischen Molekül und Metall gewährleistet ist.[72] [73] Im Gegensatz dazu ist bei OFETs eine hohe Ladungsträgermobilität parallel zur Grenzfläche wichtig, welche durch stehende Moleküle erreicht wird.[74-76] Je nach räumlicher Ausrichtung der Moleküle zu einander, kommt es zu unterschiedlichen Überlappungen der Molekülorbitale entlang der jeweiligen kristallographischen Richtungen. Mit Hilfe einer qualitativen Analyse der NEXAFS Spektren, welche in Abschnitt 2.3.2 ausführlich beschrieben wurde, kann die Orientierung der Molekülebene in Bezug auf das Substrat bestimmt werden. Der daraus erhaltene Winkel ist gemittelt über den bestrahlten Bereich.

In Abbildung. 19 werden die Kohlenstoff K Absorptionsspektren von MOP (160 Å) und MOPF (52 Å) gezeigt, welche bei s- und bei p- polarisierter Strahlung aufgenommen wurden. Im Bereich bis 288 eV sind sowohl scharfe wie auch gut getrennte Resonanzen zu beobachten. Diese stammen von Anregungen im π*-Bereich (E < 290eV). Bei höheren Energien sind breite Resonanzen zu beobachten, welche aufgrund von Anregungen im σ* Bereich (E > 290) zu sehen sind. MOP zeigt sieben deutliche Resonanzen im π*-Bereich bei 283.8 eV, 284.35 eV, 284.72 eV, 285.0 eV, 285.7 eV, 286.24 eV und 287.75 eV auf.

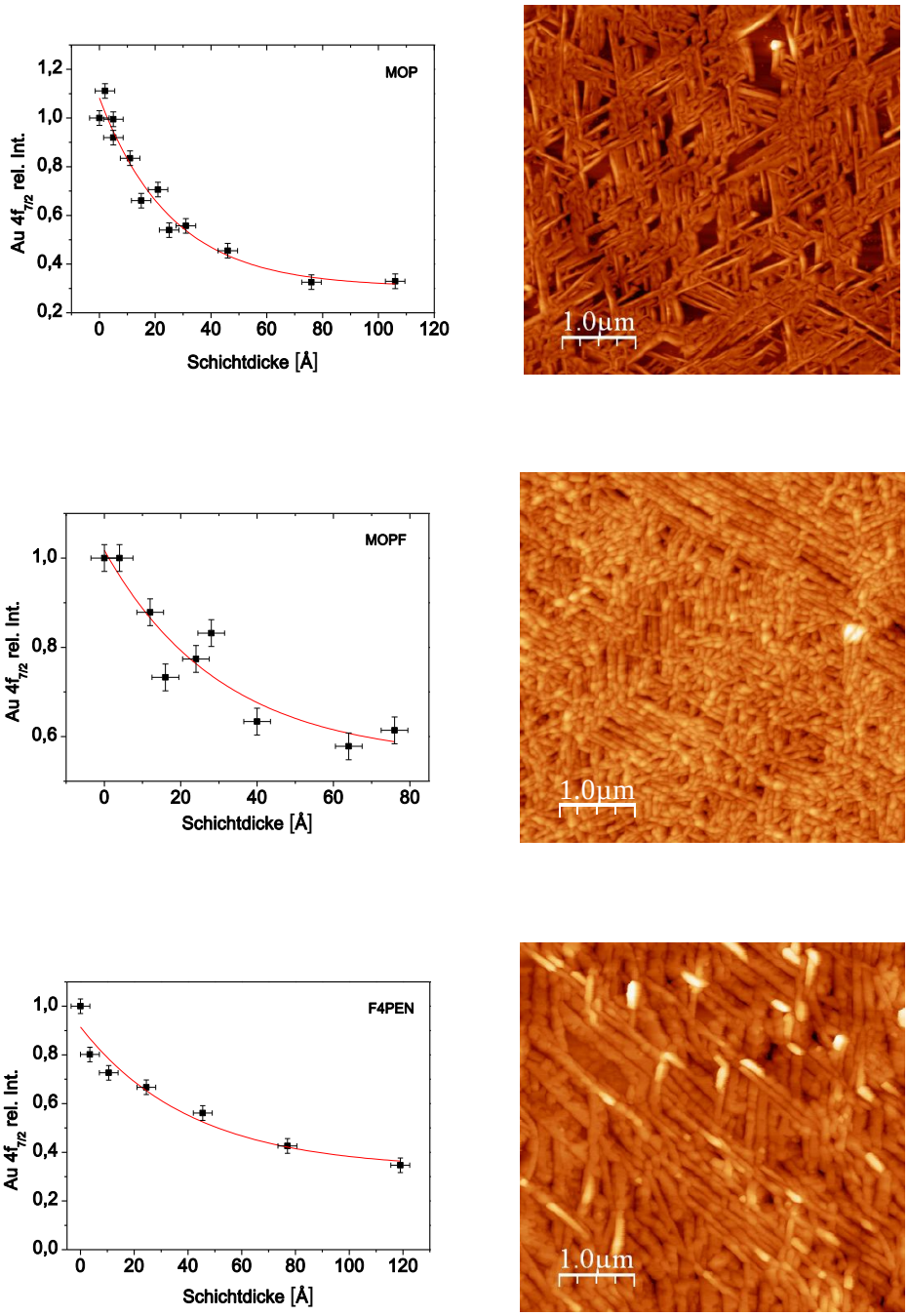


Abbildung 18: Recht: Abnahme der Au_{4f} Signals in Abhängigkeit der Schichtdicke. Links: AFM Aufnahmen der zugehörigen Moleküle.

Bei MOPF treten Resonanzen bei 283.9 eV, 284.7 eV, 285.0 eV sowie bei 286 eV auf. Diese sind jedoch zum Teil breit und beinhalten sicherlich mehr als nur eine Absorptionsbande. In Pentacen wurden ebenfalls sieben unterschiedliche Resonanzen beobachtet, die einerseits Grundzustandseffekten zugeschrieben werden können, da aufgrund des Photoionisationsprozesses eine Symmetrieerniedrigung stattfindet und diese zu sechs unterschiedlichen Kohlenstoffspezies führt.[22] Zusätzlich spielen aber auch Endzustandseffekte eine Rolle bedingt durch die unterschiedliche Position die das Rumpfloch einnehmen kann.

Selbst Benzol, welches nur einen einzelnen konjugierten Ring beinhaltet zeigt im Bereich bis zu 291 eV vier signifikante Absorptionsbanden.[77] Aufgrund der D_{6h} Symmetrie des Benzols werden jedoch nur zwei Übergänge in π*- und σ*-Orbitale erwartet. Um diesen Sachverhalt zu verstehen, wurden sowohl experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass unterschiedliche Anregungen in π*, σ und σ* Orbitale sowie in Rydbergzustände zu den jeweiligen Resonanzen beitragen.[77] Wird das Kohlenstoff K Absorptionsspektrum von Naphtalen mit dem von Benzol verglichen können deutliche Parallelen beobachtet werden, jedoch ist ersteres deutlich komplexer aufgrund der erhöhten Anzahl nicht äquivalenter Kohlenstoffatome in Naphthalen.[78] Auch die größeren Acene können als kondensierte Benzolringe aufgefasst werden mit einer größeren Anzahl von Beiträgen, aufgrund von mehreren unterschiedlichen Kohlenstoffatomen, wie bereits auch für die substituierten Pentacene beobachtet werden konnte.

Aus den Spektren konnte der Winkel zwischen der Molekülebene und Goldoberfläche bestimmt werden. Dieser beträgt 43° und 38° für MOP und MOPF. Wie schon im oberen Abschnitt erwähnt sind diese Spektren denen von Pentacen sehr ähnlich, was die folgende Interpretation erleichtert.[22] Pentacen Dünnschichtsysteme wurden in zahlreichen Arbeiten auf vielen Substraten mittels unterschiedlicher Präparationsmethoden hergestellt und untersucht.

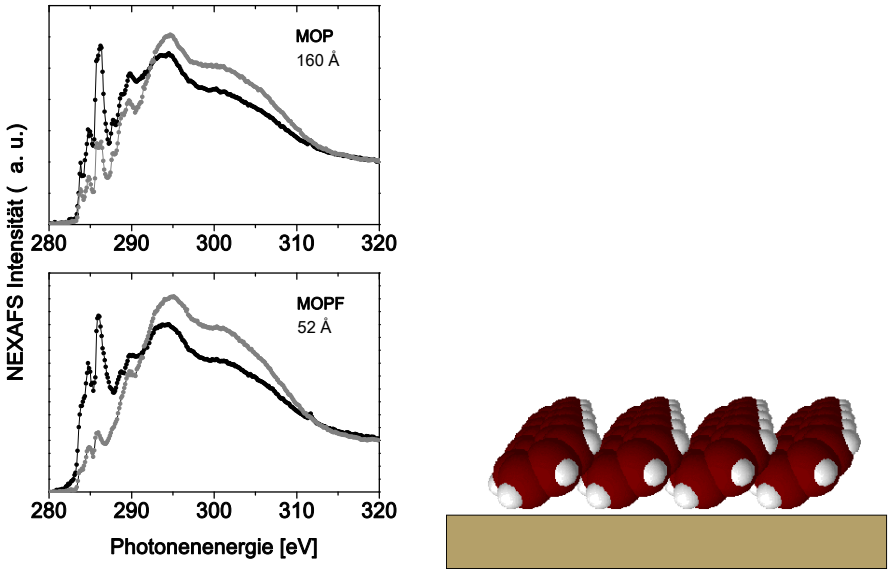


Abbildung 19: Links: C K-NEXAFS Spektrum von MOP und MOPF in dicken Nanorodaggregaten. Die Spektren wurden im streifenden Einfall in p-Polarisation (schwarze Kurve) und im senkrechten Einfall s-Polarisation (graue Kurve) aufgenommen. Rechts: Schematische Darstellung der Moleküle in der *recumbent* Orientierung, welche sich anhand der NEXAFS Daten bestimmen lässt.

Cantrell et al. haben einen Großteil dieser Arbeiten zusammengefasst um einen Zusammenhang zwischen Präparationsmethode und Neigungswinkel der Pentacenmoleküle auf der Oberfläche zu untersuchen.[79] Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der Substratgeometrie und molekularen Struktur von Pentacen gefunden. Für Au(111) ist am wahrscheinlichsten, dass die Moleküle mit ihrer langen Molekülachse parallel zur Substratoberfläche liegen, während die kurze Molekülachse eine waagerechte Neigung zur Substratoberfläche hat (Abb. 19).[79] Diese geometrische Anordnung der Moleküle in Bezug auf das Substrat wird in der englischsprachigen Literatur als *recumbent* bezeichnet und soll auch in dieser Arbeit so benannt bleiben, da es sich um einen Fachausdruck handelt zu dem keine sinnvolle Übersetzung gefunden werden konnte. Diese Orientierung bewirkt, dass die Moleküle ihre freie Energie erniedrigen können.[22,79] Auch für die anderen Edelmetalloberflächen, wie Silber und Kupfer ist diese Anordnung der Pentacenmoleküle sehr günstig, da die π-Elektronenwolke des Moleküls mit den leeren d Orbitalen des jeweiligen Metalls wechselwirken kann. Ebenfalls

in der zweiten Lage ist die kurze Molekülachse geneigt (*recumbent*), jedoch in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zur Monolage.[79] Analog zu Pentacen wird auch für MOP und MOPF angenommen, dass die lange Molekülachse parallel zur Substratebene verläuft, während die kurze Achse eine Verkippung in einem bestimmten Winkel aufweist (*recumbent*).

4.1.3 Substituierte Pentacene

Substitution ist ein geeignetes Werkzeug um die elektronischen Eigenschaften eines Moleküls, sowie der daraus bestehenden Schicht, zu verändern.[13,80-82] Alle drei bereits vorgestellten Moleküle basieren auf einem Pentacengrundgerüst und zeichnen sich durch unterschiedliche Substituenten aus. Im folgenden Abschnitt sollen diese Einflüsse mit Hilfe von XPS und UPS untersucht werden, wobei die Informationen einerseits über die Rumpfniveaus, wie auch das Valenzband erhalten werden.

4.1.3.1 Untersuchung der Rumpfniveaus

Abbildung 20 zeigt die jeweiligen C1s Rumpfelektronen Spektren von PEN, MOP, MOPF und F4PEN zum Vergleich. Das Pentacenspektrum wird von einem großen Hauptpeak dominiert, zusätzlich ist bei höherer Bindungsenergie ein ausgeprägter “Satellitenschwanz“ sichtbar. MOP und F4PEN zeigen zusätzlich zu dem Hauptpeak einen weiteren Peak bei einer höheren Bindungsenergie, während MOPF eine Schulter in diesem Bereich aufweist. Ähnlich zu Pentacen zeigen ebenfalls die C1s Rumpfniveauspektren der substituierten Moleküle eine starke Satellitenstruktur auf.

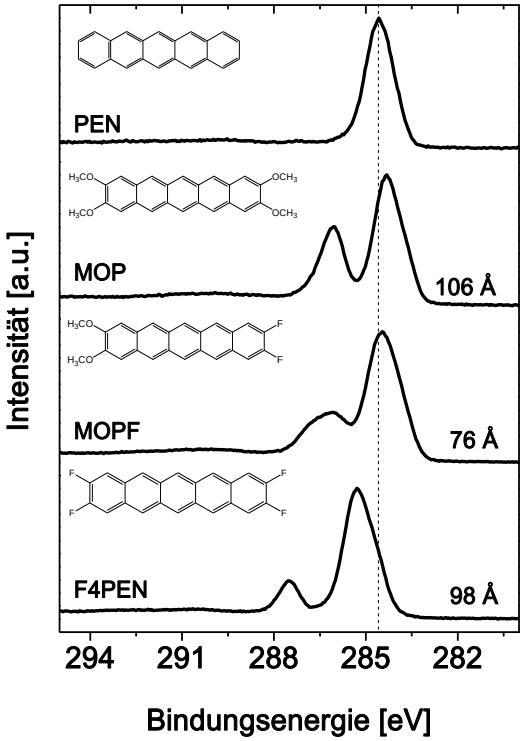


Abbildung 20: C1s Rumpfniveauspektrum von MOP, MOPF und F4PEN im Vergleich zu Pentacen.

Die spektralen Unterschiede von MOP, MOPF und F4PEN untereinander und auch in Bezug auf PEN lassen sich auf die unterschiedlichen Substituenten zurückzuführen. Die chemische Umgebung eines Atoms beeinflusst, wie leicht oder wie schwer sich ein Elektron herauslösen lässt, was sich im Spektrum anhand unterschiedlicher Bindungsenergien, nachweisen lässt. Diese chemische Verschiebung hängt von unterschiedlichen Faktoren ab.[55,58,69] Sicherlich leistet jedoch die Elektronegativität der jeweiligen Bindungspartner einen großen Beitrag zur chemischen Verschiebung.[55,58,69] Formal werden durch stark elektronegative Bindungspartner wie Sauerstoff oder Fluor, Elektronen aus dem Valenzband des zu betrachtenden Atoms abgezogen. Das wirkt sich auch auf die Rumpfelektronen aus, die nun eine stärkere Anziehung zum Kern erfahren. Zur Charakterisierung von Bindungen unterschiedlicher Atome, anhand ihrer Elektronegativitätsdifferenz wurde die Paulingsche Ladung definiert:

$$q_{p/A} = \frac{q}{e} + \sum_{1} \delta AB_i$$

Wobei q/e der zum betrachteten Atom A zugeordneten Ladung entspricht.[58] Zusätzlich wird δAB, die Ionizität, welche sich aus den Elektronegativitätsdifferenzen EN_A des Atoms A und seiner einzelnen Bindungspartner EN_{B_i} bildet, um dann aufsummiert zu werden betrachtet.

$$\delta_{AB} = 1 - exp\left[-0.25\left(EN_A - EN_{B_i}\right)^2\right]$$

Die Paulingsche Ladung ist genau dann null, wenn man dem Atom in seinem Verband genauso viele Elektronen zuordnen kann wie dem freien Atom.[58] Für unterschiedliche Kohlenstoffverbindungen beispielweise gibt es eine annähernd lineare Korrelation zwischen Bindungsenergie und Paulingsche Ladung.[58] Im Fall der substituierten Pentacene sind die Peaks bei höheren Bindungsenergien auf Rumpfelektronen von Kohlenstoffatomen zurückzuführen, die Bindungen zu elektronegativeren Elementen wie Fluor und Sauerstoff eingehen. Dies kann zusätzlich anhand der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Kohlenstoffatomen bestätigt werden, die entweder nur an andere Kohlenstoffatome oder aber auch an Wasserstoff gebunden sind und Kohlenstoffatome, die an ein elektronegatives Heteroatom gebunden sind (Tab. 5).[83] Werden als erstes nur die symmetrisch substituierten Pentacene betrachtet, kann eine stärkere Verschiebung des C-F Peaks (2.20 eV) verglichen mit der C-O Komponente (1.81 eV), in Bezug auf den Hauptpeak erkannt werden. Dieser Unterschied ist auf die höhere Elektronegativität des Fluors zurückzuführen und ergibt eine Differenz von 0.39 eV zwischen der C-F und der C-O Komponente. Da Fluor elektronegativer ist als Sauerstoff, bedeutet dass sich in erster Näherung die unterschiedlichen Verschiebungen der C-F und der C-O Komponente gegenüber dem Hauptpeak sehr gut anhand der Elektronegativitäten von Fluor und Sauerstoff erklären lassen können.

Bei einer näheren Betrachtung des Hauptpeaks der einzelnen Moleküle fällt auf, dass auch dessen Energielage sich verändert. Um diesen Effekt besser zu verstehen soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass außer der chemischen Verschiebung noch andere Effekte wie die weitere chemische

Umgebung beispielsweise in Form eines Gitters ΔE_{Mad} und Relaxationseffekte E_{rel} zur Bindungsenergie $E_{b\,eff}$ beitragen:

$$E_{b\,eff} = E_b(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + E_{rel}$$

Der Madelungterm ΔE_{Mad} erfasst im Gegensatz zur chemischen Verschiebung, die nur die direkte Umgebung berücksichtigt, den Anteil des Gesamtgitters auf die Ladungsverteilung des zu betrachtenden Atoms.[58,69]

Tabelle 4: Bindungsenergien des C1s Hauptpeak der substituierten Pentacene im Vergleich zu Pentacen

Molekül	E_B [eV]	Fehler [eV]
PEN	284.521	0.002
MOP	284.321	0.003
MOPF	284.411	0.005
F4PEN	285.295	0.003

Die Bindungsenergie von Pentacen kann als Referenz betrachtet werden, um den Substituenteneinfluss näher zu untersuchen, da kein zusätzlicher Einfluss von Heteroatomen (außer Wasserstoff) vorhanden ist. Werden die in Abb. 20 gezeigten Hauptpeaks der jeweiligen Moleküle betrachtet, ist schon mit bloßem Auge eine Energieverschiebung sichtbar. Da die Energiedifferenzen der einzelnen Peaks zum Teil sehr gering (PEN, MOP, MOPF) ausfallen und sie gleich oder sogar noch unterhalb der Energieauflösung (0.2 eV) sind, wurde zu einer besseren Datenevaluierung eine Peakfitanalyse herangezogen. Diese wird in Abschnitt 4.1.4 genauer besprochen. In Tabelle 4 werden die jeweiligen Energien gezeigt, sowie die dazugehörigen absoluten Fehler der Bindungsenergie, welche mittels des Iterationsverfahrens des Programms Unifit[67] berechnet wurden, basierend auf der Kurvenanpassung mit wenigen Komponenten. Die Fehler der jeweiligen Peakenergien sind äußerst gering. Ein kleiner Fehler ist auch zu erwarten, da der Hauptpeak mit jeweils nur einer Komponente angepasst wurde. Insgesamt scheint der Fehler jedoch unterschätzt, da er um ein vielfaches kleiner ist als die experimentelle Auflösung. Das könnte darauf hindeuten das die Voraussetzungen für eine korrekte Fehlerrechnung wie beispielsweise der parabolische Verlauf im

Minimum von χ^2 ,welcher Auskunft über die Güte der Kurvenanpassung gibt nicht mehr gegeben ist.[84] Das kann zu einer Unterschätzung der Fehler führen, wie beispielsweise bei Komponenten, die einen energetisch zu geringen Abstand haben.[84] Eine weitere Ursache beispielweise, die auch zu einer Unterschätzung des Fehlers führen kann, sind schlechte Statistiken sowie ein niedriges Untergrund- zu Signalverhältnis.[84] Beides ist in diesem Fall nicht gegeben. Des Weiteren liegt die Größenordnung, des mit Unifit berechneten Fehler sowohl für Pentacen wie auch für die substituierten Moleküle im selben Bereich. Weitere Informationen zur Fehlerberechnung, sowie eine ausführliche Beschreibung sind im Anhang enthalten.[84]

Der Vergleich der Bindungsenergien zeigt, dass der C1s Hauptpeak von MOP, die niedrigste Bindungsenergie in der Reihe hat, was im Zusammenhang mit den Methoxysubstituenten steht, die Elektronendichte in das anellierte System hineinschieben.[85] Diese weisen einerseits aufgrund der zwei freien Elektronenpaare des Sauerstoffs einen positiven Mesomeren Effekt (+ M Effekt) auf, wodurch mehrere Grenzformeln möglich sind. Dadurch wird Elektrondichte in das System hineingeschoben.[85] Auf der anderen Seite ist aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs auch ein leicht negativer induktiver Effekt (-I Effekt) vorhanden.[85] Im Fall der Methoxysubstituenten ist der mesomere Effekt deutlich ausgeprägter als der induktive, wodurch MOP eine höhere Elektronendichte besitzt im Vergleich zu Pentacen. Bei F4PEN ist es genau umgekehrt, da Fluor aufgrund seiner Elektronegativität, als Substituent eine sehr starke elektronenziehende Wirkung hat.[85] Das bewirkt, dass der –I Effekt den +M Effekt überwiegt und dadurch die Elektronendichte im Molekül verringert wird.[85] Dieser Effekt ist gut nachweisbar anhand der höheren Bindungsenergie des C1s Hauptpeaks im Vergleich zu Pentacen. Wird die Größenordnung dieser Verschiebung in Bezug auf Pentacen verglichen, geht hervor, dass der C1s Hauptpeak von MOP eine um 0.20 eV verringerte Bindungsenergie aufweist, während der Hauptpeak von F4PEN eine um 0.77 eV größere Bindungsenergie zeigt. Das deutet in erster Näherung darauf hin, dass der elektronenziehende Effekt des Fluors einen größeren Einfluss auf die Elektronendichte im Molekül ausübt, als der

elektronenschiebende Charakter der Methoxygruppen. Intuitiv würde dann für den MOPF C1s Hauptpeak eine höhere Bindungsenergie verglichen mit Pentacen erwartet werden, da aus den vorhergehenden Verschiebungen von MOP und F4PEN geschlossen werden könnte, dass Fluor mehr Elektronendichte aus dem Molekül zieht, als die Methoxygruppe wieder hineinschiebt. Tatsächlich jedoch ist die Bindungsenergie um 0.11 eV geringer.

An dieser Stelle ist wichtig zu erwähnen, dass die untersuchten Moleküle nicht als einzelne für sich stehende Moleküle betrachtet werden dürfen, sondern sich in Schichten befinden und somit sowohl die Präsenz der unmittelbaren Nachbarn, als auch der von Molekülen aus tiefer und höher gelegenen Schichten spüren, was zu intermolekularen Wechselwirkungen führt. Aus diesem Grund unterscheiden sich auch die Bindungsenergien von Molekülen in der Gasphase verglichen zur kondensierten Phase.[86] Außerdem ist noch zu erwähnen, dass MOPF aufgrund der Push Pull Substitution einen Dipolmoment besitzt und somit eine niedrigere Symmetrie als MOP und F4PEN aufweist. Des Weiteren können auch Endzustandseffekte für dieses unerwartete Verhalten verantwortlich sein. Bei der Formation des Rumpfloches wäre es möglich, dass die Methoxygruppe welches als Donor fungiert, Ladung zum Fluor transferiert und somit eine zusätzliche Abschirmung ermöglicht.[83]

4.1.3.2 Einfluss der Substitution auf die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential

Für den Bau von organisch-elektronischen Bauteilen sind Größen wie die Austrittsarbeit oder Ionisationspotential von großer Bedeutung, da sie im direkten Bezug mit den Transportbändern stehen.[75,87,88]

Die Unterschiede in der Austrittsarbeit von MOP, MOPF und F4PEN, werden in Abb. 21 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die jeweiligen *Cutoffs* der Goldeinkristalle abgebildet.

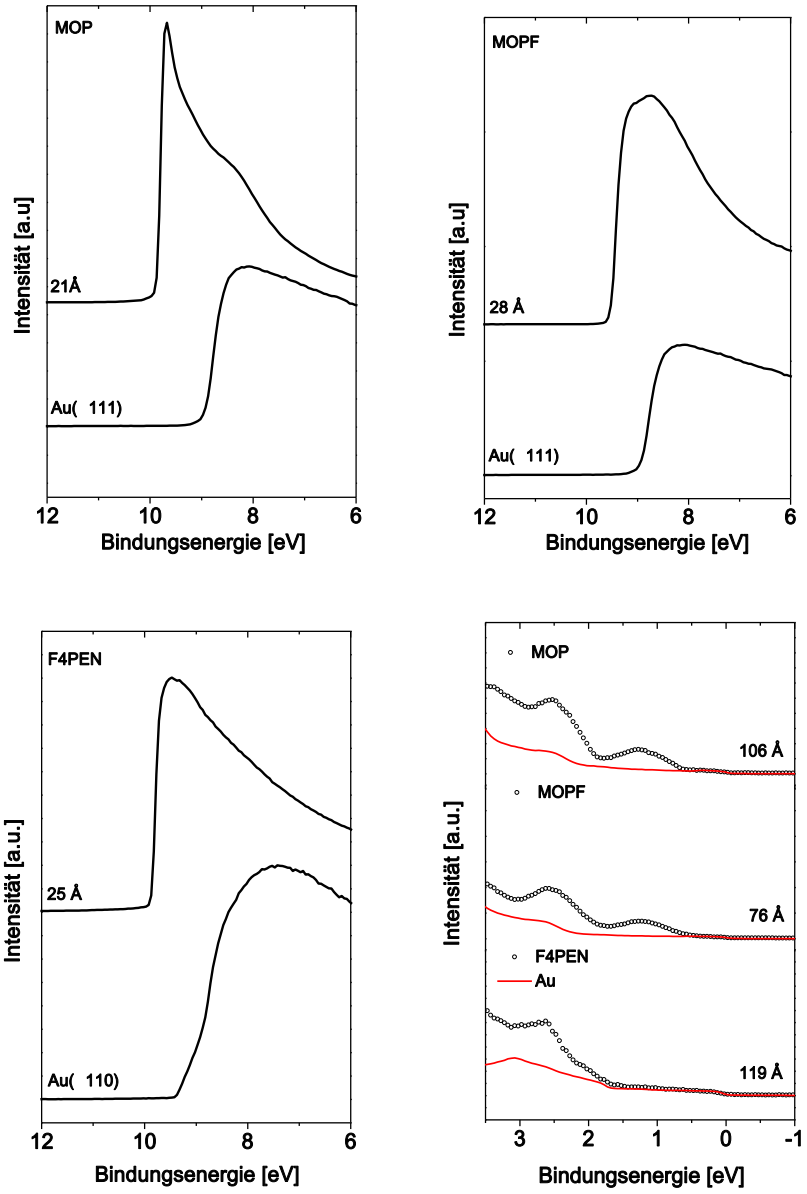


Abbildung 21: *Cutoff* der unterschiedlichen Pentacene im Vergleich zu Gold. Rechts unten: Valenzbandausschnitt der HOMO-Region von MOP, MOPF und F4PEN. Zu einer besseren Veranschaulichung ist das jeweilige Goldspektrum im jeweiligen Bereich unterlegt.

Für alle drei Moleküle ist eine Verringerung der Austrittsarbeit sichtbar. Dabei wird diese als der Energieunterschied zwischen Fermilevel und Vakuumniveau definiert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Messungen der kinetischen Energien der Elektronen erfolgen, wenn diese gerade den Festkörper verlassen haben, somit spüren sie immer noch dessen Potential.[87] Dieses fällt exponentiell mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ab. Erst wenn das Elektron weit genug vom Festkörper entfernt ist und dessen Potential nicht mehr spürt wird das Vakuumlevel zu einer materialunabhängigen Größe. Sehr eindrucksvoll kann dieser Sachverhalt anhand der Austrittsarbeiten von Wolfram gesehen werden, welche sich für die unterschiedlich angeordneten kristallinen Oberflächen unterscheiden.[89] Bei Metallen bildet die Elektronenwolke, aufgrund des Oberflächendipols, einen Schweif aus, der aus dem Vakuum herausragt. Dieser bewirkt dass die Metalloberfläche auf der Vakuumseite negativ geladen ist, während es innerhalb des Metalls, wegen des so entstandenen Elektronenmangels zu einer positiven Ladung kommt.[87] Wie viel Elektronendichte sich außerhalb des Vakuumlevels befindet, hängt von der jeweiligen Metalloberfläche ab. Betrachtet man wie in unserem Fall die Adsorption von organischen Molekülen auf der Oberfläche, kann der Oberflächendipol des Metalls verändert werden. Es bildet sich ein Grenzflächendipol aus, welcher aufgrund von *charge transfer* Prozessen, Änderungen in der Ladungsdichteverteilung der Elektronenwolke, oder auch durch chemischen Reaktionen und im Prinzip durch jegliche Art von Änderungen in der Ladungsdichteverteilung entsteht.[87]

Die Austrittsarbeit von Au(111) beträgt 5.3 eV, während die von Au(110) 5.1 eV entspricht. Aufgrund der Adsorption unterschiedlicher Pentacene erfährt sie eine Veränderung, bei der ein Trend mit steigendem Fluorierungsgrad sichtbar zu werden scheint. Durch das Aufdampfen von MOP wird sie um 1.0 eV verringert, während MOPF und F4PEN Schichten eine Verringerung um jeweils 0.8 eV und 0.7 eV bewirken. Das steht im Einklang mit vorhergehenden Experimenten, in denen PEN und PFP untersucht worden sind, wobei PEN (0.95 eV) auch eine deutlich stärke Abnahme der Austrittsarbeit zeigt, im Vergleich mit PFP (0.50 eV).[82] In allen Fällen bewirken fluorsubstituierte

Moleküle eine deutlich geringere Abnahme der Austrittsarbeit. Der Grund dafür ist eine Abstoßung der Fluororbitale von dem metallischen Substrat, was zu einem schwächeren *push back* Effekt und somit zu einer kleineren Änderung der Austrittsarbeit führt.[82] Jedenfalls hat es den Anschein, dass die Abnahme der Austrittsarbeit mit Zunahme des Fluorierungsgrads zunimmt, wenn MOPF, F4PEN und PFP betrachtet werden. Das ist ebenfalls im Einklang mit Dichtefunktionalrechnungen, die besagen, dass mit Abnahme des Fluorierungsgrades der Molekül-Metallabstand abnimmt aufgrund einer geringeren Abstoßung und es somit zu einem stärkeren *push back* Effekt kommt.[90] Das kann eine unterschiedliche Abstoßung bzw. Anziehung für fluorierte und nicht fluorierte Molekülteile bewirken, die zu einer Verzerrung der Moleküle führen, wie beispielweise schon für fluoriertes ZnPC beobachtet wurde.[91]

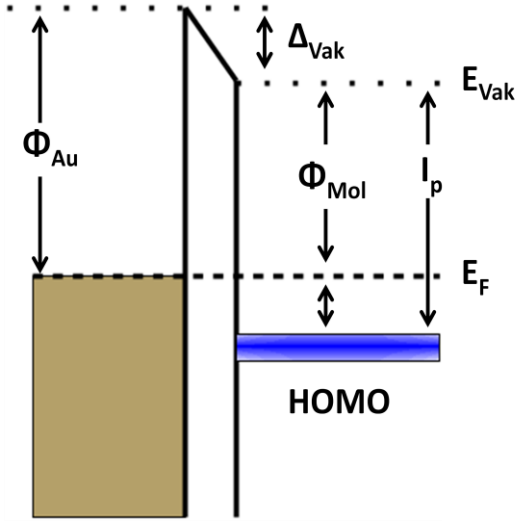


Abbildung 22 Schematische Darstellung eines Energielevel-Diagramms an der Metall Organik Grenzfläche mit einer Verschiebung des Vakuumlevels aufgrund der Bildung eines Grenzflächemdipols.

Zusätzlich wurde auch das Ionisationspotential I_p der substituierten Pentacene bestimmt, welches einen Anhaltspunkt liefert über die Elektron Donor bzw. Acceptor Eigenschaften eines Moleküls. Das Ionisationspotential ist definiert als der Abstand des HOMO Orbitals ($E_{b\ HOMO}$) zum Vakuumniveau (Φ_{Mol}) wie in der nachfolgenden Formel beschrieben:

$$I_p = E_{b\ HOMO} + \Phi_{Mol}$$

Letzteres ist schwierig direkt zu messen. Aus diesem Grund wird die Austrittsarbeit zu Hilfe genommen, welche sich aus der Differenz zwischen Fermi- und Vakuumniveau ergibt und addiert dazu die Energie des HOMOs, wodurch dessen Abstand zum Fermilevel erhalten wird (Abb. 22). Im Allgemeinen zeigen UP-Spektren von anorganischen und organischen Halbleitern sehr breite Peaks. Eine sinnvolle Bestimmung der Energielage ist unumgänglich, da dieser Wert im direkten Zusammenhang mit dem *Transportgap* steht und sich nur anhand verlässlicher Aussagen, Vorhersagen über die Eignung in organisch elektronischen Bauteilen treffen lassen können. Einerseits kann die Energielage des HOMOs über das Peakmaximum oder aber über den jeweiligen Onset bestimmt werden. Für anorganische Halbleiter wurde anfangs das Peakmaximun genommen, jedoch hat sich gezeigt, dass diese Werte viel zu hoch waren und es wurde aus diesem Grund auf die Onsetmethode zurückgegriffen, welche zu plausiblen Werten führte.[92] Auch im Fall organischer Halbleiter wurde erst proklamiert, dass nur das Peakmaximum sinnvolle Ergebnisse liefere, da es für einen gemittelten Wert in einer ungeordneten organischen Schicht mit einer Verteilung in der Energielage aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen stehe.[93] Die große Energiedifferenz zwischen optischen *Gap* und *Transportgap* (auch für organische Halbleiter war das *Transportgap* viel größer im Vergleich zum Optischen) wurde auf Polarisations und Polaron Effekte zurückgeführt.[93,94] Jedoch konnte anhand experimenteller Untersuchungen mittels hochaufgelöster Photoemission von drei unterschiedlichen organischen Systemen (CuPc, PTCDA, Alq_3) gezeigt werden, dass gerade Polarisationseffekte, sowie die experimentelle Auflösung, inhomogene Verbreiterungen und auch vibronische Übergänge einen geringen

Effekt sowohl auf die Energielage als auch auf die Peakbreite ausüben.[95-97] Die Breite der Peaks kann sich jedoch sehr gut anhand einer dynamischen Ladungsdelokalisierung erklären lassen. Für den Peakonset, welcher die geringste Energie zeigt, bedeutet dies, dass die nach dem Photoionisationsprozess entstandene Ladung übers gesamte System delokalisiert ist, was eine intermolekulare Abschirmung unnötig macht, da dieser Zustand schon perfekt abgeschirmt ist.[97] Dies ist jedoch ein statistisches Phänomen, so dass es eine Verteilung zwischen gut und weniger gut abgeschirmten Zuständen gibt, die zu einer Verbreiterung der Peaks führt. Die Peakonsets entsprechen daher den bestmöglichen abgeschirmten Zuständen und beschreiben somit auch am besten den Zustand einer Ladung während des Transports.[97] Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der HOMO Energie ausschließlich das Peakonset bestimmt.[97] Abb. 21 zeigt einen Ausschnitt des UP-Spektrums von MOP, MOPF und F4PEN, nahe der Fermikante, sodass das HOMO gut sichtbar ist. Für F4PEN ist eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu bemerken. Das daraus berechnete Ionisationspotenial ergibt 5.0 eV, 5.3 eV, 6.4 eV für MOP, MOPF und F4PEN. Ein deutlicher Trend ist auch hier wiederum sichtbar, durch das sukzessive Ersetzten der elektronenschiebenden Methoxysubstituenten mit den stark elektronenziehenden Fluorsubstituenten wird das Ionisationspotential größer. Das I_p von Pentacen entspricht 5.45 eV.[98] Das bedeutet, dass sowohl MOP wie auch MOPF stärkere Donoreigenschaften im Vergleich zu PEN aufweisen, während F4PEN ein deutlich stärkerer Acceptor ist. Diese Werte sind auch im Einklang mit den Bindungsenergieverschiebungen des Hauptpeaks aus den Rumpfniveauspektren. Auch hier zeigte der C1s Hauptpeak von MOPF eine geringere Bindungsenergie als der von Pentacen. Die niedrigere Bindungsenergie des Hauptpeaks, sowie das geringere Ionisationspotential von MOPF im Vergleich zu PEN lässt vermuten, dass die Methoxysubstituenten mehr Elektronendichte ins push pull System hineinschieben als Fluor wieder abzieht. Diesen Effekt nur auf das Molekül zurückzuführen wäre zu wenig, wenn dabei die Größenordnung der Änderungen des I_ps mit MOP und F4PEN verglichen wird. Das Ionisationspotential von MOP ist nur um 0.4 eV kleiner,

während das von F4PEN um ca. 1 eV größer ist im Vergleich zu PEN. Einerseits aufgrund dieser Größenordnungen in der Änderung des I_ps, sowie der sehr starken Elektronegativität von Fluor würde intuitiv das Gegenteil vermutet werden. Dieser Effekt ist vermutlich nicht einzelnen Molekülen zuzuordnen sondern ein Dünnschichteffekt, der eventuell mit der Anordnung der Moleküle in der Schicht im Zusammenhang steht. Gerade die Orientierung der Moleküle hat einen großen Einfluss auf das I_ps. Für eine Vielzahl kleiner Moleküle konnten unterschiedliche Ionisationsenergien zwischen stehenden und liegenden Anordnungen experimentell nachgewiesen werden, wie beispielweise Pentacen[99], Perflouropentacen[100], α-sexithiophen (6T)[101], *para*-sexiphenyl[102] und Kupfer(II) Phtalocyanine (CuPc)[103]. Dieser Effekt wurde auf Potentialunterschiede innerhalb der Moleküle zurückgeführt, gegeben durch die π-Elektronenwolke sowie den Wasserstoffbindungen bei nicht substituierten Molekülen. Im Fall von einer liegenden Anordnung wird das Oberflächenpotential von der negativen π-Elektronenwolke dominiert, wodurch das Vakuumniveau erhöht und somit das Herauslösen eines Elektrons erschwert wird.[101] Das Gegenteil trifft für stehende Moleküle zu, da in diesem Fall das Oberflächenpotential durch die partiell positiv geladenen Wasserstoffatome bestimmt wird und deshalb niedriger ist. Das hat eine kleinere Ionisationsenergie zu Folge.[101] Anhand dieser Erklärung wird auch deutlich, dass eine Substitution mit elektronenschiebenden oder ziehenden Substituenten einen wesentlichen Einfluss auf das Oberflächenpotential hat. Dies kann sehr schön am Beispiel von PEN und PFP gesehen werden. Für Pentacen ist das I_p im Fall von liegenden Molekülen deutlich höher als für stehende.[99] Das Gegenteil wurde für PFP beobachtet, aufgrund der Elektronegativität von Fluor.[99] Die Orientierung der substituierten Pentacene ist *recumbent*, analog zu PEN, wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt. Dadurch kann angenommen werden, dass das Potential sowohl von der π-Elektronenwolke, wie auch von den Substituenten beeinflusst wird. Was dabei überwiegt, hängt aller Wahrscheinlichkeit von dem jeweiligen Winkel zum Substrat ab. Die Größenordnung des I_ps von *recumbent* angeordneten PFP Molekülen ist beispielweise auch zwischen der von stehenden und liegenden angesiedelt (liegend: 5.80 eV, *recumbent*: 6.00 eV, stehend: 6.65 eV).[99] Die Molekülebenen

von MOP und MOPF zur Oberflächenebene vom Goldsubstrat weisen jeweils einen Winkel von 43 ° und 38° auf, wie mit den NEXAFS Untersuchungen gezeigt werden konnte (Abschnitt 4.1.2). Der Winkel im Fall von Pentacen ist mit 31° etwas flacher.[22] Diese Unterschiede sind relativ gering, jedoch deuten sie an, dass bei einem direkten Vergleich in MOP die Substituenten stärker das Potential an der Oberfläche beeinflussen, verglichen mit Pentacen, bei dem vermutlich das π-System eine größere Rolle spielt. Diese Aussagen sind jedoch nur relativ zueinander zusehen, aufgrund der leicht unterschiedlichen molekularen Orientierung auf Au(111). Für MOPF wird sowohl ein Beitrag von den Methoxygruppen als auch vom Fluor zum Oberflächenpotential erwartet, jedoch üben beide den jeweils gegenteiligen Effekt aus. Auf der anderen Seite sind die Methoxygruppen deutlich größer als die kleinen Fluoratome und könnten aufgrund dessen stärker das Oberflächenpotential beeinflussen. Das könnte eine Erklärung dafür liefern, warum das Ionisationspotential näher an den Werten von Pentacen als an denen von F4PEN liegt. Zusätzlich könnte auch eine verbesserte Abschirmung im Endzustand eine Rolle spielen.

Abschließend kann man jedoch sagen dass das Pentacengrundgerüst ein geeigneter Baustein für organische Elektronik ist, dessen elektronische Eigenschaften sich gezielt durch Substitution verändern lassen, wie man anhand der unterschiedlichen Austrittsarbeiten und Ionisationspotentiale nachweisen konnte.

4.1.4 PEAKFITANALYSE

Um ein besseres Verständnis der Detailspektren zu erlangen, wurde eine Peakfitanalyse durchgeführt. Alle drei Moleküle enthalten elektronegative Heteroatome, was sich auf die Bindungsenergie der jeweiligen Kohlenstoffatome auswirkt und sich auch anhand gut getrennter Peaks erkennen lässt. Die Flächen der jeweiligen Einzelkomponenten sollten dem stöchiometrischen Verhältnis des Moleküls entsprechen.[83]

Für eine genauere Untersuchung der stöchiometrischen Verhältnisse wurden die C1s Detailspektren mit so wenigen Komponenten wie möglich angepasst.

Siehe hierzu Abbildung 23. Dabei wurde unterschieden zwischen Kohlenstoffatomen ohne Bindung zu Heteroatomen (C-Ring) und Kohlenstoffe, die eine Bindung zu Sauerstoff (C-O) oder zu Fluor (C-F) aufweisen, sowie den Satelliten. Für alle Spektren wurde ein Voigtprofil angenommen.[83] Das bedeutet die Faltung einer Lorenzkurve, in welcher alle homogenen Verbreiterungsprozesse, hauptsächlich die Lebenszeitverbreiterung enthalten sind, mit einer Gausskurve, die die inhomogen Verbreiterungsprozesse beschreibt, welche größtenteils den Geräteanteil wiederspiegeln, aber auch durch die Orientierung und Ordnung der Moleküle innerhalb der Schicht beeinflusst wird.[83] Letztendlich beschreibt der Lorenzanteil die Lebensdauer des Rumpfloches. Je länger die Lebensdauer dieses Zustandes andauert, umso schmaler wird der daraus resultierende Peak.[59] Mit Hilfe von hoch aufgelöster NEXAFS-Spektroskopie konnte, anhand der innerhalb der Resonanzen aufgelösten vibronischen Anteile, die Lebensdauer des Rumpfloches für einige organische Moleküle mit ausgedehntem π-System bestimmt werden.[104-106] Der daraus hervorgehende Lorenzanteil von 0.08 eV, stimmt sehr gut mit früheren Experimenten von CO überein.[77] Im Fall der substituierten Pentacene wurde ebenfalls dieser Wert verwendet und für alle Komponenten konstant gehalten. Die Lebensdauer hängt von der chemischen Umgebung ab, jedoch ist diese in allen untersuchten Systemen, welche auf ausgedehnten aromatischen Systemen basieren sehr ähnlich. Der Gaussanteil wurde in der Anpassung mit wenigen Komponenten nicht konstant gelassen. Für eine gute Peakfitanalyse der substituierten Pentacene sollte in erster Näherung auch der Gaussanteil in allen unterschiedlichen Komponenten des jeweiligen Moleküls gleich sein, da sowohl der Geräteanteil, wie auch Verbreiterungsprozesse aufgrund von Änderungen der molekularen Orientierung, sich innerhalb einer Schicht nicht ändern dürften. Ziel dieser Peakfitanalyse war es jedoch die Anordnung der einzelnen Komponenten aufgrund unterschiedlich elektronegativer Bindungspartner zu überprüfen, was sich leicht anhand der stöchiometrischen Verhältnisse herauslesen lässt. Außerdem erhält man zusätzlich Informationen über die Intaktheit der Moleküle, da das Verhältnis der einzelnen Komponenten innerhalb einer Schicht erhalten bleiben sollte. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Zuordnung der Satelliten, welche sich in

erster Näherung mittels der Stöchiometrie bestimmen lässt. Um all diese Informationen zu erhalten bedarf es zu Anfang keiner komplexen Peakfitanalyse, sondern es ist erstmals wichtiger den Anteil der einzelnen Komponenten zu bestimmen, welche sich aus den jeweiligen Peakflächen ergeben, wofür jedoch kein konstant gehaltener Gaussanteil benötigt wird. Die aus dem Fit erhaltenen Intensitätsverhältnisse sind auf Kohlenstoffe im Molekül umgerechnet und für eine bessere Übersicht in Tab. 5 aufgelistet.

Die Peakfitanalyse mit wenigen Komponenten zeigt deutlich, dass die stöchiometrischen Verhältnisse sehr gut mit dem jeweiligen Molekül im Einklang stehen, insofern die Satellitenintensitäten mitberücksichtigt werden. Für die substituierten Pentacene ist das zwingend notwendig, da der Flächenanteil der Satelliten ungefähr 15% der Gesamtfläche beträgt und insofern keinesfalls vernachlässigt werden darf.[63,83,107] Als erstes wird die Intensität der C-Ring Komponente betrachtet, aus welcher hervorgeht, dass sie für alle drei Moleküle zu niedrig ist. Aufgrund dieses Sachverhalts kann geschlussfolgert werden, dass die Satelliten, welche im “Schwanz“ bei höherer Bindungsenergie vorzufinden sind, größtenteils zur C-Ring Komponente zugeordnet werden müssen. Des Weiteren ist auch die Intensität der C-O Spezies in MOP zu niedrig. Wird jedoch der S2 Satelliten dazugerechnet der für den Fit notwendig ist, da es sonst nicht möglich wäre die Form der Kurve anzupassen, entspricht das Komponentenverhältnis genau acht Kohlenstoffatomen, welche an Sauerstoff gebunden sind. Weitaus komplexer ist die Peakfitanalyse von MOPF, aufgrund des Features bei höherer Bindungsenergie, welches sowohl die C-O, als auch die C-F Spezies beinhaltet. Erstere zeigt wiederum eine etwas zu geringe Intensität, woraus geschlossen werden kann, dass noch ein Satellit vorhanden sein muss, der zu dieser Spezies gehört. Die Intensität der C-F Komponente hingegen passt perfekt mit der Stöchiometrie überein, was zu der Annahme führt, dass sehr wenig bis gar keine Satellitenintensität zugehörig zu dieser Spezies ist. Wird nun F4PEN betrachtet, fällt auf, dass die C-F Komponente eine deutlich zu niedrige Intensität aufweist, was ein klares Indiz dafür ist, dass zu dieser Komponente noch Satelliten gehören, welche sich in dem “Satellitenschwanz“ befinden

müssen. Durch diese vereinfachte Form der Peakfitanalyse kann ein sehr klares Bild über die Zuordnung der jeweiligen Satelliten anhand von stöchiometrischen Bedingungen erhalten werden, insofern die Intaktheit der Moleküle überprüft wurde (Abschnitt 4.1.1). Auf der anderen Seite fallen bei dieser Art von Kurvenanpassung auch deutliche Mängel auf. Wie zuvor erwähnt wurde die Gaussbreite nicht für alle Komponenten konstant gehalten, aufgrund der verbreiterten C-Ring Spezies im Vergleich zur C-O und C-F Komponenten in MOP und F4PEN. Diese Tatsache ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass im Hauptpeak mehr als nur eine Komponente enthalten ist.

Alle drei Moleküle basieren auf einem Pentacengrundgerüst mit jeweils vier Substituenten. Letztendlich unterscheiden sie sich nur in der Art und der Symmetrie der Substituenten. Aufgrund der zuvor beschrieben Ähnlichkeit ist es sinnvoll, eine Peakfitanalyse zu entwickeln, welche für alle drei Systeme angewendet werden kann, sowie auch für weitere vergleichbare Moleküle.

Theoretisch würden 5 und 7 unterschiedliche Beiträge für das C1s Spektrum von F4PEN und MOP, wegen der D_{2h} Symmetrie erwartet werden und 14 verschiedene Beiträge für MOPF(C_{2v}). Aufgrund der experimentellen Auflösung wäre es jedoch zu spekulativ jeden unterschiedlichen Beitrag einzeln anzupassen. Deshalb wurde das C1s Spektrum von F4PEN und MOP mit drei unterschiedlichen Beiträgen angepasst, während zum MOPF Spektrum vier unterschiedliche Komponenten beitragen (Abb. 24).

Tabelle 5: Intensitätsverhältnisse der einzelnen Beiträge der C1s Rumpfniveauspektren, erhalten aus der Anpassung mit wenigen Komponenten, verglichen mit der Theorie. Die Intensitätsverhältnisse sind auf die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül umgerechnet.

	MOP		**MOPF**		**F4PEN**	
	Exp	**Theo.**	**Exp**	**Theo.**	**Exp**	**Theo.**
C-Ring	14.98	18.00	14.80	18.00	15.60	18.00
C-O	6.94	8.00	3.70	4.00		
C-F	-	-	2.01	2.00	3.09	4.00
S2	1.06	-	-		-	
Sat	3.00	-	3.50		3.28	

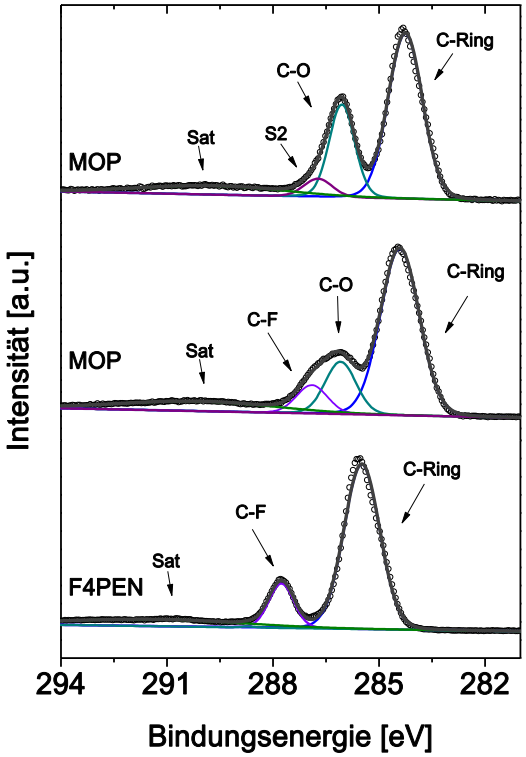


Abbildung 23: Peakfitanalyse der C1s Rumpfniveauspektren mit wenigen Komponenten von MOP, MOPF und F4PEN. Die verwendeten Komponenten sind im Spektrum dargestellt.

Alle Spektren wurden mittels einer Voigtkurve angepasst wobei für alle Komponenten der Lorenz- (0.08 eV) und der Gaussanteil konstant gehalten wurde. Aufgrund der Stöchiometrie von MOP musste das Verhältnis der Hauptlinie und der C-O Komponente mit den jeweiligen Satelliten 18: 8 entsprechen. Dasselbe gilt auch für MOPF mit dem Unterschied, dass hier noch ein weiterer Substituent in Form von Fluor vorhanden ist. Für das Verhältnis der Hauptlinie zur C-O und C-F Komponente mit den zugehörigen Satelliten muss 18: 4: 2 gelten. F4PEN sollte, ein Verhältnis von 18: 4 zwischen Hauptlinie und C-F Komponente aufweisen. Aus dem Fit mit wenigen Komponenten ist deutlich hervorgegangen, dass eine einzige Komponente um die Hauptlinie anzupassen nicht ausreichend ist, da dieser Peak deutlich breiter ist, als der Beitrag der Heteroatomkomponenten wie C-O und C-F. Somit war es nicht möglich unter diesen Randbedingungen den Gaussanteil für alle Komponenten konstant zu halten. Des Weiteren sind auf den ersten Blick

auch keine offensichtlichen Gründe vorhanden, die einen Unterschied in der inhomogenen Verbreiterung der Hauptlinie im Vergleich zu den Heteroatomen begründen würden. Das führt zu dem Schluss, dass zwei Komponenten zur Hauptlinie beitragen, die Unterschiede in ihrer chemischen Umgebung aufweisen. Die erste Kohlenstoffspezies besitzt nur Bindungen zu anderen Kohlenstoffatomen (C-C), während die zweite noch zusätzlich von Wasserstoffatomen umgeben ist (C-H). Die niedrigste Bindungsenergie wurde der C-C Spezies zugeordnet, da es nur so möglich war die Stöchiometrie zwischen C-C und C-H zu erhalten, aufgrund der asymmetrischen Peakform, welche das Anpassen der Kurve erheblich einschränkte. Physikalisch gesehen bedeutet dies, dass das Rumpfloch der C-C Spezies eine bessere Abschirmung erfährt, im Vergleich zum Rumpfloch der C-H Spezies. Dies scheint auf den ersten Blick überraschend, da Kohlenstoff elektronegativer ist als Wasserstoff ist. Eine Begründung dafür könnte eine bessere Ladungsverteilung innerhalb des Rings sein, was direkt die C-C Kohlenstoffe treffen würde. Jedoch spielen in diesem Fall auch Endzustandseffekte eine große Rolle, da diese zu Unterschieden in der Ladungsverteilung führen können und somit die einzelnen Spezies eine andere Abschirmung erfahren. Auf der anderen Seite muss an dieser Stelle wiederum beachten werden, dass es sich nicht um einzelne Moleküle handelt, sondern um dünne Schichten, wodurch die Ladungsverteilung auch stark durch die Struktur und Ordnung des Films beeinflusst wird, sodass Elektronegativitätsunterschiede gerade wenn sie so klein sind, wie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, nicht mehr zwingend die Ursache für unterschiedliche Bindungsenergien sein müssen. In der Literatur findet sich sowohl C-C bei niedriger Bindungsenergie [83] als auch bei höherer im Vergleich zu C-H,[108-111] jedoch wurde diese Diskrepanz nie diskutiert. In Referenzen, bei denen die C-H Spezies mit einer niedrigeren Bindungsenergie gefittet wurde, wie beispielweise Pentacen oder PTCDA wurden deutlich mehr Komponenten benötigt. Der C1s Peak des Pentacens wurde mit vier Komponenten angepasst.[108] Anderseits passt unsere Anordnung perfekt mit Ref. 83 zusammen, sowie auch mit hydrierten Carbon-Nanotubes, wobei hier die Bildung der C-H Bindung zu einem neuen Feature bei einer höheren Bindungsenergie führte.[112]

Beide Moleküle zeigen eine ausgeprägte Satellitenstruktur, welche typisch für Acene ist.[63] Aufgrund des Photoionisationsprozesses wird die Symmetrie der Moleküle erniedrigt und es werden weniger äquivalente Kohlenstoffatome erhalten, die alle zum Satellitenspektrum beitragen können.[63] Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt (Abschnitt 2.3.1) werden für Benzol fünf unterschiedliche *shake-up* Satelliten erwartet. Für Naphthalen beispielsweise ist die Situation wesentlich komplexer, da drei nicht äquivalente Kohlenstoffatome enthalten sind. Der erste Satellitenpeak kann dabei dem HOMO - LUMO Übergang zugeordnet werden und enthält hauptsächlich Beiträge der ionisierten verbrückten Kohlenstoffspezies. Dieser Zustand wird mit Hilfe eines Ladungstransfers vom aromatischen Ring zur ionisierten Spezies stabilisiert. Die Zuordnung der anderen Beiträge gestaltet sich im Wesentlichen schwieriger, aufgrund von Peaküberlagerungen.[113] Für die substituierten Pentacene ist anhand der Peakfitanalyse mit wenigen Komponenten hervorgegangen, dass zur Hauptlinie eine Vielzahl von Satelliten beitragen, welche in dem "Satellitenschwanz" bei höherer Bindungsenergie enthalten sind. Das steht im direkten Zusammenhang mit der Größe des konjugierten π-Systems, da mit zunehmender Kohlenstoffzahl sich auch die Valenzbandzustände vermehren. Dadurch entstehen mehr Anregungskanäle, wodurch die Satellitenintensität erhöht wird. Jedoch ist eine exakte Bestimmung der Energielage nur auf Basis der Spektren nicht möglich, aus diesem Grund wurde dieser Bereich nur mit einer sehr breiten Gausskurve angepasst. Um sowohl die Position als auch die spektralen Beiträge ermitteln zu können sind Rechnungen notwendig, welche momentan nicht zur Verfügung stehen. Da keine genaueren Informationen über die Beiträge zum Satellitenspektrum der jeweiligen ionisierten Kohlenstoffspezies zur Verfügung stehen, wurde der Quotient der C-C und C-H Spezies für alle drei Moleküle konstant gehalten und die Satelliten so verteilt dass ein Verhältnis von 10: 8 erhalten wurde.

Tabelle 6: Bindungsenergien und Intensitätsverteilung, welche aus den Peakfitanalysen der drei substituierten Pentacene erhalten wurden. Die Intensität entspricht dabei den jeweiligen Peakflächen.

	MOP	**106 Å**	**MOPF**	**76 Å**	**F4PEN**	**254 Å**
	E_B [eV]	**I [%]**	**E_B [eV]**	**I [%]**	**E_B [eV]**	**I [%]**
C-C	283.89	19.42	283.94	19.35	285.05	24.03
C-H	284.46	37.96	284.57	38.63	285.66	44.90
S11	285.14	0.58	285.03	3.67	286.40	3.84
C-O	286.08	26.19	285.94	13.18	-	-
C-F	-	-	286.62	8.41	287.76	15.10
S2	286.79	4.55	286.97	3.49	288.81	1.01
S12	287.79	0.84	287.54	1.16	-	-
Sat	-	10.45	-	12.11	-	11.11

Der allererste Satellit, der dem Hauptpeak zugeordnet ist, wird S11 genannt und auf den HOMO LUMO Übergang bezogen.[63] Er hat eine um 1.3 eV für MOP, 1.1 eV für MOPF und eine um 1.35 eV für F4PEN höhere Bindungsenergie als die erste Komponente (Tab. 6). Daraus folgt dass dieser Übergang geringer ist, als das optische Gap (2.31 eV MOP und 2.19 eV MOPF)[29], was auch schon für andere Acene[63] beobachtet wurde, sowie auch für Perylen basierte Moleküle.[114-116] Konsequenterweise bedeutet das, dass der Relaxationsprozess eine niedrigere Energie aufweist als der zugehörige Grundzustand. Das bedeutet dass eine Anregung vom HOMO ins LUMO hilft das Rumpfloch besser abzuschirmen. In größeren Molekülen ist das einfacher aufgrund des größeren konjugierten π-Systems, welches für eine bessere Ladungsverteilung sorgt. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass Rocco et al. auch hervorgehoben haben, dass die Wellenfunktion in größeren Acenen schlechter mit dem Grundzustand zusammenpasst verglichen mit Benzol, was natürlich auch eine Begründung für die hohen Satellitenintensitäten ist. [63]

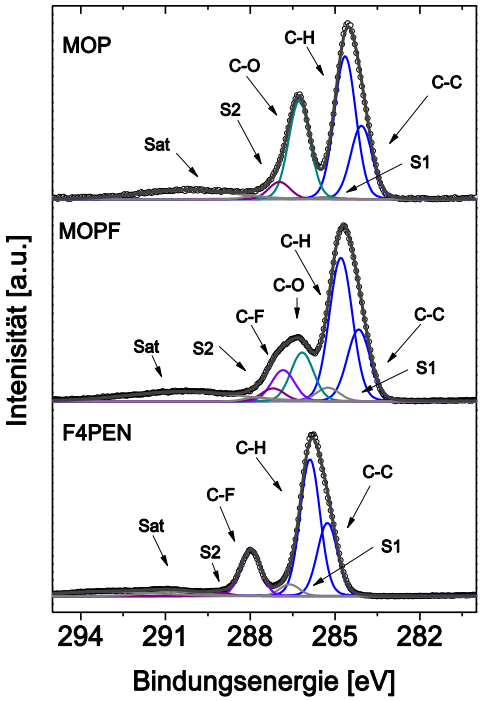


Abbildung 24: Detaillierte Peakfitanalyse der C1s Rumpfniveauspektren von MOP, MOPF und F4PEN (106 Å, 76 Å, 254 Å). Für alle drei Systeme wurde die gleiche Systematik für den Fit angewendet.

Der S2 Satellit kann der C-O Komponente im Spektrum zugeordnet werden und weist eine hohe Intensität auf, was nicht überraschend ist, da die Intensität der Satelliten auch von den Donor Akzeptor Eigenschaften des Moleküls und somit auch von dessen Substituenten abhängig ist.[83] Gerade die starke Donor Eigenschaft der Methoxysubstituenten in MOP sowie die asymmetrische Substitution in MOPF stehen im direkten Zusammenhang mit der Intensität des S2 Satelliten.

Auch für die C-F Komponente im F4PEN Molekül kann mindestens der S2 Satellit zugeordnet werden, die Intensität ist jedoch niedriger, verglichen mit den S2 Satelliten von MOP und MOPF (Tab. 6). Die Gesamtintensität der C-F Spezies fällt dann immer noch etwas zu gering aus, da sie zusammen mit dem S2 Satelliten 3.5 Kohlenstoffatomen entsprechen würde. Das führt zu dem Schluss, dass noch weitere Satelliten aus dem "Satellitenschwanz" zur C-F Komponente beitragen müssen.

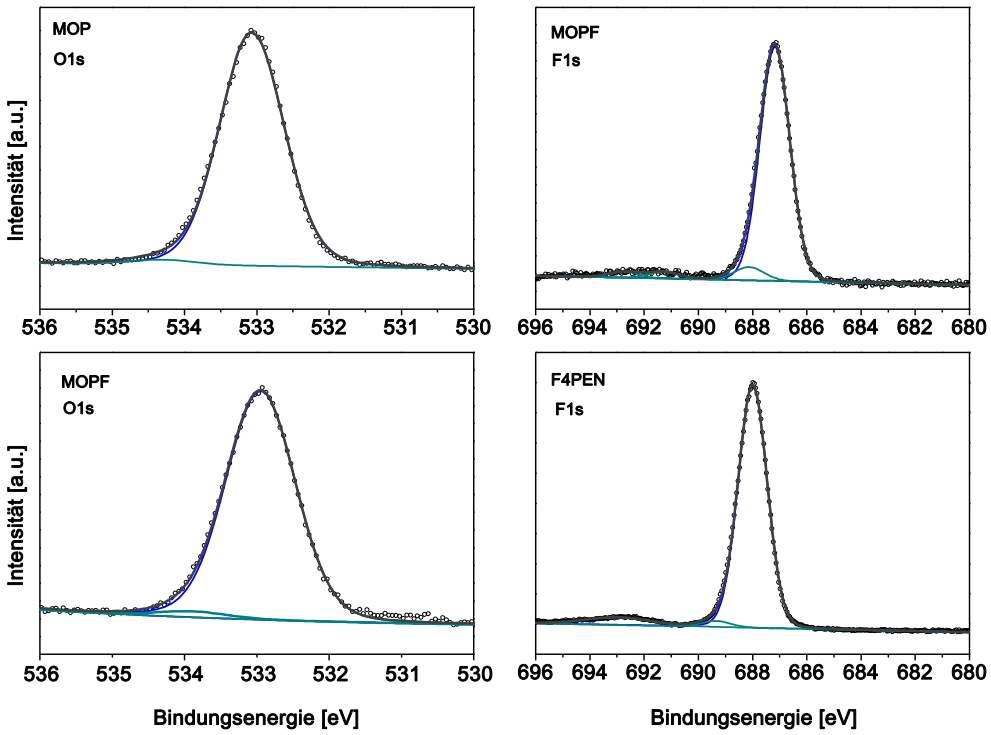


Abbildung 25: Peakfitanalyse der O1s Rumpfniveauspektren von MOP und MOPF, sowie der F1s Rumpfniveauspektren von MOPF und F4PEN.

Abbildung 25 zeigt die gefitteten O1s Rumpfniveauspektren von MOP und MOPF, sowie die F1s Spektren von F4PEN und MOPF. Die O1s Spektren von MOP und MOPF zeigen einen Peak, was auch zu erwarten ist, da die chemische Umgebung der jeweiligen Sauerstoffatome gleich ist. Die Bindungsenergie beträgt 533.1 eV für MOP und 532.9 eV für MOPF. Beide Spezies zeigen einen Satelliten bei 1.25 eV (MOP) und 0.9 eV (MOPF) höheren Bindungsenergien, was gut mit den jeweiligen HOMO-LUMO *shake-up* Satelliten aus den jeweiligen Kohlenstoffspektren übereinstimmt.

Analog zu den Sauerstoffspektren, weisen auch die Fluorspektren nur eine Spezies auf. Die Bindungsenergie des F1s Peaks ist 688.0 eV für F4PEN und 687.2 eV für MOPF. Auch hier ist der Energieabstand des HOMO-LUMO *shake-up* Satelliten im Einklang mit den Kohlenstoffspektren und analog zu den Sauerstoffspektren. Des Weiteren weisen die Fluorspektren auch bei höheren

Bindungsenergien Satelliten auf, wie zuvor schon für die Kohlenstoffspektren beobachtet wurde.

4.1.5 SURFACE CORE LEVEL SHIFTS

Experimente am Synchrotron durchführen zu können, eröffnet Möglichkeiten die mit einer Laborquelle nicht realisierbar sind. Mittels unterschiedlicher Anregungsenergien kann die Oberflächenempfindlichkeit variiert werden um so Informationen aus unterschiedlichen Tiefen zu erhalten (Abschnitt 2.3.1). Dadurch wird es möglich, eventuelle Unterschiede in den elektronischen Strukturen von Bulk und Oberfläche zu erfassen. Diese wurden in der Literatur sowohl beobachtet wie auch untersucht und die zugrunde liegenden Ursachen können sehr vielfaltig sein.[117-121] Beispielsweise wurde für Metalle deren Valenzbänder hauptsächlich aus sp-Orbitalen bestehen wie Al oder Ag nur sehr kleine Differenzen zwischen Volumen und Oberfläche beobachtet. Anderseits zeigten Seltenerden, deren Valenzband aus d Orbitalen besteht sehr deutliche Unterschiede.[59] Eine Begründung dafür liefert eine sogenannte Bandverengung, die deutlich ausgeprägter für d Bänder als für sp Bänder ist.[59] Weitere Ursachen für einen solchen Effekt können Unterschiede im Ladungstransfer an der Oberfläche verglichen mit dem Bulk sein,[118] sowie auch verschiedene Madelungpotentiale zwischen Oberfläche und Bulk[121] oder eine Änderung in der Abschirmung des Rumpfloches[119] und natürlich auch eine Kombination aus mehreren von diesen Effekten sein.

Abbildung 26 zeigt die bei unterschiedlichen Anregungsenergien gemessenen C1s Rumpfniveauspektren von MOP und MOPF auf Au(111). Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Anregungsenergien durchgeführt (330 eV, 640 eV, 1000 eV). Im Fall der niedrigsten Anregungsenergie ist die Oberflächenempfindlichkeit am größten, da die mittlere freie Weglänge 4 Å[57] ist, woraus eine Informationstiefe (3 λ) von 12 Å resultiert. Durch Erhöhen der Anregungsenergie (1000 eV) wird die Oberflächenempfindlichkeit verringert (45 Å), da die mittlere freie Weglänge (15 Å)[57] größer wird und die Elektronen längere Strecken stoß frei zurücklegen können.

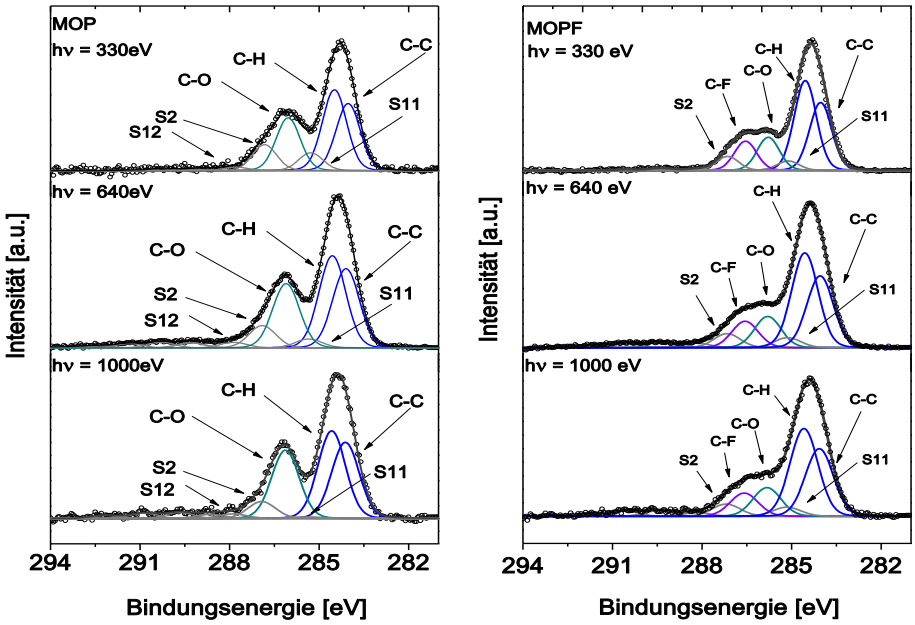


Abbildung 26: Peakfitanalyse des C1s-Rumpfniveauspektrum bei den Anregungsenergien 330 eV, 640 eV, 1000 eV von MOP und MOPF.

Der Vergleich der jeweiligen C1s Spektren von MOP und MOPF zeigt Unterschiede abhängig von der Anregungsenergie auf (Abb. 26). Die C-O Komponente in MOP wird mit Zunahme der Anregungsenergie höher und schmaler und auch das C1s Spektrum von MOPF zeigt in dem Feature bei höherer Bindungsenergie die größten Veränderungen. Eine deutliche Separation der C-O und der C-F Komponente wird erkennbar. Um dieses Phänomen besser zu verstehen, wurde eine Peakfitanalyse durchgeführt. Die Bindungsenergie der einzelnen Komponenten, wie beispielsweise C-C, C-H, usw., wurde für alle drei Anregungsenergien konstant gehalten. In den Tabellen 7 und 8 sind die jeweiligen Details der Peakfitanalyse von MOP und MOPF aufgelistet.

Der Ionisationsquerschnitt steht im direkten Zusammenhang mit der Anregungsenergie. Daraus können sich unterschiedliche Intensitäten für das Satellitenspektrum ergeben. Diesen Effekt beobachten wir auch in unseren Spektren und ist eine Ursache für die beobachteten Veränderungen der C1s Spektren.

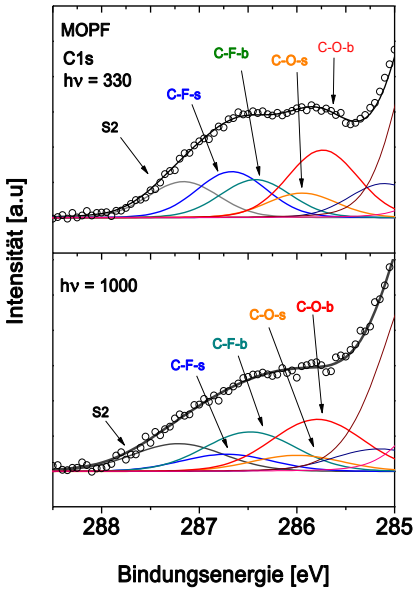


Abbildung 27: Ausschnitt des C1s Rumpfniveauspektrums von MOPF bei den Anregungsenergien 330 eV und 1000 eV. Die Peakfitanalyse wurde unter Berücksichtigung einer Bulk- und Oberflächenkomponente durchgeführt.

Dabei verringert sich die Intensität des S11 Satelliten mit einer Vergrößerung der Anregungsenergie, während sich die Intensität der anderen Satelliten vergrößert. Das kann darauf hindeuten, dass die S11 Intensität im Zusammenhang mit der Dipolanregung von einem Rumpfelektron ins LUMO steht, zusammen mit der Monopol Ionisierung eines Valenzelektrons. Daraus folgt, dass dieser *shake-up* Beitrag nahe der Ionisationsgrenze ist und mit zunehmender Anregungsenergie verringert wird.[122,123]

Sowohl MOP wie auch MOPF besitzen in Form von Sauerstoff und Fluor sehr elektronegative Substituenten, die die gesamte Ladungsverteilung der Schichten stark beeinflussen. An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit anderen organischen Dünnschichtsystemen an, bei denen auch die Unterschiede zwischen Oberfläche und Bulk untersucht worden sind. Sowohl für PTCDA, wie auch Coronen und metallfreies Phthalocyanin wurden keine energieabhängigen Änderungen der Spektren beobachtet.[95,96] Alle drei Moleküle stehen für Systeme mit unterschiedlichen Wechselwirkungen. Dabei haben PTCDA und H_2Pc eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat im

Vergleich zu Coronen, welches nur schwach wechselwirkt.[95] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Elektronegativität alleine nicht für diesen Effekt verantwortlich sein kann, wenn MOP betrachtet wird, da sowohl PTCDA, welches auch Sauerstoff enthält, als auch H_2Pc elektronegative Heteroatome beinhalten. Anderseits muss jedoch beachtet werden, dass sich die molekulare Orientierung unterscheidet. Während die H_2Pc Moleküle in den Dünnschichten eine geneigte Orientierung aufweisen, sind PTCDA Moleküle perfekt flach in Bezug auf das Substrat angeordnet. MOP und MOPF wachsen jedoch als Nanorods und sind in den Nadeln *recumbent* angeordnet. Die Differenz zwischen Volumen und Oberfläche der MOP C1s Spektren, welche für PTCDA und H_2Pc nicht beobachtet werden konnte, kann aufgrund unterschiedlicher Faktoren verursacht werden. Beispielsweise kann sich die Ladungsverteilung im Pentacengrundgerüst im Vergleich zu Perylen unterscheiden, sowie auch die Orientierung der Moleküle oder die Morphologie der Schichten. Ein Zusammenspiel all dieser Faktoren, begünstigt durch die spezielle Nanorod Morphologie, kann eine Begründung liefern, wieso dieser Effekt nur für die substituierten Pentacene beobachtet wurde, während für die anderen untersuchten Systeme etwas ähnliches nicht bestätigt werden konnte.

Der Vergleich der anregungsenergieabhängigen Spektren von MOPF zeigt deutlich größere Änderungen auf, was darauf hindeutet, dass die sehr starke Elektronegativität von Fluor einen größeren Einfluss hat, als die vom Sauerstoff in MOP. Ursache dafür könnten sogenannte *surface core level shifts* sein, welche definiert sind, als Energieunterschied zwischen Oberflächen und Volumensignal. Zur Untersuchung des *surface core level shifts* in MOPF wurde die Peakfitanalyse erweitert, in dem die C-O und die C-F Komponenten, jeweils in eine Bulk- und eine Oberflächenspezies unterteilt wurden, wie in Abb. 27 gezeigt. Die Randbedingen der Analyse wurden auch hier wie in Abschnitt 4.1.4 eingehalten. Anhand dieser Peakfitanalyse werden nur Änderungen für die C-F Komponente sichtbar. Das Spektrum, welches mit 1000 eV Anregungsenergie aufgenommen wurde, zeigt eine Abnahme der C-F Oberflächenkomponente um 40 %, verglichen mit dem Spektrum welches bei 330 eV aufgenommen wurde.

Das gegenteilige Verhalten zeigt die Bulk Komponente. Des Weiteren kann auch eine geringe Änderung für die C-O Komponente festgestellt werden, jedoch sind diese, ähnlich wie bei MOP, zu klein um von einem *surface core level shift* zu sprechen. Der Fit bestätigt damit einen *surface core level shift* aufgrund der Anwesenheit von Fluoratomen von 0.25 eV. Dies hängt einerseits mit der starken Elektronegativität von Fluor zusammen, sowie mit der speziellen Ausrichtung der Moleküle (*recumbent*). Aufgrund der molekularen Orientierung befinden sich sowohl die Fluor, wie auch die Methoxygruppen an der Oberfläche, was zu einer Änderung der Ladungsverteilung in diesen Bereich führen kann. Dieser Effekt ist für die Fluoratome viel stärker ausgeprägt, aufgrund der größeren Elektronegativitätsdifferenz zum Kohlenstoff im Vergleich zum Sauerstoff. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der energieabhängigen Peakfitanalyse. Da die Unterschiede zwischen Oberfläche und Bulk hauptsächlich auf unterschiedliche Elektronegativitäten, sowie der molekularen Orientierung basieren, welche auch zu Änderungen im Madelungpotential führen können, kann dieser Effekt hauptsächlich einer Änderung im Grundzustand zugeschrieben werden.[118,119]

Dieses Model wurde schon erfolgreich angewendet um die Unterschiede in den anregungsenergieabhängigen Spektren von III-V Halbleitern zu erklären.[118,119] Wird zum Beispiel GaAs(110) betrachtet, findet sich für Ga eine Verschiebung zu einer höheren Bindungsenergie, während As eine Verschiebung zu einer kleineren Bindungsenergie aufzeigt, im Vergleich mit den jeweiligen Volumenkomponenten.[118] An der Oberfläche zeigen die Arsenatome nach außen, während die Galliumatome nach innen gerichtet sind. Dabei kommt es zu einem Ladungstransfer vom Ga zum As und das bewirkt eine Ladungstrennung. Dieser Ladungstransfer ist an der Oberfläche effizienter. Die Richtung der jeweiligen Verschiebungen steht auch im Einklang mit einem geringen Madelungpotential an der Oberfläche. Unterschiedliche Potentiale an Oberfläche und Bulk können auch eine Ursache für die beobachteten chemischen Verschiebungen sein.[118]

Tabelle 7: MOP: Tabellarische Auflistung der Ergebnisse aus der Peakfitanalyse bei unterschiedlichen Anregungsenergien.

	E_B (eV) (hν =1000)	I (%)	E_B (eV) (hν = 640)	Int (%)	E_B (eV) (hν = 330)	I (%)
C-C	284.12	27.84	284.10	26.99	284.03	26.44
C-H	284.58	32.05	284.56	31.43	284.49	31.86
S11	285.37	0.56	285.35	3.03	285.28	7.04
C-O	286.13	24.97	286.11	21.94	286.04	20.78
S2	286.92	6.19	286.90	7.6	286.83	10.24

Tabelle 8: MOPF: Tabellarische Auflistung der Ergebnisse aus der Peakfitanalyse bei unterschiedlichen Anregungsenergien.

	E_B (eV) (hν =1000)	I (%)	E_B (eV) (hν = 640)	I (%)	E_B (eV) (hν = 330)	I (%)
C-C	284.07	27.23	284.05	26.96	284.03	27.34
C-H	284.58	35.44	284.56	35.63	284.54	36.13
S11	285.16	3.71	285.13	3.79	285.12	3.83
C-O	285.82	11.68	285.80	11.77	285.78	13.36
C-F	286.58	9.40	286.56	9.94	286.54	11.77
S2	287.19	4.95	287.17	5.28	287.15	5.67

4.2 UNTERSUCHUNG DER GRENZFLÄCHE ZWISCHEN Π-KONJUGIERTEN ORGANISCHEN MOLEKÜLEN UND GOLD

Die Untersucheng der elektronischen Struktur der substituierten Pentacene in den vorherigen Kapiteln hat sich ausschließlich mit dicken Schichten beschäftigt. Die Situation an der Grenzfläche hingegen kann sich erheblich vom Volumenmaterial unterscheiden aufgrund von unterschiedlichen Molekül-Substrat Wechselwirkungen. Wenn ein organisches Molekül auf eine anorganische Oberfläche adsorbiert, sind vielfältige Reaktionen möglich, die zu verschiedenen Szenarien an der Grenzfläche führen können. Beispielsweise können die Moleküle aufgrund geringer Wechselwirkungen mit dem Substrat nur schwach adsorbieren was zu van der Waals Bindungen führt. Die Art der Bindung wird gemeinhin als Physisorption bezeichnet und sagt aus, dass keine Hybridisierung zwischen Substrat- und Adsorbatorbitalen ausgebildet wird und somit auch keine chemische Bindung zwischen den beiden existiert. Das bedeutet, dass die Molekülorbitale keine Änderung an der Grenzfläche erfahren. Bei starken bis sehr starken Wechselwirkungen mit dem Substrat werden Bindungen aufgebaut. Je nach Grad der Wechselwirkung kann das bis hin zur partiellen Dissoziation des Moleküls führen. Im Allgemeinen wird diese Art der Adsorption als Chemisorption bezeichnet.[43,107,124-126]

Schichtdicken abhängige XP-Spektren können einen Einblick über die Molekül Substrat Wechselwirkung liefern, indem Spektren unterschiedlicher Dicke miteinander verglichen werden. In dünnen Schichten ist der Einfluss des Substrats am größten, während dieser mit zunehmender Schichtdicke immer weiter abnimmt. Je stärker die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat ist, umso größer fallen die Änderungen in den Spektren der dünnen Schichten im Vergleich zu den dicken Schichten aus, da sich kovalente Bindungen zum Substrat ausbilden können und somit auch gemeinsame Orbitale. Dadurch kann es zu einer kompletten Reorganisation der elektronischen Struktur an der Grenzfläche kommen, sowohl für den Grund- als auch für den angeregten Zustand. Das kann sich sowohl in den Spektren der Rumpfniveaus, als auch des Valenzbandes, sowie der unbesetzten Zustände wiederspiegeln, da es in diesem Fall zu einer Änderung der

Molekülorbitale kommen würde. Diese spektralen Änderungen sind jedoch nur an der Grenzfläche zu beobachten und nicht mehr im Multilagenbereich, da die Moleküle eine zu große Entfernung zur Oberfläche aufweisen, um mit dieser eine chemische Bindung einzugehen. Außerdem besitzt das Substrat auch nur eine begrenzte Anzahl an Adsorptionsstellen, an denen die Moleküle adsorbieren können. Weitere Methoden wie schichtdicken abhängige UPS und NEXAFS Messungen liefern zusätzliche Informationen über das Valenzband und die unbesetzten Zustände, die helfen können, um zu verstehen, was an der Grenzfläche passiert.

In diesem Kapitel werden die Grenzflächen unterschiedlicher physisorbierter Moleküle untersucht und verglichen. Auf der einen Seite DIP, welches ausschließlich Abschirmungseffekte aufgrund eines *image potentials* zeigt im, Vergleich mit den substituierten Pentacenen, bei denen man unter anderem einen Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekül nachweisen kann.

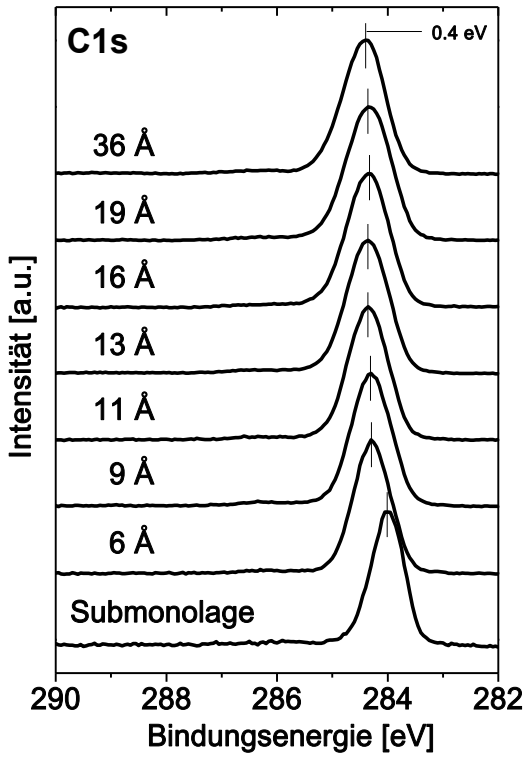


Abbildung 28: Schichtdickenabhängige C1s Rumpfniveauspektren von DIP auf Au(100).

4.2.1 *DIINDENOPERYLEN/ AU(100) GRENZFLÄCHE: IMAGE POTENTIAL SCREENING*

DIP Dünnschichtsysteme wurden auf allen niedrig indizierten Goldeinkristallen, sowie polykristallinem Gold untersucht.[115,116,127-129] Stellvertretend soll die Analyse auf Au(100) vorgestellt werden. Abbildung 28 zeigt die schichtdickenabhängigen C1s Rumpfniveauspektren von DIP. Diese weisen für die dickste Schicht einen Peak bei 284.4 eV sowie einen *shake-up* Satelliten bei 286.3 eV auf. Aufgrund der D_{2h} Symmetrie des Moleküls existieren neun unterschiedliche Kohlenstoffspezies. Die chemische Umgebung unterscheidet sich in allen Fällen kaum. Dass bedeutet: die Auflösung dieser Spezies ist jenseits der experimentellen Möglichkeiten, analog zu dem was in Abschnitt 4.1.4 für die substituierten Pentacene bereits besprochen wurde. Werden die Spektren der unterschiedlichen Dicken miteinander verglichen, sind keine Unterschiede in der spektralen Form sichtbar. Das deutet auf eine schwache Wechselwirkung mit dem Substrat hin. Diese Vermutung konnte mit vorhergehenden NEXAFS Untersuchungen dieses Systems bestätigt werden, welche gezeigt haben, dass keine chemische Bindung zur Grenzfläche entsteht.[115,127]

Auf der anderen Seite wird mit zunehmender Schichtdicke eine Verschiebung um 0.4 eV zu höheren Bindungsenergien sichtbar. Die chemische Umgebung in allen Schichten sollte sehr ähnlich sein, was auf eine vergleichbare Reorganisation des elektronischen Systems hindeutet, das führt zu dem Schluss, dass dieser Effekt vom Substrat induziert wird. Die gleiche Verschiebung wurde für alle DIP Dünnschichtsysteme auf Gold beobachtet, was wiederum eine Bestätigung dafür ist, dass die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auf eine effizientere Abschirmung der Rumpfloches an der Grenzfläche hinweist, aufgrund des Substrates.[107] Da sich sowohl die Rumpfniveaus, wie auch die unbesetzten Zustände an der Grenzfläche und in dicken Schichten kaum unterscheiden, deutet das daraufhin, dass der Grundzustand im Mono- und Multilagenbereich gleich sein sollte. Das bedeutet: die beobachtete chemische Verschiebung ist auf einen Endzustandseffekt zurückzuführen. Durch den Photoionisationsprozess

werden Elektronen aus dem Material herausgelöst und hinterlassen eine positive Ladung zurück. Passiert das sehr nahe der Substratoberfläche, also an der Grenzfläche, kann man sich stark vereinfacht vorstellen, dass sich eine positive Ladung q vor einem leitenden Körper befindet. Zwischen Platte und Ladung entsteht ein elektrisches Feld, welches bewirkt, dass Ladungen im Metall so verschoben werden, dass ein Dipol entsteht, wobei die negative Seite Richtung Oberfläche zeigt und sich wie eine Spiegelladung verhält. Das System ist bestrebt die entstandenen Potentialunterschiede auszugleichen, wodurch Influenzladungen nahe der Oberfläche entstehen. Diese können zu einer zusätzlichen Abschirmung des Rumpfloches beitragen und als Ursache für die geringere Bindungsenergie der dünnen DIP Schichten betrachtet werden. Dieses Modell liefert nur eine Erklärung aus rein elektrostatischer Sicht und beachtet dabei keinerlei Relaxationsprozesse, welche zu einer Reorganisation der elektronischen Struktur führen können. Auf der anderen Seite werden in dieser Hinsicht keine großen Unterschiede bezüglich der einzelnen Schichten erwartet. Schuster et. al haben ebenfalls Diindenoperylen Dünnschichtsysteme auf dem Halbleiter TiO_2 untersucht.[114] Auch in diesem Fall ist keine chemische Bindung zwischen Molekül und Substrat vorhanden, sondern auch eine physisorptive Wechselwirkung, wie auf Gold. Beide Systeme unterscheiden sich in der Größenordnung der Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Diese beträgt auf TiO_2 nur 0.2 eV.[114] Das steht im Einklang mit dem Spiegelladungsmodell, da aufgrund der besseren Delokalisation der Elektronen in Gold, die Abschirmung durch das metallische Substrat effizienter wird.

Ein weiterer schichtdickenabhängiger Effekt, der beobachtet werden konnte, ist die Abnahme der Satellitenintensität in dünnen Schichten. Diese hängt wiederum mit der effizienteren Abschirmung des Rumpfloches durch das Substrat zusammen.[107] Das könnte darauf hindeuten, dass die Wellenfunktion des ionischen Grundzustandes besser mit dem relaxierten Grundzustand an der Grenzfläche überlappt, wodurch die meiste Intensität in das Hauptsignal wandert.[63] In Analogie zu Pentacen und den substituierten Pentacenen, (Abschnitt 4.1.3) ist auch für DIP der energetische Abstand des HOMO-LUMO

shake-up Satelliten (1.9 eV) niedriger als die Bandlücke (2.2 eV).[63] Das hängt mit der sehr effizienten Abschirmung des Rumpfloches aufgrund des konjugierten π-Systems zusammen.[63]

Insgesamt kann Diindenoperylen auf Au(100) als Beispielsystem für ein physisorbiertes Molekül gesehen werden, welches eine Abschirmung durch ein *image potential screening* an der Grenzfläche erfährt.

4.2.2 Untersuchung der Grenzfläche zwischen substituierten Pentacenen und Goldeinkristallen: Charge transfer in physisorbierten Systemen

In diesem Abschnitt werden die Grenzflächen der substituierten Pentacene auf Gold untersucht. Abbildungen 29 - 31 zeigen die schichtdickenabhängigen XP-Spektren der substituierten Pentacene. Beim Vergleich der C1s Spektren von dünnen MOP Nanorodschichten mit dickeren, fallen geringe Unterschiede in der Form der Spektren auf (Abb. 29). Die C-O Komponente scheint in den dickeren Schichten besser separiert von der Hauptlinie zu sein. Zusätzlich kann eine Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien für dickere Nanorodschichten beobachtet werden. Diese Verschiebung ist nicht für alle Komponenten gleich. Die Hauptlinie zeigt eine Verschiebung um 0.2 eV zu höheren Bindungsenergien, während die C-O Komponente eine Verschiebung um 0.3 eV aufweist. Die O1s Spektren hingegen zeigen keine Änderungen in den spektralen Linien, aber auch eine Verschiebung um 0.3 eV, welche analog zur C-O Komponente ist. Auch die schichtdickenabhängigen C1s Spektren von MOPF zeigen leichte Änderungen (Abb. 30). Ebenfalls scheint in den Spektren für dickere Nanorodschichten, das Feature, welches die C-O und die C-F Spezies enthält, besser von der Hauptlinie getrennt zu sein. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist auch in den dickeren Nanorodaggregaten sichtbar. Die C1s Hauptlinie, sowie die schichtdickenabhängigen F1s und O1s Spektren, zeigen eine Verschiebung von 0.2 eV. Des Weiteren sind in den F1s und O1s Spektren keine Änderungen in den spektralen Linien sichtbar. Die C1s Spektren von F4PEN zeigen ebenfalls schichtdickenabhängige Änderungen (Abb. 31). Wiederum scheint die C-F Komponente in den Spektren für die

dickeren Nanorodschichten besser separiert vom Hauptpeak zu sein. Des Weiteren kann eine Intensitätszunahme mit zunehmender Dicke beobachtet werden. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist in diesen Fall größer als für MOP und MOPF aber es sind wiederrum andere Werte für die unterschiedlichen Komponenten erkennbar. Die C1s Hauptlinie zeigt eine Verschiebung von 1.04 eV zu einer höheren Bindungsenergie für dicke Nanorodschichten, während die C-F Spezies um 0.98 eV und die F1s Spektren um 0.78 eV verschoben sind. Die schichtdickenabhängigen C1s Spektren aller drei Moleküle zeigen zwei Sachverhalte auf: Einerseits eine konstante Verschiebung des Hauptpeaks zu höheren Bindungsenergien, andererseits eine nicht lineare Energieverschiebung der Spezies bei höheren Bindungsenergien. Um die Ursache dieser nicht linearen Verschiebungen zu verstehen, ist es in erster Linie wichtig die Art der Molekül-Substrat-Wechselwirkung zu erforschen.

Für alle drei Moleküle sind die Änderungen der spektralen Form sehr gering, abgesehen von der nicht linearen Verschiebung. Das bedeutet: das Übergangsdipolmatrixelement bleibt annähernd gleich und somit ändert sich auch nicht die Ladungsdichteverteilung der Rumpfniveauorbitale in den dünnen Nanorodaggregaten, was auf eine physisorptive Wechselwirkung mit dem Substrat hindeutet. Um dies zu bestätigen wurden die Nanorodschichten getempert. Alle drei Moleküle waren komplett desorbiert bei einer Temperatur von 560 K. Daraus lässt sich schließen, dass keine chemische Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat vorhanden ist und die Moleküle physisorbiert sind. Die unterschiedliche Verschiebung der einzelnen Molekülspezies kann nicht aufgrund einer chemischen Bindung zwischen Molekül und Substrat resultieren. Es wurden auch für weitere physisorbierte Moleküle Verschiebung gefunden, die abhängig von den einzelnen Spezies waren, wie beispielsweise für PTCDA auf Au(111)[130], Kupferphthalocyanin[131] und auch Magnesiumphthalocyanin[132]. Zur genaueren Untersuchung dieses Effektes sind sowohl Informationen über das Valenzband wie auch über die unbesetzten Zustände hilfreich, daher wurden die vorhergehenden Messungen durch schichtdickenabhängige UPS, wie auch NEXAFS Messungen ergänzt.

Abbildung 32 zeigt die Region nahe der Fermikante abhängig von der Schichtdicke auf. Es kann beobachtet werden, dass sich das HOMO Onset zu einer höheren Bindungsenergie mit zunehmender Dicke der Schicht verschiebt. Daraus abgeleitet, bedeutet dies eine Änderung des Ionisationspotentials. Diese Änderungen sind graphisch in Abb. 33 dargestellt. Die kleinste Änderung erfährt dabei das Ionisationspotenzial von F4PEN (0.2 eV), während man für MOP eine Änderung von 0.4 eV beobachtet und am stärksten vergrößert sich das IP von MOPF (0.7 eV). Aufgrund eines Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat können Zustände, welche zwischen dem HOMO und dem LUMO entstehen können, besetzt werden.[133] Aber auch durch eine Besetzung des LUMOs, kann dieses energetisch unter die Fermikante absinken. In beiden Fällen würden weitere Features zwischen der Fermikante und dem HOMO beobachten werden, was bei unseren Spektren nicht der Fall ist.[87] Beispielsweise wurde für PTCDA auf Silber ein solcher Effekt beobachtet.[134] Gerade dieses System ist ein Musterbeispiel für eine chemisorptive Molekül-Substrat-Wechselwirkung.[83,124,134] Anderseits schließt das Fehlen eines solchen Features keinen Ladungstransfer zwischen Molekül und Substrat aus. Durch Annäheren eines Moleküls an eine metallische Oberfläche wird die Austrittsarbeit verringert und alle Zustände erfahren eine lineare Verschiebung zu geringeren Energien.[98,135] Dabei kann es passieren, dass sowohl das Fermilevel, wie auch das LUMO eine energetische Überlappung erfahren und Elektronen können vom Metall zum LUMO transferiert werden. Dadurch bildet sich eine negative Ladung am Molekül und eine positive am Metall aus.[98,135] Es entsteht ein Potential an der Grenzfläche, welches wiederum eine gleichmäßige Verschiebung aller Zustände zu höheren Energien bewirkt, das sogenannte Fermilevelpinnig.[98,135] In diesem Fall existieren keine besetztbaren Zustände zwischen Fermilevel und HOMO. Warum manche Systeme ein Fermilvelpinning aufweisen, während bei anderen das LUMO energetisch unter die Fermikante geschoben wird, hängt von der Art der Wechselwirkung ab. Heimel et. al. argumentieren mit einem Gewinn an Aromazitität am Bespiel von unterschiedlich stark oxidierten Pentacenquinonen.[126] Dies kann jedoch nicht als einzige Ursache erachtet werden, da PTCDA auf unterschiedlich orientierten Silbereinkristallen,

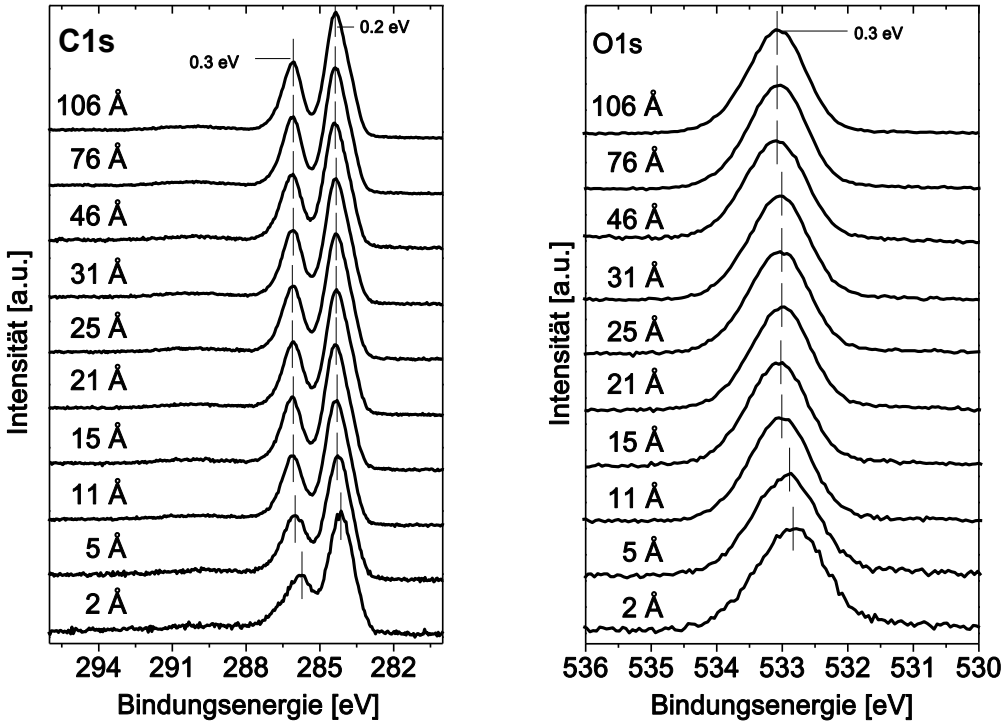


Abbildung 29: Schichtdickenabhängige C1s und O1s Rumpfniveauspektren von MOP. Die Verschiebungen der jeweiligen Komponenten sind in den Spektren aufgezeigt.

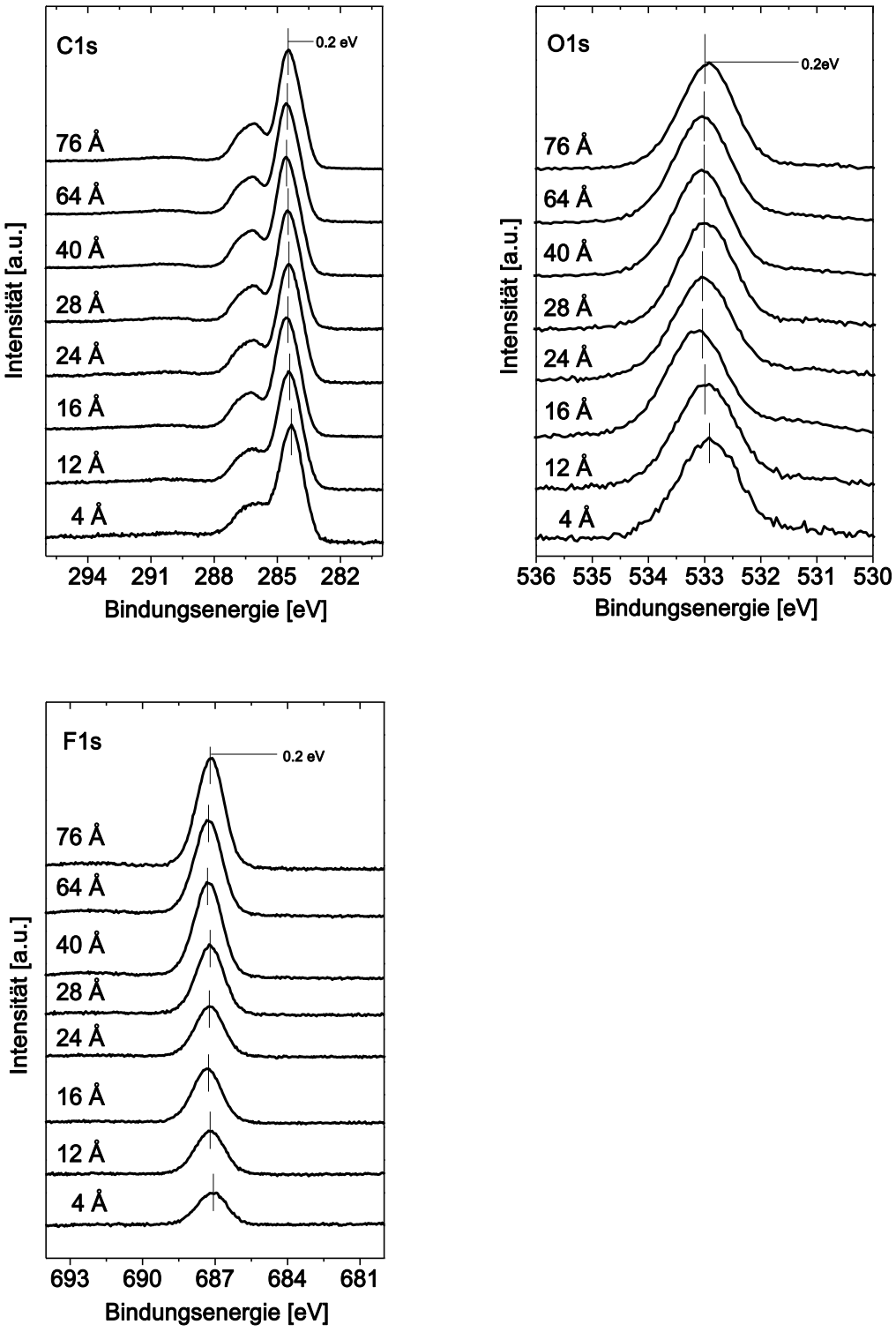


Abbildung 30: Schichtdickenabhängige C1s, O1s und F1s Rumpfelektronenspektren von MOPF

verschiedene Wechselwirkungen zugeschrieben werden.[134] Für Ag(111) wird ein metalischer Charakter der ersten Monolage angenommen, während sich auf Au(110) PTCDA weiterhin wie ein Halbleiter verhält.[134] Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, das lokale Adsorptionsseiten sowie die chemische Bindung sich in beiden Fällen unterscheidet.[134] All diesen Systemen ist jedoch gemein, dass die Art der Wechselwirkung immer chemisorptiv ist, was auf die substituierten Pentacene nicht zutrifft. Zusammenfassend kann an dieser Stelle gesagt werden, dass in den schichtdickenabhängigen Spektren geringe Änderungen beobachtet wurden, sowohl für die Rumpfniveaus als auch für das Valenzband, was auf eine physisorptive Molekül-Substrat-Wechselwirkung hindeutet. Um das Bild der Grenzfläche zu vervollständigen und eine Erklärung für die beobachteten Effekte liefern zu können, ist eine Untersuchung der unbesetzten Zustände sehr hilfreich.

Mit NEXAFS können, wie schon zuvor erwähnt, Informationen (Abbschnitt 2.3.2) über die unbesetzten Orbitale, sowie über die Bindungseigenschaften und die lokale Ladungsverteilung erhalten werden.[136] Gerade durch den Vergleich von unterschiedlichen Schichtdicken und den damit einhergehenden Änderungen, können Aussagen über Art der Wechselwirkung mit dem Substrat getroffen werden. Abbildung 34 zeigt jeweils die NEXAFS Spektren einer dicken und einer dünnen Nanorodschicht von MOP und MOPF zum Vergleich. Dabei können Änderungen beobachtet werden. Es fällt auf, dass die erste Resonanz (MOP: 283.8 eV; MOPF: 283.9 eV) im π^* Bereich (E < 290 eV) der Spektren eine Intensitätsänderung erfährt. Sie zeigt eine Abnahme der Intensität beim Vergleich von dicken und dünnen Nanorodaggregaten.

Dieser Unterschied betrifft jedoch nur die Intensität und nicht die Energie. Diese Änderung deutet darauf hin, dass die Molekülorbitale, welche im Zusammenhang mit diesem Übergang stehen, in dem Fall das LUMO, eine Änderung der Ladungsdichte nahe der Grenzfläche erfahren.

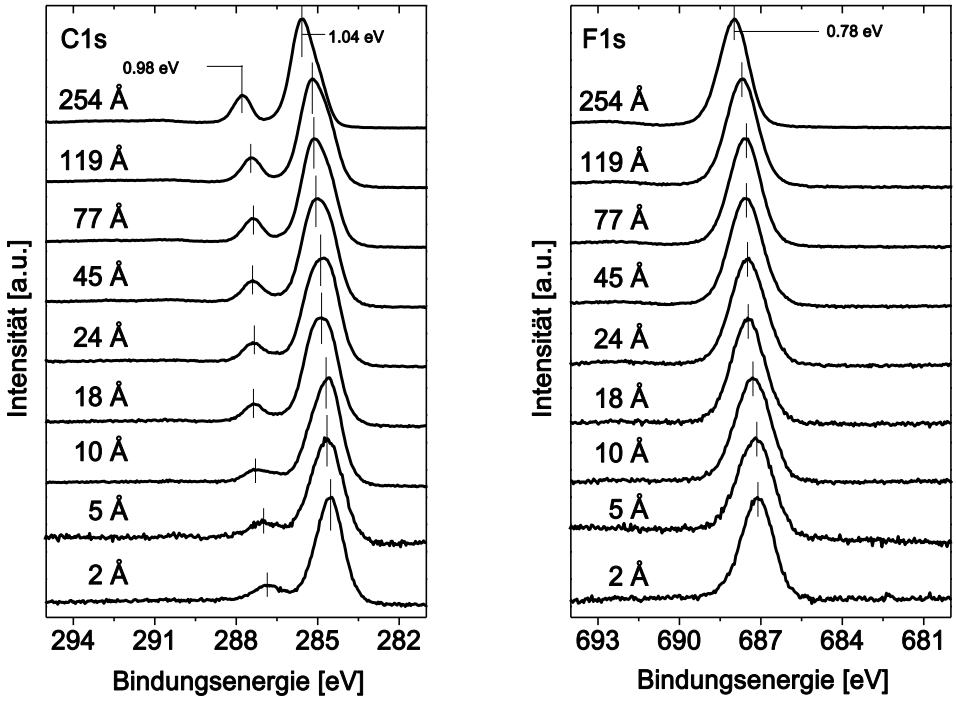


Abbildung 31: Schichtdickenabhängige C1s und F1s Rumpfniveauspektren von F4PEN.

Zusätzlich könnte die unveränderte Energie der ersten Resonanz auf ein Fermilevelpinning hindeuten. Insgesamt betrachtet, fallen die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Nanoroddicken nicht besonders groß aus was, die physisorptive Wechselwirkung wiederspiegelt. Des Weiteren lässt sich daraus schließen, dass die unbesetzten Molekülorbitale an der Grenzfläche keine starken Änderungen erfahren.

Abgesehen von den Information über die unbesetzten Zustände kann mit Hilfe von NEXAFS auch die molekulare Orientierung untersucht werden.[136] Im vorherigen Abschnitt 4.1.2 wurde beschrieben, dass MOP und MOPF eine Orientierung analog zu Pentacen auf Au(111) annehmen, welche als *recumbent* bezeichnet wird.[137] Die lange Molekülachse ist parallel zum Substrat ausgerichtet, während die kurze Achse einen bestimmten Winkel einnimmt. Des Weiteren kann anhand der schichtdickenabhängigen NEXAFS Spektren eine Änderung der Orientierung mit zunehmender Dicke wahrgenommen werden.[64] Eine quantitative Analyse des Winkels α zum

Substrat ergibt für MOP Nanorods, mit einer nominellen Dicke von 20 Å sowie für 10 Å, einen Wert für $\alpha = 39°$ und $\alpha = 30°$. Eine ähnliche Änderung ergibt sich auch für MOPF Nanorods der Dicke 160 Å und 53 Å, welche einen Winkel α zum Substrat mit $\alpha = 43°$ und $\alpha = 38°$ aufzeigen. Als möglicher Grund für die Änderung in der Orientierung mit zunehmender Schichtdicke, kann eine Optimierung der π-π Überlappung betrachtet werden.

Anhand der Kombination unterschiedlicher oberflächensensitiver Techniken konnten unterschiedliche Effekte an der Grenzfläche beobachtet werde, welche im Folgenden zusammengefasst und interpretiert werden:

- Die C1s Rumpfelektronenspektren weisen eine unterschiedlich starke schichtdickenabhängige Verschiebung der jeweiligen Komponenten auf.
- Mit schichtdickenabhängigen XPS und den Annealingexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Moleküle physisorbiert sind, was bedeutet, dass keine Bindungen zwischen Substrat und Adsorbat existieren.
- Die Valenzbandspektren zeigen eine Verschiebung der Valenzbandzustände, wobei das HOMO mit abnehmender Schichtdicke näher an das Fermilevel geschoben wird. Das wiederrum hat eine Änderung des Ionisationspotentials zufolge.
- Mit NEXAFS konnte eine Intensitätsänderung der ersten Resonanz beobachtet werden.

Anhand dieser Informationen ist es nun möglich die Ursachen der stärkeren Verschiebung für die C-O, bzw. C-F Komponente im Vergleich zur Hauptlinie zu interpretieren.

Die Intensitätsänderung der ersten NEXAFS Resonanz kann auf einen Ladungstransfer vom Goldsubstrat zum LUMO zurückgeführt werden. Da das LUMO an dem *charge transfer* Prozess mitbeteiligt ist. Die Ladungsdichteverteilung des LUMOs erstreckt sich über bestimmte Atome oder Molekülteile mehr als über andere, was zur Folge haben kann, dass diese mehr in diesem Prozess involviert sind als andere. Das wiederum kann eine Erklärung dafür liefern, dass bestimmte Spezies wie in diesem Fall C-O oder C-F eine bessere Abschirmung erfahren. Da alle drei Moleküle physisorbiert sind,

wird im Übergangsmatrixelement M_{if}, welches den Photoemissionsprozess beschreibt, keine Änderung der Grundzustandswellenfunktion Ψ_i der Moleküle an Grenzfläche erwartet, jedoch wird sich sicherlich die Wellenfunktion Ψ_f des Endzustandes unterscheiden:

$$M_{if} = \langle \Psi_f | e \cdot p | \Psi_i \rangle$$

Da es zu keiner Hybridisierung der Molekül Substrat Wellenfunktionen kommt, sind die beobachteten Änderungen in den XPS und UPS Spektren auch gering.

Zusätzlich spielt auch die Orientierung (*recumbent*) der Moleküle auf der Oberfläche eine Rolle, da das zur Folge hat, dass im Fall von MOP sich zwei von den vier Methoxygruppen näher am Substrat befinden, während es bei MOPF jeweils eine Methoxygruppe und ein Fluoratom ist, und für F4PEN zwei von den vier Fluoratomen. Das kann wiederum zur Folge haben, dass diejenigen Komponenten, welche einen geringeren Abstand zur Goldoberfläche haben, eine bessere Abschirmung ihres Rumpfloches erfahren könnten. Zusätzlich können die Unterschiede in der Verschiebung mit der Anwesenheit von elektronegativen Atomen wie Fluor und Sauerstoff im Zusammenhang stehen. Vor allem die Anwesenheit von Fluor in Kombination mit der Nanorodmorphologie und der Orientierung hat zu Änderungen in der Ladungsverteilung von Oberfläche und Volumen geführt und somit einen *surface core level shift* verursacht, wie schon ausführlich in Abschnitt 4.1.5 diskutiert wurde.[137] Diese Ladungstrennung kann auch an der Grenzfläche vorhanden sein und zu den unterschiedlich starken Abschirmungen der Komponenten beitragen.

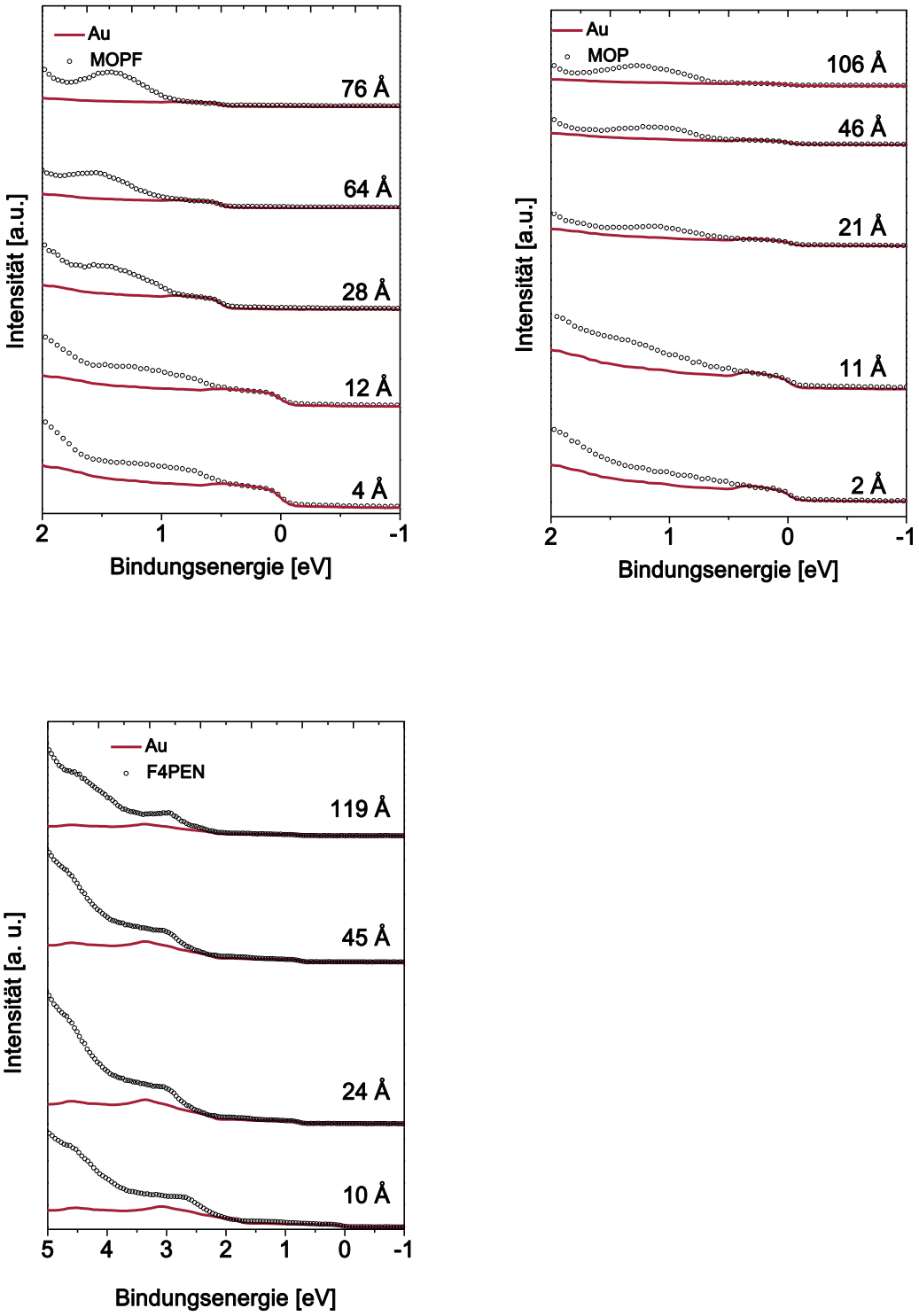


Abbildung 32: Valenzbandspektren nahe der Fermikante von MOP, MOPF und F4PEN zur besseren Veranschaulichung des HOMOs.

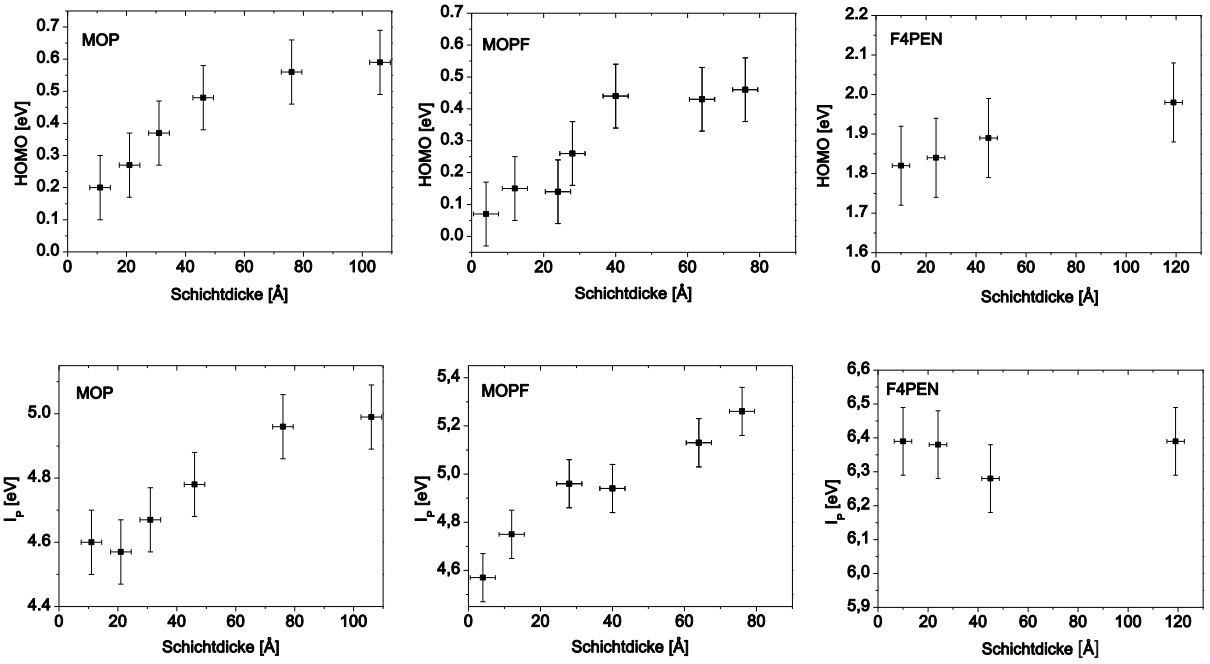


Abbildung 33: Oben: Schichtdickenabhänge Energielage des HOMO Orbitals von MOP, MOPF und F4PEN. Unten: Ionisationspotential I_P gegen die jeweiligen Schichtdicken aufgetragen.

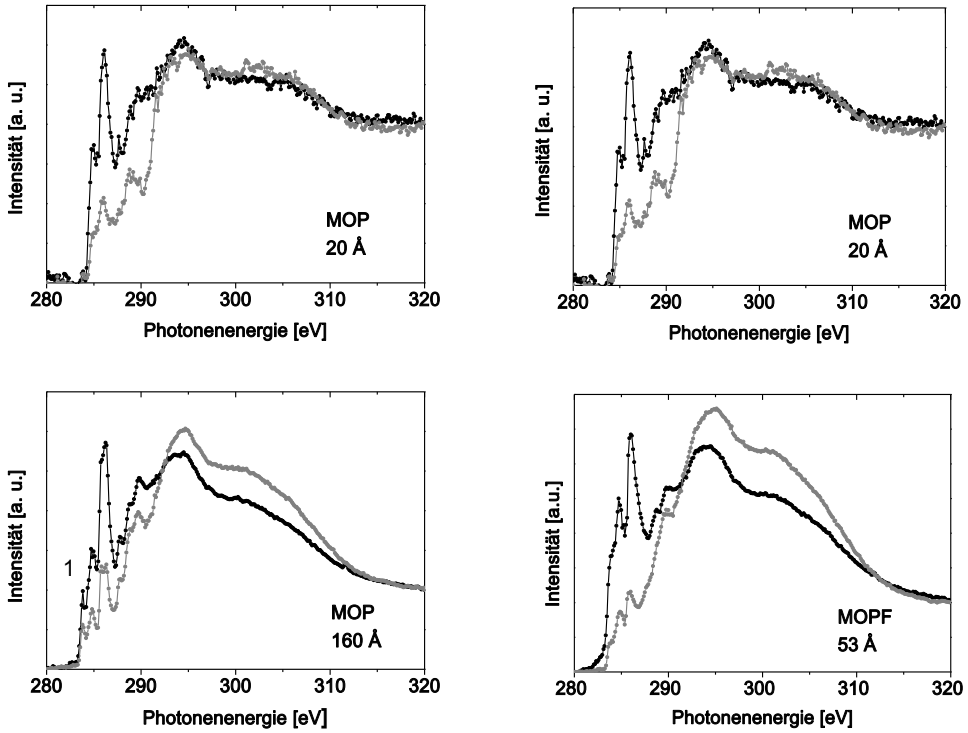


Abbildung 34: C1s NEXAFS Spektren von MOP und MOPF Nanorodschichten. Die Spektren wurden im streifenden Einfall in p-Polarisation (schwarze Kurve) und im senkrechten Einfall s-Polarisation (graue Kurve) aufgenommen.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Situation im Fall von Fluor sehr speziell sein kann. Theoretische Rechnungen, sowie *X-Ray standing wave* Experimente haben für fluorierte Pentacene, sowie auch für Phthalocyanine auf Edelmetallen gezeigt, dass es aufgrund von Fluor zu Verzerrungen innerhalb der Moleküle kommen kann.[90,138] Der Grund ist eine Abstoßung zwischen den Fluoratomen und dem Substrat, was zu unterschiedlichen Abständen von Kohlenstoff und Fluor zum Metall führt und wiederum eine Verzerrung der Moleküle bewirkt. Werden nun MOP und F4PEN miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass die C-O Komponenten sowie der O1s Peak in MOP eine um 0.1 eV größere Verschiebung verglichen zur Hauptlinie aufweisen, während die F1s Komponente in F4PEN eine um 0.3 eV kleinere Verschiebung in Bezug auf die Hauptlinie erfährt. Das bedeutet, dass in MOP die C-O Komponente besser abgeschirmt ist, während in F4PEN die Kohlenstoffe der Hauptlinie besser abgeschirmt sind. Diese Annahme passt gut mit den theoretischen Rechnungen und den *X-Ray standing wave* Experimenten für fluorierte Moleküle aus der Literatur überein.[90,138]

Um diese Interpretation zu stützen und weitere Informationen über die Natur des *charge transfer* Prozesses zu erhalten, wurden theoretische Rechnungen für F4PEN durchgeführt, welche in Ref. 139 beschrieben wurden. Anhand des Vergleiches von Theorie und Experiment, konnte gezeigt werden, dass sich die nicht lineare Verschiebung der einzelnen Spezies perfekt reproduzieren lässt, indem eine Ladung von 0.75 eV zur Einheitszelle addiert wird.[139] Dadurch wird die Elektronendichte im System vergrößert und bewirkt eine Änderung im Gesamtpotential, wodurch die Rumpfniveaus sich in einer größeren Entfernung zum Kern befinden. Dieser Prozess wirkt sich jedoch kaum auf die Bindungslängen im Molekül aus, sodass dessen ursprüngliche Struktur größtenteils erhalten bleibt.[139]

Die vorhergehende Interpretation erläutert nur Ursachen für die nicht linearen Verschiebungen, jedoch zeigen die Hauptpeaks aller drei Moleküle eine feste Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Schichtdicke.

Aus diesem Grund soll an dieser Stelle noch auf einen generellen Mechanismus eingegangen werden, der eine lineare Verschiebung für alle Komponenten verursacht. Zum Beispiel kann eine Änderung in der molekularen Orientierung Unterschiede im Ionisationspotential bewirken, wodurch auch eine Verschiebung der XPS Peaks mit einhergehen kann. Gerade für PEN und PFP wurde abhängig von ihrer Orientierung eine Änderung des Ionisationspotentials beobachtet, das auf Unterschiede in der Ladungsverteilung der π-Elektronen zurückgeführt wurde und somit auch im elektrostatischen Potential, abhängig von ihrer Ausrichtung wie ausführlich in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.[101] Die Änderungen welche in der molekularen Orientierung von MOP und MOPF (4° und 8°) beobachtet und in diesem Abschnitt bereits besprochen wurden, können einerseits mitverantwortlich sein für die unterschiedlichen Ionisationspotentiale in dünnen und dicken Nanorodaggregaten, sowie einen Beitrag zur linearen Verschiebung liefern. Aufgrund der geringen Unterschiede in der Orientierung wird jedoch nur ein kleiner Beitrag erwartet. Zum Vergleich zeigen PEN und PFP jeweils eine Verschiebung von 0.4 eV und 0.8 eV, wenn man liegende und stehende Moleküle betrachtet.[100]

Ein weiterer interessanter Aspekt der für F4PEN beobachtet werden konnte, ist eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bis zu den dicksten Nanorodaggregaten. Dieser Effekt kann nicht allein durch die Prozesse, welche an der Grenzfläche stattfinden, begründet werden, da diese keine Auswirkung in den dickeren Nanorodschichten haben dürften. Zu einer besseren Veranschaulichung wurden die jeweiligen Energieverschiebungen des Hauptpeaks (C-C/C-H), der C-F Komponente und des F1s Peaks gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abb.35). Alle Spektren wurden auf die jeweilige dünnste Nanorodschicht bezogen, woraus dann die Energieverschiebung berechnet werden konnte. Als erstes könnte vermutet werden, dass die kontinuierlichen Verschiebung zu höheren Bindungsenergien aufgrund von Aufladungseffekten zustande kommt. Gerade im Bereich dicker Nanorodschichten könnte es, aufgrund von einer geringeren Leitfähigkeit zu einer Aufladung der Probe kommen, da die positive Ladung der durch den

Photoionisationsprozess entstandenen Rumpfloches nicht mehr kompensiert werden kann. In diesem Fall sollte die Verschiebung für alle Komponenten gleich sein. Allerdings zeigt Abbildung 35 auch für sehr dicke Nanorodschichten eine unterschiedliche Verschiebung der einzelnen Komponenten. Dieser Sachverhalt schließt Aufladungseffekte aus. Des Weiteren kann anhand des Energieverschiebungsdiagramms beobachtet werden, dass die Kurve im Bereich von 10 Å einen deutlichen Knick aufweist verbunden mit einem anschließend geringeren Anstieg. Wird dieser Sachverhalt mit dem schichtdickenabhängen C1s Spektren von F4PEN, welches in Abbildung 31 gezeigt ist verglichen, kann gesehen werden, dass auch eine Veränderung der spektralen Form des Hauptpeaks mit einhergeht. Eine weitere Veränderung wird ab 77 Å sichtbar. Bis zu dieser Dicke erfährt die C-F Komponente die stärkste Verschiebung, anschließend der Hauptpeak. Auch in diesem Fall wird eine Veränderung der spektralen Form des C1s Hauptpeaks sichtbar.

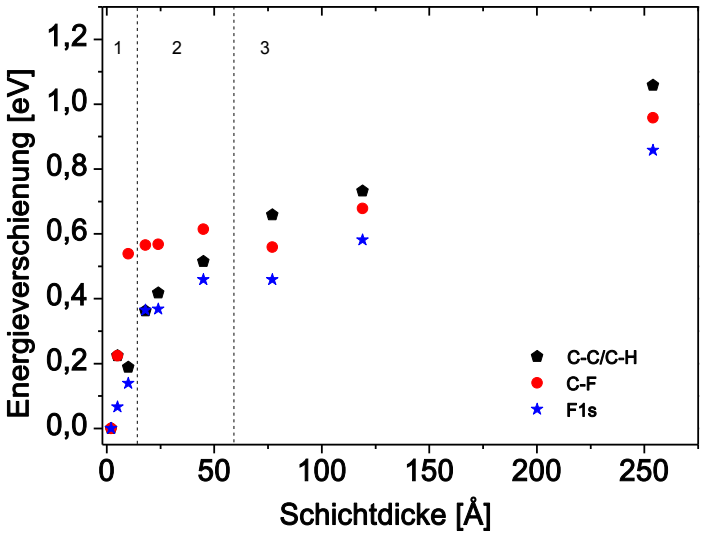


Abbildung 35: Schichtdickenabhängige Energieverschiebung der einzelnen Komponenten: C-C/C-H, C-F und F1s. Alle Komponenten wurden auf die ihre jeweilige Komponente in der dünnsten Nanorodschicht referenziert. Die drei unterschiedlichen Bereiche sind gekennzeichnet.

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Effekte in der Energieverschiebung der einzelnen Komponenten sowie den damit verbundenen Änderungen in der spektralen Form des C1s Peaks könnten Änderungen in der molekularen Struktur sein. Dabei deutet das Energieverschiebungsdiagramm (Abb.35) auf drei unterschiedliche Bereiche hin. Im ersten Bereich bis zu 10 Å werden die Grenzflächeneffekte wiedergespiegelt. Die beobachteten Energieverschiebungen der einzelnen Komponenten können einerseits durch *charge transfer* sowie *image potential screening* begründet werden, was in diesem Abschnitt bereits ausführlich besprochen wurde. Nach dem Knick im Energieverschiebungsdiagramm spielen sehr wahrscheinschlich andere Aspekte eine Rolle, wie beispielsweise Änderungen in der Orientierung, da die F4PEN Moleküle anfangs eine liegende Anordnung annehmen und sich erst mit zunehmender Nanoroddicke etwas aufrichten (*recumbent*). Unterschiedliche Halbwärtsbreiten in den Photoemissionslinien aufgrund struktureller Änderungen konnten bereits auf dem System DIP/TiO_2 beobachtet werden.[114] Im F4PEN/Au(110) System ändert sich jedoch nicht nur die Halbwärtsbreite, sondern auch die Form des Hauptpeaks. Dieser Effekt kann im Zusammenhang mit den vier Fluorsubstituenten stehen, die auch hier in Relation mit der Orientierung (*recumbent*) und der Nanorodmorphologie einen *surface core level shift* verursachen können, wie bereits für MOPF in Abschnitt 4.1.5 diskutiert wurde. Auch die, im Vergleich zu MOP und MOPF (C-C/C-H: 0.2 eV), größere Verschiebung mit zunehmender Schichtdicke, welche für F4PEN (C-C/C-H: 1.04 eV) beobachtet wurde kann durch all diese Beiträge beeinflusst werden.

4.2.3 Physisorption: Ein Vergleich unterschiedlicher Abschirmungseffekte an der Grenzfläche

Werden nun die unterschiedlichen Systeme welche im Abschnitt. 4.3.1 und 4.3.2 besprochen wurden, namentlich DIP und die substituierten Pentacene miteinander verglichen, kann zu dem Schluss gelangt werden, dass obwohl alle untersuchten Moleküle auf Gold physisorbiert sind, sie trotzdem unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen aufweisen. Die Abschirmung

an der Grenzfläche durch das Substrat erfolgt für Diindenoperylen über einen *image charge screening* Prozess, während die substituierten Pentacene aufgrund eines Ladungstransfers vom Metall ins LUMO abgeschirmt werden. Durch die Kombination unterschiedlicher Messmethoden wie XPS, UPS und NEXAFS lassen sich die unterschiedlichen Abschirmungsprozesse gut unterscheiden. Im schichtdicken-abhängigen Photoemissionsspektrum von Diindenoperylen ist nur eine feste Verschiebung von dünnen zu dicken Filmen sichtbar, dafür wird die Satellitenintensität größer. Die Änderungen der C1s Rumpfniveauspektren von den substituierten Pentacenen fallen deutlicher aus, da einzelne Komponenten unterschiedliche Verschiebungen erfahren. Im Gegensatz zu DIP ändert sich jedoch die Intensität der Satelliten kaum, beim Vergleich dünner und dicker Nanorodaggregate. Dies scheint im Zusammenhang mit dem Ladungstransfer vom Metall zum LUMO zu stehen, wobei weitere Valenzbandzustände induziert werden können und somit weitere Anregungskanäle entstehen.[125] Auch die NEXAFS Untersuchungen weisen Unterschiede auf. Während sich bei den NEXAFS Spektren von MOP und MOPF die erste Resonanz unterscheidet, welche in Relation mit dem LUMO steht und somit auf den *charge transfer* Prozess deutet, wurde in den DIP Spektren kein ähnlicher Effekt beobachtet. Anhand dessen können deutlich die verschiedenen Abschirmungsmechanismen unterschieden werden.

An dieser Stelle soll noch ein weiteres Molekül vorgestellt werden, welches auf Gold ebenfalls eine pysisorptive Wechselwirkung hat, sich aber wiederum von den beiden vorhergehenden unterscheidet. Dabei handelt es sich um Nitpyren auf Au(111), dessen elektronische Struktur ausführlich in Ref. 140 diskutiert wurde. Das besondere an diesem Molekül ist, dass es sich um eine paramagnetische Stoffklasse handelt und aus diesem Grund über magnetische Eigenschaften verfügt, obwohl es ausschließlich auf Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff basiert. Um die Wechselwirkung mit der Grenzfläche zu untersuchen wurden auch in diesem Fall dicke und dünne Schichten miteinander verglichen. Dabei konnten weder unterschiedliche Peakformen noch eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien für dicke Schichten

festgestellt werden.[140] Einerseits weist das auf eine eher schwache Wechselwirkung mit dem Substrat hin, da sowohl bei stärkeren Wechselwirkungen, also auch bei einer Chemisorption, die beteiligten Orbitale deformiert wären und zu Änderungen in den schichtdickenabhängigen Spektren führen würden. Des Weiteren deutet dies darauf hin, dass die Abschirmung des Rumpfloches an der Grenzfläche nicht genügend durch das Goldsubstrat unterstützt wird.[140] Das ist eher ungewöhnlich auf einem Metallsubstrat, da aufgrund des metallischen Charakters eine effizientere Abschirmung erwartet werden kann, wegen der dort entstehenden Bildladung. Wie beispielweise für DIP oder manche Phthalocyanine gesehen wurde. Die sehr geringe Abschirmung durch das Substrat kann einerseits damit zusammenhängen, dass die Moleküle eine große Entfernung zur Oberfläche aufweisen und zum Anderen auch sehr mobil auf dieser sind.[140]

Auch weitere kleine organische Moleküle wurden im Hinblick auf unterschiedlich starke Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen untersucht, wie beispielsweise in der Arbeit von Häming et al.[125] Anhand des Vergleichs der unterschiedlichen Moleküle auf Ag(111) kann gesehen werden, dass je stärker die Kopplung zwischen den Molekülen und der Oberfläche ist, umso deutlicher fallen die Änderungen zwischen Mono- und Multilage aus.[125] Des Weiteren kann bei einem System mit stärkeren Wechselwirkungen der *charge transfer* Prozess verstärkt werden und sogar einen metallischen Charakter der ersten Monolage induzieren, wie für PTCDA und PTCDI beobachtet wurde, während für die anderen Systeme die erste Monololage nach wie vor Halbleitereigenschaften aufweist.[125] In dieser Arbeit waren die Moleküle alle im Unterschied zu den hier untersuchten Systemen chemisorbiert. Auf der anderen Seite können aber beide Arbeiten im Zusammenhang betrachtet werden, da es auch im Fall von Physisorption zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit der Oberfläche kommen kann und diese als Konsequenz verschiedene Abschirmungsszenarien verursachen.

Von Heimel et al.[126] wurden Pentacenquinone und Pentacentetrone auf den sogenannten Münzmetallen (Au(111), Ag(111), Cu(111)) untersucht. Auch in diesem Fall zeichneten sich die Systeme durch unterschiedliche

Wechselwirkungen aus, von physisorptiv auf Gold bis hin zu stark chemisorptiv auf Kupfer.[126] Dabei wurde gezeigt, dass sich im Rumpfniveauspektrum schon bei schwacher Chemisorption deutliche Unterschiede zwischen Mono und Multilage auftun, während im Valenzband zusätzlich Zustände zwischen Ferminiveau und HOMO erst bei sehr starken Wechselwirkungen auftreten.[126]

Anhand dieser Beispiele kann gesehen werden, dass die unterschiedlichen Abschirmungsszenarien, unabhängig davon, ob die Moleküle chemisorbiert oder physisorbiert von der spezifischen Molekül-Substratkombination abhängen und das gerade auch Substitution einen großen Einfluss darauf ausübt, da diese die Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst. Nur durch die genaue Charakterisierung und den Vergleich unterschiedlicher Grenzflächen können generelle Mechanismen verstanden und auf neu synthetisierte Moleküle angewendet werden um sogar Vorhersagen treffen zu können.

4.3 Wachstum polycyclischer konjugierter Aromaten auf Goldeinkristallen

Das Wachstum organischer Moleküle wurde in der letzten Dekade ausführlich erforscht, jedoch ist nach wie vor keine generelle Beschreibung, der zugrundeliegenden Mechanismen vorhanden. Eine einheitliche Theorie, welche unterschiedliche Parameter des Wachstums, wie beispielweise das verwendete Substrat, die Präparationsparameter sowie auch die Orientierung der Moleküle vereint, wurde bisher noch nicht entwickelt. Zwar wurden einige Aspekte, wie beispielsweise der Einfluss der Wechselwirkung der Moleküle untereinander und mit dem Substrat als Ursache für unterschiedliche Wachstumsmodi herausgearbeitet oder auch der Einfluss der Substrattemperatur,[35,141] jedoch werden bei den meisten der Arbeiten keine detaillierten Mechanismen vorgestellt, die auch weitere Parameter in Betracht ziehen. Zur Untersuchung solcher Wachstumsmechanismen ist ein gut

charakterisiertes einkristallines Substrat, sowie definierte Präparationsbedingungen Voraussetzung. Die in dieser Arbeit beobachteten Phänomene wurden mit Hilfe von Konzepten, welche schon lange für Wachstumsprozesse von anorganischen Materialen bekannt sind, interpretiert. Der sowohl größte, wie auch signifikanteste Unterschied zwischen anorganischen Materialen und organischen Molekülen ist die Größe der Bausteine, die in dem einen Fall Atome und im anderen Moleküle sind.

4.3.1 DIINDENOPERYLEN AUF UNTERSCHIEDLICHEN GOLDEINKRISTALLEN

Diindenoperylen kann als Modellsystem betrachtet werden, da dessen Wachstum sehr ausführlich, sowohl *in situ* als, auch auf allen niedrig indizierten Goldeinkristallen, untersucht wurde.[115,116,127,142] Die Kombination aus unterschiedlichen Messmethoden hat zu umfangreichen Kenntnissen der Wachstumsmechanismen dieses polyzyklischen Aromaten auf Goldoberflächen geführt.

4.3.1.1 Diindenoperylen auf Au(110)

Abbildung 36 zeigt die AFM Aufnahme einer 15 nm dicken DIP Schicht auf Au(100). Daraus wird ersichtlich, dass sich sowohl gleichmäßige wie auch kompakte Inseln bilden. Dies deutet in erster Linie auf den Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus hin (Abschnitt 2.2.2), welcher für DIP schon für unterschiedliche Substrate beobachtet wurde.[33-35,37,143,144] Mit Hilfe von *in situ* Untersuchungen des Wachstums auf Au(100) konnte dieser Sachverhalt auch bestätigt werden.[115] Diese Art des Wachstums deutet auf eine eher schwache Molekül-Substrat-Wechselwirkung hin, was im vorherigen Kapitel anhand des physisorptiven Charakters der Wechselwirkung auch bestätigt werden konnte. Das Wachstum erfolgt folgendermaßen: Am Anfang bildet sich auf dem Substrat eine Mononlage aus DIP Molekülen aus, anschließende Keimbildung führt zu Inselwachstum.[115] Innerhalb der ersten Monolage überwiegen die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen und der kleinste stabile Keim wächst zweidimensional unter Ausbildung einer geschlossenen Schicht. Schon ab der zweiten Monolage sind die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander

stärker und die Keimbildung erfolgt dreidimensional, wodurch Inseln gebildet werden.

Um diesen Prozess besser zu veranschaulichen, werden im folgenden Diffusionprozesse und Keimbildung auf der Oberfläche genauer betrachtet. Beschreibungen von Wachstumsprozessen an Oberflächen basieren meist auf dem *Terrace-Step-Kink Model (TSK)*.[49] Im Gegensatz zum meist geordneten Bulk sind Oberflächen um einiges komplexer, da sie Stufen, Fehlstellen usw. beinhalten (Abb. 37). Das TSK Modell basiert auf der Vorstellung eines kubischen Gitters in dem beispielsweise die Bulkatome sechs nächste Nachbarn beinhalten.[49] Im Unterschied dazu haben Oberflächenatome fünf nächste Nachbarn, während beispielsweise Stufenatome nur vier nächste Nachbarn besitzen. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der Nachbarn unterscheidet sich die Sublimationsenergie des Einheitsvolumens an den verschiedenen Plätzen.[49] Interessanterweise haben Kinkatome unabhängig von der Einheitszelle immer drei nächste Nachbarn. Die Energie die gebraucht wird, um ein weiteres Atom an eine Kinkseite zu kondensieren oder sublimieren entspricht genau der, die für ein Bulkatom benötigt wird.[49]

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt (Abschnitt 2.2.2), ist der wichtigste kinetische Prozess des Schichtwachstums die Diffusion eines Atoms entlang einer flachen Oberfläche bzw. Terrasse.[50] Eine genügend hohe Diffusionsrate ist eine Vorrausetzung um gleichmäßige Schichten zu erhalten. Bei geringer oder gar keiner Diffusion wird die gewachsene Schicht immer rau sein. Dabei hängt der Oberflächendiffusionskoeffizient D mit der *site-to-site* Sprungrate k_s zusammen, wobei a den effektiven Sprungabstand zwischen den Adsorptionsseiten beschreibt:[50]

$$D = a^2 k_s$$

Die Sprungrate, und somit auch der Diffusionskoeffizient hängen des Weiteren von der potentiellen Energiebarriere V_s zwischen zwei Adsorptionsseiten, der Substrattemperatur T_s und der Boltzmannkonstante k_B ab:[50]

$$k_s \sim exp\{-V_s/k_B T\}$$

Bei einer konstanten Aufdampfrate zu Beginn des Wachstums beschreibt der Diffusionskoeffizient den mittleren Abstand, den ein Atom bzw. Molekül zurücklegen muss, bevor es auf eine geeignete Insel trifft, worauf es dann adsorbieren kann oder ein weiteres Molekül trifft, um einen Keim für eine neue Insel zu bilden.[50] Schreitet das Wachstum voran, bilden sich immer mehr Inseln aus und den Weg, den die Moleküle zurück legen müssen, wird kürzer oder sogar konstant.[50] In diesem stabilen Zustand werden neue Moleküle zu den existierenden Inseln stoßen und keine Keime für weitere Inseln bilden. Dabei würde vermutet werden, dass die Dichte der Inseln N mit zunehmender Aufdampfrate zunimmt, während sie mit einem größeren Diffusionskoeffizienten abnimmt.[50]

Ein Ansatz zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten basiert auf der Keimbildungstheorie.[50] Die Anzahl der Inseln welche sich bei einer konstanten Aufdampfrate sowie unterschiendlichen Temperaturen ausbilden, werden dabei gezählt und D lässt sich anhand des folgenden Zusammenhangs berechnen:

$$D \sim exp\{V_s / q k_B T_s\}$$

Dabei entspricht q einem Maß der kritischen Inselgröße. Diese wird definiert als die Größe einer Insel bei der nur ein weiteres Atom bzw. Molekül fehlt um eine stabile Insel zu erhalten.[50]

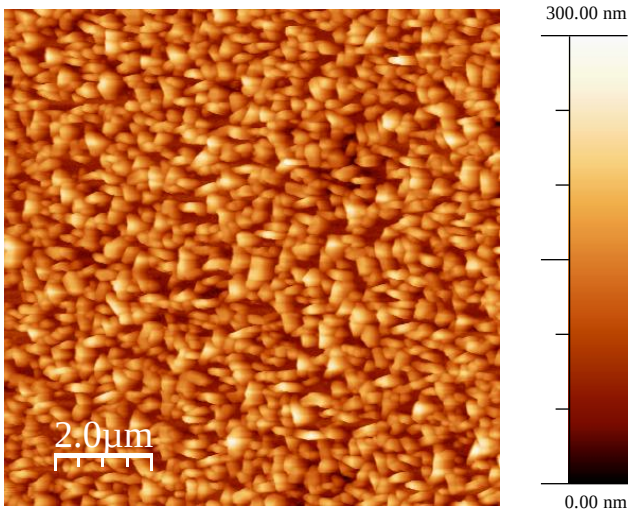


Abbildung 36: 10 µm x 10: µm AFM Aufnahme einer 15 nm dicken DIP Schicht auf Au(100)

Ein weiterer Aspekt, welcher aufgrund der *in situ* Wachstumsmessungen beobachtet werden konnte ist, dass die Keimbildung der DIP Moleküle nahe von Stufen erfolgt.[115] Defekte wie beispielsweise Stufen, Fehlstellen usw. spielen in vielen Prozessen an der Oberfläche, wie beispielsweise Adsorption und Keimbildung eine wichtige Rolle. Gerade an diesen Stellen können sich lokal die elektronische Struktur und somit auch die Bindungsenergie unterscheiden.[49]

Stufen verhalten sich praktisch wie eine Senke für die eintreffenden Moleküle. Auf beiden Seiten der Stufe, bei geringen Depositionstemperaturen können die Moleküle in einem bestimmten statistischen Abstand „gefangen" werden. Dies hängt einerseits von dem Diffusionskoeffizienten ab, sowie der Lebenszeit des adsorbierten Moleküls bevor es wieder desorbiert wird.[49] Dass Moleküle von Stufen „gefangen" werden können, kann auf zwei Arten beschrieben werden: Einerseits kann der ganze Prozess zwischen den Stufen betrachtet werden, wobei diese die Randbedingungen für die Diffusionsrate liefern oder es ist des Weiteren auch möglich, über alle Stufen zu mitteln. Beide Möglichkeiten sind dabei gleichwertig.[49] Jedoch kann es zu Änderungen kommen, wenn Keimbildung sowie auch Ehrlich-Schwoebel Barrieren erlaubt sind. Letzter Ausdruck stammt von zwei Veröffentlichungen (Ehrlich und Hudda 1966, Schwiebel und Shipsey 1966) in denen dieser Effekt zum ersten Mal diskutiert wurde.[145,146] Dabei wurde gezeigt, dass diffundierende Atome Schwierigkeiten hatten, Stufen nach unten zu überwinden. Die Ehrlich- Schwoebel Barriere lässt sich beschreiben, als die zusätzliche Energie, die ein diffundierendes Teilchen benötigt, um eine Stufe nach unten zu überwinden. Bei geringen Temperaturen ist diese Barriere besonders effizient und Keime bilden sich direkt an den oberen Terrassen in der Nähe von Stufen die nach unten führen.[49]

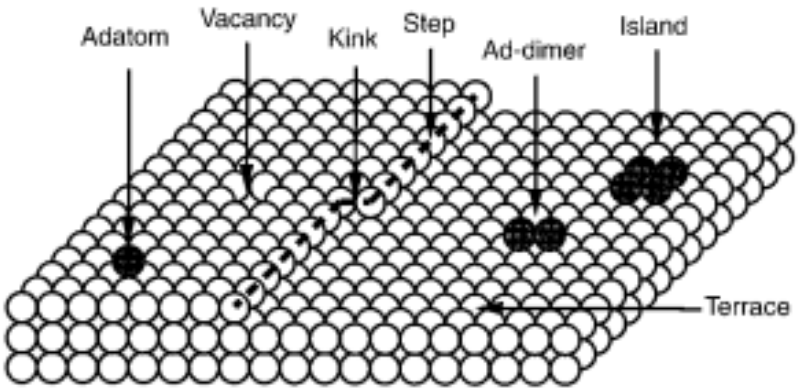


Abbildung 37: Schematische Darstellung einer Kristalloberfläche mit kubischen Gitter, welche Terrassen, Stufen, Kinks, Adatome und Fehlstellen aufweist. [50]

Um glatte homogene Schichten zu erhalten sind zwei Prozesse sehr wichtig: Erstens die oben besprochene Diffusion entlang einer Oberfläche, aber auch der Transport von Masse zwischen den Schichten.[50] Ersteres kontrolliert die Homogenität entlang der horizontalen Richtung während, zweiteres für die Gleichmäßigkeit der Schichten in der vertikalen Richtung verantwortlich ist. Der Massentransport zwischen den Schichten wird hauptsächlich kontrolliert von einer Barriere um Stufen zu überwinden.[50] Das kann man sich folgendermaßen vorstellen: Landet ein Molekül auf einer Insel, muss dieses Molekül eine potentielle Energiebarriere überwinden, um in eine tiefere Schicht zu gelangen zu können. Ist diese sehr groß, ist es wahrscheinlicher, dass das Molekül auf dieser Insel bleibt und eine weitere Insel darauf ausgebildet wird. Dieser Prozess kann sogar noch anfangen, bevor sich die erste Monolage ausgebildet hat.[50] Wenn dieser Effekt sehr ausgeprägt ist, entstehen raue Schichten die große dreidimensional gewachsene Inseln enthalten.[50] Ist die Barriere gering, kann sich leicht eine glatte Wachstumsfront ausbilden. Um zwischen starken und schwachen Auswirkungen der Barriere zu unterscheiden, wird $R_c = R_{co}$ gleichgesetzt.[50] Dabei beschreibt R_c die Inselgröße, ab der die Keimbildung auf einer Insel erfolgt und R_{CO} die Inselgröße, ab der sich die Inseln in tieferen Schichten vereinigen.[50] Ist dabei $R_c < R_{CO,}$ ist der Effekt der Barriere sehr groß und die erhaltene Schicht wird rau sein. Verhält es sich genau andersherum, ist der

Effekt schwach und es können glatte Schichten erhalten werden.[50] Um bei kleinen Inseln das dreidimensionale Wachstum zu unterdrücken ist es Vorrausetzung, dass die Moleküle, welche auf einer Insel landen, in der Lage sind eine tiefere Schicht zu erreichen, bevor ein weiteres Atom auf dieser Insel landet.[50]

Diese Konzepte wurden aus Experimenten mit anorganischen Materialen entwickelt. Es gibt aber in der Literatur Beispiele, in denen für das Wachstum von Molekülen, Effekte aufgrund der Ehrlich-Schwoebel Barriere beobachtet wurden. Zwei davon sind *p*-sexiphenyl auf mica[147] und PTCDA welches auf Ag(111)[148,149] aufgedampft wurde. Für diffundierende PTCDA Moleküle wurde beobachtet, dass in Gebieten zwischen Stufen, die Moleküle „gefangen" wurden.[149] Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Orientierung der Moleküle auch im Zusammenhang mit der Ehrlich-Schwoebel Barriere steht. Die Art und Form der molekularen Stufenkante, welche die Moleküle überwinden müssen, wird durch deren Orientierung beeinflusst. Vereinfacht gesehen bedeutet dass, je steiler der Winkel zwischen Stufenkannte und Oberfläche ist, umso größer wird die Barriere sein.[150]

Zusammenfasend kann für Diindenoperylen gesagt werden, dass ein Effekt der Ehrlich- Schwoebel Barriere festgestellt wurde: Einerseits auf der Goldoberfläche, da sich die Keime nahe an den Stufen ausbilden, aber auch bei den Molekülinseln selbst, da diese eine gewisse Rauigkeit zeigen. Das deutet auf eine eher raue Wachstumsfront hin. Des Weiteren gilt zu erwähnen, dass eine Inselbildung der DIP Moleküle auf flachen Terrassen eine geringere Wahrscheinlichkeit aufzeigt, was im Einklang mit der Theorie zum Wachstum dünner Schichten steht.

4.3.2 Einfluss der Substratgeometrie: Diindenoperylen auf Au(100), Au(110) und Au(111)

Wie zu Anfang des Kapitels erwähnt wurden auf allen anderen niedrig indizierten Goldoberflächen (Au(111), Au(110)), sowie auf polykristallinen Gold DIP Schichten präpariert. Abbildung 38 zeigt AFM Aufnahmen von DIP auf den unterschiedlichen einkristallinen Substraten. Vergleicht man dabei die Morphologie der Filme auf Au(100), Au(110) und Au(111) fallen deutliche Unterschiede auf.[128] Bereits zu Anfang wurde erwähnt das DIP auf Au(100) kompakte gleichmäßige Inseln ohne Verzweigungen ausbildet. Dieser Inseltyp wurde auch schon für DIP auf anderen Substraten beobachtet, wie beispielsweise auf TiO_2,[114], sowie für fluoriertes Kupferphthalocyanin,[143] welches auf Si(100) gewachsen wurde,[34] oder auch auf polykristallinem Gold.[144] Anders sieht die Situation auf Gold(111) aus. Die Inseln weisen keine kompakte sondern eine deutlich verzweigte Form auf. Dabei bilden sich ausgeprägte Verzweigungen, die eine statistische Winkelverteilung entlang bestimmter Richtungen aufweisen. Auf Au(110) bilden sich lange nadelförmige Inseln aus, welche mit ihrer langen Achse entlang der [1-10] Richtung wachsen. In allen drei Fällen wurden die Präparationsbedingungen der Dünnschichtsysteme gleich gehalten.

Allgemein kann zwischen zwei Klassen von Inselformen bzw. Morphologien unterschieden werden. Zhang et al. beschreiben einerseits die kompakte Insel, welche dreieckige, hexagonale und quadratische Formen annehmen kann und sich durch gerade Kanten als Inselabschluss auszeichnet.[50] Im Gegensatz dazu haben fraktal gewachsene Inseln raue Kanten oder die Form weist eine hohe Anisotropie auf.[50] Im Wesentlichen hängt das Wachstum kompakter Inseln davon ab, wie schnell ein Adatom entlang einer Inselkanten diffundieren kann und seiner Möglichkeit Ecken zu überqueren. Normalerweise führt eine niedrigere Substrattemperatur zu weniger kompakten Inseln. Studien von epitaktischen Metall auf Metallwachstum, welche in der Arbeit von Zhang et al. beschrieben wurden, haben gezeigt, dass die Ausbildung fraktaler Inseln von unterschiedlichen Faktoren der Diffusion, entlang der Inselkanten abhängt. Unteranderem wurde daraus ersichtlich, dass dabei die Substratgeometrie

eine wichtige Rolle spielt.[50] Im Grunde genommen wurden fraktale Inseln nur auf Substraten mit kubisch flächen zentrierten (fcc) (111) Geometrien oder hexagonal dichtesten Kugelpackungen (hcp) (0001) beobachtet.[151-153] Beide haben eine dreieckige Gittersymmetrie gemeinsam. Im Gegensatz dazu führt eine quadratische Gittergeometrie immer zu kompakten Inseln.[154,155] Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum klassischen *diffusion-limited-aggregation* (*DLA*) Model, welches vorrausagt, dass ein diffundierendes Atom an derjenigen Stelle der Insel haften bleibt, an welcher es sie auch trifft worauf dann fraktale Inseln entstehen, unabhängig von der Substratgeometrie.[156] In dem das DLA Model an realistischere Wachstumsszenarien angenähert wird, können die Unterschiede erklärt werden.

Unter realistischen Wachstumsbedingungen treffen Atome kontinuierlich und willkürlich auf die Oberfläche auf. Erreicht ein Atom eine Insel, versucht es an dieser Stelle zu relaxieren, um eine energetisch bessere Konfiguration zu finden.[50] Für ein bestimmtes System hängen die erreichbaren lokalen Relaxationspfade von der Bindung des Kantenatoms zum Substrat, sowie auch zu den anderen Inselatomen ab. Wird beispielweise die Möglichkeit zur Relaxation erhöht, was durch eine Temperaturerhöhung erfolgen kann, sind unterschiedliche fraktale Wachstumsregime möglich.[50]

Insgesamt kann zwischen vier klassischen Regimen des Dünnschichtwachstums unterschieden werden, welche im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Hit and stick DLA (Regime I): Dieses Regime ist dadurch gekennzeichnet, dass das an eine Inselkante ankommende Adatom keine Zeit hat zu relaxieren und somit eine energetisch günstigere Position zu finden, sondern sofort in dieser Position gefangen wird, aufgrund der Ankunft des nächsten Adatoms. Die Breite der Verzweigungen der Inseln dieses Regimes entspricht einem Atom, da die ankommenden Adatome keine Möglichkeit zur lokalen Relaxation haben. [50]

Generell gilt, dass wenn die Oberflächendiffusion langsamer erfolgt, als die Diffusion entlang von Stufen, dann kann das Regime I Wachstum

ausgeschlossen werden, wie beispielweise auf (100) Oberflächen. Auf Metall(111) Oberflächen hingegen ist die Oberflächendiffusion schnell. Theoretisch wäre es hier möglich mit Hilfe von hohen Aufdampfraten fraktales Regime I Wachstums zu erreichen.[50]

Extended fractal growth (Regime II): Die Inseln dieses Wachstumsregimes sind durch breitere Verzweigungen gekennzeichnet im Vergleich zu Regime I. Das Wachstum von Regime II Inseln kann nur auf Substraten mit dreieckiger Gittergeometrie stattfinden. Im Unterschied zum Regime I Wachstum, kann jedes ankommende Atom soweit relaxieren bis es zwei Atome als nächste Nachbarn erreicht, welche zu einer Insel gehören.[50]

Island corner barrier effect: Ein weiterer wichtiger Faktor, welcher die Inselform beeinflusst, ist die Möglichkeit eines Atoms Inselecken zu überqueren. Selbst wenn die Temperatur ausreicht, dass ein Adatom entlang einer Inselkante diffundieren kann, ist es immer noch schwierig für das Atom eine Eckenposition zu erreichen, da es seine Koordinationszahl erniedrigen muss. Dieser Sachverhalt wird durch eine höhere Aktivierungsenergie reflektiert, die das jeweilige Atom benötigt, um von einer Inselkante zu einer Ecke zu gelangen. Das bedeutet, ohne eine effiziente Möglichkeit die Inselecken zu überqueren, werden fraktale Inseln gebildet. Dabei hängt die Dicke der Verzweigungen in diesem Regime von der Eckendiffusionsrate und somit auch von der Oberflächentemperatur ab.[50]

Compact islands: Kompakte Inseln können nur dann entstehen, wenn alle Inselecken sich von dem Adatom leicht überwinden lassen. Für dreieckige oder viereckige Gittergeometrien entspricht das einer Relaxation mit jeweils drei bzw. zwei nächsten Nachbarn. Die Form der kompakten Inseln wird durch einen Wettbewerb zwischen Stufen mit unterschiedlicher Orientierung bestimmt, welche das ankommende Atom entgegennehmen.[50]

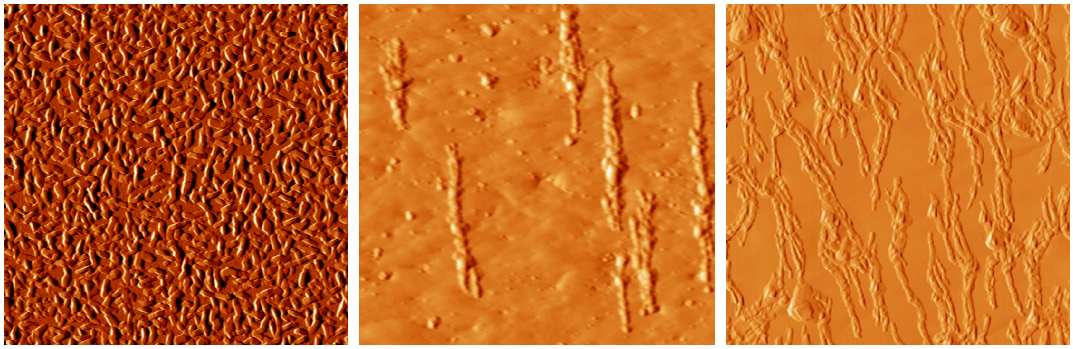


Abbildung 38: 10 µm x 10 µm AFM Aufnahmen von DIP auf unterschiedlichen Goldeinkristallen. Zur besseren Veranschaulichung der unterschiedlichen Inselstrukturen wurde die Höhenskala entsprechend der ersten Ableitung dargestellt. Links: DIP auf Au(100) mit einer nominellen Schichtdicke von15 nm. Mitte: DIP auf Au(110) mit einer nominellen Schichtdicke von 16 nm. Rechts: DIP auf Au(111) mit einer nominellen Schichtdicke von 20 nm.

Der Einfluss des Substrates auf die Inselmorphologie ist, wie in den vorherigen Abschnitt gezeigt, für das Wachstum von Atomen auf Substraten eine anerkannte Theorie, wurde jedoch bisher noch nicht auf Moleküle angewendet. Auf der anderen Seite scheint auch eine Korrelation zwischen Substratgeometrie und Morphologie für andere Moleküle außer DIP zu existieren. Beispielweise haben STM Untersuchungen gezeigt, dass PTCDA auf Ag(111)[157] und Ag(100)[158,159] unterschiedliche Inselformen ausbildet. Auf Ag(111) sind verästelte Inseln zu beobachten, während eine quadratische Form auf Ag(100) beobachtet werden konnte. In beiden Fällen ist PTCDA auf Silber chemisorbiert und die PTCDA Submonolagen wurden bei Substrattemperaturen von 100 K (Ag(111)) und 120 K (Ag(100)) hergestellt. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für *para*-Hexaphenyl und Sexithiophen auf Muscovite und Phlogopite Mica beobachtet.[160] Auf beiden Substraten bilden sich Nadeln aus, jedoch führt die höhere Symmetrie des Phlogopite zu einer dreizahnigen Struktur in der Anordnung der Nadeln. Auf Muscovite hingegen sind die Nadeln parallel zueinander ausgerichtet. Des Weiteren soll auch noch erwähnt werden, dass für die substituierten Pentacene, welche bereits im ersten Teil der Arbeit (Abschnitt 4.1.2) vorgestellt worden sind, Nanorods ausbilden, welche sich in Abhängigkeit des Au(111) Substrates ausrichten. Dieses Experiment soll jedoch ausführlich in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

Wie an den zuvor genannten Beispielen gezeigt, scheint sich die Gittergeometrie des Substrates auch auf das Inselwachstum von Molekülen auszuwirken. Aufgrund dieser Beobachtung sollen die Auswirkungen der unterschiedlichen Gittergeometrien im folgenden Abschnitt genauer analysiert werden.

Im Fall von Gold, welches eine fcc Gitterstruktur aufweist (Abschnitt 2.1.3), sind die niedrig indizierten Oberflächen (100) und (110) anisotrop, jedoch ist diese Anisotropie unterschiedlich stark ausgeprägt für beide Oberflächen. Die rekonstruierte (100) Oberfläche hat eine große Einheitszelle, welche aufgrund der intermolekularen Abstände nur schwach Anisotrop ist. Diese schwache Anisotropie reicht nicht aus, um sich auf die Form der Inseln auszuwirken, da diese eine kompakte Form haben. Insgesamt ist der Abstand der Inseln zueinander recht klein und die Morphologie ist recht ähnlich zu vorhergehenden Untersuchungen von DIP Dünnschichtensystemen auf zahlreichen anderen Substraten.[34,143,144,161] Vor allem findet sich auch eine starke Ähnlichkeit zu den kompakten Inseln welche auf polykristallinen Gold gewachsen sind.[127] Diese Oberfläche wird nicht durch eine bestimmte Gittergeometrie charakterisiert.[129] Aufgrund dessen kann daraus geschlossen werden, dass die Anisotropie der Au(100) Oberfläche zu schwach ist, um die Inselform der darauf gewachsenen DIP Moleküle zu beeinflussen.

Die Au(110) Oberfläche weist eine starke Anisotropie in den Atomabständen auf, wodurch tiefe Gräben entlang der [1-10] Richtung entstehen (Abschnitt 2.1.3). Aufgrund dessen bietet diese Oberfläche unterschiedliche Möglichkeiten zur Wechselwirkung entlang oder quer zu den Gräben. Diese Anisotropie des Substrates ist für die langgezogene Form der DIP Inseln verantwortlich, welche entlang der [1-10] Richtung verlaufen. Eine ähnliche Form wurde auch für Cu auf Pd(110) beobachtet.[40] Unter Raumtemperatur bilden sich einatomige Drähte aus Kupferatomen aus, welche bis zu 1000 Å lang werden können. Oberhalb von 300 K werden die Inseln kompakt, behalten aber immer noch ihre längliche Form, welche entlang der [1-10] Richtung verläuft.[40]

Tabelle 9: Oberflächenatomdichten und Oberflächenenergien der unterschiedlichen einkristallinen niedrig indizierten Goldoberflächen

	Au(100)	Au(110)	Au(111)
Oberflächenatom-dichten bezogen auf Au(111)[60]	0.866	0.612	1.000
Oberflächenenergie (J/m^2)[162]	1.627	1.700	1.283

Die Gold(111) Oberfläche bildet hierbei einen speziellen Fall, da sie zur Energieoptimierung die *herringbone* Rekonstruktion ausbildet (Abschnitt 2.1.3). Aus diesem Grund wird sie auch als strukturgebende Oberfläche betrachtet.[40] Dies kann auch anhand der DIP Moleküle beobachtet werden: die erste Monolage wächst auf dieser Oberfläche epitaktisch, wodurch auch die darauffolgenden Moleküllagen, beeinflusst werden.[116,127] Aufgrund von zwei möglichen Arten von Stufen, die auf dieser Oberfläche vorhanden sind, kommt es zu einer Anisotropie. Im speziellen befinden sich die Stufen entlang der [1-10] Richtung. Aber auch runde und nicht regelmäßige Stufen wurden entlang der dichtest gepackten niedrig indizierten Richtungen auf der Au(111) Oberfläche gefunden.[40,50] Beispielsweise wurde beim Wachstum von Ag auf Pt(111) beobachtet, dass die verzweigten Cluster nur in drei von den sechs möglichen [112] Richtungen wachsen.[163] Dieser Effekt steht im Zusammenhang mit der dreizahnigen Symmetrie dieser Oberfläche. Ein dichtest gepackter Cluster auf einer kubisch flächenzentrierten Oberfläche ist an zwei Arten von Kanten gebunden, welche unterschiedliche Strukturen aufweisen. Diese mikroskopische Differenz führt zu Unterschieden in den Aktivierungsbarrieren und somit auch in der Diffusion. Anhand der Form der DIP Inseln, sowie ihrer Verteilung, kann darauf geschlossen werden, dass die Moleküle nur bestimmten Richtung folgen können, aufgrund unterschiedlicher Diffusionsraten entlang der verschiedenen Arten von Stufen. Dieser Effekt

kann zu bevorzugten Diffusionskanälen führen, wie bei dem Übergang von fraktalen Wachstum zu dendritischen Wachstum, was für Ag auf Pt(111) beobachtet wurde.[163]

An dieser Stelle stellt sich die Frage, welche weiteren Parameter die Inselmorphologie beeinflussen können und ob der oben besprochene Effekt tatsächlich nur auf die Unterschiede in der Substratgeometrie zurückzuführen ist. Einer der wichtigsten Parameter ist die Substrattemperatur, da sie sowohl die Oberflächendiffusion, wie auch die kritische Inselgröße beeinflusst.[40,48-50] *In situ* Wachstumsuntersuchungen von DIP haben auch die Anwesenheit von Inseln gezeigt, welche die typischen Verzweigungen der auf Au(111) gebildeten Inseln nur am Rand ebendieser aufgezeigt haben. Das liefert einen Hinweis darauf, dass sich dieses System sozusagen in einem Niedrigtemperaturbereich befindet und lässt vermuten, dass durch Erhöhen der Temperatur sich kompakte Inseln ausbilden werden, welches auch die am meisten beobachtete Schichtmorphologie für DIP darstellt. Um jedoch die Anzahl der wachstumsbeeinflussenden Parameter zu minimieren, wurde die Substrattemperatur konstant auf 300 K $\pm$ 5 K gehalten.[46] Ein weiterer Sachverhalt den es zu erwähnen gilt ist, dass die drei niedrigindizierten Goldoberflächen unterschiedliche Oberflächenenergien und Atomdichten besitzen. Dadurch wird auch die Rauigkeit beeinflusst, welche zunimmt im Zusammenhang mit einer größeren Oberflächenenergie.[40,49,162] Gold(111) besitzt die niedrigste Oberflächenenergie (Tab. 9), woraus sich schließen lässt, dass die molekulare Diffusion vermutlich auf dieser Oberfläche erleichtert ist.[162] Ein anderer wichtiger Aspekt der nicht außer Acht gelassen werden darf ist, dass sowohl auf Au(100), wie auch auf Au(110) und Au(111) DIP erst eine geschlossene Monolage ausbildet, bevor es zu Inselwachstum übergeht (Stranski-Kastranov). Die zuvor diskutierten Einflüsse, betreffen jedoch nur die allererste Molekülschicht. Alle weiteren Moleküle, welche auf der ersten Monolage ankommen, sollten theoretisch ähnliche Diffusionsbedingungen und Barrieren vorfinden wie beispielsweise entlang von Stufenkannten oder auch für die Ehrlich-Schwoebel Barriere, welche jeweils von der Wärmeenergie abhängig sind.[50,127,146,164] Aufgrund dessen würde eine vergleichbare

Inselmorphologie für alle drei Substrate erwartet werden. Indirekt kann die These der Diffusionsbarrieren, welche eine ähnliche Größenordnung aufzeigen, mit der Filmrauigkeit gestützt werden. Diese wurde mit Hilfe der AFM Aufnahmen bestimmt und liegt für alle drei Systeme im selben Bereich, zwischen 30 nm und 40 nm. Das deutet wiederum auf eine ähnliche Größenordnung der Energiebarrieren, welche für die Überquerung von Stufenkannten und Ecken überwunden werden müssen. Da die Temperatur in diesem Fall als Ursache für die Inselform ausgeschlossen werden kann, bleibt noch der Einfluss der Ehrlich-Schwoebel Barriere zu diskutieren übrig. Diese hängt sowohl von der Orientierung, der sich darunter befindenden Moleküle ab, sowie deren Torsionspotential und dem Abstand des ankommenden Moleküls zur nächsten Stufe.[164] Dabei kann angenommen werden, dass die Abstände zur nächsten Stufe statistisch verteilt sind und somit in allen Fällen gleich sind. Auch das Torsionspotential sollte gleich für dasselbe Molekül sein. Mit Hilfe von Rechnungen wurde von Simbrunner et al.[160] und Clancy[164] gezeigt, dass ein Molekül es bevorzugt mit seiner langen oder kurzen Achse in einem bestimmten Winkel am Substrat zu adsorbieren. Dieser Winkel hängt von der jeweiligen Substrat Molekülkombination ab.[160,164] Sowohl auf Au(111) als auch auf Au(100) orientieren sich die Moleküle in der ersten Monolage flach liegend an.[115,116,127] Die Rolle des Substrates ist auch für die darauffolgenden Schichten wichtig, da die spezifische Orientierung beeinflusst wird und dazu führt, dass die Moleküle die sogenannte *recumbent Position* annehmen.[115,116,127,164] Eine sich mit zunehmender Schichtdicke ändernde Orientierung spiegelt Unterschiede in der Wechselwirkung der Moleküle miteinander, sowie auch zum Substrat wieder. Beispielweise wurde für die Morphologie von Pentacendünnschichtsystemen gezeigt, dass diese eine Funktion der Molekül-Substrat und der Molekül-Molekül-Wechselwirkung ist. Aufgrund der Tatsachen, dass DIP auf Gold physisorbiert ist, für alle drei Systeme die gleiche Präparation angewendet wurde und auf allen drei Substraten die Moleküle eine Orientierung, die *recumbent* ist, annehmen, kann davon ausgegangen werden, dass sich auf allen drei Oberflächen die Stärke der Wechselwirkung der Moleküle untereinander und zum Substrat nicht stark unterscheiden sollte. Des Weiteren führt das dazu, dass die molekulare

Orientierung sowie unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen als auch die Wechselwirkung zum Substrat, als Ursache für die substratabhängigen Inselmorphologien ausgeschlossen werden können.

Aufgrund der vorhergehenden Betrachtungen kann darauf geschlossen werden, dass die Unterschiede in der Morphologie der DIP Inseln auf Au(100), Au(110) und Au(111) durch die verschiedenen Substratgeometrien begründet sind und die Inselform durch die jeweilige Anisotropie beeinflusst wird. Jedoch ist die Rolle der ersten DIP Monolage nach wie vor eine offene Frage, da die Substratgeometrie noch oberhalb dieser Lage von den Molekülen gespürt wird. Bei vorhergehenden Experimenten, sowohl für Metall auf Metall Wachstums, als auch für organische Moleküle, wurde der Einfluss der Substratgeometrie auf die Inselmorphologie nur im reinen Inselwachstumsmodus beobachtet.

Generell konnte in diesem Kapitel anhand des DIP Goldsystems gezeigt werden, dass sich die Modelle, welche für das Wachstum anorganischer Materialen entwickelt wurden, auch auf dieses System anwenden lassen.

4.3.3 Morphologie und Wachstum substituierter Pentacene

In diesem Kapitel wird das Wachstum von MOP, MOPF und F4PEN untersucht. Im Gegensatz zu Diindenoperylen, welches eine aromatische symmetrische Kohlenwasserstoffverbindung ist, beinhalten die substituierten Pentacene zusätzliche Heteroatome, welche sich auch auf die Wachstumsmechanismen auswirken können. Inwiefern die Substitution mit unterschiedlichen Heteroatomen das Wachstum beeinflusst, soll im folgenden Kapitel untersucht und diskutiert werden.

Abbildung 39 zeigt die Morphologie von MOP und MOPF auf Au(111), sowie von F4PEN auf Au(110). Alle drei Moleküle zeigen eine starke Tendenz Nanorods auszubilden. Anhand der Bilder konnte eine statistische Auswertung in Bezug auf Länge, Breite und Winkel durchgeführt werden. Dabei haben MOP Nanorods eine Länge von ungefähr 50 nm gezeigt, während MOPF und F4PEN Nanorods meist länger sind. Die Oberfläche der Nadeln ist in allen drei Fällen

rau (MOP: root mean square (rms) Rauhigkeit: 6.2 nm; MOPF: rms Rauhigkeit: 7.3 nm; F4PEN rms Rauhigkeit: 7.2 nm). Dieses Verhalten unterscheidet sich vom dem was bisher für das Wachstum von Pentacen auf Au(111) bei Raumtemperatur beobachtet wurde, da sich fraktale Inseln und keine Nanorods ausbilden.[22,165] Die unter diesen Bedingungen präparierten Inseln zeichnen eine glatte Oberfläche aus, was im Gegensatz zur rauen Oberfläche der Nanorods steht.[22,165] Allgemein hängt das Wachstum von Pentacen sehr stark von den gewählten Präparationsbedingungen und Substraten ab. In den meisten Fällen bilden sich jedoch fraktale Inseln aus.[22,166,167]

Um das Phänomen des Nanorodwachstums zu verstehen, wurden Rechnungen erstellt welche in Ref. 168 genauer beschrieben sind und hier Stichpunktartig erwähnt werden sollen:

- Mit Hilfe von molekularen Simulationstechniken wurden Diffusionsbarrieren, sowie Energiebarrieren zur Überquerung von Stufenkanten, wie beispielsweise die Ehrlich-Schwoebel Barriere, untersucht.[168] Dabei wurde die bevorzugte Diffusion eines einzelnen Moleküls entlang der Oberfläche einer kristallinen Nadel sowohl von MOP als auch von MOPF simuliert.[168]
- Die intermolekularen Kräfte, welche für die Rechnungen der molekularen Bewegungen benötigt wurden, wurden mit Allinger MM3 Kraft Feld berechnet.[169,170]
- Die kristalline Struktur, welche für die Rechnungen benutzt wurde, konnte mithilfe der in Abschnitt 4.1.2 besprochen NEXAFS Untersuchungen wiedergeben werden.

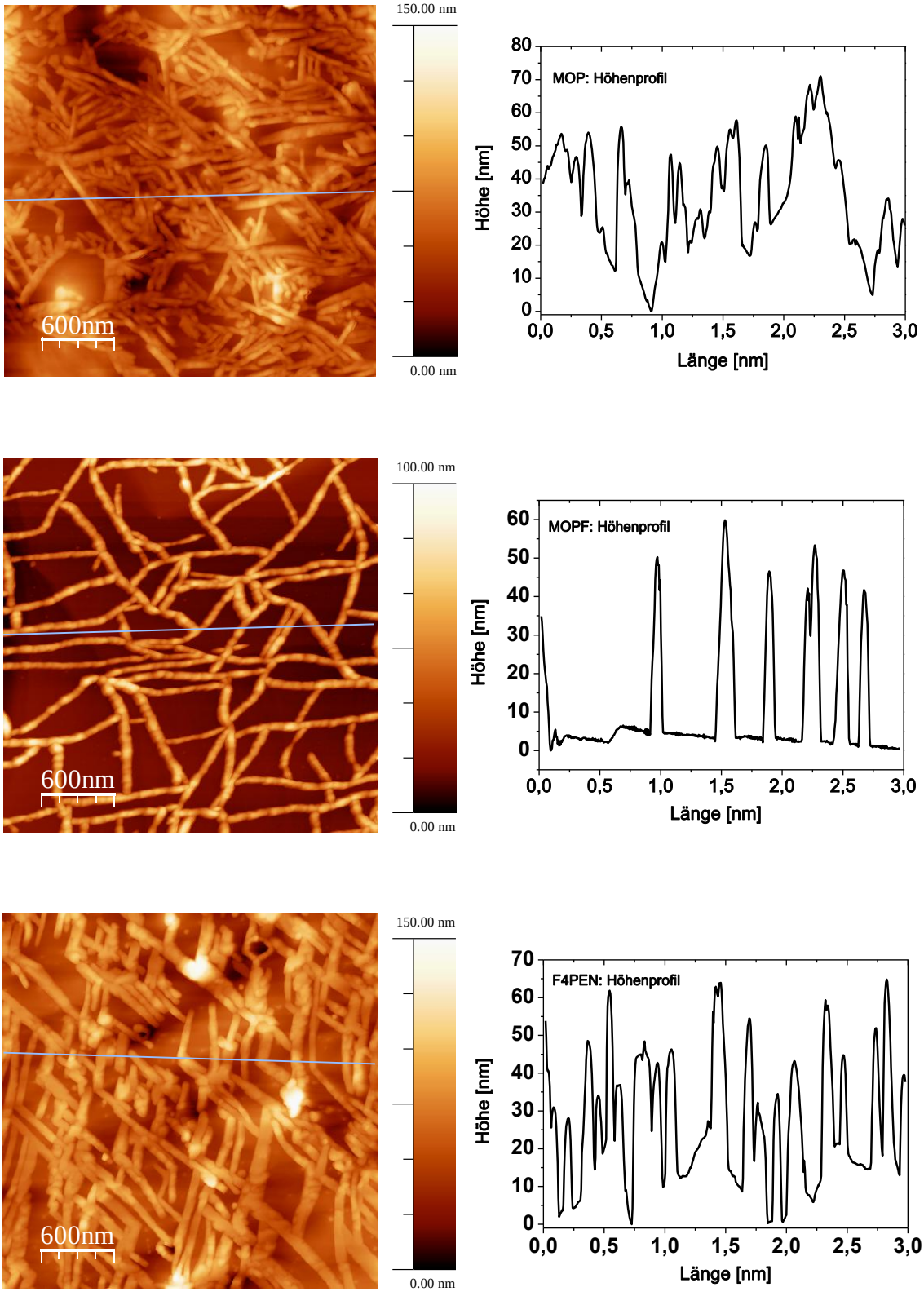


Abbildung 39: Links: 3 µm x 3 µm AFM Aufnahmen der substituierten Pentacene auf Gold. Rechts: sind die zugehörigen Rauhigkeitsprofile aufgezeigt, welche in den AFM Aufnahmen durch eine Linie gekennzeichnet sind. Oben: MOP Nanorodschicht auf Au(111) mit einer nominellen Dicke von 25 Å. Mitte: MOPF Nanorodschicht auf Au(111) mit einer nominellen Dicke von 24 Å. Unten: F4PEN Nanorodschicht auf Au(110) mit einer nominellen Dicke von 40 Å.

Im Folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse der Simulationen zusammengefasst:

Anhand der theoretischen Rechnungen der potentiellen Energie eines einzelnen Moleküls, welches sich über eine MOP/MOPF Oberfläche, sowie auch über Stufenkanten in molekularer Höhe bewegt, konnte gezeigt werden dass die Oberflächendiffusion entlang einer Terrasse anisotrop erfolgt.[168] Aufgrund der favorisierten Richtungen der Oberflächendiffusion werden bevorzugt Nanorods ausgebildet. Für jede festgelegte Struktur waren die errechneten Diffusionsbarrieren, um die Nanorods zu überqueren doppelt so groß, verglichen mit den Barrieren, die die Moleküle überwinden müssen, um sich entlang einer Nadel zu bewegen.[168]

Wie zu Anfang des Abschnitts erwähnt ist die Oberfläche der Nanorods relativ rau. Diese Tatsache kann aufgrund der Größenordnung der Diffusionsbarrieren, welche aus den Rechnungen von Ref 168 erhalten wurden, erklärt werden. Beispielsweise besitzt MOP eine Oberflächendiffusionsbarriere von 20 kcal/mol[168] und eine Schwoebel Barriere von 23 kcal/mol.[168] Pentacen anderseits besitzt praktisch keine Oberflächendiffusionsbarriere und eine Ehrlich-Schwoebel Barriere von 7 kcal/mol.[171] Dies steht im Einklang mit der Morphologie auf Gold, da die darauf gebildeten Pentaceninseln glatt sind,[22,165] im Gegensatz zur rauen Nanorodoberfläche.

Ein weiterer interessanter Aspekt, der auch aus den Rechnungen hervorgeht ist, dass Oberflächen bestehend aus MOP Molekülen sowohl höhere Ehrlich-Schwoebel, als auch Oberflächendiffusionsbarrieren haben im Vergleich zu MOPF.[168] Dieser Effekt steht im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Substituenten der Moleküle. Die Methoxygruppen sind wesentlich größer als die kleinen Fluoratome und verursachen eine sterische Hinderung bei der molekularen Bewegung. Dadurch wird vermutlich die Beweglichkeit von MOP auf der Oberfläche vermindert, während auf der anderen Seite erwartet werden kann, dass MOPF eine schnellere Oberflächenkinetik aufweist. [168]

Die theoretischen Simulationen wurden nur für MOP und MOPF durchgeführt, jedoch nicht für F4PEN. Dieses System ist den beiden vorher besprochenen Systemen jedoch sehr ähnlich, einerseits aufgrund des Pentacengrundgerüstes, anderseits auch wegen der vier gewählten Fluorsubstituenten. Abbildung 41 zeigt AFM Aufnahmen von drei unterschiedlich dicken F4PEN Schichten. Dabei kann die Progression des Nadelwachstums untersucht werden. Bereits in der dünnsten aufgenommen Schicht bilden sich Nanorods, die dann mit zunehmender Dicke immer länger werden. Die mittlere Höhe der Nadeln ändert sich mit zunehmender Dicke nur geringfügig was darauf hindeutet, dass die Nanorods in dickeren Schichten nur länger aber nicht unbedingt höher werden. Diese Tatsache passt gut mit den Ergebnissen aus den Simulationen für MOP und MOPF zusammen. Auch in diesem System deutet alles darauf hin, dass die Oberflächendiffusion anisotrop verläuft und die Energiebarrieren um Nanorods zu überqueren deutlich größer sind als die Barrieren entlang der Nadeln. Eine weitere Gemeinsamkeit zu MOP und MOPF ist die raue Oberfläche der Nanorods. Dies könnte auf einen Effekt der Ehrlich-Schwoebel Barriere hindeuten. Für dieses System würde jedoch erwartet werden, dass sie kleiner ist als für MOP und MOPF, da in diesem Molekül keine Methoxysubstituenten vorhanden sind, welche eine sterische Hinderung bewirken könnten.

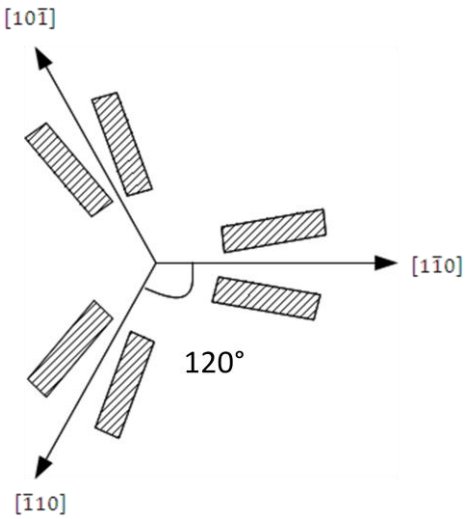


Abbildung 40: Skizze einer möglichen Winkelverteilung der MOP Nanorods entlang der [1-10] Richtung auf der Au(111) Oberfläche.

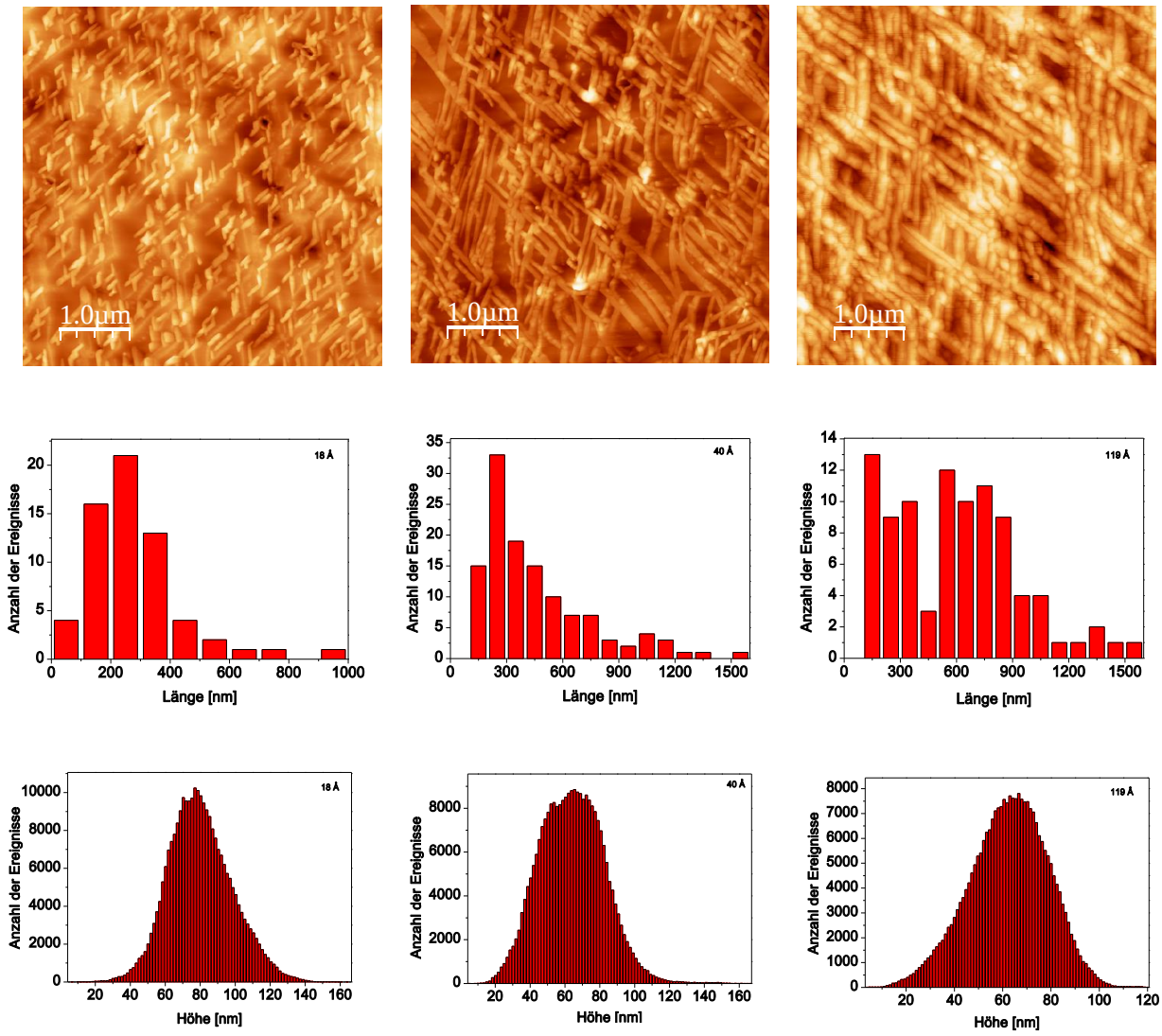


Abbildung 41: Oben: 5 µm x 5 µm AFM Aufnahmen von F4PEN auf Au(110) mit unterschiedlichen dicken Nanorodschichten (Links: 18 Å; Mitte: 40 Å, Rechts: 119 Å). Mitte: Statistische Längenverteilung der Nanorods für die unterschiedlichen Dicken: Unten: Statistische Höhenverteilung der Nanords woraus die zugehörige RMS Rauhigkeit bestimmt wurde: 18 Å: 18.3 nm, 40 Å: 18.5 nm, 119 Å: 18,3 nm.

Ein weiterer sehr interessanter Aspekt, der beim Wachstum von MOP und MOPF auf Au(111) beobachtet wurde, ist dass die Nanorods nur in bestimmte spezifische Richtungen wachsen (Abb. 40). Die statistische Auswertung wird in Ref. 137 gezeigt. Daraus wird ersichtlich dass MOP hauptsächlich entlang von drei Vorzugsrichtungen wächst. Dabei bilden die Nadeln einen Winkel von 60° zueinander aus. In Analogie zu den Diindenoperyleninseln (Abschnitt 4.3.2) scheint auch in diesem Fall die Wachstumsrichtung der MOP Nanorods durch die Morphologie des Au(111) Substrates beeinflusst zu werden. Aber auch für Nadelwachstum wurden Unterschiede in der Wachstumsrichtung beobachtet, abhängig von der Substratgeometrie (*para*-Hexaphenyl und Sexithiophen auf Muscovite und Phlogopite Mica).[160] Erstmals wurde das Wachstum von Nanorods in Zusammenhang mit der Entstehung von elektrischen Feldern zusammengebracht. Simmbrunner et al. hat dies jedoch als Ursache ausgeschlossenen und das Nadelwachstum nur im Zusammenhang mit der Substratgeometrie diskutiert. [160] Sein Ansatz soll auch auf die MOP und MOPF Nanorodsysteme angewendet werden.

Das Wachstum der Nadeln wird durch die jeweilige Molekül Substratkombination bestimmt und hängt von der Molekül Substrat Wechselwirkung ab.[160,164] Diese ist entscheidend dafür in welchem Winkel das Molekül zur Oberfläche adsorbiert.[160,164] Je nach Symmetrie des Moleküls und der Oberfläche sind mehrere Winkel gleichwertig. Im Fall von Au(111) besitzt die Oberfläche eine dreizählige Symmetrie, was bedeutet, dass insgesamt drei Winkel im Abstand von 120° äquivalent sind. Die Moleküle adsorbieren mit ihrer langen Achse in einem bestimmten Winkel zu den jeweiligen Substratachsen. Im Fall von Au(111) wäre zum Beispiel die [-110] Richtung denkbar (Abb. 40). Diese Achsen können auch als Spiegelebenen fungieren, sodass sechs unterschiedliche Richtungen theoretisch möglich sind. Ist der Winkel zwischen Molekül und Spiegelachse gering, ist kein großer Unterschied in diesen Wachstumsrichtungen sichtbar und es würden drei Vorzugsrichtungen erhalten werden, wie für MOP sichtbar.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurden die Dünnschichteigenschaften, sowie das Wachstum von drei unterschiedlich substituierten Pentacenen, welche erstmals synthetisiert waren, untersucht. Zu einer genauen Charakterisierung war es als erstes wichtig, die einzelnen Systeme unter kontrollierten Bedingungen präparieren zu können. Mit Hilfe der organischen Molekularstrahldeposition konnte dieses Ziel erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Photoemissionsspektroskopie eine geeignete Methode ist, um zwischen oxidierten und nichtoxidierten Molekülen zu unterscheiden oder allgemeiner betrachtet, um die Intaktheit der Moleküle innerhalb der Schichten zu überprüfen (Abschnitt 4.1.1).

Zur Erforschung der elektronischen Struktur, sowie den Grenzflächeneigenschaften und des Wachstums wurden verschiedene Messmethoden angewendet. Die daraus gewonnen Informationen sind im Folgenden stichpunktartig aufgelistet:

XPS: Untersuchung der Rumpfniveaus

- Es konnten tiefgreifende Einblick in die elektronische Struktur gewonnen werden, sowohl an der Grenzfläche, wie auch im Volumenmaterial.
- Des Weiteren wurden Informationen über die Molekül Substrat Wechselwirkung erhalten, welche physisorptiver Natur sind.
- Mit Hilfe von schichtdickenabhängigen Experimenten konnte zusätzlich der Wachstumsmodus bestimmt werden. Diese lieferten Hinweise auf reines Inselwachstum (Volmer-Weber).

- Durch Variation der Anregungsenergie und somit der Oberflächenempfindlichkeit, konnten Informationen aus unterschiedlichen Tiefen erhalten werden. Anhand dessen konnten Hinweise auf einen *surface core level shift* gefunden werden, bedingt durch Fluoratome.

UPS: Untersuchung des Valenzbandes

- Sowohl die Austrittsarbeit, wie auch das Ionisationspotential konnten mit Hilfe der Valenzbandmessungen bestimmt werden.
- Anhand unterschiedlicher Austrittsarbeiten und Ionisationspotentiale konnte der Substituenteneinfluss untersucht werden.
- Ergänzend zu den Rumpfniveauuntersuchungen konnten auch hiermit Informationen über chemische Bindungen zwischen Molekül und Substrat erhalten werden. Der physisorptive Charakter der Wechselwirkung konnte bestätigt werden.

NEXAFS: Untersuchung der unbesetzten Orbitale

- Diese Methode liefert Einblicke in die molekulare Orientierung (*recumbent*).
- Mittels Messungen unterschiedlich dicker Schichten konnten Informationen über chemische Bindungen erhalten werden. Diese lieferten den entscheidenden Hinweis auf einen *charge transfer* Effekt vom Metall zum Molekül.

AFM

- Mittels dieser Messtechnik konnte das Wachstum und die Morphologie der Dünnschichtsysteme untersucht werden.

Anhand dieser Auflistung kann gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Methoden, zum Teil sich ergänzende, sowie auch komplementäre Informationen liefern. Nur dadurch war es möglich ein umfassendes Bild der elektronischen Eigenschaften, der Grenzfläche, dem Substituenteneinfluss sowie dem Wachstum der substituierten Pentacene zu erhalten. Um diese Arbeit in einen größeren Zusammenhang betrachten zu können, wurde des

Weiteren ein Modellsystem (DIP auf unterschiedlichen einkristallinen Goldsubstraten) eingeführt, welches bereits sehr gut untersucht worden ist. Gerade die Wachstumsmechanismen dieses Systems ließen sich mittels etablierten, aus dem anorganischen Filmwachstum bekannten Theorien sehr gut beschreiben. Diese Erkenntnisse konnten auch auf die substituierten Pentacene angewendet werden, wodurch das Verständnis der beobachten Effekte erleichtert wurde. Des Weiteren konnten verschiedene Wechselwirkungsmechanismen an der Grenzfläche durch den Vergleich unterschiedlicher physisorptiver Systeme herausgearbeitet werden, welche zu einem umfassenderen Verständnis der Organik- Metallgrenzfläche führen können. Anhand dieser Beispiele konnte gezeigt werden, wie wichtig auch im Bereich der organischen Dünnschichtsysteme, generelle Beschreibungen sind. Um jedoch umfassende Theorien entwickeln zu können, ist in erster Linie eine genau kontrollierte Präparation von großer Bedeutung, da sich nur dadurch beobachtete Effekte reproduzieren und auch mit anderen Systemen vergleichen lassen, wodurch es erst möglich wird, ein grundsätzliches Verständnis zu erlangen. Die kontrollierte Präparation gepaart mit unterschiedlichen Messtechniken sowie Rechnungen kann eine enorme Hilfe bei der Planung neuer Bauteile sein, da ein allgemeines Wissen es erleichtern kann die elektronische Struktur, die Grenzflächeneigenschaften, das Wachstum sowie die Orientierung von bestimmten Molekül Substratkombinationen vorherzusagen. Dadurch können einerseits mit Hilfe der organischen Synthese Moleküle mit den gewünschten Eigenschaften designt, aber auch bekannte Moleküle mittels der richtigen Präparation so beeinflusst werden, dass die Deviceperformance erheblich verbessert wird.

6 ANHANG

Fehlerrechnung mit Unifit

Um ein besseres Verständnis zu erlangen wie die Fehler in Abschnitt 4.1.3 berechnet wurden, soll an dieser Stelle die Hintergründe der Fehleranalyse des Programmes Unifit vorgestellt werden.[84] Die theoretischen Hintergründe des Programms sind in der Promotionsarbeit von R. Hesse detailliert beschrieben.[84] Um die Fehleranalyse durchführen zu können, muss als erstes eine Peakanpassung durchgeführt werden. Dazu können theoretisch pro Komponente fünf unterschiedliche Parameter beitragen, u.a. Peakhöhe, Energie, Gauss- und Lorenzhalbwärtsbreiten und der Assymetriefaktor, wobei letzterer immer konstant auf null gehalten wurde. Des Weiteren wurde ebenfalls die Lorenzhalbwärtsbreite auf 0.08 eV gehalten.[84] Weitere Parameter werden zusätzlich durch die Wahl des Untergrundes generiert. Für alle nachfolgenden Peakfitanalysen wurden immer lineare Untergründe gewählt. Die Anzahl der freigelassen Parameter wird mit den jeweiligen Komponenten multipliziert, wodurch die Zahl der zu optimierenden Parameter erhalten wird, um das Minimum von χ^2 zu erreichen.[84] Dieser Wert ist dann minimal, wenn die Abweichung zwischen der angepassten Kurve und den Datenpunkten, statistisch verteilt und die Modellfunktion zur Beschreibung geeignet ist. Zur Berechnung des Fitparameterfehlers Δp_k, des jeweiligen Parameters p_k wird einerseits angenommen dass χ^2 im Minimum einen parabolischen Verlauf folgt und alle anderen Parameter $p_{j\neq k}$ optimiert werden.[84] Daraus ergibt sich, dass χ^2 genau dann um Wert $\Delta\chi^2(\Delta p_k)$ erhöht wird wenn p_k sich um Δp_k vergrößert:

$$\chi^2(p_k + \Delta p_k) = \chi^2(p_k) + \Delta\chi^2(\Delta p_k)$$

Der resultierende Fehler Δp_k entspricht der n-fachen Standardabweichung $\sigma(p_k)$ des jeweiligen Parameters. Die Berechnung von $\sigma(p_k)$ erfolgt mittels einer Tayloreihenentwicklung, welche nach dem zweiten Glied abgebrochen wird und führt zu folgenden Zusammenhang:[84]

$$\sigma(p_k) = \sqrt{\frac{2}{\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial {p_k}^2}}}$$

Das bedeutet eine starke Krümmung von $\chi^2(p_k)$ ergibt eine geringe Standardabweichung und somit auch kleine Fehler. Diese vereinfachte Darstellung vernachlässigt die Korrelation zwischen den einzelnen Parametern. Durch die formale Einführung der sogenannten Hesse Matrix $\boldsymbol{H}$, welche der der zweiten Ableitung von χ^2 nach den Parametern p_k entspricht, kann diese Korrelation gewährleistet werden. Für die Fehleranalyse ist diese Matrix von zentraler Bedeutung.[84] Sind Beispielsweise die Hauptdiagonalelemente groß, so ist das Minimum von χ^2 schmal und der daraus resultierende Fehler klein. Die Nebendiagonalelemente sind ein Maß für die Korrelation der Parameter untereinander. Sind diese groß deutet das auf eine starke Korrelation der Fitparameter untereinander.[84]

Zur Fehlerberechnung stehen mit dem Programm Unifit grundsätzlich zwei unterschiedliche Methoden zur Auswahl, zum einem die Matrixinversion, zum anderen die Iterative Berechnung. Beide Methoden lieferten ähnliche Ergebnisse. Die in dieser Arbeit gezeigten Werte der Fehleranalyse wurden mittels der Iterativen Berechnung bestimmt. Aus diesem Grund soll darauf näher eingegangen werden. Die Berechnung wird durch schrittweise vergrößern des Fehlerparameters Δp_k durchgeführt, wodurch ein neuer Parameter generiert wird:[84]

$$p_k \rightarrow p_k + \Delta p_k$$

Der erste Wert für Δp_k wird mittels der Wurzel des doppelt inversen Hauptdiagonalenelementes h_{kk} der Matrix $\boldsymbol{H}$ bestimmt.[84]

$$\Delta p_k = \sqrt{\frac{2}{h_{kk}}}$$

Peakfitanalyse: MOP

Tabelle 10: Peakfitparameter aller angepassten MOP Nanorodschichtem

MOP		C-C	C-H	S11	C-O	S2	S12	Sat.
106 Å	E[eV]	**283.89**	**284.46**	**285.14**	**286.08**	**286.79**	**287.79**	
	I[%]	19.42	37.96	0.58	26.19	4.55	0.84	10.45
76 Å	E[eV]	**283.90**	**284.47**	**285.15**	**286.09**	**286.80**	**287.67**	
	I [%]	19.49	37.87	0.59	26.19	4.57	0.84	10.46
46 Å	E[eV]	**283.91**	**284.49**	**285.17**	**286.11**	**286.82**	**287.69**	
	I[%]	19.19	37.28	2.12	25.09	5.16	0.86	10.30
31 Å	E[eV]	**283.88**	**284.46**	**285.13**	**286.08**	**286.78**	**287.66**	
	I[%]	19.15	37.36	2.17	25.04	5.16	0.83	10.30
25 Å	E[eV]	**283.87**	**284.44**	**285.12**	**286.06**	**286,77**	**287.65**	
	I[%]	19.11	37.33	2.15	24.99	5.25	0.89	10.29
21 Å	E[eV]	**283.85**	**284.43**	**285,10**	**286.05**	**286,75**	**287.63**	
	I[%]	19.14	37.27	2.13	24.95	5.24	0.99	10.29
15 Å	E[eV]	**283.90**	**284.47**	**285,15**	**286.09**	**286.80**	**287.67**	
	I[%]	19.10	37.39	2.16	24.82	5.27	0.97	10.29
11 Å	E[eV]	**283.87**	**284.45**	**285.13**	**286.07**	**286.78**	**287.65**	
	I[%]	19.08	37.07	3.62	23.80	5.26	1.2	9.98
5 Å	E[eV]	**283.81**	**284.39**	**285.06**	**285.94**	**286.57**	**287.59**	
	I[%]	18.79	36.74	1.10	27.19[1]	4.65[1]	1.57[1]	9.95
2 Å	E[eV]	**283.72**	**284.29**	**284.97**	**285.78**	**286.48**	**287.50**	
	I[%]	18.29	36.22	1.09	26.20[2]	5.41[2]	2.96[2]	9.53

Gauss: 0.85 eV (106 Å – 11 Å); 0.87 eV, 1.21[1] eV (5 Å); 0.89 eV, 1.25 eV[2] (2 Å)

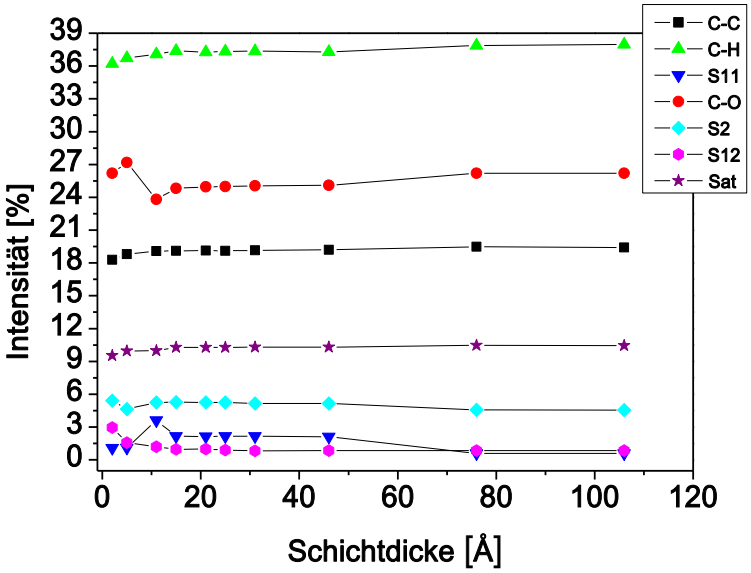


Abbildung 43: Intensitätsverteilung der einzelnen angefitteten Komponente abhängig von der Schichtdicke

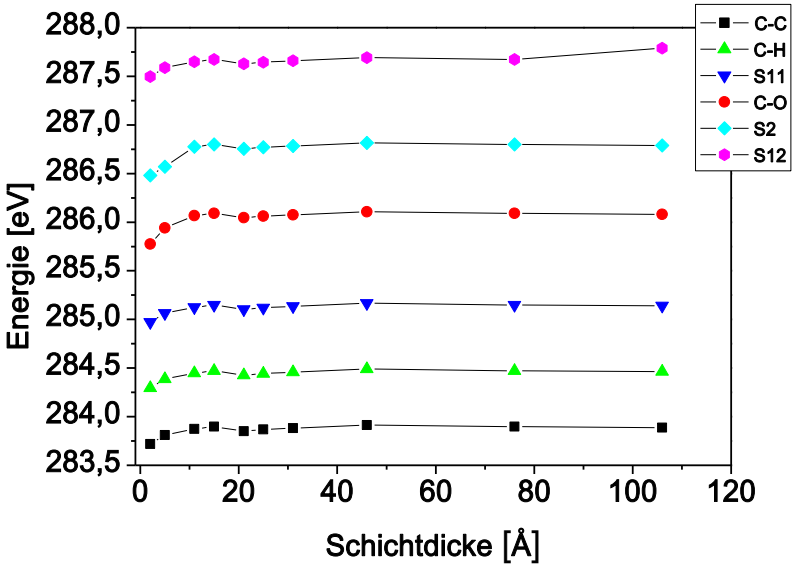


Abbildung 44: Bindungsenergie der einzelnen angefitteten Komponenten abhängig von der Schichtdicke.

Peakfitanalyse: MOPF

Tabelle 11: Peakfitparameter aller angepassten MOPF Nanorodschichtem

MOPF		C-C	C-H	S11	C-O	C-F	S2	S12	Sat
76 Å	E[eV]	**283,94**	**284.57**	**285.03**	**285.94**	**286.62**	**286.97**	**287.54**	
	I[%]	19.35	38.63	3.67	13.18	8.41	3.49	1.16	12.11
64 Å	E[eV]	**284.03**	**284,66**	**285.12**	**286.02**	**286.70**	**287.06**	**287.63**	
	I[%]	19.33	38.64	3.68	13.18	8.41	3.49	1.16	12.11
40 Å	E[eV]	**284.06**	**284.69**	**285.15**	**286.06**	**286.74**	**287.09**	**287,66**	
	I[%]	19.34	38.66	3.67	13.14	8.42	3.49	1.16	12.12
24 Å	E[eV]	**283.94**	**284.57**	**285.03**	**285.94**	**286.62**	**286.9665**	**287.54**	
	I [%]	19.48	38.85	4.09	12.28	8.46	3.51	1.17	12.18
16 Å	E[eV]	**284.04**	**284.66**	**285.13**	**286.03**	**286.71**	**287.06**	**287.64**	
	I[%]	19.29	38.72	4.25	12.47	8.43	3.49	1.16	12.19
12 Å	E[eV]	**283.95**	**284.58**	**285.04**	**285.76**	**286.57**	**286.79**	**287,56**	
	I[%]	19.36	39.58	2.01[1]	12.02[1]	8.55[1]	4.23[1]	1.75[1]	12.50
4 Å	E[eV]	**283.87**	**284.49**	**284.95**	**285.66**	**286.48**	**286.69**	**287.47**	
	I[%]	19.36	38.83	2.02[1]	12.51[1]	8.04[1]	4.48[1]	2.46[1]	12.30

Gauss: 0.91 eV (76 Å - 24 Å); 0.97 eV, 1.07 eV[1] (16 Å – 4 Å)

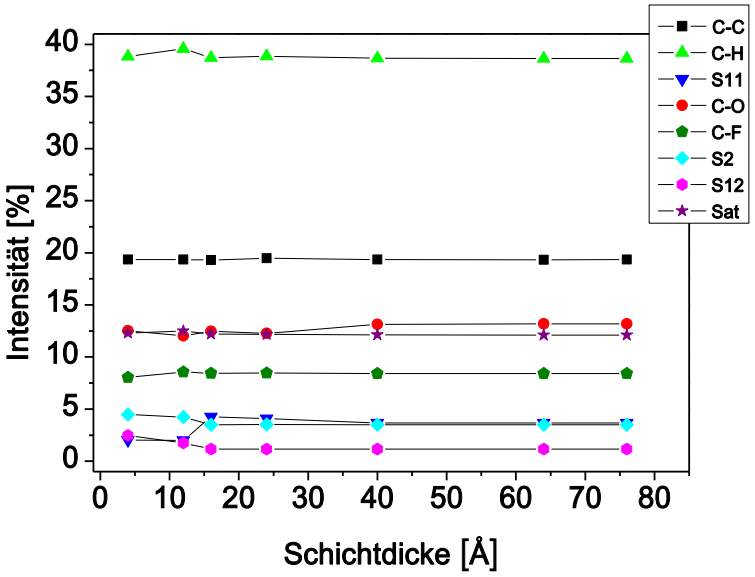


Abbildung 45: Intensitätsverteilung der einzelnen angefitteten Komponente abhängig von der Schichtdicke.

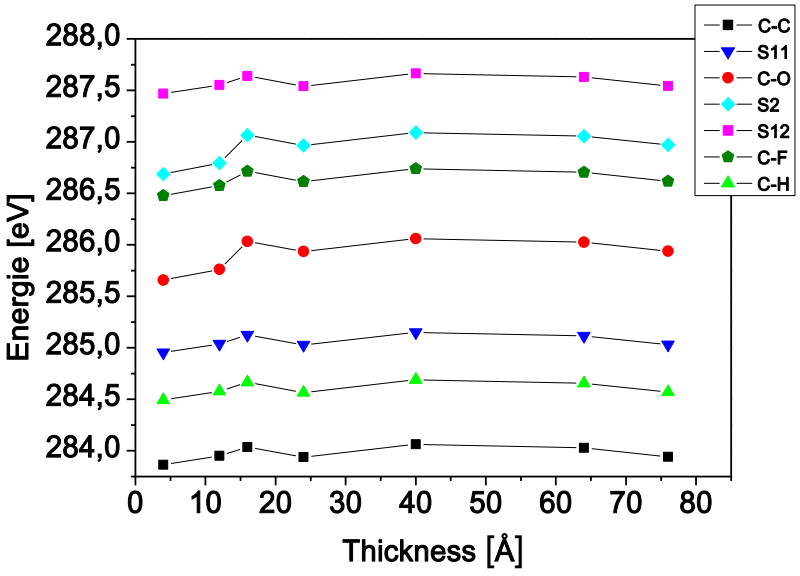


Abbildung 46: Bindungsenergie der einzelnen angefitteten Komponenten abhängig von der Schichtdicke.

Peakfitanalyse: F4PEN

Tabelle 12: Peakfitparameter aller angepassten MOPF Nanorodschichtem

F4PEN		C-C	C-H	S11	C-F	S2	Sat
254 Å	E[eV]	**285.05**	**285.66**	**286.40**	**287.76**	**288.81**	
	I[%]	24.03	44.90	3.84	15.10	1.01	11.11
119 Å	E[eV]	**284.64**	**285.25**	**285.98**	**287.42**	**288.40**	
	I [%]	24.09	44.49	3.86	14.02	1.01	12.53
98 Å	E[eV]	**284.76**	**285.38**	**286.11**	**287.48**	**288.52**	
	I[%]	24.81	44.67	3.97	14.05	1.04	11.28
77 Å	E[eV]	**284.58**	**285.19**	**285.92**	**287.36**	**288.34**	
	I [%]	24.74	44.60	3.96	13.45	0.99	12.26
5 Å	E[eV]	**284.26**	**284.78**	**285.60**	**286.83**	**287.88**	
	I[%]	27.12	44.66	3.52	13.24[1]	1.57[1]	9.88
3 Å	E[eV]	**284.22**	**284.74**	**285.57**	**286.79**	**287.84**	
	I[%]	28.99	44.9	3.50	13.39[1]	1.57[1]	7.65
2 Å	E[eV]	**284.22**	**284.745**	**285.56**	**286.79**	**287.83**	
	I[%]	27.09	44.78	3.53	13.26[2]	1.57[2]	9.77

Gauss: 0.79 eV (254 Å, 98 Å); 0.97 eV (119 Å, 98 Å); 1.06 eV and 1.4 eV[1] (5 Å, 3 Å); 0,96 eV and 1.30 eV[2] (2 Å)

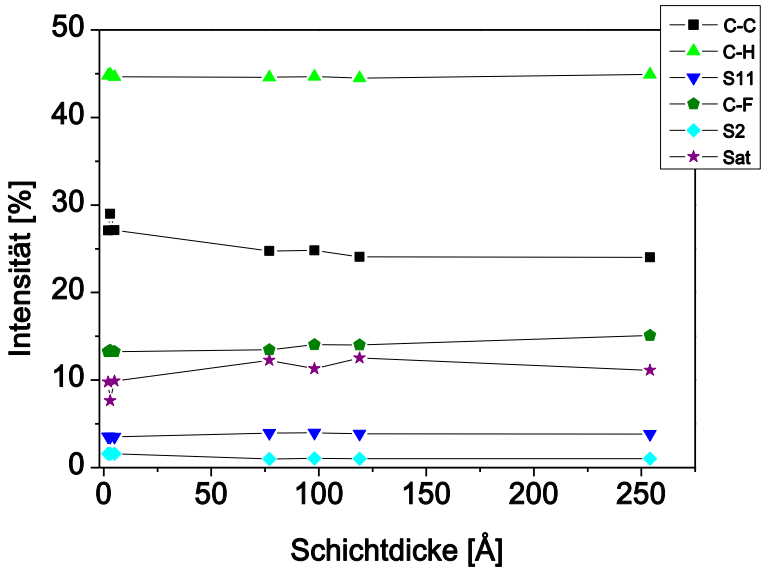


Abbildung 47: Intensitätsverteilung der einzelnen angefitteten Komponente abhängig von der Schichtdicke.

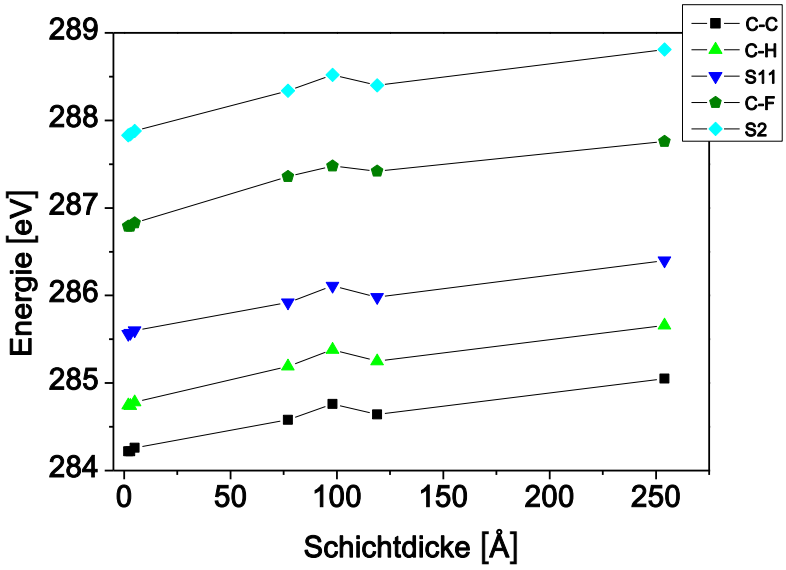


Abbildung 48: Bindungsenergie der einzelnen angefitteten Komponenten abhängig von der Schichtdicke.

7 LITERATUR

1 C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Physical Review Letters **39,** 1098 (1977).

2 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters **51,** 913 (1987).

3 A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, Applied Physics Letters **49,** 1210 (1986).

4 http://www.pcwelt.de/news/Curved-OLED-TV_im_77-Zoll-Format_von_LG_-IFA_2013-8189946.html.

5 C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, Chemical Reviews **112,** 2208 (2011).

6 J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, Proceedings of the National Academy of Sciences **99,** 5804 (2002).

7 S. T. Bromley, M. Mas-Torrent, P. Hadley, and C. Rovira, Journal of the American Chemical Society **126,** 6544 (2004).

8 J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, Chemical Reviews **104,** 4971 (2004).

9 D. Braga and G. Horowitz, Advanced Materials **21,** 1473 (2009).

10 G. Horowitz, Advanced Materials **10,** 365 (1998).

11 H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, and W. Weber, Journal of Applied Physics **92,** 5259 (2002).

12 S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, and H. Kim, Applied Physics Letters **88,** 162109 (2006).

13 Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito, Journal of the American Chemical Society **126,** 8138 (2004).

14 D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, Electron Device Letters, IEEE **18,** 87 (1997).

15 M. B. Casu, P. Cosseddu, D. Batchelor, A. Bonfiglio, and E. Umbach, The Journal of Chemical Physics **128,** 014705 (2008).
16 F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot, Journal of the American Chemical Society **115,** 8716 (1993).
17 S. Lukas, G. Witte, and C. Wöll, Physical Review Letters **88,** 028301 (2001).
18 P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, and B. A. Parkinson, Journal of Applied Physics **91,** 3010 (2002).
19 T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg, and G. A. Thomas, Angewandte Chemie International Edition **40,** 1732 (2001).
20 R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, Acta Crystallographica **14,** 705 (1961).
21 S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, and B. Nickel, Journal of the American Chemical Society **129,** 10316 (2007).
22 D. Käfer, L. Ruppel, and G. Witte, Physical Review B **75,** 085309 (2007).
23 M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. t. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. c. Hernández, J. T. L. p. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas, Journal of the American Chemical Society **131,** 1502 (2009).
24 F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, and R. Ragni, Chemical Communications**,** 1003 (2007).
25 M. A. Wolak, J. S. Melinger, P. A. Lane, L. C. Palilis, C. A. Landis, J. E. Anthony, and Z. H. Kafafi, The Journal of Physical Chemistry B **110,** 10606 (2006).
26 A. R. Wartini, H. A. Staab, and F. A. Neugebauer, European Journal of Organic Chemistry **1998,** 1161 (1998).
27 C. Kitamura, T. Naito, A. Yoneda, T. Kobayashi, H. Naito, and T. Komatsu, Chemistry Letters **38,** 600 (2009).
28 B. Milián Medina, J. E. Anthony, and J. Gierschner, ChemPhysChem **9,** 1519 (2008).
29 C. Tönshoff and H. F. Bettinger Chemistry – A European Journal **18,** 1789 (2012).
30 R. P. Bula, I. M. Oppel, and H. F. Bettinger, The Journal of Organic Chemistry **77,** 3538 (2012).
31 M. A. Heinrich, J. Pflaum, A. K. Tripathi, W. Frey, M. L. Steigerwald, and T. Siegrist, The Journal of Physical Chemistry C **111,** 18878 (2007).

[32] J. v. Braun and G. Manz, in *Deutsches Reichspatentamt, Berlin* (1934).

[33] M. B. Casu, I. Biswas, B.-E. Schuster, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chasse, Applied Physics Letters **93,** 024103 (2008).

[34] A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J. J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch, and A. Kahn, Physical Review B **68,** 115428 (2003).

[35] F. Schreiber, physica status solidi (a) **201,** 1037 (2004).

[36] N. Karl, Synthetic Metals **133–134,** 649 (2003).

[37] A. C. Durr, F. Schreiber, M. Munch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch, Applied Physics Letters **81,** 2276 (2002).

[38] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, Physical Review B **39,** 7988 (1989).

[39] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, Physical Review B **42,** 9307 (1990).

[40] H. Brune, Surface Science Reports **31,** 125 (1998).

[41] W. Moritz and D. Wolf, Surface Science **88,** L29 (1979).

[42] S. Bengió, V. Navarro, M. A. González-Barrio, R. Cortés, I. Vobornik, E. G. Michel, and A. Mascaraque, Physical Review B **86,** 045426 (2012).

[43] E. Umbach and R. Fink, Proceedings of the International Scool of Physics "Enrico Fermi" (2002).

[44] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink, Applied Physics A **63,** 565 (1996).

[45] M. B. Casu, X. Yu, S. Schmitt, C. Heske, and E. Umbach, Chemical Physics Letters **479,** 76 (2009).

[46] M. B. Casu, A. Schöll, K. R. Bauchspiess, D. Hübner, T. Schmidt, C. Heske, and E. Umbach, The Journal of Physical Chemistry C **113,** 10990 (2009).

[47] S. R. Forrest, Chemical Reviews **97,** 1793 (1997).

[48] E. Bauer, Zeitschrift für Kristallographie **110** (1958).

[49] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge University Press, 2000).

[50] Z. Zhang and M. G. Lagally, Science **276,** 377 (1997).

[51] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Science: An Introduction* (Springer, 2010).

[52] H. Hertz, Annalen der Physik **267,** 983 (1887).

[53] W. Hallwachs, Annalen der Physik **269,** 301 (1888).

[54] A. Einstein, Annalen der Physik **322,** 132 (1905).

55 K. Siegbahn, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **5,** 3 (1974).

56 M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and Interface Analysis **1,** 2 (1979).

57 S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surface and Interface Analysis **17,** 927 (1991).

58 W. Göpel and C. Ziegler, *Struktur der Materie.: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie* (Teubner, 1994).

59 S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer, 2003).

60 K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* (Wiley, 2008).

61 B. Sjogren, S. Svensson, A. N. d. Brito, N. Correia, M. P. Keane, C. Enkvist, and S. Lunell, The Journal of Chemical Physics **96,** 6389 (1992).

62 S. Lunell, S. Svensson, P. Å. Malmqvist, U. Gelius, E. Basilier, and K. Siegbahn, Chemical Physics Letters **54,** 420 (1978).

63 M. L. M. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, A. Scholl, and E. Umbach, The Journal of Chemical Physics **129,** 074702 (2008).

64 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, 2003).

65 G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Physical Review Letters **56,** 930 (1986).

66 http://www.desy.de/expo2000/deutsch/dhtmlbrowser/webthemen/07_hasylab/synchrotronstrahlung.htm.

67 R. Hesse, T. Chassé, P. Streubel, and R. Szargan, Surface and Interface Analysis **36,** 1373 (2004).

68 I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, Review of Scientific Instruments **78,** 013705 (2007).

69 G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Verlag Ges., 1985).

70 C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, Surface and Interface Analysis **3,** 211 (1981).

71 J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, and H. E. Katz, Journal of Applied Physics **81,** 6804 (1997).

72 H. Vázquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores, and A. Kahn, EPL (Europhysics Letters) **65,** 802 (2004).

73 S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn, and N. Ueno, Physical Review B **70,** 085304 (2004).

74 N. Ueno and S. Kera, Progress in Surface Science **83,** 490 (2008).

75 N. Koch, ChemPhysChem **8,** 1438 (2007).

76 H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, Journal of the American Chemical Society **130,** 10556 (2008).

77 K. C. Prince, M. Vondráček, J. Karvonen, M. Coreno, R. Camilloni, L. Avaldi, and M. de Simone, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **101–103,** 141 (1999).

78 D. Hübner, F. Holch, M. L. M. Rocco, K. C. Prince, S. Stranges, A. Schöll, E. Umbach, and R. Fink, Chemical Physics Letters **415,** 188 (2005).

79 R. A. Cantrell, C. James, and P. Clancy, Langmuir **27,** 9944 (2011).

80 J. E. Anthony, Chemical Reviews **106,** 5028 (2006).

81 A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and F. Schreiber, The Journal of Chemical Physics **127,** 194705 (2007).

82 N. Koch, A. Vollmer, S. Duhm, Y. Sakamoto, and T. Suzuki, Advanced Materials **19,** 112 (2007).

83 A. Scholl, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, The Journal of Chemical Physics **121,** 10260 (2004).

84 R. Hesse, Thesis, Universität Leipzig, 2006.

85 K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön, and N. E. Schore, *Organische Chemie* (Wiley, 2008).

86 H.-J. Freund and R. W. Bigelow, Physica Scripta **1987,** 50 (1987).

87 H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Advanced Materials **11,** 605 (1999).

88 H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, D. Yoshimura, K. Seki, and N. Ueno, Physical Review B **68,** 033102 (2003).

89 R. W. Strayer, W. Mackie, and L. W. Swanson, Surface Science **34,** 225 (1973).

90 K. Toyoda, I. Hamada, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, Organic Electronics **12,** 295 (2011).

91 H. Peisert, D. Kolacyak, and T. Chassé, The Journal of Physical Chemistry C **113,** 19244 (2009).

92 D. Eich, K. Ortner, U. Groh, Z. H. Chen, C. R. Becker, G. Landwehr, R. Fink, and E. Umbach, physica status solidi (a) **173,** 261 (1999).

93 I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and J. R. A. Pascal, Chemical Physics Letters **327,** 181 (2000).

94 W. R. Salaneck, Physical Review Letters **40,** 60 (1978).

95 M. B. Casu, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters **2,** 40 (2008).

96 M. B. Casu, Y. Zou, S. Kera, D. Batchelor, T. Schmidt, and E. Umbach, Physical Review B **76,** 193311 (2007).

97 S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll, and E. Umbach, New Journal of Physics **10,** 085001 (2008).

98 N. Koch, Journal of Physics: Condensed Matter **20,** 184008 (2008).

99 G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm, and N. Koch, Chemistry of Materials **23,** 359 (2010).

100 N. Koch, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters **6,** 277 (2012).

101 S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe, and N. Koch, Nat Mater **7,** 326 (2008).

102 J. Ivanco, B. Winter, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, Advanced Materials **15,** 1812 (2003).

103 W. Chen, D. C. Qi, Y. L. Huang, H. Huang, Y. Z. Wang, S. Chen, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, The Journal of Physical Chemistry C **113,** 12832 (2009).

104 A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, Physical Review Letters **93,** 146406 (2004).

105 A. Schöll, D. Hübner, T. Schmidt, S. G. Urquhart, R. Fink, and E. Umbach, Chemical Physics Letters **392,** 297 (2004).

106 A. Schoell, Y. Zou, D. Huebner, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, The Journal of Chemical Physics **123,** 044509 (2005).

107 A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, The Journal of Physical Chemistry B **108,** 14741 (2004).

108 C. Baldacchini, F. Allegretti, R. Gunnella, and M. G. Betti, Surface Science **601,** 2603 (2007).

109 M. Alagia, C. Baldacchini, M. G. Betti, F. Bussolotti, V. Carravetta, U. Ekstrom, C. Mariani, and S. Stranges, The Journal of Chemical Physics **122,** 124305 (2005).

110 G. Gavrila, D. R. T. Zahn, and W. Braun, Applied Physics Letters **89,** 162102 (2006).

111 J. B. Gustafsson, H. M. Zhang, E. Moons, and L. S. O. Johansson, Physical Review B **75,** 155413 (2007).

112 A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, and A. Nilsson, Physical Review Letters **95,** 225507 (2005).

113 C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjogren, P. A. Bruhwiler, and S. Svensson, The Journal of Chemical Physics **103,** 6333 (1995).

114 B.-E. Schuster, M. B. Casu, I. Biswas, A. Hinderhofer, A. Gerlach, F. Schreiber, and T. Chasse, Physical Chemistry Chemical Physics **11,** 9000 (2009).

115 M. B. Casu, S.-A. Savu, P. Hoffmann, B.-E. Schuster, T. O. Mentes, M. A. Nino, A. Locatelli, and T. Chasse, CrystEngComm **13,** 4139 (2011).

116 M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, T. Schmidt, and T. Chassé, Advanced Materials **22,** 3740 (2010).

117 S. F. Alvarado, M. Campagna, and W. Gudat, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **18,** 43 (1980).

118 D. E. Eastman, T. C. Chiang, P. Heimann, and F. J. Himpsel, Physical Review Letters **45,** 656 (1980).

119 W. F. Egelhoff Jr, Surface Science Reports **6,** 253 (1987).

120 R. E. Watson and J. W. Davenport, Physical Review B **27,** 6418 (1983).

121 R. E. Watson, J. W. Davenport, M. L. Perlman, and T. K. Sham, Physical Review B **24,** 1791 (1981).

122 E. E. Rennie, B. Kempgens, H. M. Koppe, U. Hergenhahn, J. Feldhaus, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, A. Kivimaki, K. Maier, M. N. Piancastelli, M. Polcik, A. Rudel, and A. M. Bradshaw, The Journal of Chemical Physics **113,** 7362 (2000).

123 K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, Physical Review Letters **94,** 243004 (2005).

124 F. S. Tautz, Progress in Surface Science **82,** 479 (2007).

125 M. Häming, A. Schöll, E. Umbach, and F. Reinert, Physical Review B **85,** 235132 (2012).

126 HeimelG, DuhmS, SalzmannI, GerlachA, StrozeckaA, NiederhausenJ, BürkerC, HosokaiT, I. Fernandez Torrente, SchulzeG, WinklerS, WilkeA, SchlesingerR, FrischJ, BrökerB, VollmerA, DetlefsB, PflaumJ, KeraS, K. J. Franke, UenoN, J. I. Pascual, SchreiberF, and KochN, Nat Chem **5,** 187 (2013).

127 M. B. Casu, Crystal Growth & Design **11,** 3629 (2011).

128 M. B. Casu, S. A. Savu, B. E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, T. Schmidt, and T. Chasse, Chemical Communications **48,** 6957 (2012).

129 M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chassé, Journal of Physics: Condensed Matter **21,** 314017 (2009).

130 Y. Zou, Dissertationt Thesis, Julius- Maximilians Universität, 2003.

131 F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, and T. Chassé, The Journal of Physical Chemistry C **114,** 17638 (2010).

132 H. Peisert, A. Petershans, and T. Chasse, The Journal of Physical Chemistry C **112,** 5703 (2008).

133 H. Vazquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, and F. Flores, The Journal of Chemical Physics **126,** 144703 (2007).

134 Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, Surface Science **600,** 1240 (2006).

135 S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, Advanced Materials **21,** 1450 (2009).

136 J. Stöhr and D. A. Outka, Physical Review B **36,** 7891 (1987).

137 S.-A. Savu, M. B. Casu, S. Schundelmeier, S. Abb, C. Tonshoff, H. F. Bettinger, and T. Chasse, RSC Advances **2,** 5112 (2012).

138 A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I. A. Vartanyants, B. C. C. Cowie, T. L. Lee, and J. Zegenhagen, Physical Review B **71,** 205425 (2005).

139 S.-A. Savu, Biddau G., Pardini, L.,Bula, R., Bettinger, H. F., Draxl C., Chassé, T., Casu M. B., (submitted).

140 S.-A. Savu, I. Biswas, L. Sorace, M. Mannini, D. Rovai, A. Caneschi, T. Chassé, and M. B. Casu, Chemistry – A European Journal **19,** 3445 (2013).

141 G. Witte and C. Wöll, Journal of Materials Research **19,** 1889 (2004).

142 M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, Physical Review B **79,** 045412 (2009).

143 D. G. d. Oteyza, T. N. Krauss, E. Barrena, S. Sellner, H. Dosch, and J. O. Osso, Applied Physics Letters **90,** 243104 (2007).

144 M. B. Casu, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chassé, Physical Review B **78,** 075310 (2008).

145 G. Ehrlich and F. G. Hudda, The Journal of Chemical Physics **44,** 1039 (1966).

146 R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, Journal of Applied Physics **37,** 3682 (1966).

147 G. Hlawacek, P. Puschnig, P. Frank, A. Winkler, C. Ambrosch-Draxl, and C. Teichert, Science **321,** 108 (2008).

148 K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, and W. D. Schneider, Surface Science **405,** 1 (1998).

149 H. Marchetto, U. Groh, T. Schmidt, R. Fink, H. J. Freund, and E. Umbach, Chemical Physics **325,** 178 (2006).

150 J. E. Goose, E. L. First, and P. Clancy, Physical Review B **81,** 205310 (2010).

151 Z. Zhang, X. Chen, and M. G. Lagally, Physical Review Letters **73,** 1829 (1994).

152 T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa, Physical Review Letters **70,** 3943 (1993).

153 M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, and G. Comsa, Physical Review Letters **76,** 2366 (1996).

154 J. A. Stroscio, D. T. Pierce, and R. A. Dragoset, Physical Review Letters **70,** 3615 (1993).

155 H.-J. Ernst, F. Fabre, and J. Lapujoulade, Physical Review B **46,** 1929 (1992).

156 L. M. Sander, Nature **322,** 789 (1986).

157 L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, Physical Review Letters **100,** 136103 (2008).

158 J. Ikonomov, O. Bauer, and M. Sokolowski, Surface Science **602,** 2061 (2008).

159 J. Ikonomov, C. H. Schmitz, and M. Sokolowski, Physical Review B **81,** 195428 (2010).

160 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, and H. Sitter, Journal of the American Chemical Society **133,** 3056 (2011).

161 S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti, and O. Konovalov, Physical Review Letters **96,** 125504 (2006).

162 L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, Surface Science **411,** 186 (1998).

163 H. Brune, C. Romainczyk, H. Roder, and K. Kern, Nature **369,** 469 (1994).

164 P. Clancy, Chemistry of Materials **23,** 522 (2011).

165 G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte, and C. Woll, Applied Physics Letters **85,** 398 (2004).

166 R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, and G. G. Malliaras, Chemistry of Materials **16,** 4497 (2004).
167 F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, Nature **412,** 517 (2001).
168 S.-A. Savu, S. Abb, S. Schundelmeier, J. Saathoff, J. Stevenson, C. Tönshoff, H. Bettinger, P. Clancy, M. B. Casu, and T. Chassé, Nano Research **6,** 449 (2013).
169 N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, Journal of the American Chemical Society **111,** 8551 (1989).
170 J. H. Lii and N. L. Allinger, Journal of the American Chemical Society **111,** 8566 (1989).
171 S. R. Forrest, Organic Electronics **4,** 45 (2003).

8 BEITRÄGE

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Veröffentlichungen verfasst:

Influence of substrate-to-molecule charge transfer on the electronic structure of substituted pentacene nanorods
S.-A. Savu, G. Biddau, L. Pardini, R. Bula, H. F. Bettinger, C. Draxl, T. Chassé, M. B. Casu
Submitted.

Core-Hole Screening, Electronic Structure, and Paramagnetic Character in Thin Films of Organic Radicals Deposited on SiO_2/Si(111)
R. Kakavandi, S.-A. Savu, L. Sorace, D. Rovai, M. Mannini, M. B. Casu
J. Phys. Chem. C, (2014), just accepted.

Paramagnetic Character in Thin Films of Metal-Free Organic Magnets Deposited on TiO_2(110) Single Crystals
R. Kakavandi , S.-A. Savu , A. Caneschi , M. B. Casu
J. Phys. Chem. C, *117* (2013), 26675-26679.

At the interface between organic radicals and TiO_2(110) single crystals: electronic structure and paramagnetic character
R. Kakavandi, S.-A. Savu, A. Caneschi, T. Chassé, Maria Benedetta Casu
Chem. Commun. 49, (2013), 10103-10105.

Paramagnetic nitronyl nitroxide radicals on Al_2O_3(11-20) single crystals: Nanoscale assembly, morphology, electronic structure, and paramagnetic character towards future applications
S. Abb , S.-A. Savu , A. Caneschi , T. Chassé , M. B. Casu
ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 13006-13011.

Pentacene-based nanorods on Au(111) single crystals:Charge transfer, diffusion and step-edge barriers
S.-A. Savu, S. Abb, S. Schundelmeier, J. D. Saathoff, J. M. Stevenson, C. Tönshoff, H. F. Bettinger, P. Clancy, M. B. Casu, T. Chassé,
Nano Research, 6 (2013) 449-459.

Nanoscale assembly of paramagnetic organic radicals on Au(111) single crystals
S.-A. Savu, I. Biswas, L. Sorace, M. Mannini, D. Rovai, A. Caneschi, T. Chassé, M. B. Casu
Chemistry - A European Journal, 19 (2013) 3445-3450.

Island shape and aggregation steered by the geometry of the substrate lattice
M. B. Casu, S.-A. Savu, B.-E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, Th. Schmidt, T. Chassé
ChemComm 48 (2012) 6957-6959.

Nanoscale assembly, morphology and screening effects in nanorods of newly synthesized substituted pentacenes
S.-A. Savu, M.B.Casu, S. Schundelmeier, S. Abb, C. Tönshoff, H.F. Bettinger, Th. Chassé
RSC Advances, 2 (2012) 5112-5118.

Self assembly and structure formation in liquid crystalline phthalocyanine thin films studied by Raman spectroscopy and AFM
F. Latteyer, S. Savu, H. Peisert, T. Chassé
Journal of Raman Spectroscopy, 43 (2012) 1227–1236.

Direct observation of step-edge barrier effects and general aspects of growth processes: morphology and structure in diindenoperylene thin films deposited on Au(100) single crystals
M.B. Casu, S.-A. Savu, P. Hoffmann, B.-E. Schuster, O. Mentes, M. A. Niño, A. Locatelli, T. Chassé
CrystEngComm, 13 (2011) 4139-4144.

Beiträge zu dieser Arbeit

Prof. C. Draxl, G. Biddau, L. Pardini haben die theoretischen Rechnungen, welche in Abschnitt 4.2.2 beschrieben sind, für F4PEN beigetragen.

Prof. P. Clancy, J.M. Stevenson, J.D. Saathoff haben die theoretischen Rechnungen, welche in Abschnitt 4.3.3 beschrieben sind, über das Nanorodwachstum der substituierten Pentacene, durchgeführt.

C. Tönshoff und Rafael Bula aus dem Arbeitskreis Bettinger haben die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle MOP, MOPF und F4PEN synthetisiert.

S. Abb, S. Schundelmeier haben im Rahmen eines Modulpraktikums die statistische Auswertung der AFM Aufnahmen von MOP und MOPF durchgeführt, welche in Abschnitt 4.3.3 erwähnt wird (Winkelbestimmung, Messung der Länge und Breite der Nadeln).

Alle in dieser Arbeit gezeigten NEXAFS Spektren wurden von M. B. Casu evaluiert und normiert.

Danksagung

Sehr herzlich möchte ich mich bei meiner Doktormutter Dr. Benedetta Casu für die interessante Aufgabenstellung, die gute Rundumbetreuung und die vielen interessanten Diskussionen bedanken.

Insbesondere möchte ich mich bei Prof. Thomas Chassé bedanken, der diese Arbeit ermöglicht hat.

Prof. Reinhold Fink gilt mein Dank für die für die Begutachtung der Dissertationsschrift und die Bereitschaft als Prüfer bei der Verteidigung teilzunehmen.

Mein Dank gilt auch Herrn Wolfgang Neu, der bei technischen Problemen immer mit Rat und Tat hilfreich zur Seite stand.

Bei Frau Elke Nadler möchte ich mich bedanken für die vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen rund ums AFM.

Ich möchte mich auch für die hilfreiche Unterstützung unserer Synchrotronmesszeiten, bei Dr. Patrick Hoffmann, Stephan Pohl, Dr. Ruslan Ovsyannikov, Dr. Antje Vollmer, Dr. Martin Oehzelt und Dr. Stefan Krause bedanken.

Mein Dank gilt auch Prof. Bettinger und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Christina Tönshoff und Rafeal Bula für die Synthese der substituierten Pentacene.

Bei Sabine Abb und Simon Schundelmeier möchte ich mich wegen der vielen gezählten Winkel bedanken.

Ich möchte mich auch sehr herzlich bei Prof Maria Luisa Rocco für den interessanten und wunderschönen Aufenthalt an der UFRJ in Rio de Janeiro bedanken und natürlich auch bei dem gesamten Arbeitskreis für die gastfreundliche Aufnahme.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Arbeitskreis bedanken für die schöne Zeit, die entspannte Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft.

Meinen Freunden möchte ich für die ab und zu doch dringend gebrauchte Ablenkung danken. Insbesondere möchte Ralf Einholz danken, der meine Organikfragen selbst noch zu später Stunde beantwortete.

Bei meiner Familie möchte ich mich für ihre Unterstützung und die vielen ehrlichen Worte bedanken.

Und natürlich bei Mathias, für seine immerwährende Unterstützung und seine unglaubliche Geduld im letzten Jahr.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtstag:	02.07.1983
Geburtsort:	Cimpulung, Rumänien
Nationalität:	Deutsch
Familienstand:	ledig

Schul-, Berufs- und Hochschulbildung:

10/2009 - 2014	Promotionsstelle an der Eberhard Karls Universität Tübingen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Chassé mit dem Thema: Untersuchung substituierter Pentacene: Elektronische Struktur, Grenzflächeneffekte und Nanorod-Wachstum
10/2004 – 09/2009	Studium der Chemie in Tübingen, Schwerpunkt Analytische Chemie, Abschluss als Diplomchemikerin, Diplomarbeit: „Kontrolliertes Wachstum organischer Magnete auf einkristallinem Gold(111)“
9/2003 – 8/2004	Freiwilliges soziales Jahr im Christlichen Jugenddorfwerk Königswinter
1994 - 2003	Otto – Hahn - Gymnasium Ludwigsburg, naturwissenschaftlicher Zug, Leistungskurse: Chemie und Mathematik, Abschluss Abitur