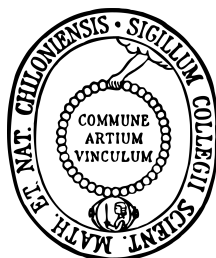


**Photoelektronenspektroskopie
selbstorganisierter Adsorbatschichten
aus molekularen Schaltern
auf Edelmetalloberflächen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



vorgelegt von
Nils Heinemann

Kiel, 2012

Referent: Prof. Dr. Michael Bauer
Korreferent: Prof. Dr. Olaf Magnussen

Tag der mündlichen Prüfung: 07.09.2012
Zum Druck genehmigt: 12.09.2012

gez.: _____, Dekan

Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) of butanethiolate (C4) on single crystalline Au(111) surfaces were prepared by adsorption from solution. The thermally activated desorption behaviour of the C4 molecules from the gold substrate was examined by qualitative thermal desorption measurements (TDM), through this a desorption temperature $T_{\text{Des}} = 473$ K could be determined. With this knowledge, it was possible to produce samples of very good surface quality, by thermal treatment ($T_{\text{Sample}} < T_{\text{Des}}$) following the actual deposition process. Low energy electron diffraction (LEED) experiments yielded different adsorption geometries of C4 molecules on Au(111). The ex situ preparation scheme produced samples in $p \times \sqrt{3}$ and $p(4 \times 4)$ phases, the high coverage ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$) phase was not observed. The focus of the spectroscopy of C4/Au was on the samples of the $p \times \sqrt{3}$ phase using two-photon photoemission spectroscopy (2PPE). The spectra revealed clear signatures of two unoccupied resonance states at energies $E - E_{\text{F}} = 3,7$ eV and 3,9 eV. The low-energy state was assigned to the characteristic σ^* -resonance associated with the Au-S bond of the thiolate. The energy of the other resonance state agreed well with an interface state reported before for SAMs of an other alkanethiol on Au(111) in a densely packed phase. Furthermore the 2PPE data indicated that the high quality of the ex situ prepared SAMs supported the formation of image potential states.

The reversible photo- and thermally activated isomerization of the molecular switch 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propane-1-thiol (ABT), deposited by self-assembly from solution on Au(111), was examined using laser-based photoelectron spectroscopy. Differences in the molecular dipole moment characteristic for the *trans* and the *cis* isomer of ABT were observed via changes in the sample work function, accessible by detection of the threshold energy for photoemission. A quantitative analysis of our data showed that the fraction of molecules within the densely packed monolayer that undergoes a switching process is of the order of 1 %. This result indicates the relevance of substrate and film defects required to overcome the steric and electronic hindrance of the isomerization reaction in a densely packed

monolayer.

Investigations of the tin-phthalocyanin (SnPc) molecule by Wang et al. have demonstrated that after adsorption on Ag (111), the nonplanar shape of the SnPc molecule can be exploited as a basic principle for a molecular switch. The position of the center tin atom can be switched from a tin-up to a tin-down position, using the tip of a scanning tunneling microscope. LEED measurements of UHV deposited adlayers of different coverages of SnPc molecules, found different adsorption geometries, depending on layer thickness and thermal activation. Photoelectron spectroscopy could determine the energy of HOMO and LUMO orbitals in very good agreement with results from scanning tunneling spectroscopy. However, stable photoinduced switching could not be demonstrated.

Kurzfassung

Selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) von n-Butanthiolat (C4) auf einkristallinen Au(111) Oberflächen wurden durch Adsorption aus der Lösung hergestellt. Das thermisch aktivierte Desorptionsverhalten der C4 Moleküle vom Gold Substrat wurde qualitativ mittels Thermodesorptionsmessungen (TDM) untersucht und die Desorptionstemperatur wurde zu $T_{\text{Des}} = 473 \text{ K}$ bestimmt. So ließen sich durch thermische Behandlung unterhalb von T_{Des} nach der Deposition, Proben mit sehr guter Oberflächenqualität herstellen. Durch Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen (LEED) konnten unterschiedliche Adsorptionsgeometrien der C4 Moleküle auf Au(111) nachgewiesen werden: Das ex situ Verfahren zur Probenpräparation liefert Adsichten in $p \times \sqrt{3}$ und $p(4 \times 4)$ Phasen. Die dicht gepackte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase konnte nicht beobachtet werden. Der Fokus der Spektroskopie von C4/Au(111) liegt auf den Proben in der $p \times \sqrt{3}$ Phase im Zwei-Photonen Photoelektronen Spektroskopie (2PPE) Modus. Diese Spektren zeigen deutliche Signaturen von zwei unbesetzten Resonanzzuständen bei Energien von $E - E_{\text{F}} = 3,7 \text{ eV}$ und $3,9 \text{ eV}$. Der Zustand niedrigerer Energie ist die charakteristische σ^* -Resonanz der Au-S Bindung zwischen Thiolat und Gold-Substrat. Die Energie des anderen Resonanzzustands stimmt gut mit der eines Grenzflächenzustands überein, der bereits für SAMs eines anderen Alkanthiolats auf Au(111) in einer dicht gepackten Phase gefunden wurde. Darüber hinaus liefern die 2PPE Daten Hinweise darauf, dass die hohe Qualität der ex situ hergestellten SAMs die Bildung von Bildpotentialzuständen unterstützt.

Die reversible photo- und thermisch aktivierte Isomerisation des molekularen Schalters 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (ABT), der durch Selbstorganisation aus Lösung auf Au(111) deponiert wurde, wurde mittels laserbasierter Photoelektronenspektroskopie untersucht. Änderungen des molekularen Dipolmoments, das jeweils für das *trans*- und das *cis*-Isomer von ABT einen charakteristischen Wert hat, wurden über Veränderungen der Austrittsarbeit beobachtet, die über die Verschiebung der Photoemissionsschwellenenergie zugänglich ist. Eine quantitative Analyse der Daten zeigt, dass der Anteil der Moleküle innerhalb der dicht gepackten Monoschicht, der

einen Schaltvorgang ausführt, in der Größenordnung von 1 % liegt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass nur an Defekten des Substrats und der Monoschicht die sterischen und elektronischen Behinderungen der Isomerisationsreaktion in einer dicht gepackten Monoschicht überwunden werden können.

Untersuchungen des Zinn-Phthalocyanin (SnPc) Moleküls von Wang et al. haben gezeigt, dass bei Adsorption auf Ag (111) Substraten, die nichtplanare Form dieser Moleküle als Grundlage für einen molekularen Schalter genutzt werden kann. Die Position des zentralen Zinnatoms kann mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops von der *tin-up* in die *tin-down* Position geschaltet werden. Untersuchungen von Submono- und Monoschichten der Moleküle, die unter UHV-Bedingungen auf die Ag (111) Substrate aufgebracht wurden, mit LEED ergaben je nach Schichtdicke und thermischer Aktivierung verschiedene Adsorptionsgeometrien. Mit Photoelektronen Spektroskopie konnten die Energien der HOMO- und LUMO-Orbitale bestimmt werden, in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Rastertunnel-Spektroskopie. Allerdings konnte ein stabiles photoinduziertes Schalten nicht nachgewiesen werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und experimenteller Aufbau	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1	Ein-Photon Photoemission	5
2.1.2	Zwei-Photonen Photoemission	7
2.1.3	Polarisiertes Laserlicht	8
2.1.4	Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission	10
2.2	Beugung langsamer Elektronen	10
2.3	Thermische Desorption	12
2.4	Oberflächenzustände	13
2.4.1	Shockley- und Tamm-Zustände	13
2.4.2	Bildpotentialzustände	13
2.5	Vakuumsystem	14
2.6	Lasersystem	17
3	Moleküle, Präparationstechniken	21
3.1	Adsorption organischer Moleküle	21
3.1.1	Präparation von Monoschichten	21
3.1.2	Physikalische Gasphasenabscheidung	23
3.2	Alkanthiole	25
3.3	Azobenzol und Azobenzolthiol	26
3.4	Zinn-Phthalocyanin	27
4	n-Butanthiolat auf Au (111)	33
4.1	Einleitung	33
4.2	Präparation der C4 Schichten	36
4.3	Adsorptionsgeometrie von C4/Au (111)	37
4.4	2PPE Spektroskopie von C4/Au (111)	43
4.5	Zusammenfassung	49

5	Azobenzolthiolat auf Au (111)	51
5.1	Einleitung	51
5.2	Präparation der ABT Schichten	52
5.3	Charakterisierung von ABT/Au (111)	53
5.4	Oberflächenisomerisation von ABT/Au (111)	56
5.5	Zusammenfassung	62
6	Zinn-Phthalocyanin auf Ag (111)	65
6.1	Einleitung	65
6.2	Präparation der SnPc Schichten	68
6.3	Adsorptionsgeometrie von SnPc/Ag (111)	70
6.4	Orbitalenergien von SnPc/Ag (111)	75
6.5	Photoschalten von SnPc/Ag (111)	85
6.6	Elektronendynamik von SnPc/Ag (111)	90
6.7	Zusammenfassung	95
7	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Abkürzungen	99
	Literaturverzeichnis	101

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches (SFB 677) „Funktion durch Schalten“. Das Ziel dieses SFBs ist es, ein tieferes Verständnis von Schaltvorgängen auf molekularer Ebene zu erlangen. Damit ist die Absicht verbunden nanotechnologische Anwendungen um das Element eines Schalters zu erweitern. Im Zentrum dieses interdisziplinären Projekts von Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern stehen Moleküle, die durch äußere Stimulation gezielt unterscheidbare Zustände annehmen können. Diese Moleküle sollen auf Oberflächen aufgebracht oder in Polymere eingebettet werden, ohne ihre Funktionalität einzuschränken. Gelingt es, die Moleküle definiert anzuordnen und zuverlässig anzusteuern sowie die verschiedenen Zustände kontrolliert einzustellen, können solche Molekül-Felder Verwendung als Datenspeicher finden. Bei kollektiver Anregung lassen sich Oberflächen mit gezielt einstellbaren (Makro-)Eigenschaften (Hydrophilie, Leitfähigkeit u. a.) funktionalisieren. Komplexe gesteuerte Anregungs- und Bewegungsmuster der Moleküle ließen sich zum gerichteten Transport von Nanopartikeln nach dem Vorbild von Flimmerhärchen (Cilia) nutzen.

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften verschiedener organischer Moleküle (Butanthiol, ein Azobenzolthiol und Zinn-Phthalocyanin) nach Adsorption auf Gold- und Silberoberflächen untersucht. Methodisch stand dabei die Photoelektronenspektroskopie mit ultrakurzen Laserpulsen im Mittelpunkt. Die Adsorptionsgeometrien der Moleküle auf dem Substrat konnten mit Beugung langsamer Elektronen ermittelt werden und, wo nötig, wurde die thermische Stabilität durch Messung thermisch induzierter Desorption bestimmt.

Um dem Thema „Molekulare Schalter“ näher zu kommen, wurde eine schrittweise Herangehensweise gewählt. Ein Ansatz war die Nutzung von möglichst einfachen Verfahren zur Herstellung der Proben, auch um einen kürzeren Weg zu Anwendungen offen zu halten. Es sollte also eine Präparati-

onstechnik eingesetzt werden, mit der die Proben nicht im Vakuum hergestellt werden müssen, die es aber dennoch ermöglicht, diese Proben mit Vakuumtechnologie zu untersuchen. Dafür wurde zuerst das bekannte Modellsystem der Alkanthiol Moleküle gewählt, die ein bereits intensiv untersuchtes Modell für Oberflächenfunktionalisierung und andere Bereiche der Nanotechnologie darstellen [1, 2]. Sie adsorbieren in geordneten selbstorganisierten Schichten auf (Gold-)Oberflächen. Für diese Arbeit sind sie ein Testsystem für die Technik der *ex situ* (ausserhalb des Vakuums) Präparation, die zuvor in der Arbeitsgruppe nicht zur Verfügung stand. Anwendungsbeispiele von Alkanthiol modifizierten Oberflächen sind u. a. Oberflächenpassivierung [3] oder die Verbindung von Alkanthiolen mit photoschaltbaren Azobenzol-Derivaten zur Entkopplung vom Substrat [4–6] oder als laterale Entkopplung in gemischten Schichten, um die sterische Behinderung des Schaltvorgangs zu reduzieren [7, 8]. Für letzteres eignet sich in Verbindung zu dem in dieser Arbeit untersuchten Azobenzolthiol das kurzkettige Alkanthiol Butanthiol, da auf Grund seiner Länge in einer gemischten Butanthiol/Azobenzolthiol Schicht die Azobenzolfunktionalität frei aus der Matrix von Abstandshaltern herausragt. Daher wurde dieses Alkanthiol als Modellsystem gewählt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Butanthiol Schichten auf Gold werden in Kapitel 4 vorgestellt.

In einem nächsten Schritt wurden Moleküle mit einer schaltbaren Funktionalität (Azobenzolthiole) untersucht. Azobenzol Moleküle und azobenzolhaltige Verbindungen können durch äußere Stimulation zwei verschiedene, (meta-)stabile Zustände einnehmen und wie ein Schalter adressiert werden. So eröffnen sich der molekularen Elektronik auf Basis organischer Verbindungen weite Perspektiven für Zukunftstechnologien auf atomarer Ebene. Organische Moleküle bieten vielseitige Möglichkeiten für maßgeschneiderte Funktionalitäten, bei gleichzeitig niedrigen Produktionskosten [9, 10]. Die Schlüsseltechnologie, um die erforderlichen Funktionalisierungen der Oberflächen zu erreichen, ist auch hier die zweidimensionale Selbstorganisation der Moleküle [1, 11]. Fortgeschrittene elektronische Anwendungen erfordern in der Regel die Kontrolle verschiedener Zustände über eine zuverlässige Schalteinheit. Die Klasse der Azobenzole und azobenzolhaltigen Moleküle bietet diese Funktionalität und gehört auch daher zu den am besten untersuchten Modellsystemen für molekulare Schalter [12]. Für diese Arbeit wurde ein System von azobenzolhaltigen Thiol-Molekülen auf Goldoberflächen untersucht und die Schaltfähigkeit dieser Proben nachgewiesen. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 5.

Ein anderer Weg zur Oberflächenmodifikation, der in dieser Arbeit beschrieben werden soll, ist die Deposition unter Vakuumbedingungen. Damit erhöht man den benötigten technischen Aufwand für die Präparation und

für den Transfer in Anwendungen. Dafür erhält man Proben hoher Reinheit. Auch hier sollte ein System mit zwei stabilen Zuständen untersucht werden - ein oberflächenaktiver Schalter. Dafür wurde aus zweierlei Gründen das Zinn-Phthalocyanin Molekül ausgewählt. Erstens machen es seine chemischen und physikalischen Eigenschaften thermisch stabil, und damit geeignet für die Sublimation und Deposition im Vakuum. Zweitens bietet es das Merkmal der Bistabilität auf Oberflächen, also der Schaltfähigkeit, wie bereits mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie gezeigt wurde [13]. Die Ergebnisse zur Spektroskopie und zum (ultraschnellen) optischen Schalten von Zinn-Phthalocyanin auf Silber (111) finden sich in Kapitel 6.

Kapitel 2

Grundlagen und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden grundlegende Konzepte und Apparaturen eingeführt. Quellen für ein vertiefendes Studium werden angegeben.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die zentrale Methodik dieser Arbeit ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Der zugrundeliegende Photoemissionsprozess wird hier kurz erläutert. In den Experimenten wurden drei Messmodi verwandt: Ein-Photon Photoemission (1PPE), Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) und zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission (TR-2PPE), welche im Folgenden diskutiert werden.

2.1.1 Ein-Photon Photoemission

Damit ein Elektron einen Festkörper verlassen kann, muss es über die Vakuumenergie E_{Vak} angeregt werden, d. h. die Austrittsarbeit Φ überwinden. Bei der 1PPE bringt ein Photon die dazu benötigte Energie auf. Das Elektron kann den Festkörper verlassen und detektiert werden. Dieses Photon muss über eine Energie E_{Ph} verfügen, die größer als die Austrittsarbeit Φ ist (Abb. 2.1(a)). Ein Energieanalysator detektiert die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen E_{kin} , Photonenenergie $h\nu$, der Bindungsenergie E_{B} (bezogen auf E_{F}) und der Austrittsarbeit Φ :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi . \quad (2.1)$$

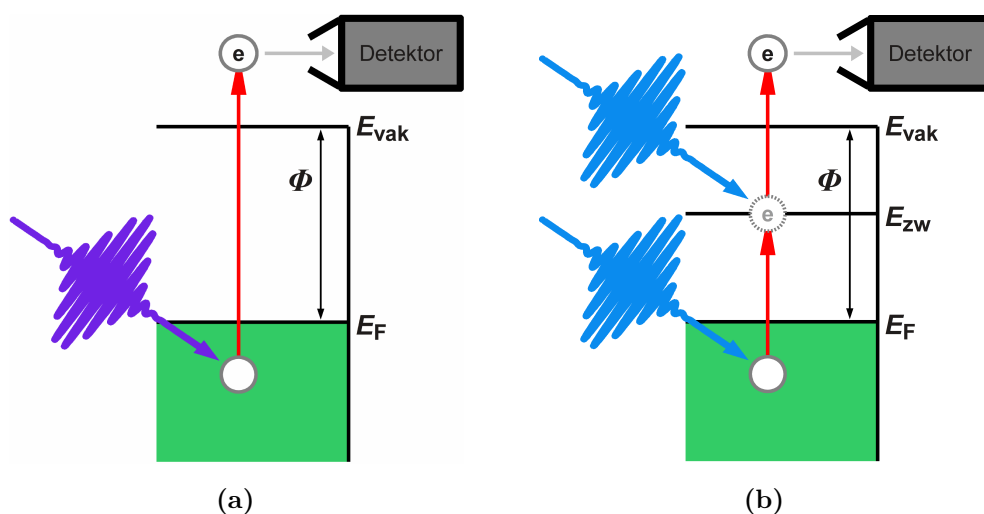


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der statischen Photoemissionsprozesse. (a) Darstellung der PES durch einen Ein-Photonen Prozess. Das (UV-)Photon ($h\nu > \Phi$) wird von einem Elektron unterhalb der Fermienergie E_F absorbiert. Dieses kann nun den Festkörper mit einer kinetischen Energie $E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$ verlassen und mit einem Energieanalysator detektiert werden. (b) Darstellung der Photoelektronenspektroskopie durch einen (monochromatischen) Zwei-Photonen Prozess. Das erste Photon ($h\nu < \Phi$) wird von einem Elektron unterhalb der Fermienergie E_F absorbiert, es wird auf einen (virtuellen) unbesetzten Zwischenzustand angeregt, mit $E_F < E_{zw} < E_{vak}$. Die aufgenommene Energie reicht noch nicht aus, um den Festkörper zu verlassen. Ein zweites Photon bringt die noch fehlende Ionisationsenergie auf. Das Elektron verlässt den Festkörper mit einer kinetischen Energie $E_{kin} = 2 \cdot h\nu - E_B - \Phi$.

Über PES im 1PPE Modus erhält man Informationen über die besetzte Anfangs- und unbesetzte Endzustände des untersuchten Systems. Die Anregung erfolgt immer aus besetzten Anfangszuständen.

2.1.2 Zwei-Photonen Photoemission

Bei PES im 2PPE Modus werden Photonenenergien verwandt, die folgende Bedingung erfüllen:

$$h\nu < \Phi < 2 \cdot h\nu . \quad (2.2)$$

Um ein Elektron über die Vakuumenergie E_{Vak} anzuregen, werden zwei Photonen benötigt, die Photoemission erfolgt über einen realen oder virtuellen Zwischenzustand, der spektroskopiert werden kann. Mit 2PPE können somit zusätzlich zu besetzten Anfangszuständen (unterhalb von E_{F}) und unbesetzten Endzuständen (oberhalb von E_{Vak}) auch unbesetzte Zwischenzustände untersucht werden. Grundsätzlich können die Energien beider beteiligter Photonen unterschiedlich sein. In dieser Arbeit wurde nur monochromatische PES durchgeführt, d. h. in den 2PPE Experimenten hatten die Photonen immer die gleiche Energie. Das Anregungsschema ist in Abbildung 2.1(b) dargestellt. Ein erstes Photon regt das Elektron aus einem besetzten Anfangszustand in einen unbesetzten Zwischenzustand oberhalb von E_{F} an. Ein zweites Photon regt das Elektron über die Vakuumenergie E_{Vak} an, dieses kann somit den Festkörper verlassen. Die Photonenenergie muss der Bedingung in Gleichung 2.2 folgen, da sonst 1PPE Prozesse möglich sind, die aufgrund ihres viel größeren Wirkungsquerschnitts das Spektrum dominieren. Die kinetischen Energien E_{kin} und E_{kin}^* besetzter und unbesetzter Zustände bestimmen sich nach:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= 2 \cdot h\nu - E_{\text{B}} - \Phi \\ E_{\text{kin}}^* &= h\nu - E_{\text{B}} - \Phi . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei bezieht sich E_{B} immer auf E_{F} und ist für unbesetzte Zustände negativ.

Die kinetischen Energien der Photoelektronen aus unbesetzten und besetzten Zuständen liegen im gleichen Wertebereich. Zur Unterscheidung können 1PPE und 2PPE Spektren verglichen werden: Unbesetzte Zustände sind nur in letzteren sichtbar. Eine weitere Möglichkeit ist die Spektroskopie mit verschiedenen Photonenenergien. Aus Gleichung 2.3 folgt, dass die kinetische Energie von besetzten Zuständen von der doppelten Änderung der Photonenenergie abhängig ist, die von unbesetzten von der einfachen Änderung der Photonenenergie. Aus der Änderung der kinetischen Energie eines Zustands bei Anregung mit unterschiedlichen Photonenenergien kann also auf seine Art geschlossen werden.

2.1.3 Polarisiertes Laserlicht

Das Laserlicht des verwendeten Ti:Saphir Lasers (Kap. 2.6) ist linear polarisiert. Der Einfluss dieser Polarisation auf die PES soll im Folgenden erläutert werden. Die Einfallsebene ist definiert als die von der Einfallrichtung des Lasers und der Oberflächennormalen der Probe aufgespannte Ebene. Im verwendeten Aufbau kann das einfallende Laserlicht entweder parallel (p) oder senkrecht (s) zu dieser Ebene polarisiert sein. Spaltet man den Vektor der elektrischen Feldstärke des linear polarisierten Laserlichts in seine Komponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche auf, so zeigt sich, dass im Fall der s-Polarisation keine zur Probenoberfläche senkrechte Komponente des elektrischen Feldes des Laserpulses existiert (Abb. 2.2(b)). Der elektrischen Feldstärke Vektor p-polarisierten Laserlichts hat sowohl eine Komponenten parallel als auch senkrecht zur Probenoberfläche (Abb. 2.2(a)).

Das Übergangsmatrixelement m_{ea} eines Übergangs vom Anfangszustand $|a\rangle$ in den Endzustand $|e\rangle$ im PES Experiment ist:

$$m_{ea} \propto \langle e | \vec{A} \cdot \hat{p} | a \rangle, \quad (2.4)$$

mit dem Vektorpotential der einfallenden Lichtwelle \vec{A} und dem Impulsoperator \hat{p} . Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ist dann gleich dem Betragsquadrat $|m_{ea}|^2$.

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind die Symmetrien der Anfangs- und Endzustände von Bedeutung. Dabei bedeutet eine gerade Symmetrie, dass das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Reflexion an der Spiegelebene erhalten bleibt und eine ungerade Symmetrie entsprechend, dass sich das Vorzeichen ändert. Der Detektor liegt in der Einfallsebene, daher müssen alle Endzustände $|e\rangle$ gerade sein, damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht verschwindet, so wie es für ungerade Endzustände der Fall ist, die hier einen Knoten aufweisen. Die Komponenten des elektrischen Feldstärkevektors von p-polarisiertem Licht liegen in der Einfallsebene, der Impulsoperator hat also auch nur Komponenten in dieser Ebene, d. h. er ist symmetrisch. P-polarisiertes Licht kann also an symmetrische Anfangszustände $|a\rangle$ ankoppeln, s-polarisiertes Licht, das nur eine Komponente senkrecht zur Einfallsebene hat, kann das nicht. Diese kurze Darstellung ist an Referenz [14] angelehnt. Für eine detaillierte Darstellung sei auf dieses Lehrbuch verwiesen.

In dieser Arbeit wurden Shockley-Oberflächenzustände (Kap. 2.4.1) und Bildpotentialzustände (Kap. 2.4.2) spektroskopiert (Ergebnisse siehe Kap. 4.4, 5.3, 6.2), die aufgrund ihrer Symmetrie nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet werden können.

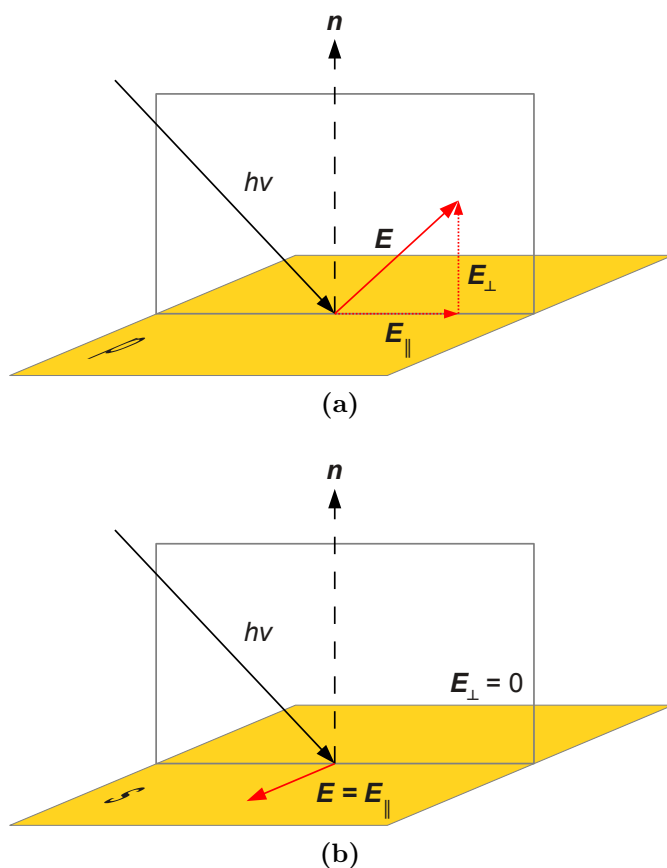


Abbildung 2.2: Polarisation des Laserlichtes bei Einfall auf die Probe (gelb). Die Einfallsebene ist durch den durchsichtigen Rahmen markiert. (a) Der elektrische Feldstärkevektor von p-polarisiertem Licht hat Komponenten parallel und senkrecht zur Probenoberfläche (\vec{E}_{\parallel} , \vec{E}_{\perp}). (b) Bei s-polarisiertem Licht verschwindet die Komponente senkrecht zur Oberfläche ($\vec{E}_{\perp} = 0$) und es gilt: $\vec{E} = \vec{E}_{\parallel}$.

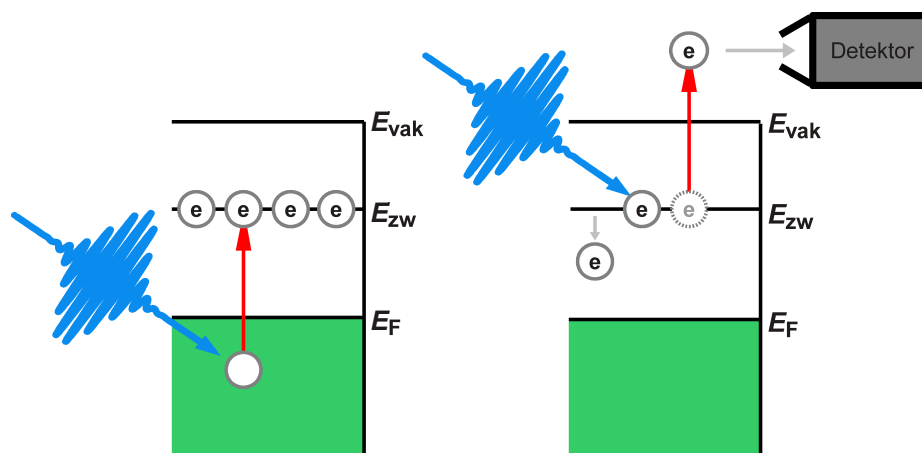


Abbildung 2.3: Schema der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission (TR-2PPE). Ein Anregepuls bevölkert den realen unbesetzten Zwischenzustand E_{zw} . Die Besetzung dieses Zustands wird durch den zeitlich verzögerten Abfragepuls über die Vakuumergie E_{vak} angeregt und detektiert. Aufgrund der endlichen Lebensdauer von E_{zw} wird dieser auch ohne Abfragepuls durch andere Zerfallsprozesse entvölkert.

2.1.4 Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission

Die an einem 2PPE Prozess beteiligten Photonen können relativ zueinander zeitlich verzögert werden. Das Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission (TR-2PPE) ist in Abbildung 2.3 dargestellt: Der erste Laserpuls, der Anregepuls, regt Elektronen in einen realen unbesetzten Zwischenzustand E_{zw} an. Es wird eine Besetzung dieses Zustands erzeugt. Trifft zeitlich verzögert der zweite Puls, der Abfragepuls, ein, so regt dieser die verbliebene Population von E_{zw} über die Vakuumergie E_{vak} an.

Die Besetzung von E_{zw} hat eine endliche Lebensdauer, d. h. der Zustand wird auch ohne Abfragepuls durch andere Zerfallsprozesse entvölkert. Durch Variation der zeitlichen Verzögerung kann die Dynamik der Entvölkerung des angeregten Zwischenzustands beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurde die TR-2PPE benutzt, um die fluenzabhängige Anregungsdynamik von Zinn-Phthalocyanin auf Ag(111) zu untersuchen (Kap. 6.6).

2.2 Beugung langsamer Elektronen

Die Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern hat im Bereich von 20 bis 200 eV ihr Minimum, die kleinste Eindringtiefe

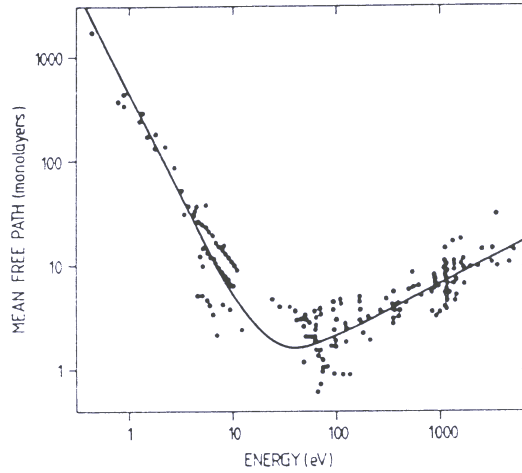


Abbildung 2.4: Die Universelle Kurve: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion der Energie. Die geringe Materialabhängigkeit liegt in der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper begründet: Der wesentliche Energieverlustmechanismus der Elektronen ist Plasmonenanregung, deren Energie hauptsächlich von der Elektronendichte des Festkörpers abhängt. Aus Referenz [14]

beträgt zwei Oberflächenatomschichten bei 40 eV (Abb. 2.4). Genau dieser Energiebereich wird bei der Beugung mit langsamen Elektronen (LEED) genutzt. LEED ist somit eine äußerst oberflächensensitive Technik zur Bestimmung der Gitterstruktur.

Die Beugungsbedingung für konstruktive Interferenz bei Beugung von Elektronen am einem zweidimensionalen (2D) Oberflächengitter lautet:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_{n0} - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad (2.5)$$

Die Differenz aus einfallendem (\vec{k}_0) und gebeugtem (\vec{k}_{n0}) Strahl muss einem Vektor des reziproken Gitters \vec{G} entsprechen. Wenn man nur die oberste Atomlage betrachtet, entfällt die Laue-Bedingung senkrecht zur Oberfläche. Jedem Punkt des 2D reziproken Gitters wird ein Beugungsstab senkrecht zur Oberfläche zugeordnet. Die gebeugten Strahlen \vec{k}_{n0} erhält man durch eine Ewald-Konstruktion (Abb. 2.5). Der Radius der Ewaldkugel ist durch $k_0 = 2\pi/\lambda$ gegeben, dabei ist λ die De Broglie Wellenlänge der einfallenden Elektronen. Die Schnittpunkte der Kugel mit den Beugungsstäben erfüllen die Beugungsbedingung (Gl. 2.5).

In Abbildung 2.5 sind die Grundzüge eines LEED Systems skizziert. Die Elektronenkanone emittiert Elektronen, die durch die Beschleunigungsspannung auf eine konstante kinetische Energie gebracht werden. Durch ein Loch

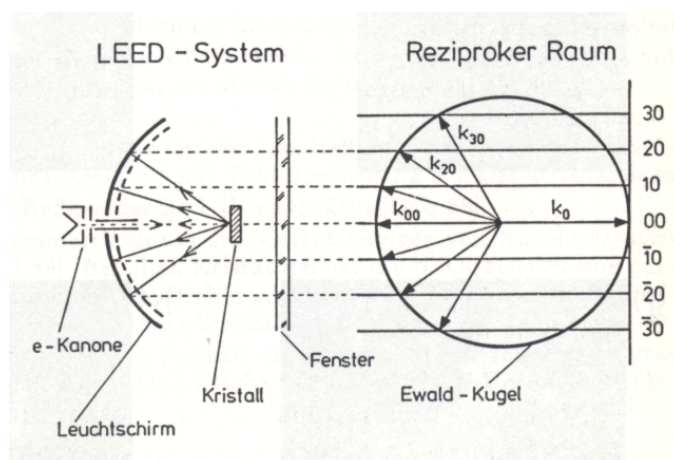


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer LEED Optik und Ewald Konstruktion der Beugung an einem zweidimensionalen (2D) Oberflächengitter. Aus Referenz [15]

im Phosphorschirm treffen sie auf die Probe. Dort werden sie nach Gleichung 2.5 gebeugt und auf den Schirm zurückgeworfen. Dabei werden durch einen Hochpass die inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert. Nach Beschleunigung durch eine Hochspannung werden sie auf dem Leuchtschirm detektiert.

Die direkte Zuordnung der LEED Beugungsbilder im reziproken Raum zu einem realen Gitter ist nicht eindeutig. Um dennoch auf die Gitteranordnung schließen zu können, werden von möglichen Gitteranordnungen Beugungsmuster simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen. Zur Simulation von Beugungsmustern wurde in dieser Arbeit die Simulationssoftware LEEDpat von K. Hermann und M. A. Van Hove genutzt [16].

2.3 Thermische Desorption

Mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) lassen sich Bindungsenergien von Adsorbat-Substrat Systemen bestimmen [15]. Dafür wird eine mit Adsorbaten bedeckte Probe unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen mit konstanter Heizrate erwärmt. Dabei wird das Restgas gleichzeitig mit einem Massenspektrometer untersucht. Aus den Veränderungen des Partialdrucks bestimmter Elemente oder Verbindungen lässt sich bestimmen, welches Adsorbat bei welcher Temperatur desorbiert.

Die thermische Desorptionsrate folgt der Polanyi-Wigner Gleichung:

$$-\frac{\partial\theta}{\partial t} = \nu(\theta)\theta^m e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{k_{\text{B}}T}} \quad , \quad (2.6)$$

mit der Bedeckung θ , dem Frequenzfaktor $\nu(\theta)$, der Desorptionsordnung m , der Desorptionsenergie E_{Des} und der thermischen Energie $k_{\text{B}}T$. Wird bei konstanter Heizrate die Proben­temperatur gemessen, lassen sich Desorptionsspektren quantitativ auswerten. Da die Temperaturmessung in unserer UHV Kammer konstruktionsbedingt nicht direkt an der Probe erfolgen kann, ist die für die quantitative Auswertung nötige Genauigkeit der Temperaturmessung und -regelung nicht zu erreichen. Daher wurden nur Thermodesorptionsmessungen (TDM) durchgeführt, die qualitativen Aufschluss über Desorptionstemperaturen geben.

2.4 Oberflächenzustände

2.4.1 Shockley- und Tamm-Zustände

An der Oberfläche eines Festkörpers sind die Randbedingungen des Kristallgitters nicht mehr periodisch, die Translationssymmetrie gilt nur parallel zur Oberfläche und ist senkrecht dazu gebrochen. Als Konsequenz bilden sich Oberflächenzustände. Elektronen in einem solchen Oberflächenzustand sind senkrecht zur Oberfläche lokalisiert. Die Wellenfunktion hat parallel zur Oberfläche Bloch-Charakter und fällt außerhalb der Oberfläche exponentiell ab. Die Bindungsenergie ist nur parallel zur Oberfläche abhängig vom Wellenvektor, es gilt also $E = E(k_{\parallel})$ und die Bandstruktur ist zweidimensional.

Die Existenz von Oberflächenzuständen wurde von Shockley [17] und Tamm [18] vorhergesagt. Tamm-Zustände werden im tight-binding-Modell beschrieben. Sie entstehen aus flach verlaufenden d - und f -Bändern von Übergangsmetallen und sind nahe der Oberfläche lokalisiert. Shockley-Oberflächenzustände (SS) haben eine parabolische Dispersion ähnliche dem freien Elektron. Das entspricht den näherungsweise parabolisch verlaufenden sp -Hybridbändern. Diese Zustände liegen in der Bandlücke des Festkörpers. Sie sind nicht an der Oberfläche lokalisiert, sondern reichen einige Atomlagen in den Kristall hinein. SS sind symmetrisch und können daher nur mit p-polarisiertem Laserlicht angeregt werden.

2.4.2 Bildpotentialzustände

Bildpotentialzustände (BP) sind unbesetzte Zustände, die vor der Metalloberfläche lokalisiert sind. Durch ihre starke Oberflächensensitivität, eignen sie

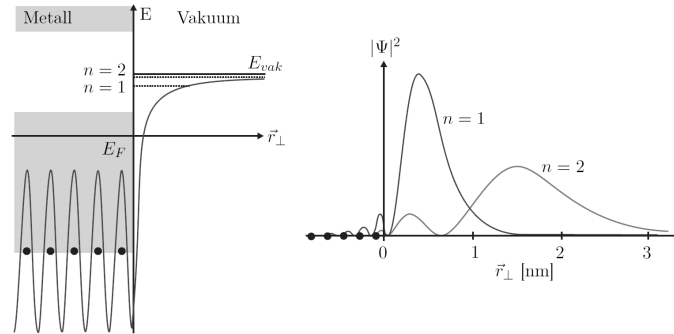


Abbildung 2.6: Links: Energieschema der Bildpotentialzustände. Die Elektronen sind zwischen dem Bildpotential und der Bandlücke gebunden. Rechts: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der BP ($n = 1$) und ($n = 2$) für die ersten beiden Zustände.

sich gut zur Charakterisierung der Qualität von Oberflächen.

Befindet sich eine elektrische Ladung vor einer metallischen Oberfläche, so induziert sie eine Bildladung im Material. Es entsteht ein für Elektronen attraktives Potential. Zusammen mit dem Oberflächenpotential bildet es einen Potentialtopf für Elektronen (Abb. 2.6) und führt zu einer Serie gebundener Zustände, mit den Energien:

$$E_n = E_{\text{Vak}} - \frac{0,85}{(n + a)^2} \text{ eV} \quad , \quad (2.7)$$

dabei ist E_n die Energie des n -ten BP, E_{Vak} die Vakuumenergie, n die Ordnungszahl des BP und a der Quantendefekt [19, 20]. In der Kurzschreibweise kann die Ordnungszahl in Klammern angegeben werden, also BP ($n = 1$) für der Bildpotentialzustand erster Ordnung. Man unterscheidet zwischen Bildpotentialzuständen, wenn es durch eine Bandlücke keine resonanten Zerfallskanäle gibt und die Lebensdauer entsprechend groß ist und zwischen Bildpotentialresonanzen, deren Lebensdauer durch resonante Zustände und damit zusätzliche Zerfallskanäle verkürzt ist. Defekte oder Adatome eröffnen weitere Zerfallskanäle, so dass für imperfekte Oberflächen die Bildung von BP vollständig unterdrückt werden kann. Die Referenz [20] bietet eine Einführung zu BP.

2.5 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem, in welchem die Experimente für diese Arbeit durchgeführt wurden, ist in Abbildung 2.7 skizziert. Das Zentrum der Anlage ist die

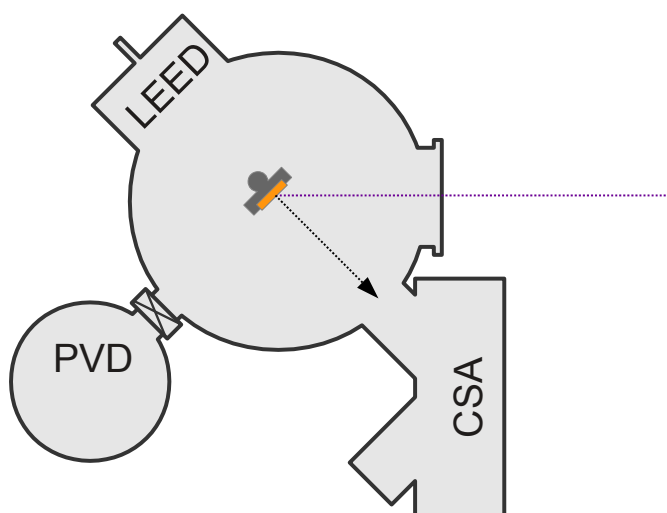


Abbildung 2.7: Schematische Zeichnung der UHV-Kammer, bestehend aus der Analyse- und Präparationskammer, die durch ein Ventil getrennt werden kann. Die Analyse- und Präparationskammer sind durch ein Ventil verbunden. Beschriftungen: LEED, PVD, CSA.

Analysekammer mit dem Elektronen-Energieanalysator für die Photoemissions (PE) Experimente. Dieser Teil enthält auch das LEED System, mit dem die Adsorptionsgeometrien der organischen Moleküle und die Qualität der Substratoberflächen bestimmt wird. Der Probenhalter ist an einem Manipulator befestigt, der Translation in drei Raumrichtungen sowie Drehungen um die Manipulator Achse ($\Theta = \pm 180^\circ$) und die Oberflächennormale der Probe ($\theta = \pm 90^\circ$) erlaubt. Die Probentemperatur kann über einen Bereich von etwa 700°C bis -150°C mit einer Widerstandsheizung und einer Stickstoffkühlung eingestellt werden. Zur Kontrolle ist in der Nähe der Probe ein Thermoelement angebracht. Aufgrund des räumlichen Abstands zwischen Probe und Temperaturmessenelement kann die Probentemperatur nur zuverlässig bestimmt werden, wenn sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Zur Restgasanalyse ist die Kammer mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ausgerüstet, das bei Messungen der thermisch induzierten Desorption (TDM) eingesetzt wurde. Zur Präparation der einkristallinen Substrate steht eine Ar^+ -Sputterkanone zur Verfügung. Der Basisdruck der Analyse- und Präparationskammer beträgt 1×10^{-10} mbar.

Über ein Vakuumventil ist die Analyse- und Präparationskammer verbunden, in der mit dem Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) die Zinn-Phthalocyanin (SnPc) Moleküle in einer Knudsen-Zelle sublimiert und auf dem $\text{Ag}(111)$ Substrat adsorbiert werden.

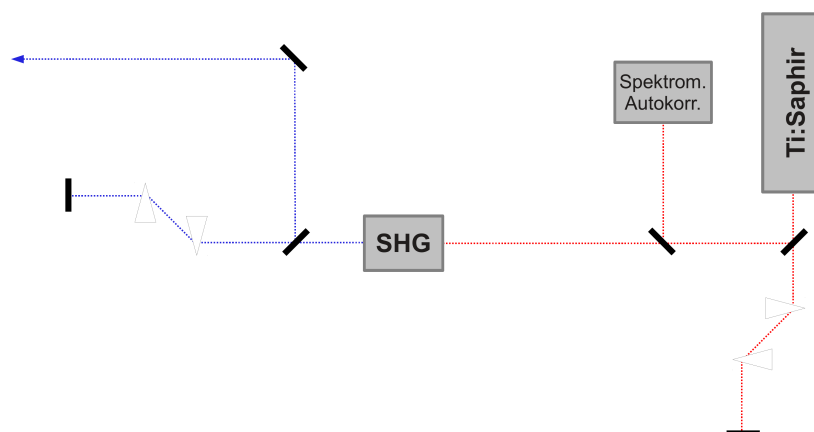


Abbildung 2.8: Schematische Zeichnung des Strahlengangs zur Erzeugung der zweiten Harmonischen durch Frequenzverdopplung.

Nicht eingezeichnet ist der Transferbereich, der auch mit einem Vakuumventil abgetrennt werden kann und über den Proben in das System eingeschleust werden, ohne dass die Kammer belüftet werden muss.

Der Energiebereich der detektierten Photoelektronen beträgt wenige Elektronenvolt. Damit die Elektronen nicht durch magnetische Felder abgelenkt und die Messung verfälscht wird, ist die Kammer im Inneren mit einer Verkleidung aus μ -Metall versehen.

Zur Detektion der Photoelektronen wird ein elektrostatischer zylindrischer Sektoranalysator der Firma Omicron/Focus (CSA 300) eingesetzt. Die in den Analysator eintretenden Elektronen werden durch ein elektrostatisches Linsensystem zu einem Channeltron geleitet, wo sie detektiert werden. Nach der Energieselektion im Analysator werden alle Elektronen auf eine Passenergie beschleunigt, womit die Energieauflösung für alle Energien gleich ist. Der Energieanalysator wurde mit einer Passenergie von 2 eV betrieben, sowie einem geschlossenen Eintrittsschlitz (Schlitzbreite 2 mm). Dabei integriert der Analysator über einen Winkelbereich von $\pm 6^\circ$. Der Hersteller gibt für diese Einstellungen eine theoretische Energieauflösung von 21 meV an [21].

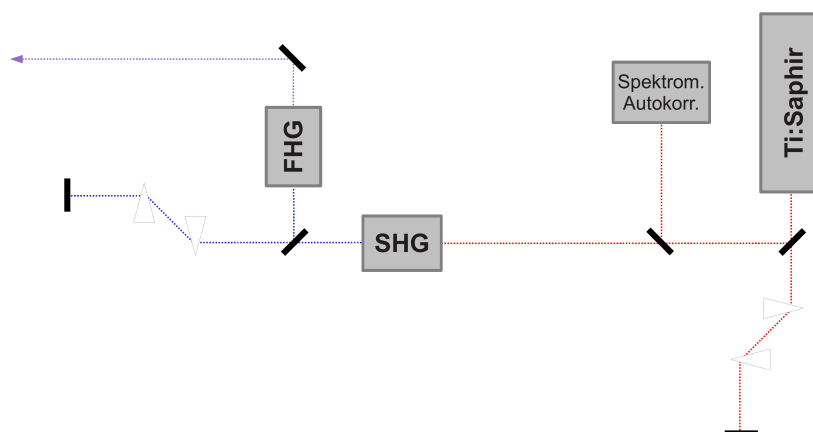


Abbildung 2.9: Schematische Zeichnung des Strahlengangs zur Erzeugung der vierten Harmonischen durch zweifache Frequenzverdopplung. Aufgrund der starken Absorption im UV Bereich, kann für die vierte Harmonische keine GVD Korrektur durchgeführt werden.

2.6 Lasersystem

Für die PE Experimente dieser Arbeit wird ein modengekoppelter Femtosekunden Ti:Saphir-Laser (Tsunami, Spectra Physics) eingesetzt, der von einem Nd:YVO₄-Laser (Millenia Pro 10s, Spectra Physics) mit bis zu 10 W gepumpt wird. Der Oszillator ist sehr gut durchstimmbar und deckt einen Wellenlängenbereich von 720 nm bis 870 nm ab. Die Pulsdauern lagen bei Messungen dieser Arbeit im Bereich von 40 fs bis 60 fs. Die Repetitionsrate beträgt 80 MHz.

Die ultrakurzen Laserpulse werden mittels Modenkopplung erzeugt, welche passiv durch den Kerr-Linsen-Effekt erzielt werden kann, oder durch die Verwendung eines Akusto-Optischer-Modulators aktiv hergestellt wird. Diese Methoden sind ausführlich in Büchern der Ultrakurzzeit-Laserphysik dargestellt [22, 23].

Die Pulsdauer und die Bandbreite eines Laserpulses ist über die Relation:

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu > \text{const.} \quad (2.8)$$

verknüpft. Es wird also eine große Bandbreite benötigt, um ultrakurze Pulse zu erzeugen. Bei der Transmission ultrakurzer Pulse durch Materie (z. B. Linsen,

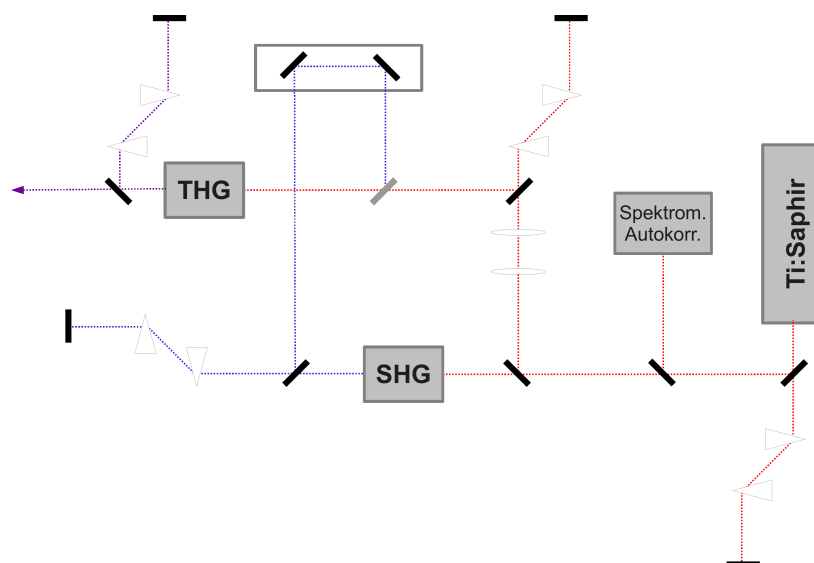


Abbildung 2.10: Schematische Zeichnung der Erzeugung der dritten Harmonischen durch Frequenzmischung der Fundamentalen mit der zweiten Harmonischen.

Strahlteiler, nicht-lineare Kristalle) sorgt der wellenlängenabhängige Brechungsindex der Materialien dafür, dass die unterschiedlichen Frequenzanteile unterschiedlich schnell sind. Diese führt zur Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD), welche dafür sorgt, dass die Pulse zeitlich verbreitert werden.

Zur Kompensation der GVD kann der optischen Weg wellenlängenabhängig variiert werden. Dafür lässt man den Laserstrahl durch ein Prismenpaar laufen, in dem der Strahl im ersten Prisma spektral zerlegt wird. Der Luft- und insbesondere der Glasweg im zweiten Prisma ist je nach Wellenlänge länger oder kürzer. Beim Durchgang durch das zweite Prisma wird der Strahl auf einen 0° -Spiegel gelenkt. Der Strahl durchläuft die Prismenstrecke ein zweites mal in entgegengesetzter Richtung und nimmt negative Dispersion auf. Durch die sorgfältige Abstimmung der Glaswege kann die GVD, die im Strahlengang aufgenommen wird wieder kompensiert werden.

Ultrakurze Laserpulse liefern sehr hohe Intensitäten, die sich mittels nicht-linearer Prozesse in β -Barium-Borat (BBO) und Lithium-Triborat (LBO) Kristallen zur Frequenzverdopplung und Frequenzmischung ausnutzen lassen. Für diese Arbeit wurde die zweite, die dritte und die vierte Harmonische erzeugt, die Strahlengänge sind in den Abbildungen 2.8, 2.10 und 2.9 dargestellt.

In Kapitel 2.1.3 wurden die Vorzüge von polarisationsabhängigen PE Experimenten dargestellt. Der linear polarisierte Ausgang des Tsunamis

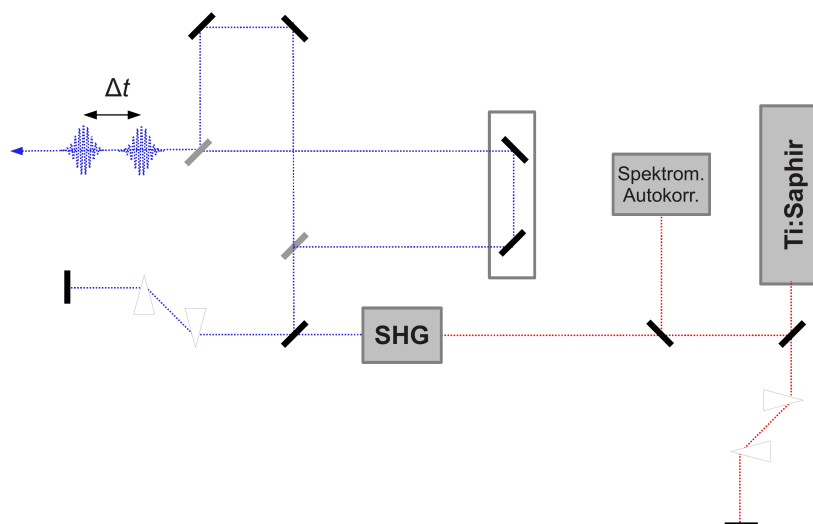


Abbildung 2.11: Schematische Zeichnung des Strahlengangs über den Lasertisch für zeitaufgelöste monochromatische 2PPE.

kann mit einer $\lambda/2$ Verzögerungsplatte im Strahlengang zwischen p- und s-Polarisation variiert werden.

Für die zeitaufgelösten 2PPE Messungen in Kapitel 6.6 wurde der Strahlengang in Abbildung 2.11 benutzt. Nach der Erzeugung der zweiten Harmonischen wird hier der Laserstrahl mit einem Strahlteiler in zwei gleiche Strahlen aufgeteilt, von denen einer über eine variable Verzögerungsstrecke geführt wird. Durch die variable Länge der Verzögerungsstrecke wird der Zeitversatz Δt unter dem die Laserpulse auf der Probe auftreffen, eingestellt. Dann werden die Strahlen mit einem weiteren Strahlteiler wieder vereint und in die UHV-Kammer eingekoppelt.

Kapitel 3

Untersuchte Moleküle und Präparationstechniken

Für diese Arbeit wurden unterschiedliche Organische Moleküle auf Gold- und Silbersubstraten adsorbiert und die Eigenschaften dieser Oberflächen untersucht. In diesem Kapitel werden die einzelnen Moleküle vorgestellt, sowie die Techniken, mit denen sie auf die Substrate aufgebracht wurden. Bei den Molekülen handelt es sich um das Alkanthiol n-Butanthiol (C_4), ein Azobenzolthiol, das im Sonderforschungsbereich (SFB 677) im AK-Herges entwickelt wurde (ABT) und um die makrozyklische Verbindung SnPc.

3.1 Adsorption organischer Moleküle

3.1.1 Präparation von Monoschichten

Für die Herstellung molekularer Filme, werden hauptsächlich zwei Techniken eingesetzt: die Langmuir-Blodgett-Technik (LB) [24] und die Technik selbstorganisierter Monoschichten (SAM) [1, 11]. Bei der LB werden die Moleküle durch äußere Krafteinwirkung in einer dicht gepackten Grenzschicht, meist zwischen Luft und Wasser, angeordnet und dann durch Ein- oder Austauschen des Substrats auf diesem abgeschieden. Bei der SAM-Technik, werden die Moleküle aus der Gasphase oder aus Lösungen auf das Substrat aufgebracht. Die Ordnung der Moleküle entsteht dann durch intermolekulare Wechselwirkung und durch Wechselwirkung mit dem Substrat, wird also nach bzw. bei der Adsorption auf der Oberfläche getrieben. Bei der LB wird also ein äußerer Zwang auf die Moleküle ausgeübt, um die Anordnung zu beeinflussen. In SAMs sind dafür die Eigenschaften der Moleküle und des Substrates verantwortlich. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Adsichten aus Alkanthiolen und

Azobenzolthiolen handelt es sich um SAMs aus Flüssigphasen-Präparation.

Beide Adsorptionskanäle für die Bildung von SAMs, Adsorption der Moleküle aus der Gas- oder aus der Flüssigphase (bzw. aus Lösungen), bieten Vor- und Nachteile: die Adsorption aus der Gasphase wird *in situ*, d. h. unter UHV Bedingungen durchgeführt. Dies ist technisch aufwändig, allerdings kann die Probe nicht durch Luft oder Lösungsmittel verunreinigt werden. Jedoch lassen sich nicht alle Moleküle ohne Weiteres thermisch sublimieren: Haben sie eine geringe Dissoziationsenergie, können Molekülbindungen vor oder bei der Sublimation brechen, so dass die Moleküle nicht zerstörungsfrei auf die Oberfläche gelangen. Sind die Moleküle bei Raumtemperatur in flüssiger Phase, so würden sie bei direktem Kontakt mit dem Vakuum unkontrolliert in die Gasphase übergehen. Um das zu verhindern, müsste eine regelbare Kühlung installiert werden, um die Substanzen einzufrieren.

Die Adsorption aus Lösungen ist vom technischen Aufwand einfach, da sie *ex situ*, also außerhalb des Vakuums, stattfindet. Es wird kein komplexer UHV Aufbau benötigt, sondern die Moleküle werden in einfacher Weise auf das Substrat aufgebracht, indem dieses durch Einlegen in Kontakt mit der Lösung gebracht wird. Nach Ablauf einer definierten Einlegezeit wird das nun molekülbedeckte Substrat aus der Lösung entnommen, gegebenenfalls gespült und getrocknet. Durch diesen Ablauf nehmen die Moleküle bei der Probenpräparation keine zusätzliche Energie auf, es besteht nicht die Gefahr der Dissoziation. Nachteilig an diesem *ex situ* Verfahren sind die Quellen unerwünschter Kontamination: Die eingesetzten Lösungsmittel sind von endlicher Reinheit, wird die Präparation an Luft durchgeführt, ist die Verunreinigung durch Wasser und Sauerstoff unvermeidbar. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, lassen sich diese Verunreinigungen durch einen vergrößerten Aufwand bei der Präparation aber reduzieren. Für die Herstellung von SAMs mit C₄ bzw. ABT eignet sich die *ex situ* Präparation, da ersteres bei Raumtemperatur flüssig ist und letzteres bei thermischer Sublimation dissoziiert.

Die technischen Anforderungen für die Bildung von SAMs aus Lösungen unter Umgebungsbedingungen sind sehr gering, aber die Abhängigkeiten der sich bildenden Molekülstrukturen von den Präparationsbedingungen sind sehr komplex. Sie hängt nicht nur von den direkt beteiligten Substanzen (Moleküle und Substrat), sondern auch von den Präparationsbedingungen ab. So führen bei *ex situ* Präparation beispielsweise unterschiedliche Lösungsmittel oder Arbeitstemperaturen zu veränderten SAM Eigenschaften [25, 26], ebenso wie bei der *in situ* Präparation unterschiedliche Dosen oder Substrattemperaturen eine ähnliche Wirkung haben [27]. Die Moleküle besitzen häufig eine spezifische Affinität zum Substrat, so dass Sie nur mit diesem Bindungen eingehen, aber nicht mit anderen Molekülen. Die Bildung von Multilagen kann so unterdrückt werden. Die Adsorption wird von der Wechselwirkung mit dem

Substrat und der intermolekularen Wechselwirkung bestimmt, diese sind also von entscheidender Bedeutung für die Geometrie der sich ausbildenden Überstruktur. Dieses Zusammenspiel sorgt dafür, dass sich die Moleküle in selbstorganisierten Monoschichten anordnen, sich also einlagige Schichten der Moleküle bilden, wobei der Abstand zwischen den Molekülen und der Adsorptionsplatz auf dem Substrat vom Zusammenspiel der intermolekularen Van-der-Waals Kräfte und der Molekül-Substrat Wechselwirkung abhängt. In Abbildung 3.1 ist ein SAM schematisch dargestellt. Das Molekül wird formal in die Bestandteile Anker (gelb), Rückgrat (hellgrau) und funktionelle Gruppe (dunkelgrau) eingeteilt. Alle Bestandteile haben ihre Auswirkungen auf die SAM Struktur, und auch wenn die Trennung nicht strikt ist, kann man die Einflüsse der einzelnen Gruppen benennen: der Anker (hier: die Thiolatgruppe [S]) wechselwirkt mit dem Substrat und sorgt für die stabile Bindung, die Van-der-Waals Wechselwirkung der Rückgrate (bei C4: Propyl [C_3H_6]) bestimmt die intermolekulare Anordnung und die funktionelle Gruppe (bei C4: Methyl [CH_3]) bestimmt die Oberflächeneigenschaften.

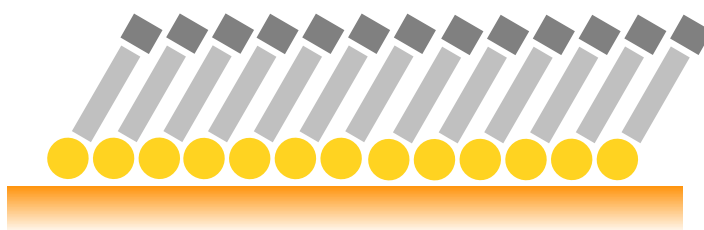


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM). Diese wird in die Bestandteile Anker (gelb), Rückgrat (hellgrau) und funktionelle Gruppe (dunkel grau) unterteilt. Das Substrat ist orange dargestellt.

Es wurden flüssigphasen präparierte Schichten von C4 und 3-(4-(4-Hexylphenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (ABT) auf Au(111) untersucht, die Ergebnisse werden in Kapitel 4 und Kapitel 5 dargestellt.

3.1.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Eine weitere Möglichkeit der Bedeckung von (Edelmetall-)Substraten mit organischen Molekülen ist die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). Bei dieser Technik werden die Moleküle unter UHV-Bedingungen thermisch sublimiert und adsorbieren dann aus der Gasphase auf dem Substrat. Es findet auch hier eine Selbstorganisation der Moleküle statt, ähnlich zur Herstellung von SAMs aus der Gasphase. Allerdings haben die SnPc Moleküle keine intrinsische Affinität zum Substrat, sie adsorbieren nicht nur auf diesem,

sondern auch auf sich selbst. Auf Grund der chemischen Natur der sublimierten Moleküle kann hier jedoch unterschieden werden. War bei der Herstellung von SAMs aus Thiolen und Thiolderivaten durch die Reaktivität von Schwefel und Gold, aber der Passivität von Schwefel und funktioneller Gruppe, die Adsorption nach Bildung einer Monoschicht abgeschlossen, können Phthalocyanine auch Multischichten bilden. Die Schichtdicke ist also proportional zur Bedampfungsdauer, wird länger als für die Bildung der ersten Monoschicht nötig bedampft, bilden sich Multilagen. Für das Lagenwachstum gibt es drei verschiedene Typen [14]:

Frank-van der Merwe Wachstum bedeutet, dass die Monoschichten Lage für Lage wachsen, eine neue Schicht also erst begonnen wird, wenn die vorherige geschlossen ist (Abb. 3.2(a)).

Stranski-Krastanov Wachstum beginnt mit der Bildung einer oder mehrerer geschlossener Monoschichten. Dann ändert sich der Wachstumsmodus und es bilden sich im Weiteren getrennte Strukturen (Abb. 3.2(b)).

Volmer-Weber Wachstum wird auch Inselwachstum genannt, da sich von einander getrennte Strukturen bilden. Das Substrat kann bei diesem Wachstumstyp teilweise offen bleiben (Abb. 3.2(c)).

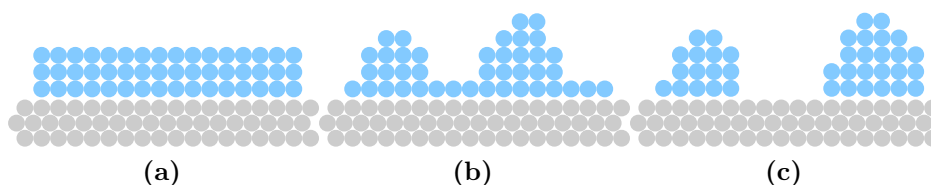


Abbildung 3.2: Die drei Grundtypen des Lagenwachstums: (a) Frank-van der Merwe (b) Stranski-Krastanov und (c) Volmer-Weber.

Das reale Wachstum entspricht häufig nicht exakt einem dieser Grundtypen, sondern einer Mischform. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) bei der Deposition von SnPc auf Ag(111) eingesetzt. Dieses Molekül wächst zunächst in zwei einzelnen Monoschichten auf, wie bei *Frank-van der Merwe*. Ab der dritten Lage wachsen die Schichten in Doppellagen auf, ab hier könnte man das Wachstum als *Stranski-Krastanov*-artig beschreiben, da sich das Wachstumsverhalten ändert, auch wenn kein explizites Inselwachstum vorherrscht. Bereits die zweite Schicht ist weniger fest gebunden, so dass sich alle Schichten bis auf die erste durch Heizen wieder entfernen lassen. Wang et al. [13] haben auch das

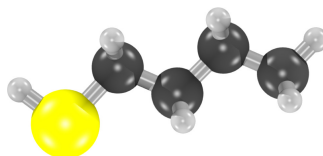


Abbildung 3.3: n-Butanthiol (C_4) Molekül. Der Schwefelanker ist gelb dargestellt, Kohlenstoff und Wasserstoff dunkel und hell grau.

Wachstumsverhalten detailliert mit Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 6 dargestellt und dann mit unseren PES und LEED Untersuchungen verschiedener Submono- und Monoschichten verglichen (Kap. 6).

3.2 Alkanthiole

Bei der Klasse der Alkanthiole handelt es sich um organische Verbindungen aus Alkanen, also verzweigten oder unverzweigten Kohlenstoff-Ketten, (C_n-H_{2n+2} , n = Anzahl der Kohlenstoffatome), bei denen ein Wasserstoffatom (H) durch eine Schwefel-Wasserstoff Gruppe (S-H) substituiert wird. Man erhält Moleküle mit der Summenformel $CH_3-(CH_2)_{n-1}-S-H$, im Folgenden C_n genannt. Für eine exakte Nomenklatur wird bei einer unverzweigten Kohlenstoffkette dem Namen des Alkans ein „n“ vorgestellt. In dieser Arbeit wurde ein Alkanthiol mit einer unverzweigten, viergliedrigen Kohlenstoffkette untersucht, also n-Butanthiol (C_4 , siehe Abb. 3.3).

Werden Alkanthiole in Kontakt mit einer Goldoberfläche ($T > 200$ K) gebracht, bricht die S-H Bindung in der Thiolgruppe; es bildet sich das Thiolat der Ausgangssubstanz und Schwefelatom und Goldsubstrat gehen eine chemische Bindung ein. Bei Kontakt mit einer genügend gekühlten Oberfläche ($T \leq 200$ K) bleibt die Thiolgruppe intakt und die Moleküle können flach liegend physisorbieren [27, 28].

Sind die Moleküle einmal chemisorbiert, bleibt die Bindung an das Substrat auch bei späterem Kühlen der Probe auf Temperaturen unterhalb von 200 K stabil. In dieser Arbeit wurde auf einem Au(111) Einkristall chemisorbiertes n-Butanthiolat untersucht, es wird im Folgenden C4 bzw. C4/Au genannt.

Für gesättigte Bedeckungen entsteht die für Alkanthiole auf Au(111) charakteristische $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und die dazugehörige $c(4 \times 2)$ Überstruktur [29–35]. Die Moleküle stehen dann aufgerichtet mit einem typischen Neigungswinkel zur Oberflächennormalen von $\alpha \approx 30^\circ$.

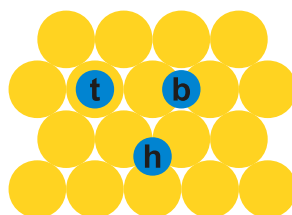


Abbildung 3.4: Draufsicht: Mögliche Adsorptionsplätze der Moleküle (blau) auf dem Au (111) Kristall (gelb) in den gebräuchlichen englischen Bezeichnungen: *top* (t), *bridge* (b) oder *hollow* (h)

Da es sich um eine kommensurable Schicht handelt, nehmen die Schwefelatome wohldefinierte Positionen auf dem Substratgitter ein. Die in Frage kommenden Positionen *top* (t), *bridge* (b) oder *hollow* (h) sind in Abbildung 3.4 illustriert.

Die Identifikation dieser genauen Adsorptionsposition auf dem Substrat stand nicht im Fokus dieser Arbeit und ist Bestandteil aktueller Diskussion. Verschiedene theoretische Rechnungen ergeben verschiedene Positionen und obwohl die Rechnungen die *top*-Position als energetisch am ungünstigsten identifizieren, wurde diese experimentell auch nachgewiesen [2, 36].

3.3 Azobenzol und Azobenzolthiol

Elektronische Anwendungen erfordern in der Regel die Kontrolle verschiedener Zustände über eine zuverlässige Schalteinheit. Auf molekularer Ebene gehört die Klasse der Azobenzolderivate zu den am Besten untersuchten Modellsystemen [12]. Diese Moleküle können über eine reversible Isomerisationsreaktion vom *trans*- in den *cis*-Zustand geschaltet werden. Diese Reaktion ist in Lösung bereits sehr gut untersucht [37, 38]. Die *trans*-*cis* Isomerisierung wird durch Beleuchtung mit UV-Licht aktiviert ($\lambda = 314$ nm für das reine Azobenzol-Molekül) [39]. Die Rückisomerisierung kann entweder durch Beleuchtung mit blauem Licht ($\lambda = 430$ nm für das reine Azobenzol-Molekül) oder thermisch aktiviert werden [40, 41]. Die induzierte sterische Veränderung des Moleküls wird von Veränderungen anderer Eigenschaften begleitet, wie z. B. der elektronischen Struktur, der Leitfähigkeit oder des molekularen Dipolmoments [42–44].

Azobenzol ist ein organischer Farbstoff. Das Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die über eine Stickstoff Doppelbindung (N=N, Diazo-Gruppe) miteinander verbunden sind. Dieses Molekül kommt in Form zweier Isomeren vor, die durch optische bzw. thermische Anregung ineinander übergehen können (Abb. 3.5, links: *trans*-Isomer, rechts: *cis*-Isomer). Bei der Isomerisation

ändern sich verschiedene Eigenschaften des Moleküls, wie die Geometrie, die Farbe (die Absorptionsbanden), die Leitfähigkeit und das Dipolmoment. Zur Illustration ist das UV-vis Absorptionsspektrum von ABT gelöst in Dichlormethan (DCM) in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Absorptionsverlauf ist beim reinen Azobenzol Molekül qualitativ ähnlich, die Absorptionsmaxima sind jedoch leicht verschoben [39, 41].

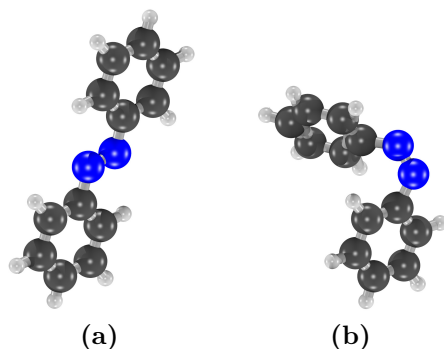


Abbildung 3.5: Die Isomerie des Azobenzol Moleküls: (a) *trans* und (b) *cis* Form. Stickstoff-Atome sind blau dargestellt, Kohlenstoff und Wasserstoff dunkel- und hellgrau.

Um selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) von azobenzolhaltigen Verbindungen herzustellen, werden die Azobenzoleinheiten häufig über Amid- oder Ether-Verbindungen an Alkanthiole gebunden. Diese Verbundmoleküle werden auf die Oberfläche aufgebracht [45–49]. Für Ether-Verbindungen wurde gezeigt, dass die Schaltfähigkeit auch nach Adsorption auf einem Gold-Substrat erhalten bleibt [50]. Darüber hinaus fungieren die Alkanthiol-Anker als wirksame Abstandhalter. Dies ist erforderlich, um die elektronische Kopplung zwischen der aktiven Schalteinheit und dem Substrat zu reduzieren [51]. Diese Entkopplung unterdrückt Ladungstransfer-Prozesse zwischen Molekül und Substrat welche reversible photo-induzierte Schaltprozesse von Azobenzoleinheiten effektiv behindern würden [52].

3.4 Zinn-Phthalocyanin

Die Klasse der Phthalocyanin (Pc) Moleküle gehört zu den organischen Farbstoffen. Phthalocyanine bestehen aus vier Isoindol Molekülen, die kreuzförmig angeordnet und untereinander mit je einem Stickstoffatom verbunden sind. Man erhält also eine makrozyklische Verbindung aus Kohlenstoff-, Stickstoff- und natürlich Wasserstoffatomen, die sich alle in einer Ebene befinden. Werden die beiden Wasserstoffatome in der Mitte entfernt, erhält man ein Gerüst

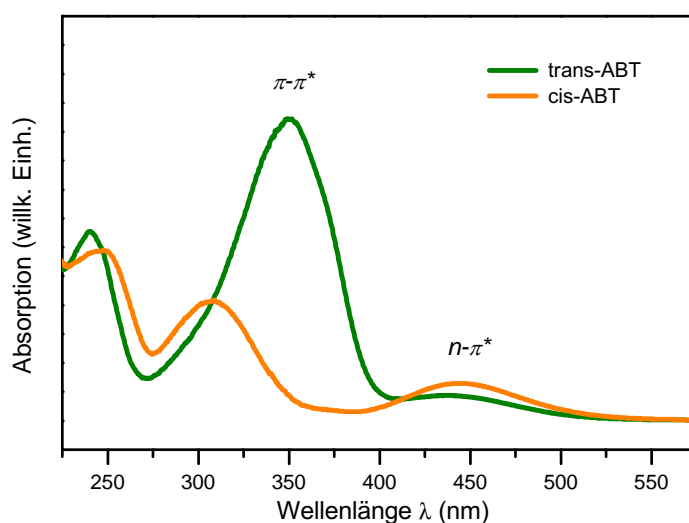


Abbildung 3.6: UV-vis Spektrum von ABT in DCM. Bei optischer Anregung des *trans* Isomers über den $\pi - \pi^*$ Übergang, wird das photostationäre Gleichgewicht in Richtung der *cis* Form getrieben. Optische Anregung des *cis* Isomers über den $n - \pi^*$ Übergang aktiviert die Umkehrreaktion.

mit einer zentralen freien Koordinationsstelle. Hier können verschiedene Metallatome anbinden. In dieser Arbeit werden Metallphthalocyanine mit einem zentralen (zweifach geladenen) Zinn (Sn) Atom untersucht (SnPc). Aufgrund der Größe des Sn Atoms befindet es sich nicht in einer Ebene mit dem Pc Gerüst, sondern ragt heraus und sorgt so für die nicht-planare, dreidimensionale (3D) Form des SnPc, die in der Literatur häufig als federballförmig beschrieben wird [53]. Die Adsorptionsgeometrie von Pc Molekülen auf Oberflächen ist so, dass das Pc-Gerüst parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Die 3D-Form von SnPc führt dazu, dass das Molekül in zwei verschiedenen Konfigurationen auf der Oberfläche adsorbieren kann: entweder zeigt das Sn Atom in Richtung des Substrates oder in Richtung des Vakuums [54, 55]. Ersteres wird *tin-down* genannt, letzteres *tin-up*. Durch diese unterschiedlichen Zustände auf einer Oberfläche kann auch das SnPc Molekül als molekularer Schalter verwendet werden.

STM Untersuchungen von Wang et al. [13] liefern folgendes Bild der Adsorption: Werden die SnPc Moleküle in Submonolagen auf einer Ag(111) Oberfläche adsorbiert, zeigen die *tin-up* und *tin-down* Moleküle ein unterschiedliches Verhalten. Die Moleküle in der *tin-up* Konfiguration adsorbieren einzeln, d. h. sie bleiben getrennt von anderen *tin-up* und *tin-down* Molekülen. Letztere hingegen werden dicht beieinander adsorbiert und bilden kurze Ketten. Die Gründe für die repulsive Wechselwirkung der *tin-up* Moleküle

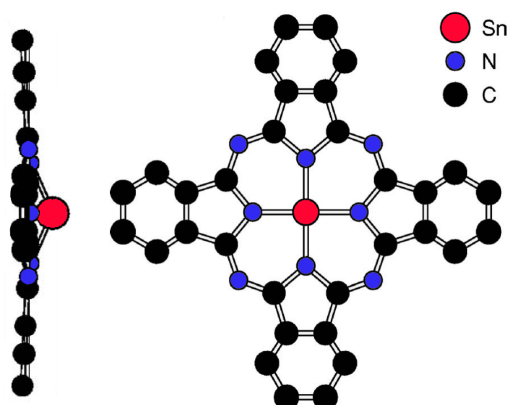


Abbildung 3.7: Zinn-Phthalocyanin (SnPc) Molekül, von der Seite (links) und von oben (rechts) (aus [55]). Aufgrund seiner Größe, ragt das Zinn Atom aus der Molekülebene heraus. Dadurch erhält das Molekül seine nicht-planare Geometrie.

und die attraktive Wechselwirkung der *tin-down* Moleküle liegen in der Hybridisierung der Sn und der N Orbitale, die zu einem Ladungstransfer in die Molekülebene führt und ein Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene erzeugt. Für die *tin-up* Moleküle ist die Dipol–Dipol Abstoßung größer, als die intermolekulare Anziehung der C–H···N Wasserstoffbrücken [56]. Für die *tin-down* Moleküle ist die Dipol–Dipol Abstoßung durch den zusätzlichen Ladungstransfer zwischen Sn und Ag Substrat verringert, so dass hier eine Netto-Anziehung bleibt, die für die Agglomeration sorgt. Wird die Bedeckung bis zu einer Monoschicht erhöht, bilden sie dicht gepackte Strukturen aus 70% *tin-down* und 30% zufällig verteilten *tin-up* Molekülen.

Weitere Moleküle, die auf dieser ersten geschlossenen Lage adsorbieren, sind stärker vom Ag Substrat entkoppelt. Für die Struktur ist dann hauptsächlich die intermolekulare Wechselwirkung relevant. Bei einer Bedeckung von 1,2 ML sind weniger als 10% der Moleküle in *tin-down* Konfiguration. Für SnPc Moleküle gleicher Ausrichtung sind die Wasserstoffbrückenbindungs-längen geringer, die Attraktion also stärker, so dass sich in der zweiten Schicht Inseln von *tin-down* und *tin-up* Molekülen bilden. Ab der dritten Lage ändert sich das Schichtwachstum von 2D zu 3D, die Moleküle wachsen in Doppellagen, bei denen die Sn Atome im inneren liegen. Bei einer Bedeckung von 2,5 ML sind 75% der Moleküle in der dritten Schicht von Molekülen der vierten Schicht bedeckt. Dieses Wachstumsverhalten ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt.

Stadler et al. [57] haben auf der Grundlage von Beugungsexperimenten mit einer LEED-Optik für Intestitätsprofil Analyse (SPA-LEED) ein detail-

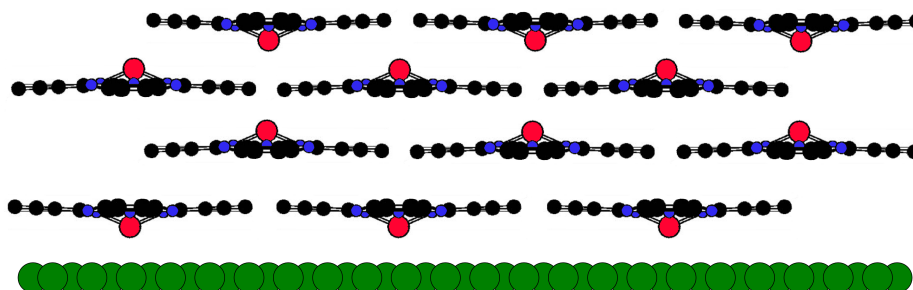


Abbildung 3.8: Modell des Schichtwachstums von SnPc auf Ag (111) nach [13]. Die erste Lage wächst vorwiegend in *tin-down* Konfiguration auf, die folgende in *tin-up*. Beim weiteren Wachstum bilden die Moleküle Doppelschichten mit innen liegenden Sn Atomen.

liertes Phasendiagramm im Bereich von 0,1–1,0 ML aufgestellt, das für Abbildung 3.9 übernommen wurde. Die Analyse zeigt ein temperaturabhängiges Verhalten der intermolekularen Wechselwirkung. Bei Temperaturen oberhalb von $T = 120$ K ist sie repulsiv, bei Temperaturen unterhalb von $T = 120$ K attraktiv. Im einzelnen ergeben sich folgende Phasen: Die G-Phase ist eine inkommensurable, gasartige Phase, die bei Raumtemperatur beobachtet wird. Die Moleküle zeigen eine repulsive intermolekulare Wechselwirkung, die für eine gleichmäßige Verteilung mit maximiertem Abstand der Moleküle auf den Terrassen des Substrates sorgt. Werden weitere Moleküle adsorbiert, nimmt die freie Fläche pro Molekül ab, bis sie sich ab einer Bedeckung von 0,9 ML nicht mehr frei (gasartig) bewegen können. Die Moleküle kondensieren in einer inkommensurablen Überstruktur (I-Phase). Dabei ist die intermolekulare Wechselwirkung immer noch repulsiv, die Fläche pro Molekül verringert sich kontinuierlich mit steigender Bedeckung (0,9–1,0 ML).

Neben diesen Raumtemperatur Phasen existiert eine kommensurable Tief-Temperatur Phase (C-Phase). Bei Bedeckungen im Bereich von 0,5–0,94 ML und Temperaturen unterhalb von 120 K können die Moleküle bevorzugte, kommensurable Adsorptionsplätze einnehmen. Die lokale Bedeckung beträgt in dieser C-Phase immer 0,94 ML, dies ist auch die global maximal mögliche Bedeckung, da oberhalb nicht mehr ausreichend Fläche pro Molekül zur Verfügung steht, um die kommensurablen Adsorptionsplätze einzunehmen. Bei einer global geringeren Bedeckung müssen sich also Inseln bilden, aber Inselwachstum schließt eine repulsive intermolekulare Wechselwirkung aus, denn diese würde die Inseln auseinander treiben. Daher muss sich die Wechselwirkung durch das Kühlen ändern, sie wird von repulsiv auf attraktiv geschaltet.

Als Mechanismus für dieses Verhalten wird ein Ladungstransfer/Rück-

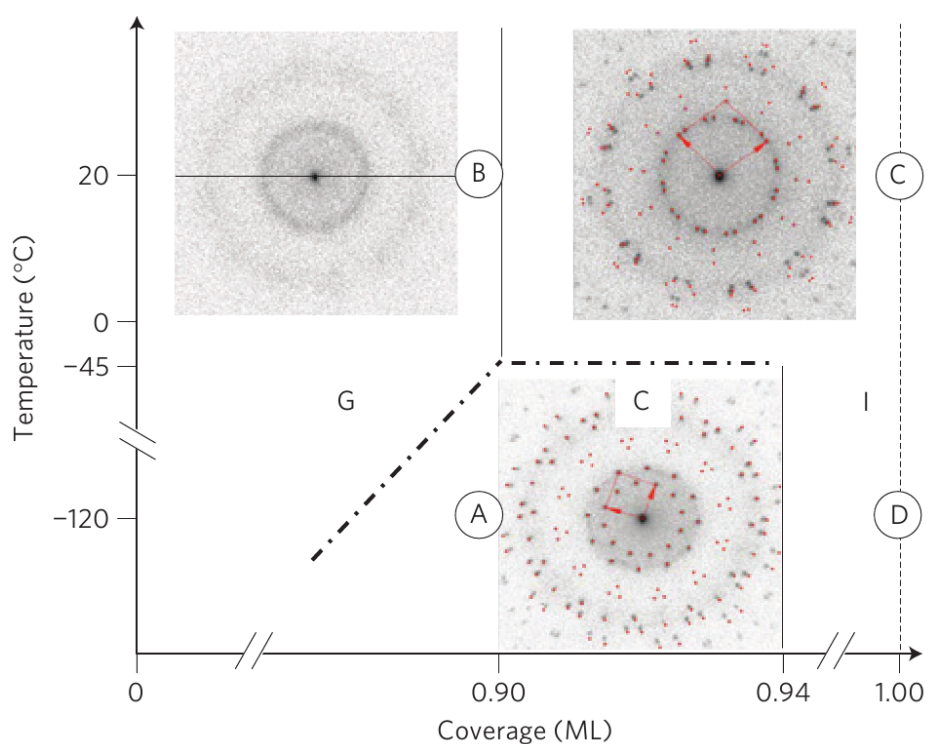


Abbildung 3.9: Phasendiagramm für 0,1–1,0 ML von SnPc auf Ag(111). Gezeigt sind die drei bedeckungs- und temperaturabhängigen Phasen (G, I, C, siehe Text). Zu jeder Phase wird (exemplarisch) ein LEED Bild gezeigt, die Basisvektoren sind eingezeichnet (rote Pfeile). Die Abbildung ist direkt aus [57] entnommen (Figure 1), nicht genannte Bezeichnungen haben hier keine Bedeutung und werden in der Referenz beschrieben.

transfer Modell zwischen Molekül und Substrat vorgeschlagen. Der HOMO-1 von SnPc ist am Sn Atom lokalisiert. In der *tin-down* Konfiguration überlappen Molekül- und Substratorbitale, es kommt zu einem Ladungstransfer vom HOMO-1 in die Ag *sp* und *5d* Bänder und zu einem Rücktransfer ins SnPc LUMO, das am Pc Gerüst lokalisiert ist. Es entstehen Raum-Teilladungszonen, die zu der Abstoßung führen. Dieser Ladungstransfer/Rücktransfer Prozess ist für das *tin-up* Molekül deutlich schwächer, da HOMO-1 und Substratorbitale nicht direkt überlappen. In Verbindung mit Entropie-Effekten ergibt sich auch hier eine repulsive Wechselwirkung. Durch Kühlen nimmt der Einfluss des Substrates zu, die Moleküle adsorbieren an kommensurablen Positionen. Es bildet sich ein geordnetes Muster aus *tin-up* und *tin-down* Molekülen, durch die starke Bindung an das Substrat und die günstigere Dipol–Dipol Wechselwirkung kann die Abstoßung überwunden werden. Alle von Stadler et al. [57] untersuchten Proben wurden zuvor auf 290 °C geheizt, um eventuell vorhandene unterschiedliche Phasen zu eliminieren und die Phasenstabilität allgemein zu erhöhen. Hier liegt ein fundamentaler Unterschied zu der Präparation der Proben von Wang et al. [13] vor, der die unvollständige Übereinstimmung erklärt. Auch die für diese Arbeit präparierten Proben zeigen ein leicht unterschiedliches Verhalten, da hier auch bei Raumtemperatur und Bedeckungen von 0,76–1,0 ML geordnete kommensurable Strukturen gefunden wurden (Kap. 6).

Kapitel 4

n-Butanthiolat auf Au (111)

Die Untersuchungen des Modellsystems Butanthiolat auf Au (111) werden in diesem Kapitel dargestellt, dabei wurde die Desorptionstemperatur bestimmt und mit LEED zwei verschiedene Überstrukturen (der Adsicht zum Substrat) identifiziert. Molekül-, Grenzflächen- und Substratorbitale wurden mit 2PPE untersucht.

4.1 Einleitung

Alkanthiole (C_n) mit kurzen Kohlenstoffketten ($n < 6$) gelten in der Literatur als präparativ schwierig, da sie dazu neigen in geringer Ordnung zu adsorbieren [58]. Paradis et al. [59] fanden jedoch auch dicht gepackte Monoschichten von C4/Au(111) in der von langkettigen Molekülen bekannten und charakteristischen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ bzw. $c(4 \times 2)$ Überstruktur. Dafür sind gut präparierte Substrate mit monoatomar ebenen Terrassen von mindestens 15–20 nm Durchmesser nötig. Für kleinere Terrassen ist die Selbstorganisation durch das ungünstigere Verhältnis von Rand- zu Flächenmolekülen gestört und die Bildung von geordneten Schichten wird behindert. Intrinsisch geringe Ordnung kurzketziger Alkanthiolatschichten, hervorgerufen durch die geringere Van-der-Waals Wechselwirkung der kurzen Rückgrate, ist häufig ein vom Substrat induzierter Effekt.

Neben den genannten Überstrukturen für saturierte Bedeckungen, bilden sich für geringere Bedeckungen so genannte Streifen-Phasen ($p \times \sqrt{3}$ Überstrukturen), bei denen sich die Schwefelatome in einzelnen, parallelen Streifen anordnen und die Alkanrückgrate fast parallel zur Oberfläche liegen. Dabei ist p der Abstand der Streifen in Einheiten der Substratomabstände.

Die Messungen an C4/Au(111) sollen zeigen, ob ex situ präparierte Proben den Ansprüchen von UHV Messungen in Bezug auf Qualität und Stabilität

genügen. Die so hergestellten Proben müssen bei Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen für 2PPE und bei Beschuss mit langsamen Elektronen für LEED Experimente reproduzierbare Qualitäten liefern. Bisher wurden kaum 2PPE Studien von ex situ hergestellten SAMs beschrieben [60–62]. Lindstrom et al. [27] haben interessante 2PPE Daten von Alkanthiolat-SAMs auf Au (111) veröffentlicht. Diese Proben wurden in situ (UHV) durch thermisches Verdampfen präpariert. In dieser Arbeit wurden Bildpotentialzustände und -resonanzen (BP, Kap. 2.4.2) von Hexanthiolat (C6) auf Au (111) beobachtet. Um zu klären, in welchem Umfang Alkanthiolat SAMs, die durch Deposition aus der Flüssigphase hergestellt werden, in angemessener Art und Weise für 2PPE Experimente verwendet werden können, sollen unsere Ergebnisse explizit mit dieser Arbeit verglichen werden, auch im Hinblick auf die Beobachtung von BP bei ex situ hergestellten Proben.

Die Untersuchung solcher Oberflächenzustände ist häufig beschrieben worden und mit Hilfe von 2PPE aus BP lassen sich unterschiedliche Phänomene untersuchen: Die Ordnung von Metalloberflächen [63, 64], Änderungen z. B. der Bindungsenergie oder der Linienbreite der BP durch strukturelle Änderungen geordneter Adsichten oder Adsorption [65, 66] oder Änderungen in der Leitfähigkeit [67] und der Nachweis der Photoisomerisierung von Schalt-Molekülen [68, 69].

Die Bildung der Adsichten hängt von vielen Parametern (Konzentration, Temperatur, Druck, Substratbeschaffenheit etc.) ab, die für diese Arbeit nicht alle kontrolliert werden konnten. Abhängig von diesen Parametern bilden die adsorbierten Moleküle unterschiedliche Überstrukturen aus. Auf die verschiedenen, für diese Arbeit hergestellten Strukturen wird in Kapitel 4.3 genauer eingegangen.

Die einfachste Prozedur SAMs herzustellen, ist die Präparation unter Umgebungsbedingungen. Als Substrat werden häufig dünne Goldfilme, die auf Glimmer oder Glas aufgedampft werden, eingesetzt. Diese können vor der Molekülbedeckung mit Säuren oder durch vorsichtiges Ausglühen mit einer Gasflamme gereinigt werden [70, 71]. In wenigen Experimenten wurden auch Einkristalle eingesetzt [34, 50], die zusätzlich durch Ionenbeschuss und Heizzyklen gereinigt werden [72] und welche so hochqualitative UHV Substrate darstellen.

Dünne Goldfilme sind ein günstiges Substrat, sie lassen sich einfach einsetzen und können lokal eine hohe Ordnung aufweisen. Daher erfreuen sie sich großer Beliebtheit, gerade bei Messungen mit guter Ortsauflösung. Die hier eingesetzten Messmethodiken PES und LEED sind intrinsisch ortsintegrierend und in den 2PPE Testmessungen an dünnen Filmen von Gold auf Glas zeigten sich Oberflächen geringer Homogenität, deren Austrittsarbeit lateral deutlichen Schwankungen unterliegt. Zusätzlich erwiesen sich diese

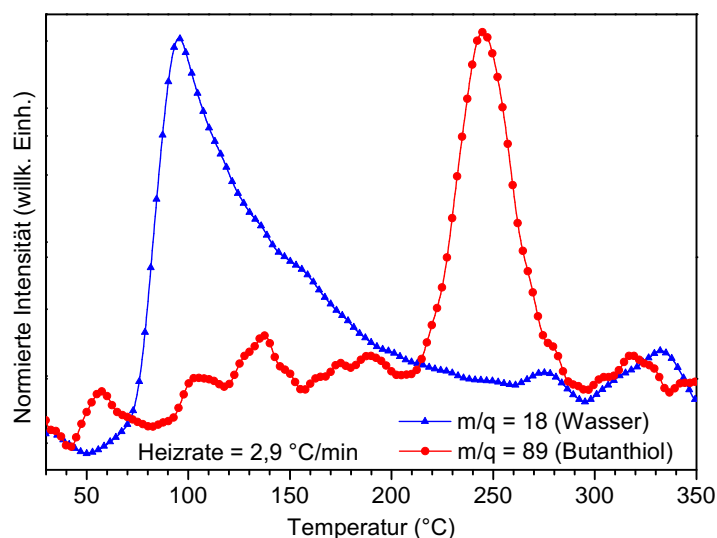


Abbildung 4.1: TDM: Restgas Analyse mit dem Quadrupol Massenspektrometer für die Massen-Ladungsverhältnisse $m/q = 18$ (Wasser) bzw. 89 (Butanethiolat)

Substrate als nicht geeignet für strukturelle LEED Untersuchungen, da kein Beugungsbild sichtbar war. Aus diesen Gründen wurden die C4/Au(111) Proben auf Au (111) Einkristallen präpariert.

Durch thermische Aktivierung von Alkanthiol SAMs können Defekte und Fehlstellen ausgeheilt werden [73]. Um die Proben dabei nicht zu zerstören, muss ihre thermische Stabilität bekannt sein. Die Bindungsenergien von Adsorbaten lassen sich mit Hilfe der TDS (Kap. 2.3) bestimmen. Die Möglichkeiten der Temperaturmessung am Experiment bieten nicht die für eine quantitative Auswertung von TDS nötige Genauigkeit. Es lassen sich aber einfache TDM durchführen, die qualitativen Aufschluss über Desorptionstemperaturen geben.

In Abbildung 4.1 ist das Ergebnis der TDM dargestellt. Die blaue Kurve zeigt den Partialdruck für das Massen-Ladungsverhältnis $m/q = 18$, also Wasser. Das Maximum liegt erwartungsgemäß bei 100 °C. Die rote Kurve ($m/q = 89$, Butanethiolat) zeigt bei 250 °C ein Maximum. Daraus lässt sich, auch bei der eingeschränkten Genauigkeit der Messung der Proben temperatur, eine gute thermische Stabilität der Proben bis ca. 200 °C, dem Anfang des Desorptionspeaks, ableiten. Bis zu dieser Temperatur können die Proben geheizt werden, ohne dass C4 Moleküle in großem Umfang thermisch desorbiert werden, d. h. die Probe verändert oder zerstört würde.

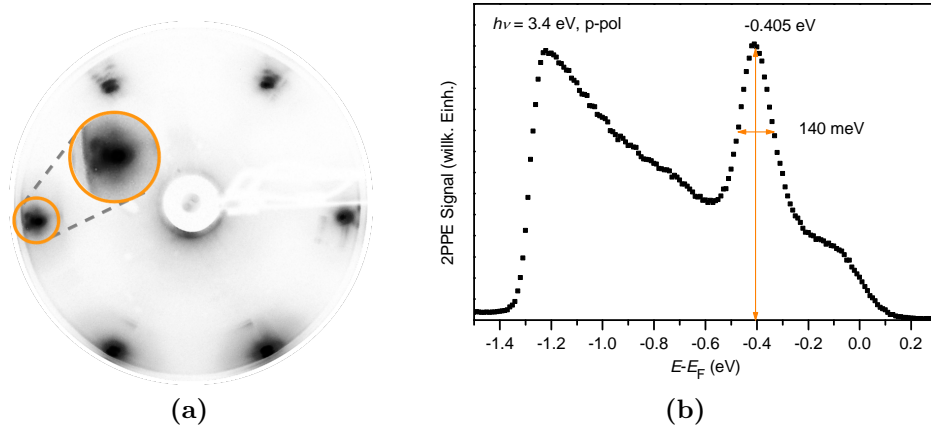


Abbildung 4.2: Charakterisierung des gereinigten Au (111) Einkristalls. (a) LEED Beugungsmuster mit der charakteristischen sechsfachen Aufspaltung der Beugungspunkte durch die $22 \times \sqrt{3}$ Herringbone Rekonstruktion [74, 75]. (b) 2PPE Spektrum mit dem Shockley Oberflächenzustand. Die Anfangszustandsenergie und die Breite der Signatur des SS sind mit Pfeilen markiert.

4.2 Präparation der Butanthiolat Schichten auf Au (111)

Um aus ex situ Präparation C4 Schichten hoher Reinheit für Elektronenbeugung und PES im UHV herzustellen, wurde die Anordnung so gewählt, dass die Proben nicht der Umgebungsluft ausgesetzt werden, um die im vorherigen Kapitel erwähnten Quellen zur Verunreinigung der Proben zu minimieren. Dies sind Kontamination durch Wasser oder durch Sauerstoff aus der Luft und durch Lösungsmittel endlicher Reinheit. Als Lösungsmittel wurde daher DCM der höchsten Reinheitsstufe verwandt (Merck, für Spektroskopie, Reinheit $>99,9\%$). Andere direkte präparative Einflüsse beim Einlegen in die Moleküllösung können durch intensive Reinigung der Gefäße minimiert werden. Also wurden diese in Säure ausgekocht oder mit Aceton und anschließend mit Ethanol (Merck, für Spektroskopie, Reinheit $>99,9\%$) im Ultraschallbad gereinigt.

Als Substrat für die Präparation der C4 SAMs wurde ein kommerzieller Au (111) Einkristall (Mateck, Orientierungsgenauigkeit $< 0,1^\circ$, Oberflächenrauigkeit $< 0,03 \mu\text{m}$, Reinheit 99,999%) verwandt. Dieser wurde vor der Adsorption der C4 Moleküle im UHV (Basisdruck $< 1 \times 10^{-10}$ mbar) durch wiederholte Zyklen von Ar^+ -Ionen sputtern ($E_{\text{Ion}} = 500$ eV) und heizen (970 K) gereinigt.

Bevor die Moleküle aufgebracht wurden, wurde die Reinheit der unbedeckten Oberfläche experimentell überprüft. Dies geschah durch Beugung mit niederenergetischen Elektronen (LEED) und zeigte anhand der sechsfachen Aufspaltung der Beugungspunkte, ob sich die $22 \times \sqrt{3}$ Herringbone Rekonstruktion der Au (111) Oberfläche gebildet hat (siehe Abb. 4.2(a)) [74, 75], die charakteristisch für eine sauber präparierte Oberfläche ist. Alternativ wurden die charakteristischen 2PPE Merkmale (Energie und spektrale Breite) des Shockley Oberflächenzustands (SS, Kap. 2.4.1) und des BP ($n = 1$) der Au (111) Oberfläche spektroskopisch untersucht (siehe Abb. 4.7(a) und 4.2(b)).

Für die Deposition der C₄-Moleküle aus der Flüssigphase wurde der unbedeckte im UHV gereinigte Au (111)-Kristall von der UHV-Kammer in einen Vakuum-Probenkoffer transferiert und so unter Vakuum Bedingungen in eine mit Argon-Überdruck gefüllte Glovebox gebracht. Dort wurde der Kristall aus dem Probenkoffer ausgeschleust und für 2–67 h in die vorbereitete 1 mmol Lösung von Butanthiol (Merck, für Synthese, Reinheit >98 %) in DCM eingetaucht. Nach Ablauf der Einlegezeit wurde die Probe aus der Lösung entnommen und mit reinem Lösungsmittel gespült, um nicht adsorbierte Moleküle zu entfernen. Dann wurde die Probe in der Argon-Atmosphäre getrocknet, wieder in den, nun Argon gefüllten, Probenkoffer geschleust, welcher dann an das UHV-System angeschlossen wurde. Nach dem Abpumpen, konnte die Probe in die Analysekommer transferiert werden, ohne mit Umgebungsluft in Kontakt geraten zu sein. Spektroskopisch untersucht wurden nur Proben mit einer Einlegedauer von 6 h (siehe Kap. 4.4), wie im folgenden diskutiert wird.

4.3 Adsorptionsgeometrie von C₄ auf Au (111)

Alkanthiole verschiedener Kettenlängen adsorbieren auf Au (111) Oberflächen in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur, wenn sie im Vakuum oder aus Lösung (z. B. Ethanol) deponiert werden. STM Bilder mit molekularer Auflösung zeigen unterschiedliche Höhen für die einzelnen Moleküle der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Anordnung. Diese Höhenmodulation lässt sich als $(3 \times 2\sqrt{3})$ Überstruktur beschreiben. In der Literatur wird sie meist als $c(4 \times 2)$ Struktur, bezüglich des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Gitters, bezeichnet [76, 77]. Erklärungen für diese Modulation sind unterschiedliche Adsorptionsplätze [78] oder verschiedene Verdrehungen der Alkanrückgrate [77].

Diese Strukturen sind charakteristisch für SAMs aus Alkanthiolaten auf

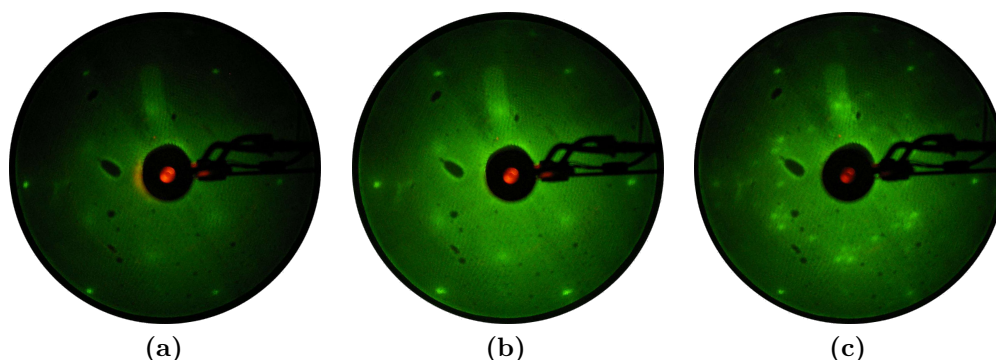


Abbildung 4.3: LEED Muster eines C4/Au(111) SAMs in der Streifen-Struktur ($E_{\text{kin}} = 43 \text{ eV}$) (a) Bei Raumtemperatur scheint das Beugungsmuster einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur aufzutreten. (b) Nachdem die Probe kurz auf $T = 340 \text{ K}$ geheizt wurde, sieht man auch bei Raumtemperatur die Beugungspunkte deutlicher. (c) Die zuvor geheizte Probe wurde nun auf 125 K gekühlt. Die $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Struktur kann erst bei dieser Temperatur aufgelöst werden.

Au(111) mit voller Bedeckung. Daneben werden auch geordnete Strukturen für geringere Bedeckungen beobachtet. Diese nicht gesättigten Bedeckungen werden auf zweierlei Arten hergestellt: Bei der Gasphasen-Präparation adsorbieren die Moleküle zuerst liegend, d. h. das Kohlenwasserstoffrückgrat ist parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Sie richten sich erst bei größeren Bedeckungen auf. In diesem Anfangsstadium bilden sich streifenförmige Niederbedeckungsphasen, die $p \times \sqrt{3}$ Strukturen. Solche Strukturen können auch durch Desorption von Molekülen aus zuvor dicht gepackten, aus Lösung präparierten Schichten erzeugt werden. In diesen streifenförmigen Strukturen haben die Alkanrückgrate die gleiche Ausrichtung und die Moleküle sind entweder gleichförmig angeordnet, Schwefelanker weisen also immer auf die funktionelle Methylgruppe, oder wechselseitig, Schwefelanker weisen dann immer auf Schwefelanker und funktionelle Methylgruppe immer auf funktionelle Methylgruppe. Daneben finden sich in der Literatur auch dicht gepackte Streifenstrukturen, die bei größeren Neigungswinkeln [2, 79, 80] oder unterschiedlichen Adsorptionsplätzen [2, 81, 82] entstehen. Ebenso werden gestreifte Phasen von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Strukturen beschrieben, die durch periodisch fehlende Reihen entstehen [2, 83, 84].

Bei der Untersuchung der C4 Schichten mit LEED zeigt sich, dass die Proben temperatur sehr großen Einfluss auf die Qualität und das Auflösungsvermögen der Messung hat. Dies wird anhand der Messreihe in Abbildung 4.3 deutlich, die mit einer Probe durchgeführt wurde. Im Teilbild (a) scheint

man das Beugungsmuster der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur zu erkennen. Wird die Probe zunächst kurz auf $T = 340$ K geheizt, d. h. unterhalb der Desorptionstemperatur von C4, ist das Beugungsbild bei danach gleichen Messparametern deutlicher zu erkennen. Durch diesen Heizschritt kann Wasser, das durch die ex situ Präparation auf die Probe gelangt ist, entfernt werden und die durch thermische Energie erhöhte Mobilität führt zu einer Verbesserung der Ordnung der Moleküle. Das verbesserte Beugungsbild spiegelt dies wieder. Kühlt man eine solche Probe auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff, so lässt sich das wirkliche Beugungsmuster auflösen und man erkennt, dass die Probe die $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Struktur aufweist (siehe auch Abb. 4.4(a)).

Unter den hier genutzten Bedingungen (Präparationsschema und Untersuchung im UHV) bilden sich zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien von C4/Au, deren unterschiedliche LEED Beugungsmuster in Abbildung 4.4(a) und (b) gezeigt sind. LEED Bilder sind die Darstellung der Oberfläche im reziproken Raum (Kap. 2.2). Um diese Darstellung einer realen Oberfläche zuzuordnen, werden aus möglichen Adsorptionsgeometrien Beugungsmuster simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen. Für die Simulationen wurde die Software LEEDpat [16] von Hermann und Van Hove eingesetzt. Die Ergebnisse der Simulation werden mit den original Messdaten auf Übereinstimmung verglichen. Die Simulation des Beugungsmusters aus Abbildung 4.4(a) ergibt, dass es sich um die in der Literatur wohl bekannte $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Struktur handelt, mit einem Wert für den Streifenabstand von $p \approx 9$ (Abb. 4.4(c) und (e)).

Die andere beobachtete Struktur ist in Abbildung 4.4(b) gezeigt. Diese bildete sich bis auf einen Fall erst nach dem Heizen der Probe auf Temperaturen oberhalb von 353 K. Auch für dieses Beugungsmuster lässt sich durch Simulation eine Übereinstimmung der Oberflächenstruktur im reziproken Raum finden. Sie wird durch eine $p(4 \times 4)$ Überstruktur im realen Raum geliefert (Abb. 4.4(d) und (f)). Für eine solche Adsorptionsgeometrie finden sich bisher keine Beispiele in der Literatur.

Die Abgrenzung dieser beiden Strukturen nach der thermischen Aktivierung ist nicht exakt, da in einem Fall die $p(4 \times 4)$ Struktur schon bei Raumtemperatur ohne zusätzliche thermische Aktivierung entstand, und die $p \times \sqrt{3}$ Struktur auch oberhalb der Temperatur von $T = 353$ K beobachtet wurde.

Sowohl die $p \times \sqrt{3}$ als auch die $p(4 \times 4)$ sind keine Strukturen maximaler Bedeckung. Aus den Basisvektoren der Überstrukturen in Abbildung 4.4(e) und (f) kann man berechnen wie viele Substratome die Elementarzelle überdeckt. Dies ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst, in der der Bedeckungsgrad bezüglich der Substratome angegeben ist. Die Elementarzelle der $p \times \sqrt{3}$

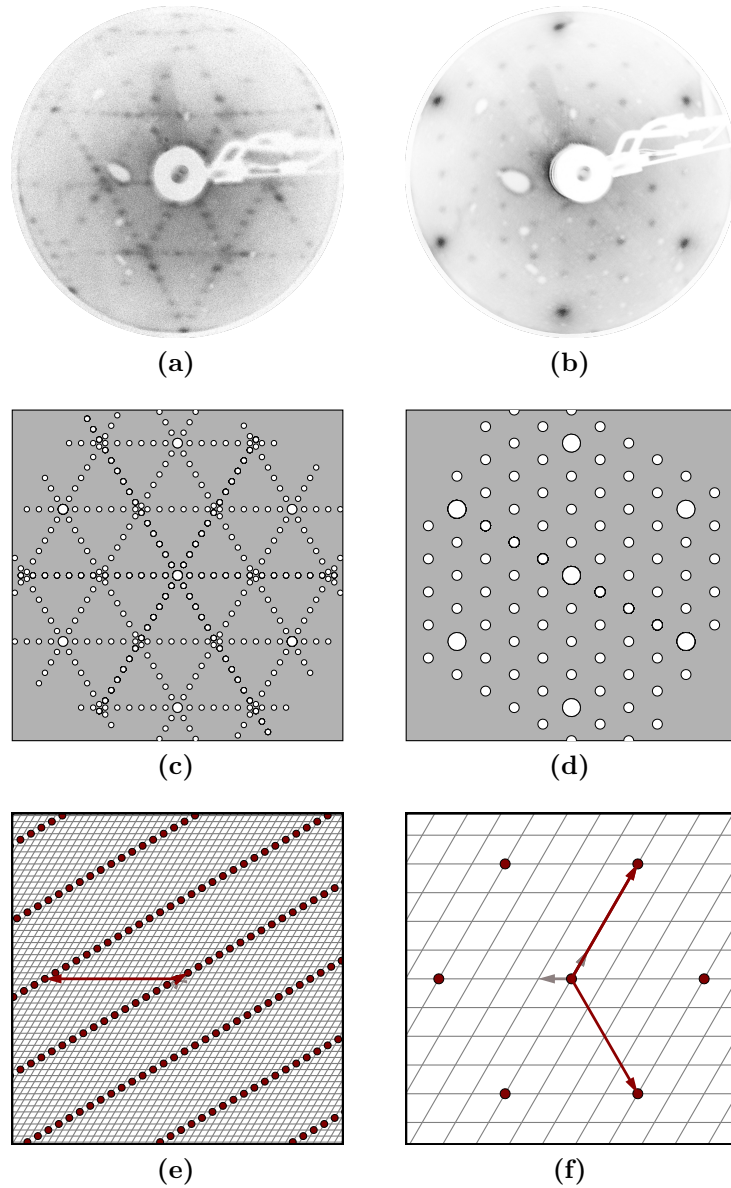


Abbildung 4.4: (a)–(b) Experimentelle LEED Daten von zwei Überstrukturen von C4 auf Au (111), $E_{\text{kin}} = 43 \text{ eV}$ und (c)–(f) Simulationen der beiden Überstrukturen mit LEEDpat [16]. Bei der Darstellungen im reziproken Raum werden die simulierten Beugungsmaxima als Punkte, wie sie auf einem LEED Schirm zu sehen sind, gezeigt. Die Darstellungen im realen Raum zeigen die Streukörper als Punkte auf dem Netz der Oberflächenatome. (a) Experiment: $p \times \sqrt{3}$. (b) Experiment: $p(4 \times 4)$. (c) Simulation: $p \times \sqrt{3}$ (reziproker Raum). (d) Simulation: $p(4 \times 4)$ (reziproker Raum). (e) Simulation: $p \times \sqrt{3}$ (realer Raum). (f) Simulation: $p(4 \times 4)$ (realer Raum).

Überstruktur enthält ein Molekül und 38 Substratome, damit ist die Bedeckung geringer als die der $p(4 \times 4)$ Überstruktur, deren Elementarzelle ein Molekül und 25 Substratome enthält. Der Umstrukturierung von $p \times \sqrt{3}$ nach $p(4 \times 4)$ geht also keine (thermisch aktivierte) Desorption von C4 Molekülen voraus, die das Gleichgewicht zwischen intermolekularer Wechselwirkung und Molekül-Substrat Wechselwirkung ändern würde und so die Neuordnung anregen könnte. Da die $p(4 \times 4)$ Überstruktur eine lokal höhere Moleküldichte hat, muss es also zu einer Umstrukturierung der Moleküle kommen, an deren Ende sich Inseln höherer Bedeckung gebildet haben, auf Kosten von unbedeckten Bereichen, da keine zusätzlichen Moleküle auf die Oberfläche gelangen können.

Tabelle 4.1: Bedeckungsgrad der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur (gesättigten Bedeckung) und der in dieser Arbeit präparierten Überstrukturen. Angegeben sind die Substratome pro C4 Molekül.

Überstruktur	Substratome pro Molekül
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	6
$p(4 \times 4)$	25
$p \times \sqrt{3}$	38

Die Präparationsparameter für die C4 Schichten sind Einlegezeit in der Präparationslösung und thermische Behandlung nach der Präparation im UHV. In Abbildung 4.5 sind die $p(4 \times 4)$ und $p \times \sqrt{3}$ Überstrukturen, die in 16 LEED Studien untersucht worden sind, gegen diese Parameter aufgetragen. Die $p(4 \times 4)$ Struktur ist die Phase mit der lokal höheren Bedeckung (Tab. 4.1). Es zeigt sich, dass bis auf eine Ausnahme, diese $p(4 \times 4)$ Struktur erst nach thermischer Aktivierung ab $T = 80^\circ\text{C}$ auftritt. Die $p \times \sqrt{3}$ Struktur scheint unter den Bedingungen der ex situ Präparation aus DCM-Lösung und anschließendem Einschleusen ins UHV ohne weitere thermische Aktivierung angenommen zu werden. Sie kann auch bei Temperaturen oberhalb von $T = 120^\circ\text{C}$ noch stabil sein. In einem Fall konnten beide Phasen nebeneinander bestehen. Um ein Phasendiagramm der Überstrukturen $p(4 \times 4)$ und $p \times \sqrt{3}$ aufzustellen müssen weitere Parameter kontrolliert werden.

Die Präparation von geordneten, dicht gepackten Adsichten kurzkettiger Alkanthiole erfordert eine hohe Qualität des Substrats (Au(111) Einkristall). Vor der Bedeckung wurde das Substrat spektroskopisch und durch Elektronenbeugung untersucht. Dabei wurde entweder auf Bindungsenergie und Halbwertsbreite des Shockley Oberflächenzustands oder auf das Vor-

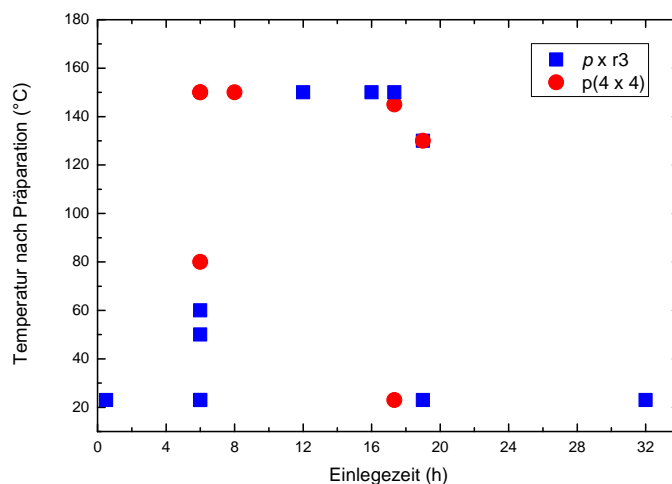


Abbildung 4.5: Die Überstrukturen $p \times \sqrt{3}$ und $p(4 \times 4)$ aufgetragen gegen die Parameter Einlegezeit und Temperatur, auf die nach der Präparation geheizt wurde.

handensein der Herringbone Rekonstruktion, die man an der Aufspaltung der Beugungspunkte erkennt, geachtet (Abb. 4.2). Diese Charakterisierungen zeigen, dass der Au (111) Kristall sehr gut präpariert wurde. Dennoch lassen sich keine Proben mit der dicht gepackten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur herstellen. Eine mögliche Erklärung ist das verwendete Lösungsmittel DCM. Ergebnisse von Lee et al. [26] zeigen für Oktanthiol unterschiedliche SAM Strukturen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Bei Verwendung von Ethanol, das auch in der großen Mehrzahl der Studien zu Alkanthiolat SAMs auf Au (111) verwendet wird, bildete sich ein wohlgeordneter SAM mit der $c(4 \times 2)$ Überstruktur. Bei ansonsten gleichen Präparationsbedingungen (1 mmol Lösung, Lösungsmitteltemperatur 50°C , Einlegedauer 12 h), aber der Verwendung von Dekan als Lösungsmittel, entstand ein völlig ungeordneter SAM. Die Verwendung von Toluol wiederum brachte auch einen sehr geordneten SAM hervor, allerdings in einer Streifen-Struktur. Die Bedeutung der Präparationsparameter für die Probenstruktur wird dadurch noch einmal unterstrichen.

Eine weitere Erklärung dafür, dass die in dieser Arbeit präparierten SAMs nicht die dicht gepackte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur aufweisen, ist die Beobachtung, dass die adsorbierten Moleküle bei Raumtemperatur, besonders an Defektstellen, sukzessive desorbieren können, bis der Bedeckungsgrad die Ausbildung einer Streifen-Struktur begünstigt [59, 72]. Poirier et al. [72] sprechen von einem geringen Dampfdruck der C4/Au (111) SAMs bei Raumtemperatur, so dass davon ausgegangen werden kann, dass durch Desorption unter UHV

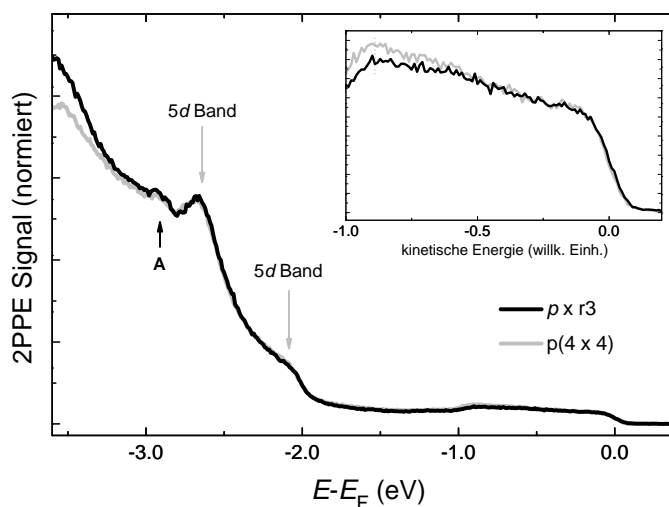


Abbildung 4.6: 2PPE Spektren von zwei unterschiedlichen C4/Au(111) SAMs, aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 4,59$ eV. Das Spektrum der $p \times \sqrt{3}$ Überstruktur ist in schwarz dargestellt, das der $p(4 \times 4)$ in grau. Die kleine Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Energiebereichs nahe der Fermi-Energie. In diesem Ausschnitt sieht man eine kleine Abweichung im Spektralen Gewicht zwischen beiden Proben. Eine Peakverschiebung lässt sich nicht ableiten.

Bedingungen die Streifen-Struktur schnell entsteht.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die Ursache für das Ausbleiben der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ oder $c(4 \times 2)$ Strukturen in der Kombination aus dem verwendeten Lösungsmittel DCM und der Untersuchung im UHV zu suchen ist.

Die exakten Parameter, die für die Ausbildung der beiden verschiedenen Überstrukturen verantwortlich sind, d. h. die die Adsorptionsgeometrie festlegen, lassen sich nicht eindeutig bestimmen. Dies stellt jedoch für die folgenden spektroskopischen Untersuchungen (Kap. 4.4) keine Einschränkung dar, da diese verschiedenen Strukturen in 2PPE Spektren keine Verschiebung der molekularen Signaturen zeigen, sondern nur ein geringfügig unterschiedliches spektrales Gewicht, wie man in Abbildung 4.6 erkennt.

4.4 Zwei-Photonen Photoelektronen Spektroskopie von C4 auf Au (111)

In diesem Kapitel wird das Potential ex situ präparierter SAMs für 2PPE Messungen im UHV diskutiert. Für die 2PPE Experimente wurde Laserlicht

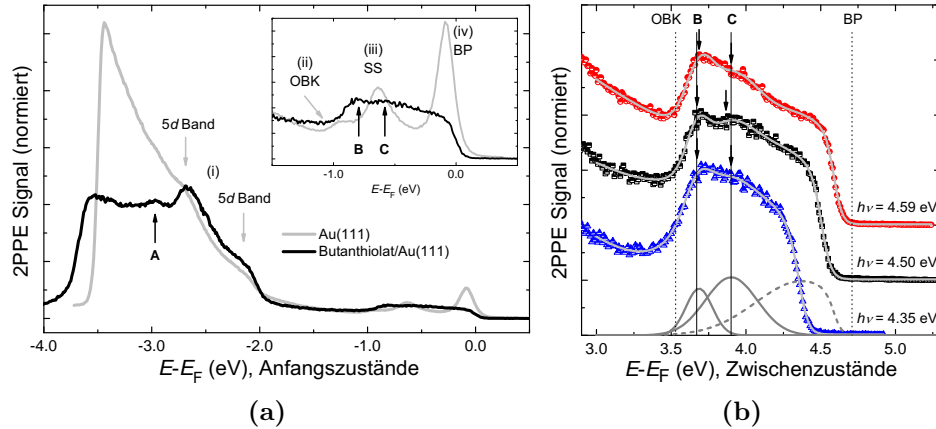


Abbildung 4.7: (a) 2PPE Spektren der unbedeckten und der C4 bedeckten Au (111) Oberfläche, aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 4,50$ eV, bei einer Probenentemperatur von 130 K. Die kleine Abbildung zeigt eine Nahaufnahme des hochenergetischen Teils des Spektrums. Der Shockley Oberflächenzustand (SS), die obere sp Bandkante (OBK) und die niederenergetische Flanke der ($n = 1$) Bildpotentialresonanz (BP) der unbedeckten Au (111) Oberfläche sind gekennzeichnet. Die Peaks A, B und C sind elektronische Zustände, die nach Adsorption der C4 Monoschicht erscheinen. (b) Hochenergetischer Bereich des 2PPE Spektrum für Anregung mit drei verschiedenen Photonenenergien. Die angegebenen Energien sind Zwischenzustandsenergien $E - E_F$ für unbesetzte Zustände zwischen Fermi- und Vakuum-Niveau. BP (gepunktete senkrechte Linie) zeigt die erwartete Peak-Position der ($n = 1$) Bildpotentialresonanz der Oberfläche, OBK zeigt die Energie der spektralen Signatur von der oberen sp -Bandkante (gepunktete senkrechte Linie). Die grauen Kurven sind Ergebnisse eines Fits mit drei Gaussprofilen für den relevanten spektralen Bereich (Details siehe Text). Die schwarzen Pfeile markieren die Peak-Positionen von B und C aus den jeweiligen Fits, die schwarzen vertikalen Linien zeigen den Mittelwert für B und C aus diesen Fits. Die dunkelgrauen Kurven (zwei durchgezogen, eine gestrichelt) am unteren Teil der Grafik sind die Fits der einzelnen Peaks des 2PPE Spektrums, aufgenommen mit $h\nu = 4,59$ eV (Details siehe Text).

der dritten Harmonischen des Ti:Saphir-Lasers verwendet (Kap. 2.6). Die Ergebnisse können so direkt mit Daten aus der Literatur für in situ präparierte C6 SAMs verglichen werden [27, 67].

In Abbildung 4.7(a) werden 2PPE Spektren der sauberen Au(111) Oberfläche und der C4 bedeckten Oberfläche verglichen. Sie sind jeweils mit p -polarisiertem Licht bei einer Photonenenergie von 4,50 eV aufgezeichnet. Die kleine Abbildung hebt den hochenergetischen Teil der 2PPE Spektren hervor. Vier Hauptmerkmale können in den Spektren der unberührten Au(111) Oberfläche identifiziert werden: (i) die charakteristischen Gold $5d$ -Valenzbänder bei Anfangszuständen mit Energien unterhalb von -2 eV, die von einem starken Untergrund aus Sekundärelektronen überlagert werden, (ii) eine Signatur der oberen Au(111) sp -Bandkante (OBK), (iii) der Au(111) Shockley Oberflächenzustand (SS) und (iv) ein Peak am hochenergetischen Energie-Cutoff des Spektrums, der einer off-resonanten Bevölkung der ($n = 1$) Bildpotenzial-Resonanz (BP) der Au(111) Oberfläche zugeordnet wird. Aus der Position der niederenergetischen Kante des 2PPE Spektrums wird die Austrittsarbeit von 5,50 eV bestimmt in Übereinstimmung mit 2PPE Referenzdaten [85].

Durch die Flüssigphasendeposition des C4 SAM wird das 2PPE Spektrum stark modifiziert. Die niederenergetische Kante des Spektrums wird zu niedrigeren Energien verschoben, woraus sich eine Reduktion der Austrittsarbeit auf einen Wert von 5,25 eV ableitet. Im Bereich der Au $5d$ Bänder ist der Sekundäruntergrund deutlich reduziert und 1 eV unterhalb der d Bänder entsteht eine neue spektrale Signatur (A). Diese ist einem besetzten Orbital zuzuschreiben, da sich für Anregung mit verschiedenen Photonenenergien die gleiche Anfangszustandsenergie ergibt (Abb. 4.8 und Kap. 2.1). Im Energiebereich nahe der Fermikante E_F tritt an Stelle des SS und der BP ($n = 1$) ein kastenförmiges, breites Merkmal mit einem Peak am niederenergetischen Anstieg und schwachen Intensitätsänderungen bei höheren Energien.

Abbildung 4.7(b) zeigt 2PPE Daten von diesem Energiebereich, die mit drei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen wurden. Die Energieskala der Abbildung wurde hier auf Zwischenzustandsenergien der unbesetzten Orbitale zwischen Fermi-Energie E_F und Vakuumenergie umgerechnet. Ein qualitativer Vergleich der drei Spektren zeigt, dass mindestens zwei verschiedene Peaks zu der breiten Struktur beitragen. Der niederenergetischere Peak B und ein zweiter Peak C. Letzterer modifiziert die Spektren in unterschiedlicher Weise: Im 2PPE Spektrum, das mit $h\nu = 4,35$ eV aufgenommen wurde, ist er als Schulter sichtbar, im Spektrum mit $h\nu = 4,50$ eV ist er als breites lokales Intensitätsmaximum sichtbar und im Spektrum mit $h\nu = 4,59$ eV sorgt er für die asymmetrische, dreieckige Form. Multi-Gaußprofil-Fits (graue Kurven in Abb. 4.7(b)) reproduzieren die kastenförmige Struktur der Daten bei Verwendung von drei Peaks. Für die Fits wird der 2PPE Untergrund

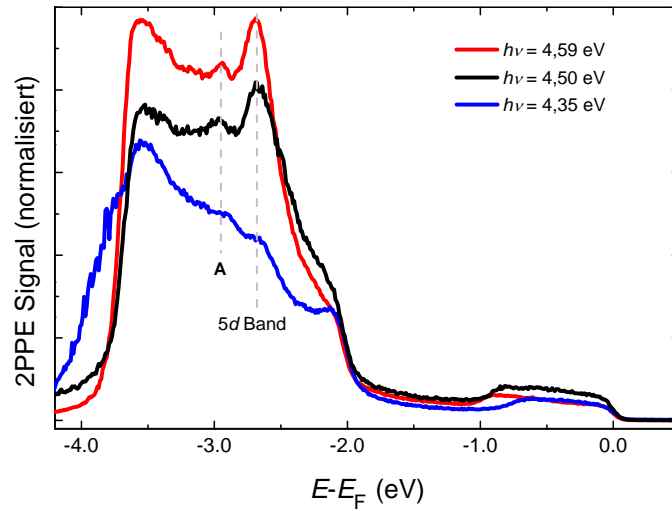


Abbildung 4.8: 2PPE Spektren von C4/Au(111) für Anregung mit drei verschiedenen Photonenenergien $h\nu = 4,35$ eV, $4,50$ eV und $4,59$ eV. Die Energieskala $E - E_F$ gibt die Anfangsenergie besetzter Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus an. Die Positionen von Peak A und der Signatur der $5d$ Bänder sind markiert (gestrichelte senkrechte Linien).

in diesem Energiebereich durch die abfallende Flanke eines Gaußpeaks angenähert und die gesamte spektrale Verteilung ist mit einer Fermi-Dirac (FD)-Verteilung gewichtet. Für die Peakpositionen von B und C ergeben die Fits der drei 2PPE Spektren hoch konsistente Energien $E - E_F$ von $3,7$ eV und $3,9$ eV [siehe schwarze Pfeile in Abb. 4.7(b)]. Die Übereinstimmung der Peak-Positionen auf der Zwischenzustandsenergieskala zeigt darüber hinaus, dass beide Peaks von unbesetzten Zuständen stammen. Die Fit-Ergebnisse für den dritten Peak (gestrichelte dunkelgraue Linie an der Unterseite) liefern weniger zufriedenstellende Übereinstimmungen ihrer Energien und es ergibt sich keine systematische Verschiebung der Zwischenzustandsenergie, so dass dieser Peak weder einem Anfangs- noch einem Endzustand zugeordnet werden kann [86]. Das Maximum dieses Peaks liegt sehr nahe des FD-Cutoffs des 2PPE Spektrums und überschreitet diesen teilweise, was einen zuverlässigen Fit verhindert und zu dieser Inkonsistenz der gefitteten Peakenergien führt.

Abbildung 4.9(a) vergleicht 2PPE Spektren von C4/Au(111) im Energiebereich nahe der Fermienergie E_F , die mit p - und s -polarisiertem Laserlicht ($h\nu = 4,50$ eV) aufgenommen wurden. Auch wenn das relative spektrale Gewicht der Zwischenzustände B und C sich geändert hat, bleiben die Signaturen beider Zustände auch bei Anregung mit s -polarisiertem Licht deutlich sichtbar. Ein ausgeprägter Verlust spektralen Gewichts ist in der Nähe von E_F zu beobachten. Das vom Thiolat induzierte besetzte Orbital (Peak A, Abb. 4.7(a))

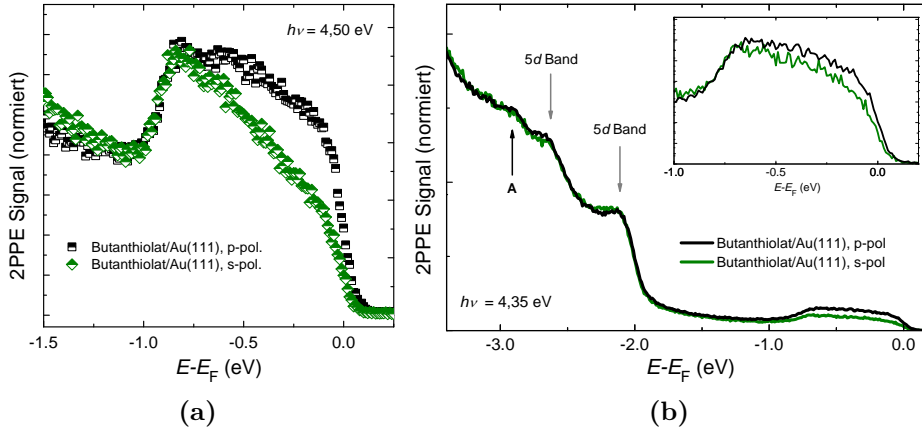


Abbildung 4.9: 2PPE Spektren von C4/Au, Anregung mit p - und s -polarisiertem Laserlicht. (a) Hochenergetischer Teil des 2PPE Spektrums aus Abbildung 4.7(a). (Photonenenergie $h\nu = 4,50$ eV). (b) Das bestetzte C4 SAM induzierte Orbital Peak A kann sowohl mit p - als auch mit s -polarisiertem Laserlicht angeregt werden. (Photonenenergie $h\nu = 4,35$ eV)

in der d -Band Region ist sowohl mit p - als auch mit s -polarisiertem Licht anregbar, wie in Abbildung 4.9(b) deutlich wird. In der kleinen Abbildung ist wiederum die Polarisationsabhängigkeit der Photoemission nahe der Fermienergie E_F zu erkennen (hier mit $h\nu = 4,35$ eV), allerdings etwas schwächer ausgeprägt als bei Anregung mit $h\nu = 4,50$ eV (Abb. 4.9(a)).

Qualitativ stimmen die 2PPE Daten der ex situ hergestellten C4/Au (111) SAMs in der Nähe von E_F gut mit 2PPE Daten von in situ (UHV) präparierten C6/Au (111) SAMs überein [27]. Interessanterweise ähnelt das Spektrum des C4 SAM in der $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Phase (aufgezeichnet mit $h\nu = 4,59$ eV) dem Spektrum des C6 SAMs in der $c(4 \times 2)$ Phase, das bei gleicher Photonenergie aufgezeichnet wurde (Abbildung 1(C) in Referenz [27]). Auch diese Daten zeigen einen deutlichen Peak bei einer Zwischenzustandsenergie $E - E_F = 3,7$ eV mit einer charakteristischen spektralen Asymmetrie. Lindstrom et al. [27] folgen der Interpretation für frühere 2PPE Studien zu Thiolaten auf Cu (111) [87] und Ag (111) [88] und weisen diese Signatur der unbesetzten σ^* Resonanz der Schwefel-Gold Bindung zu. Die spektrale Asymmetrie wurde in der Arbeit nicht berücksichtigt und somit keinerlei Zusammenhang zu einem zusätzlichen Elektronen-Orbital hergestellt. Allerdings berichten die gleichen Autoren in einer anderen Arbeit mit bichromatischer 2PPE von anderen Alkanthiolat SAMs in der $c(4 \times 2)$ Phase auf Au (111) von der Beobachtung eines zusätzlichen Zustands [89]. Sie schreiben diesen einem Grenzflächenzustand (GZ) [90, 91] zu, der an der Schnittstelle von SAM und

Gold-Substrat lokalisiert ist [89]. Die Position dieses Zustands ist nahezu unabhängig von der Länge des Alkanrückgrats und befindet sich ungefähr 350 meV oberhalb der σ^* -Resonanz, also in der Nähe des Werts, der für Peak C in dem 2PPE Spektrum aus Abbildung 4.7 abgelesen wird. Jedoch wurde ein solcher Grenzflächenresonanzzustand bisher noch nicht für die $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Phase beobachtet.

Das Referenzsystem dieser Untersuchungen von C4/Au(111) ist die $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Phase des C6 SAMs, die neben der σ^* Resonanz zwei zusätzliche Peaks zeigt, die der ($n = 1$) und ($n = 2$) Bildpotenzialresonanz zugeordnet wurden [27]. Hier sind diese Zustände wegen der höheren Austrittsarbeit von C4/Au(111) im Vergleich zu den C6 SAMs (5,25 eV statt 4,59 eV) nicht zugänglich. Diese Abweichung in der Austrittsarbeit kann auf die unterschiedliche Kettenlänge der beiden Moleküle in Kombination mit unterschiedlichen Neigungswinkeln nach Adsorption zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist es auch sehr wahrscheinlich, dass Verunreinigungen aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten Flüssigphasenpräparation dazu beitragen, die Austrittsarbeit zu ändern. Als Referenz ist die erwartete Energie der ($n = 1$) Bildpotentialresonanz in Abb. 4.7(b) (BP, gepunktete senkrechte Linie) angegeben, dabei wurde eine Bindungsenergie von -570 meV bezüglich der Vakuumenergie angenommen, wie sie für C6 SAMs in der Streifen-Phase gefunden wurde [27]. Der dritte, weniger definierte Beitrag zu der kastenförmigen Signatur in den 2PPE Spektren stimmt gut mit der off-resonanten Anregung der $n = 1$ Bildpotentialresonanz (ähnlich den Daten der unbedeckten Au(111) Oberfläche in Abb. 4.7(a)) überein. Diese Annahme wird durch die klare Polarisationsabhängigkeit der 2PPE Spektren in der Nähe von E_F unterstützt (Abb. 4.9(a)), die charakteristisch für Zwei-Photonen-Photoemission aus Bildpotentialzuständen ist [92]. Übergänge zwischen vollständig symmetrischen Zuständen können mit s -polarisiertem Licht nicht angeregt werden, daher wird bei Anregung mit dieser Polarisation aus BP kein Photoemissionssignal erwartet [93].

Die Region der Au(111) $5d$ -Bänder, in der wir den besetzten Zustand A beobachten, wurde von Lindstrom et al. [27] nicht betrachtet. Dichte-Funktional-Rechnungen von einzelnen (aufrechtstehenden) Alkanthiolen in Kontakt mit einem Gold Substrat leiten HOMO-Orbitale der Alkankette bei einer Energie von etwa -3 eV bezüglich E_F ab [89, 94]. Allerdings haben konventionelle (UPS) Photoemissionsdaten von Alkanthiol SAMs keinen Hinweis für einen adsorbatinduzierten Zustand in diesem Energiebereich ergeben [95, 96]. Interessanterweise wurde eine sehr ähnliche spektrale Signatur bei einer Energie von -3 eV bezüglich E_F kürzlich in einer 2PPE Studie von Tetra-*tert*-butyl-azobenzol (TBA) auf Au(111) beobachtet [97]. In dieser Arbeit wird der Peak dem HOMO-1 Zustand des adsorbierten TBA-Molekül

zugeordnet. In Anbetracht der Ergebnisse dieser Studie zu einem ganz anderen Adsorbat ist es wahrscheinlicher, dass Peak A einem Elektronen-Zustand aus den Gold $5d$ -Bändern entspricht, der im 2PPE Spektrum der unbedeckten Au(111) Oberfläche wegen des starken Untergrunds unelastisch gestreuter Elektronen nicht sichtbar ist.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte die Eignung von ex situ präparierten organischen SAMs für UHV Untersuchungen gezeigt werden. Der hier gewählte Präparationszyklus erlaubt die Herstellung von wohl geordneten SAMs, die stabile 2PPE Messungen ermöglichen. Damit ist die Grundlage für die im nächsten Kapitel vorgestellten Messungen mit SAMs aus photoaktiven Molekülen geschaffen. Für das Modellsystem C4/Au(111) wurden zwei Überstrukturen gefunden, die sich eindeutig an Hand der LEED Daten diskriminieren lassen. Die in der Literatur beschriebene Schwierigkeit der Präparation kurzkettiger Alkanthiole wurden bestätigt und es konnten auf den sehr reinen Substraten keine Proben mit höchster Molekülbedeckung hergestellt werden. Die 2PPE Daten von C4/Au(111) in der $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Phase konnten den Fingerabdruck der Schwefel–Gold Bindung auflösen, das unbesetzte σ^* -Orbital. Zusätzlich konnte ein ebenfalls unbesetzter Grenzflächenzustand nachgewiesen werden. Damit wurde gezeigt, dass die Qualität der ex situ Proben den Vergleich mit in situ (C6) SAMs zulässt.

Kapitel 5

Azobenzolthiolat auf Au (111)

Dieses Kapitel widmet sich der erfolgreichen reversiblen optisch und thermisch aktivierten Oberflächenisomerisation des molekularen Schalters 3-(4-(4-Hexylphenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (ABT). Mittels laserbasierter Photoelektronenspektroskopie konnten über die Änderung der Photoemissionsschwellenenergie, die von der Austrittsarbeit bestimmt wird, die charakteristischen Änderungen des Dipolmoments von *trans*- und *cis*-ABT verfolgt werden.

5.1 Einleitung

Das Molekül ABT (Fig. 5.1) ist ein optisch und thermisch aktivierbarer molekularer Schalter. Mit laserbasierter Photoelektronenspektroskopie sollen die aus der Flüssigphase bekannten Isomerisierungseigenschaften nach Selbstorganisation auf Au (111) Einkristallen (ABT/Au) untersucht werden. Dabei wird für die Präparation wieder ein Flüssigphasen Konzept angewandt. Für gemischte Schichten von ABT und Butanthiolat (C4) auf Au (111) (ABT/C4/Au) wurde bereits in photo-elektrochemischen Experimenten gezeigt, dass die Schalteigenschaften dieser Moleküle auch nach Oberflächenadsorption erhalten bleiben [50]. Für monomolekulare SAMs der reinen Verbindung konnte die Photoisomerisierung mit dieser Methode nicht eindeutig gezeigt werden, da in den dichtgepackten Strukturen dieser Adsichten die Azoeinheiten elektrochemisch nicht zugänglich sind. Mit Photoelektronenspektroskopie konnte nun eindeutig gezeigt werden, dass auch für die homogenen ABT/Au (111) SAMs zumindest eine geringe Schaltaktivität erhalten bleibt. Die quantitative Analyse der beobachteten reversiblen Änderungen in den Photoelektronenspektren ergibt, dass nur ein geringer Anteil der ABT Moleküle (etwa 1 %) tatsächlich geschaltet wird. Diese Beobachtung wird durch sterische oder elektronischen Behinderungen erklärt, die aus Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat

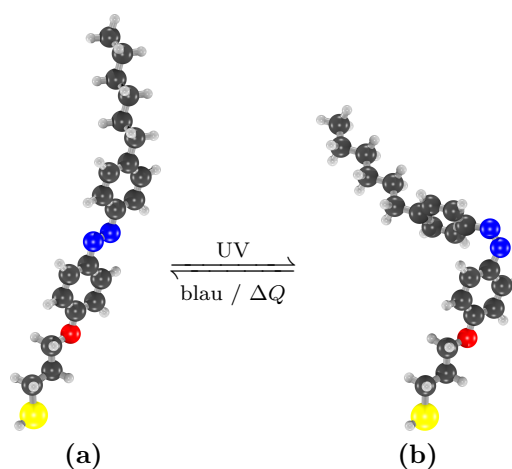


Abbildung 5.1: 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (ABT): das *trans* Isomer (a) kann durch UV-Beleuchtung ($\lambda = 365$ nm) in das *cis* Isomer (b) überführt werden. Die Rückreaktion wird durch Beleuchtung mit blauem Licht ($\lambda = 440$ nm) oder thermisch aktiviert.

Wechselwirkung resultieren [98]. Die Restschaltaktivität dieses Systems wird am wahrscheinlichsten von Molekülen an Defektstellen aufrecht erhalten wie z. B. an Domänengrenzen oder Fehlstellen des Substrats.

5.2 Präparation der Azobenzolthiolat Schichten auf Au (111)

Auch für die Photoisomerisationsexperimente mit ABT/Au(111) Schichten wurde ein Gold (111)-Einkristall verwendet (Mateck, siehe Kap.4.2). Die Präparation des Einkristalls und die Selbstorganisation der molekularen Schalter aus Lösung wurde nach der von Jung et al. [50] beschriebenen Prozedur durchgeführt: die Reinigung des Au(111)-Kristalls geschieht durch Eintauchen in eine Lösung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (Piranha-Lösung, Mischungsverhältnis 7:3), gefolgt von ausgiebigem Spülen mit hochreinem Wasser (ELGA LabWater, 18,2 M Ω cm). Dann wird der Kristall in einer Butangas Flamme für 2–5 min ausgeglüht und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Bildung von SAMs aus molekularen Schaltern wurden die Au-Substrate für 30 min in eine 1 mmol Lösung von ABT in DCM eingetaucht. Nach Ende der Einlegezeit wurden die Proben gründlich mit reinem DCM gespült, an Luft getrocknet und ebenso an Luft in die UHV-Kammer transferiert. Für Referenzmessungen der unbedeckten Au(111) Oberfläche wurde das Substrat im UHV durch Zyklen von Ar⁺-Ionen

sputtern ($E_{\text{Ion}} = 500 \text{ eV}$) und heizen (970 K) gereinigt.

Für die Photoisomerisierungsexperimente wurde eine Hochleistungs-LED (Omicron Laserage, $\lambda = 365 \text{ nm}$) verwendet, die eine Bestrahlungsstärke $S_{\text{UV}} < 50 \text{ mW cm}^{-2}$ auf der Probe liefert, sowie eine Quecksilber-Lampe (Panacol) mit einem 440 nm Bandpassfilter (Laser Components), die eine Bestrahlungsstärke $S_{\text{blue}} < 0,2 \text{ mW cm}^{-2}$ auf der Probe erlaubt. Für die thermische Rückisomerisation von ABT wurde die Probe mit der Widerstandsheizung auf $T = 330 \text{ K}$ geheizt. Alle Photoemissions- und LEED-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.3 Charakterisierung von ABT auf Au (111)

Abbildung 5.2(a) zeigt das LEED Muster der Au(111) Oberfläche nach der ex situ Reinigung durch das in Kapitel 5.2 beschriebene Verfahren, aber vor der Adsorption von ABT. Im Vergleich zu der in situ präparierten Oberfläche (Abb. 5.2(b)) sind keine Anhaltspunkte der Herringbone-Rekonstruktion sichtbar, die charakteristisch für die Au(111) Oberfläche ist. Dafür zeigt das Beugungsbild eine Überstruktur, mit Doppelpunkten etwa im halben Abstand zwischen den (111) Beugungspunkten und der Beugung nullter Ordnung. Diese Doppelsignatur ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Restadsorbaten und nicht unerwartet bei einer ex situ Präparation. Eine wahrscheinliche Erklärung ist die Akkumulation von Schwefel an der Oberfläche durch das Eintauchen des Kristalls in die Lösung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid oder durch das Ausglühen des Kristalls während des Präparationszyklus.

Die strukturelle Charakterisierung des ABT/Au(111) SAM wurde in der AG-Magnussen mit STM an Luft durchgeführt, wie von Jung et al. [50] beschrieben. Die STM Bilder (Abb. 5.2(c)) zeigen eine geordnete Adsicht, die einzelnen Domänen sind allerdings von geringer Größe. In der Goldoberfläche werden zwischen den Domänen monoatomare Löcher beobachtet ($\approx 15\%$ der Oberfläche), die dem bekannten, thiolinduzierten Ätzen des Substrates zugeschrieben werden [100]. Die einzelnen Domänen haben eine schiefwinkelige Einheitszelle mit Gitterkonstanten von $a = (5,1 \pm 0,3) \text{ \AA}$ und $b = (6,0 \pm 0,6) \text{ \AA}$ bei einem Winkel von $\gamma = (83,6 \pm 6,6)^\circ$, dies entspricht einer Fläche pro Molekül von $30,4 \text{ \AA}^2$. Diese Daten zur Struktur stimmen mit anderen Messungen für ähnliche azobenzolhaltige Alkanthiolate überein [101–103]. Die LEED Experimente an den ABT/Au(111) Proben zeigten keine Beugungsmuster, obwohl mit STM geordnete Strukturen beobachtet wurden. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist, dass die komplexen adsorbierten organischen Moleküle durch den Elektronenstrahl zerstört werden, da

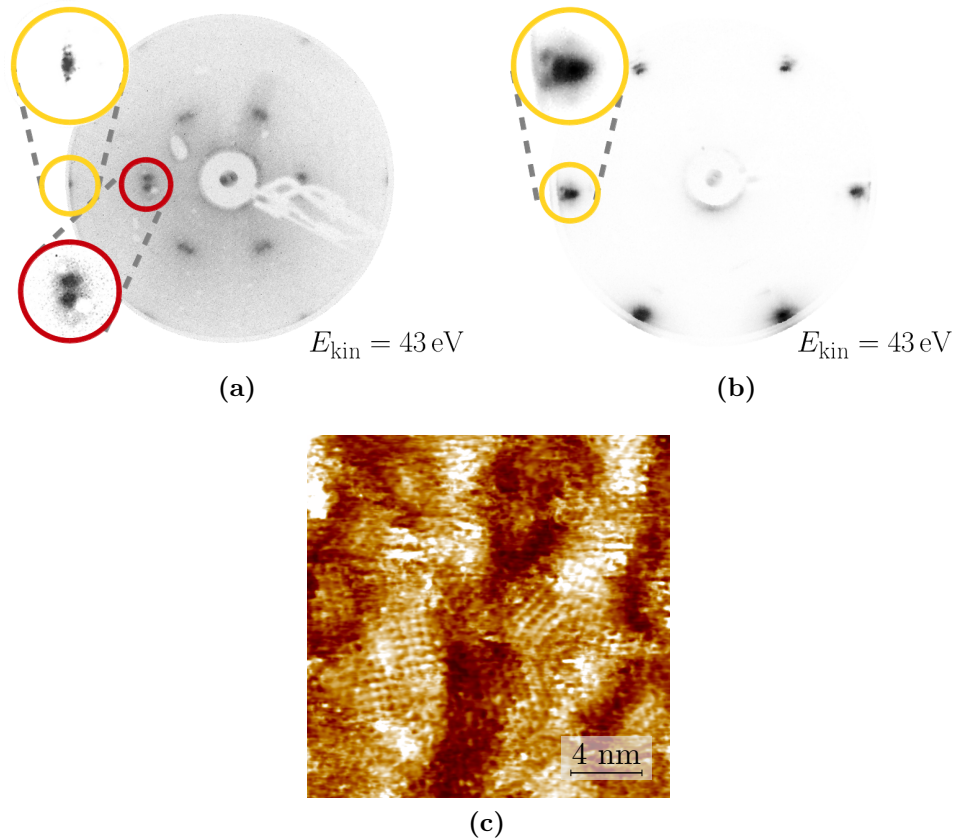


Abbildung 5.2: (a) LEED Muster des Au(111) Einkristalls nach ex situ Reinigung. Die Schärfe der Au Beugungspunkte (gelber Kreis) weist auf eine Aufhebung der charakteristischen Herringbone-Rekonstruktion, das zusätzliche Beugungsmuster (roter Kreis) auf die Existenz von Restadsorbaten. (b) LEED Muster der unbedeckten in situ präparierten Au(111) Oberfläche mit den charakteristischen Satelliten-Spots der $22 \times \sqrt{3}$ Herringbone-Rekonstruktion (gelber Kreis). Die Einschübe in (a) und (b) sind zweifach vergrößert mit erhöhtem Kontrast. Die LEED Experimente wurden bei Raumtemperatur mit einer kinetischen Energie der Elektronen von $E_{\text{kin}} = 43 \text{ eV}$ durchgeführt. (c) Hochauflösendes STM-Bild ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) einer ex situ präparierten ABT/Au Adschicht [99].

in diesem Aufbau ein konventionelles (nicht-verstärktes) LEED Instrument verwendet wird. Die destruktive Wechselwirkung von Elektronenstrahlen und organischen Schichten ist ein bekannter Effekt und wurde schon häufig beobachtet [29, 104].

In Abbildung 5.3(a) werden 2PPE Daten von ABT/Au(111) und einer sauberen, in situ präparierten Au(111) Oberfläche verglichen. Das Au(111) Spektrum (graue Linie) zeigt charakteristische, bekannte Festkörpermerkmale, wie z. B. die $5d$ Bänder und die sp Bandkante sowie elektronische Oberflächenzustände, wie den Shockley Oberflächenzustand (SS) und die niederenergetische Flanke der unbesetzten ersten Bildpotenzialresonanz (BP) (siehe Einschub in Abb. 5.3(a)) [105]. Die Austrittsarbeit der Probe wird aus dem niederenergetischer Anstieg (NEA) des Spektrums ermittelt und beträgt $\Phi = 5,55$ eV. In dem 2PPE Spektrum der ex situ präparierten ABT/Au-Probe (schwarze Linie) sind die Au(111) Substratmerkmale noch sichtbar, aber Oberflächenzustand und Bildpotenzialresonanz werden durch das Adsorbat vollständig unterdrückt. Charakteristische Merkmale der organischen Adsicht werden nicht beobachtet. Im Vergleich mit der unbedeckten Oberfläche wurde die Austrittsarbeit der Oberfläche verringert, was an der Verschiebung des NEA zu niedrigeren Anfangszustandsenergien abgelesen werden kann. Ein genauer Wert der Austrittsarbeit der ABT/Au-Probe kann in diesem 2PPE Experiment nicht bestimmt werden, da die Austrittsarbeit bei Beleuchtung mit Laserlicht der dritten Harmonischen ($h\nu = 4,50$ eV, $\lambda = 266$ nm) nicht stabil ist, sondern sich im Laufe der Messung, also bei Laserbeleuchtung der Probe, verringert. Diese Verringerung bzw. Instabilität ist auf die ausgeleuchtete Fläche lokalisiert und ist weder ganz noch teilweise reversibel, z. B. durch thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu $T = 330$ K oder Beleuchtung mit blauem Licht ($\lambda = 440$ nm). Daraus folgt, dass die Beleuchtung der Probe mit intensiven und ultrakurzen UV-Laserpulsen irreversible Änderungen des SAM verursacht und dabei die Schaltfähigkeit der Azobenzoleinheit von ABT zerstört wird.

Abbildung 5.3(b) zeigt Daten aus Ein-Photonen Photoelektronenspektroskopie (1PPE) von ABT/Au(111) im Vergleich zu einem Spektrum von der ex situ gereinigten, unbedeckten Au(111) Oberfläche, die mit der vierten Harmonischen der Laserquelle aufgezeichnet wurden ($h\nu = 6,0$ eV, $\lambda = 207$ nm). Die Austrittsarbeit der Au(111) Oberfläche ist $\Phi = 4,99$ eV, ein Wert der deutlich niedriger ist als die Austrittsarbeit der in situ präparierten Au(111) Oberfläche. Darüber hinaus zeigt das Spektrum einen deutlichen Peak in der Nähe der Fermi-Kante bei einer Anfangszustandsenergie von -150 meV, und der charakteristische Shockley Oberflächenzustand, der bei einer Anfangszustandsenergie von etwa -490 meV zu erwarten ist ([106] und Abb. 5.3(a)), ist nicht vorhanden. Verunreinigungen durch Adsorbate aus dem ex situ Verfah-

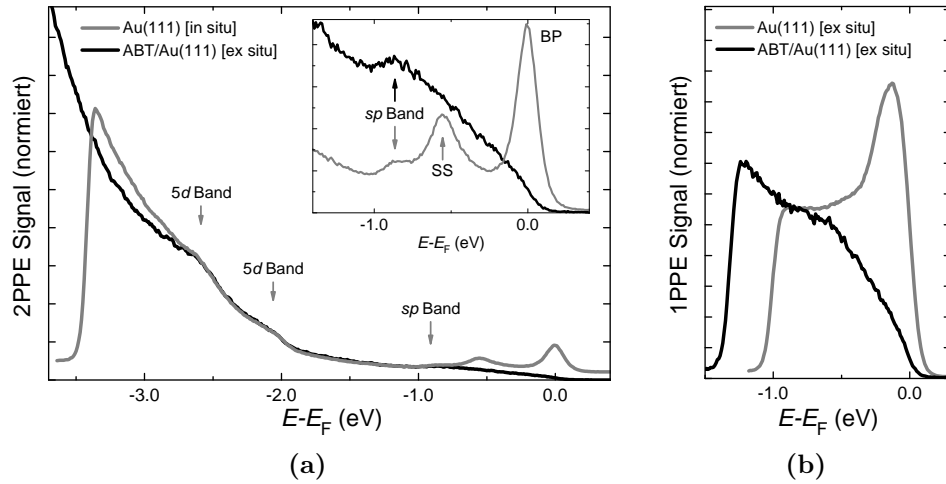


Abbildung 5.3: (a) Zwei-Photonen Photoemissionsspektren, ($h\nu = 4,50$ eV). Vergleich der in situ gereinigten Au(111) Oberfläche (grau), und der ex situ hergestellten ABT/Au-Probe (schwarz). (b) Ein-Photonen Photoemissionsspektren, ($h\nu = 6,0$ eV). Vergleich des ex situ präparierten Au(111) Substrats (grau) und der ex situ hergestellten ABT/Au(111) Probe (schwarz).

ren wurden bereits in den LEED Messungen identifiziert (Abb. 5.2(a)) und sind wahrscheinlich verantwortlich für diese spektralen Veränderungen. Der Peak nahe der Fermi-Kante könnte ein aufgrund der Wechselwirkung mit Adsorbaten verschobener Shockley Oberflächenzustand sein [107, 108], oder auch ein elektronischer Adsorbatzustand. Im 1PPE Spektrum von ABT/Au(111) (schwarz, in Abb. 5.3(b)) ist der Peak in der Nähe der Fermikante nicht vorhanden und die Austrittsarbeit ist weiter reduziert, auf $\Phi = 4,70$ eV. Doch im Gegensatz zu den 2PPE Experimenten (bei Bestrahlung mit 266 nm) ist die Austrittsarbeit bei Bestrahlung mit 207 nm Laserpulsen konstant. Deshalb wird dieser Wert dem unmodifizierten ABT SAM als charakteristisch zugeschrieben. Spektrale Signaturen, die charakteristisch für Molekülorbitale von ABT sind, können jedoch auch in diesem Photoemissionsspektrum nicht aufgelöst werden.

5.4 Oberflächenisomerisation von ABT auf Au(111)

Die Schaltfunktionalität des ABT SAM wird mit der vierten Harmonischen der Laserquelle im 1PPE Modus abgefragt, da die statische Spektroskopie ergab, dass die Probe nur in diesem Wellenlängenbereich bei Bestrahlung

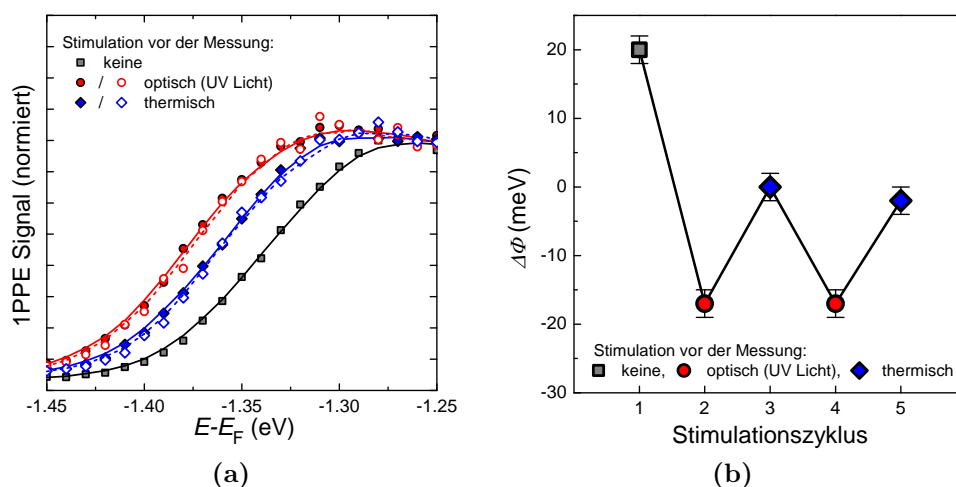


Abbildung 5.4: Reversibles Schalten von ABT/Au(111) nach Stimulation mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) oder Wärme ($T = 330$ K). (a) Reversibles Schalten des NEA. (b) Die Punkte zeigen die relative Änderung der Austrittsarbeit gegen den Stimulationszyklus und sind mit einer Hilfslinie unterlegt, die den zeitlichen Ablauf verdeutlicht.

stabil bleibt. Als charakteristisches Merkmal des Schaltzustands der Probe wurde der NEA des Spektrums betrachtet. Er ist ein direktes Maß für die Austrittsarbeit der Oberfläche und beim Schalten der Moleküle ist dies ein Maß der charakteristischen Änderungen des Dipolmoments zwischen *trans*- und *cis*-ABT.

Die Schaltexperimente wurden wie folgt durchgeführt: für Photoaktivierung der Isomerisationsreaktion wurde die Probe mit dem inkohärenten Licht der oben beschriebenen LED- und Quecksilber-Quellen ($\lambda = 365$ nm oder 440 nm) beleuchtet, für thermische Aktivierung wurde die Probe auf $T = 330$ K geheizt. Die Photoemissionsdaten wurden immer nach dem Beleuchten bzw. der thermischen Behandlung aufgenommen, das heißt, während der Messungen waren die inkohärenten Lichtquellen abgeschaltet bzw. die Probe war wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abbildung 5.4 fasst die Photoemissionsergebnisse eines Schaltexperiments zusammen, bei dem die *trans-cis* Isomerisierung des ABT SAM optisch ($\lambda = 365$ nm) und die *cis-trans* Isomerisierung thermisch ($T = 330$ K) aktiviert wurde. Die induzierten spektralen Veränderungen des NEA der 1PPE Spektren von ABT/Au(111) sind in Abb. 5.4(a) gezeigt. Die Spektren zeigen nur am NEA Veränderungen als Reaktion auf die Beleuchtung oder thermische Behandlung. Der NEA der unbehandelten ABT/Au-Probe (schwarz / graues Quadrat in Abb. 5.4(a)) verschiebt sich nach Beleuchtung mit $\lambda = 365$ nm

($t = 80$ s, rot / weißer Kreis) um etwa 37 meV in Richtung höherer Bindungsenergien. Nach dem Erhitzen auf $T = 330$ K (blau / weiße Raute) kehrt sich die Verschiebung um, jedoch nicht vollständig, sondern nur bis 20 meV unterhalb des Ausgangswertes. Im Gegensatz dazu ist der folgende Schaltzyklus fast vollständig reversibel: UV-Beleuchtung (schwarz / roter Kreis) führt zu dem gleichen niedrigen Wert des NEA wie zuvor und die anschließende thermische Behandlung (schwarz / blaue Raute) resultiert in einer entsprechenden Erholung des NEA von über 95 % des vorangegangenen Werts.

Aus den Änderungen der Bindungsenergie des NEA können direkt Änderungen der Oberflächenaustrittsarbeit $\Delta\Phi$ der Probe berechnet werden. Abbildung 5.4(b) zeigt $\Delta\Phi$ in Abhängigkeit des Stimulationszyklus, um den Grad der Reversibilität des hier untersuchten Prozesses zu veranschaulichen. Die Reaktion von $\Delta\Phi$ auf die verschiedenen Aktivierungsprozesse sowie die Reversibilität, zeigen, dass die Schalt-Funktionalität der Moleküle auch nach Selbstorganisation auf der Oberfläche erhalten bleibt, und dass die 1PPE Technik eine geeignete Sensorik für den molekularen Schaltzustand ist. Die unvollständige Reversibilität des ersten Schaltzyklus weist auf optisch oder thermisch induzierte dauerhafte Veränderungen in der Adsorptionsschicht hin.

Die elektronische Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat, die vom Dipolmoment des Adsorbats beeinflusst wird, führt zu einer Veränderung der Austrittsarbeit. Die reversiblen Änderungen der Austrittsarbeit können auf Änderungen des molekularen Dipolmoments zurückgeführt werden, die durch die *trans-cis* Isomerisation von ABT hervorgerufen werden (siehe Gleichung 5.1). Unter Ausnutzung dieses Zusammenhangs lässt sich dann die Dichte der geschalteten Moleküle im SAM abschätzen.

In Abb. 5.5 werden die Photoemissionsdaten einer komplexen Schaltfolge zusammengefasst, deren Schwerpunkt auf der Photostimulation des SAM bei $\lambda = 365$ nm und 440 nm lag. Das Experiment startete mit einer Probe, die nach Herstellung und Einschleusung ins UHV noch nicht weiter behandelt wurde. Die Probe wurde dann für 40 s mit 365 nm beleuchtet (1 \rightarrow 2). Durch die Beleuchtung verringerte sich die Austrittsarbeit um 10 meV, was auf eine Isomerisationsreaktion von *trans-* nach *cis-*ABT hinweist. Wurde die Probe länger (noch einmal 40 s) mit UV-Licht beleuchtet, bewirkte dies keine weitere Reduktion der Austrittsarbeit (2 \rightarrow 3). Die Isomerisierung von allen aktiven Schaltzentren innerhalb des SAM ist also bereits nach weniger als 40 s abgeschlossen, das entspricht einer Photonendosis von $3,68 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Wurde die Probe nun mit 440 nm Licht für 400 s beleuchtet, ging die Austrittsarbeit fast vollständig auf den ursprünglichen Wert zurück (3 \rightarrow 4). Die darauf folgende UV Beleuchtung (4 \rightarrow 5) beweist die (fast) vollständige Reversibilität der *trans-cis* Isomerisierung in diesem rein optischen Aktivierungszyklus.

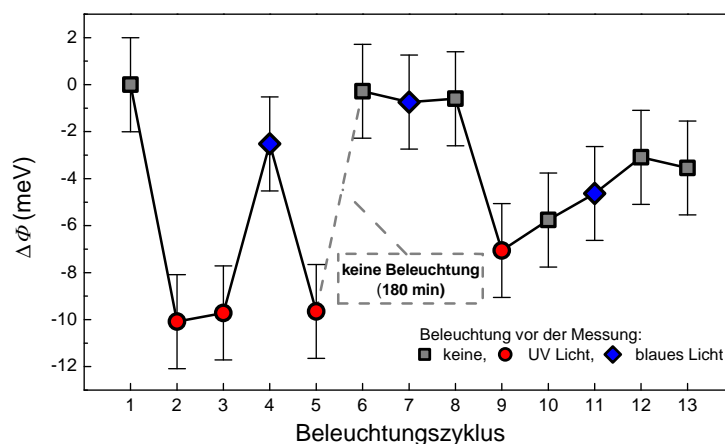


Abbildung 5.5: Reversibles Schalten von ABT/Au (111) nach Stimulation mit UV ($\lambda = 365$ nm) oder blauem Licht ($\lambda = 440$ nm). Relative Änderung der Austrittsarbeit aufgetragen gegen den Stimulationszyklus.

Die vollständige Reversibilität entspricht nicht den Ergebnissen des Experiments mit photo-thermischen Aktivierungszyklen, die in Abbildung 5.4 gezeigt wurden. Dieser Unterschied legt nahe, dass die im ersten Zyklus unvollständige Reversibilität durch thermisch aktivierte, dauerhafte Veränderungen des SAM beim Erhitzen auf $T = 330$ K hervorgerufen wird. Auch im vollständig reversiblen Teil werden Unterschiede beobachtet, die Schwankungen der Probenqualität zugeschrieben werden ($\Delta\Phi_{\max} \approx 20$ meV bei der Probe in Abb. 5.4, und $\Delta\Phi_{\max} \approx 10$ meV bei der Probe in Abb. 5.5). Dieser Unterschied weist bereits auf die Relevanz der Defektdichte von Substrat oder SAM für die Schaltfunktionalität dieses Systems.

In einem weiteren Schritt (5 \rightarrow 6, Abb. 5.5) wurde die Probe bei Raumtemperatur 180 min nicht beleuchtet (weder Beleuchtung im sichtbaren noch im UV Spektralbereich). Nach Ablauf dieser Zeit hat die Austrittsarbeit wieder ihren Ausgangswert angenommen. Daraus lässt sich auf einen deutlichen Grad an Instabilität des *cis*-Isomers gegen thermische Aktivierung selbst bei 300 K schließen. Die folgende Sequenz (6 \rightarrow 9) beweist schließlich, dass in den Zustand mit hoher Austrittsarbeit (*trans*-Isomer) ausschließlich durch UV-Beleuchtung (8 \rightarrow 9) geschaltet werden kann. Beleuchtung mit 440 nm Licht (6 \rightarrow 8) führt zu keinen wesentlichen Änderungen der Oberflächen-Austrittsarbeit. Die gesamte Schalt-Funktionalität geht offensichtlich im Laufe der Zeit verloren, so dass nach einigen Zyklen die Amplitude der induzierten Austrittsarbeitänderungen unterhalb der Streuung der Daten bleibt (9 \rightarrow 14). Die Degeneration der Schaltfähigkeit kann im Zusammenhang mit der UV-Beleuchtung stehen. Die oben beschriebene Instabilität der Proben in den

2PPE Messungen mit intensiver gepulster UV-Strahlung unterstützt diese Vermutung.

Die experimentellen Daten lassen mehrere Schlüsse auf die Natur und die Effizienz des beobachteten Schaltvorgangs zu. Die Wellenlängenselektivität des Schaltvorgangs, die sich ähnlich verhält, wie für Moleküle in Lösung (siehe Hintergrundinformationen in [50]), weist auf einen durch intramolekulare Anregung aktivierten Prozess, und eher nicht auf einen substratvermittelten Ladungstransfer wie Hagen et al. [68] es für Tetra-*tert*-butyl-azobenzol (TBA) adsorbiert auf Au (111) (TBA/Au) vorschlagen. Die Beleuchtung der Probe mit 207 nm Laserpulsen für die Photoemission hat keinen Einfluss auf die Isomerisationszustand der Moleküle, weder im *trans*, noch im *cis* Zustand, zumindest innerhalb der Empfindlichkeit des Experiments.

Die Änderung der Austrittsarbeit, die durch den Schaltprozess induziert wird, steht im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Dipolmomenten von *trans* und *cis* Isomer. Diese Änderung lässt sich als Maß für die Dichte der im SAM geschalteten Moleküle nutzen. Nach einem einfachen Modell für die Quantifizierung von Dipol induzierten Austrittsarbeitänderungen [14] betrachtet man die Adsicht der Moleküle mit Dipolmoment p wie einen Plattenkondensator auf der Gold Oberfläche. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ durch eine Änderung des Dipolmoments der Adsicht Δp ist gleich der zugehörigen Änderung der Potentialdifferenz über den molekularen Kondensator:

$$\Delta\Phi = \frac{-e}{\epsilon_0\epsilon_r} n\Delta p \quad (5.1)$$

Bezieht man nun die Oberflächendichte der molekularen Dipole auf die Fläche A pro adsorbiertem Molekül, lässt sich direkt der Bruchteil der geschalteten Moleküle m ($m = nA$) aus Gleichung 5.1 ableiten:

$$m = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{-e} \frac{\Delta\Phi A}{\Delta p} \quad (5.2)$$

Um die maximale Dichte der geschalteten Moleküle im ABT SAM abzuschätzen, kann die Austrittsarbeitänderung im photostationären Gleichgewicht von $\Delta\Phi = 10$ meV eingesetzt werden. Die Fläche pro Molekül ist $A = 30,4 \text{ \AA}^2$ [50]. Eine realistische Abschätzung des Dipolmoments der adsorbierten ABT Moleküle muss auch die Orientierung der Moleküle in Betracht ziehen, da nur die senkrecht zur Oberfläche stehende Komponente des Dipolmoments Δp_\perp zur Austrittsarbeitänderung beiträgt. Berechnete Werte für Δp_\perp von azobenzolhaltigen SAMs, sowie die relative Permittivität, finden sich in [43]. Für die Abschätzung wurden die Werte $\Delta p_\perp = 2,93$ D und $\epsilon_r = 2,47$ eingesetzt, sie beziehen sich auf Moleküle, deren Azobenzol-Einheit wie bei ABT mit einer Hexyl-Gruppe substituiert ist, allerdings über Hexanthiol statt

Propanthiol mit dem Substrat verbunden ist. Werden sie in Gleichung 5.2 eingesetzt, ergeben diese Werte einen Bruchteil m der geschalteten Moleküle von 0,7 %.

Aufgrund der Einfachheit des Modells und den gemachten Näherungen über die molekularen Dipolmomente ist die Aussagekraft dieses Wertes begrenzt. Auch wurden Depolarisationseffekte durch die Wechselwirkung von benachbarten Molekülen nicht berücksichtigt. Dennoch zeigt die Größenordnung dieser Zahl, dass die Mehrzahl der Moleküle im SAM am Schalten gehindert wird. Die beobachtete Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi \approx 10$ meV ist ein Sättigungswert, wie z. B. durch den Beleuchtungsschritt ($2 \rightarrow 3$) in Abb. 5.5 experimentell gezeigt wurde. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Schaltfähigkeit von reinen Azobenzol-funktionalisierten dicht gepackten Alkanthiolat SAMs aufgrund sterischer oder elektronischen Behinderung stark eingeschränkt ist [52, 98]. Nur in wenigen Experimenten, bei denen raue Substrate wie z. B. dünne Goldfilme oder Kolloide benutzt wurden, konnten reversible photo-induzierte Veränderungen für diese Art von Systemen gezeigt werden [4, 7, 109–114]. Auf einkristallinen Substraten wurden bisher nur Schaltvorgänge in gemischten (verdünnten) Monoschichten aus azobenzolhaltigen Molekülen und Alkanthiolaten beschrieben [115]. Die verbliebene Schaltfunktionalität in reinen Azobenzolthiolat SAMs, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben, kann durch Moleküle an Defekten, wie Stufenkanten des Substrats oder Domänen-Grenzen des SAM erklärt werden. Hier ist die sterische und elektronische Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen geringer und kann beim Schaltvorgang überwunden werden. Dass bereits geringes Heizen der Probe, und die damit einhergehende Verbesserung der strukturellen Qualität des SAM, eine schnelle Degeneration der Schalt-Funktionalität zur Folge hat, unterstützt diese Interpretation.

Der effektive Wirkungsquerschnitt σ_{eff} des Schaltprozesses stand nicht im Fokus dieser Arbeit, dennoch ermöglichen es unsere Daten, eine untere Grenze für σ_{eff} der *trans-cis* Isomerisation abzuschätzen. Unter der Annahme eines Schaltvorgangs erster Ordnung [68] ist dieser durch:

$$\sigma_{\text{eff}} = (\tau n_{\text{ph}})^{-1} \quad (5.3)$$

gegeben.

Dabei ist τ die charakteristische Zeitkonstante des Schaltvorgangs und n_{ph} die aufgenommene Photonendosis. Die Daten zeigen, dass die Isomerisation aller aktiven Schaltzentren in weniger als 40 s abgeschlossen ist. Wenn man hier nur eine Sättigung von 98 % der aktiven Schaltzentren nach 40 s annimmt, ist die zugehörige Zeitkonstante $\tau < 10$ s. Die Intensität der UV Quelle liefert einen Wert für n_{ph} von $3,68 \times 10^{18}$ ph cm⁻². Der abgeleitete Wert

$\sigma_{\text{eff}} > 1,09 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ ist von der gleichen Größenordnung wie der von Jung et al. für ABT/C4/Au (111) bestimmte Wert [50].

Mit Hilfe der 2PPE-Technik konnten Hagen et al. [68, 116] erfolgreich die reversible Isomerisation der Azobenzolabwandlung TBA auf Au (111) beobachten. Für den SAM adsorbierter Moleküle wurde die photo-induzierte *trans-cis* Isomerisation beobachtet, die Rückisomerisation musste thermisch aktiviert werden. Aus den Peakintensitäten der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) des *cis* und des *trans* Isomers im photostationären Gleichgewicht konnte abgeschätzt werden, dass in etwa 55 % der TBA Moleküle in den *cis* Zustand überführt werden konnten, d. h. ein signifikant höherer Wert, als hier für das ABT/Au (111) System beobachtet wurde.

Wendet man das Modell für die dipol-induzierte Austrittsarbeitsänderung auf das TBA/Au-System an, erhält man einen Wert von 35 % (mit $\Delta\Phi = 50 \text{ meV}$ [68], $A = 186,7 \text{ \AA}^2$ [117], $\Delta p_{\perp} = 1,8 \text{ D}$ [118, 119] und $\epsilon_r = 2,27$ aus dem Brechungsindex n_{TBA}^1 , was den großen Teil der isomerisierten Moleküle bestätigt. Dies liegt sicher auch an der spezifischen Adsorptionsgeometrie des TBA-Moleküls, die eine sterische Behinderung der Schalter trotz der hohen Bedeckung von 0,9 ML und im Gegensatz zu ABT/Au (111) ausschließt. Auf der anderen Seite wird ein effektiver Wirkungsquerschnitt der Photoisomerisation von TBA/Au (111) von $\sigma_{\text{eff}} > 8 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-2}$ bis $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt, was um Größenordnungen niedriger ist als der Wert, der für das System ABT/Au (111) abgeschätzt werden konnte. Dieser Unterschied steht in Verbindung mit einer stärkeren elektronischen Kopplung des TBA-Molekül an das Substrat, da die Tetra-*tert*-butyl-Gruppen die Azobenzoleinheit nicht effektiv vom Substrat entkoppeln können [120] und die Schaltaktivität so reduziert wird.

5.5 Zusammenfassung

Die reversible *trans-cis* Isomerisierung von auf Au (111) selbstorganisierten Schichten des molekularen Schalters 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)propan-1-thiol wurde durch Beobachtung von Veränderungen der Austrittsarbeit mit laserbasierter Photoemission nachgewiesen. Dabei deutet die gefundene Wellenlängenselektivität des Schaltvorgangs auf eine intramolekulare Anregung, ähnlich dem Fall des freien Moleküls. Aus der gemessenen Austrittsarbeitsänderung wurde berechnet, dass weniger als 1 % der Moleküle im dicht gepackten SAM einen Schaltprozess durchführen können. Die Moleküle im

¹Der Brechungsindex n_{TBA} wurde aus dem Molgewicht und der Dichte bestimmt. (Mit dem Programm ACD/ChemSketch Freeware, Version 12.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2009)

dicht gepackten SAM verlieren durch die Wechselwirkung mit Nachbarn und Substrat die Schaltfunktionalität, nur an Defektstellen können die sterischen und elektronischen Behinderungen des Schaltvorgangs überwunden werden.

Kapitel 6

Zinn-Phthalocyanin auf Ag (111)

Dieses Kapitel behandelt die Untersuchung von SnPc/Ag(111), ein System das bereits mittels STM als molekularer Schalter charakterisiert wurde. Die vorgestellten Messungen sollen klären, ob das System auch als Photo-Schalter geeignet ist. Dafür wird die Adsorptionsgeometrie der Zinn-Phthalocyanine auf Ag(111), die unter UHV Bedingungen aufgebracht werden, mit LEED bestimmt und die elektronische Struktur mit Photoelektronen Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse werden in den Kontext der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion eingeordnet. Abschließend werden Ergebnisse zur Elektronendynamik vorgestellt.

6.1 Einleitung

Metall-Phthalocyanine, die schon lange Verwendung als Farbstoffe finden, sorgen aufgrund eines breiten Anwendungsbereichs auch in der experimentellen [54, 55, 57, 121–124] und theoretischen [125, 126] Forschung für große Aufmerksamkeit. Sie bieten Einsatzmöglichkeiten in optoelektronischen Geräten [127, 128], in Solar- und Brennstoffzellen [129, 130] oder als Katalysatoren [131].

Aufgrund der dreidimensionalen Form der SnPc Moleküle können sie in *tin-up* und *tin-down* Konfiguration auf der Oberfläche adsorbieren [133], beide Konfigurationen lassen sich in STM Messungen gut unterscheiden (Abb. 6.1). Darüber hinaus ist es Wang et al. [13] gelungen, das Potential von SnPc auf Ag(111) als molekularer Schalter aufzuzeigen: SnPc Moleküle, die vom Ag(111) Substrat entkoppelt sind, können mit der Spitze eines STM reversibel zwischen *tin-up* und *tin-down* hin und her geschaltet werden.

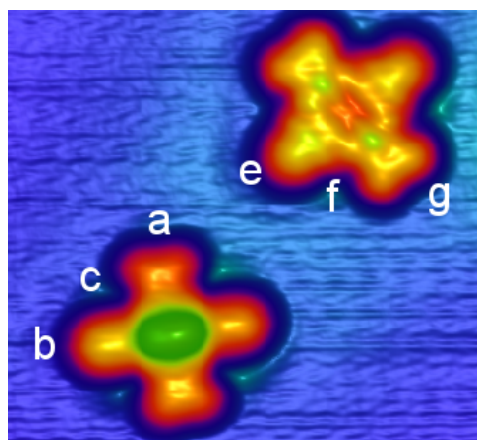


Abbildung 6.1: Topographische STM Aufnahmen von auf Ag (111) adsorbierten SnPc Molekülen [132]. Das Molekül links unten ist in *tin-up* Konfiguration, das Zentralion liegt oberhalb der Molekülebene und wird als Vorwölbung abgebildet (grün eingefärbt). Das Molekül rechts oben ist in *tin-down* Konfiguration, in der Mitte wird eine Vertiefung abgebildet, da sich das Sn Ion zwischen dem Pc Gerüst und dem Ag (111)Substrat befindet. (Die Indizes a–g markieren die Spitzenposition bei in Teil 6.4 vorgestellten STS Messungen.)

Als Entkopplung werden andere SnPc Moleküle verwendet, d. h. nur die Moleküle, die sich mindestens in der zweiten Monolage befinden, können reversibel geschaltet werden. Sind die Moleküle in direktem Kontakt mit dem Ag (111)Substrat, können die *tin-up* Moleküle einmalig (irreversibel) in den *tin-down* Zustand geschaltet werden. Das reversible Schalten entkoppelter SnPc Moleküle wird von Wang et al. [134] durch Elektronen Injektion in den LUMO+1 erklärt. Der dort vorgeschlagene Mechanismus für das irreversible Schalten nicht entkoppelter Moleküle wird im Folgenden skizziert (siehe auch Abb. 6.2(a)): Bei einer angelegten Spannung von $U_{\text{Tunnel}} = -2\text{ V}$ zwischen STM Spitze und Probe tunneln Elektronen resonant aus dem HOMO-1 des Sn^{2+} Zentralions des SnPc Moleküls in die Spitze, so dass ein geladenes SnPc^+ Molekül entsteht. Bei dieser Lochinjektion entsteht kurzzeitig ein Sn^{3+} Ion, das eine neue Position in geringerem Abstand zum Substrat im Pc Gerüst annimmt, da es kleiner ist als das Sn^{2+} Ion. Das neu positionierte Sn^{3+} Ion kann dann an das Ag Substrat binden und der Schaltvorgang von *tin-up* nach *tin-down* ist vollzogen. Durch Ladungstransfer aus dem Substrat wird das Molekül dann wieder neutralisiert.

Der Schlüsselmechanismus des irreversiblen Schaltens ist die Lochinjektion in das Zentralion (Abb. 6.2). In den Experimenten von Wang et al. [134] wird diese mit einer STM-Spitze bewirkt (Abb. 6.2(a)). Ein PES Experiment an einer solchen SnPc/Ag (111) Probe führt dazu, dass beim Photoemissi-

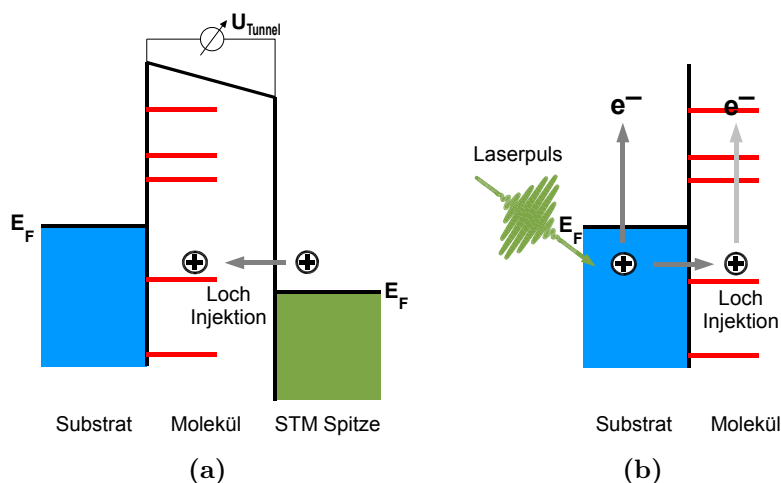


Abbildung 6.2: Mechanismen des irreversiblen Schaltvorgangs von *tin-up* nach *tin-down* auf Ag(111) nach Wang et al. [134]. (a) Ist zwischen Probe und STM Spitze eine negative Spannung angelegt ($U < -1,9\text{ V}$), so wird in das HOMO-1 des SnPc Moleküls ein Loch injiziert. Das transient angeregte Sn Zentralion kann eine neue Position im Pc Gerüst einnehmen und das Molekül kann von der *tin-up* in die *tin-down* Konfiguration schalten. (b) Übertragung des Anregungsschemas auf die PES (dunkelgrauer Pfeil). Durch Photonenabsorption werden im Substrat Elektronen und Löcher erzeugt. Wenn ein solches Loch aus dem Substrat in das HOMO-1 tunnelt, kann das Molekül wie im STM-Schema von der *tin-up* in die *tin-down* Konfiguration schalten. Alternativ kann das Photon direkt vom Molekül absorbiert werden (hellgrauer Pfeil). Auch diese direkte intramolekulare Anregung erzeugt ein Loch im HOMO-1 und kann den Schaltvorgang initiieren.

onsprozess (PE) Photonen absorbiert und Elektronen angeregt werden. Die dabei entstehenden Löcher können nun in das HOMO-1 des Sn^{2+} tunneln und den Schaltvorgang initiieren (Abb. 6.2(b), dunkelgrauer Pfeil). Alternativ kann die Lochinjektion auch über Absorption im Molekül erfolgen, bei einer direkten intramolekularen Anregung (Abb. 6.2(b), hellgrauer Pfeil). Mit den hohen Intensitäten von ultrakurzen Laserpulsen können theoretisch große Lochdichten erzeugt werden, so dass eine ausreichende Tunnelrate erreicht werden könnte. Diese Experimente werden in Teil 6.5 dieses Kapitels vorgestellt. Davor werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der Adsorptionsgeometrie von SnPc/Ag(111) mit LEED vorgestellt (Kap. 6.3), sowie zur Charakterisierung der Orbitalenergien mit PES im 1PPE und 2PPE Modus (Kap. 6.4). Abschließend wird im zeitaufgelösten 2PPE Modus (TR-2PPE) die Elektronendynamik beleuchtet (Kap. 6.6).

6.2 Präparation der Zinn-Phthalocyanin Schichten auf Ag (111)

Für die in situ Herstellung der SnPc/Ag(111) Schichten wurde als Substrat ein kommerzieller Ag(111) Einkristall (Mateck, Orientierungsgenauigkeit $< 0,1^\circ$, Oberflächenrauigkeit $< 0,03 \mu\text{m}$, Reinheit 99,99%) benutzt. Vor der Bedeckung mit SnPc Molekülen wurde der Kristall im Ultrahochvakuum (UHV) (Basisdruck $< 1 \times 10^{-10}$ mbar) gereinigt. Dafür wurde das Substrat mit wiederholten Zyklen aus Ar^+ -Ionen Beschuss ($E_{\text{Ion}} = 500 \text{ eV}$) und anschließendem Heizen ($T = 730 \text{ K}$) behandelt. Die Qualität der Oberflächenpräparation wurde mit PES experimentell überprüft. Dies geschah meist im 1PPE Verfahren, da der Wirkungsquerschnitt für Photoemission aus dem SS in 1PPE auch relativ zum Untergrund deutlich höher ist als für 2PPE, und man so ein deutlicheres Signal erhalten konnte.

Als charakteristische Merkmale der reinen Ag(111) Oberfläche dienten dabei die Energie und die spektrale Breite des SS. In Abbildung 6.3(a) ist ein solches 1PPE Spektrum der UHV gereinigten Ag(111) Oberfläche zu sehen. Nahe der Fermi-Energie ($E - E_{\text{F}} = 0$) ist der deutliche Peak des SS zu sehen. Die genaue Bestimmung der Bindungsenergie wird dadurch erschwert, dass die spektrale Signatur von der Fermi-Dirac (FD) Verteilung abgeschnitten wird. Ein Gaussprofil, das in die Signatur gelegt wurde, liefert eine Anfangszustandsenergie der Signatur des SS von $E_{\text{SS}} = 63 \text{ meV}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Literatur überein [106, 137, 138]. Aus dem Gaussprofil lässt sich die Halbwertsbreite (FWHM) abschätzen zu 91 meV . Dies zeigt, dass die Oberfläche gut präpariert ist. Im 2PPE Modus ist die Anregung des SS weniger stark ausgeprägt, wie man in Abbildung 6.3(b) erkennt. Dafür können mit Multi-Photonen Anregungsprozessen auch (unbesetzte) BP abgefragt werden, deren Ausbildung eine wohldefinierte Oberfläche erfordert (Kap. 2.4.2). In Abbildung 6.3(c) werden außerdem in einem Energieniveaudiagramm Werte aus der Literatur [135–137] dargestellt und mit dem experimentellen Multi-Photonen Spektrum verglichen. Die BP ($n = 1$) und ($n = 2$) können in dem Spektrum aufgelöst werden und die Energien aller gemessenen Merkmale stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Um die SnPc Moleküle in situ auf das Substrat aufzubringen, bedarf es einer UHV Sublimationsanlage. Diese ist in Form einer an die Hauptkammer angeschlossenen Organikkammer vorhanden, die einen Sublimationstiegel mit einer Widerstandsheizung enthält, dessen Temperatur über einen Pt100 Widerstand kontrolliert werden kann. Wird die Sublimationstemperatur erreicht, gehen die Moleküle in die Gasphase über. Es entsteht ein gerichteter Molekülstrom. Oberhalb des Tiegels ist eine Schwingquarzwage installiert, mit

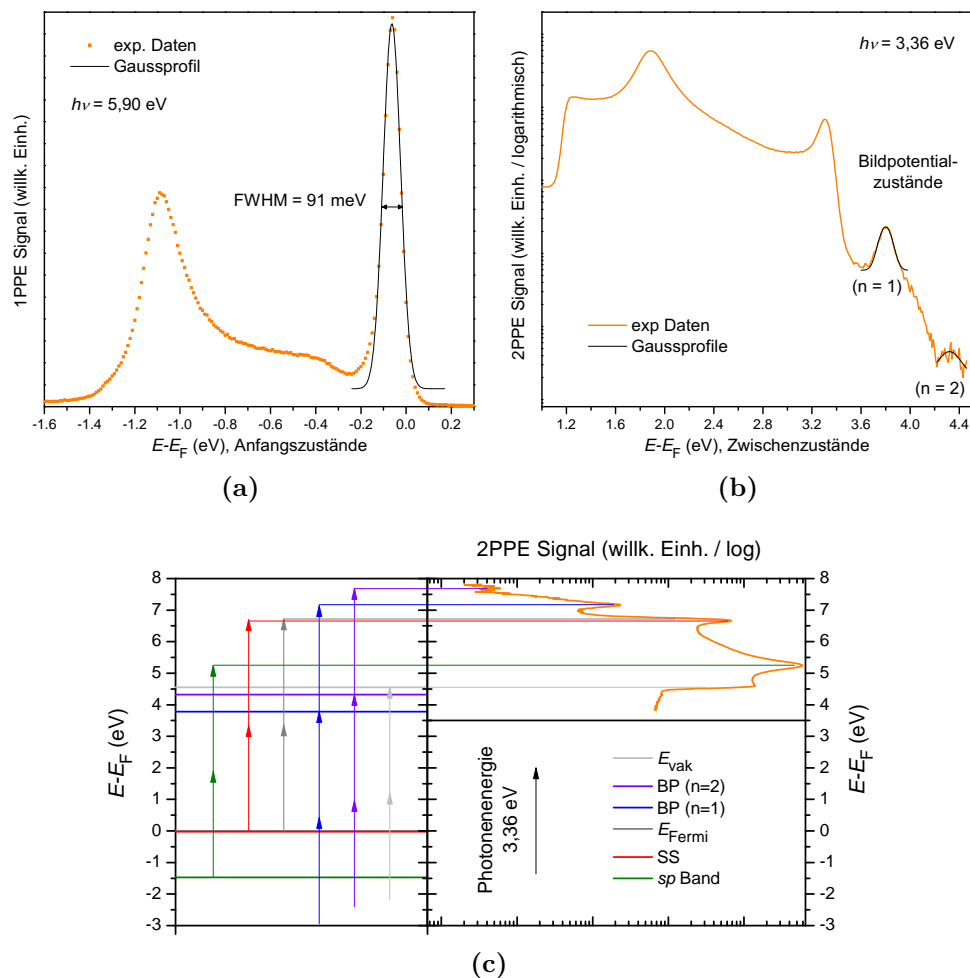


Abbildung 6.3: (a) 1PPE Spektrum der reinen Ag(111) Oberfläche, aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 5,9$ eV, die Energieskala zeigt Anfangszustandsenergien ($E - E_F$). Der SS zeigt eine sehr schmale Signatur nahe der Fermi-Energie ($E - E_F = 0$). Dieser Signatur wurde zur Veranschaulichung ein Gaussprofil der Breite von 91 meV überlagert. (b) Spektrum der reinen Ag(111) Oberfläche, aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 3,36$ eV, die Energieskala ist auf Zwischenzustandsenergien unbesetzter Zustände umgerechnet. Das Photoemissionssignal ist in einer logarithmischen Skala dargestellt, so dass die BP ($n = 1$) und ($n = 2$) zu erkennen sind. Ihre Positionen sind durch Gaussprofile verdeutlicht. (c) Energieleveldiagramm der reinen Ag(111) Oberfläche, mit Werten für die Vakuumenergie E_{Vak} , SS und BP ($n = 1; 2$) aus der Literatur [135–137]. Die 2- und 3-Photonen Anregungsprozesse sind durch Pfeile der Länge 3,36 eV symbolisiert und verdeutlichen die sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum.

der die Sublimationsrate gemessen wird. Die Frequenzänderung wird auf die aufgebrauchte Schichtdicke der sublimierten Moleküle kalibriert. Dies geschieht in dem Glimmersubstrate mit Dünnstegnetzchen versehen und dann bei verschiedenen Aufdampfzeiten für unterschiedliche Zeiten bedeckt werden. Durch die Netzchen erhält man quadratische Strukturen auf dem Substrat, deren Stufenhöhen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) ausgemessen werden. Die Parameter Änderung der Schwingquarz-Resonanzfrequenz, Bedampfungsdauer und Stufenhöhe liefern eine gute Kalibrierung für die Schichtdicken.

Bevor Moleküle auf ein präpariertes Substrat aufgedampft werden, wird die Temperatur des Sublimationstiegels über Stunden langsam erhöht. So wird ein Karbonisieren der Moleküle ausgeschlossen und zusätzlich können eventuelle, flüchtige Verunreinigungen des SnPc Pulvers ausgasen. Hat der Tiegel die Sublimationstemperatur ($T = 675\text{--}705\text{ K}$) erreicht und sich eine konstante Aufdampfrate eingestellt, kann die für die gewünschte Schichtdicke erforderliche Bedampfungszeit ermittelt werden. Das gereinigte Substrat wird dann in die Organikkammer transferiert und für die erforderliche Zeitspanne dem gerichteten Molekülstrom ausgesetzt. Nach erfolgter Bedeckung wird die Probe zurück in die Hauptkammer gebracht und die Bedampfungsrate noch einmal kontrolliert.

6.3 Adsorptionsgeometrie von SnPc auf Ag (111) Schichten

Die Adsorptionsgeometrie von SnPc Molekülen auf Ag(111) wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. In diesem Kapitel werden zuerst die Geometrien aus den Arbeiten von Lackinger et al. [54], Wooley et al. [121] und Stadler et al. [55, 57] als Referenzen vorgestellt und dann mit unseren eigenen LEED Messungen verglichen.

Bei Lackinger et al. [54] wurden Submonolagen bei Raumtemperatur aufgebracht und anschließend bei einer Probertemperatur von $T = 50\text{ K}$ mit STM untersucht. Dabei wurde eine Einheitszelle mit zwei Molekülen gefunden (je ein Molekül in *tin-up* und *tin-down*) und Einheitszellenparametern von $(19 \pm 1)\text{ \AA}$ und $(20 \pm 1)\text{ \AA}$ unter einem Winkel von $(90 \pm 5)^\circ$ ermittelt. Es wird eine kommensurable Überstruktur vorgeschlagen, mit der Abbildungsmatrix:

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -4 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Die Simulation des Beugungsbildes mit LEEDpat [16] unter Verwendung der Matrix aus Gleichung 6.1 ist in den Abbildungen 6.4(a) und (b) dargestellt.

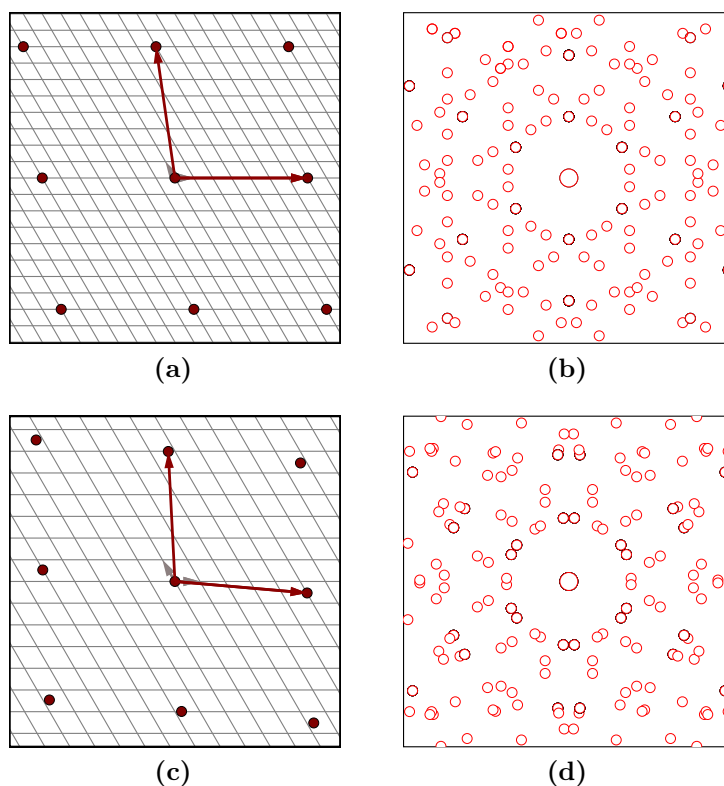


Abbildung 6.4: Simulation der kommensurablen Überstruktur nach Lackinger et al. [54] ((a),(b)) und der inkommensurablen Überstruktur nach Woolley et al. [121] ((c),(d)) mit Hilfe des Programms LEEDpat [16]. Darstellung der kommensurablen Überstruktur im (a) realen und (b) reziproken Raum (Simulation über die Matrix aus Gleichung 6.1). Darstellung der inkommensurablen Überstruktur im (c) realen und (d) reziproken Raum (Simulation über die Matrix aus Gleichung 6.2).

Woolley et al. [121] erzeugen eine inkommensurable Überstruktur, indem ein Film aus SnPc Multischichten auf $T = 300^\circ\text{C}$ geheizt wird. Dabei werden alle Moleküle oberhalb der ersten Schicht entfernt und es resultiert ein SnPc Film, für den eine Bedeckung von 1,0 ML angegeben wird. Auch für diese Probe wird eine Überstruktur beobachtet, die Simulation erfolgt mit Hilfe von LEEDpat [16] und der Matrix:

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5,01 & -0,53 \\ 2,73 & 5,99 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

In der Studie von Stadler et al. [57] wird ein umfassendes Phasendiagramm von SnPc/Ag (111) aufgestellt. Dieses umfasst eine kommensurable

Überstruktur, die nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist. Allerdings machen Lackinger et al. [54] keine Angaben zum Verhalten bei Raumtemperatur. Die kommensurable Überstruktur weist eine konstante lokale Bedeckung von 0,94 ML auf. Zu Beginn des Wachstums bilden sich geordnete Inseln der lokalen Bedeckung 0,94 ML, die zu einer geschlossenen Schicht anwachsen können, bis die globale Bedeckung auch diesen Wert erreicht hat. Das bedeutet, dass die bei Raumtemperatur repulsive Wechselwirkung der Moleküle bei niedrigen Temperaturen attraktiv wird. Abbildung 6.5(a) zeigt das entsprechende Beugungsmuster, das mit dem von Lackinger et al. [54] angegebenen nicht übereinstimmt. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Präparation: die Proben von Lackinger et al. [54] wurden vor der Untersuchung nicht geheizt.

Neben der kommensurablen Tieftemperaturstruktur wird von Stadler et al. [57] auch eine inkommensurable Raumtemperaturstruktur angegeben, die ab Bedeckungen von 0,9 ML aus der gasartigen Phase kondensiert (Abb. 3.9, G- nach I-Phase). Da die intermolekulare Wechselwirkung der SnPc Moleküle bei Raumtemperatur repulsiv ist, ist die Einheitszelle bedeckungsabhängig. Beispielhaft ist ein entsprechendes Beugungsmuster in Abbildung 6.5(b) dargestellt (siehe Figure 1 b in Ref. [57]). Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit der inkommensurablen Überstruktur, welche von Woolley et al. [121] beobachtet wurde (Abb. 6.4(c) und (d)). Die große Ähnlichkeit der Beugungsbilder erklärt sich aus der annähernd gleichen Probenpräparation, die Abweichungen aus einer leicht unterschiedlichen Bedeckung.

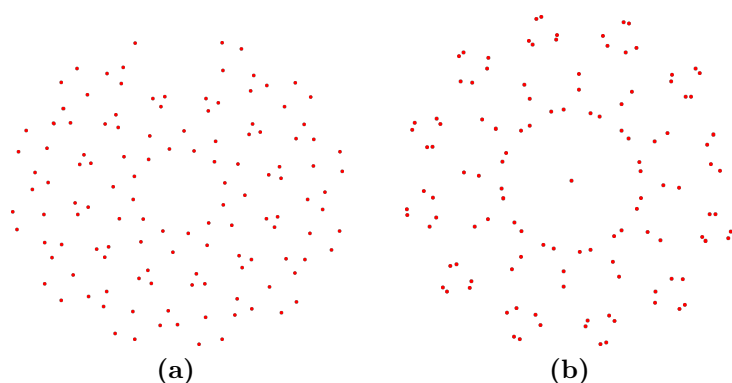


Abbildung 6.5: LEED Beugungsmuster nach Figure 1 b in Referenz [57] für (a) die kommensurable C-Phase und (b) die inkommensurable I-Phase.

In Abbildung 6.6 sind LEED Daten unserer Probe, die ähnlich dem Schema von Woolley et al. [121] präpariert ist, dargestellt. Für die Probe wurden zuerst 5,3 ML SnPc aufgedampft. Anschließend wurde die Probe für $t = 40$ min

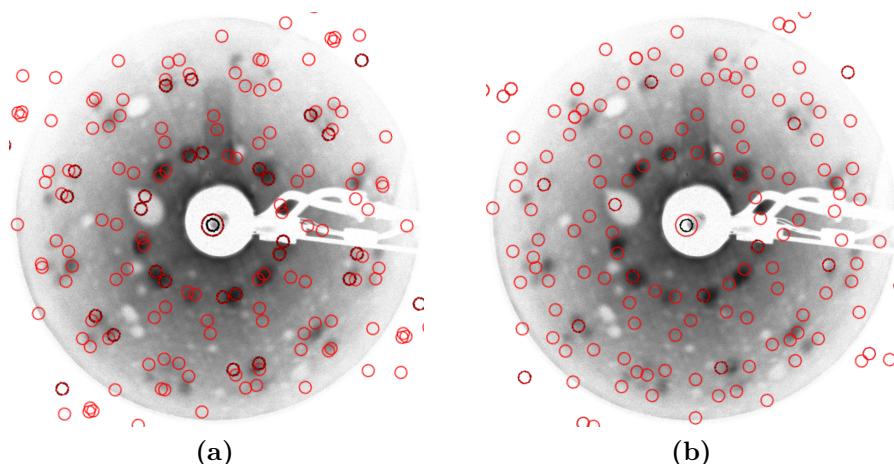


Abbildung 6.6: LEED Daten einer Probe mit der nominellen Schichtdicke von 1,0 ML, aufgenommen bei einer kinetischen Energie der Elektronen von $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$. Die Probe wurde durch Heizen einer SnPc Multischicht präpariert. Das Beugungsbild ist mit Simulationen von bekannten Überstrukturen aus der Literatur überlagert (rote Kreise). (a) Der Vergleich mit der inkommensurablen Überstruktur nach Woolley et al. [121] liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung. (b) Der Vergleich mit der kommensurablen Überstruktur nach Lackinger et al. [54] zeigt eine geringere Übereinstimmung.

auf $T = 445 \text{ K}$ geheizt. Wenn man unsere LEED Daten mit der Simulation nach Woolley et al. [121] vergleicht (rote Kreise in Abb. 6.6(a)) findet sich eine prinzipielle Übereinstimmung, auch wenn nicht alle Details gleich sind. Entsprechend gibt es auch eine Übereinstimmung mit dem Beugungsmuster nach Stadler et al. [57], d. h. die Probe fügt sich mit einer Bedeckung zwischen 0,9 und 1,0 ML bei Raumtemperatur in das beschriebene Phasendiagramm ein (Abb. 3.9). Zum Vergleich ist unserem LEED Bild in Abbildung 6.6(b) auch die kommensurable Überstruktur nach Lackinger et al. [54] überlagert. Diese liefert eine geringere Übereinstimmung im Vergleich zu den inkommensurablen Überstrukturen nach Woolley et al. [121] und Stadler et al. [57] und bestätigt so die Einordnung der geheizten Proben in die inkommensurable Raumtemperatur Phase..

Eine weitere Möglichkeit der Probenpräparation ist das einfache Aufdampfen der gewünschten Schichtdicke ohne zusätzliche thermische Behandlung. So lassen sich beliebige Schichtdicken herstellen. Es wurden LEED Messungen von Schichten der Dicke 0,7 ML und 1,0 ML präpariert, die Beugungsmuster sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Ein erster Vergleich mit der geheizten Probe aus Abbildung 6.6 zeigt, dass sich ohne thermische Aktivierung eine

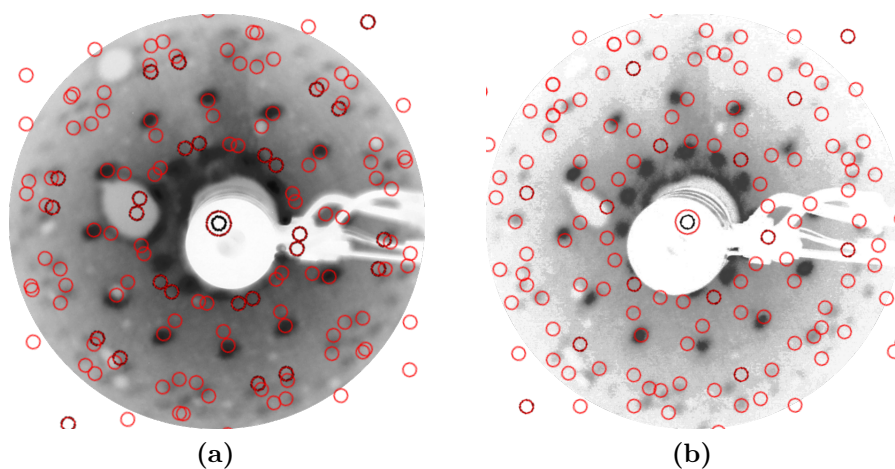


Abbildung 6.7: LEED Daten zweier ungeheizter Proben. Den Beugungsbildern sind Simulationen überlagert (rote Kreise). (a) Probe mit einer Schichtdicke von 1,0 ML, der die inkommensurable Simulation nach Woolley et al. [121] überlagert wurde. (b) Probe mit einer Schichtdicke von 0,7 ML, der die kommensurable Simulation nach Lackinger et al. [54] überlagert wurde.

andere Überstruktur ausbildet. Die Analyse der Beugungsmuster der unterschiedlichen Schichtdicken (Abb. 6.7(a) 1,0 ML und Abb. 6.7(b) 0,7 ML) untereinander ergibt keinen Unterschied. Es kann sich also hierbei nicht um die I-Phase [57] handeln. Die I-Phase ist eine Raumtemperatur-Phase mit repulsiver intermolekularer Wechselwirkung, deren Einheitszelle bedeckungsabhängig variiert. Die Beugungsbilder von Proben unterschiedlicher Bedeckung in der I-Phase unterscheiden sich. Nach Referenz [57] würde die 0,7 ML-Probe kein Beugungsbild liefern, da sich die Moleküle bei Raumtemperatur und Bedeckungen unterhalb von 0,9 ML in der G-Phase, einer gasartigen Phase ohne scharfe Beugungspunkte befinden. Das in sich geschlossene Phasendiagramm aus Referenz [57] hat also nur für geheizte Proben Gültigkeit.

Um die in Abbildung 6.7 gezeigten LEED-Muster einordnen zu können, müssen sie mit Simulationen verglichen werden. Der Vergleich mit der C-Phase aus Referenz [57] (Abb. 6.5(a)) liefert offensichtlich keine Übereinstimmung. Das inkommensurable Beugungsmuster nach Woolley et al. [121] und das kommensurable nach Lackinger et al. [54] (Abb. 6.4(d) und 6.4(b)) wurden zum Vergleich wieder den Beugungsbildern in Abbildung 6.7 überlagert. Dabei lassen sich nur wenige Beugungspunkte in Übereinstimmung bringen. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass diese Proben nicht die bisher angenommene Überstruktur zeigen. Aufgrund der Präparation ohne heizen der Probe ähneln unsere Proben nur denen von Lackinger et al. [54], welche wiederum nur bei

tiefen Temperaturen ($T = 50$ K) untersucht wurden. Dies ist nach Stadler et al. [57] die einzige Möglichkeit, um kommensurable Strukturen zu erzeugen. Andererseits zeigen diese ungeheizten Proben kein bedeckungsabhängiges Verhalten, d. h. wenn es sich hier um inkommensurable Überstrukturen bei Raumtemperatur handelt, kann die intermolekulare Wechselwirkung nicht repulsiv sein. Nehmen wir die repulsive intermolekulare Wechselwirkung bei Raumtemperatur aber als gegeben an, so ist das bedeckungsunabhängige Verhalten durch eine stärkere Molekül-Substrat Wechselwirkung bei ungeheizten Schichten zu erklären, die die Moleküle auf kommensurable Adsorptionsplätze zwingt. Da die Abbildung der realen Oberfläche in den reziproken Raum mit LEED nicht eindeutig ist, kann aus den LEED Daten die exakte Geometrie der adsorbierten Moleküle nicht direkt extrahiert werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich das aus der Literatur erwartete Phasendiagramm für geheizte Proben reproduzieren lässt. Es ergibt sich bei dieser Präparation eine gute Übereinstimmung mit inkommensurablen Adsichten aus den Arbeiten von Woolley et al. [121] und Stadler et al. [57]. Weiterhin lassen sich mit ungeheizten Proben bedeckungsunabhängige Überstrukturen erzeugen, die sich allerdings nicht in das Phasendiagramm der geheizten Proben oder bei tiefen Temperaturen einordnen lässt. Die Präparation, die ähnlich der von Lackinger et al. [54] ist und dort kommensurable Überstrukturen erzeugt, und die bedeckungsunabhängige Bildung der Überstruktur geben einen Hinweis, dass die Moleküle auf unseren Proben kommensurable Adsorptionsplätze einnehmen. Ein eindeutiger Nachweis erfordert weitere komplementäre Untersuchungen, die in weiteren Arbeiten erbracht werden müssen.

6.4 Orbitalenergien von SnPc auf Ag (111)

In Abbildung 6.1 wurden bereits STM Aufnahmen von SnPc in beiden Konfigurationen nach Wang et al. [132] vorgestellt, in denen sich aus der gemessenen Topographie die Zustände *tin-up* und *tin-down* eindeutig zuordnen lassen. Wang et al. [132] haben auch STS Messungen der elektronischen Struktur dieser Moleküle vorgenommen, die mit den Ergebnissen aus unseren PES Messungen verglichen werden können. Diese STS Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 gezeigt.

Abbildung 6.8 ist viergeteilt: Die linke Spalte zeigt die Messungen mit positiver Spannung, also die der unbesetzten Orbitale und die rechte Spalte zeigt entsprechende Daten aufgenommen mit negativer Spannung für die besetzten Orbitale. In der oberen Reihe sind Messungen an *tin-up* Molekülen gezeigt, in der unteren die an *tin-down* Molekülen. Dabei wurde an verschie-

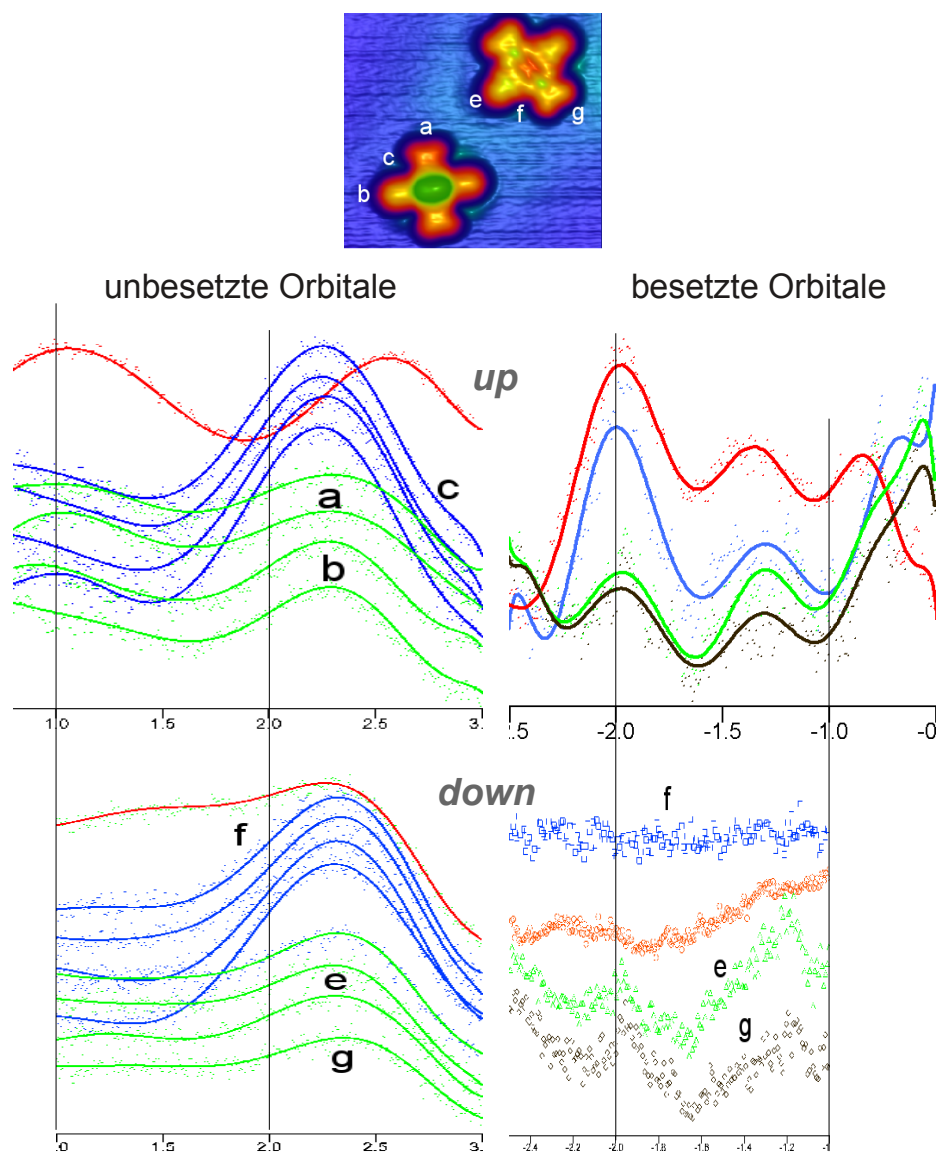


Abbildung 6.8: STS Messungen der Orbitalenergien der SnPc Moleküle auf Ag(111) von Wang et al. [132], in *tin-up* und *tin-down* Konfiguration. Es wurde direkt am Sn Atom gemessen (rote Kurven), sowie an verschiedenen Positionen am Pc Gerüst. Die Messpositionen sind in der topographischen STM Aufnahme (unten) markiert (siehe auch Abb. 6.1). Bei negativen Spannungen werden besetzte Orbitale gemessen, bei positiven entsprechend die unbesetzten Orbitale. Die Skalen der original Daten sind verzerrt, um sie auf das gleiche Maß zu normieren. Mit den senkrechten Linien sind zur Verdeutlichung jeweils die Energien von ± 1 eV und ± 2 eV markiert.

denen Positionen des Pc Gerüsts (Kurven in grün, blau, schwarz) und direkt am Sn Atom (Kurven in rot) gemessen, wie in den Abbildungen 6.1 und 6.8 markiert. Für die unbesetzten Orbitale (Abb. 6.8, linke Spalte) lassen sich das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) und das zweit niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO+1 identifizieren. Dabei ist das LUMO nur direkt am Sn Atom bei *tin-up* Molekülen gut sichtbar (linke Spalte, obere Reihe). Das kann für eine Lokalisierung am zentralen Sn Atom sprechen, da es sich am Pc Gerüst (grüne und blaue Kurven) und in der *tin-down* Konfiguration, wo sich das Sn Atom unterhalb des Moleküls befindet, nur schwach nachweisen lässt. Aber auch eine Verbreiterung und Verschiebung des LUMO durch Ladungstransfer aus dem Substrat in dieses Orbital ist möglich [57]. Toader et al. [123] zeigten eine Verschiebung des LUMO zwischen *tin-up* und *tin-down* von 0,35 eV, so dass sich der Wert des LUMO für *tin-down* außerhalb der Messbereichs des Aufbaus in Referenz [134] befinden würde. Aus der Messung lässt sich die Energie des LUMO zu $E - E_F = 1,05$ eV bestimmen. Das LUMO+1 ist über das ganze Molekül ausgedehnt, denn es lässt sich an allen untersuchten Positionen nachweisen, allerdings ist das LUMO+1 direkt am Sn Atom für das Molekül in *tin-up* Konfiguration um ca. 300 meV verschoben ($E_{\text{LUMO}+1}^{\text{Pc}} = 2,26\text{--}2,32$ eV, $E_{\text{LUMO}+1}^{\text{Sn}} = 2,56$ eV).

Bei den besetzten Orbitalen ist das HOMO-1 von *tin-up* Molekülen sowohl am Sn Atom, als auch am Pc Gerüst zuerkennen, bei *tin-down* Molekülen jedoch nur am Pc Gerüst ($E_{\text{HOMO}-1}^{\text{Sn,Pc}} = 1,95\text{--}1,97$ eV). Auch bei den LUMO-Messungen konnten in der *tin-down* Konfiguration keine Zustände direkt am Sn Atom gemessen werden. Das ist intuitiv zu verstehen, da sich das Sn Atom in der *tin-down* Konfiguration unterhalb der molekularen Ebene befindet und daher die Messung am Sn Atom mittels STS intrinsisch undefiniert ist. Bei *tin-up* Molekülen sind die HOMO Energien, die am Pc Gerüst gemessen werden, leicht verschoben gegenüber denen am Sn Atom ($E_{\text{HOMO}}^{\text{Pc}} = 1,30$ eV, $E_{\text{HOMO}}^{\text{Sn}} = 1,36$ eV). In der *tin-down* Konfiguration ist wieder nur am Pc Gerüst ein Orbital messbar, hier hat das HOMO eine Energie von 1,20 eV. Alle gemessenen Orbitalenergien sind in Abbildung 6.9 zusammengefasst.

Die Untersuchung von Toader et al. [123] zeigt, dass sich das LUMO bei hohen Tunnelströmen in Richtung der Fermi-Energie verschiebt und teilweise füllt, und zwar umso stärker je größer der Tunnelstrom ist. Häming et al. [122, 139] beobachten für Proben mit einer Bedeckung von 1,0 ML einen Zustand, der von der Fermi-Kante abgeschnitten wird. Dieser Zustand wird ebenfalls mit dem LUMO in Verbindung gebracht, das durch die Wechselwirkung bei der Adsorption teilweise besetzt ist. Stadler et al. [57] erklären den repulsiven Charakter der intermolekularen Wechselwirkung durch Ladungstransfer vom HOMO-1 in die Silber *sp*- und *d*-Bänder sowie andererseits aus besetzten Silber Zuständen in das LUMO. Dieses neue Orbital das aus dem nach der Adsorption

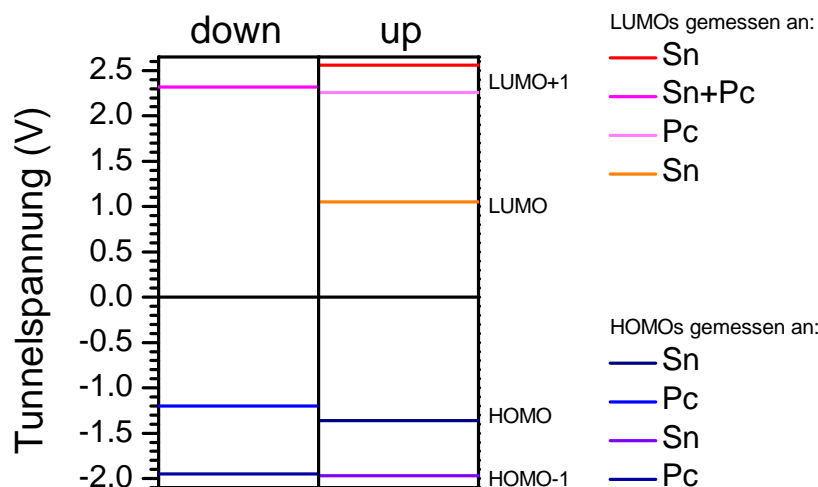


Abbildung 6.9: Energieniveaudiagramm der STS Messungen in Abbildung 6.8. Die besetzten unbesetzten Orbitale sind für *tin-up* und *tin-down* Moleküle getrennt dargestellt. In der Legende ist vermerkt, an welcher Position des Moleküls sich die STM Spitze bei der Messung befand (direkt am Sn Atom oder am Pc Gerüst). Die Energien der HOMO und LUMO Orbitale weichen für unterschiedliche Positionen und Konfigurationen um $\Delta \leq 0,3 \text{ eV}$ ab.

teilweise besetzten ehemaligen LUMO entsteht, soll im Folgenden F-LUMO genannt werden. Das F-LUMO wird durch unsere Photoemissionsmessungen bestätigt, die häufig einen Zustand nahe der Fermi-Energie zeigen, der von der FD Verteilung abgeschnitten wird (siehe z. B. Abb. 6.11 und 6.13).

Abbildung 6.10 zeigt PE Spektren im 1PPE Modus, die mit p-polarisiertem Licht der Photonenenergie $h\nu = 6,0 \text{ eV}$ aufgenommen wurden. Das Spektrum der reinen Ag (111) Oberfläche (orange Kurve) enthält die Signaturen des SS und des *sp*-Band Direktübergangs (Anfangszustandsenergie $E - E_F = -1,07 \text{ eV}$). Dazu wird das Spektrum von 1,0 ML SnPc auf Ag (111) gezeigt (grüne Kurve). Der Vergleich beider Spektren zeigt, dass sich durch die Chemisorption einige spektrale Veränderungen ergeben: Die Austrittsarbeit sinkt auf $\Phi = 4,40 \text{ eV}$ (Anfangszustandsenergie des NEA $-1,6 \text{ eV}$), der SS verschwindet und auch die Signatur der *sp*-Bandes verändert sich. Sie wird breiter und verschiebt sich um 60 meV. Diese Beobachtungen bestätigen den von Stadler et al. [57] beschriebenen Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekülorbitalen.

Die Ergebnisse aus der Literatur sollen weiter mit denen aus den Photoemissionsexperimenten verglichen werden. Dabei werden die besetzten Zustände im 1PPE Modus untersucht. Die unbesetzten Zustände werden zusammen mit den besetzten im 2PPE Modus abgebildet, die Zuordnung kann durch photo-

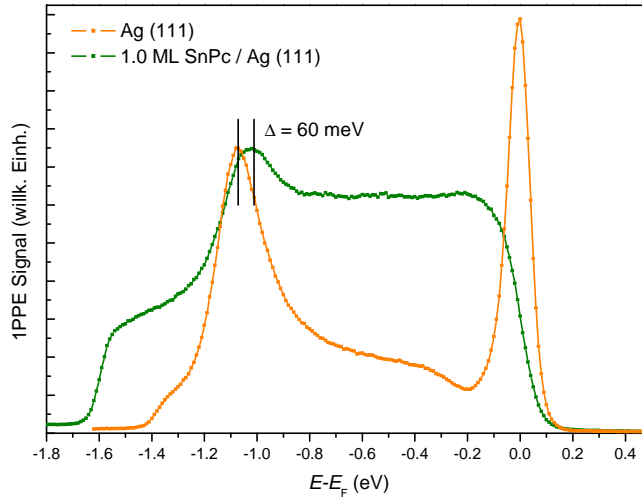


Abbildung 6.10: 1PPE Spektren von reinem Ag (111) und 1,0 ML SnPc auf Ag (111), aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 6,0$ eV in p-Polarisation. Die Monoschicht wurde durch heizen von Multilagen präpariert. Bei der Chemisorption von SnPc auf Silber findet ein Ladungstransfer vom Substrat ins Molekül statt [57]. Dadurch verändert sich die Charakteristik der Photoemission aus dem Silber *sp*-Band und die Signatur verschiebt sich um 60 meV.

nenenergieabhängige Messungen erfolgen (Kap. 2.1). Bei der Auswertung der Photoemissionsspektren erkennt man, dass der *sp*-Direktübergang eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit hat und dessen starkes Signal andere Signaturen überdecken kann (Abb. 6.11(a)). Der *sp*-Übergang wird mit s-polarisiertem Licht weniger stark angeregt, so dass bei solchen Spektren die (Molekül-) Signaturen deutlicher hervortreten können.

In Abbildung 6.11(b) wird das 1PPE Spektrum in s-Polarisation ($h\nu = 5,9$ eV) aus (a) einem 2PPE Spektrum ($h\nu = 2,95$ eV, s-polarisiert) gegenübergestellt. Da hier $h\nu_{1\text{PPE}} = 2 \cdot h\nu_{2\text{PPE}}$ ist, lassen sich die Spektren direkt vergleichen (Kap. 2.1). Die Spektren zeigen einige Signaturen, die mit Hilfe von Literaturwerten identifiziert werden können. Bei einer Energie von $-1,36$ eV unterhalb von E_F wird jeweils der HOMO abgebildet, der *sp*-Direktübergang erscheint bei $-1,00$ eV. Bei $-0,78$ eV und $-0,48$ eV lassen sich neue Zustände erkennen, die sich nicht dem SnPc Energiediagramm aus Abbildung 6.9 zuordnen lassen. Es handelt sich um Grenzflächenzustände (GZ) [90, 91], die durch Überlappung von Substrat- und Molekülorbitalen entstehen können. Im 2PPE Spektrum erscheint der erste GZ leicht zu höheren Energien verschoben (um ca. 30 meV). Nimmt man jedoch einen unbesetzten Zustand an, so läge dieser 2,20 eV oberhalb der Fermi-Energie. Dies wäre konsistent mit

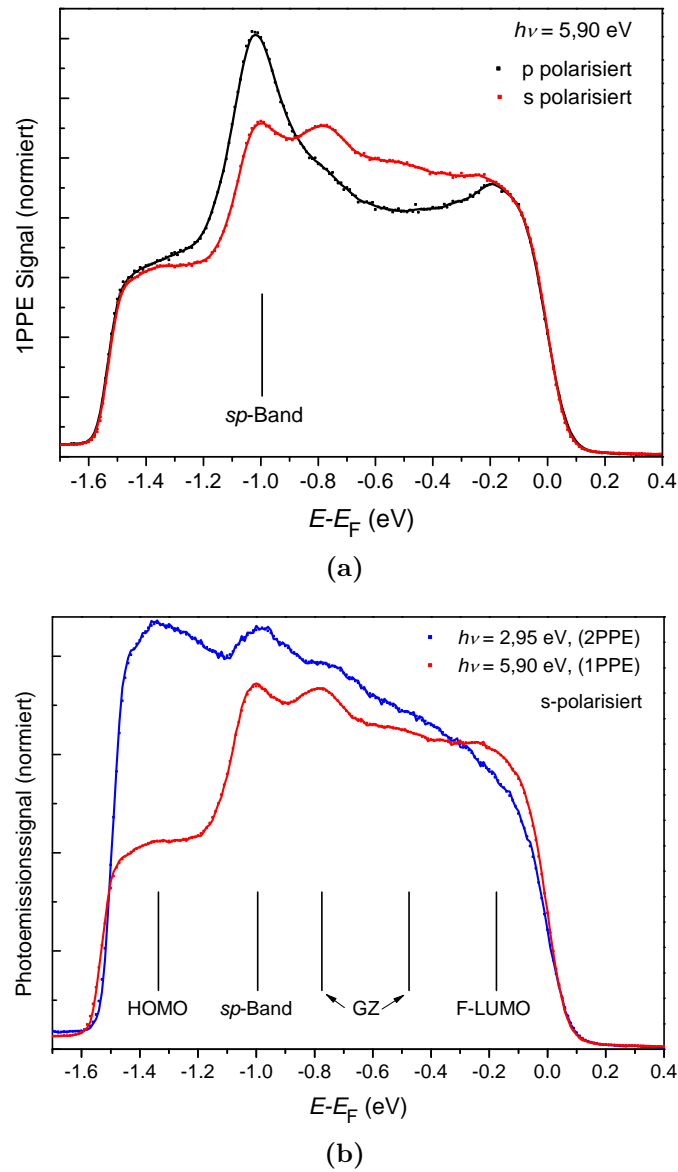


Abbildung 6.11: Spektroskopie im 1PPE ($h\nu = 5,9\text{ eV}$) und 2PPE ($h\nu = 2,95\text{ eV}$) Modus von 0,75 ML SnPc auf Ag (111). Es werden die experimentellen Daten (Punkte) und eine 5-Punkt Mittelung (Linien) gezeigt. (a) 1PPE Daten, aufgenommen mit Laserlicht in p- und s-Polarisation. Man erkennt deutlich, dass bei Aufnahme mit p-polarisiertem Laserlicht der sp -Direktübergang das Spektrum dominiert und die SnPc Zustände teilweise überdeckt. (b) Vergleich von 1PPE und 2PPE Spektrum, jeweils in s-Polarisation. Die Signaturen von HOMO, sp -Übergang und Grenzflächenzuständen (GZ) sind jeweils zu erkennen (Energimarkierung durch senkrechte Linien). Das F-LUMO lässt sich hier nur mit $h\nu = 5,9\text{ eV}$ anregen.

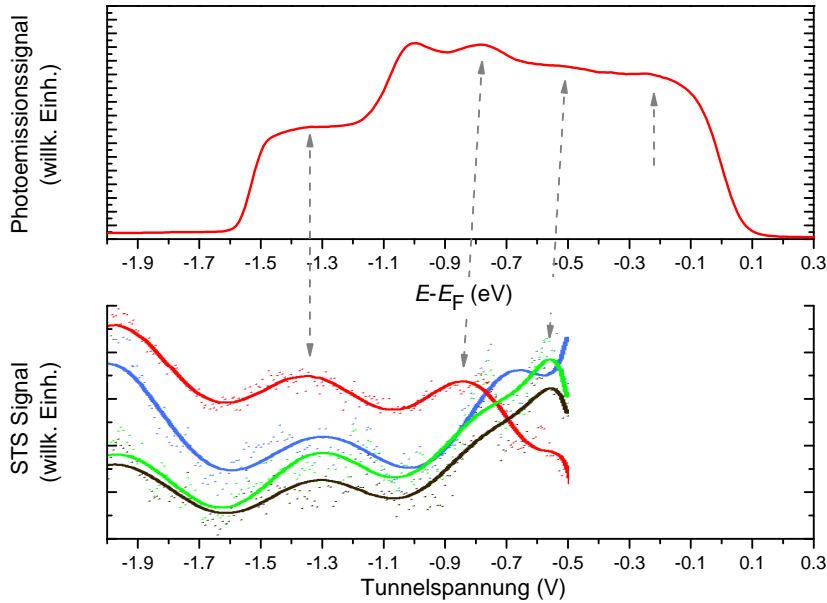


Abbildung 6.12: STS Messungen von einzelnen auf Ag(111) adsorbierten SnPc Molekülen im Vergleich mit 1PPE Messungen von 0,75 ML SnPc auf Ag(111). Die Photoemissionsdaten wurden über $E - E_F$ aufgetragen, so dass sich für beide Messungen eine einheitlich Abszisse ergibt (in electronvolt und volt).

dem Bereich, der durch STS für das LUMO+1 gefunden wurde (2,26–2,56 eV) und der mit der verwendeten Photonenenergie zugänglich ist. Der Vergleich mit dem 1PPE Spektrum, das nur die besetzten Zustände zeigt, ergibt aber, dass es sich eher um einen besetzten GZ handelt. Bei dem Zustand nahe der Fermi-Kante, der von der FD Verteilung abgeschnitten wird, handelt sich um das F-LUMO, das bei der Bindung der SnPc Moleküle an das Silber Substrat teilweise gefüllt wird [122, 123, 139]. Dieses wird hier nur bei Anregung mit $h\nu = 5,9$ eV, also im 1PPE Modus, abgebildet. Das HOMO-1 aus dem STS-Energiediagramm mit einer Energien von $-1,95$ eV kann bei einer Austrittsarbeit von $\Phi \approx 4,40$ eV mit den hier verwendeten Photonenenergien nicht erreicht werden, ebenso wie das unbesetzte LUMO, das sich mit der Photonenenergie $h\nu_{2PPE} = 2,95$ eV nicht abfragen lässt.

Um die STS Ergebnisse [132] und PE direkt zu vergleichen, sind diese in Abbildung 6.12 gemeinsam dargestellt. Die Energieskala im PE Teil ist auf $E - E_F$ in eV umgerechnet, so dass sie den STS Daten entsprechen (Tunnelspannung in V). Es werden die besetzten Zustände der *tin-up* Konfiguration mit Photoemissionsdaten im 1PPE Modus ($h\nu = 5,9$ eV, s-polarisiert) vergli-

chen. Das HOMO findet sich in beiden Darstellungen bei ungefähr $-1,4\text{ eV}$ bzw. V. Zusätzlich ist im 1PPE Spektrum der sp -Direktübergang des Silbersubstrats zu sehen, der keine Entsprechung bei den STS Daten findet. Außerdem gibt es Übereinstimmungen bei $-0,9$ und $-0,6\text{ eV}$ bzw. V. Dabei handelt es sich um die bereits beschriebenen GZ. Das F-LUMO bei $-0,22\text{ eV}$ ist nur in den Photoemissionsdaten zu erkennen, da dieser Energiebereich aus technischen Gründen mit STS nicht zugänglich ist. Die verwendete Photonenenergie reicht nicht für Photoemission aus dem HOMO-1 aus, es ist daher in diesem Vergleich in den STS Daten vernachlässigt.

Weitere Spektroskopische Untersuchungen sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die abgebildeten Spektren wurden alle im 2PPE Modus aufgenommen, um Zugriff auf die unbesetzten Zustände zu erlangen. Die Spektren können besetzte und unbesetzte Zustände zeigen, die Energieskalen sind auf Endzustandsenergien umgerechnet. Die entsprechenden Anfangs- und Zwischenzustandsenergien kann man durch Subtraktion von $2h\nu$ bzw. $h\nu$ erhalten. Die HOMO und LUMO Zustände, die in den STS Messungen ermittelt wurden (Abb. 6.9) sind unter Berücksichtigung der Anregungsphotonenenergie durch senkrechte Striche markiert. Bei der Probe handelt es sich um eine inkommensurable SnPc Adsicht der nominellen Schichtdicke $1,0\text{ ML}$, sie wurde vor den Messungen auf $T = 445\text{ K}$ geheizt. Da sich die Moleküle in (geheizten) inkommensurablen Monoschichten vornehmlich in der *tin-down* Konfiguration befinden [125, 132], wurden (außer für das LUMO) die STS-Energiewerte der *tin-down* Moleküle eingesetzt.

In Abbildung 6.13(a) ist das Spektrum einer solchen inkommensurablen SnPc Adsicht dargestellt, das mit p-polarisiertem Laserlicht der Photonenenergie $h\nu = 3,18\text{ eV}$ aufgenommen wurde. Dazu sind die Endzustandsenergien bezüglich der Fermi-Energie ($E_{\text{End}} - E_{\text{F}}$) der HOMOs und LUMOs bei Anregung mit $3,18\text{ eV}$ eingezeichnet. Das LUMO und das HOMO-1 können mit dieser Photonenenergie nicht angeregt werden. Der prominente Peak bei $5,11\text{ eV}$ lässt sich dem HOMO zuordnen ($5,16\text{ eV}$). Allerdings würde man in dieser energetischen Region auch die Signatur des Silber sp -Band Direktübergangs erwarten (bei $h\nu = 3,18\text{ eV}$ wäre $E_{sp} = 5,07\text{ eV}$). Da die Molekülschicht auf dieser Probe geschlossen ist, ist eine so deutliche Signatur des sp -Bands des Substrats nicht zu erwarten. Daher ordnen wir diesen Peak dem HOMO zu. Er kann aber einem Beitrag des sp -Bandes enthalten.

Das LUMO+1 mit einer Energie von $2,32\text{ eV}$ wird mit $h\nu = 3,18\text{ eV}$ bei $5,50\text{ eV}$ abgebildet. Hier zeigt das Spektrum eine leichte Schulter, deren Energie aber nicht eindeutig zu bestimmen ist. Daher lässt sich das LUMO+1 hier nicht zweifelsfrei identifizieren. Darüber hinaus ist eine Signatur bei $4,75\text{ eV}$ zu erkennen (schwarzer Aufwärtspfeil), die keinem bekannten Zustand eindeutig zugeordnet werden kann. Sie entsteht entweder aus einem besetzten Zustand

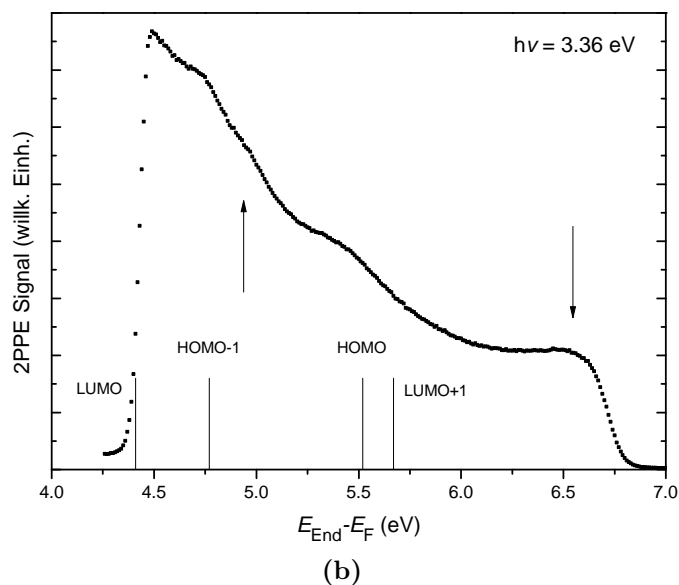
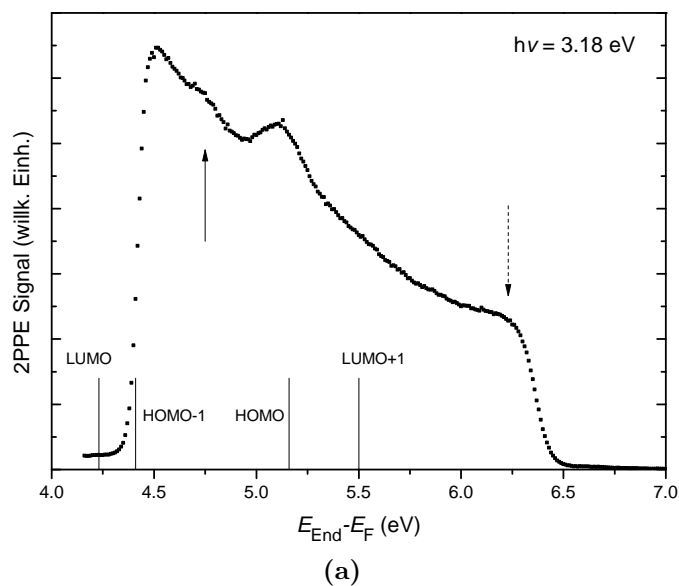


Abbildung 6.13: Spektroskopie Daten von 1,0 ML SnPc auf Ag (111) (inkommensurabel) im 2PPE Modus, aufgenommen mit einer Photonenenergie von (a) $h\nu = 3,18$ eV (p-polarisiert) und (b) $h\nu = 3,36$ eV (s-polarisiert). Die besetzten und unbesetzten molekularen HOMO und LUMO Orbitale sind über der Endzustandsenergie ($E - E_F$) aufgetragen aus der man die Energien der besetzten und unbesetzten Zustände durch Subtraktion von $2h\nu$ bzw. $h\nu$ erhält. Die Pfeile kennzeichnen spektrale Signaturen, die nicht im Energieniveaudiagramm (Abb. 6.9) enthalten sind.

mit einer Anfangszustandsenergie von $-1,61$ eV, einem unbesetzten Zustand mit einer Zwischenzustandsenergie von $1,57$ eV oder einem Endzustand von $4,75$ eV bezüglich der Fermi-Energie. Diese Energien passen nicht zu den bekannten HOMO und LUMO Energien oder zu den bereits beobachteten GZ.

In den Abbildungen der 1PPE Daten (Abb. 6.10, 6.11(a) und 6.12) war an der Fermi-Kante ein Photoemissionsbeitrag des F-LUMO [122, 123, 139] zu erkennen. Dieses Merkmal konnte bei 2PPE mit $h\nu = 2,95$ eV nicht beobachtet werden (Vgl. 1PPE und 2PPE in Abb. 6.11(b)). Bei dieser Messung mit $h\nu = 3,18$ eV ist das F-LUMO kaum bis sehr schwach ausgeprägt (schwarzer Abwärtspfeil).

Abbildung 6.13(b) zeigt ein 2PPE Spektrum der gleichen Probe, das mit s-polarisiertem Laserlicht der Photonenenergie $h\nu = 3,36$ eV aufgenommen wurde und in dem genauso die Übereinstimmungen mit dem STS-Energiediagramm (Abb. 6.9) gezeigt wird. Das LUMO mit einer Zwischenzustandsenergie von $1,05$ eV oberhalb der Fermi-Energie kann auch mit dieser Photonenenergie nicht angeregt werden. Das HOMO-1 dagegen, ($E - E_F = -1,95$ eV) ist bei der Endzustandsenergie von $4,77$ eV eindeutig zuzuordnen. Das HOMO wird bei $5,52$ eV erwartet ($E - E_F = -1,20$ eV) und kann der breiten Signatur im Spektrum bei $5,45$ eV zugeordnet werden. Die *sp*-Band Signatur würde bei dieser Photonenenergie im Spektrum bei $E = 5,25$ eV erwartet, allerdings ist der Photoemissionsbetrag aus diesem Band bei Anregung mit s-polarisiertem Licht gering, so dass ein Beitrag zu dieser Signatur unwahrscheinlich ist. Das LUMO+1 lässt sich nur als Schulter unterhalb des HOMO erahnen.

Zusätzlich findet sich auch in diesem Spektrum eine Signatur, die sich nicht ins Energiediagramm einordnen lässt (schwarzer Aufwärtspfeil bei $4,94$ eV). Diese Endzustandsenergie gehört zu einem unbesetzten Zustand $1,58$ eV oberhalb der Fermi-Energie oder einem besetzten Zustand $-1,78$ eV unterhalb der Fermi-Energie. Der direkte Vergleich mit dem nicht zugeordneten Zustand aus Abbildung 6.13(a) liefert eine Verschiebung der Energie um $0,19$ eV. Dieser Wert entspricht der Photonenenergiedifferenz, was auf einen unbesetzten Zustand hindeutet. Umrechnung auf Zwischenzustandsenergien ergibt einen Wert von $(1,575 \pm 0,005)$ eV bezüglich E_F für diesen zuvor nicht beobachteten unbesetzten Grenzflächenzustand.

In diesem Spektrum findet sich noch eine weitere Signatur nahe der Fermi-Kante (schwarzer Abwärtspfeil) bei der es sich um das F-LUMO handelt, das bei Anregung mit $h\nu = 3,36$ eV deutlich zu erkennen ist.

Die Ergebnisse der 1PPE und 2PPE Messungen bestätigen die Ergebnisse aus früheren Veröffentlichungen und aus den STS Messungen. Die Übereinstimmung mit den STS Messungen ist in Abbildung 6.12 deutlich zu erkennen.

Beide PE Modi konnten erfolgreich eingesetzt werden, um die besetzten Zustände HOMO und HOMO-1 zu identifizieren. Das LUMO, mit einer Zwischenzustandsenergie von 1,05 eV, konnte mit den Photonenenergien, die zur Verfügung standen, nicht abgebildet werden. Es konnte aber das F-LUMO nahe der Fermi-Kante beobachtet werden, dass aus dem LUMO entsteht, wenn dieses durch die Adsorption der SnPc Moleküle teilweise besetzt wird. Zusätzlich wurden zwei besetzte GZ mit Energien von $-0,78$ eV und $-0,48$ eV bezüglich E_F beobachtet, die auch in den STS Daten enthalten sind. Darüber hinaus haben die photonenergieabhängigen Messungen im 2PPE Modus einen unbesetzten Grenzflächenzustand identifiziert, bei $E - E_F = 1,58$ eV der oberhalb der Fermi-Energie liegt.

6.5 Photoschalten von SnPc auf Ag (111)

SnPc Moleküle können mit der Spitze eines STM von der *tin-up* in die *tin-down* Konfiguration geschaltet werden [134]. Es soll nun experimentell überprüft werden, ob sich mit PE optisch ein Schaltvorgang induzieren und steuern lässt. Dabei würden die Photonen, mit denen der Schaltprozess in der 2PPE abgefragt wird, gleichzeitig auch den Anregungsprozess treiben. Zwei mögliche Anregungsmechanismen für optisch induziertes Schalten sind in Abbildung 6.2(b) skizziert.

Die STM Experimente zeigen, dass die Moleküle stabil abgebildet werden können. Um die Moleküle zu schalten muss eine Probenspannung U_P angelegt werden, die kleiner als $-1,9$ V ist. Die STM Spitze wird direkt über dem Sn Atom platziert. Bei diesem Schaltvorgang beträgt die Elektronenausbeute 1×10^{-9} Schaltvorgänge pro Tunnelelektron. Analog zu diesem STM-Schema ist für Photoemission folgender Ablauf möglich: Die SnPc/Ag(111) Proben können stabil spektroskopiert werden. Erst durch ausreichende Erhöhung der absorbierten Fluenz wird ein Schaltvorgang ausgelöst. Der molekulare Schalter SnPc lässt sich optisch (in PE Experimenten) durch Variation der Laserfluenz steuern.

Abbildung 6.14 zeigt eine solche Serie von Spektren, die im Wechsel mit hohen und niedrigen Fluenzen aufgenommen wurden. Bei der Bestimmung der Fluenz wurde die Absorption durch optische Elemente und das gaussförmige Strahlprofil sowie der Einfallswinkel berücksichtigt. Bei Bestrahlung mit geringen Fluenzen können stabile Spektren aufgenommen werden. Ebenso werden bei Aufnahme von Spektren mit erhöhter Fluenz keine Degenerations- oder Zerstörungseffekte beobachtet, wie der Vergleich der abwechselnd mit hohen und niedrigen Fluenzen aufgenommenen Spektren zeigt. Für mit stark unterschiedliche Fluenzen (Abb. 6.14: $222 \mu\text{J cm}^{-2}$, grüne Kurven und $92 \mu\text{J cm}^{-2}$,

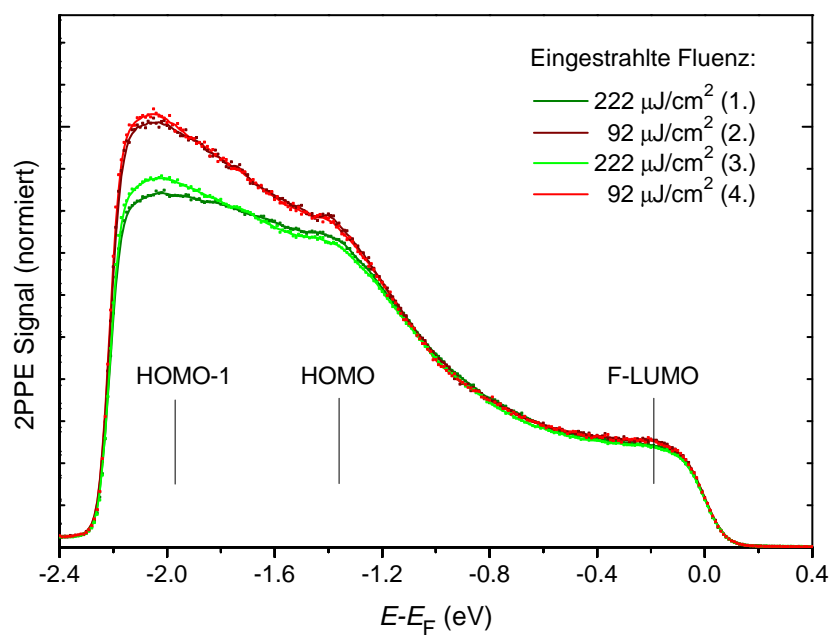


Abbildung 6.14: Spektroskopie im 2PPE Modus ($h\nu = 3,40$ eV) von 0,7 ML SnPc auf Ag (111). Es werden die experimentellen Daten (Punkte) und eine 5-Punkt Mittelung (Linien) gezeigt. Die Spektren wurden mit unterschiedlichen Fluenzen aufgenommen ($222 \mu\text{J cm}^{-2}$ und $92 \mu\text{J cm}^{-2}$). Die Positionen von HOMO und HOMO-1 sind mit geraden Strichen gekennzeichnet. Man erkennt deutlich die Reduktion des spektralen Gewichts in diesem Bereich.

rote Kurven), werden jedoch spektrale Unterschiede beobachtet: Die Intensität des Photoemissionssignals im Bereich des HOMO-1 ($E - E_F = -1,97 \text{ eV}$) nimmt stark ab, wie auch für das HOMO ($E - E_F = -1,36 \text{ eV}$) wird eine Abnahme beobachtet. Letztere fällt allerdings deutlich geringer aus. Das HOMO-1 verliert somit bei PE mit hohen Fluenzen relativ an Gewicht, es werden im Verhältnis zur PE mit niedrigen Fluenzen weniger Photoelektronen aus dem HOMO-1 detektiert. In einem 2PPE Prozess werden Elektronen (auch aus dem HOMO-1) durch einen ersten Puls in einen Zwischenzustand angeregt und dann von dort mit einem zweiten Puls photoemittiert. Werden durch diesen zweiten Puls weniger Photoelektronen emittiert, so kann dies darauf hinweisen, dass der Zwischenzustand schwächer populierte ist, oder dass er durch zusätzliche Zerfallskanäle schneller entleert wurde.

Weiterhin kann man in den Spektren eine leichte Erhöhung des Photoemissionssignals nahe der Fermi-Kante beobachten, wahrscheinlich das von Toader et al. [123] beschriebene F-LUMO. In den STM Experimenten von Toader et al. [123] verschiebt sich das LUMO proportional zum Tunnelstrom in Richtung der Fermi-Energie und wird teilweise gefüllt. Die hohen Laserfluenzen scheinen ein ähnliches Verhalten bezüglich des Verschiebens und Auffüllens des LUMO zu bewirken.

Die Reduktion des spektralen Gewichts ist nur transient, d. h. wird nach Bestrahlung mit hoher Fluenz ein Spektrum mit niedriger Fluenz aufgenommen, so sind die Veränderungen nicht mehr zu sehen. Der beobachtete Effekt entsteht und verschwindet auf den Zeitskalen der Messung. Die Beobachtungen deuten auch auf eine Nichtlinearität des Effektes, da die spektralen Veränderungen nicht durch eine lange Bestrahlungsdauer verursacht werden können, sondern ausschließlich durch die Bestrahlung mit hohen Fluenzen.

In den Experimenten von Wang et al. [134] wird eine Elektronenausbeute von 1×10^{-9} Schaltvorgängen pro Tunnelelektron angegeben. Dabei kann durch die Ortsauflösung eines STM für die Schaltexperimente ein Molekül direkt adressiert werden. Bei der Einordnung der Beobachtungen aus den PE Experimenten ist zu beachten, dass auf der Größe des fokussierten Laserstrahls ortsintegrierend gemessen wird. Der Laserspot auf der Probe hat eine Fläche von $7,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, d. h. es werden bei einer Fläche pro Molekül von $2,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ [54] immer $3,8 \times 10^8$ Moleküle parallel untersucht.

Es folgt eine Abschätzung der Anzahl der Photonen die pro Molekül und pro Puls absorbiert werden - also ein Wert für die Anregungen pro Molekül und pro Puls: Aus den berechneten Fluenzen kann unter Berücksichtigung der Photonenenergie die Intensität in Photonen/ cm^2 bestimmt werden. Mit der Fläche pro Molekül von $2,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ [54] kann damit die Anzahl der für hohe Fluenzen pro Puls auf die Fläche eines Moleküls eingestrahlt Photonen

ermittelt werden:

$$N_{\text{pro Puls}} \approx 8 \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}} \quad (6.3)$$

Zu Beginn dieses Kapitels, wurden zwei Anregungswege vorgeschlagen: (i) Ein Photon wird vom Ag (111) Substrat absorbiert und erzeugt ein Loch, das mit unbekannter Tunnelwahrscheinlichkeit in das HOMO-1 gelangt, also eine vom Substrat vermittelte Anregung (Abb. 6.2(b), dunkelgrauer Pfeil) oder (ii) das Photon wird vom Molekül absorbiert und es kommt zu einer intramolekulare Anregung des HOMO-1 (Abb. 6.2(b), hellgrauer Pfeil).

Um diese Anregungswege nachzuvollziehen, muss noch die Absorption der Photonen in Silber und in SnPc betrachtet werden. Die Absorption von Silber lässt sich aus den Fresnel-Gleichungen [140] unter zu Hilfenahme der komplexen materialabhängigen Brechungsindizes [141] bestimmen. Man erhält bei einem Einfallswinkel von 45° für p-polarisiertes Licht der Photonenenergie $h\nu = 3,40 \text{ eV}$ eine Absorption von 23 %. Um die Absorption durch die SnPc Moleküle zu bestimmen, wurde der von Yang et al. [142] gemessene Absorptionskoeffizient für 5 nm-SnPc-Filme ($\alpha_{365 \text{ nm}} = 3,37 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) und die Höhe eines SnPc Moleküls ($3,5 \text{ \AA}$) benutzt. Man erhält damit eine Absorption im Molekül von 1,7 %. Die daraus berechneten Anzahlen der absorbierten Photonen pro Laserpuls pro Molekülfläche in Silber und in SnPc sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Anzahl der absorbierten Photonen auf der Fläche eines SnPc Moleküls pro Laserpuls. Die eingestrahelte Photonenenergie beträgt $h\nu = 3,40 \text{ eV}$.

Laserfluence ($\mu\text{J cm}^{-2}$)	Absorbiert in	Photonen pro Puls pro Molekülfläche
222	Silber	1,87
92	Silber	0,78
222	SnPc	0,10
92	SnPc	0,04

Im Silbersubstrat werden auf der relevanten Fläche 1–2 Anregungen pro Puls induziert, im SnPc Molekül 0,04–0,10 Anregungen pro Puls. Um einen Schaltvorgang auszulösen, müssen die bei der Absorption in Silber erzeugten Löcher noch an die Oberfläche gelangen und aus dem Substrat in das HOMO-1 des Moleküls tunneln. Die Tunnelbarriere für Löcher aus Ag (111) in unbesetzte Molekülorbitale von SnPc zu berechnen ist im Rahmen der Arbeit nicht möglich. Bei einer Tunnelwahrscheinlichkeit von 5 % hätten in einem optischen Schaltexperiment die Substrat–Molekül und die intramolekularen Anregungen das gleiche Gewicht.

Die Schaltexperimente von Wang et al. [134], die mit einer STM-Spitze ein Molekül adressieren können, erfordern im Mittel 1×10^9 Tunnelprozesse, bis das Molekül von *tin-up* nach *tin-down* schaltet. Bei der parallelisierten Stimulation im PE Experiment werden durch die Absorption direkt von den SnPc Molekülen (Abb. 6.2(b), hellgrauer Pfeil) mit jedem Laserpuls $3,8 \times 10^7$ Moleküle direkt angeregt, ohne dass noch ein Tunnelprozess dazwischen liegt. Damit sich das PE Signal signifikant verändert, muss nur bei einem Teil der parallel stimulierten Molekülen eine Schaltanregung erfolgen. So zeigten unsere Ergebnisse für ABT/Au(111), dass sich das PE Signal messbar verändert, wenn durch eine Schaltreaktion bei 1% der ABT Moleküle eine Änderung ihres Dipolmoments erfolgt (Kap. 5.4).

Wir wollen nun eine Einordnung der Beobachtungen in die Beschreibung des irreversiblen Schaltvorgangs als Lochinjektion in das molekulare HOMO-1 [126, 134] präsentieren. In den Spektren aus Abbildung 6.14 erkennt man, dass das spektrale Gewicht aus dem HOMO-1 bei Bestrahlung mit hohen Fluenzen reduziert wird. Das Bild von Wang et al. [134] beschreibt eine transiente Oxidation des Sn^{2+} Ions zu einem Sn^{3+} Ion, bei der Ladung auf das Pc Gerüst Übertragen wird. Diese Anregung wird in Vibrationszustände dissipiert. Für einen 2PPE Prozess gehen also angeregte Elektronen verloren, die nicht mehr zum PE Signal beitragen können.

Weiterhin kann das ionisierte Sn Atom, aufgrund seines verringerten Durchmessers eine veränderte Position im Molekül einnehmen, es bildet sich ein planarer Zwischenzustand [126]. Aus diesem Zwischenzustand geht das Molekül eine stabile Bindung mit dem Silbersubstrat ein. Das Molekül schaltet irreversibel von der *tin-up* in die *tin-down* Konfiguration.

Die Daten aus der statischen Photoemission liefern allerdings keinen Beleg für diese irreversible Änderung. Sie zeigen im Gegenteil, dass die beobachteten spektralen Veränderungen nur während der Bestrahlung mit hohen Fluenzen sichtbar, d. h. reversibel sind. Hier zeigt sich ein fundamentaler Unterschied zu den Messungen von Wang et al. [134], der in der Interpretation berücksichtigt werden muss: Die STM Messungen werden bei tiefen Temperaturen durchgeführt ($T_{\text{Probe}} = 7 \text{ K}$), die PE Messungen bei Raumtemperatur. Dieser Unterschied legt folgende Erklärung nahe: Die Sn Atome werden durch direkte intramolekulare Anregung photo-ionisiert. Die thermische Aktivierung verhindert effektiv die Einnahme des planaren Zwischenzustands und in der Folge die Bindung an das Substrat. Da für das PE Experiment keine He-Kühlung zur Verfügung steht, kann nicht experimentell geprüft werden, ob bei tiefen Temperaturen ein durch PE induziertes irreversibles Photoschalten von SnPc auf Ag(111) möglich wäre.

Die Experimente mit hohen und niedrigen Fluenzen wurden für eine Reihe von Proben und mit unterschiedlichen Photonenenergien durchgeführt. Dabei

konnten für alle Proben ausreichender Qualität die transienten Veränderungen in den Spektren hervorgerufen werden. In den gezeigten Spektren (Abb. 6.14), die mit der maximal zur Verfügung stehenden Photonenenergie von 3,40 eV aufgenommen wurden, wurden nur in jenen Bereichen Veränderungen beobachtet, die den Molekülorbitalen zugeordnet werden können. In den Experimenten, die mit kleineren Photonenenergien als 3,40 eV durchgeführt wurden, kann das HOMO-1 nicht beobachtet werden. Daher kann in diesen Experimenten die Verbindung zu diesem Orbital nicht hergestellt werden. Die spektralen Veränderungen, die bei PE mit stark unterschiedlichen Fluenzen beobachtet werden können sind sehr vielfältig und können neben dem HOMO-1 nicht eindeutig anderen Orbitalen zugeordnet werden. Die hohen Fluenzen können bei verschiedenen Endzustandsenergien sowohl zur Erhöhung als auch zur Abschwächung des spektralen Gewichts führen. Alle Experimente zeigen, dass nur eine fluenzabhängige Modifikation des Spektrums bewirkt wird und keine dauerhafte Veränderung.

6.6 Elektronendynamik von SnPc auf Ag (111)

Statischen 2PPE Messungen mit hohen und niedrigen Fluenzen (Kap. 6.5), konnten die Natur der induzierten spektralen Veränderungen nicht eindeutig klären. Mit Hilfe zeitaufgelöster 2PPE wird dieser Effekt weiter untersucht. Der vorhandene TR-2PPE Aufbau erlaubt allerdings nur Photonenenergien bis 3,20 eV. Diese Energie ist zu gering, um das HOMO-1 spektroskopieren zu können. Statischen Messungen zeigten jedoch spektrale Veränderungen auch bei Photonenenergien, die kleiner als 3,40 eV sind. Diese Veränderungen sind weniger spezifisch, als die in Kapitel 6.5 dargestellten Effekte. Im Folgenden soll die Dynamik dieser Änderungen untersucht werden.

Das zeitaufgelöste Experiment wurden mit Photonen der Energie $h\nu = 3,02$ eV durchgeführt. Der Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler in zwei gleiche Strahlen aufgeteilt, jeder Teilstrahl liefert eine Fluenz von $92 \mu\text{J cm}^{-2}$. Ein Strahl wird über eine variable Verzögerungsstrecke geführt und danach wieder mit dem anderen vereint. Durch die variable Länge der Verzögerungsstrecke wird der Zeitversatz, unter dem die Laserpulse auf der Probe auftreffen, eingestellt (siehe Abb. 2.11). Ist der Zeitversatz $\Delta t = 0$ fs so wird die Probe mit der maximalen Fluenz bestrahlt, ist der Zeitversatz größer als die Pulsdauer, überlappen diese nicht mehr und es wird nur noch die halbe Fluenz eingestrahlt.

Abbildung 6.15 zeigt eine Serie von 2PPE Spektren, die mit wohldefinier-

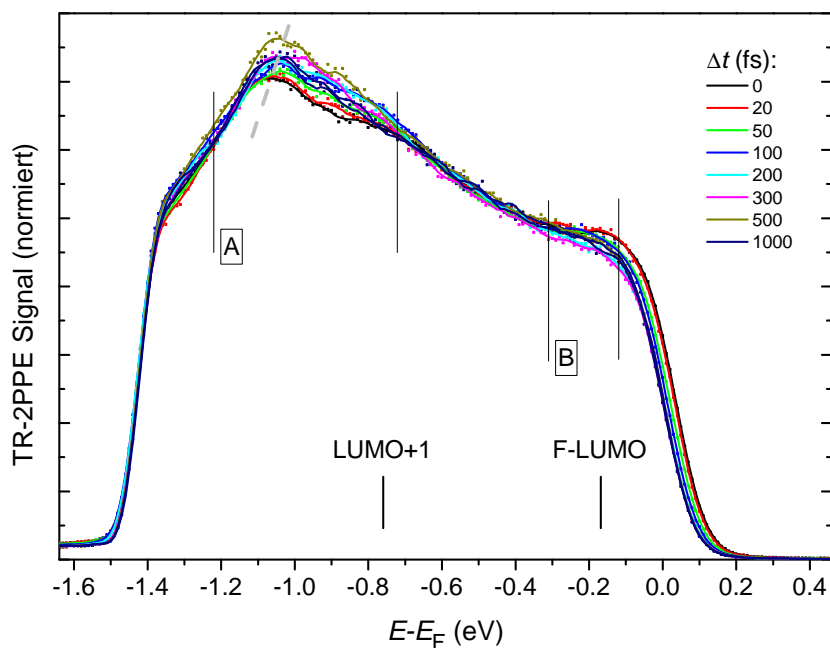


Abbildung 6.15: TR-2PPE von 0,7 ML SnPc auf Ag (111), Photonenenergie $h\nu = 3,02$ eV. Die besetzten und unbesetzten Zustände sind über Anfangszustandsenergien ($E - E_F$) aufgetragen. Es werden die experimentellen Daten (Punkte) und eine Savitzky-Golay Glättung (Linien) gezeigt. Die dargestellten 2PPE Daten sind eine Serie von Spektren mit unterschiedlichem Zeitversatz zwischen den Anregungspulsen. In Abhängigkeit vom Zeitversatz und damit der Fluenz beobachtet man einige spektrale Veränderungen (in den Bereichen A und B). Die Endzustandsenergie des LUMO+1 ist als schwarze Linie eingezeichnet und die zeitversatzabhängige Verschiebung des *sp*-Direktübergangs um 30 meV wird durch eine gestrichelte graue Linie nachvollzogen.

ten Zeitversätzen aufgenommen wurden. Die experimentellen Daten wurden mit dem Savitzky-Golay Algorithmus [143] geglättet¹ und sind als Punkte zusammen mit den geglätteten Daten (Linien) dargestellt. Die Endzustandsenergie des LUMO+1 bei Abbildung mit dieser Photonenenergie ist durch einen schwarzen Strich markiert. Zwei Bereiche, in denen sich das spektrale Gewicht in Abhängigkeit vom Zeitversatz ändert, sind mit senkrechten Linien hervorgehoben (A und B).

Das schwarze Spektrum in Abbildung 6.15 wurde im zeitlichen Nullpunkt aufgenommen ($\Delta t = 0$ fs). Ist der räumliche und zeitliche Überlapp der beiden Pulse optimal, so wird das Spektrum mit der höchsten Fluenz aufgenommen. In dem Bereich A ($-1,22$ eV bis $-0,72$ eV) sind zwei Zustände identifizierbar: (i) der *sp*-Direktübergang bei $-1,07$ eV und (ii) eine Schulter bei $-0,83$ eV. Dazu erkennt man im Bereich B nahe der Fermi-Kante das F-LUMO.

Die weiteren Spektren sind mit zunehmendem Zeitversatz aufgenommen. Für das rote Spektrum hatten beide Pulse einen Versatz von 20 fs, es sind kaum Veränderungen im Vergleich zum ersten Spektrum zu sehen. Beim Spektrum mit $\Delta t = 50$ fs (grün) gewinnt der Bereich um den *sp*-Übergang an spektralem Gewicht, gleichzeitig verliert das F-LUMO an Intensität. Bei 100 fs (blau) sieht man wenig Veränderung am F-LUMO und eine leichte Intensitätszunahme im Bereich A. Bereits bei einem Zeitversatz von 200 fs (hellblau) erkennt man keine Reduktion des spektralen Gewichts mehr und der F-LUMO ist verschwunden.

In der Serie zeitaufgelöster Spektren ist die Signatur des Silber *sp*-Direktübergangs zu sehen (Abb. 6.15, $E = -1,07$ eV, schwarzes Spektrum). Diese Signatur verschiebt sich abhängig vom Zeitversatz um 30 meV (graue gestrichelte Linie). Eine Mögliche Beteiligung des LUMO+1 an den spektralen Veränderungen lässt sich nicht eindeutig bestimmen.

Die fluenzinduzierten Änderungen, die in den Spektren beobachtet werden, sind ganz ähnlich den in Kapitel 6.5 vorgestellten, allerdings sind sie hier nicht so deutlich den Molekülorbitalen zuzuordnen.

Um den zeitlichen Verlauf der beobachteten spektralen Veränderungen weiter zu untersuchen wurden im Bereich dieser Veränderungen die normierten Intensitäten für jeden Zeitversatz aufintegriert. Die Integrationsbereiche sind in Abbildung 6.15 durch dünne senkrechte Linien und die Buchstaben A und B gekennzeichnet (A: $-1,22$ eV bis $-0,72$ eV und B: $-0,31$ bis $-0,12$ eV). Diese Integrale sind in Abbildung 6.16 dargestellt (schwarze und rote Punkte).

Die hier gemessenen PE Intensitäten und die daraus bestimmten Integrale sind starken Variationen unterworfen und lassen nur eine qualitative Auswertung der Integrale zu. Folgt man den Datenpunkten für den Bereich A

¹Parameter: Polynom 2. Ordnung, Werteintervall: 10.

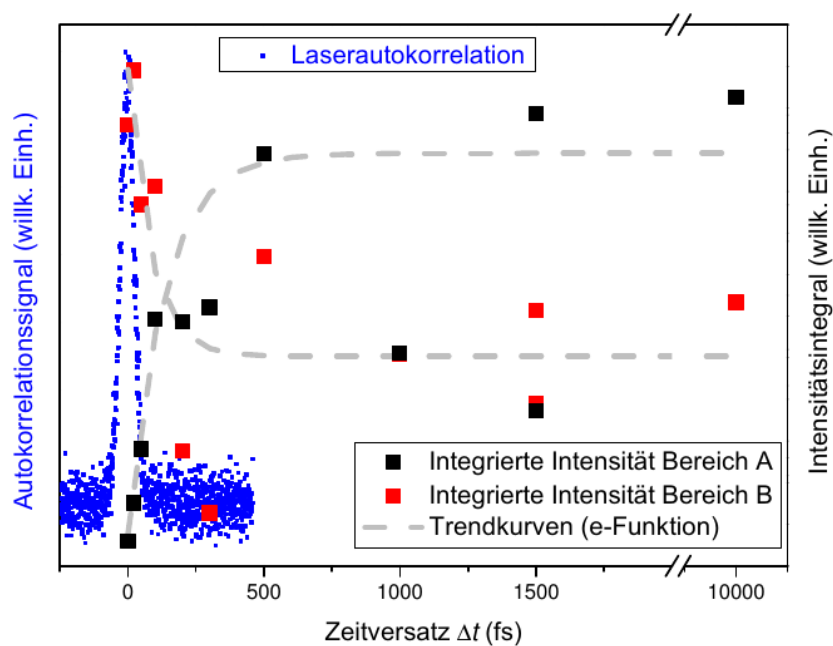


Abbildung 6.16: Integrale der zeitaufgelösten Spektren aus Abbildung 6.15 (der Integrationsbereich ist in den Spektren markiert), aufgetragen über dem Zeitversatz. Die schwarzen Punkte illustrieren die Dynamik des F-LUMO, die roten die Dynamik im Bereich des sp -Übergangs. In hellgrau sind zum Vergleich gestrichelte Trendkurven mit exponentiellem Verlauf eingezeichnet, in blau eine Laserautokorrelation mit einer typischen Pulslänge von 40 fs, die die Zeitskala der Anregung veranschaulichen soll.

um den sp -Übergang (schwarze Punkte) von großen Zeitversätzen bis zum Nullpunkt, sieht man, dass die integrierte Intensität unterhalb von 500 fs stark einbricht. Allerdings gibt es bei 1000 fs und 1500 fs je einen Datenpunkt, der nicht in diesen Verlauf passt. Der Punkt bei 1500 fs ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da bei dieser Messung der Laser neu justiert werden musste. Diese beiden Punkte sollen deshalb nicht betrachtet werden. Es ergibt sich ein Trend, der mit der hellgrauen gestrichelten Kurve im Hintergrund skizziert ist. Bei dieser Kurve handelt es sich um eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstanten von $\tau \approx 130$ fs. Es handelt sich nicht um einen Fit, der eine quantitative Auswertung der Daten erlaubt, sondern nur um eine Veranschaulichung des Trends. Dennoch ist dies ein Hinweis auf die Größenordnung der Zeitskalen von wenigen 100 fs. Dies ist eine typische Zeitskala für elektronische Anregungen sowie Anregungen des Gitters.

Betrachtet man nun den zeitlichen Verlauf der Intensitätsintergale aus dem Bereich B, der das F-LUMO enthält (rote Punkte in Abb. 6.16), sieht man teilweise einen Verlauf ähnlicher Art, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Hier nimmt die integrierte Intensität unterhalb von 500 fs stark zu. Allerdings lässt auch hier die Variation der Datenpunkte nur eine qualitative Beschreibung zu: Der Punkt bei 1500 fs weicht stark vom Trend anderer Datenpunkte ab, etwas weniger stark auch der bei 1000 fs. Die Punkte bei 200 und 300 fs liegen auch auf einer anderen Kurve und könnten noch auf eine weitere Dynamik hinzuweisen: Ein sehr schneller Abfall auf einem Wert unterhalb des Wertes nach 10 ps, also während der Pulsdauer und anschließend eine etwas langsamere Relaxation. Über diese komplexere Dynamik kann man aufgrund der wenigen Datenpunkte keine detaillierten Aussagen treffen. Zum Vergleich mit einer einfachen Dynamik, unter Vernachlässigung der Datenpunkte bei 200 und 300 fs, ist wieder eine Trendkurve eingezeichnet (hellgrau, gestrichelt), mit einer Zeitkonstanten von $\tau \approx 80$ fs.

Die beiden Effekte, Intensitätsverlust im Bereich des sp -Übergangs und Intensitätsgewinn im F-LUMO, finden auf ähnlichen Zeitskalen in der Größenordnung von wenigen 100 fs statt. Die statischen, fluenzabhängigen Messungen in Kapitel 6.5 legten den Schluss nahe, dass durch die hohen Fluenzen intensive intramolekulare elektronische Anregungen induziert werden, ohne dass eine stabile Konfigurationsänderung initiiert wird. Die zeitaufgelösten Messungen liefern Hinweise auf schnelle elektronische Prozesse oder auf Gitteranregungen in der Größenordnung von 100 fs. Der irreversible Schaltprozess von SnPc auf Ag(111) beinhaltet aber atomare Bewegungen und müsste eine ps-Dynamik zeigen.

Die zeitaufgelösten Daten legen nahe, dass die beobachteten spektralen Änderungen charakteristisch für einen langlebigen elektronischen Anregungszustand der Moleküle sind. Eine metastabile sterische Rekonfiguration ist mit

den beobachteten Zeitskalen allerdings nicht in Einklang zu bringen. Die elektronische Anregung könnte ein Vorgängerzustand eines solchen molekularen Schaltzustandes sein, der allerdings erst bei tiefen Temperaturen stabilisiert.

6.7 Zusammenfassung

Das System SnPc auf Ag(111) wurde durch LEED Experimente geometrisch charakterisiert und für geheizte Proben ergibt sich ein mit der Literatur konsistentes Bild. Jenseits dieses detailliert untersuchten Phasendiagramms, zeigen sich strukturelle Variationen, die vielfältige Ursachen haben können. Mit 1PPE und 2PPE wurden HOMO und LUMO Orbitale nachgewiesen, deren Anfangs- und Zwischenzustandsenergien sehr gut mit STS Ergebnissen übereinstimmen. Zusätzlich wurden zwei besetzte und ein unbesetzter Grenzflächenzustand identifiziert. In den fluenzabhängigen Messungen wurden transiente, nicht permanente spektrale Veränderungen beobachtet, die auf eine intensive Anregung, aber keine stabile Konfigurationsänderung hindeuten. Die Messungen der Elektronendynamik haben Hinweise auf transiente Änderungen auf einer 100 fs-Zeitskala ergeben, bei denen es sich um elektronische Anregungen oder Gitteranregungen handelt. Die Dynamik einer stabilen Konfigurationsänderung auf einer Zeitskala von ps konnte nicht beobachtet werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Für diese Arbeit wurden verschiedene selbstorganisierte Adsorbatschichten organischer Moleküle auf Edelmetalloberflächen untersucht. Das erste Ziel war die Etablierung von ex situ Präparationsschemen für Photoelektronenspektroskopie und Beugung langsamer Elektronen unter Ultrahochvakuum Bedingungen. Die Messung von selbstorganisierten n-Butanthiolat Schichten auf Au (111) in Kapitel 4 haben gezeigt, dass das gewählte Präparationsschema diese Anforderungen erfüllt. Dabei konnten zwei verschiedene Adsorptionsgeometrien präpariert werden: Die in der Literatur bekannte $p \times \sqrt{3}$ Phase und die bisher nicht beobachtete $p(4 \times 4)$ Phase. In den 2PPE Daten von C4 auf Au (111) in der $p \times \sqrt{3}$ Streifen-Phase konnten wir zwei typische spektrale Signaturen identifizieren: Das unbesetzte σ^* -Orbital, welches das Indiz der Schwefel–Gold Bindung ist. Zusätzlich konnte ein ebenfalls unbesetzter Grenzflächenzustand aufgelöst werden. In 2PPE Experimenten mit in situ präparierten C6 auf Au (111) SAMs wurden diese Signaturen bereits von Lindstrom et al. [27, 67] nachgewiesen. Die Qualität unserer ex situ präparierten SAMs lässt den Vergleich mit solchen in situ SAMs zu. Polarisationsabhängige 2PPE Spektren der C4/Au (111) SAMs liefern weiterhin starke Indizien, dass die Qualität der ex situ hergestellten SAMs ausreicht, um Bildpotenzialzustände auszubilden. Dieses Ergebnis ist noch durch 2PPE Experimente mit höheren Photonenenergien zu bestätigen, die für das vorliegende Experiment noch nicht zur Verfügung standen.

Die erfolgreiche Etablierung von ex situ Präparationsschemen bildete die Grundlage für weitere Experimente mit schaltbaren Azobenzolverbindungen. Die reversible Isomerisationsreaktion von Azobenzolthiolaten, die in Lösung bereits experimentell nachgewiesen wurde, sollte auch nach Adsorption auf Au (111) Oberflächen nachvollzogen werden. In gemischten Schichten aus 3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (ABT) und n-Butanthiol auf Au (111) wurde eine reversible Oberflächenisomerisation von ABT bereits

elektrochemisch gezeigt [50]. Mit Ein-Photon Photoelektronenspektroskopie ist es uns gelungen, die Oberflächenisomerisation auch in monomolekularen SAMs von ABT auf Au(111) nachzuweisen. Dazu verfolgten wir die Änderungen der Austrittsarbeit, welche direkt mit der Änderung des molekularen Dipolmoments bei der Isomerisation verbunden ist. Aus der Austrittsarbeitänderung konnte berechnet werden, dass etwa 1% der Moleküle auf der Oberfläche isomerisieren können. Dieser Prozess erfolgt an Defektstellen des SAMs oder des Substrates, d. h. Defekte sind unverzichtbar, um sterische und elektronische Behinderungen zu überwinden. Diese Eigenschaften machen unsere Proben sehr interessant für weitere Untersuchungen mit einem Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM), welches eine orts aufgelöste Abbildung der Photoemission der Oberfläche erlaubt. Die Moleküle können auf nanostrukturierte Oberflächen aufgebracht werden - die Nanostrukturen können dabei als definierte Defektstruktur agieren. Die hohe Sensitivität von PEEM auf Austrittsarbeitsschwankungen und die gute Ortsauflösung können genutzt werden, um an diesen Defektstrukturen lokalisierte Isomerisation nachzuweisen.

Das andere molekulare Schaltersystem, Zinn-Phthalocyanin auf Ag(111), konnte in LEED Experimenten geometrisch charakterisiert werden. Für geheizte Proben ergibt sich ein mit der Literatur [57] konsistentes Bild. Durch Spektroskopie im 1PPE und 2PPE Modus wurden HOMO und LUMO Orbitale nachgewiesen, deren Anfangs- und Zwischenzustandsenergien sehr gut mit STS Ergebnissen übereinstimmen. Zusätzlich wurden zwei besetzte und ein unbesetzter Grenzflächenzustand identifiziert. In den fluenzabhängigen Messungen wurden transiente, nicht permanente spektrale Veränderungen beobachtet, die auf eine intensive Anregung, aber keine stabile Konfigurationsänderung hindeuten. Die Messungen der Elektronendynamik haben Hinweise auf eine 100 fs-Zeitskala dieser transienten Änderungen ergeben, bei denen es sich um elektronische Anregungen oder Gitteranregungen handelt. Die Dynamik einer stabilen Konfigurationsänderung auf einer Zeitskala von ps konnte nicht beobachtet werden. Diese transienten Änderungen müssen mit einem PE System weiter untersucht werden, das mit einem Helium-Kryostaten ausgestattet ist, so dass das beobachtete Verhalten mit dem bei tiefen Temperaturen verglichen werden kann. Eine erweitertes Setup für zeitaufgelöste Messungen würde es erlauben, die Anregungsdynamik des HOMO-1 direkt zu verfolgen.

Abkürzungen

1PPE	Ein-Photonen Photoelektronen Spektroskopie
2PPE	Zwei-Photonen Photoelektronen Spektroskopie
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
ABT	3-(4-(4-Hexyl-phenylazo)-phenoxy)-propan-1-thiol (Azobenzolthiolat)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
BBO	β -Barium-Borat
BP	Bildpotentialzustand/-resonanz
C₄	n-Butanthiol
C4	n-Butanthiolat
C6	n-Hexanthiolat
C_n	Alkanthiol
DCM	Dichlormethan
FD	Fermi-Dirac
F-LUMO	teilweise besetztes ehemaliges LUMO (engl.: former LUMO)
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: full width half maximum)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl.: group velocity dispersion)
GZ	Grenzflächenzustand

HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
LB	Langmuir-Blodgett-Technik
LBO	Lithium-Triborat
LEED	Beugung langsamer Elektronen (engl.: low-energy electron diffraction)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
N	Stickstoff
NEA	niederenergetischer Anstieg
Pc	Phthalocyanin
PE	Photoemission
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition)
SAM	Selbstorganisierte Monoschicht (engl.: self-assembled monolayer)
SFB 677	Sonderforschungsbereich 677
Sn	Zinn
SnPc	Zinn-Phthalocyanin
<i>tin-down</i>	Sn Atom Richtung Substrat (dt.: Zinn runter)
<i>tin-up</i>	Sn Atom Richtung Vakuum (dt.: Zinn hoch)
SPA-LEED	Beugung langsamer Elektronen mit Intensitätsprofil Analyse (engl.: spot-profile analysis low-energy electron diffraction)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy)
STS	Rastertunnelspektroskopie (engl.: scanning tunneling spectroscopy)
SS	Shockley Oberflächenzustand

TBA	Tetra- <i>tert</i> -butyl-azobenzol
TDM	Thermodesorptionsmessungen
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
TR-2PPE	zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoelektronen Spektroskopie (engl.: time resolved)
OBK	obere <i>sp</i> -Bandkante
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, 2005.
- [2] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews*, 39:1805–1834, 2010.
- [3] F. P. Zamborini and R. M. Crooks. Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: Effect of chain length and end group. *Langmuir*, 14(12):3279–3286, 1998.
- [4] J. Zhang, J. K. Whitesell, and M. A. Fox. Photoreactivity of self-assembled monolayers of azobenzene or stilbene derivatives capped on colloidal gold clusters. *Chemistry of Materials*, 13(7):2323–2331, 2001.
- [5] K. W. Kittredge, M. A. Fox, and J. K. Whitesell. Effect of alkyl chain length on the fluorescence of 9-alkylfluorenyl thiols as self-assembled monolayers on gold. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(43):10594–10599, 2001.
- [6] S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, and C. E. D. Chidsey. Rates of interfacial electron transfer through π -conjugated spacers. *Journal of the American Chemical Society*, 119(43):10563–10564, 1997.
- [7] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, and H. Wolf. Photoswitching of azobenzene derivatives formed on planar and colloidal gold surfaces. *Langmuir*, 14(22):6436–6440, 1998.
- [8] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, and H. Shigekawa. Phase switching of a single isomeric molecule and associated characteristic rectification. *Journal of the American Chemical Society*, 125(52):16430–16433, 2003.

- [9] K. S. Kwok and J. C. Ellenbogen. Moletronics: future electronics. *Materials Today*, 5(2):28–37, 2002.
- [10] N. S. Hush. An overview of the first half-century of molecular electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006(1):1–20, 2003.
- [11] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5–8):151–257, 2000.
- [12] W. R. Browne and B. L. Feringa. Light switching of molecules on surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 60(1):407–428, 2009.
- [13] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W. A. Hofer. Structural and electronic properties of ultrathin tin-phthalocyanine films on Ag(111) at the single-molecule level. *Angewandte Chemie*, 121(7):1287–1291, 2009.
- [14] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin, 4th edition, 2001.
- [15] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*). Teubner, Stuttgart, 1991.
- [16] K. Hermann and M. A. Van Hove. LEEDpat. A Simulation software for experimental LEED pattern. <http://www.fhi-berlin.mpg.de/rammer/java/LEEDpat1/LEEDpat1.html>.
- [17] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Physical Review B*, 56:317–323, Aug 1939.
- [18] I. Tamm. Some remarks on the theory of photoelectric effect on metals. *Physical Review B*, 39:170–172, Jan 1932.
- [19] P. M. Echenique and J. B. Pendry. The existence and detection of Rydberg states at surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11(10):2065, 1978.
- [20] T. Fauster. Elektronen nahe Metalloberflächen: Bildpotentialzustände. *Physik in unserer Zeit*, 33:68–73, 2002.
- [21] Focus Omicron. *Instruction Manual CSA 300*, version 1.0 edition, 1993.
- [22] J.-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Elsevier, 2005.
- [23] C. Rullière, editor. *Femtosecond Laser Pulses – Principles and Experiments*. Springer, 2. auflage edition, 2005.

- [24] H. Kuhn. Present status and future prospects of Langmuir-Blodgett film research. *Thin Solid Films*, 178(1-2):1-16, 1989.
- [25] R. Yamada, H. Wano, and K. Uosaki. Effect of temperature on structure of the self-assembled monolayer of decanethiol on Au(111) surface. *Langmuir*, 16(13):5523-5525, 2000.
- [26] N.-S. Lee, H. Kang, E. Ito, M. Hara, and J. Noh. Effects of solvent on the structure of octanethiol self-assembled monolayers on Au(111) at a high solution temperature. *Bulletin Of The Korean Chemical Society*, 31(8):2137-2138, 2010.
- [27] C. D. Lindstrom, M. Muntwiler, and X.-Y. Zhu. Electron transport across the alkanethiol self-assembled monolayer/Au(111) interface: Role of the chemical anchor. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46):21492-21495, 2005.
- [28] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, and G. Scoles. Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18):3456-3465, 1998.
- [29] L. Strong and G. M. Whitesides. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. *Langmuir*, 4(3):546-558, 1988.
- [30] C. E. D. Chidsey, G. Liu, P. Rowntree, and G. Scoles. Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 91(7):4421-4423, 1989.
- [31] C. E. D. Chidsey and D. N. Loiacono. Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties. *Langmuir*, 6(3):682-691, 1990.
- [32] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, and R. G. Nuzzo. Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum. *The Journal of Chemical Physics*, 98(1):678-688, 1993.
- [33] C. A. Widrig, C. A. Alves, and M. D. Porter. Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously absorbed at gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 113(8):2805-2810, 1991.

- [34] P. Fenter, P. Eisenberger, and K. S. Liang. Chain-length dependence of the structures and phases of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1} - \text{SH}$ self-assembled on Au(111). *Physical Review Letters*, 70:2447–2450, Apr 1993.
- [35] N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, G. Liu, and G. Scoles. Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, 98(4):3503–3511, 1993.
- [36] M. G. Roper, M. P. Skegg, C. J. Fisher, J. J. Lee, V. R. Dhanak, D. P. Woodruff, and R. G. Jones. Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers. *Chemical Physics Letters*, 389(1–3):87–91, 2004.
- [37] G. S. Hartley. The cis-form of azobenzene. *Nature*, 140:281–281, 1937.
- [38] H. Satzger, C. Root, and M. Braun. Excited-state dynamics of trans- and cis-azobenzene after UV excitation in the $\pi\pi^*$ band. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(30):6265–6271, 2004.
- [39] J. Griffiths. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. *Chemical Society Reviews*, 1:481–493, 1972.
- [40] H. Rau. *Azo compounds (in Studies in Organic Chemistry, Photochromism, Molecules and Systems)*, volume 40. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [41] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, and Y. Ishikawa. Mechanism of cis-to-trans isomerization of azobenzene: A direct MD study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(22):4555–4562, 2003.
- [42] C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg, and J. L. Krause. Coherent electron transport through an azobenzene molecule: A light-driven molecular switch. *Physical Review Letters*, 92(15):158301, Apr 2004.
- [43] T. Nagahiro, H. Akiyama, M. Hara, and K. Tamada. Photoisomerization of azobenzene containing self-assembled monolayers investigated by Kelvin probe work function measurements. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 172(1-3):128 – 133, 2009.
- [44] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, and T. Tamaki. Photoreactivity in self-assembled monolayers formed from asymmetric disulfides having para-substituted azobenzenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(1):130–135, 2003.

- [45] H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, J.-Z. Cheng, J.-W. Zhao, S.-M. Cai, H. Inokuchi, A. Fujishima, and Z.-F. Liu. Fabricating electroactive azobenzene self-assembled monolayers and their characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395(1-2):327 – 330, 1995.
- [46] J. Zhang, J. Zhao, H. L. Zhang, H. L. Li, and Z. F. Liu. Structural evaluation of azobenzene-functionalized self-assembled monolayers on gold by reflectance FTIR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 271(1-3):90 – 94, 1997.
- [47] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, and O. Magnussen. Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on A(111): A combined STM, X-ray reflectivity, and voltammetry study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 619–620(0):152–158, 2008.
- [48] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, and K. G. Huang. A highly ordered self-assembled monolayer film of an azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical properties and structural characterization by synchrotron in-plane X-ray diffraction, atomic force microscopy, and surface-enhanced raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 117(22):6071–6082, 1995.
- [49] H. Wolf, H. Ringsdorf, E. Delamarche, T. Takami, H. Kang, B. Michel, Ch. Gerber, M. Jaschke, H.-J. Butt, and E. Bamberg. End-group-dominated molecular order in self-assembled monolayers. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(18):7102–7107, 1995.
- [50] U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, and O. Magnussen. Photoswitching behavior of azobenzene-containing alkanethiol self-assembled monolayers on Au surfaces. *Langmuir*, 26(17):13913–13923, 2010.
- [51] A. M. Napper, H. Liu, and D. H. Waldeck. The nature of electronic coupling between ferrocene and gold through alkanethiolate monolayers on electrodes: The importance of chain composition, interchain coupling, and quantum interference. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(32):7699–7707, 2001.
- [52] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, and M. Weinelt. Structure and excitonic coupling in

- self-assembled monolayers of azobenzene-functionalized alkanethiols. *Journal of the American Chemical Society*, 132(6):1831–1838, 2010.
- [53] P.N. Day, Z. Wang, and R. Pachter. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 455(1):33–50, 1998.
- [54] M. Lackinger and M. Hietschold. Determining adsorption geometry of individual tin-phthalocyanine molecules on Ag(111) - a STM study at submonolayer coverage. *Surface Science*, 520(1–2):L619–L624, 2002.
- [55] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T.-L. Lee, and J. Zegenhagen. Structural investigation of the adsorption of SnPc on Ag(111) using normal-incidence X-ray standing waves. *Physical Review B*, 74:035404, Jul 2006.
- [56] Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, C. Bornholdt, F. Koehler, and R. Herges. Azo supramolecules on Au(111) with controlled size and shape. *Journal of the American Chemical Society*, 130(13):4218–4219, 2008.
- [57] C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, and E. Umbach. Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films. *Nature Physics*, 5(2):153–158, 2009.
- [58] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. D. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12):3559–3568, 1987.
- [59] E. Paradis and P. Rowntree. The structure and evolution of self-assembled butanethiol films on gold substrates: Part I: STM investigations of the $c(4 \times 2)$ and striped phases. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550–551:175–185, 2003.
- [60] C. D. Zangmeister, S. W. Robey, R. D. van Zee, Y. Yao, and J. M. Tour. Fermi level alignment and electronic levels in “molecular wire“ self-assembled monolayers on Au. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(41):16187–16193, 2004.
- [61] N. J. Watkins, C. D. Zangmeister, C. K. Chan, W. Zhao, J. W. Ciszek, J. M. Tour, A. Kahn, and R. D. van Zee. Electron spectra of a self-assembled monolayer on gold: Inverse photoemission and two-photon

- photoemission spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 446(4–6):359–364, 2007.
- [62] S. Roth, D. Leuenberger, J. Osterwalder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, and M. Hengsberger. Negative-electron-affinity diamondoid monolayers as high-brilliance source for ultrashort electron pulses. *Chemical Physics Letters*, 495(1-3):102–108, 2010.
- [63] Ch. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and U. Höfer. Control of the dephasing of image-potential states by CO adsorption on Cu(100). *Physical Review Letters*, 82:153–156, Jan 1999.
- [64] K. Boger, M. Weinelt, and T. Fauster. Scattering of hot electrons by adatoms at metal surfaces. *Physical Review Letters*, 92:126803, Mar 2004.
- [65] W. Berthold, F. Rebenrost, P. Feulner, and U. Höfer. Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78:131–140, 2004.
- [66] P. Tegeder, M. Danckwerts, S. Hagen, A. Hotzel, and M. Wolf. Structural transition in cyclooctatetraene adsorbed on Ru(001) probed by thermal desorption and two-photon photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 585(3):177–190, 2005.
- [67] C. D. Lindstrom, D. Quinn, and X.-Y. Zhu. Using image resonances to probe molecular conduction at the n-heptane/Au(111) interface. *The Journal of Chemical Physics*, 122(12):124714, 2005.
- [68] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, and P. Tegeder. Reversible switching of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation. *Chemical Physics Letters*, 444(1-3):85–90, 2007.
- [69] M. Wolf and P. Tegeder. Reversible molecular switching at a metal surface: A case study of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on Au(111). *Surface Science*, 603(10-12):1506–1517, 2009.
- [70] J. Kang and P. A. Rowntree. Molecularly resolved surface superstructures of self-assembled butanethiol monolayers on gold. *Langmuir*, 12(11):2813–2819, 1996.

- [71] M.-H. Hsieh and C. Chen. Scanning tunneling microscopy observations of butanethiol self-assembled monolayers on Ag underpotential deposition modified Au(111). *Langmuir*, 16(4):1729–1733, 2000.
- [72] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, and H. E. Rushmeier. Two-dimensional liquid phase and the $p \times \sqrt{3}$ phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *Langmuir*, 10(10):3383–3386, 1994.
- [73] J.-P. Bucher, L. Santesson, and K. Kern. Thermal healing of self-assembled organic monolayers: Hexane- and octadecanethiol on Au(111) and Ag(111). *Langmuir*, 10(4):979–983, 1994.
- [74] M. M. Biener, J. Biener, and C. M. Friend. Sulfur-induced mobilization of Au surface atoms on Au(111) studied by real-time STM. *Surface Science*, 601(7):1659–1667, 2007.
- [75] J. Perdereau, J. P. Biberian, and G. E. Rhead. Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 4(5):798–806, 1974.
- [76] G. E. Poirier and M. J. Tarlov. The $c(4 \times 2)$ superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111). *Langmuir*, 10(9):2853–2856, 1994.
- [77] B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, and R. Waser. A new phase of the $c(4 \times 2)$ superstructure of alkanethiols grown by vapor phase deposition on gold. *Langmuir*, 21(12):5256–5258, 2005.
- [78] F. Terán Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia. Complex structural dynamics at adsorbed alkanethiol layers at Au(111) single-crystal domains. *Langmuir*, 14(25):7203–7212, 1998.
- [79] K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi, and K. Matsushige. The molecular arrangements of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(Part 1, No. 11):6183–6185, 1998.
- [80] E. Barrena, E. Palacios-Lidón, C. Munuera, X. Torrelles, S. Ferrer, U. Jonas, M. Salmeron, and C. Ocal. The role of intermolecular and molecule–substrate interactions in the stability of alkanethiol nonsaturated phases on Au(111). *Journal of the American Chemical Society*, 126(1):385–395, 2004. PMID: 14709106.

- [81] M. J. Giz, B. Duong, and N. J. Tao. In situ STM study of self-assembled mercaptopropionic acid monolayers for electrochemical detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 465(1):72 – 79, 1999.
- [82] F. Terán Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia. The dynamic behavior of butanethiol and dodecanethiol adsorbates on Au(111) terraces. *The Journal of Chemical Physics*, 109(14):5703–5706, 1998.
- [83] H. Hagenström, M. A. Schneeweiss, and D. M. Kolb. Modification of a Au(111) electrode with ethanethiol. 1. adlayer structure and electrochemistry. *Langmuir*, 15(7):2435–2443, 1999.
- [84] G. Benítez, C. Vericat, S. Tanco, F. Remes Lenicov, M. F. Castez, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza. Role of surface heterogeneity and molecular interactions in the charge-transfer process through self-assembled thiolate monolayers on Au(111). *Langmuir*, 20(12):5030–5037, 2004.
- [85] C. Reuß, W. Wallauer, and T. Fauster. Image states of Ag on Au(111). *Surface Review and Letters*, 3(4):1547–1554, 1996.
- [86] T. Fauster and W. Steinmann. *Photonic Probes of Surfaces, in Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, volume 2. North-Holland, Amsterdam, 1995.
- [87] T. Vondrak, H. Wang, P. Winget, C. J. Cramer, and X.-Y. Zhu. Interfacial electronic structure in thiolate self-assembled monolayers: Implication for molecular electronics. *Journal of the American Chemical Society*, 122(19):4700–4707, 2000.
- [88] A. D. Miller, K. J. Gaffney, S. H. Liu, P. Szymanski, S. Garrett-Roe, C. M. Wong, and C. B. Harris. Evolution of a two-dimensional band structure at a self-assembling interface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(33):7636–7638, 2002.
- [89] M. Muntwiler, C. D. Lindstrom, and X.-Y. Zhu. Delocalized electron resonance at the alkanethiolate self-assembled monolayer/Au(111) interface. *The Journal of Chemical Physics*, 124(8):081104, 2006.
- [90] M. Rohleder, W. Berthold, J. Gütde, and U. Höfer. Time-resolved two-photon photoemission of buried interface states in Ar/Cu(100). *Physical Review Letters*, 94(1):017401, 2005.
- [91] N. Gonzalez-Lakunza, I. Fernández-Torrente, K. J. Franke, N. Lorente, A. Arnau, and J. I. Pascual. Formation of dispersive hybrid bands at

- an organic-metal interface. *Physical Review Letters*, 100:156805, Apr 2008.
- [92] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, and T. W. Capelhart. Femtosecond studies of image-potential dynamics in metals. *Physical Review Letters*, 61(22):2596–2599, Nov 1988.
- [93] K. Giesen, F. Hage, H. J. Riess, W. Steinmann, R. Haight, R. Beigang, R. Dreyfus, P. Avouris, and F. J. Himpsel. Image potential states seen via two-photon photoemission and second harmonic generation. *Physica Scripta*, 35(4):578–582, 1987.
- [94] J. M. Seminario and L. Yan. Ab initio analysis of electron currents in thioalkanes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 102(5):711–723, 2005.
- [95] A.-S. Duwez, J. Ghijsen, J. Riga, M. Deleuze, and J. Delhalle. Surface molecular structure of self-assembled alkanethiols evidenced by UPS and photoemission with synchrotron radiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(6):884–890, 1997.
- [96] A. Haran, R. Naaman, G. Ashkenasy, A. Shanzer, T. Quast, B. Winter, and I. V. Hertel. Electron transmission through organized organic thin films studied by discrete initial electron kinetic energies. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 8:445–451, 1999.
- [97] S. Hagen, P. Kate, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, and P. Tegeder. Excitation mechanism in the photoisomerization of a surface-bound azobenzene derivative: Role of the metallic substrate. *The Journal of Chemical Physics*, 129(16):164102, 2008.
- [98] R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, and M. Weinelt. Azobenzene-functionalized alkanethiols in self-assembled monolayers on gold. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 93:267–275, 2008.
- [99] N. Heinemann, J. Grunau, T. Leißner, O. Andreyev, S. Kuhn, U. Jung, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, and M. Bauer. Reversible switching in self-assembled monolayers of azobenzene thiolates on Au (111) probed by threshold photoemission. *Chemical Physics*, 402:22–28, 2012.

- [100] C. Schoenenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, and L. G. J. Fokkink. What are the “holes“ in self-assembled monolayers of alkanethiols on gold? *Langmuir*, 10(3):611–614, 1994.
- [101] J. Zhang, J. Zhao, H. L. Zhang, H. L. Li, and Z. F. Liu. Effect of the molecular interaction on molecular packing and orientation in azobenzene-functionalized self-assembled monolayers on gold. *Thin Solid Films*, 327-329(0):195–198, 1998.
- [102] M. Jaschke, H. Schoenherr, H. Wolf, H.-J. Butt, E. Bamberg, M. K. Besocke, and H. Ringsdorf. Structure of alkyl and perfluoroalkyl disulfide and azobenzenethiol monolayers on gold(111) revealed by atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(6):2290–2301, 1996.
- [103] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, K. Hashimoto, and A. Fujishima. Molecular arrangement in an azobenzene-terminated self-assembled monolayer film. *Chemistry Letters*, 25(11):1005–1006, 1996.
- [104] L. E. Firment and G. A. Somorjai. Surface structures of normal paraffins and cyclohexane monolayers and thin crystals grown on the (111) crystal face of platinum. a low energy electron diffraction study. *Journal of Chemical Physics*, 66(7):2901–2913, 1977.
- [105] A. Goldmann. *Group III: Condensed Matter. Volume 23, Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data. Subvolume C1, Noble Metals, Noble Metal Halides and Nonmagnetic Transition Metals*, volume III/23 C1 of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*. Springer, Berlin, 2003.
- [106] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Höfner. Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 63:115415, 2001.
- [107] N. Fischer, S. Schuppler, T. Fauster, and W. Steinmann. Coverage-dependent electronic structure of Na on Cu(111). *Surface Science*, 314(1):89–96, 1994.
- [108] F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff, and F. Reinert. Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states. *Surface Science*, 600(18):3870–3874, 2006.

- [109] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima. Structural investigation of azobenzene-containing self-assembled monolayer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 438(1–2):213–219, 1997.
- [110] K. Tamada, H. Akiyama, and T. X. Wei. Photoisomerization reaction of unsymmetrical azobenzene disulfide self-assembled monolayers studied by surface plasmon spectroscopy: Influences of side chain length and contacting medium. *Langmuir*, 18(13):5239–5246, 2002.
- [111] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, and S.-A. Kim. Photoisomerization reaction of unsymmetrical azobenzene disulfide self-assembled monolayers: Modification of azobenzene dyes to improve thermal endurance for photoreaction. *Langmuir*, 19(6):2306–2312, 2003.
- [112] E. Jeoung and V. M. Rotello. Photochemical control of molecular recognition on self-assembled monolayer-protected gold clusters. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2:53–55, 2002.
- [113] A. Manna, P.-L. Chen, H. Akiyama, T.-X. Wei, K. Tamada, and W. Knoll. Optimized photoisomerization on gold nanoparticles capped by unsymmetrical azobenzene disulfides. *Chemistry of Materials*, 15(1):20–28, 2003.
- [114] S. Sortino, S. Petralia, S. Conoci, and S. Di Bella. Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode. *Journal of Materials Chemistry*, 14:811–813, 2004.
- [115] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A.-K. Flatt, J. M. Tour, and P. S. Weiss. Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments. *Nano Lett.*, 8(6):1644–1648, 2008.
- [116] S. Hagen, P. Kate, M. Peters, S. Hecht, M. Wolf, and P. Tegeder. Kinetic analysis of the photochemically and thermally induced isomerization of an azobenzene derivative on Au(111) probed by two-photon photoemission. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 93:253–260, 2008.
- [117] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, and M. F. Crommie. Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface. *Physical Review Letters*, 99:038301, Jul 2007.

- [118] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić, and P. Saalfrank. On the electronic structure of neutral and ionic azobenzenes and their possible role as surface mounted molecular switches. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33):16337–16345, 2006. PMID: 16913761.
- [119] R. Schmidt, S. Hagen, D. Brete, R. Carley, C. Gahl, J. Dokic, P. Saalfrank, S. Hecht, P. Tegeder, and M. Weinelt. On the electronic and geometrical structure of the trans- and cis-isomer of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on Au(111). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:4488–4497, 2010.
- [120] E. R. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder, and K. Reuter. Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): characterizing the role of spacer groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:6404–6412, 2010.
- [121] R. A. J. Woolley, C. P. Martin, G. Miller, V. R. Dhanak, and P. J. Moriarty. Adsorbed molecular shuttlecocks: An NIXSW study of Sn phthalocyanine on Ag(111) using Auger electron detection. *Surface Science*, 601(5):1231–1238, 2007.
- [122] M. Häming, C. Scheuermann, A. Schöll, F. Reinert, and E. Umbach. Coverage dependent organic–metal interaction studied by high-resolution core level spectroscopy: SnPc (sub)monolayers on Ag(111). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 174(1–3):59–64, 2009.
- [123] M. Toader and M. Hietschold. Tuning the energy level alignment at the SnPc/Ag(111) interface using an STM tip. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(7):3099–3105, 2011.
- [124] M. Toader and M. Hietschold. SnPc on Ag(111): A scanning tunneling microscopy study at the submolecular level. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(25):12494–12500, 2011.
- [125] J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J. Woolley, Yan Cong, P. J. Moriarty, A. A. Cafolla, K. Schulte, and V. R. Dhanak. Theoretical and experimental comparison of SnPc, PbPc, and CoPc adsorption on Ag(111). *Physical Review B*, 81:075413, Feb 2010.
- [126] H. Fan, S. Lei, J. Huang, and J. Li. First-principles study of single tin-phthalocyanine molecule on Ag(111) surface. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 23(5):565, 2010.

- [127] B. W. Flynn, A. E. Owen, and J. Mavor. Dye-sensitisation of the photoconductivity of SiO₂ films in M-dye-sio₂-m structures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(20):4051, 1977.
- [128] J. H. Zagal. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 119(0):89–136, 1992.
- [129] B. P. Rand, J. Xue, F. Yang, and S. R. Forrest. Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared. *Applied Physics Letters*, 87(23):233508, 2005.
- [130] K. O. Sylvester-Hvid. Two-dimensional simulations of cupc-pctda solar cells: The importance of mobility and molecular π stacking. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(6):2618–2627, 2006.
- [131] M. Siswana, K. I. Ozoemena, and T. Nyokong. Electrocatalytic behaviour of carbon paste electrode modified with iron(II) phthalocyanine (FePc) nanoparticles towards the detection of amitrole. *Talanta*, 69(5):1136–1142, 2006.
- [132] Y. Wang. private communication.
- [133] K. Walzer and M. Hietschold. STM and STS investigation of ultrathin tin phthalocyanine layers adsorbed on HOPG(0001) and au(111). *Surface Science*, 471(1–3):1–10, 2001.
- [134] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, and W. A. Hofer. Pushing and pulling a Sn ion through an adsorbed phthalocyanine molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10):3639–3643, MAR 18 2009.
- [135] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, and P.M. Echenique. Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. *Surface Science*, 437(3):330–352, 1999.
- [136] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann. Two-photon photoemission via image-potential states. *Physical Review Letters*, 55:300–303, Jul 1985.
- [137] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. Temperature dependence of shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). *Surface Science*, 336(1–2):113–122, 1995.
- [138] S. Eremeev, S. Tsirkin, and E. Chulkov. Dependence of the intrinsic line width of surface states on the wave vector: The Cu(111) and Ag(111) surfaces. *Physics of the Solid State*, 52:1768–1773, 2010.

- [139] M. Häming, M. Greif, C. Sauer, A. Schöll, and F. Reinert. Electronic structure of ultrathin heteromolecular organic-metal interfaces: SnPc/PTCDA/Ag(111) and SnPc/Ag(111). *Physical Review B*, 82:235432, Dec 2010.
- [140] W. Nolting. Elektrodynamik. In *Grundkurs Theoretische Physik 3*, Springer-Lehrbuch, pages 209–397. Springer Berlin Heidelberg, 2011. 10.1007/978-3-642-13449-4_4.
- [141] P. Winsemius, F. F. van Kampen, H. P. Lengkeek, and C. G. van Went. Temperature dependence of the optical properties of Au, Ag and Cu. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(8):1583, 1976.
- [142] F. Yang, R. R. Lunt, and S. R. Forrest. Simultaneous heterojunction organic solar cells with broad spectral sensitivity. *Applied Physics Letters*, 92(5):053310, 2008.
- [143] A. Savitzky and M. J. E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8):1627–1639, 1964.

Danksagung

Michael Bauer danke ich für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe über ein hochaktuelles Thema zu promovieren. Er sorgte für hervorragende Arbeitsbedingungen, sowohl im Labor als auch im Umfeld und nahm sich immer Zeit zur Diskussion. Vielen Dank für diese schöne, wissenschaftlich und menschlich prägende Zeit.

Olaf Magnussen möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit im SFB 677 danken, sowie für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Martin Wiesenmayer, meinem langjährigen Zimmerkollegen, sei vielseitiger Dank: für die nette Zusammenarbeit, später Essen gehen, die Übergabe der Vienna in einem kurzen Moment der Kaffeeabstinenz, sein Heimkino, freundliche Worte über Organik, die wichtigsten Diskussionen, uvm.

Oleksiy Andreyev danke ich für seine nachhaltige Einführung in die Vakuum- und Laserphysik, sowie Molekulare Schalter. Deine Weisheiten des Messens sind unvergesslich.

Till Leißner und **Jan Grunau**, meinen Diplomanden, danke ich für die Mithilfe bei den Molekularen Schaltern und die sehr gute Zusammenarbeit.

Ulrich Jung und **Sonja Kuhn** danke ich für die gute Kooperation, Probenpräparation, STM Messungen, Elektrochemie, Diskussionen.

Yongfeng Wang do I thank for the STM and STS data he provided for my thesis, and for discussions on molecular switches.

Claudia Bornhold und **Dordaneh Zargarani** haben die Azobenzolthiole gekocht. Vielen Dank dafür.

Stephan Jauernik, der mich im Abgabezimmer begleitet hat, sowie **Bartosz Slomski**, **Christoph Lemke**, **Stephan Hilgenfeld**, **Ankatrin**

Stange, Malte Großmann, Katharina Janssen, Alwin Klick, Jörn Radke, Gerald Rohde, Thies Albert, Timm Rohwer und Lexian Yang danke ich für die gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb der Physik.

Joost Jacobs war eine tolle technische Hilfe und hat mir an Messtagen oft eine Stunde Morgenschlaf spendiert, in dem er schon mal den Laser hochgefahren hat.

Arnd Seeger hat sich vorbildlich um alle rechnerischen Belange gekümmert.

Monika Seeger ist die gute Seele der Festkörperphysik und hat alles organisatorische phantastisch erledigt.

Michael Brix und **der zentralen Werkstatt** danke ich für die gute Zusammenarbeit und hervorragende Werkstücke, die in Notfällen auch als Express gefertigt wurden.

Meinem Bruder Till und **meinen Eltern** danke ich für ihre durchgehende Unterstützung.

Meine Frau Annika und unsere Kinder **Morten** und **Bo** sind ein großes Glück, für das ich am dankbarsten bin.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig unter der Beratung meiner wissenschaftlichen Lehrer und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt sowie die Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingehalten habe. Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht unternommen.

Kiel, _____
(Datum) (Unterschrift)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nils Heinemann
Anschrift: Petersburger Weg 69
24113 Kiel
Geburtsdatum/-ort: 23.9.1975, Kiel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Promotion

05/2007–heute Promotion, Betreuung durch Prof. Dr. Michael Bauer, Titel der Dissertation: „Photoelektronenspektroskopie selbstorganisierter Adsorbatschichten aus molekularen Schaltern auf Edelmetalloberflächen“
05/2007–heute wissenschaftlicher Mitarbeiter der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, bis 06/2011 im DFG Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“, Teilprojekt B1

Studium

01/2006–01/2007 Diplomarbeit, Betreuung durch Prof. Dr. Volkmar Helbig, Titel: „Messung der mit mechanischen Nachführungen zu erreichenden Ertragssteigerung von Photovoltaik-Anlagen“
10/1996–01/2007 Studium der Physik an der CAU Kiel

Schulbildung

08/1986–07/1995 Humboldt Gymnasium Kiel, Abitur
08/1982–06/1986 Grundschule Flintbek