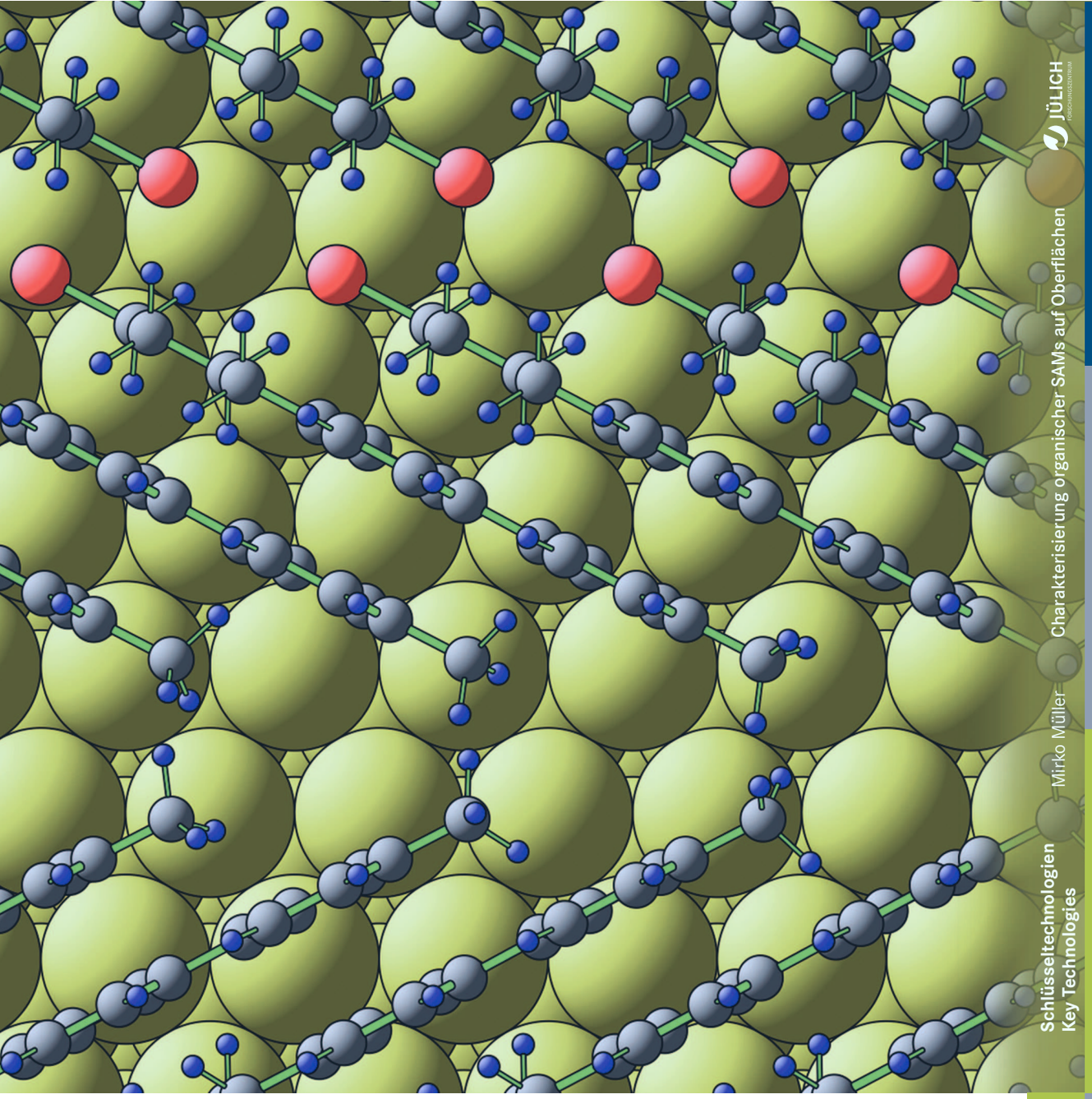
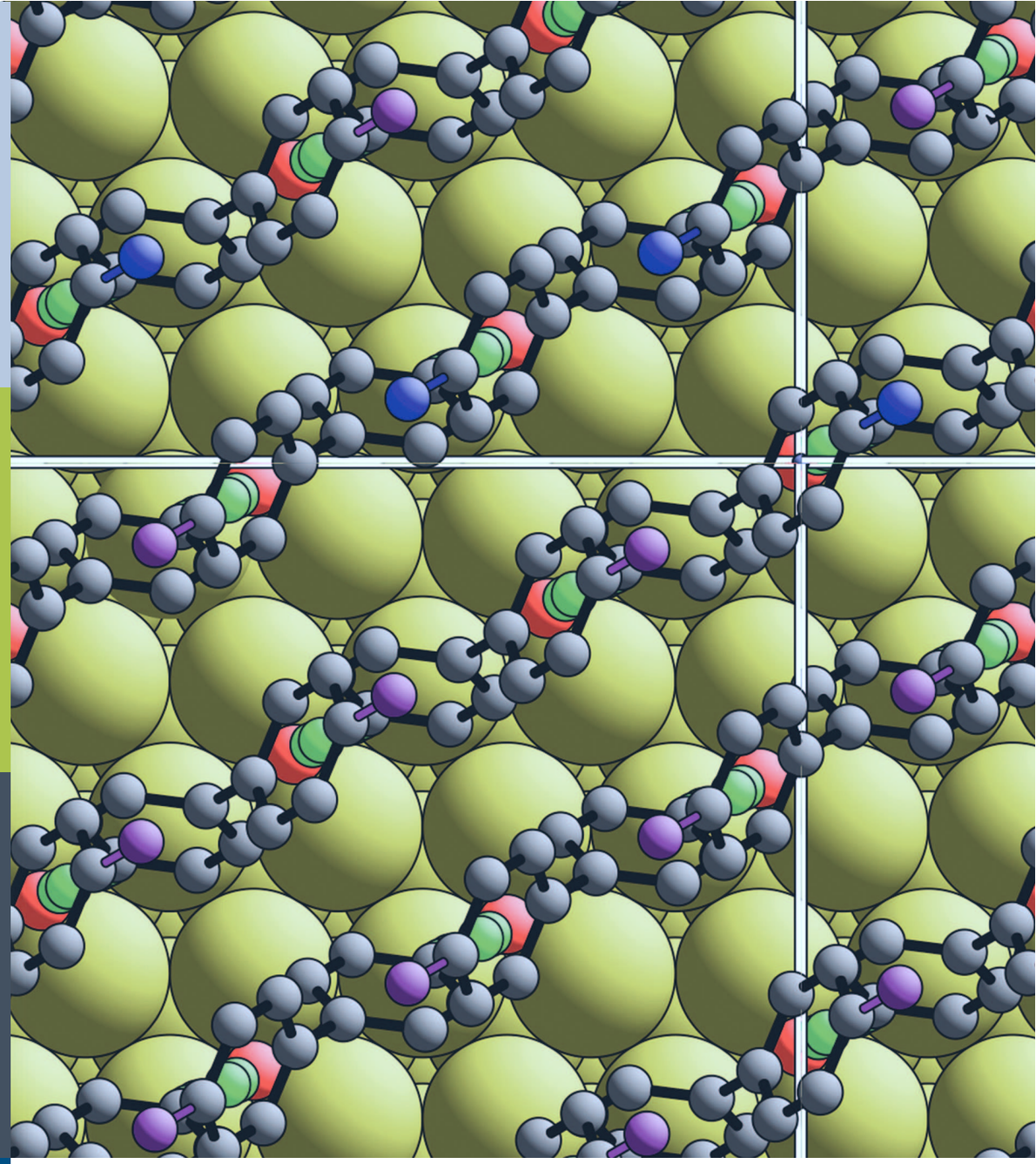


Mirko Müller

Charakterisierung organischer SAMs auf Oberflächen

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schlüsseltechnologien
Key Technologies



Schlüsseltechnologien / Key Technologies
Band / Volume 66
ISBN 978-3-89336-883-9

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

66

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Strukturelle und chemische Charakterisierung von selbst-assemblierten Monolagen organischer Moleküle auf Oberflächen

Mirko Müller

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies Band / Volume 66

Forschungszentrum Jülich GmbH
Peter Grünberg Institut (PGI)
Functional Nanostructures at Surfaces (PGI-3)

Strukturelle und chemische Charakterisierung von selbst-assemblierten Monolagen organischer Moleküle auf Oberflächen

Mirko Müller

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies Band / Volume 66

ISSN 1866-1807 ISBN 978-3-89336-883-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies, Band / Volume 66

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2013)

ISSN 1866-1807
ISBN 978-3-89336-883-9

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich verschiedenen Personen danken, ohne die die Vervollständigung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Stefan Tautz für die Möglichkeit danken, an einem interessanten und fordernden Thema im Peter Grünberg Institut-3 im Forschungszentrum Jülich zu arbeiten. Des Weiteren möchte meinem Betreuer Dr. Gerhard Pirug für die Unterstützung beim experimentellen Arbeiten, die wissenschaftlichen Diskussionen und die Korrektur meiner Doktorarbeit danken. Ein besonderer Dank geht auch an die Laborantin Anna Franken für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Für die Überlassung der BP4-Moleküle geht mein Dank an Prof. Dr. Ulrich Simon und Dr. Melanie Homberger vom Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University. Darüber hinaus möchte ich Prof. Dr. Simon für die Bereitschaft danken, die Dissertation als zweiter Berichter zu begutachten. Für die inerte Lagerung der Moleküle gilt mein Dank Christina Lennartz, Alexander Soltow und Dr. Silvia Karthäuser aus dem Peter Grünberg Institut-7.

Ich möchte auch Claudia Steufmehl und Udo Linke für die Bereitstellung der Gold(111)-Kristalle danken. Darüber hinaus möchte ich auch den anderen technischen Mitarbeitern Friedhelm Schmitz, Dipl.-Ing. Franz-Peter Coenen und Hellmut Stollwerk für ihre Hilfe bei Fragestellungen technischer und organisatorischer Natur danken.

Der IT-Abteilung um Andreas Vossnacke, Stefan Kirch, Katharina Altendorf und Norbert Tiefes bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet für die Hilfe bei allen computerrelevanten Fragestellungen.

Ein Dank geht auch an meine Bürogemeinschaft Giuseppe Mercurio und Martin Willenbockel für die angenehme und ruhige Arbeitsatmosphäre sowie die häufigen wissenschaftlichen Diskussionen. Darüber hinaus danke ich dem gesamten Peter-Grünberg-Institut-3 dafür, dass ich mich während meiner Promotion immer wohl und wissenschaftlich gut aufgehoben gefühlt habe.

Ein persönlicher Dank gilt auch meiner Mutter Doris Weinberger und meinem Vater Harald Müller-Montué für ihre Unterstützung während meines gesamten Lebens und während meines Studiums im speziellen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 7

2 Grundlagen 10

2.1 Struktur der Au(111)-Oberfläche 10

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen 14

2.2.1 Einführung und Theorie 14

2.2.2 Strukturnotation 16

2.2.3 Systematische Auslöschung von LEED-Spots 18

2.2.4 Aufbau und Funktionsweise einer LEED-Optik 19

2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 22

2.3.1 Einführung und Theorie 22

2.3.2 Normierung 26

2.3.3 Au4f-Spektrum 29

2.3.4 C1s-Spektrum 35

2.3.5 S2p-Spektrum 38

2.3.6 Transmission des Spektrometers 40

2.4 „Odd-Even“-Effekt 42

3 Versuchsanlagen und Präparationsmethoden 47

3.1 Ultrahochvakuum 47

3.2 Messkammer 49

3.3 Reinigen der Probe 52

3.4 Adsorption aus der Gasphase 52

3.5 XPS 54

3.6 LEED 55

4 Adsorption von BP4 auf Gold(111) 56

4.1 Bisherige Ergebnisse 57

4.1.1 α-Phase 58

4.1.2 β-Phase 60

4.1.3 γ-Phase ... 62
4.2 Präparation der selbst-assemblierten Monolagen ... 64
4.3 Ergebnisse α-Phase ... 75
4.3.1 Herstellung der α-Phase ... 75
4.3.2 Strukturmodell der α-Phase ... 84
4.4 Ergebnisse der δ-Phase ... 100
4.4.1 Herstellung der δ-Phase ... 100
4.4.2 Strukturmodell der δ-Phase ... 108
4.5 Vergleich von α- und δ-Phase ... 118
4.5.1 Charakteristische Unterschiede der beiden Phasen ... 118
4.5.2 Phasenumwandlungen ... 123
4.5.3 Koexistenz der Phasen ... 128
4.6 weitere Phasen ... 132
5 Zusammenfassung ... 141
6 Verzeichnisse ... 144
6.1 Abkürzungen ... 144
6.2 Abbildungen ... 147
6.3 Gleichungen ... 154
6.4 Tabellen ... 156
6.5 Literatur ... 158

1 Einleitung

Der Einsatz organischer Moleküle in der Nanotechnik hat in den vergangenen Jahrzehnten stetig zugenommen. Der Grund hierfür ist, dass organische Materialien eine Vielzahl von Isolator- und Halbleitereigenschaften besitzen, die weit über die Möglichkeiten anorganischer Materialien hinausgehen. Ein Problem hierbei ist zweifelsohne die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche in der gewünschten Struktur und Orientierung. Einen möglichen Lösungsansatz stellt das Konzept der Selbstassemblierung dar. Selbstassemblierung umfasst generell Strukturbildungen auf Oberflächen, die ohne menschlichen bzw. technischen Eingriff ablaufen. Das Adsorbat wird in Kontakt mit der Oberfläche gebracht (aus der Lösung oder aus der Gasphase) und bildet daraufhin langreichweitige Schichten definierter Struktur. Daraus ergeben sich eine Vielzahl möglicher Anwendungen wie Sensoren und molekulare Schalter, denkbar sind auch Anwendungen in der Nanolithographie[1-4]. Zudem besteht die Möglichkeit, maßgeschneiderte Oberflächen herzustellen, um Fähigkeiten wie Adhäsion, Schmierung, Korrosionsbeständigkeit, Biokompabillität und Ladungstransport zu optimieren[1-5].

Für diese Anwendungen ist es von großer Bedeutung zu verstehen, unter welchen Bedingungen sich welche Strukturen bilden und wie diese detailliert aussehen. Hierbei spielen die Beschaffenheit des Substrats, Art und Dauer der Deposition sowie gegebenenfalls die weitere Behandlung des Adsorbat-Substrat-Systems (z.B. durch Tempern) eine Rolle.

Selbst-assemblierte Monolagen (SAM) wurden erstmals im Jahr 1985 beschrieben[6, 7] und entwickelten sich bis in die neunziger Jahre hinein zu einem interessanten Forschungsfeld[8, 9]. Eine SAM besteht in der Regel aus zwei Teilen: der oberflächenaktiven Kopfgruppe und der funktionellen Gruppe. Als Kopfgruppe kann jedes Element in Frage kommen mit der Fähigkeit, eine starke kovalente Bindung mit einem Metall- oder Oxid-Substrat einzugehen. Wichtige Beispiele sind Siloxane auf Silizium[4, 10, 11], Thiole auf Gold[9, 12-29] sowie Carboxylat-Anionen auf Silberoxid oder Aluminiumoxid[4]. Die Bindungsgeometrie, welche sich aus der Hybridisierung der Kopfgruppe ergibt, beeinflusst die Struktur der sich bildenden Schicht. Als funktionelle Gruppe kommt prinzipiell jede organische Verbindung in Frage und kann jeweils nach den gewünschten Eigenschaften ausgewählt werden. Somit bieten sich eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten an, was zu einer unendlichen Fülle von möglichen SAMs führt.

Diese Arbeit beschränkt sich auf das System Biphenyl-Alkyl-Thiole auf Gold (111). Gold wurde als nicht katalytisch aktive[30] Oberfläche ausgewählt. Somit sollen Reaktionen an der Oberfläche verhindert werden, die eine Charakterisierung der SAMs erschweren würden. Die Thiol-Kopfgruppe chemisorbiert (Energiegewinn $\Delta H \sim 117$ kJ/mol[31]) unter Abspaltung von

Wasserstoff auf Gold. Dabei entsteht ein Thiolat[9], das eine starke kovalente Bindung zu Gold (Dissoziationsenergie ΔH(Au-S) ~ 184 kJ/mol[9]) eingeht. Die Biphenylgruppe wurde aufgrund ihrer durch ihr delokalisiertes π-Elektronensystems bedingten Halbleitereigenschaften ausgewählt. Für die Verbindung Biphenyl-4-Thiol wurde eine Bandlücke von 4,77 eV berechnet[32].

Das Problem bei reinen Biphenyl-SAMs ist, dass sie oftmals zu wenig definierten Strukturen sowie flach aufliegenden Molekülen führen[33]. Es hat sich gezeigt, dass schon das Einfügen einer einzigen CH_2-Gruppe die Fähigkeit, geordnete Monolagen auf Gold zu bilden, erheblich erhöht, was sich in der Qualität der sich ausbildenden Strukturen zeigt[34]. Jedoch bilden sich bei nur einer CH_2-Gruppe keine langreichweitigen zweidimensionalen geordneten Strukturen[35]. Deswegen wurden Versuche mit längeren Alkyl-Ketten durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Geometrie der adsorbierten Moleküle unterschiedlich ist, je nachdem ob die Alkylkette aus einer geraden oder ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen besteht.[12, 14-17, 19-21, 23-26] Auf diesen sogenannten „Odd-Even-Effekt“ wird in Kapitel 2.4 noch genauer eingegangen. Alkyl-Gruppen eignen sich, da sie inerte, thermisch stabile (Dissoziationsenergien: C-C = 345 kJ/mol, C-H = 416 kJ/mol[36]) Gruppen sind, die eine starre Struktur besitzen (Rotationsenergiebarriere: 21 kJ/mol[37, 38] bei 298 K), welche die Geometrie der Kopfgruppe an die Biphenyle weitergibt.[39] Zusätzlich führt das Einfügen einer Methyl-Gruppe an dem der Oberfläche abgewandten Ende der Biphenyl-Einheit, zu SAMs von höherer struktureller Qualität.[33]

In dieser Arbeit wurde das in Abbildung 1.1 gezeigte 4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol (BP4) mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffen in der Alkylkette verwendet, dass von Dr. M. Homberger und Prof. Dr. U. Simon vom Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurde.[26]

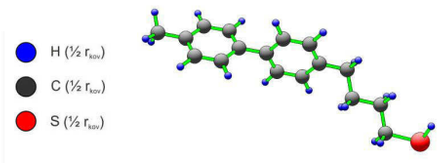


Abbildung 1.1: Modell von 4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol (BP4).

Das Modell von BP4 wurde mit der Software GAUSSIAN[40] berechnet und mit der Software Balsac[41] dargestellt. Die Alkyl-Einheit besitzt aufgrund ihrer sehr hohen

Rotationsenergiebarriere von 21 kJ/mol[38] eine starre trans-Konformation über die gesamte Kette. Die Bindungen zwischen den Ringen und den alkylischen Gruppen und die Bindung zwischen den Phenyl-Ringen sind aufgrund ihrer geringen Rotationsbarrieren von ~10^{-25} kJ/mol[42] bzw. 6 kJ/mol[22] prinzipiell frei drehbar.
Abbildung 1.2 zeigt den schematischen Aufbau einer SAM.

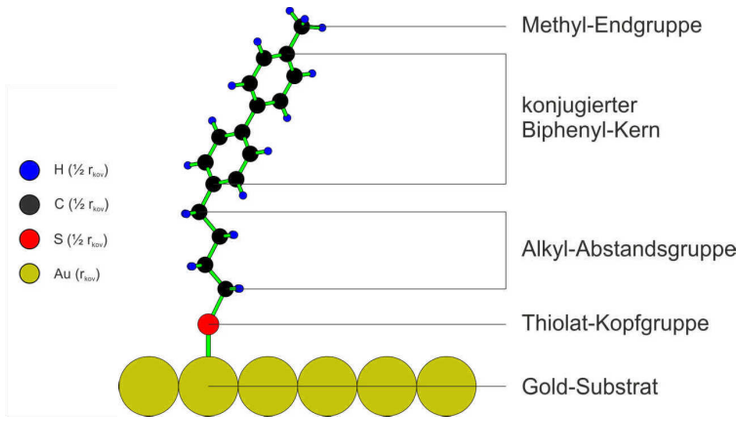


Abbildung 1.2: Schema eines Biphenyl-Alkyl-Thiol SAMs auf Gold(111).

Die SAM-Schichten wurden in situ im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt. Dazu wurde das chemische Gasphasen-Abscheideverfahren (Kapitel 3.4) verwendet. Bei der Herstellung von SAM-Schichten aus Lösungen gibt es verschiedene Schwierigkeiten. Zum einen ist keine Belegung im UHV möglich, zum anderen wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit bei der Schichtbildung festgestellt[43].

2 Grundlagen

In den folgenden Kapiteln sollen einige wichtige theoretische Grundlagen beschrieben werden. Zunächst wird die Gold(111)-Oberfläche genauer charakterisiert, dann werden nacheinander die Grundlagen der beiden verwendeten Messmethoden vorgestellt: „Beugung niederenergetischer Elektronen“ (LEED) und „Röntgenphotoelektronenspektroskopie“ (XPS). Als Letztes wird der sogenannte „Odd-Even“-Effekt diskutiert.

2.1 Struktur der Au(111)-Oberfläche

Es gibt bei der Anordnung von Atomen im Kristallgitter zwei Möglichkeiten der optimalen Raumausfüllung. Dazu müssen zunächst die Atome in einer Lage so angeordnet werden, dass jedes Atom sechs andere Atome berührt. Die zweite Lage B muss so angeordnet werden, dass ein Atom in ihr genau im Mittelpunkt von drei Atomen der ersten Lage A liegt. Für die dritte Lage gibt es dann aber zwei unterschiedliche Möglichkeiten: Entweder liegt die dritte Lage C genau unterhalb der ersten Lage, dann spricht man von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung („hexagonal close packed“ hcp), oder die Atome der dritten Lage liegen unterhalb der Löcher der ersten Schicht, dann spricht man von einer kubisch flächenzentrierten Struktur („face-centered cubic“ fcc). In beiden Fällen ist die Raumausfüllung 74 %. Abbildung 2.1 zeigt die Stapelfolge einer fcc-Struktur, in der auch ein Gold-Kristall aufgebaut ist.

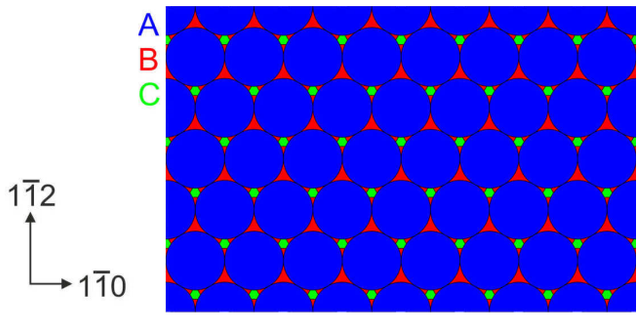


Abbildung 2.1: kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur.

Abbildung 2.1 zeigt die Gold(111)-Oberfläche (blau). Auf ihr gibt es vier verschiedene Adsorptionsplätze (Abbildung 2.2): über einem Atom der ersten Lage („atop“), über einem Atom der zweiten Lage („hcp“), über einem Atom der dritten Lage („fcc“) und auf der Brückenposition zwischen zwei Atomen der ersten Lage („bridge“). Bei einem System Methanthiol-Gold(111) wurden unterschiedliche Energien für diese vier Adsorptionsplätze

berechnet, mit einem Energieminimum auf der fcc-Position.[44] Es kann jedoch auch zu Adsorption auf Positionen kommen, die zwischen diesen festen Adsorptionsplätzen liegen.

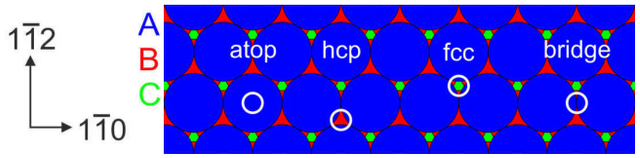


Abbildung 2.2: Adsorptionsplätze auf der Gold(111)-Oberfläche.

Die Gold(111)-Oberfläche besitzt eine periodische Oberflächenstruktur, aufgrund derer sie sich einer der 17 ebenen kristallografischen Gruppen[45] zuordnen lässt. Tabelle 2.1 zeigt alle Symmetrieelemente, die im Zweidimensionalen vorkommen können.

Tabelle 2.1: Symmetrieelemente in den 17 ebenen kristallografischen Gruppen.

Symmetrieelement	**Symbol im Text**	**Symbol in Abbildung**
zweizählige Rotation	2	◊
dreizählige Rotation	3	△
vierzählige Rotation	4	□
sechszählige Rotation	6	⬡
Spiegelebene	m	▬
Gleitspiegelebene	g	- - - - - - - - - - - -

Die verschiedenen Rotationen und die Spiegelebenen sind intuitiv verständlich und bedürfen in der Regel keiner weiteren Erläuterung. Die Gleitspiegelebene soll jedoch an dieser Stelle kurz erklärt werden. Abbildung 2.3 zeigt die Funktion einer Gleitspiegelebene am Beispiel der Gruppe p2gg, die zwei zueinander senkrechte Gleitspiegelebenen enthält.

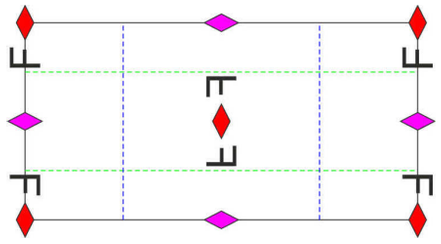


Abbildung 2.3: ebene kristallografische Gruppe p2gg.[45]

Die Abbildung eines Objekts durch eine Gleitspiegelebene funktioniert folgendermaßen: Das Objekt (**F**) gleitet parallel zur Gleitspiegelebene um die halbe Länge der Einheitszelle. Dann

wird das Objekt an der Gleitspiegelebene gespiegelt. Die Gruppe p2gg enthält darüber hinaus noch zwei zweizählige Rotationsachsen, dargestellt durch die verschiedenfarbigen Rauten in Abbildung 2.3.

Aus den Kombination der verschiedenen Symmetrieelemente ergeben sich die insgesamt 17 ebenen kristallografischen Gruppen, die in Tabelle 2.2 aufgelistet sind.

Tabelle 2.2: die 17 ebenen kristallografischen Gruppen.[45]

Gruppe	**Translationszelle**	**Rotationen**				**Achsen**	
		2	**3**	**4**	**6**	**Spiegel-**	**Gleitspiegel-**
p1	Parallelogramm	-	-	-	-	-	-
p2	Parallelogramm	4	-	-	-	-	-
pm	Rechteck	-	-	-	-	2	-
pg	Rechteck	-	-	-	-	-	2
cm	Raute	-	-	-	-	1	1
pmm	Rechteck	4	-	-	-	4	-
p2mg	Rechteck	2	-	-	-	1	2
p2gg	Rechteck	2	-	-	-	-	2
cmm	Raute	3	-	-	-	2	2
p4	Quadrat	1	-	2	-	-	-
p4m	Quadrat	1	-	2	-	3	1
p4gm	Quadrat	1	-	1	-	1	1
p3	Raute aus gleichseitigen Dreiecken	-	3	-	-	-	-
p3m1	Raute aus gleichseitigen Dreiecken	-	3	-	-	1	1
p31m	Raute aus gleichseitigen Dreiecken	-	2	-	-	1	1
p6	Raute aus gleichseitigen Dreiecken	1	1	-	1	-	-
p6m	Raute aus gleichseitigen Dreiecken	1	1	-	1	2	2

Die Gold(111)-Oberfläche lässt sich durch die ebene kristallografische Gruppe p3m1 beschreiben (Abbildung 2.4).

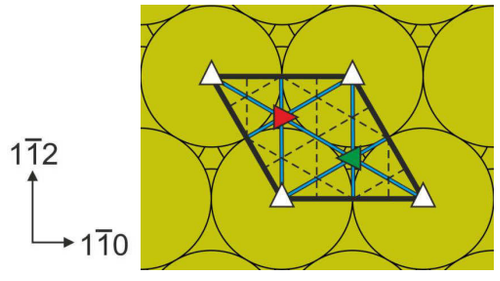


Abbildung 2.4: p3m1-Gruppe auf Gold(111).

Die Gold(111)-Oberfläche besitzt drei dreizählige Symmetrieachsen sowie jeweils eine Spiegelebene und eine Gleitspiegelebene (Abbildung 2.4). Der schwarze Rahmen um die p3m1-Gruppe in Abbildung 2.4 ist gleichzeitig die Einheitszelle der Gold(111)-Oberfläche.
Die in Abbildung 2.1 dargestellte Gold(111)-Oberfläche beschreibt den real existierenden Zustand einer sauberen Oberfläche nicht vollständig. Die Oberfläche eines Metalls ist einer gewissen Spannung ausgesetzt, da ihre Atome in Richtung des Vakuums nicht mit anderen Atomen wechselwirken können. Um diese Spannung abzubauen gibt es zwei Möglichkeiten: Relaxation oder Rekonstruktion der Oberfläche. Bei Relaxation ist die Struktur der Oberfläche dieselbe wie im Kristall, jedoch kommt es zu Verschiebungen der gesamten obersten Lage entweder senkrecht oder parallel zur Oberfläche. Bei Rekonstruktion ist die Struktur der Oberfläche von der im Kristall verschieden. Dabei wird noch zwischen konservativer und nicht-konservativer Rekonstruktion unterschieden. Bei der konservativen Rekonstruktion bleibt die Anzahl der Oberflächenatome gleich, bei nicht-konservativer Rekonstruktion kommt es zu einer Stauchung der interatomaren Abstände in einer oder mehreren Richtungen parallel zur Oberfläche.[46] Bei der Gold(111)-Oberfläche findet eine nicht-konservative Rekonstruktion statt. Die interatomaren Abstände werden in der $1\bar{1}0$-Richtung gestaucht (2,75 Å)[47], während sie in der $1\bar{1}2$-Richtung gleich bleiben (2,88 Å). In Abbildung 2.5 ist diese sogenannte „Herringbone“-Rekonstruktion“ dargestellt.

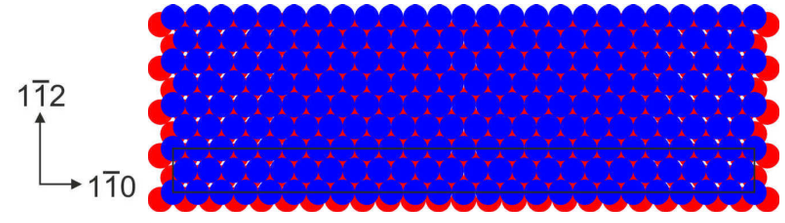


Abbildung 2.5: „Herringbone“-Rekonstruktion der Gold(111)-Oberfläche.

Die Oberfläche von Gold(111), so wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist, lässt sich mit einer $(23 \times \sqrt{3})$-Einheitszelle beschreiben.[48] Sie enthält in 1$\bar{1}$0-Richtung 24 Goldatome auf 23 Atomen der zweiten Lage.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction LEED) an Oberflächen eingeführt.

2.2.1 Einführung und Theorie

Die Wellennatur von Teilchen wurde erstmals 1924 von de Broglie[49] postuliert. 1927 wiesen Davisson und Germer die Beugung von Elektronen an einem Nickel-Kristall nach.[50] In Abbildung 2.6 ist der Strahlengang bei einem senkrechten Einfallswinkel, der bei LEED üblich ist, dargestellt.

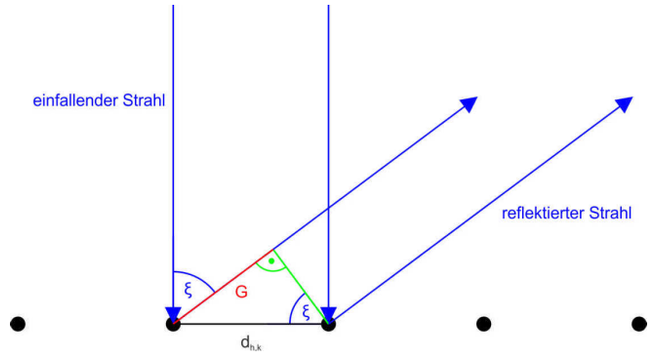


Abbildung 2.6: Bragg-Bedingung bei senkrechtem Einfallswinkel des Elektronenstrahls.

Aus Abbildung 2.6 ergibt sich die Bragg-Bedingung: Konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn der Gangunterschied G zwischen dem einfallenden Strahl und dem reflektierten Strahl ein ganzzahlig Vielfaches der Wellenlänge des Elektrons λ ist:

$$d_{h,k}\, sin\xi = n\lambda \tag{2.1}$$

Bragg-Reflexion kann somit nur auftreten, wenn die Wellenlänge kleiner oder gleich der Gitterkonstanten ($\lambda \leq d_{h,k}$) ist.

Die Wellenlänge eines Elektrons ergibt sich aus seiner Masse m und Energie E nach de Broglie[46]:

$$\lambda = \frac{h_P}{\sqrt{2mE}}\,, \lambda[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{E[eV]}} \tag{2.2}$$

h_p ist das Planck'sche Wirkungsquantum ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s).

Im LEED wird deshalb bei Energien von 10 bis 200 eV gemessen, was nach Gleichung 2.2 Wellenlängen von ungefähr 4 bis 1 Å entsprechen würde. Dies ist im Bereich von interatomaren Abständen im Kristallgitter. Da die mittlere freie Weglänge niederenergetischer Elektronen sehr kurz ist (ungefähr in der Größenordnung einiger Atomlagen), finden die meisten elastischen Stöße in den oberen Kristalllagen der Probe statt. Damit ist LEED oberflächensensitiv.

Eine weitere Beugungsbedingung ergibt sich aus den sogenannten Laue-Gleichungen.[51] Dafür wird das Skalarprodukt aus den Einheitsvektoren des Realraums b_1 und b_2 mit dem Gittervektor g des reziproken Raums gebildet. Für den Gittervektor gilt:

$$g = h \cdot b_1^* + k \cdot b_2^* \tag{2.3}$$

b_1* und b_2* sind die Einheitsvektoren des reziproken Raums. Für das Skalarprodukt folgt damit:

$$g \cdot b_1 = b_1 \cdot b_1^* \cdot h + b_1 \cdot b_2^* \cdot k \text{ und } g \cdot b_2 = b_2 \cdot b_1^* \cdot h + b_2 \cdot b_2^* \cdot k \tag{2.4}$$

Unter der Berücksichtigung das b_1 senkrecht steht auf b_2* und b_2 senkrecht steht auf b_1* folgt:

$$g \cdot b_1 = 2\pi h \text{ und } g \cdot b_2 = 2\pi k \tag{2.5}$$

Aus den Laue-Gleichungen 2.5 ergibt sich, dass nur dann ein Reflex auftritt, wenn sich g auf einem Kegelmantel um die Richtung b_1 und auf einem Kegelmantel um die Richtung b_2 befindet. Dies wird deutlicher, wenn die Ewald-Konstruktion verwendet wird, so wie sie in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Eine zweidimensionale Oberflächenstruktur kann man sich dabei als ein triperiodisches Gitter vorstellen, bei dem der Einheitsvektor senkrecht zur

Oberfläche unendlich ist. Im reziproken Gitter rücken die Gitterpunkte längs dieser Achse eng zusammen und bilden im Grenzfall einen Stab. Zeichnet man nun einen Kreis mit dem Radius des Vektors des einfallenden Elektronenstrahls $k_0 = 2\pi/\lambda$ um den Ursprung des einfallenden Strahls, so tritt immer dann ein Reflex auf wo der Kreis einen der Stäbe schneidet. Jeder gebeugte Strahl ist durch die Indizes h und k des reziproken Gittervektors g gekennzeichnet, durch den der Strahl erzeugt wird (Abbildung 2.7).

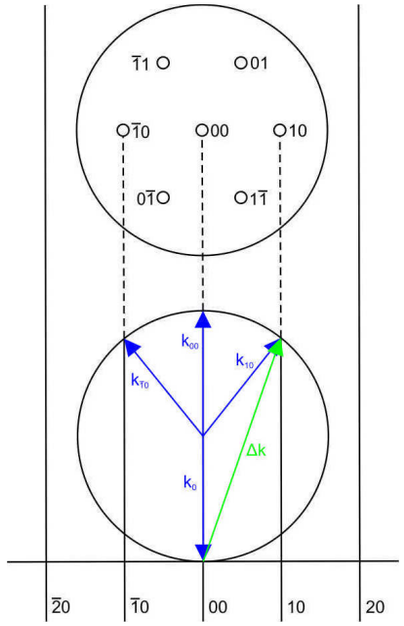


Abbildung 2.7: Ewald-Konstruktion im Zweidimensionalen bei senkrechtem Einfallswinkel des Elektronenstrahls für ein hexagonales Gitter.[46]

Aus Abbildung 2.7 folgt:

$$g = \Delta k, \text{ mit } k_0 + \Delta k = k_{h,k}. \qquad 2.6$$

2.2.2 Strukturnotation

Die Einheitszelle einer Oberflächenstruktur gibt man in der Regel relativ zu einer Vergleichsstruktur an. Bei einem Gold(111)-Substrat ist dies die Einheitszelle in $1\bar{1}0$- und $1\bar{1}2$-Richtung. Die Einheitsvektoren im Realraum werden mit a_1 bzw. a_2 bezeichnet, die Einheitsvektoren im reziproken Raum werden mit a_1^* bzw. a_2^* bezeichnet. Dabei gibt es

zwei möglich Beschreibungsmöglichkeiten[51]: Die Matrix- und die Wood´sche-Notation. Bei der Matrix-Notation wir ein Matrix P angegeben, die angewendet auf das Vergleichsgitter das Oberflächengitter ergibt:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad 2.7$$

Sind alle Werte der Matrix ganze Zahlen, so spricht man von einer kommensurablen Überstruktur, ansonsten von einer inkommensurablen Überstruktur.

Die Wood´sche Notation ist strenggenommen nur dann anwendbar, wenn der eingeschlossene Winkel des Oberflächen- und Vergleichsgitters der gleiche ist. Jedoch wird in der Literatur die Wood´sche Notation auch oftmals angewendet, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. Praktisch wird dabei so vorgegangen, dass jeweils eine Faktor angegeben wird, der das Verhältnis zwischen den Einheitsvektoren der Oberflächenstruktur und des Substrats angibt:

$$\left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2}\right) \quad 2.8$$

Abbildung 2.8 zeigt eine $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$- bzw. (3×1)-Oberflächenstruktur auf einem Gold(111)-Substrat im Realraum sowie im reziproken Raum.

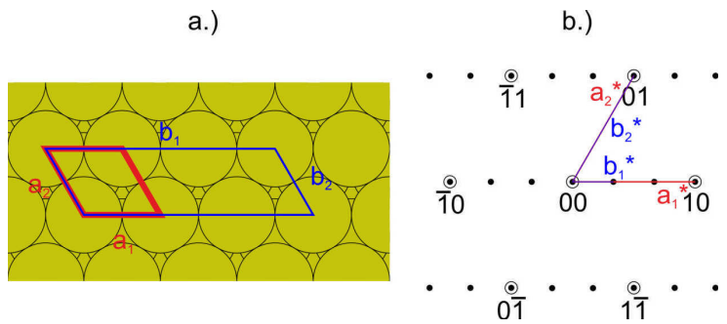


Abbildung 2.8: Eine (3×1)-Oberflächenstruktur im realen Raum a.) und im reziproken Raum b.).
Die rote Einheitszelle gehört zum Substrat-, die blaue zum Oberflächengitter.
• Punkte des Oberflächengitters, ○ Punkte des Substratgitters.

Da sowohl Matrix- als auch Wood´sche-Notation in der Literatur geläufig sind, werden in dieser Arbeit beide nebeneinander verwendet.

2.2.3 Systematische Auslöschung von LEED-Spots

Für den einfallenden Elektronenstrahl des Vektors k_0 und den reflektierten Elektronenstrahl des Vektors $k_{h,k}$ wird die Amplitude durch das Matrixelement $\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle$ bestimmt. T ist der Übergangs-Operator.[52] Wenn der Hamilton-Operator des Elektrons in der Gegenwart des Kristalls invariant bezüglich des Operators S ist, dann gilt:[52]

$$\langle k_{h,k}|S^{-1}TS|k_0\rangle = \langle k_{h,k}|T|k_0\rangle \tag{2.9}$$

Der Operator S bezieht sich ausschließlich auf Symmetrieoperationen parallel zur Oberfläche[53] (siehe Tabelle 2.1). An dieser Stelle soll sich auf die Gleitspiegel-Symmetrieoperation beschränkt werden, weil nur dabei, wie im Folgenden gezeigt werden wird, eine systematische Auslöschung von LEED-Spots stattfindet. Bei der Gleitspiegelung erfolgt eine Translation entlang eines Einheitsvektors (z.B. b_1) um dessen halbe Länge, gefolgt von einer Spiegelung an der Gleitebene (siehe auch Abbildung 2.3). Wenn S ein Gleitspiegel-Operator ist, dann gilt:[53]

$$S|k_0\rangle = e^{\frac{1}{2} i\, k_0\, b_1}|Rk_0\rangle \tag{2.10}$$

Dabei ist Rk_0 der Vektor der durch die Spiegelung von k_0 an der Gleitebene erhalten wird. Die Kombination von Gleichung 2.9 und 2.10 ergibt:

$$\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle = e^{\frac{1}{2} i\, (k_0 - k_{h,k})\, b_1}\langle Rk_{h,k}|T|Rk_0\rangle \tag{2.11}$$

Wenn der einfallende Vektor in eine Ebene parallel zur Gleitspiegelebene liegt, ist $Rk_0 = k_0$ und die Amplituden der Spots, die über die Spiegelung miteinander verknüpft sind, sich nur in ihrer Phase unterscheiden, erzeugt die Gleitspiegelebene eine Spiegelsymmetrie im Beugungsmuster.[53] Wenn darüber hinaus der betrachtete Spot in derselben Ebene liegt und damit $Rk_{h,k} = k_{h,k}$ ist, dann gilt:

$$\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle = e^{\frac{1}{2} i\, \Delta k\, b_1}\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle \tag{2.12}$$

Einsetzten von Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 ergibt:

$$\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle = e^{i\pi h}\langle k_{h,k}|T|k_0\rangle \tag{2.13}$$

Die Indizes h und k des reziproken Gittervektors g sind ganze Zahlen (h und k $\in \mathbb{Z}$ = …,-3,-2,-1,0,1,2,3,…).
Es gilt:

$$e^{i\pi h} = cos(\pi h) + i\, sin(\pi h) \tag{2.14}$$

Damit folgt: Für eine ungeraden Wert von h ist $e^{i\pi h} = -1$ und für eine geraden Wert von h ist $e^{i\pi h} = 1$. Da Gleichung 2.13 nur dann erfüllt werden kann, wenn
entweder

$$\langle k_{h,k} | T | k_0 \rangle = 0 \tag{2.15}$$

oder

$$e^{i\pi h} = 1 \tag{2.16}$$

ist, erfolgt nur dann eine von null verschiedene Intensität, wenn h = gerade ist. Selbiges gilt auch für k, wenn die Gleitspiegelebene parallel zu b_2 liegt. Der jeweilige andere Index des Gittervektors muss null sein. Somit erfolgt eine alternierende Auslöschung von LEED-Spots entlang der Richtung, die parallel zur Gleitspiegelebene liegt. Bei zwei Gleitspiegelebenen erfolgt eine Auslöschung in zwei Richtungen.

2.2.4 Aufbau und Funktionsweise einer LEED-Optik

Der typische Aufbau einer konventionellen LEED-Apparatur ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

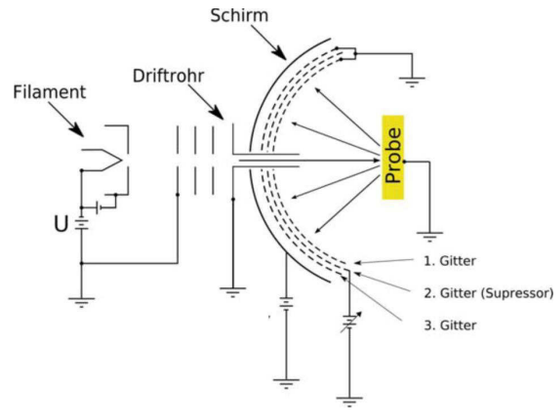


Abbildung 2.9: Schema eines konventionellen LEED-Systems.[54]

Am geheizten Filament wird ein Strom von einigen A angelegt (in dieser Arbeit 2,2 A). Dadurch werden Elektronen emittiert und ein Elektronenstrom von einigen µA wird erzeugt. Die austretenden Elektronen werden durch ein Linsensystem fokussiert und durch eine Anode auf die Probe beschleunigt. Alle von der Oberfläche gebeugten Elektronen verlassen die Probe in einer radialen Flugbahn (siehe auch Abbildung 2.7). Bevor die Elektronen auf den Schirm treffen, müssen sie ein System aus Gittern passieren. Das erste Gitter befindet sich auf demselben Potential wie die Probe, um eine feldfreie Flugbahn zu gewährleisten. Zwischen dem zweiten und dritten Gitter ist ein negatives Potential angelegt (~ 5 V), so dass die inelastisch gestreuten Elektronen abgestoßen werden. Der fluoreszierende Schirm selber befindet sich auf einem positiven Potential (in dieser Arbeit 4 kV), damit die Elektronen auf ihn beschleunigt werden.

Organische Moleküle reagieren in der Regel empfindlich auf Elektronenbeschuss. Je höher dabei die Elektronendichte ist, desto schneller werden die organischen Schichten auf der Oberfläche zerstört. Deshalb ist in dieser Arbeit ein Microchannelplate (MCP)-LEED verwendet worden. Das Channelplate verstärkt das Elektronensignal um den Faktor > 10^4, so dass mit deutlich geringeren Ausgangsströmen gearbeitet werden kann (~ 50 pA).

Die Reflexe des reziproken Gitter werden auf eine Kugelinnenfläche projiziert (siehe Abbildung 2.7). Bei einem planaren Channelplate tritt deshalb eine Verzerrung auf (Abbildung 2.10).

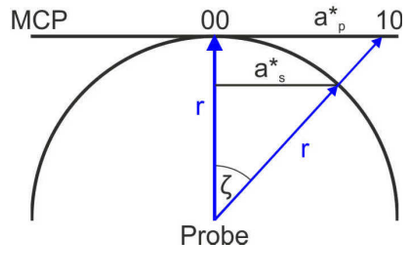


Abbildung 2.10: geometrische Unterschiede zwischen einem sphärischen Schirm und einem planaren Channelplate (MCP).

Für den Abstand zwischen dem 00-Reflex und dem Reflex der ersten Ordnung bei einem planaren Channelplate a^*_p gilt:

$$a_p^* = r \cdot tan\zeta \qquad 2.17$$

Auf einem sphärischen Schirm gilt jedoch:

$$a_s^* = r \cdot sin\zeta \tag{2.18}$$

Aus Gleichung 2.17 und Gleichung 2.18 lässt sich das Verhältnis der Länge auf einem planaren Schirm zur Länge auf einem sphärische Schirm angeben:

$$a_s^* = a_p^* \cdot cos\zeta \tag{2.19}$$

Es wurde eine IDL-Routine (Interactive Data Language)[55] zur Korrektur der aufgenommenen LEED-Bilder eingesetzt. Details sind der Arbeit von Kazempoor zu entnehmen.[56] Abbildung 2.11 zeigt ein LEED-Bild einer BP4-SAM auf Gold(111) vor und nach der Korrektur.

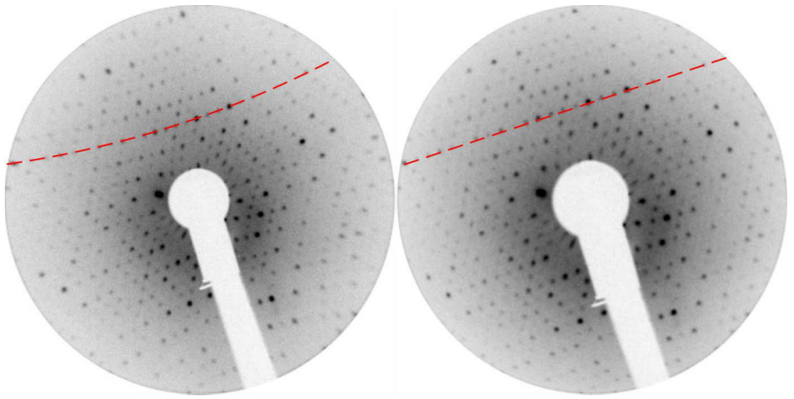


Abbildung 2.11: gemessenes (links) und korrigiertes LEED-Bild (rechts) einer BP4-SAM auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 70 eV und einer Temperatur von 106 K.

In Abbildung 2.11 ist zu sehen, dass die Reflexe, die in einer Kristallrichtung liegen, im gemessenen Bild nicht auf einer geraden Linie liegen. Das liegt daran, dass der Fehler in der Position der Reflexe mit zunehmendem Abstand vom 00-Reflex größer wird. Nach der Korrektur liegen alle Reflexe auf einer Linie.
Abbildung 2.12 zeigt die Reflexe der ersten Ordnung einer sauberen Gold(111)-Oberfläche nach der geometrischen Korrektur.

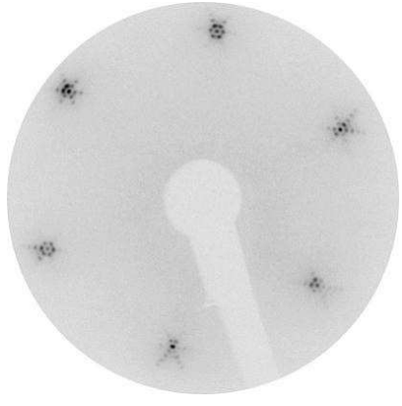


Abbildung 2.12: LEED-Bild einer sauberen Gold(111)-Oberfläche aufgenommen bei einer Energie von 102 eV und einer Temperatur von 129 K.

2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) eingeführt.

2.3.1 Einführung und Theorie

Die Photoelektronen-Spektroskopie basiert auf dem Photoeffekt, der 1887 von Hertz[57] entdeckt und 1905 von Einstein[58] erklärt wurde. Ein Photonenstrahl kann Elektronen aus einem Metall ins Vakuum anregen, wenn seine Energie größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf das Fermi Niveau E_B^F und die Austrittsarbeit des Metalls $\emptyset_M$. Das Elektron besitzt anschließend die kinetische Energie E_k.[59]

$$h\nu = E_B^F + \emptyset_M + E_k \tag{2.20}$$

Entsprechend muss die Energie der Photonen höher sein, wenn tiefere Niveaus angeregt werden sollen. Um kernnahe Elektronen anzuregen werden Röntgenstrahlen benötigt.

In einem XPS-Experiment werden die aus dem Metall angeregten Elektronen in einem Spektrometer detektiert. Im Spektrometer werden die Elektronen zum Detektor beschleunigt (oder gebremst). Gemessen wird die kinetische Energie im Spektrometer E_{kin}. Wie aus diesem Wert die Bindungsenergie des Elektrons berechnet werden kann, lässt sich anhand von Abbildung 2.13 verstehen.

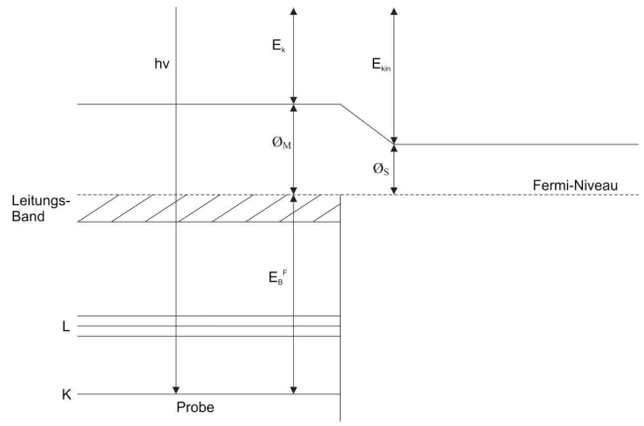


Abbildung 2.13: Energieschema des XPS-Experiments.[59]

Befinden sich Metall und Spektrometer in elektrischem Kontakt, gleichen sich ihre Fermi-Niveaus an und ein Kontakt-Potential wird aufgebaut, das sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten des Metalls $Ø_M$ und des Spektrometers $Ø_S$ ergibt.[59] Die kinetische Energie des Elektrons E_k ändert sich im Spektrometer um diesen Betrag:

$$E_{kin} = E_k + (\emptyset_M - \emptyset_S) \tag{2.21}$$

Um aus der gemessenen kinetischen Energie die Bindungsenergie des Elektrons zu bestimmen, muss Gleichung 2.21 in Gleichung 2.20 eingesetzt werden:

$$E_B^F = h\nu - E_{kin} - \emptyset_S \tag{2.22}$$

Aus der Energie der Photonen (z.B. Mg Kα = 1253,6 eV, Al Kα = 1486,6 eV)[60], der Austrittsarbeit des Spektrometers (in dieser Arbeit: $Ø_S$ = 4,2 eV) und der gemessenen kinetischen Energie kann nach Gleichung 2.22 die Bindungsenergie des gemessenen Elektrons bestimmt werden. Abbildung 2.14 zeigt ein XPS-Spektrum einer sauberen Gold-Probe. Aufgetragen ist die Intensität in „counts per second“ (CPS) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie in eV, die im Spektrometer gemessen wurde.

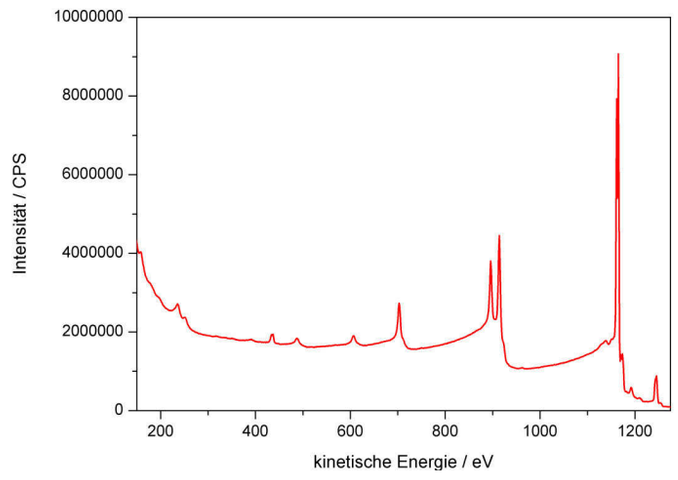


Abbildung 2.14: XPS-Spektrum aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV (Mg Kα) und einer Austrittsarbeit des Spektrometers von 4,2 eV.

Die Bindungsenergie hängt von der chemischen Umgebung des Elektrons ab. Die Lage des Photoelektronenpeaks verschiebt sich dabei in Abhängigkeit von der Elektronendichte. Nimmt die Elektronendichte zu, nimmt die Bindungsenergie ab und umgekehrt.[60]

Tabelle 2.3: gemessene kinetische Energien aus Abbildung 2.14 und die daraus nach Gleichung 2.22 berechneten Bindungsenergien (mit hν (Mg Kα) = 1253,6 eV und $Ø_S$ = 4,2 eV) im Vergleich zu den Literaturwerten für Goldelektronen.

Kinetische Energie / eV	**Berechnete Bindungsenergien / eV**	**Orbital**	**Lit.[61] Bindungsenergien / eV**
486.7	762.7	Au 4s	762.3
606.1	643.3	Au 4p1/2	642.9
702.6	546.8	Au 4p3/2	546.4
895.7	353.7	Au 4d3/2	353.3
913.8	335.6	Au 4d5/2	335.2
1161.3	88.1	Au 4f5/2	87.7
1165.0	84.4	Au 4f7/2	84.0
1141.8	107.6	Au 5s	107.2
1174.8	74.6	Au 5p1/2	74.2
1191.8	57.6	Au 5p3/2	57.2

Mit den Literaturwerten aus Tabelle 2.3 können, ausgehend von einer Anregungsenergie von 1253,6 eV, fast alle Peaks aus Abbildung 2.14 Gold zugeordnet werden. Ein Peak-Dublett bei den kinetischen Energien 436,3 eV und 432,6 eV kann den Au4f-Elektronen zugeordnet werden, wenn von einer Anregung durch die O Kα-Linie mit einer Energie von 524,9 eV ausgegangen wird.[60, 62] Dies kann vorkommen, wenn die Mg-Anode teilweise oxidiert ist.
Die gemessenen Bindungsenergien weichen um 0,4 eV von den Literaturwerten ab (Tabelle 2.3). Die Abweichung ist damit zumindest innerhalb eines Spektrums konstant. Bei anderen, im Rahmen dieser Arbeit gemessenen, XPS-Spektren wurden weitere von 0,4 eV verschiedene Abweichungen gefunden. Es liegt anscheinend eine Schwankung in der Eichung des Spektrometers vor. Deshalb wurden alle in dieser Arbeit gemessenen XPS-Spektren auf das Au4f-Signal bei 84,0 eV[61] kalibriert.
Nach einer Belegung mit BP4-Molekülen sind zusätzliche Peaks im Spektrum zu erkennen (Abbildung 2.15).

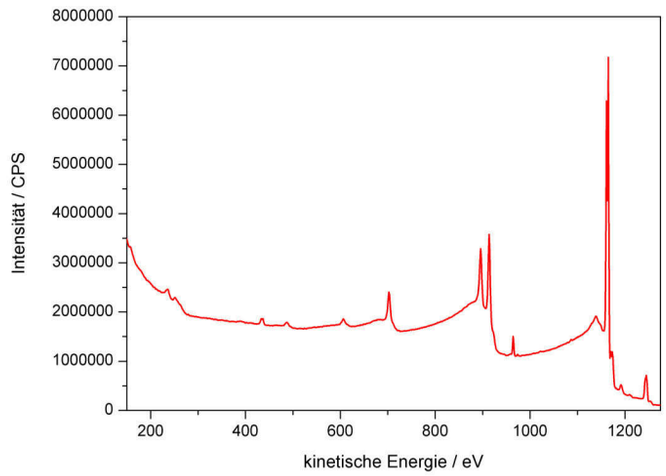


Abbildung 2.15: XPS-Spektrum aufgenommen nach einer BP4-Belegung.

In Abbildung 2.15 sind Peaks bei 964,7 eV und 1086,5 eV zu sehen, die nicht in Abbildung 2.14 zu finden sind. Diese würden bei einer Anregungsenergie von 1253,6 eV Bindungsenergien von 284,7 eV und 162,9 eV entsprechen. Die C1s-Bindungsenergie im Element liegt bei 285 eV[60]. Die S2p1/2- und S2p3/2-Elektronen bilden ein Peak-Dublett bei 165 eV und 164 eV. Die Abweichungen von den Literaturwerten lässt sich mit der

unterschiedlichen chemischen Umgebung von Kohlenstoff und Schwefel erklären. Wie sich im Laufe der Arbeit zeigen wird, lassen sich aus diesen Shifts Aussagen über die vorherrschende Phase machen.

Bei einem XPS-Experiment können neben Informationen aus der Lage des Photoelektronenpeaks (Bindungsenergie; qualitative Bestimmung der Atomsorte), auch Informationen aus der Intensität (quantitative Auswertung) und der Form des Photoelektronenpeaks (im Besonderen die Halbwertsbreite FWHM; qualitative Unterscheidung energetisch ähnlicher Elektronenbindungsenergien) gezogen werden.

2.3.2 Normierung

In dieser Arbeit wurden insgesamt vier verschieden Goldproben verwendet. Zudem arbeiteten die sechs Channeltrons eine Zeit lang über nicht konstant. Diese beiden Faktoren führten dazu, dass der Untergrund der XPS-Spektren nicht konstant war, wie in Abbildung 2.16 zu sehen ist.

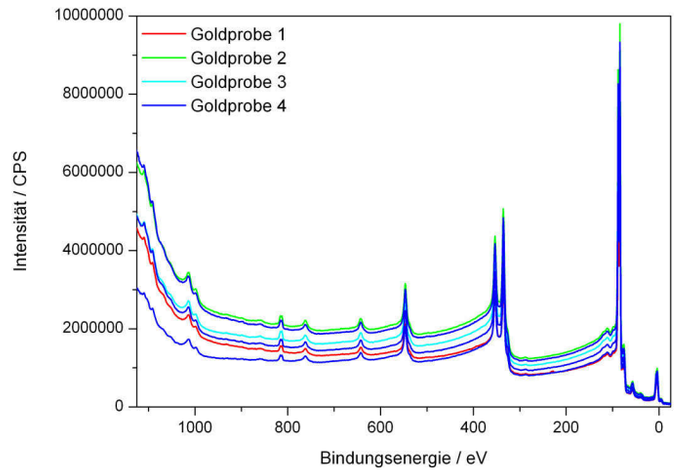


Abbildung 2.16: XPS-Spektren der vier verwendeten, sauberen Goldproben. Drei Spektren gehören zur vierten Goldprobe.

Es ist in Abbildung 2.16 zu erkennen, dass der Untergrund bei den vier verwendeten Goldproben voneinander abweicht. Darüber hinaus gibt es auch Unterschiede bei den Spektren, die von der selben Goldprobe aufgenommen wurden. Um Ergebnisse aus verschiedenen Messzyklen miteinander zu vergleichen, wurden die XPS-Spektren auf ein XPS-Spektrum einer sauberen Probe normiert (hellblaues Spektrum in Abbildung 2.16). Dazu

wurde ein Messpunkt bei einer niedrigeren Bindungsenergie als ein Peak ausgewählt, weil an diesem Punkt keine Intensität aufgrund von Elektronen, die auf dem Weg aus dem Kristall Energieverluste durch Stöße erfahren haben, zu erwarten ist. Praktisch wurde dabei so vorgegangen, dass der CPS-Wert des zur normierenden Spektrums an diesem Punkt durch den CPS-Wert des Vergleichsspektrums dividiert wurde. Anschließend wurde das gesamte Spektrum durch diesen Normierungsfaktor dividiert. Das folgende Beispiel zeigt XPS-Spektren einer mit BP4-Molekülen belegte Probe, die auf eine nicht-zeitnah aufgenommene saubere Probe normiert wurde. Abbildung 2.17 zeigt ein Au4f-Spektrum vor und nach der Normierung, inklusive des Vergleichsspektrums. Als Normierungspunkt wurden 76,9 eV ausgewählt. Der Normierungsfaktor war 0,84.

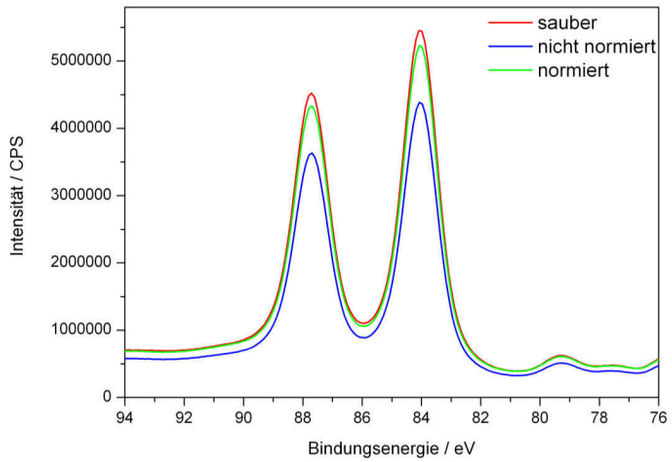


Abbildung 2.17: Normierung eines Au4f-Spektrums.

In Abbildung 2.17 ist zu sehen, dass die Abweichung zwischen dem nicht-normierten und normierten Au4f-Spektrum sehr groß ist. Deshalb ist anzunehmen, dass das Au4f-Spektrum vor der Normierung eine viel zu große Dämpfung im Vergleich zur sauberen Probe suggeriert. Das macht prinzipiell eine Normierung notwendig.

Bei dem C1s-Spektrum der belegten Probe wurde nach der Normierung das Spektrum der sauberen Probe (rotes Spektrum in Abbildung 2.18 a.) subtrahiert.

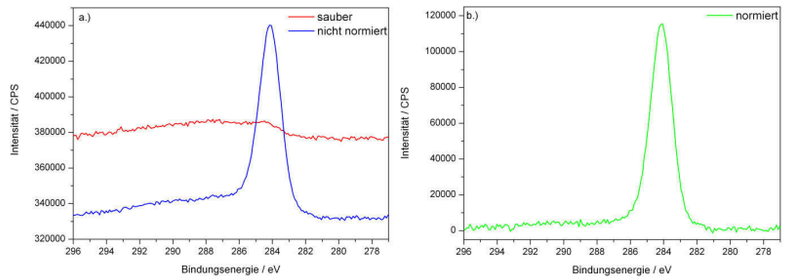


Abbildung 2.18: C1s-XPS-Spektrum a.) vor und b.) nach der Normierung.

Normiert wurde auf einen Messpunkt bei 279,0 eV. Der Normierungsfaktor war 0,88. In Abbildung 2.18 ist zu sehen, dass nach der Subtraktion des Untergrunds der C1s-Peak eine deutlich symmetrischere Form besitzt.

Abbildung 2.19 zeigt ein S2p-Spektrum vor und nach der Normierung auf dieselbe saubere Probe wie beim Au4f- und C1s-Spektrum. Es wurde auf den Messpunkt bei 158,0 eV normiert. Der Normierungsfaktor betrug 0,85. Es wurde ebenfalls nach der Normierung der Untergrund subtrahiert. Dieser ist im Bereich des S2p-Peaks nicht horizontal (siehe Abbildung 2.19), weil der S2p-Peak auf der Schulter des Au5s-Peaks bei 107,2 eV[61] liegt.

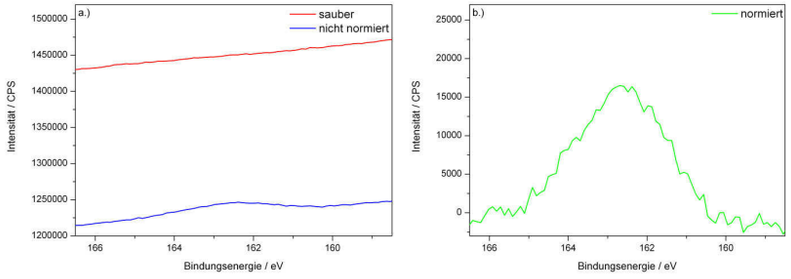


Abbildung 2.19: S2p-XPS-Spektrum a.) vor und b.) nach der Normierung.

Erwartungsgemäß weichen die Normierungsfaktoren der Au4f-, C1s- und S2p-Spektren einer Messung nicht stark voneinander ab. Sie lagen bei 0,84, 0,88 und 0,85.

Bei der Auswertung des Au4f-Spektrums wurde ein Verhältnis zwischen einer belegten und sauberen Probe (siehe Kapitel 2.3.3) bestimmt. Diese wurden innerhalb eines kurzen Zeitrahmens aufgenommen. Da eine Normierung stets mit einem Informationsverlust verbunden ist und die Abweichung für zeitlich nah beieinander aufgenommene Spektren als nicht so groß eingeschätzt wurde, wurde bei den Au4f-Spektren auf eine Normierung

verzichtet. Bei Kohlenstoff und Schwefel war es notwendig, auch Spektren zu vergleichen, die nicht zeitlich nah aufgenommen wurden. Deshalb wurden die C1s- und S2p-Spektren normiert. Das erhaltene Au4f-Verhältnis zwischen sauberer und belegter Probe konnte mit Verhältnissen verglichen werden, die über den gesamten Zeitraum der Messungen bestimmt wurden.

2.3.3 Au4f-Spektrum

Bei den intensivsten Photoelektronen-Peaks, ist das Signal-Rausch-Verhältnis am günstigsten. Im Falle von Gold sind das die Au4f5/2- und Au4f7/2-Peaks. Abbildung 2.20 zeigt ein Au4f-XPS-Spektrum. Aufgetragen ist die Intensität in CPS in Abhängigkeit von der Bindungsenergie in eV.

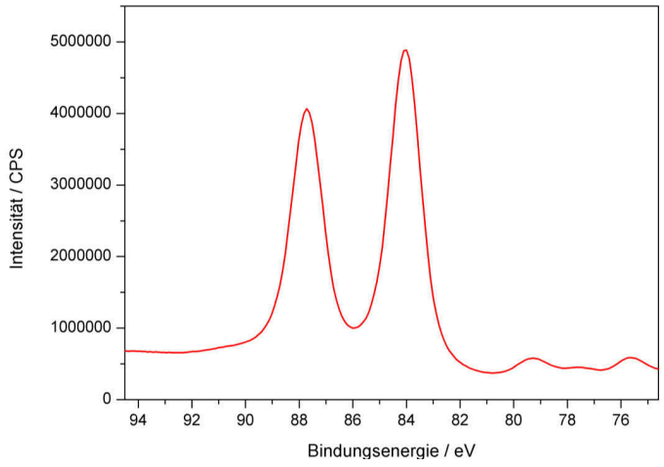


Abbildung 2.20: Au4f-XPS-Spektrum aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 50 eV.

In Abbildung 2.20 sind die Au4f5/2- und au4f7/2-Photoelektronen-Peaks bei 87,67 bzw. 84 eV zu beobachten. Das Au4f-Spektrum wird in der Regel vor und nach einer Belegung aufgenommen. Befindet sich eine adsorbierte Schicht auf der Gold-Oberfläche, so wird das Au4f-Signal durch diese Schicht gedämpft. Die Absorptionslänge λ_A ist hierbei definiert als die Länge senkrecht zur Oberfläche, bei der die Wahrscheinlichkeit, dass ein austretendes Elektron keinen Energieverlust durch inelastische Streuung erfährt, gleich 0,37 oder e^{-1} wird.[63] Für die Intensität $I(Au_0)$ eines Photoelektronenpeaks einer Goldoberfläche bedeutet das, dass sie bei einer Schichtdicke d auf die Intensität I(Au) gedämpft wird:

$$I(Au) = I(Au_0)e^{-d/\lambda_A} \quad (2.23)$$

Da aus Gleichung 2.23 die Schichtdicke bestimmt werden kann, ist es wichtig, das Au4f-Signal zu quantifizieren. Dazu wird die Fläche unter dem XPS-Kurve integriert. Dafür wird eine Modellfunktion verwendet.

Als erstes muss ein Untergrund definiert werden. Es werden auch immer Elektronen detektiert, die auf dem Weg aus dem Kristall Energieverluste durch Stöße erfahren. Diese besitzen dann eine geringere kinetische Energie und tauchen bei höheren Bindungsenergien auf. Der Untergrund ist deshalb bei höheren Bindungsenergien als dem Peak höher als bei niedrigeren Bindungsenergien. Dieses Phänomen wird bei der Verwendung eines Shirley-Untergrunds berücksichtigt.[64]

Ein Modell zur Beschreibung der Form eines Photoelektronen-Peaks ist die Voigt-Funktion. Sie ist eine Faltung aus einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion. Während die Gauß-Funktion den Einfluss des Spektrometers auf die Form des Peaks berücksichtigt, berücksichtigt die Lorentz-Funktion die begrenzte Lebensdauer der Rumpfniveau-Loch-Zustände.[65] Die Gleichungen 2.24 und 2.25 beschreiben beide Funktionen[66].

Gauß-Funktion G:

$$G(x: e, f, m,) = exp\left(-4\ln(2)\,(1 - \frac{m}{100})\left(\frac{x-e}{f}\right)^2\right) \quad (2.24)$$

Lorentz-Funktion L:

$$L(x: \mathrm{e}, f, m) = \frac{1}{1 + 4\frac{m}{100}\left(\frac{x-e}{f}\right)^2} \quad (2.25)$$

Die Voigt-Funktion GL, also das Produkt aus Gauß- und Lorentz-Funktion lautet:

$$GL(m) = G(x: e, f, m,)L(x: e, \mathrm{f}, m) \quad (2.26)$$

GL hängt von der Position e in kinetischer Energie und der Halbwertsbreite f ab. Über den Faktor m wird das Verhältnis von Gauß- zu Lorentz-Funktion eingestellt. m kann Werte zwischen 0 und 100 einnehmen, wobei m = 0 eine reine Gauß-Funktion und m = 100 eine reine Lorentz-Funktion darstellt. Die GL-Funktion wurde mit der Software Casa XPS[67] simuliert.

In Abbildung 2.21 ist eine simulierte GL-Funktion dargestellt. Den Peaks wurde eine Aufspaltung von 3,67 eV[68] vorgegeben. Das relative Intensitätsverhältnis von Au4f5/2- und Au4f7/2-Photoelektronen-Peaks wird durch die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt. Die Nomenklatur für Rumpf-Niveaus ist nlj mit der Hauptquantenzahl n (in diesem Fall n = 4), der Bahndrehimpulsquantenzahl l (in diesem Fall l = 3) und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j (j = l + s). s ist die Spindrehimpulsquantenzahl (s = ± ½). Alle Niveaus mit l > 0 sind zu Dubletts aufgespalten. Die zwei möglichen Zustände haben unterschiedliche Energien, weil das ungepaarte Elektron, das nach der Photoionisation im Orbital zurückbleibt, einen parallelen oder antiparallelen Spin- und Bahn-Drehimpulsvektor besitzen kann. Dieser Effekt ist als Spin-Bahn-Kopplung bekannt. Das relative Intensitätsverhältnis ergibt sich aus dem Verhältnis ihrer Entartung nach Gleichung 2.27.[60]

$$\frac{I_{j1}}{I_{j2}} = \frac{(2j_1 + 1)}{(2j_2 + 1)} \qquad 2.27$$

Mit den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen 5/2 und 7/2 folgt ein relatives Intensitätsverhältnis von 3:4, das bei der Simulation berücksichtigt wurde.

In Abbildung 2.21 sind die simulierten Voigt-Funktionen für den Au4f5/2- und den Au4f7/2-Photoelektronenpeak über das gemessene Au4f-XPS-Spektrum gelegt. Dabei ist jedoch zu erkennen, dass eine einfache Voigt-Funktion nicht ausreicht um die Au4f-Photoelektronen-Peaks zu simulieren. Das aus den beiden Peaks resultierende (schwarze) Spektrum stimmt nicht mit dem gemessenen (roten) Spektrum überein. Dies liegt daran, dass die Au4f-Photoelektronen-Peaks asymmetrisch sind. Ein Grund dafür ist, dass die Mg Kα-Strahlung neben der intensivsten Mg $K\alpha_1$-Linie bei 1253,6 eV aus sechs weiteren Einzellinien besteht, die sich hinsichtlich ihrer Energie und Intensität unterscheiden (Tabelle 2.4).

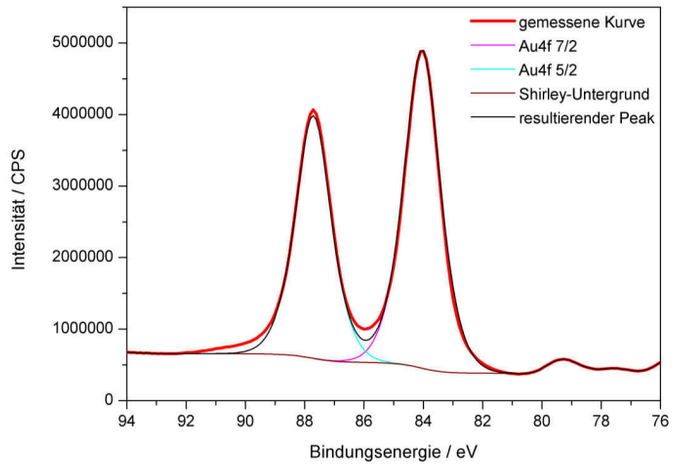


Abbildung 2.21: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion GL mit einem Shirley-Untergrund.

Das rote Spektrum ist das gemessene Spektrum. Das hellblaue und das violette Spektrum sind jeweils eine simulierte Voigt-Funktion der Au4f5/2- bzw. Au4f7/2-Elektronen mit m = 60. Das schwarze Spektrum ist das aus beiden Peaks resultierende. Den Peaks wurde eine Spin-Orbit-Aufspaltung von 3,67 eV[68] und ein Intensitätsverhältnis von 3:4[60] vorgegeben. Standardabweichung des Residuums: 71.

Tabelle 2.4: Mg Kα-Linien.[69]

Linie	**Energie-Shift in kinetischer Energie / eV**	**relative Amplitude**	**Relative integrierte Intensität**	**FWHM / eV**
$K\alpha_2$	-0,265	0,5	0,5	0,541
$K\alpha_1$	0	1	1	0,541
Kα´	4,740	0,01027	0,02099	1,1056
$K\alpha_3$	8,210	0,06797	0,07868	0,6264
$K\alpha_{3'}$	8,487	0,03469	0,04712	0,7349
$K\alpha_4$	10,095	0,04905	0,09071	1,0007
$K\alpha_5$	17,404	0,004268	0,01129	1,4311
$K\alpha_6$	20,430	0,003362	0,00538	0,8656

Da die Mg $K\alpha_1$-Linie und die Mg $K\alpha_2$-Linie relativ dicht beieinander liegen, wird ein durch sie erzeugter Photoelektronen-Peak asymmetrisch. Abbildung 2.22 zeigt eine Voigt-Simulation unter Berücksichtigung der Mg $K\alpha_2$-Linie.

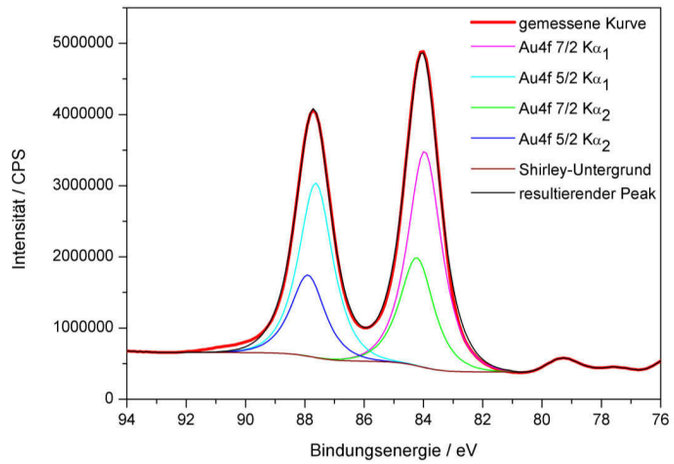


Abbildung 2.22: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion GL mit einem Shirley-Untergrund unter Berücksichtigung der Aufspaltung der Mg Kα-Strahlung in eine $K\alpha_1$- und eine $K\alpha_2$-Linie.
Das rote Spektrum ist das gemessene Spektrum. Das hellblaue und das violette Spektrum sind jeweils eine simulierte Voigt-Funktion der Au4f5/2- bzw. Au4f7/2-Elektronen mit m = 80, basierend auf der Anregung durch die Mg $K\alpha_1$-Linie. Den Peaks wurde eine Spin-Orbit-Aufspaltung von 3,67 eV[68] und ein Intensitätsverhältnis von 3:4[60] vorgegeben. Das blaue und das grüne Spektrum sind jeweils eine simulierte Voigt-Funktion der Au4f5/2- bzw. Au4f7/2-Elektronen mit m = 80, basierend auf der Anregung durch die Mg $K\alpha_2$-Linie. Die Peaks sind um 0,265 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und besitzen die halbe Intensität, wie die Peaks der Mg $K\alpha_1$-Linie. Das schwarze Spektrum ist das aus den vier Peaks Resultierende. Standardabweichung des Residuums: 52.

Die Aufspaltung der Mg Kα-Linie kann die Asymmetrie der Au4f-Photoelektronen-Peaks nicht vollständig erklären, weil leitende Materialen unter anderem eine natürliche Asymmetrie besitzen. Die positiven Lochladungen wechselwirken mit dem Leitungsband und verursachen so eine Verbreiterung der Peaks.[70]
Es wurde in dieser Arbeit versucht, alle unterschiedlichen Asymmetriefaktoren in einer mathematischen Funktion auszudrücken. Es gibt mehrere Funktionen, die eine mathematische Asymmetrie beinhalten (z.B. die Doniach-Sunjic-Funktion[71]). Die besten Übereinstimmungen mit den in dieser Arbeit gemessenen Au4f-Photoelektronen-Peaks, wurden mit einer Faltung aus einer asymmetrischen Cauchy-Lorentz-Funktion LA (Gleichung 2.28) und einer Gauß-Funktion G (Gleichung 2.24) erzielt. Die Lorentz-Funktion (Gl. 2.25) ist symmetrisch für x = e. Um Asymmetrie einzuführen, wird die Funktion zweigeteilt[66]:

$$LA(\alpha,\beta,m) = \begin{cases} [L(x: e,f,m]^{\alpha} & x \leq e \\ [L(x: e,f,m]^{\beta} & x > e \end{cases} \qquad 2.28$$

Der Asymmetrieparameter α beschreibt den Teil der Kurve, der bei niedrigeren kinetischen Energien liegt, während β den Teil bei höheren kinetischen Energien beschreibt. Über den Faktor m, der Werte zwischen 0 und 499 annehmen kann, wird die Breite der Gauß-Funktion definiert, die in die Funktion LA einfließt[72]. Durch geeignete Wahl der Parameter α, β und m kann eine GLA-Peak-Form simuliert werden, die der gemessenen sehr nahe kommt. Diese ist in Abbildung 2.23 dargestellt.

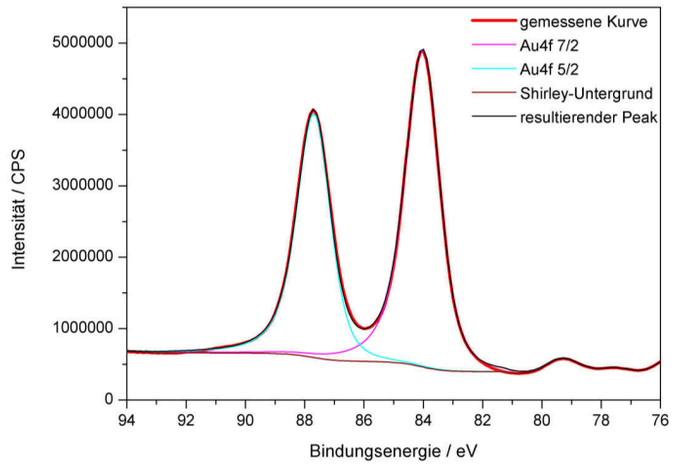


Abbildung 2.23: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit einer simulierten Gauß-Cauchy-Lorentz-Funktion GLA mit einem Shirley-Untergrund und mit α = 1,3, β = 1,6 und m = 90.
Den Au4f5/2- (hellblau) und Au4f7/2-Peaks (violett) wurde eine Spin-Orbit-Aufspaltung von 3,67 eV[68] und ein Intensitätsverhältnis von 3:4[60] vorgegeben. Das schwarze Spektrum ist die aus beiden Peaks Resultierende. Standardabweichung des Residuums: 28.

In Abbildung 2.23 ist zu sehen, dass das schwarze simulierte Spektrum mit dem gemessenen Peak (rot) gut übereinstimmt. Alle Au4f-Spektren in dieser Arbeit wurden auf dieselbe Weise angefittet. Anschließend wurden die Peak-Flächen integriert.
Ein weiterer wichtiger Faktor für die Quantifizierung von XPS-Daten ist, dass die relativen Intensitäten eines Photoemmisionspeaks vom Wirkungsquerschnitt σ („cross-section“) bestimmt werden. Der Wirkungsquerschnitt hängt ab von der Kernladungszahl Z, den

Quantenzahlen n, l und j und der Differenz zwischen Photonenenergie und Photoemmissionsschwelle. Scofield hat die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Schalen für sämtliche Elemente bis zur Kernladung Z = 96 berechnet und auf die C1s-Elektronen normiert.[73] Um die integrierten Flächen von Elektronen-Peaks anderer Schalen oder Elemente zu vergleichen, müssen diese zuerst durch dem Wirkungsquerschnitt dividiert werden. Die Wirkungsquerschnitte für die Au4f-Elektronen sind $\sigma(4f5/2) = 7{,}63$ und $\sigma(4f7/2) = 9{,}79$ [67]. Es wurde der Mittelwert beider Peakflächen zur Angabe der Intensität I(Au) eines Photoelektronenpeaks der Goldoberfläche verwendet:

$$I(Au) = \frac{\frac{\text{Fläche}\left(\text{Au4f}_{\frac{5}{2}}\right)}{7{,}63} + \frac{\text{Fläche}\left(\text{Au4f}_{\frac{7}{2}}\right)}{9{,}79}}{2} \qquad 2.29$$

2.3.4 C1s-Spektrum

In Abbildung 2.24 ist ein normiertes C1s-XPS-Spektrum dargestellt, bei dem der Untergrund abgezogen wurde, aufgenommen von einer BP4-Schicht auf Gold(111) mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 50 eV.

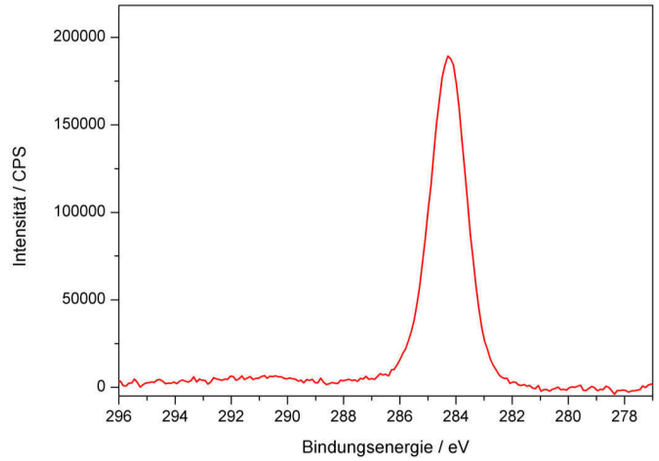


Abbildung 2.24: normiertes C1s-XPS-Spektrum gemessen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 50 eV.
Das Spektrum wurde auf den Au4f7/2-Photoelektronen-Peak bei 84 eV[60] kalibriert.

Der in Abbildung 2.24 gezeigte C1s-Photoelektronen-Peak setzt sich aus mehreren Kohlenstoffen unterschiedlicher chemischer Umgebung zusammen. Die ist bei der Auswertung der C1s-XPS-Spektren zu berücksichtigen. In Abbildung 2.25 sind vier Sorten Kohlenstoffe markiert, von denen man annehmen kann, dass sie aufgrund ihrer chemischen Umgebung unterschiedliche Bindungsenergien besitzen.

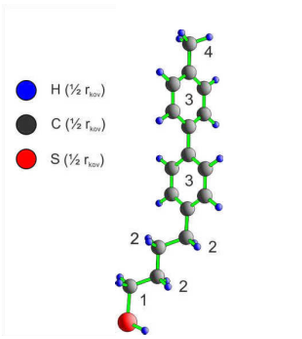


Abbildung 2.25: BP4-Molekül mit 4 chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffsorten.

Die Bindungsenergien der Kohlenstoffe 2 bis 4 können jedoch selbst im hochauflösenden XPS-Spektrum (HRXPS) nicht unterschieden werden.[20, 25] Der am Schwefel gebundene Kohlenstoff Nr. 1 wurde hingegen im HRXPS als Schulter bei höheren Bindungsenergien beobachtet.[20] Bei der in dieser Arbeit verwendeten Auflösung konnte lediglich ein leicht asymmetrischer Peak beobachtet werden. Für die Simulation des C1s-Photoelektronen-Peaks wurde eine symmetrische Gauß-Lorentz-Funktion mit einem asymmetrischen Schweif $GL(m)T(k)$ hin zu höheren Bindungsenergien verwendet, die in Gleichung 2.30 dargestellt ist.

$$GL(m)T(k) = GL(x{:}\, e, f, m) + \big(1 - GL(x{:}\, e, f, m)\big)T(x{:}\, 1, k, e, f)$$

$$\text{mit } T(x{:}\, 1, k, e, f) = \begin{Bmatrix} e^{-\left(k\left(\frac{x-e}{f}\right)\right)} & x \le e \\ 0 & x > e \end{Bmatrix} \qquad 2.30$$

e ist die kinetische Energie und f die Halbwertsbreite. Die Variablen m, die das Verhältnis von Gauß- zu Lorentz-Funktion (m = 0 reine Gauß-Funktion; m = 100 reine Lorentz-Funktion) beschreibt und k, die den Schweif definiert, können solange variiert werden, bis der simulierte Peak dem Gemessenen am nächsten kommt. k kann dabei Werte zwischen 0 und 999999

annehmen. Ein simulierter GL(m)T(k)-Peak mit m = 65 und k = 2,5 ist in Abbildung 2.26 zusammen mit einem gemessenen C1s-Photoelektronen-Peak dargestellt.

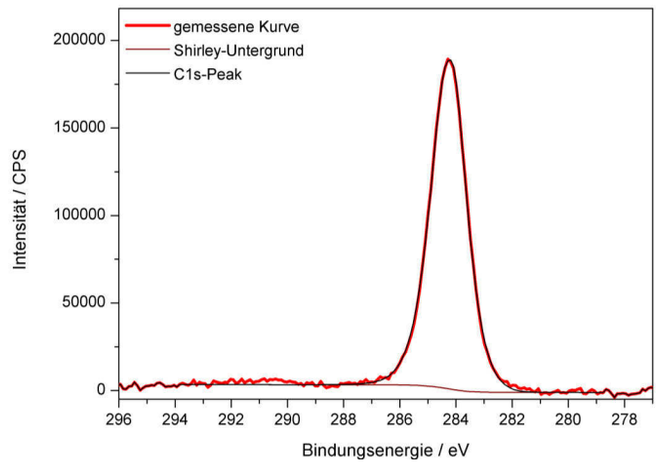


Abbildung 2.26: gemessenes C1s-XPS-Spektrum mit simulierter Gauß-Lorentz-Funktion mit einem asymmetrischen Schweif GL(m)T(k) mit m = 65, k = 2,5 und einem Shirley-Untergrund. Standardabweichung des Residuums: 28.

Die Wirkungsquerschnitte sind auf die C1s-Elektronen kalibriert (σ_c = 1). Deshalb gilt:

$$I(C) = \text{Fläche}\ (C1s) \tag{2.31}$$

2.3.5 S2p-Spektrum

Abbildung 2.27 zeigt ein normiertes S2p-XPS-Spektrum bei dem der Untergrund subtrahiert wurde, aufgenommen von einer BP4-Schicht auf Gold(111) mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 100 eV.

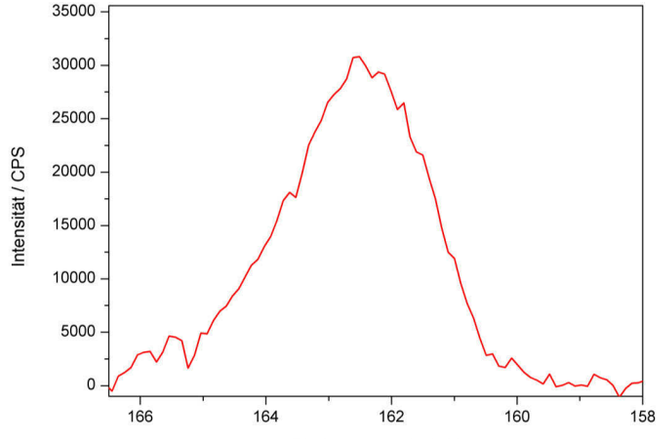


Abbildung 2.27: S2p-XPS-Spektrum aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 100 eV.
Das Spektrum wurde auf den Au4f7/2-Photoelektronen-Peak bei 84 eV[60] kalibriert.

Für die Simulation des S2p-Photoelektronen-Peaks wurde, aufgrund seiner geringen Intensität und dem damit einhergehenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses, ein eher simples Voigt-Modell (Gleichung 2.26 mit m = 30) bevorzugt, aber mit der Vorgabe von möglichst vielen Parametern. So wurde neben der Spin-Orbit-Aufspaltung (1,2 eV[68]) und des Intensitätsverhältnisses (1:2 nach Gl. 2.27) auch die selbe Halbwertsbreite[16, 17, 20, 25] für den S2p1/2- und den S2p3/2-Elektronenpeak verwendet. Empirisch wurde eine Halbwertsbreite von 2 eV gefunden. Zudem wurde ein linearer Untergrund gewählt. Durch diese Vorgaben wurde die beste Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Peak und der Simulation erreicht (Standardabweichung des Residuums: 28).

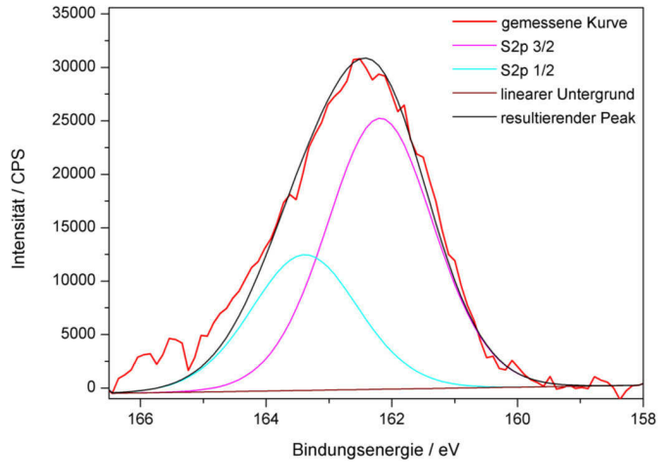


Abbildung 2.28: gemessenes S2p-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion.
S2p1/2-Peak (hellblau) und S2p3/2-Peak (violett) mit einer Spin-Orbit-Aufspaltung von 1,2 eV und einem Intensitätsverhältnis von 1:2, m = 30, linearer Untergrund. Standardabweichung des Residuums: 28.

Wie in Abbildung 2.28 zu sehen ist, passt sich das aus den simulierten S2p1/2- und S2p3/2-Peaks (hellblaues bzw. violettes Spektrum) resultierende Spektrum (schwarz) dem gemessenen Spektrum (rot) gut an. Die Wirkungsquerschnitte für die S2p-Elektronen sind σ(2p1/2) = 0,59 und σ(2p3/2) = 1,15.[73] Analog zu Gleichung 2.29 gilt:

$$\mathrm{I(S)} = \frac{\frac{\mathrm{Fläche}\left(\mathrm{S2p}\frac{1}{2}\right)}{0{,}59} + \frac{\mathrm{Fläche}\left(S2p\frac{3}{2}\right)}{1{,}15}}{2} \qquad 2.32$$

Um die so bestimmten Schwefel-Mengen mit den Kohlenstoff-Mengen zu vergleichen, ist noch eine weitere Korrektur notwendig. Die C1s- und S2p-Spektren wurden mit unterschiedlicher Passenergie aufgenommen (50 eV bzw. 100 eV). Um die quantifizierten Peaks von Kohlenstoff und Schwefel vergleichen zu können, muss deshalb ein Korrekturfaktor K eingeführt werden. Um diesen zu bestimmen wurden S2p-XPS-Spektren derselben Belegung einmal mit 100 eV und einmal mit 50 eV aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 2.29 dargestellt. Die Spektren sind nicht normiert und der Untergrund wurde nicht subtrahiert.

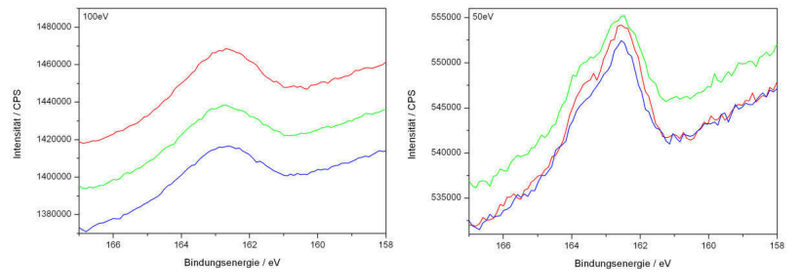


Abbildung 2.29: S2p-XPS-Spektren aufgenommen mit unterschiedlicher Passenergie.
Die Spektren mit gleichem Farbcode sind direkt hintereinander gemessen worden.

In Abbildung 2.29 ist zu sehen, dass die S2p-Spektren die mit einer Passenergie von 100 eV aufgenommen wurden, breitere, flachere Peaks liefern. Aus dem Vergleich der quantifizierten Mengen ergibt sich, dass die mit 100 eV gemessenen Schwefel-Mengen durch den Korrekturfaktor K = 2,5 dividiert werden müssen, um sie mit den bei 50 eV gemessenen Kohlenstoff-Peaks zu vergleichen.

Aufgrund der Unsicherheiten, die sich aus den verschiedenen Korrekturen ergeben, wird der Maßstab für ein intaktes BP4-Molekül auf I(C)/I(S) · K = 17 ± 1 festgesetzt.

2.3.6 Transmission des Spektrometers

Bei der Quantifizierung von Photoelektronenpeaks muss ein weiterer Faktor berücksichtigt werden: die Transmissionsfunktion T(E) des Spektrometers. Die Transmissionsfunktion hängt von der Anregungsenergie, der Passenergie, den verschiedenen Linseneinstellungen des Spektrometers und nicht zuletzt von der kinetischen Energie des Photoelektrons ab. Eine gängige Methode zur Bestimmung der Transmissionsfunktion ist die Anpassung von Referenzspektren RS(E), die am Metrology Spectrometer II des National Physical Laboratory in Teddington (UK) gemessen wurden, an gemessene Übersichtsspektren M(E):[65, 74]

$$M(E) = T(E) \cdot RS(E) \tag{2.33}$$

Dabei wird eine Modellfunktion mit sieben Parametern T(E)

$$T(E) = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + a_4\varepsilon^4 + b_1 E_T^{b_2} \tag{2.34}$$

mit ε = (E – 1000 eV) / 1000 eV und E_T = E / eV verwendet. Die Anpassung liefert sieben Parameter. Alle Funktionen schneiden sich in E = 1000 eV, da dort die Parameter a_1 bis a_4 keinen Einfluss auf die Funktion haben.

Hesse et al. setzten bei der Anpassung der Referenzspektren an Übersichtsspektren (ARÜ) die Parameter a_1 bis a_4 gleich null, um die generierte Modellfunktion der älterer Spektrometer, bei der die Transmissionsfunktion ausschließlich von der kinetische Energie beeinflusst wird, anzupassen. Damit wird Gleichung 2.34 zu

$$T(E) = a_0 + b_1 E_T^{b_2} \tag{2.35}$$

Der Verlauf der Funktion T(E) wird dann maßgeblich durch den Parameter b_2 bestimmt, der Werte zwischen -0,2 und -2 annehmen kann. Abbildung 2.30 zeigt von Hesse et al.[65, 74] nach der ARÜ-Methode bestimmte Transmissionsfunktionen für ein VG ESCALAB 220-iXL Photoelektronenspektrometer für drei verschiedenen Linseneinstellungen. In dieser Arbeit wurde ein vergleichbares ESCALAB 220-i Spektrometer von Fison Instruments verwendet.

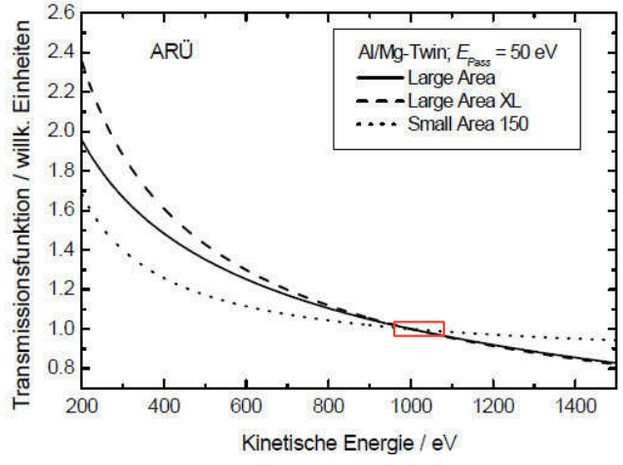


Abbildung 2.30: Optimierte Transmissionsfunktion T(E) für drei verschiedenen Linseneinstellungen. Funktionen normiert auf T(1000 eV) = 1, Spektrometereinstellungen: Al/Mg-Twin, Passenergie 50 eV.[65, 74]

In Abbildung 2.30 ist zu sehen, dass bei gleicher Anregungsenergie, gleicher Passenergie und gleichen Linseneinstellungen die Transmissionsfunktionen, bei großen energetischen Abständen der untersuchten Peaks, stark unterschiedliche Werte liefern. Das gilt insbesondere für kinetische Energien unterhalb von 900 eV. Alle Spektren in dieser Arbeit wurden bei der

gleichen Anregungsenergie und den gleichen Linseneinstellungen aufgenommen. Die quantifizierten Au4f-Spektren wurden nur untereinander verglichen. Damit sind in diesem Fall auch die Passenergie und die kinetische Energie der Photoelektronen gleich und damit auch die Transmissionsfunktion. Beim Vergleich der C1s-Spektren untereinander gilt dasselbe. Werden jedoch die C1s- mit den S2p-Spektren verglichen, so muss berücksichtigt werden, dass Passenergie und kinetische Energie nicht gleich sind. Die unterschiedliche Passenergie wurde, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, dadurch berücksichtigt, dass ein Korrekturfaktor eingeführt wurde. Die kinetischen Energien des C1s- und S2p-Photoelektronen liegen bei ca. 965 und 1085 eV. Betrachtet man die Transmissionsfunktionen in Abbildung 2.30, so ist zu erkennen, dass sie sich bei diesen kinetischen Energien kaum (ca. 0,05 Einheiten; roter Kasten in Abbildung 2.30) unterscheiden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Transmissionsfunktion des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers, in diesem Energiebereich ebenfalls relative ähnliche Werte liefert und die C1s- und S2p-Spektren ohne weitere Korrekturen miteinander verglichen werden können.

2.4 „Odd-Even“-Effekt

Bei der Adsorption von Biphenyl-Alkyl-Thiolen auf Gold(111) wurde beschrieben, dass die Dicke der Schicht abhängig davon war, ob die Alkyl-Kette aus einer geraden oder ungeraden Anzahl n von Kohlenstoff-Atomen besteht und nicht so sehr von der Anzahl der Kohlenstoff-Atome selbst.[20, 24, 25] Dabei wurde ein Zick-Zack-Verhalten beobachtet. Eine gerade Anzahl führte zu einer geringeren Schichtdicke. Auf Ag(111) war der Effekt genau umgekehrt. Hier führte eine gerade Anzahl zu einer höheren Schichtdicke.[20, 24, 25] Für Biphenyl-Alkyl-Selenole wurde ähnliches Verhalten beobachtet.[75] Dies spricht dafür, dass es sich um einen sehr allgemeinen Effekt handelt. Der entscheidende Faktor ist die Hybridisierung der Bindung zwischen Substrat und Kopfgruppe. Während die Au-X-Bindung (X = S, Se) sp^3 hybridisiert ist, ist die Ag-X-Bindung sp-hybridisiert. Dies bedingt einen Au-X-C-Bindungswinkel von $\varphi = 104°$ bzw. einen Ag-X-C-Bindungswinkel von $\varphi = 180°$.[4, 75] Die Alkyl-Einheit besitzt aufgrund ihrer sehr hohen Rotationsenergiebarriere von 21 kJ/mol[37, 38] (bei 298 K) eine starre trans-Konformation über die gesamte Kette und gibt die Geometrie der sp^3-Konfiguration an die Biphenyl-Gruppe weiter, die dann unterschiedlich gekippt sind und dadurch zu alternierenden Schichtdicken führen. Ein Maß für die Kippung der Biphenyl-Gruppe ist der Winkel ψ zwischen ihnen und der Oberflächennormalen.

Wie sich die Geometrie der Au-S-Bindung auf die Orientierung der Biphenyl-Gruppe auswirkt, kann an den Beispielen n = 3 (Abbildung 2.31) und n = 4 (Abbildung 2.32) anschaulich gemacht werden.

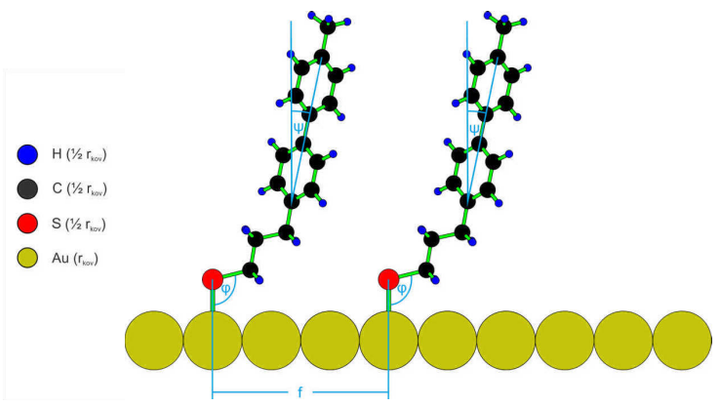


Abbildung 2.31: Geometrie einer Biphenyl-Alkyl-SAM mit ungeradzahliger Alkyl-Kette (n = 3) auf Gold(111).

Für n = 3 wurde mit NEXAFS (near-edge X-ray adsorption fine structure) ein Winkel ψ von 18° ± 5° gemessen[25]. Daraus würde sich ein φ von 97 ± 5° ergeben. Damit liegt der theoretische Wert 2° außerhalb der Fehlergrenzen. Bei einem φ von 104°, wie in Abbildung 2.31 dargestellt, ergibt sich ein Winkel von ψ = 11°.

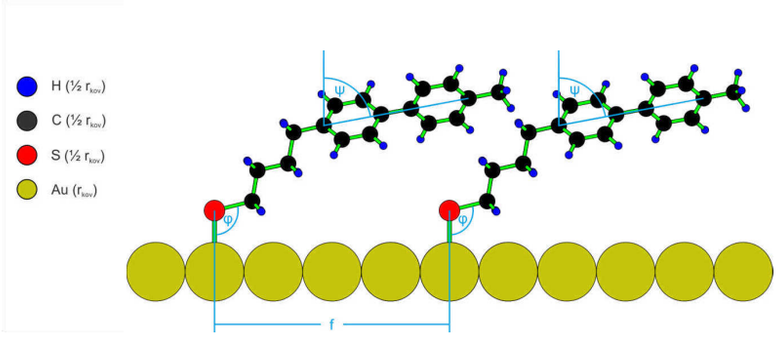


Abbildung 2.32: Geometrie einer Biphenyl-Alkyl-SAM mit geradzahliger Alkyl-Kette (n = 4) auf Gold(111).

Bei n = 4 wird mit φ = 104° aufgrund des starren Alkyl-Gerüsts ψ = 79°. Eine geschlossene Schicht hätte durch die flacher aufliegenden Moleküle eine geringere Schichtdicke als bei

n = 3. Der mittlere Abstand f zwischen den Molekülen würde aufgrund des höheren Platzbedarfs zunehmen. Dadurch würde der Bedeckungsgrad θ abnehmen.

Es wird in dieser Arbeit jedoch davon ausgegangen, dass der Au-S-C-Bindungswinkel φ flexibel ist, da Modellrechnungen für Methanthiol auf Gold(111) Werte für φ zwischen 109,3° und 158,2° ergaben.[44] Mit einem sich ändernden φ ändert sich auch ψ. Für n = gerade wurden verschiedene Werte für ψ mit NEXAFS[16, 24, 25] und IRRAS[24] (infrared reflection-adsorption spectroscopy) bestimmt, die in Tabelle 2.5 aufgelistet sind (Details in Kapitel 4.3.2).

Tabelle 2.5: Werte für den Winkel ψ zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyl-Einheit bei n = gerade, bestimmt mit NEXAFS und IRRAS.

	ψ / °
Cyganik et al.[16]	31, 66
Rong et al.[24]	45 ± 10
Shaporenko et al.[25]	29 ± 5

Um kleinere Werte für ψ wie in Tabelle 2.5 zu erreichen, müsste der Au-S-C-Bindungswinkel φ vergrößert werden. Z.B. würde ein φ von 154° zu einem ψ von 29° führen (Abbildung 2.33).

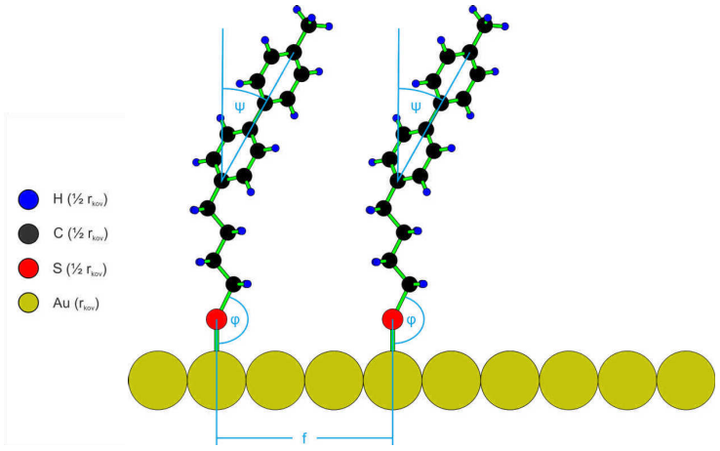


Abbildung 2.33: BP4 auf Gold(111) mit Au-S-C-Bindungswinkel ψ von 154°.

Durch die Vergrößerung von φ stehen die Moleküle nun senkrechter. Würden sich die Moleküle zu einer geschlossenen Schicht anordnen, würde sich die Schichtdicke erhöhen. Die

Moleküle könnten dichter beieinander stehen, was zu einem thermodynamisch günstigerem, höheren Bedeckungsgrad führen würde.
Was das energetisch bedeutet, kann mit dem Modell von Cyganik et al.[16] erklärt werden, das in Abbildung 2.34 dargestellt ist.

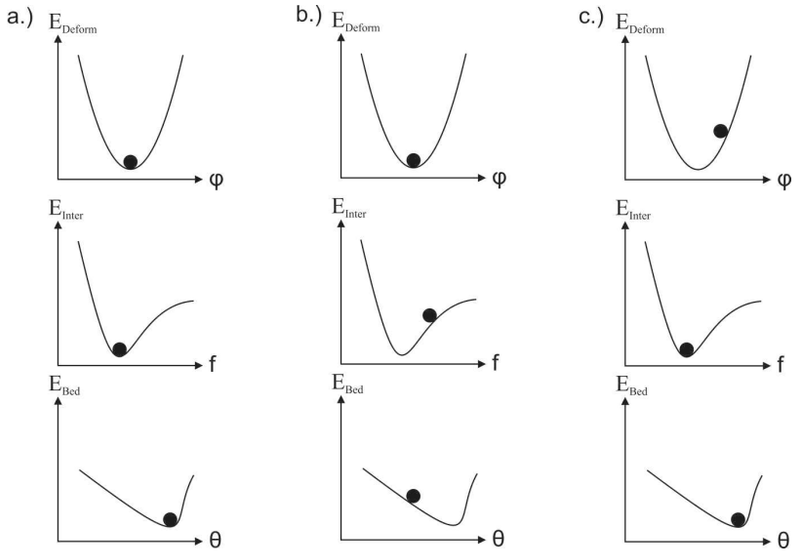


Abbildung 2.34: unterschiedliche Energieanteile einer Biphenyl-Alkyl-SAM auf Gold(111) mit a.) n = ungeradzahliger, b.) und c.) n = geradzahliger Alkyl-Kette.[16]

Abbildung 2.34 zeigt allgemein die verschiedenen Energieanteile, die zur Stabilität von SAMs maßgeblich beitragen. Die Partialenergie E_{Deform} gibt an, inwieweit Energie aufgewendet werden muss, um die S-C-Bindung aus ihrer optimalen Geometrie zu deformieren. Bei einem durch die sp^3-Hybridisierung der Au-S-Bindung determinierten Winkel von $\varphi = 104°$ befindet sich E_{Deform} im Minimum. E_{Inter} beschreibt den Energieanteil, der von den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Biphenylen herrührt. Bis zum Minimum gilt, je kleiner der intermolekulare Abstand f in einer geschlossenen Schicht ist, desto höher ist der Energiegewinn. Bei zu kleinen f stoßen sich die Moleküle gegenseitig ab. Mit kleinerem f steigt auch der Bedeckungsgrad θ. Das bedeutet, dass pro Fläche mehr Au-S-Bindungen gebildet werden. Damit ergibt sich auch ein höherer Energiegewinn E_{Bed} pro Fläche. Auch hier gilt, dass ein zu hoher Bedeckungsgrad θ zur Abstoßung der Moleküle untereinander und so zu einem Energieanstieg führt. Weitere Energieanteile, die in diesem einfachen Modell

nicht berücksichtigt werden, sind unter anderem die konformativen Freiheitsgrade oder die Struktur und Energetik der Gold-Schwefel-Schnittstelle.[16]

Biphenyl-Alkyl-Thiole mit einer ungeraden oder geraden Anzahl von Alkyl-Kohlenstoffen in der Kette verhalten sich deshalb unterschiedlich:

- n = ungerade: Ist der Au-S-C-Winkel φ in seiner optimalen Geometrie bei 104°, stehen die Moleküle relativ aufrecht (Abbildung 2.31). Die Abstände zwischen den Molekülen sind Aufgrund des geringen Platzbedarfs der Moleküle minimal und eine positive Wechselwirkung der Moleküle wird wahrscheinlicher. Ein hoher Bedeckungsgrad θ ist zu erwarten. Somit befinden sich alle drei Partialenergien E_{Deform}, E_{Inter} und E_{Bed} in einem Minimum (Abbildung 2.34 a.).
- n = gerade: Ist der Au-S-C-Winkel φ in seiner optimalen Geometrie bei 104°, stehen die Biphenyle nicht in optimaler Ausrichtung zueinander. Die Moleküle liegen deutlich flacher auf (Abbildung 2.32). Der Raumanspruch jedes einzelnen Moleküls ist größer als bei n = ungerade. Somit sind höhere interatomaren Abstände f und geringere Bedeckungsgrade θ zu erwarten. Während sich also E_{Deform} in einem Minimum befindet, befinden sich E_{Inter} und E_{Bed} außerhalb ihres Minimums (Abbildung 2.34 b.). Wird diesem Zustand ausreichend Aktivierungsenergie (z. B. durch Heizen) zugeführt, kann der Winkel φ deformiert werden. Wenn φ größer wird, stehen die Moleküle aufrechter. Dadurch können sie dichter beieinander stehen (Abbildung 2.33) und besser wechselwirken. E_{Inter} wird kleiner. Parallel dazu steigt der Bedeckungsgrad θ und damit wird auch E_{Bed} kleiner. Der Energiegewinn von E_{Inter} und E_{Bed} sollte dabei ungefähr den Energieanstieg von E_{Deform} ausgleichen, um einen stabilen Zustand zu bilden. (Abbildung 2.34 c.). Eine Rückreaktion in den Ausgangszustand wäre durch die Aktivierungsenergie gehindert, die notwendig ist, um E_{Inter} und E_{Bed} anzuheben.

Es ist daher zu erwarten, dass bei BP4 auf Gold(111) mehr als eine stabile Oberflächenstruktur zu beobachten ist. Welcher Au-S-C-Winkel dabei vorliegt, wird in Kapitel 4 diskutiert.

3 Versuchsanlagen und Präparationsmethoden

Alle Experimente, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen in einer Edelstahl-Apparatur durchgeführt, die aus vier unterschiedlichen Kammern besteht (Abbildung 3.2).

Das verwendete 4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol (BP4) wurde von M. Homberger und U. Simon vom Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University zur Verfügung gestellt. Für die Synthese wurde 4-Brom-4´-Methylbiphenyl durch die Grignard-Reaktion mit 1,4-Dibrombutan gekuppelt. Anschließend wurde die endständige Brom-Gruppe mit Thioharnstoff in eine Thiol-Gruppe umgewandelt.[26]

Die BP4-Moleküle wurden mit Hilfe des chemischen Gasphasen-Abscheideverfahrens auf einer Gold(111)-Oberfläche adsorbiert. Die hergestellten Schichten wurden mit XPS und MCP-LEED untersucht.

3.1 Ultrahochvakuum

In der Oberflächenphysik wird grundsätzlich im Ultrahochvakuum (UHV: 10^{-7} bis 10^{-10} mbar) gearbeitet. Der Grund dafür ist, dass die Oberfläche einer Probe sauber sein sollte. Jede saubere Oberfläche ist bei Atmosphärendruck bereits nach einigen Mikrosekunden wieder mit einer Monolage von Atomen und Molekülen aus der Atmosphäre belegt. Je geringer der Druck ist, desto geringer ist die Menge an Teilchen, die sich im Restgas befinden. UHV lässt sich auch durch die Zeitkonstante τ definieren, die es dauert bis die Oberfläche von einer Monolage belegt ist:[46]

$$\tau = \frac{n_0\sqrt{2\pi m k_B T}}{p} \qquad 3.1$$

m ist die Masse des Moleküls oder Atoms, dass die Monolage bildet, k_B ist die Boltzman-Konstante ($1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J·K) und T ist die Temperatur. Geht man von einer Monolagendichte[46] von $n_0 = 10^{15}$ cm^{-2}, einer Belegung durch Stickstoff und einem Haftquotienten von 1 aus, so ergibt sich bei dem in der Messkammer vorherrschenden Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar eine Zeitkonstante von ca. 5 Stunden.

UHV wird durch eine dreistufiges Pumpensystem erzeugt. Als erstes wird mit Hilfe von sogenannten Vorpumpen ein Druck von 10^{-3} mbar durch absaugen der Luft erzeugt. Als Vorpumpen können Drehschieber- oder Membranpumpen eingesetzt werden. Dann werden Turbomolekularpumpen zugeschaltet, die den Druck auf bis zu 10^{-9} mbar absenken können. Dabei werden die Luftmoleküle durch eine Anordnung von hintereinanderliegenden Kränzen

von Rotoren axial beschleunigt. Die so verdichtete Luft wird dann über die Vorpumpe abgesaugt. Wassermoleküle adsorbieren an den Wänden der Kammer, deshalb muss bei Temperaturen zwischen 120° und 140° C ausgeheizt werden. Die letzte Pumpstufe sind sogenannte Ionengetterpumpen. Eine Ionengetterpumpe besteht aus zwei Titanplatten (Kathode), die sich jeweils an den offenen Enden von Stahlzylindern (Anode) befinden (Abbildung 3.1).

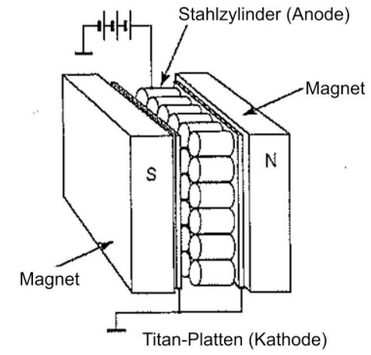


Abbildung 3.1: schematischer Aufbau einer Ionengetterpumpe.[46]

Parallel zu den Stahlzylindern wird ein starkes Magnetfeld aufgebaut. Elektronen werden von den Kathodenplatten emittiert und bewegen sich auf spiralförmigen Bahnen durch die Zylinder und ionisieren Restgasmoleküle. Diese werden durch das elektrische Feld beschleunigt und treffen auf die Titanoberfläche, wo sie im Metall „vergraben“ werden. Durch den Aufprall der Ionen werden auch immer Titanatome herausgeschlagen, die sich auf den Zylindern, Kathoden und Pumpenwänden niederschlagen. Dadurch wird die aktive Oberfläche der Pumpe permanent erneuert.[46] Ionengetterpumpen sind damit wartungsfrei und besitzen auch keinen Gasauslass. Zusätzlich kann noch eine Titansublimationspumpe verwendet werden. Dabei wird Titan auf eine Fläche aufgedampft und bindet durch Chemisorption Gasteilchen, die zufällig auf dieser Oberfläche auftreffen.

In dieser Arbeit wurde der Druck im UHV mit Ionisationsmanometern des Bayard-Alpert-Typs gemessen. Dabei werden Elektronen von einem heißen Filament auf ein Gitter beschleunigt, an dem ein Potential von + 150 V in Bezug auf das Filament angelegt ist. Die Elektronen ionisieren Atome und Moleküle im Restgas, welche dann vom geerdeten Kollektor in der Mitte des Manometers angezogen werden. Der Kollektorstrom wird anschließend in einen Druck umgerechnet.[46] Verwendet wurden UHV-24/UHV-24p

Ionisationsmanometer in Kombination mit einem *„Multi-Gauge Controller“ L835301* der Firma Agilent Technologies.

3.2 Messkammer

Die Messkammer, in der die UHV-Experimente durchgeführt wurden, besteht aus hochreinem Edelstahl. Sie ist in 4 Kammern unterteilt (Abbildung 3.2). Die Kammer wurde im Institut für Bio- und Nanosysteme 3 (heute Peter Grünberg Institut 3) geplant[56] und im Zentralinstitut für Technologie im Forschungszentrum Jülich gebaut.

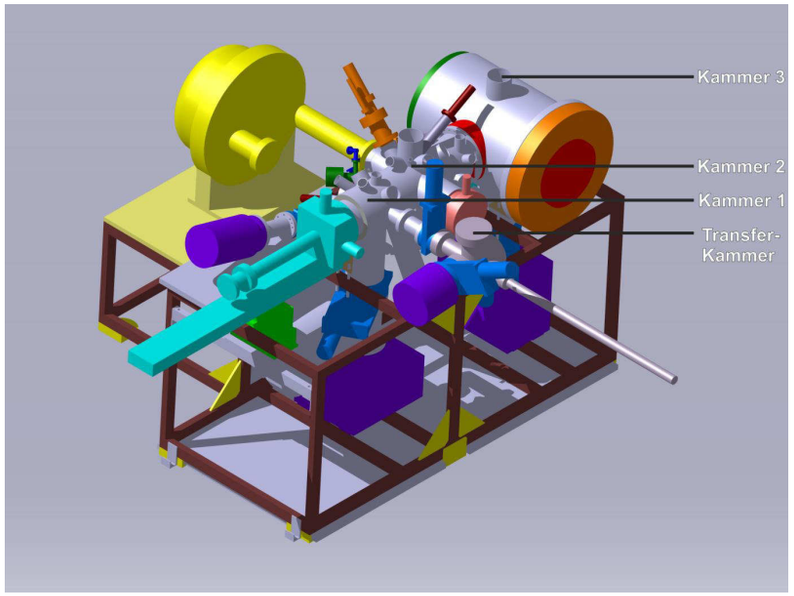


Abbildung 3.2: UHV-Messkammer.

Über die Transferkammer wird die Probe ins System eingeschleust. In Kammer 1 kann die Probe präpariert werden. Davon durch einen UHV-Schieber getrennt, befinden sich in Kammer 2 die XPS- und LEED-Experimente. In Kammer 3 befindet sich eine EELS-Messapparatur, die in dieser Arbeit jedoch nicht verwendet werden konnte. In Abbildung 3.3 ist die Messkammer von oben und von vorne dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind eingezeichnet.

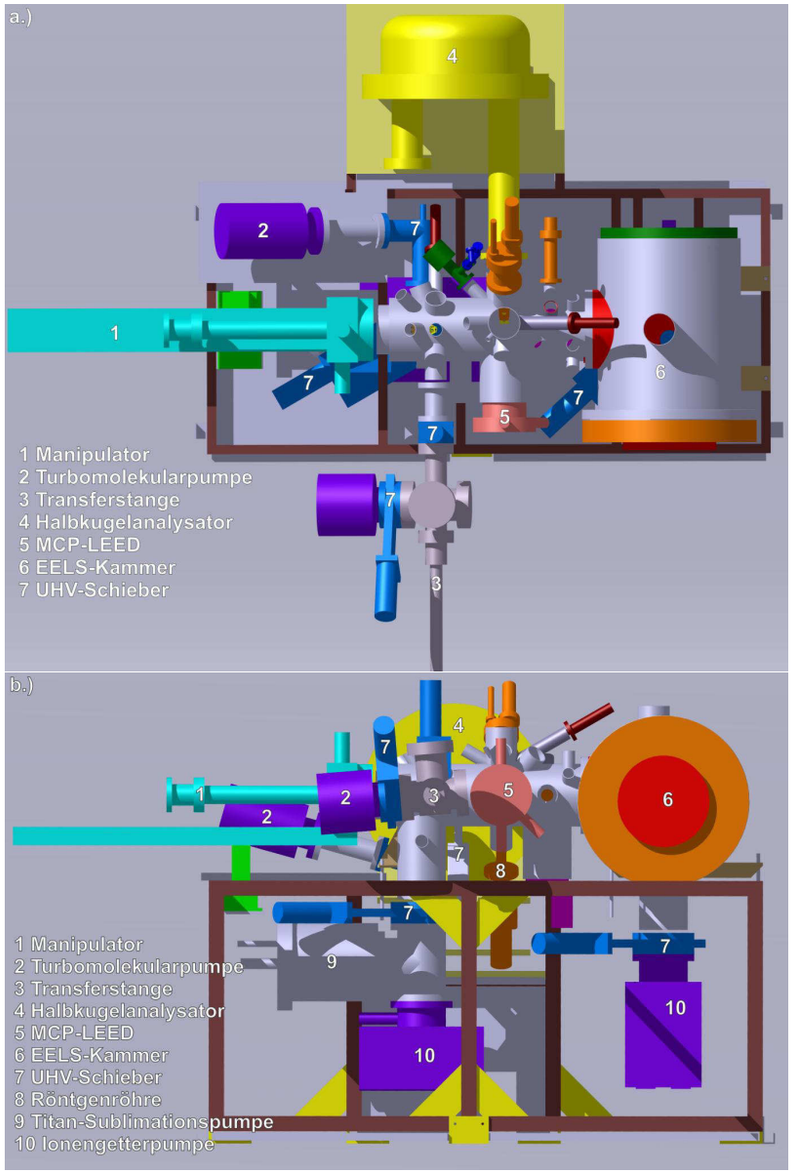


Abbildung 3.3: UHV-Messkammer von a.) oben und b.) vorne.

In die Transferkammer kann eine neue Probe eingeschleust werden, ohne das Vakuum im Hauptsystem zu belasten. Die Probe befindet sich auf einem Createc Probenhalter (Abbildung 3.4). Nach dem Öffnen des Ventils zwischen Transferkammer und Kammer 1 kann die Probe über die Transferstange an den Manipulator der Firma VAB übergeben werden. Dort wird sie mit Hilfe eines T-Stücks arretiert.

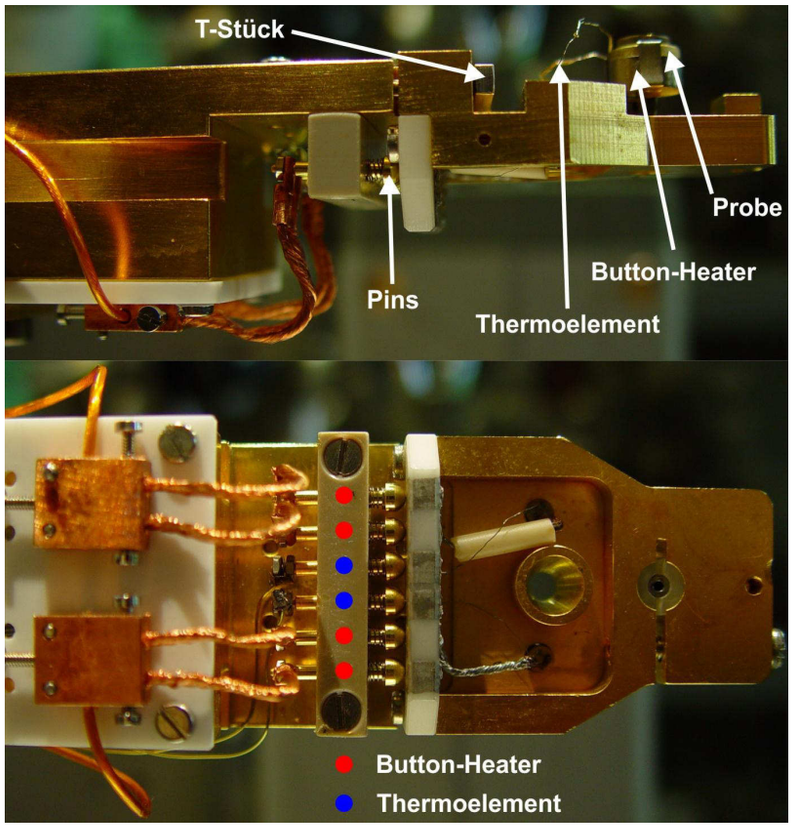


Abbildung 3.4: Probenhalter.

Kontakt zwischen Manipulator und Probe wird über 6 Metallpins hergestellt (Abbildung 3.4). Die äußeren vier Pins stellen elektrischen Kontakt zwischen dem „Button Heater“ der Firma Heat Wave Labs, Inc., auf dem sich die Probe befindet und dem FUG Niederspannungs-Netzgerät her. Die Temperatur wird mit einem Ni/CrNi-Thermoelement

gemessen. Dies ist über die beiden mittleren Pins kontaktiert. Die Temperatur wird mit einem Eurotherm Universal/Programmregler 818 eingestellt. Der „Button-Heater“ war nur für Ströme bis 3 A ausgelegt.

In Kammer 1 wurde die Probe präpariert. In ihr konnte die Probe mit einer Sputterkanone (Kapitel 3.3) gereinigt werden. Über einen Doserfinger konnte die Probe mit BP4-Molekülen (Kapitel 3.4) belegt werden. Des Weiteren befand sich ein Quadrupol Massenspektrometer Pfeifer Vacuum Prisma in Kammer 1, mit dem die Zusammensetzung des Sputtergases und des Gases aus dem Doservolumen überprüft werden konnte.

In Kammer 2 befinden sich ein XPS- (Kapitel 3.5) und MCP-LEED-Messsystem (Kapitel 3.6). Um diese empfindlichen Apparaturen nicht zu belasten, wurde während des Sputterns und Belegens das Ventil zwischen Kammer 1 und 2 geschlossen.

3.3 Reinigen der Probe

Die Probe wurde mit einem Edelgas-Ionen-Strahl für 5 Minuten gesputtert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Edelgase erprobt. Es wurde Xenon aus einer 0,5 L, 9,5 bar Druckdose verwendet. Die Ionen wurden mit 4 mA und 500 V beschleunigt. Dabei konnte ein Strom von 1,2 µA gemessen werden. Es wurde Argon aus einer 12 L, 12 bar Druckdose verwendet. Die Ionen wurden mit 9 mA und 500 V beschleunigt. Dabei wurde ein Strom von 1,7 µA gemessen. Der Druck während des Sputterns lag bei ungefähr $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Winkel zwischen Sputterkanone und Probe betrug ca. 45°. Nach dem Sputtern wurde für 5 Minuten geheizt. Nach dem Sputtern mit Xenon wurde bei 950 K und nach dem Sputtern mit Argon wurde bei 820 K geheizt. Aufgrund der niedrigeren benötigten Temperatur wurde bevorzugt mit Argon gesputtert.

3.4 Adsorption aus der Gasphase

Adsorbatschichten aus Lösung müssen in Atmosphärendruck präpariert werden und anschließend ins UHV eingeschleust werden. Dabei ist mit Kontamination zu rechnen. Um möglichst homogene Schichten herzustellen, empfiehlt es sich in-situ im Ultrahochvakuum zu arbeiten. In dieser Arbeit wurde zunächst ein bestimmtes Volumen (V = 29,6 ml) mit einer bestimmten Menge an Molekülen gefüllt, um besser abschätzen zu können, welche Molekülstoffmengen in Kontakt mit der Oberfläche kommen. Ein weiterer Vorteil ist, dass das UHV durch Verwendung eines zwischengelagerten Doservolumens nicht so stark kontaminiert wird, was eine schnellere Analyse der gebildeten Schichten möglich macht. Abbildung 3.5 zeigt schematisch das zur Herstellung der Schichten verwendete Gaseinlasssystem, das aus vier Ventilen, einem Glasreservoir für das Biphenyl-Alkyl-Thiol

(BP4), dem mit einem Gasreibungsmanometer[76] zur Druckmessung versehenden Doservolumen und einem heizbaren Doserfinger besteht.

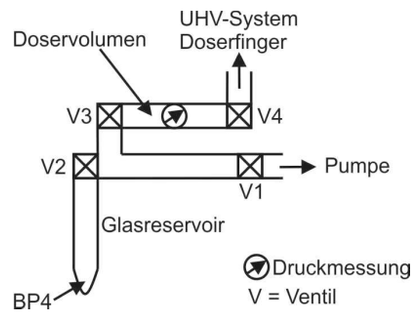


Abbildung 3.5: Dosersystem an der UHV-Anlage.

Die vier Ventile in Abbildung 3.5 haben folgende Funktionen: V1 trennt das gesamte Dosersystem von einer Turbomolekularpumpe. V2 trennt das Glasreservoir, in dem sich die Biphenyl-Alkyl-Thiole befinden, von dem restlichen Dosersystem. V3 trennt das Doservolumen von dem Rest des Dosersystem. V4 trennt das Doservolumen vom Hauptsystem, das über den Doserfinger mit dem Dosersystem verbunden ist. Mit dem Gasreibungsmanometer wurde der Druck im Doservolumen gemessen. Das zur Adsorption vorgesehene Biphenyl-Alkyl-Thiol (BP4) wurde in Argon-Atmosphäre in das Glasreservoir eingefüllt und mit geschlossenem Ventil (V2) an das System angeflanscht.

Bei einer Belegung wurde das gesamte Dosersystem in ein Temperaturgleichgewicht gebracht. Dabei wurden Temperaturen von 330 bis 348 K verwendet. Das Glasreservoir wurde dazu in ein Bad mit Vacubrand Pumpenöl 68701D getaucht, das mit einem IKA RCT basic Heizrührer auf Temperatur gehalten wurde (Max 700 U/min). Der Rest des Dosersystems wurde mit Heizbandagen temperiert. Um sicherzugehen, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, wurde ca. 2 Stunden nach Einschalten der Heizung gewartet. Anschließend wurde V3 zum Dosersystem geschlossen. Dann wurde V2 geöffnet, um das Gasvolumen, das sich über die 2 Stunden gebildet hat, abzupumpen. Nach einer Minute wurde V1 zur Pumpe geschlossen. Danach wurde V3 für ca. 2 Minuten geöffnet und dabei der Druck im Doservolumen abgelesen. Aus dem gemessenen Druck p und der gemessenen Temperatur T kann die Anzahl n der Biphenyl-Alkyl-Thiole, die sich im Doservolumen V befinden, nach Gleichung (3.2) berechnet werden.

$$n = \frac{pVN_A}{RT} \qquad 3.2$$

mit Avogadro Konstante $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}, Gaskonstante R = 8,314 J·K^{-1} mol^{-1}

Nachdem sich der Druck eingestellt hatte und V3 geschlossen wurde, wurde V4 geöffnet, um die vor der Öffnung des Doserfingers stehende Probe zu bedampfen. Die Temperatur der Probe betrug 300 K.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau die Öffnung des Doserfingers mit 8 mm größer ist als die Probenoberfläche mit 6,2 mm. Zudem befindet sich die Probe in einem Abstand von ca. 1 mm von der Öffnung des Doserfingers. Deshalb ist davon auszugehen, dass nicht alle Moleküle aus dem Doservolumen die Probe erreichen. Darüber hinaus adsorbieren immer Moleküle an den Wänden des Doservolumens und des Doserfingers. Letzterer Effekt ist der problematischste, da er im Gegensatz zu den anderen nicht für jedes Experiment gleich ist. Um ihn zu minimieren, wurde versucht, die Wände des Doservolumens und des Doserfingers vor jedem Experiment frisch zu belegen. Dazu wurde der gesamte Prozess vorher einmal ohne Probe vor der Öffnung des Doserfingers durchgeführt. Das führte dazu, dass zumindest die Experimente, die zeitlich nah zueinander durchgeführt wurden, über den Druck im Doservolumen gut steuerbar waren.

Ein weiterer Faktor, der die Vorhersage der adsorbierten Menge erschwert, ist, dass nicht 100 % der Moleküle, die die Oberfläche erreichen, auch auf ihr haften.

3.5 XPS

Es wurde eine VG-Twin Anode XR2A verwendet. Es waren zwei unterschiedliche Röntgenelektronenquellen verfügbar: Al Kα- (1486,6 eV) und Mg Kα-Strahlung (1253,6 eV). Gemessen wurde im Mg Kα-Modus. Gekühlt wurde mit einem geschlossen Kreislauf mit ca. 9 L destilliertem Wasser. Zur Kühlung des Wasserkreislaufs wurde ein Thermo Scientific Neslab ThermoFlex 1400 verwendet. Das Wasser wurde auf 15° C gekühlt. Mit einem Druck von 4,1 bar wurde ein Durchlauf von 3 L/min erreicht. Die Sekundärelektronen wurden mit einem Fisons Instruments Surface Systems Halbkugelanalysator ESCALAB 220-i detektiert. Aufgenommen wurde die XPS-Spektren mit der OS/2-basierten Software Eclipse Data System V 2.0 Rev 03.

3.6 LEED

In dieser Arbeit wurde ein OCI Vacuum Microengineering BDL 800 IR-MCP LEED-System verwendet, so wie es in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt ist.

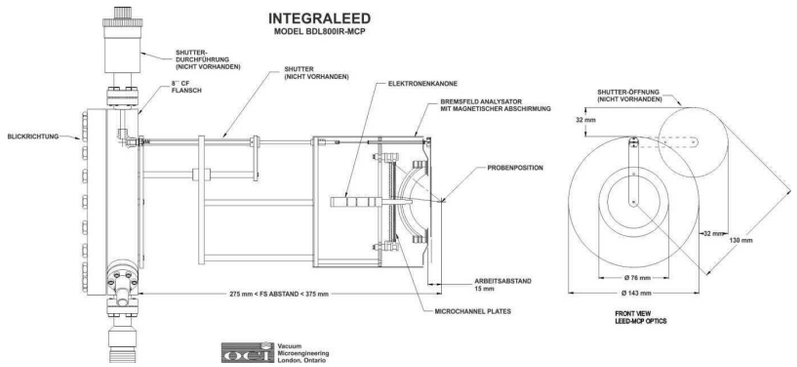


Abbildung 3.6: Modell des in dieser Arbeit verwendeten MCP-LEED-Systems.[77]

Die Einstellungen am LEED wurden mit einem Digital-LEED-Controller LP075-D vorgenommen. Die gezeigten LEED-Bilder wurden mit einer Sensi Cam der Firma PCO CCD imaging aufgenommen.

Die Probe wurde mit flüssigem Stickstoff über einen Davidkryostaten[78], der über eine Kupferlitze mit der Probe verbunden war, gekühlt. Dabei konnten Temperaturen um 100 K erreicht werden.

4 Adsorption von BP4 auf Gold(111)

In dieser Arbeit wurden die BP4-Schichten aus der Gasphase hergestellt. Die Adsorption erfolgte in-situ im UHV. Dabei wurde erstmals ein vorgelagertes Doservolumen verwendet. Es wurden zwei isolierte Phasen beobachtet: Eine dichtere Phase, bei der es sich um die bereits zuvor beobachtete α-Phase[16, 26, 56] handelt und eine Phase geringerer Dichte, die keiner zuvor beobachteten ähnelt und im Folgenden mit δ-Phase bezeichnet wird. Es wird vermutet, dass aufgrund des Doservolumens, das erlaubte die Menge der deponierten BP4-Moleküle präziser einzustellen, es erstmals gelungen ist, eine Phase mit einer solch geringen Dichte herzustellen. Bei der dichteren α-Phase konnten unter bestimmten Bedingungen, die später detaillierter beschrieben werden sollen, die Koexistenz weiterer Phasen beobachtet werden.

Zunächst erfolgt eine Beschreibung vorheriger Ergebnisse. In den darauffolgenden Kapiteln wird so vorgegangen, dass zunächst beschrieben wird, unter welchen Bedingungen sich geordnete SAM-Schichten auf der Gold(111)-Oberfläche bilden. Das umfasst sowohl die genaue Beschreibung der Gasphasenabscheidung als auch das thermische Verhalten der adsorbierten Schichten. Danach wird zunächst jede Phase, die isoliert beobachtet werden konnte, für sich allein betrachtet. Dazu werden die beobachteten Phasen jeweils anhand der LEED-Bilder dargestellt. Dann werden die Bedingungen geschildert, unter denen sie sich bilden. Dazu werden mit Hilfe von XPS-Daten quantitave Aussagen gemacht. Danach wird für jede isoliert beobachtete Phase ein Strukturmodell vorgeschlagen. Dabei muss berücksichtigt werden, welche Parameter mit den in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden (LEED, XPS) zugänglich sind und welche auf Überlegungen beruhen. Mit LEED kann die periodische Anordnung von Moleküle mit gleicher Ausrichtung und gleichen Adsorptionsplätzen und damit die Einheitszelle bestimmt werden. Unter Zuhilfenahme von STM-Bildern aus der Literatur[16, 26] und Hinweisen, die sich aus der Symmetrie im LEED ergeben, kann die Einheitszelle mit Molekülen gefüllt werden. Mit XPS können die Dichteunterschiede der verschiedenen Phasen bestimmt werden. Darüber hinaus kann der chemische Shift Informationen über die Struktur der Adsorbatphase enthalten. Zusätzlich kann aus der Dämpfung des Au4f-Signals die Schichtdicke bestimmt werden. Ein wichtiger Aspekt des Strukturmodells, der Au-S-C-Bindungswinkel, kann experimentell nicht direkt bestimmt werden. Indirekt kann er aus IRRAS-, NEXAFS- oder EELS-Daten abgeleitet werden. Die mit XPS zugängliche Schichtdicke sollte durch den Au-S-C-Bindungswinkel beeinflusst werden. Die Drehung des Moleküls als Ganzes parallel zur Oberflächennormalen und die Drehung einzelner Gruppen basiert größtenteils auf sterischen Überlegungen.

Nach der Vorstellung der einzelnen Strukturmodelle wird abschließend das Verhältnis der Phasen zueinander und die Umwandlung der Phasen ineinander diskutiert.

4.1 Bisherige Ergebnisse

BP4-Moleküle adsorbieren in geordneten Schichten auf Gold(111). Bislang wurden dabei drei verschiedene Phasen beobachtet, die mit α-, β- und γ-Phase bezeichnet wurden.

Tabelle 4.1: Einheitszellen bislang bekannter Phasen von BP4 auf Gold(111).

	Methode	α	β	γ
Cyganik et al.[16]	STM	$(3 \times 5\sqrt{3})$	$(6\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$	$(2\sqrt{3}\times\sqrt{13})$
Su et al.[26]	STM	$(3 \times 5\sqrt{3})$	$(5\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$	-
Kazempoor[56]	LEED	$(6 \times 2\sqrt{3})$	$(5\sqrt{3}\times\sqrt{3})$	$(8 \times \sqrt{3})$

Unter der Annahme, dass es sich in den verschiedenen Arbeiten trotz unterschiedlicher Präparationsmethoden um konsistente Phasen handelte, versuchte Kazempoor[56] die STM-Wiederholeinheiten mit den LEED-Einheitszellen zur Deckung zu bringen.

Cyganik et al.[16] stellten die α-Phase außerhalb des UHVs aus Ethanol-Lösung her. Anschließendes Heizen für 15 Stunden bei 373 K lieferte zusätzlich die β-Phase. Weiteres Heizen für 15 Stunden bei 383 K lieferte zusätzlich die γ-Phase, die nach weiterem Heizen bei 393 K wieder verschwand. Eine vollständige Phasenumwandlung von der α- in die β-Phase konnte erreicht werden, wenn 15 Stunden bei 423 K oder 1,5 Stunden bei 493 K geheizt wurde. Alle Heizvorgänge wurden außerhalb des UHVs durchgeführt.

Su et al.[26] präparierten die Schichten durch Tauchen der Goldprobe in Ethanol-Lösung und anschließendes Heizen bei 363 K außerhalb des UHVs. Dabei wurde die α-Phase immer zusammen mit der β-Phase beobachtet. Die γ-Phase konnte nicht beobachtet werden. Höhere Temperaturen führten ausschließlich zu größeren Domänen.

Kazempoor[56] stellte die Schichten aus der Gasphase in-situ im UHV her. Nach der Deposition der Moleküle und anschließendem Heizen für 12 Stunden bei 360 K, konnte die α-Phase beobachtete werden. Tempern für 6 Stunden bei 380 K führt zu einem ungeordnetem Zustand, erkennbar an einem diffusen LEED-Bild. Nach weiterem Tempern für 6 Stunden bei 380 K konnte die β-Phase beobachtet werden. Weiteres Heizen bei 390 K führte zu zusätzlichen LEED-Spots, die der γ-Phase zugeordnet wurden.

4.1.1 α-Phase

Tabelle 4.2: Herstellung der α-Phase

Cyganik et al.[16]	24 h bei 298 K in Ethanol-Lösung; ex-situ
Su et al.[26]	aus Ethanol-Lösung und anschließendem Heizen für 12 h bei 363 K in abgeschlossenem Edelstahl-Container; ex-situ
Kazempoor[56]	aus der Gasphase und anschließendem Heizen bei 360 K für 12 h im UHV

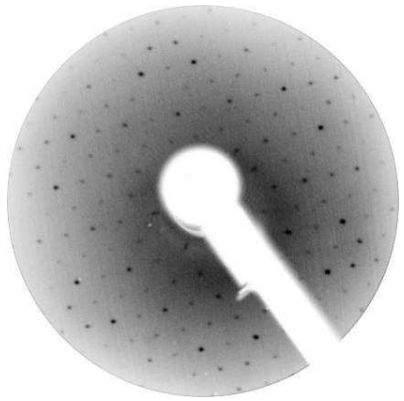


Abbildung 4.1: LEED-Bild der α-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 66 eV.[56]

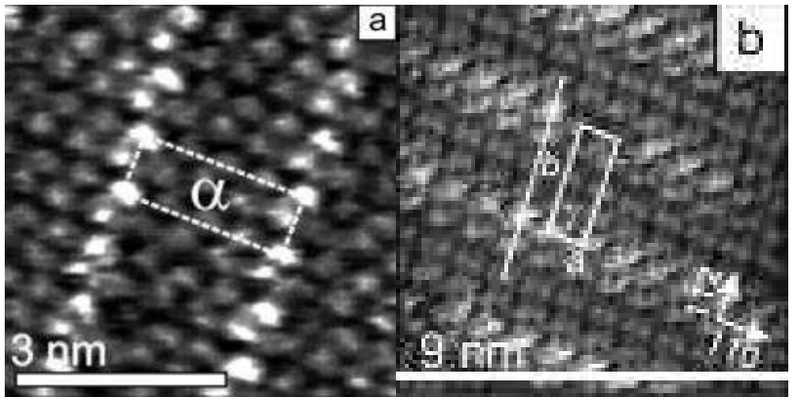


Abbildung 4.2: STM-Wiederholeinheiten der α-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26].

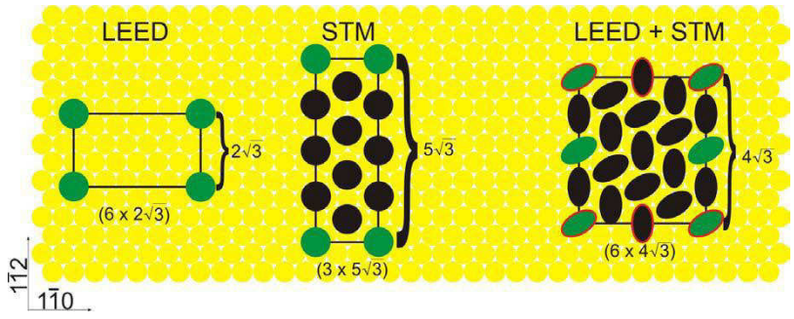


Abbildung 4.3: kombiniertes Strukturmodell für die α-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56]

Von Kazempoor wurde für die α-Phase ausgehend von LEED-Ergebnissen (Abbildung 4.1) $(6\times2\sqrt{3})$-Einheitszelle angegeben.[56] Sowohl Cyganik et al.[16] als auch Su et al.[26] beschrieben eine $(3\times5\sqrt{3})$-Wiederholeinheit (Abbildung 4.2). Unter Berücksichtigung dieser, verdoppelte Kazempoor[56] den mit LEED bestimmte Einheitsvektor in $1\bar{1}2$-Richtung auf $4\sqrt{3}$ (Abbildung 4.3). Dies ist zwar 20 % kürzer als der im STM bestimmte Einheitsvektor, jedoch ist die Bestimmung der Einheitszelle im LEED, im Gegensatz zum STM, intrinsisch genau. Im LEED ist in $1\bar{1}2$-Richtung jedes zweite Molekül identisch, während im STM nur jedes vierte Molekül identisch erscheint. Es wurde daher von Kazempoor[56] angenommen, dass sich jedes zweite Molekül in dieser Richtung auf dem gleichen Adsorptionsplatz befindet, jedoch nur jedes vierte elektronisch äquivalent ist. Als Grund dafür wurde vermutet, dass die Methyl-Endgruppe in dieser Richtung unterschiedlich ausgerichtet ist, dargestellt durch die roten Ovale in Abbildung 4.3. Ähnliches soll für die $1\bar{1}0$-Richtung gelten: Der Adsorptionsplatz und die Ausrichtung der Biphenyle sollen nach LEED nur für jedes zweite Molekül gleich sein, während die Ausrichtung der terminalen Methyl-Gruppe bei jedem Molekül gleich sein soll. Dadurch würden sie elektronisch identisch sein und im STM äquivalent erscheinen. Der Bedeckungsgrad θ wurde von Kazempoor[56] mit 0,33 angegeben, was 16 Molekülen pro Einheitszelle und einer Fläche von 21,6 $Å^2$ pro Molekül entspricht.[56]

4.1.2 β-Phase

Tabelle 4.3: Herstellung der β-Phase

Cyganik et al.[16]	15 h Heizen bei Temperaturen zw. 373 und 423 K oder 1,5 h bei 493 K in abgeschlossenem Edelstahl-Container; ex-situ
Su et al.[26]	aus Ethanol-Lösung und anschließendem Heizen für 12 h bei 363 K in abgeschlossenem Edelstahl-Container; ex-situ
Kazempoor[56]	aus α-Phase durch Heizen für 12 h bei 380 K

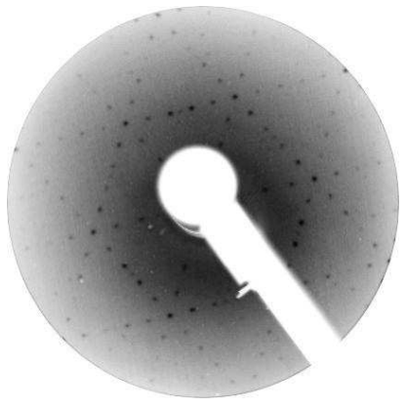


Abbildung 4.4: LEED-Bild der β-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 64 eV.[56]

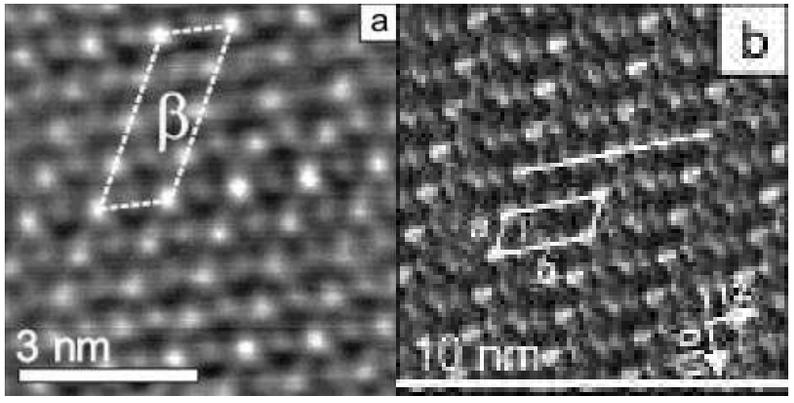


Abbildung 4.5: STM-Wiederholeinheiten der β-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26].

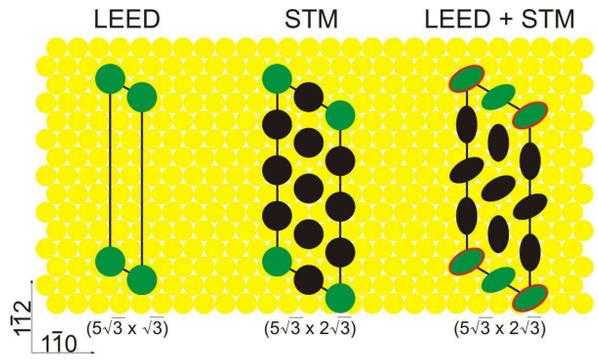


Abbildung 4.6: kombiniertes Strukturmodell für die β-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56]

Die mit STM bestimmten Einheitszellen unterscheiden sich signifikant. Während Cyganik et al. eine $(6\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$-Einheitszelle[16] vorschlugen, beschrieben Su et al. eine $(5\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$-Einheitszelle[26] (Tabelle 4.3). Dies ist eine Abweichung von 20 % in $1\bar{1}2$-Richtung. Da von Kazempoor mit LEED eine $(5\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-Einheitszelle[56] bestimmt wurde, ging er davon aus, dass die Länge des Einheitsvektors $5\sqrt{3}$ ist. Eine Verdopplung des mit LEED bestimmten Einheitsvektors in $1\bar{1}0$-Richtung ist nötig, um beide Modelle (STM/LEED) in Einklang zu bringen (Abbildung 4.6). Wie bei dem Modell für die α-Phase, wurde diese Diskrepanz auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Moleküle zurückgeführt. Der Bedeckungsgrad wurde von Kazempoor[56] mit $\theta = 0{,}27$ angegeben, was 8 Molekülen pro Einheitszelle und einer Fläche pro Molekül von 27,0 Å entspricht. Die α-Phase ist damit um 25 % dichter als die β-Phase. Kazempoor ermittelte mit Hilfe von XPS einen Dichteunterschied von 26 %.[56]

Su et al.[26] beobachteten ausschließlich eine Koexistenz beider Phasen. Sowohl Cyganik et al.[16] als auch Kazempoor[56] konnten jedoch beide Phasen jeweils isoliert betrachten. Die β-Phase ging dabei thermisch irreversibel aus der α-Phase hervor.

4.1.3 γ-Phase

Tabelle 4.4: Herstellung der γ-Phase

Cyganik et al.[16]	aus β-Phase durch Heizen für 15 h Heizen bei 383 K in abgeschlossenem Container; ex-situ, verschwindet ab Temperaturen um 393 K
Su et al.[26]	-
Kazempoor[56]	aus β-Phase durch Heizen für 12 h bei 390 K

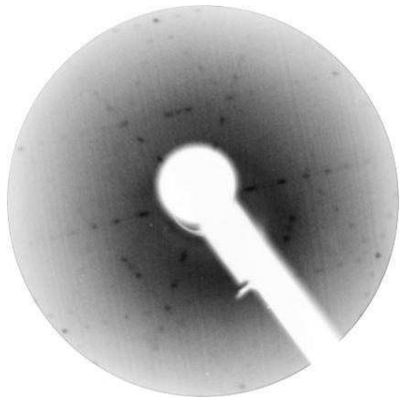


Abbildung 4.7: LEED-Bild der γ-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 68 eV.[56]

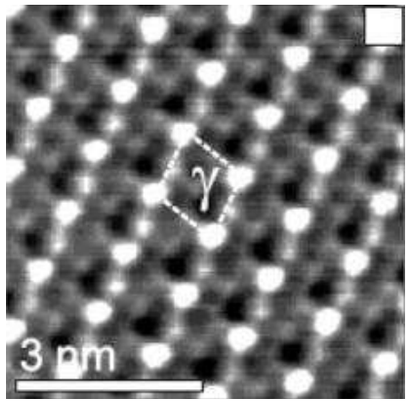


Abbildung 4.8: STM-Wiederholeinheit der γ-Phase nach Cyganik et al.[16]

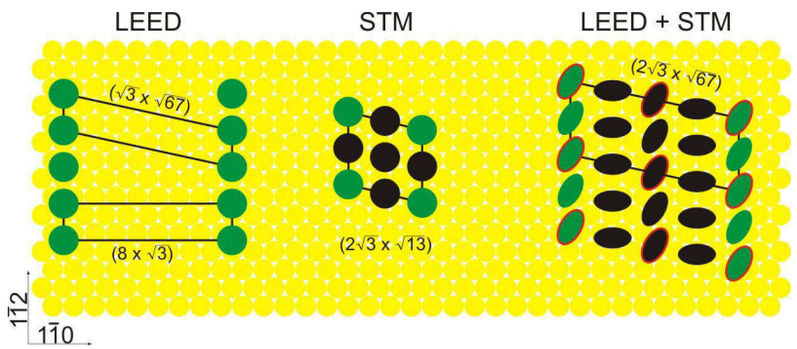


Abbildung 4.9: kombiniertes Strukturmodell für die γ-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56]

Die γ-Phase konnte nur in Koexistenz mit den beiden anderen Phasen (Cyganik et al.)[16] oder der β-Phase (Kazempoor)[56] beobachtet werden. Su et al.[26] beobachteten keine dritte Phase (Tabelle 4.4). Dass die von Cyganik et al.[16] und Kazempoor[56] beobachteten γ-Phase identisch sind, gilt nur unter der Prämisse, dass die von Kazempoor[56] bestimmte $(8 \times \sqrt{3})$- bzw. $(\sqrt{3} \times \sqrt{67})78°$-Einheitszelle mit der $(2\sqrt{3} \times \sqrt{13})$-Einheitszelle von Cyganik et al[16]. zur Deckung zu bringen ist (Abbildung 4.9). Die γ-Phase ging in beiden Fällen thermisch aus der β-Phase hervor. Cyganik et al.[16] beobachteten des Weiteren, dass die γ-Phase durch Heizen wieder in die β-Phase umzuwandeln war. Eine Charakterisierung mit XPS oder NEXAFS war nicht möglich. Der γ-Phase wurde aber in beiden Fällen der geringste Bedeckungsgrad zugeordnet (Cyganik et al.: $\theta = 25{,}2$ Å^2,[16] Kazempoor: $\theta = 28{,}7$ Å^2[56])

4.2 Präparation der selbst-assemblierten Monolagen

Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurde BP4 erhitzt, damit die Moleküle sublimieren. Danach wurde das Doservolumen gefüllt. Dann wurde die Probe bedampft. Um eine gesättigte Schicht herzustellen, wurde versucht so viele Moleküle wie möglich auf der Oberfläche zu adsorbieren.

Die Temperatur der Probe zum Zeitpunkt der Belegung betrug 300 K. Geändert wurde nur die Temperatur (333 K bis 348 K) und der gemessene Druck im Doservolumen. Aus diesen beiden Werten lässt sich nach Gleichung 3.2 die Anzahl der Moleküle n im Doservolumen berechnen, die auf die Probe aufgedampft wurde. Zunächst wurde eine Belegung durchgeführt und anschließend wurde versucht, noch mehr Moleküle auf der Oberfläche zu deponieren. Es sind drei unabhängige Experimente dargestellt. Abbildung 4.10 zeigt die zugehörigen C1s-XPS-Spektren. Die Anzahl n bezieht sich jeweils auf die insgesamt eingesetzte Molekülstoffmenge.

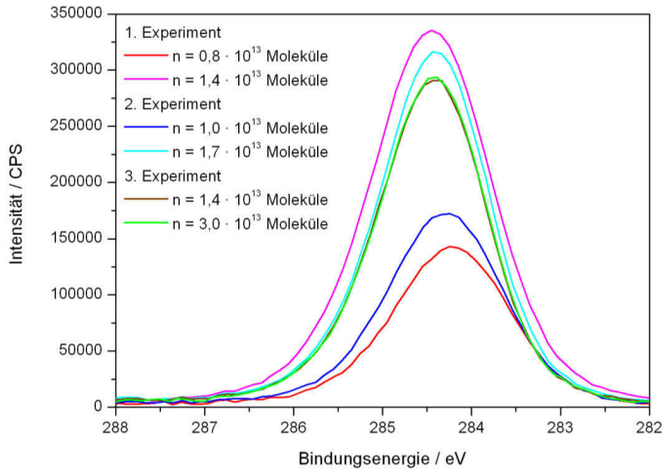


Abbildung 4.10: C1s-XPS-Spektren in Abhängigkeit von der Molekülstoffmenge im Doservolumen. Die Anzahl n bezieht sich jeweils auf die insgesamt eingesetzte Molekülstoffmenge.

Tabelle 4.5: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.10.

Anzahl der Moleküle / 10^{13}	**Zunahme / %**	**Peak Position**	**Peakfläche C1s / CPS · eV**	**Zunahme / %**
0.8	-	284.1	245000	-
1.4	62	284.4	586000	140
1.0	-	284.2	292000	-
1.7	73	284.3	506000	74
1.4	-	284.4	464000	-
3.0	114	284.4	469000	1

Ausgehend von einem relativ geringen Bedeckungsgrad nach der ersten Belegung (rotes und blaues Spektrum in Abbildung 4.10), lassen sich, bei Zusatz der annähernd gleichen Menge, eine große Anzahl Moleküle zusätzlich deponieren (violettes bzw. hellblaues Spektrum in Abbildung 4.10). Ist nach der ersten Belegung bereits ein relativ hoher Bedeckungsgrad erreicht (braunes Spektrum in Abbildung 4.10), lässt sich, bei Zusatz der annähernd gleichen Menge, nur eine geringe Zunahme von Kohlenstoff auf der Oberfläche beobachten (grünes Spektrum in Abbildung 4.10). Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Es kommt bei einem bestimmten Bedeckungsgrad zu einer Sättigung. Es ist eine chemisorbierte Monolage erreicht. Trotz zusätzlicher Deposition findet weitere Adsorption so gut wie nicht mehr statt. Das spricht dafür, dass die Physisorptionskräfte zwischen den BP4-Molekülen nicht sehr stark sind. Dass am Ende der drei hier exemplarisch gezeigten Experimente die adsorbierten Kohlenstoff-Mengen nicht übereinstimmen, liegt vermutlich daran, dass es trotz schwacher Physisorptionskräfte zur Adsorption von einzelnen Molekülen auf der gesättigten chemisorbierten Schicht kommt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass kurzes Heizen zur Desorption dieser Moleküle führt. Dabei ist zu beachten, dass die Anzahl der Moleküle im Doservolumen zwar proportional zur adsorbieren Menge ist, es jedoch sehr große Schwankungen gibt (Tabelle 4.5). Im nächsten Abschnitt wird die Ursache dieses Problems aufgeklärt werden.

Die Oberflächendichte OD[79] gibt die Anzahl der Goldatome pro Fläche an. Für eine ideale (111)-orientierte Goldoberfläche gilt:

$$OD = \frac{1\ \text{Atom}}{4r_{Au}^2 sin\frac{\chi}{2}} = 1{,}39 \cdot 10^{19}\ m^{-2} \qquad 4.1$$

mit r_{Au} = kovalenter Radius eines Goldatoms (1,4419 Å), χ = Winkel in der Goldeinheitszelle (120°).

Für eine „Herringbone“-rekonstruierte Goldoberfläche (Abbildung 2.5) gilt:

$$OD = \frac{48\ \text{Atome}}{4r_{Au}^2 \cdot 23 \cdot \sqrt{3}} = 1{,}45 \cdot 10^{19}\ m^{-2} \qquad 4.2$$

Mit dem Radius der Probe r_p = 3,1 mm lässt sich eine Anzahl von $4{,}2 \cdot 10^{14}$ Atomen bzw. $4{,}4 \cdot 10^{14}$ Atomen auf der Probenoberfläche bestimmen. Die Goldoberfläche ist rekonstruiert, da ihre Atome in Richtung des Vakuums nicht mit anderen Gold-Atomen wechselwirken können (siehe Kapitel 2.1). Wenn die Gold-Oberfläche mit einer Lage aus BP4-Molekülen belegt ist, ist eine Rekonstruktion möglicherweise nicht mehr notwendig. Die LEED-Spots der Rekonstruktion sind bei belegten Proben nicht mehr zu erkennen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Modelle wird davon ausgegangen, dass die belegte Gold-Oberfläche nicht mehr rekonstruiert ist. Ein Bedeckungsgrad von $\theta = 1$ würde ein Molekül auf einem Gold-Atom der Oberfläche bedeuten. Dies entspräche bei der nicht rekonstruierten Gold(111)-Oberfläche einer Anzahl von $4{,}2 \cdot 10^{14}$ BP4-Molekülen auf der Probenoberfläche. Für die α-Phase, die dichteste bislang gefundene SAM-Schicht von BP4-Molekülen auf Gold(111), wurde ein Bedeckungsgrad von $\theta = 0{,}33$ bestimmt.[56] Für eine gesättigte Schicht der α-Phase wären somit $1{,}4 \cdot 10^{14}$ BP4-Moleküle auf der Probenoberfläche notwendig. Da jedoch bauartbedingt (siehe Kapitel 3.4) nicht alle Moleküle aus dem Doservolumen auf die Oberfläche treffen und auch der Haftquotient in der Regel nicht gleich eins ist, müssten sich noch mehr Moleküle im Doservolumen befinden. Die Werte aus Tabelle 4.5 scheinen deshalb für das Herstellen einer gesättigten chemisorbierten Schicht zu niedrig. Anscheinend gibt es immer eine gewisse Anzahl von Molekülen, die an den Wänden des Doservolumens haften bleiben und deshalb nicht vom Gasreibungsmanometer registriert werden. Es herrscht ein Gleichgewichtsdruck, der nicht die gesamte im Doservolumen vorhandene Molekülstoffmenge widerspiegelt. Beim Öffnen des Ventils zum UHV strömen auch die Moleküle von den Wänden in Richtung des niedrigeren Drucks und damit zur Probe. Der Gleichgewichtsdruck, der sich im Doservolumen einstellt und über das Gasreibungsmanometer ablesbar ist, ist jedoch trotzdem proportional zur Anzahl der Moleküle die deponiert wird. Den Mechanismus, der bei der Deposition mit einem Doservolumen abläuft, kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die Wände des Doservolumens sind nach dem Ausheizen und vor Beginn des ersten Experiments nahezu sauber. Mit jedem Experiment bleiben Moleküle auf den Wänden zurück, bis die Wände nach einiger Zeit vollständig mit einer Lage bedeckt sind. Auf dieser können weitere

Moleküle physisorbieren. Diese sind dann weniger stark gebunden als die erste Lage und lösen sich, nach Öffnen des Ventils zur Hauptkammer (also zum niedrigeren Druck), wieder von den Wänden und diffundieren in Richtung der Probe. Über die genauen Bindungsverhältnisse zwischen den BP4-Molekülen und der Edelstahl-Oberfläche des Doservolumens kann keine Aussage gemacht werden. Jedoch ist die Oberfläche des Doservolumens sehr groß im Vergleich zum Gold-Kristall und somit können relativ viele BP4-Moleküle auf ihr physisorbiert sein. Diese Menge nimmt mit der Anzahl der durchgeführten Experimente zu. Das bedeutet, dass der Druck im Doservolumen mit der Zeit niedriger eingestellt werden muss. Darüber hinaus hängt die Wanddesorption auch von der Temperatur ab und beginnt bereits bei einer Temperatur von 330 K. Die deponierte Molekülstoffmenge kann mit ein bisschen Erfahrung und experimentellem Geschick zwar sehr präzise eingestellt werden, jedoch kann keine absolute BP4-Molekülstoffmenge aus dem abgelesenen Druck abgeleitet werden. Das macht auch den Vergleich von Drücken, die zeitlich nicht nah beieinander abgelesen wurden, schwierig. Das Verwenden eines Doservolumens ermöglicht es dennoch, die deponierte BP4-Molekülstoffmenge präziser einzustellen als bei einem direkten Gaseinlass und kann deshalb als sinnvoll erachtet werden. Im Laufe dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass es notwendig ist, die Anzahl der deponierten BP4-Molekülen genau einzustellen, um Schichten unterschiedlicher Dichte herzustellen.

In Abbildung 4.10 ist auch zu beobachten, dass mit Intensitätszunahme der Peaks ein chemischer Shift zu höheren Bindungsenergien erfolgt. Auf dieses Phänomen wird im Laufe dieser Arbeit erneut eingegangen werden.

In Abbildung 4.11 sind C1s-XPS-Spektren dargestellt, die vor und nach dem Heizen bei 350 K aufgenommen wurden.

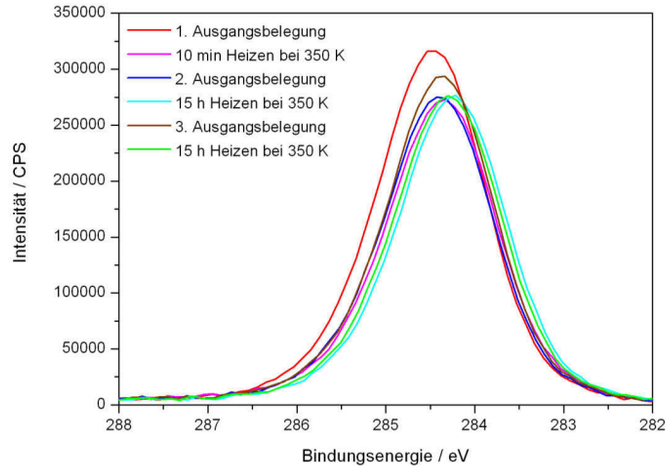


Abbildung 4.11: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach Heizen bei 350 K.

Tabelle 4.6: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.11.

Experimentdetails	**Peak Position**	**Peakfläche C1s / CPS · eV**
1. Ausgangsbelegung	284.4	515000
10 min Heizen	284.3	444000
2. Ausgangsbelegung	284.3	443000
15 h Heizen	284.2	442000
3. Ausgangsbelegung	284.3	469000
15 h Heizen	284.2	443000

Aus den Werten von Tabelle 4.6 ergibt sich, dass nach dem Heizen bei 350 K, unabhängig von der Ausgangsbelegung, immer ungefähr dieselbe adsorbierte Menge zurückbleibt. Das unterstützt die These, dass eine physisorbierte zweite Lage, aufgrund ihrer schwachen Bindungskräfte, relativ einfach herunter geheizt werden kann. Zurück bleibt eine gesättigte chemisorbierte Schicht, die deutlich schwerer herunterzuheizen ist.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass beim Heizen die Bindungsenergien der C1s-Elektronen zu niedrigeren Werten verschieben. Die Bindungsenergie der C1s-Elektronen ist niedriger, wenn weiniger Moleküle adsorbiert sind. Dies ist dieselbe Tendenz wie in Abbildung 4.10. Allerdings verschiebt sich das Maximum des Photoelektronen-Peaks auch durch Heizen, selbst wenn keine Moleküle von der Oberfläche desorbieren. In Abbildung 4.12 ist der

allgemeine Zusammenhang zwischen der Verschiebung des C1s-Photoelekronen-Peaks und der Flächen des C1s-Photoelektronen-Peaks aufgetragen.

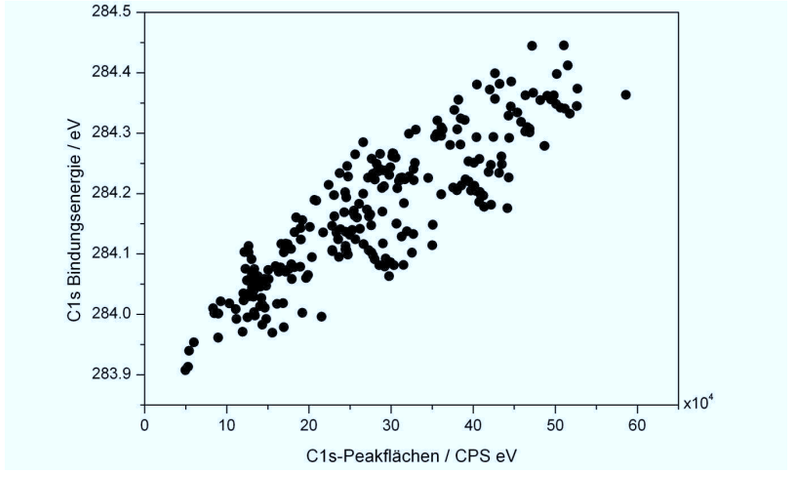


Abbildung 4.12: Verschiebung der C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von der Fläche unter den C1s-Photoelektronen-Peaks.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

Die Auftragung in Abbildung 4.12 zeigt, dass die C1s-Bindungsenergie abhängig von der Fläche unter den C1s-Photoelektronen-Peaks ist. Die C1s-Bindungesenergie ist höher wenn mehr Moleküle adsorbiert sind. Dies könnte mit der Packungsdichte der Moleküle zusammenhängen.[20] Dabei muss jedoch die in Kapitel 2.3.4 bereits erwähnte Schwierigkeit berücksichtigt werden, die einzelnen Kohlenstoff-Sorten zu unterscheiden. Wenn sich durch Heizen die Bindungsenergie der einzelnen Kohlenstoffsorten in unterschiedlichem Maße ändert, ist es schwierig, allein aus der Lage des C1s-Peaks Rückschlüsse auf eventuelle chemische Veränderungen zu ziehen.
In Abbildung 4.13 sind die Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit von der Fläche unter den Peaks aufgetragen.

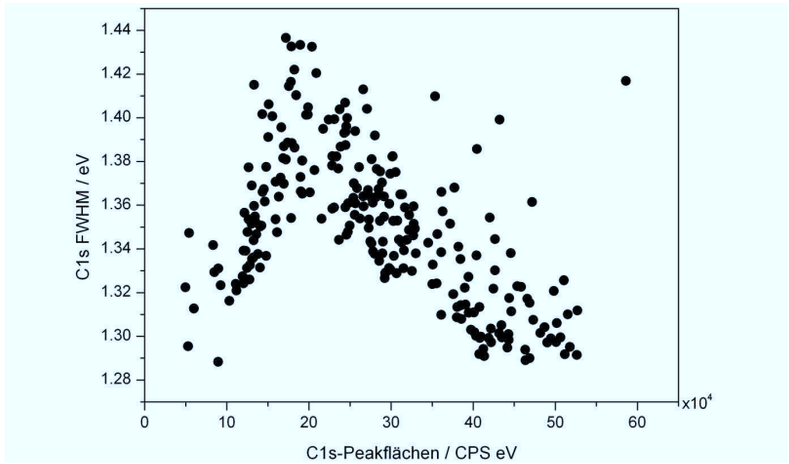


Abbildung 4.13: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von der Fläche unter den C1s-Photoelektronen-Peaks.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

Die Halbwertsbreite der C1s-Peaks nimmt zunächst mit steigendem Bedeckungsgrad zu. Die Lage und Form des C1s-Peaks wird maßgeblich durch die arylischen und alkylischen Kohlenstoff-Atome beeinflusst (Kohlenstoff-Sorte 2 und 3 in Abbildung 2.25 auf Seite 36), da diese am häufigsten vorkommen. Unter Berücksichtigung des C1s-Peak-Shifts aus Abbildung 4.12 lässt das die Vermutung zu, dass zunächst nur die Bindungsenergie einer der beiden Kohlenstoff-Sorten zunimmt. Dadurch wird der C1s-Peak breiter. Ab einem gewissen Bedeckungsgrad (C1s-Peakfläche ca. 210000 CPS · eV) wird der C1s-Peak wieder schmaler. Das kann so verstanden werden, dass jetzt die Bindungsenergie der anderen Kohlenstoff-Sorte zunimmt und sich dadurch wieder der ersten annähert. Welche der beiden Kohlenstoff-Sorten zuerst zu höheren Bindungsenergien shiftet ist nur schwer vorherzusagen. Es muss berücksichtigt werden, dass sich die Bindungsenergien der einzelnen Kohlenstoff-Sorten kaum unterscheiden. Die maximale Verbreiterung des Peaks ist mit 0,16 eV auch nicht sehr groß. Es könnte sich auch nur um Streuung der Daten handeln. Dies scheint nahe zu liegen, wenn die Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit von den Bindungsenergien der C1s-Photoelektronen-Peaks betrachtet werden (Abbildung 4.14). Die Verteilung der Daten sieht deutlich zufälliger aus. Da jedoch die C1s-Peakflächen nahezu linear mit den C1s-Bindungsenergien zusammenhängen (Abbildung 4.12), sollte die Verteilung der Daten in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 korrelieren. Die Diskussion über

die Form und Lage des C1s-Photoelektronen-Peaks wird in Kapitel 4.5 wieder aufgenommen, mit besonderem Augenmerk auf die vorherrschende Phase.

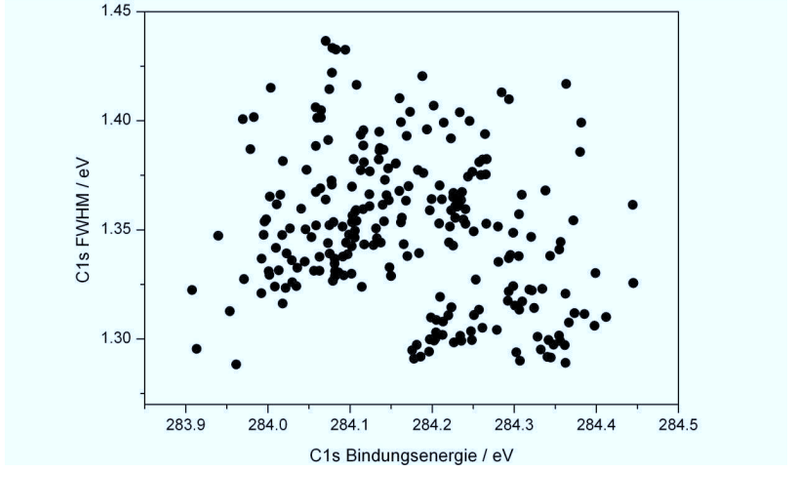


Abbildung 4.14: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von den Bindungsenergien der C1s-Photoelektronen-Peaks.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

Durch Heizen bei Temperaturen über 350 K sollte es möglich sein, die kovalente Bindung zwischen Gold und Schwefel zu brechen und damit Moleküle aus der gesättigten Schicht herauszulösen, ohne die Bindungen im Biphenyl-Alkyl-Thiol-Molekül zu zerstören. Die Dissoziationsenergie der homolytischen Spaltung der Schwefel-Gold-Bindung ist geringer, als die Dissoziationsenergien innerhalb des Biphenyl-Alkyl-Thiols (ΔH: Au-S ~ 184 kJ/mol[9], C-S = 289 kJ/mol, C-C = 345 kJ/mol, C=C = 615 kJ/mol, C-H = 416 kJ/mol[36]). Deshalb sollte es eine Maximaltemperatur geben, bei der sich zwar Moleküle von der Oberfläche lösen lassen, aber noch keine Dissoziation der Molekülbindungen erfolgt.
Es wurden Heizexperimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei wurde ausgehend von unterschiedlichen Bedeckungen jeweils ein Heizschritt bei einer anderen Temperatur durchgeführt. Die Belegung wurde stets bei einer Probentemperatur von 300 K durchgeführt. In Abbildung 4.15 ist der Faktor F, der angibt wie viel der ursprünglich adsorbierten Menge Kohlenstoff bzw. Schwefel nach einem Heizschritt noch auf der Oberfläche vorhanden war, in Abhängigkeit von der Heiztemperatur T aufgetragen.

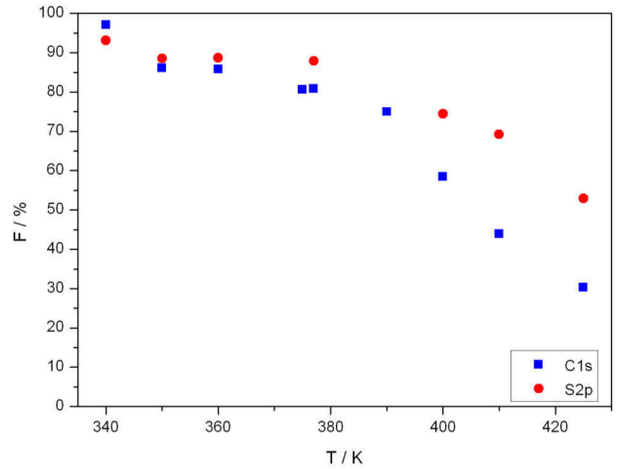


Abbildung 4.15: Menge des adsorbierten Kohlenstoffs bzw. Schwefels aufgetragen in Relation zur jeweiligen Ausgangsbelegung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

In Abbildung 4.15 ist zu sehen, dass zwischen 340 und 380 K ungefähr die gleiche Menge Kohlenstoff und Schwefel desorbiert. Oberhalb von 380 K nehmen die adsorbierten Mengen deutlich stärker ab. Dabei nimmt die Kohlenstoff-Menge in stärkerem Maß ab als die des Schwefels. Dies weist auf Bindungsbruch im BP4-Molekül oberhalb von 380 K hin. Deshalb ist in Abbildung 4.16 das Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel nach denselben Heizschritten aufgetragen wie in Abbildung 4.15.

In Abbildung 4.16 ist zu sehen, dass das Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel unterhalb von 380 K bei dem erwarteten Wert (Kapitel 2.3.5) von 17 ± 1 liegt. Oberhalb von 380 K sind Stöchiometrien deutlich unterhalb von 17 feststellbar. Nach dem Heizen ist also mehr Schwefel in Relation zu Kohlenstoff vorhanden. Dies kann nur bedeuten, dass mindestens eine Bindung innerhalb des BP4-Moleküls dissoziiert ist. Würde das Molekül als Ganzes desorbieren, würde die Stöchiometrie unverändert bleiben. Um zu verstehen welche Spezies nach dem Heizen auf der Oberfläche zurückbleibt, bzw. welche der Bindungen im BP4-Molekül gebrochen ist, wird in Abbildung 4.17 der chemische Shift von Kohlenstoff bzw. Schwefel nach denselben Heizschritten wie in Abbildung 4.15 betrachtet. Verglichen wird die Lage der Photoelektronenpeaks in Bindungsenergie direkt nach der Adsorption aus der Gasphase und nach dem Heizschritt.

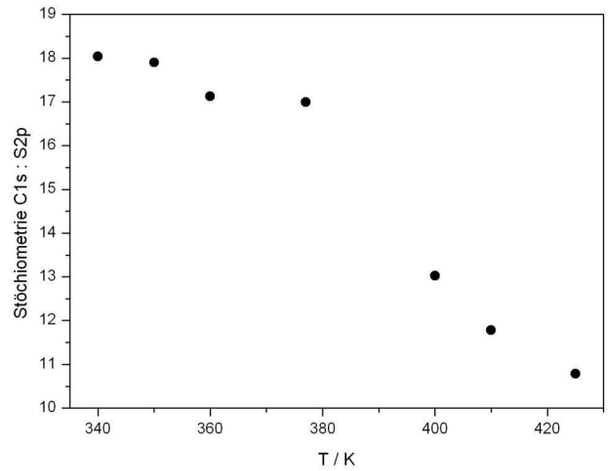


Abbildung 4.16: Verhältnis der Flächen der C1s- und S2p-Photoelektronen-Peaks (Details siehe Kapitel 2.3) aufgetragen in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

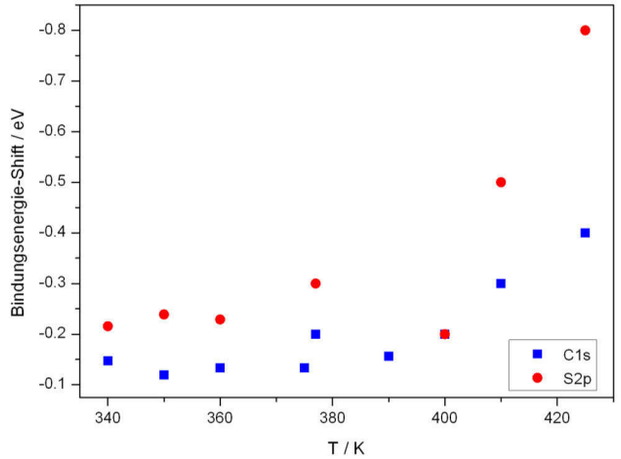


Abbildung 4.17: Shift des C1s- und S2p-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde. Der Shift ist in Relation zur Bindungsenergie, die jeweils direkt nach der Adsorption gemessen wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

Abbildung 4.17 zeigt, dass beim Heizen zwischen 340 und 380 K, analog zu Abbildung 4.11, ein relativ konstanter chemischer Shift zu einer geringeren C1s- und S2p-Bindungsenergie erfolgt. Oberhalb von 380 K werden erheblich größere Shifts zu niedrigeren Bindungsenergien gemessen. Die S2p-Shifts sind dabei sehr viel stärker als die C1s-Shifts. Die Shifts oberhalb von 380 K nehmen mit steigender Temperatur zu. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Der relativ konstante Shift der C1s- sowie der S2p-Bindungsenergie bei Temperaturen von 340 bis 380 K wird durch die Strukturbildung der α-Phase bewirkt (siehe Kapitel 4.3.1 und 4.5.1). Die deutlich größeren Shifts bei Temperaturen über 380 K werden vermutlich durch Bindungsbrüche verursacht.

Bei einer sukzessiven Anhebung der Heiztemperatur ist davon auszugehen, dass zunächst die Molekül-Bindung bricht, die die geringste Dissoziationsenergie besitzt. Die schwächste Bindung ist die S-C-Bindung (ΔH: S-C = 289 kJ/mol[36]). Beim stattfindenden Übergang vom Thiolat zum Sulfid nimmt die Elektronendichte am Schwefel zu[32] und es kommt zur beobachteten Abnahme der S2p-Bindungsenergie. Es kommt nun zu konkurrierenden Reaktionen zwischen der Dissoziation der Au-S-Bindung (ΔH: Au-S ~ 184 kJ/mol[9]), gleichbedeutend mit einer Desorption der BP4-Moleküle und der Dissoziation der S-C-Bindung. Bei weiterem Anstieg der Temperatur kann als nächstes die zweitschwächste Bindung im Molekül dissoziieren: eine Einfach-Bindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen (ΔH: C-C = 345 kJ/mol[36]). Das würde zu einem Bindungsbruch entweder innerhalb der Alkylkette oder zwischen der Alkyl-Kette und den Biphenyl-Ringen oder zwischen den Biphenyl-Ringen und der terminalen Methyl-Gruppe führen. Es ist zu vermuten, dass bei den ersten beiden Fällen die Änderung der Bindungsenergie bei den C1s-Elektronen deutlich größer wäre, als bei den S2p-Elektronen, deren Bindungsenergie sich nur marginal ändern würde. Bei der Abspaltung der terminalen Methyl-Gruppe würde wahrscheinlich kein Shift feststellbar sein. Die Stöchiometrie würde sich nur von 17:1 nach 16:1 ändern, was bei dem gegebenen Fehler von ± 1 (Kapitel 2.3.5) schwer zu detektieren wäre. Aufgrund der jetzt fünf verschiedenen denkbaren Dissoziationsreaktionen, ist eine Vorhersage, welche davon konkret stattfindet, nur noch schwer möglich. Es lässt sich aber mit Bestimmtheit sagen, dass zwischen 340 und 380 K ausschließlich eine Desorption von BP4-Molekülen erfolgt. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer unerwünschten Dissoziation der Moleküle und damit zu einer anderen Oberflächenzusammensetzung. Deshalb wurde in dieser Arbeit zumeist bei Temperaturen zwischen 340 und 375 K geheizt.

4.3 Ergebnisse α-Phase

In Kapitel 4.3.1 werden zunächst die beobachteten LEED-Bilder der α-Phase dargestellt. Anschließend werden simulierte LEED-Bilder vorgestellt, aus denen dann die Einheitszelle hervorgeht. Danach wird gezeigt, wie sich die α-Phase nach der Adsorption aus der Gasphase und anschließendem Heizen bildet. Quantitative Daten wurden aus C1s-, S2p- und Au4f-XPS-Spektren erhalten. In Kapitel 4.3.2 wird ein neues, erweitertes Strukturmodell der α-Phase vorgestellt.

4.3.1 Herstellung der α-Phase

Abbildung 4.18, Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 zeigen LEED-Bilder, die von BP4 auf Gold(111) bei unterschiedlichen Energien aufgenommen wurden.

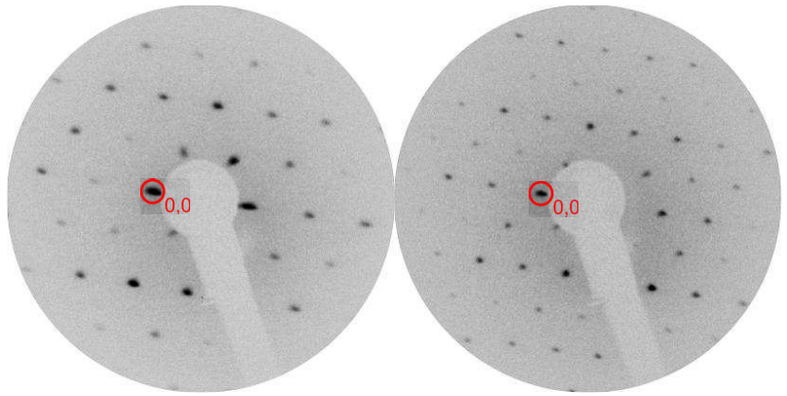


Abbildung 4.18: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 15 eV (links) und 25 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 104 K.

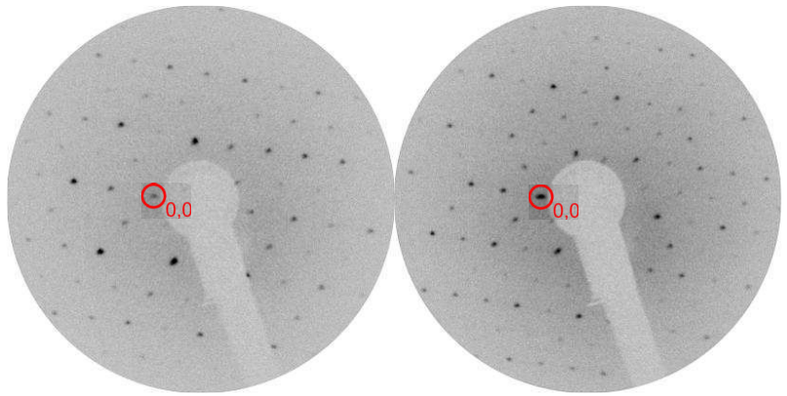


Abbildung 4.19: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 48 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 104 K.

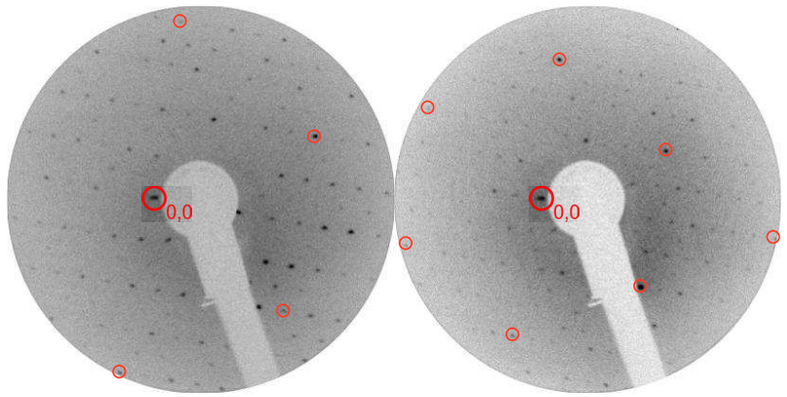


Abbildung 4.20: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 74 eV (links) und 121 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 104 K. Die intensiveren Spots des reziproken Gitters des Gold-Substrats sind mit roten Kreisen markiert.

Um die Einheitszelle zu bestimmen, die den aufgenommenen LEED-Bildern zugrunde liegt, wurden LEED-Bilder mit dem Programm Spot-Plotter[80] simuliert und als Maske über die gemessenen Bilder gelegt. In Abbildung 4.21 wurde das exemplarisch für die Energien 35 eV und 74 eV durchgeführt.

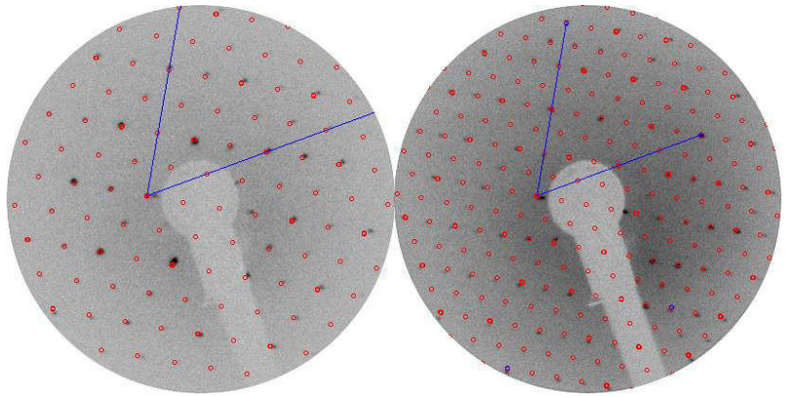


Abbildung 4.21: simulierte[80] LEED-Spots für eine Energie von 35 eV (links) und 74 eV (rechts) gelegt über gemessene LEED-Bilder.
Die roten Spots gehören zum Adsorbat und die blauen Spots zur Goldoberfläche.

Die blauen Linien in Abbildung 4.21 sind die Einheitsvektoren des reziproken Gitters der Goldoberfläche. Im Bild, das bei 74 eV aufgenommen wurde, sind zudem die Goldspots der ersten Ordnung als blaue Punkte dargestellt. Diese können zur Kalibrierung der Simulation genutzt werden. Bei einer Energie von 35 eV ist deutlich zu erkennen, dass die simulierten Spots genau über den gemessenen Spots liegen. Bei dem LEED-Bild, dass bei einer Energie von 74 eV aufgenommen wurde, gibt es rechts der Elektronenkanone eine Verzerrung. Deutlich erkennbar liegt einer der gemessenen Spots nicht unter dem simulierten Spot. Der Grund dafür ist, dass Aufgrund der Aufhängung der Probe am Manipulator sie nicht im exakten 90° Winkel zur Ebene des LEEDs war, wodurch sich diese Verzerrung an dieser Stelle rechts der Elektronenkanone ergibt.
In Abbildung 4.22 sind die simulierten[80] LEED-Bilder nochmals für geringere Energien dargestellt, da dort die Korrelation zwischen den gemessenen und simulierten Spots noch besser zu sehen ist.

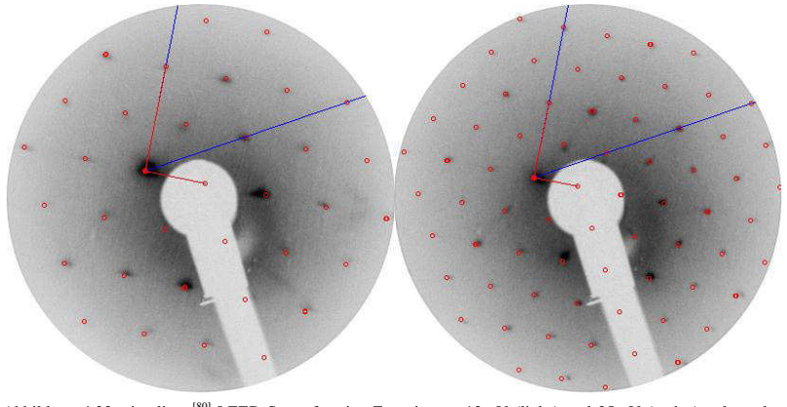


Abbildung 4.22: simulierte[80] LEED-Spots für eine Energie von 13 eV (links) und 25 eV (rechts) gelegt über gemessene LEED-Bilder.

Die Einheitszelle der Adsorbatschicht kann mit der rechtwinkligen Matrix $\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$ beschrieben werden. Nach der Wood'schen Notation[51] liegt eine $\left(6 \times 2\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle vor. Diese LEED-Einheitszelle wurde zuvor ebenfalls von Kazempoor beobachtet und der α-Phase zugeordnet.[56] Ein Strukturmodell wird im nächsten Kapitel diskutiert. Zunächst soll jedoch beschrieben werden, unter welchen Bedingungen sich die α-Phase bildet.

In Kapitel 4.2 wurde beschrieben, dass es eine maximale Menge an BP4-Molekülen gibt, die auf der Oberfläche adsorbieren. Daraus kann eine gesättigte, chemisorbierte Schicht gebildet werden, indem physisorbierte Moleküle heruntergeheizt werden. Welche Strukturen sich unter diesen Bedingungen auf der Oberfläche bilden, soll jetzt diskutiert werden.

Direkt nach der Adsorption aus der Gasphase sind die LEED-Bilder bei diesen Bedeckungsgraden diffus. Es sind keine scharfen Spots zu erkennen, die nicht dem Goldsubstrat zugeordnet werden können. Die Goldspots sind durch die adsorbierte Schicht gedämpft und besitzen deshalb eine geringe Intensität (Abbildung 4.23: 135 eV).

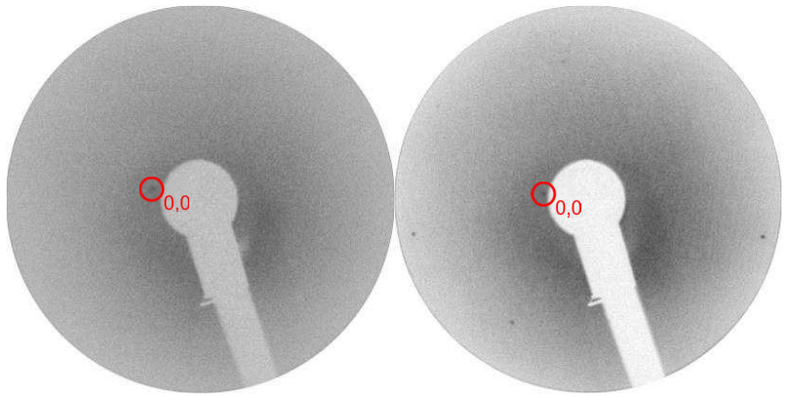


Abbildung 4.23: LEED-Bilder direkt nach der Deponierung der BP4-Moleküle aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 135 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 111 K.

Ausgehend von den diffusen LEED-Bildern in Abbildung 4.23, lässt sich durch kurzes Heizen die α-Phase herstellen. In Abbildung 4.24 ist dies für die Temperaturen 350 und 375 K dargestellt.

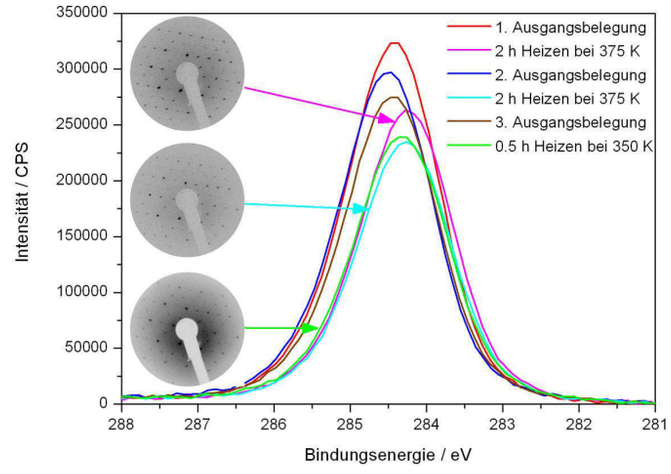


Abbildung 4.24: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach jeweils einem Heizschritt.

Tabelle 4.7 listet die Positionen und Flächen der C1s-Elektronenpeaks aus Abbildung 4.24 auf. Darüber hinaus wurde ausgerechnet, wie viel Prozent der ursprünglichen Belegung nach dem Heizen noch vorhanden war.

Tabelle 4.7: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.24 sowie die prozentualen Mengen, die nach den einzelnen Heizschritten noch vorhanden waren.

Experimentdetails	**Peak Position**	**Peakfläche C1s / CPS · eV**	**Prozentuale Menge**
1. Ausgangsbelegung	284.4	524000	100
2 h Heizen bei 375 K	284.2	422000	81
2. Ausgangsbelegung	284.4	478000	100
2 h Heizen bei 375 K	284.2	380000	80
3. Ausgangsbelegung	284.4	446000	100
0,5 h Heizen bei 350 K	284.3	394000	88

Ausgehend von Bedeckungsgraden oberhalb einer gesättigten Schicht (rotes und dunkelblaues Spektrum in Abbildung 4.24) und einem Bedeckungsgrad im Bereich einer gesättigten Schicht (braunes Spektrum), der trotzdem nur ein diffuses LEED-Bild zeigt, lässt sich durch Heizen die α-Phase herstellen. Das ist insofern eine wichtige Beobachtung, da es zeigt, dass sich die α-Phase nicht direkt aus der Gasphase bildet. Jedem Spektrum, bei dem die α-Phase im LEED-Bild zu sehen war, ist das entsprechende Bild in Abbildung 4.24 zugeordnet. Dass die α-Phase auch bei Bedeckungsgraden unterhalb der gesättigten Schicht existiert, könnte ein Hinweis darauf sein, dass BP4 in Inseln adsorbiert, in denen sich BP4 durch Heizen zur α-Phase anordnet.

Die C1s-Bindungsenergie verschiebt sich durch das Heizen zu niedrigeren Bindungsenergien. Beim Heizen für 2 Stunden bei 375 K verschiebt sich das Peak-Maximum um -0,2 eV bei Heizen für eine halbe Stunde bei 350 K verschiebt sich das Peak-Maximum um -0,1 eV.

Die drei zuvor beschriebenen Experimente zeigen beispielhaft das allgemeine Verhalten von BP4-Molekülen auf Gold(111), die sich bei hohen Bedeckungsgraden zur α-Phase anordnen. Dass sich die α-Phase nicht direkt nach der Adsorption aus der Gasphase sondern nur nach Heizen bildet, stimmt mit den Ergebnissen von Su et al.[26] und Kazempoor[56] überein. Jedoch ist sowohl die benötigte Temperatur als auch die Heizdauer in dieser Arbeit deutlich geringer. Die α-Phase bildete sich bereits ab einer Temperatur von 340 K und ab einer Heizdauer von 30 Minuten (Su et al.: 363 K, 12 h[26], Kazempoor: 360 K, 12 h[56]).

Die Auswertung der Peak-Fits in Abbildung 4.24 zeigt, dass trotz unterschiedlicher Heizdauer und Temperatur ungefähr dieselbe prozentuale Anzahl an BP4-Molekülen desorbieren. Dies ist in Übereinstimmung mit Abbildung 4.15 auf Seite 72. Die geringen Unterschiede bei der prozentual desorbierten Anzahl resultieren (unter Berücksichtigung sämtlich Daten aus dieser Arbeit) vermutlich aus der Heizdauer. Nach den Ergebnissen aus Abbildung 4.11 auf Seite 68 wäre jedoch zu erwarten gewesen, dass die Anzahl der BP4-Moleküle, die nach Heizen auf der Oberfläche adsorbiert bleibt, einer chemisorbierten Monolage entspricht (ca. 443000 CPS · eV). Jedoch liegt der Bedeckungsgrad in allen drei Fällen unterhalb einer Monolage (violettes, hellblaues und grünes Spektrum in Abbildung 4.24). Es wurde demnach jeweils zu lange geheizt, so dass keine geschlossene Schicht mehr vorliegt. Bei dem Versuch die α-Phase durch Heizen herzustellen, wurden neben physisorbierten BP4-Moleküle der zweiten Lage auch chemisorbierte BP4-Moleküle desorbiert. Bei einer geringeren Temperatur zu Arbeiten ist jedoch keine Option, da, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, für die Ausbildung der α-Phase Energie zur Strukturbildung notwendig ist.

Abbildung 4.25 zeigt die C1s-Bindungsenergie als Funktion der C1s-Peakflächen für Bedeckungen, bei denen die α-Phase zu beobachten war. Die Schichten wurden von unterschiedlichen Bedeckungsgraden ausgehend durch Heizen bei Temperaturen zwischen 340 und 375 K sowie Heizdauern zwischen 10 Minuten und 16 Stunden hergestellt.

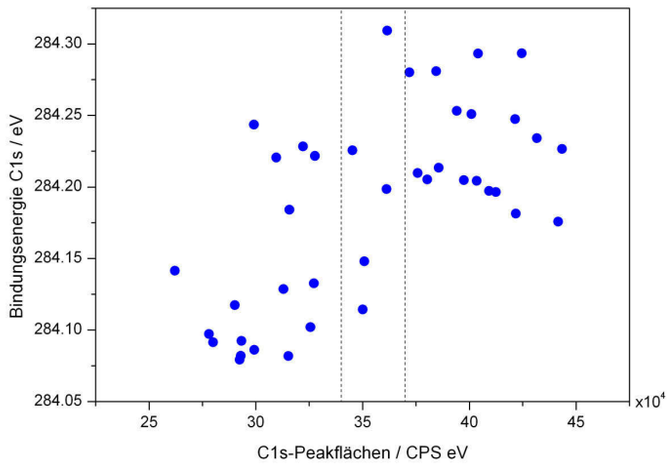


Abbildung 4.25: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen die α-Phase beobachtet wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

In Abbildung 4.25 ist ein Peak-Shift innerhalb der α-Phase zu beobachten. Die C1s-Bindungsenergie ist niedriger für geringere Bedeckungsgrade. Jedoch gibt es auch einen Shift innerhalb ähnlicher Bedeckungsgrade, obwohl die Herstellung der Phasen vergleichbar war. Ob es sich dabei um bloße Streuung handelt, soll später diskutiert werden. Wichtig dafür ist, zunächst den C1s-Bindungsenergie-Shift in der δ-Phase zu betrachten (Kapitel 4.4.1).

Bei den höheren Belegungen war die α-Phase im LEED-Bild über die gesamte Probenoberfläche zu beobachten, bei den niedrigeren Belegungen nicht. Das korreliert mit früheren Beobachtungen, nach denen Biphenyl-Alkyl-Thiole in Inseln auf einer Gold(111)-Oberfläche adsorbieren.[12, 23] Bei der maximalen Belegung in Abbildung 4.25 handelt es sich vermutlich um eine gesättigte Schicht (Vergleich mit Tabelle 4.6). Vergleicht man davon ausgehend die relativen C1s-Mengen, so stellt man fest, dass ab einer Belegung von 59 % der gesättigten Schicht die α-Phase zu beobachten ist. Die Qualität der LEED-Bilder variiert dabei stark abhängig von der adsorbierten Menge. In Abbildung 4.25 sind zwei gestrichelte Linien eingezeichnet. Links von der ersten Linie sind die LEED-Bilder von keiner guten Qualität (59 bis 77 % der gesättigten Schicht; Abbildung 4.26). Es lässt sich aber immer noch erkennen, dass es sich eindeutig um die α-Phase handelt. Zwischen den beiden Linien sind die LEED-Bilder von mittlerer Qualität (77 bis 84 % der gesättigten Schicht; Abbildung 4.27). Die Spots der α-Phase sind gut zu erkennen, jedoch oftmals nur bei niedrigerer Energie. Die LEED-Bilder, die den Punkten rechts der zweiten Linie zuzuordnen sind (84 bis 100 % der gesättigten Schicht, Abbildung 4.28), weisen auch bei hohen Energien eine gute Qualität auf.

Bei zu geringer Bedeckung, bildet sich die α-Phase vermutlich in isolierten Inseln auf der Oberfläche. Ist deren Durchmesser kleiner als die Transferweite, so werden die Spots unscharf. Bei einem konventionellen LEED-System, wie dem in dieser Arbeit verwendeten, liegt die Transferweite bei ungefähr 150 Å.[81]

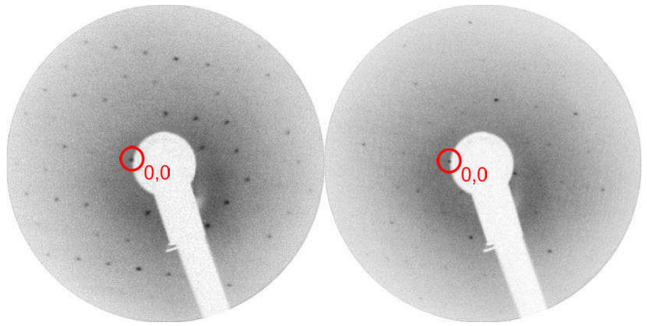


Abbildung 4.26: LEED-Bilder der α-Phase bei 59 bis 77 % der gesättigten Schicht aufgenommen bei 35 eV (links) und 82 eV (rechts).

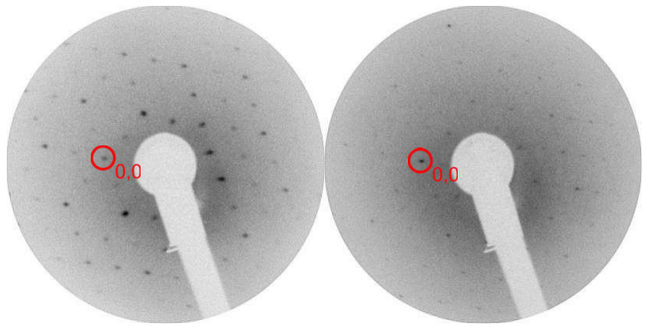


Abbildung 4.27: LEED-Bilder der α-Phase bei 77 bis 84 % der gesättigten Schicht aufgenommen bei 35 eV (links) und 83 eV (rechts).

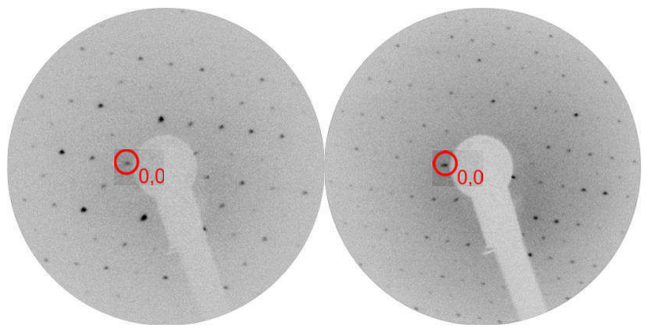


Abbildung 4.28: LEED-Bilder der α-Phase bei 84 bis 100 % der gesättigten Schicht, aufgenommen bei 35 eV (links) und 82 eV (rechts).

4.3.2 Strukturmodell der α-Phase

Am Anfang dieses Kapitels werden die Messergebnisse kurz zusammengefasst. Anschließend wird ein neues, erweitertes Strukturmodell vorgestellt.

Die α-Phase bildet sich nicht direkt nach Adsorption aus der Gasphase. Heizen bei einer Temperatur zwischen 340 und 375 K führt zur α-Phase (die Zeitspanne lag dabei zwischen 10 Minuten und 15 Stunden). Die α-Phase bildet auch bei Bedeckungsgraden unterhalb der gesättigten Schicht. Die Qualität der LEED-Bilder nimmt mit steigendem Bedeckungsgrad zu. Die α-Phase ist die dichtere der beiden isoliert vorliegenden Phasen (siehe auch Kapitel 4.5). Es wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass für eine dichte Phase ein Au-S-C-Bindungswinkel φ vorliegen muss, der größer ist als die 104°, die sich aus der Hybridisierung des Schwefels ergeben, weil sich die Moleküle in einer gesättigten Schicht so dichter packen lassen. Dass φ flexibel ist, wird daraus geschlossen, dass Modellrechnungen für Methanthiol auf Gold(111) Werte für φ ergaben, die abhängig vom Adsorptionsplatz zwischen 109,3° und 158,2° lagen.[44] Experimentell lässt sich φ jedoch nicht direkt bestimmen. Ein indirekter experimenteller Zugang ist durch die Bestimmung des Winkels zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyl-Einheit ψ mit Hilfe von NEXAFS[16, 24, 25] und IRRAS[24] oder durch die Bestimmung der Schichtdicke d mit XPS[32] möglich. In Abbildung 4.29 ist zu sehen, wie φ von ψ bzw. d abhängt.

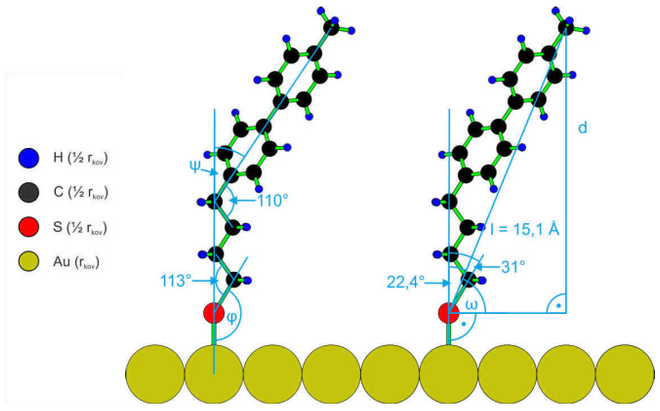


Abbildung 4.29:Geometrie des BP4-Moleküls auf Gold(111).

Die konstanten Winkel und interatomaren Abstände des BP4-Moleküls wurden mit GAUSSIAN[40] berechnet. Die Alkyl-Kette wird aufgrund ihrer sehr hohen Rotationsenergiebarriere von 21 kJ/mol[38] als ein starres System angesehen. Ändert sich φ,

ändert sich ψ proportional dazu. Der Winkel zwischen Schwefel und dem Alkylgerüst ist um 3° größer, als der Winkel zwischen dem Alkylgerüst und der Biphenyl-Einheit. Aufgrund dessen schließen φ und ψ einen Winkel von 183° ein. Daraus folgt:

$$\varphi = -\psi + 183° \tag{4.3}$$

Der Winkel ω, der sich aus der Schichtdicke ergibt, ist ebenfalls proportional zu φ. Es gilt:

$$\omega - (\varphi - 90°) = 31° - 22{,}4° \tag{4.4}$$

Daraus folgt:

$$\varphi = \omega + 81{,}4° \tag{4.5}$$

Für die Schichtdicke gilt:

$$\sin\omega = \frac{d}{15{,}1\ \text{Å}} \tag{4.6}$$

Kombination von Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6 ergibt:

$$\varphi = \sin^{-1}\left(\frac{d}{15{,}1\ \text{Å}}\right) + 81{,}4° \tag{4.7}$$

Tabelle 2.5 auf Seite 44 listet verschiedene Werte für ψ auf, die größtenteils aus NEXAFS-Experimenten gewonnen wurden. Zur Auswertung dieser Messdaten ist die Kenntnis des Drehwinkels ς zwischen den Phenyl-Ringen notwendig, da der Winkel $\ddot{\imath}$ zwischen der Oberflächennormalen und dem Übergangsdipolmoment μ der Schwingung der Phenyl-Ringe aus der Ebene gemessen wird, der über Gleichung 4.8 mit ψ verbunden ist.[16, 24]

$$\psi = \sin^{-1}\left(\frac{\cos\ddot{\imath}}{\cos\varsigma}\right) \tag{4.8}$$

Je nachdem wie groß ς für die Rechnung angenommen wird, ergeben sich sehr unterschiedliche Werte für ψ (Tabelle 2.5). Die Bindung zwischen den beiden Ringen besitzt nur eine geringe Rotationsbarriere (6 kJ/mol[22]). Aufgrund dessen ist aus sterischen Gründen wahrscheinlich, dass der Winkel vorliegt, bei dem die geringste Raumausdehnung parallel zur Oberfläche vorliegt. So kann die höchste Packungsdichte erreicht werden. Dafür muss aber auch der Winkel σ zwischen der Ebene des Alkyl-Gerüsts und dem unteren Phenyl-Ring berücksichtigt werden. Der geringste Raumbedarf ergibt sich bei $\sigma = 45°$.

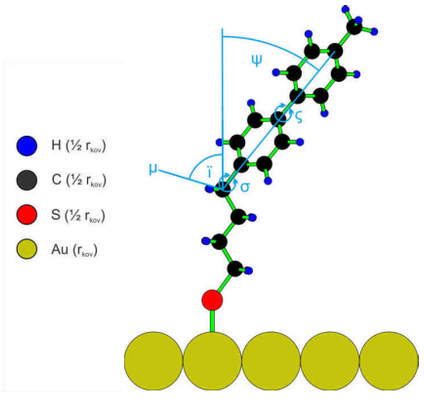


Abbildung 4.30: Drehwinkel innerhalb des BP4-Moleküls.

In der Literatur sind verschiedene Angaben für ς vorhanden: 0°[82, 83] aus Biphenyl-Kristall-Daten und 61°[24] aus der Kombination von IRRAS- und NEXAFS-Ergebnissen. Abbildung 4.31 zeigt die Raumausdehnung der BP4-Moleküle in Abhängigkeit von ς.

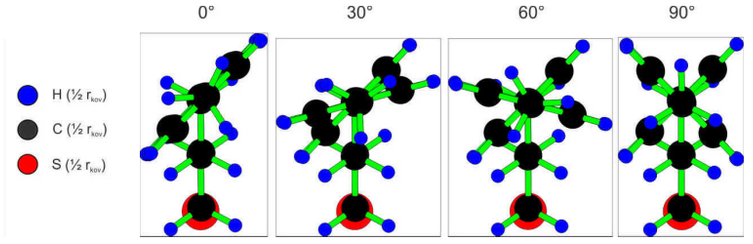


Abbildung 4.31: verschiedene Werte für den Winkel zwischen den Phenylringen ς; Ansicht von oben.

Wie in Abbildung 4.31 zu sehen ist, ist die räumliche Ausdehnung des BP4-Moleküls bei den Winkeln 30° und 60° um 31 % höher als bei den Winkeln 0° und 90°. Deshalb ist es plausibler, dass ς entweder 0° oder 90° beträgt.

Abbildung 4.32 zeigt das BP4-Molekül in der Seitenansicht. Bei $\varsigma = 0°$ kommt es zu einer Überlappung der van-der-Waals-Radien von Wasserstoffen um 0,5 Å (violette Linien in Abbildung 4.32). Für das in dieser Arbeit verwendete Modell der α-Phase wird deshalb angenommen, dass $\varsigma = 90°$ ist. Gleichung 4.8 ist für diesen Fall mathematisch nicht definiert ($\cos 90° = 0$). ς ist mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden nicht zugänglich. Die mit XPS bestimmbare Schichtdicke bzw. Molekülhöhe ist unabhängig von ς.

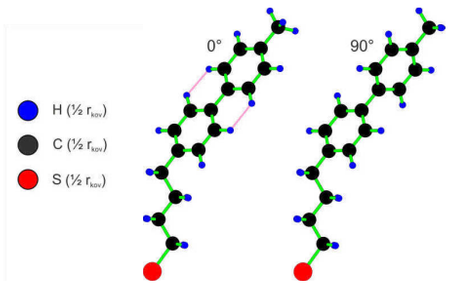


Abbildung 4.32: verschiedene Werte für den Winkel zwischen den Phenylringen ς; Seitenansicht.

In Abbildung 4.33 sind φ und d in Abhängigkeit von ψ nach Gleichung 4.3 bzw. Gleichung 4.9, die sich aus Gleichung 4.7 ableitet, aufgetragen.

$$d = 15{,}1 \cdot \sin(-\psi + 101{,}6°) \tag{4.9}$$

Um der großen Spanne an Literaturwerten von ψ gerecht zu werden, sind Werte von 24° bis 74° aufgetragen.

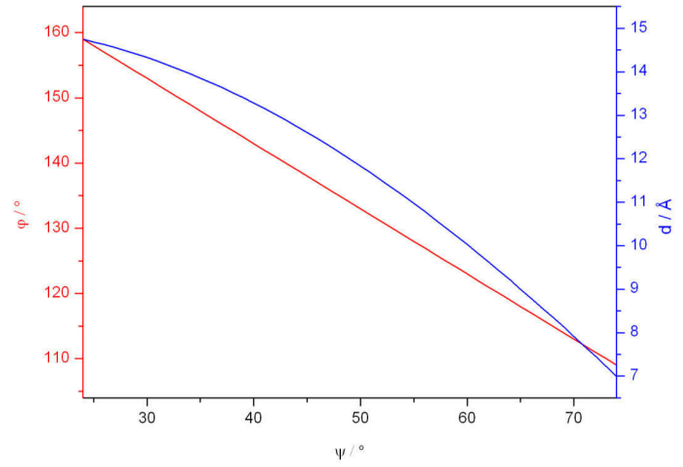


Abbildung 4.33: Au-S-C-Winkel φ und Höhe h der Moleküle in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyleinheit ψ.

In Abbildung 4.33 ist zu sehen, dass φ mit zunehmendem ψ abnimmt. Die Dicke d der BP4-Schicht nimmt ebenfalls mit steigendem ψ ab.

Da die Schichtdicke aus XPS-Daten zugänglich ist, lassen sich so auch Rückschlüsse auf die Geometrie der adsorbierten Moleküle ziehen. Der Quotient aus der Intensität eines durch eine geschlossene, homogene α-Schicht gedämpften Au4f-Signals und der Intensität eines ungedämpften Au4f-Signals einer sauberen Probe ist abhängig von der Schichtdicke (siehe Kapitel 2.3.3):

$$\frac{I(Au)}{I(Au_0)} = e^{-d/\lambda_A} \tag{4.10}$$

Die Absorptionslänge λ_A hängt von mehreren Faktoren ab. Für komplexe organische Verbindungen wie Biphenyl-Alkyl-Thiole, empfiehlt es sich auf Gleichungen zurückzugreifen, die die Absorptionslänge aus der kinetischen Energie des Photoelektrons und einigen Materialeigenschaften ableiten. Tanuma, Powell und Penn haben dazu einige Arbeiten vorgelegt.[84, 85] Der Wert der Absorptionslänge wird demnach bestimmt durch die kinetische Energie des Photoelektrons E_k, die Plasmonenenergie der freien Elektronen E_p, einen empirischen Parameter β, die Breite der Bandlücke E_g, die Zahl der Valenzelektronen N_V, die molare Masse M des adsorbierten Materials und die Volumendichte ρ der geschlossenen, homogenen Schicht. Gleichung 4.11[86] wurde für organische Materialien mit Dichten zwischen 0,93 und 1,58 g/cm^3 und Bandlücken zwischen 0 und 7 eV, für kinetische Energien zwischen 50 und 2000 eV ermittelt.[85]

$$\lambda_A = \frac{E_k}{E_p^2\left\{\beta \ln(0{,}191\rho^{-0{,}5}E_k) - \frac{(1634 - 0{,}91E_p)}{829{,}4E_k} + \frac{4429 - 20{,}8E_p}{829{,}4E_k^2}\right\}}$$

$$\text{mit } \beta = -0{,}1 + 0{,}944\left(E_p^2 + E_g^2\right)^{-0{,}5} + 0{,}069\rho^{0{,}1}$$

$$\text{und } E_p = 28{,}8\left(\frac{N_V\rho}{M}\right)^{0{,}5} \tag{4.11}$$

Die Volumendichte ρ hängt von d und damit auch von ψ ab:

$$\rho = \frac{M \cdot n}{N_A \cdot A \cdot d} \tag{4.12}$$

Die von der Ausrichtung der Moleküle unabhängigen Parameter sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Tabelle 4.8: Parameter zur Bestimmung der Absorptionslänge λ_A.

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
kinetische Energie Photoelektron	E_{kin}	1165,4[60]	eV
Bandlückenenergie	E_g	4,77[32]	eV
molare Masse	M	255,398	g/mol
Zahl der Valenzelektronen	N_v	93	-
Fläche der α-Einheitszelle	A	345,7	$Å^2$
Moleküle pro Einheitszelle	n	16	-
Avogadro-Konstante	N_A	$6{,}022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}

Kombinieren der Gleichungen 4.3 bis 4.12 und einsetzen der festen Parameter aus Tabelle 4.8 führt zu Gleichung 4.13:

$$\frac{I(Au)}{I(Au_0)} = e^{\left(-5{,}09\left\{\left(-0{,}1+0{,}944\left(\frac{392{,}6}{\sin(101{,}6-\psi)}+22{,}75\right)^{-0{,}5}+0{,}07(\sin(101{,}6-\psi))^{-0{,}1}\right)\ln\left(195\cdot(\sin(101{,}6-\psi))^{0{,}5}\right)\right\}\right)}$$

$$-\frac{\left(1634-18{,}03(\sin(101{,}6-\psi)^{-0{,}5})\right)}{966583}+\frac{4429-412{,}1(\sin(101{,}6-\psi)^{-0{,}5})}{1{,}13\cdot 10^9}\Bigg\}\Bigg)$$

4.13

In Abbildung 4.34 ist die Dämpfung des Au4f-Signals als Funktion des Winkels ψ nach Gleichung 4.13 aufgetragen.

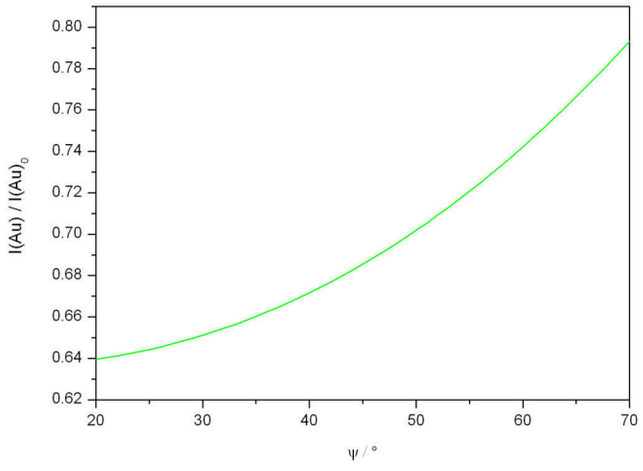


Abbildung 4.34: Dämpfung des Au4f-XPS-Signals in Abhängigkeit vom Winkel ψ.

Aus der experimentell bestimmten Dämpfung des Au4f-XPS-Signals, kann, mit Hilfe der Funktion in Abbildung 4.34, der Winkel ψ abgeschätzt werden.

Abbildung 4.35 zeigt die Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen, homogenen, zur α-Phase angeordneten BP4-Schicht auf der Probe.

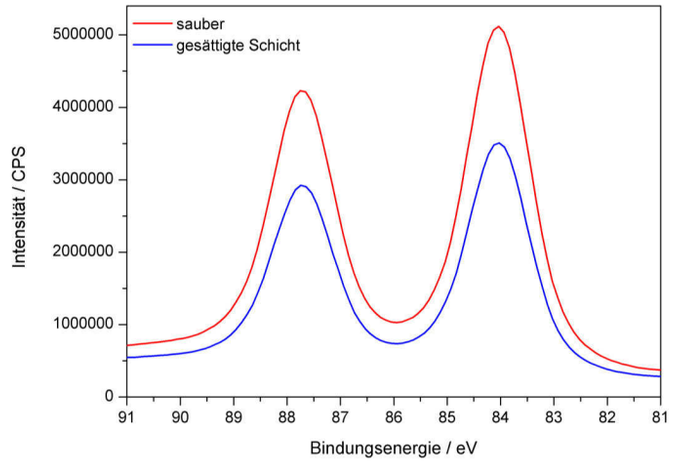


Abbildung 4.35: Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen BP4-Schicht der α-Phase.

Die Auswertung der Au4f-Peak-Fits (Kapitel 2.3.3) der XPS-Spektren in Abbildung 4.35 ergibt ein Intensitätsverhältnis von $I(Au)/I(Au)_0 = 0{,}669$. Aus Abbildung 4.34 kann damit ein Wert von $\psi = 39°$ abgelesen werden. Das entspricht einer Schichtdicke von d = 13.4 Å, einem Au-S-C-Winkel von $\varphi = 144°$, einer Volumendichte von $\rho = 1{,}46\ g/cm^3$ und einer Absorptionslänge von $\lambda = 33{,}38$ Å.

Nachdem die Frage nach der Geometrie der BP4-Moleküle in der α-Phase geklärt ist, muss die Einheitszelle gefüllt werden. Aus den LEED-Ergebnissen dieser Arbeit und denen von Kazempoor[56] ergibt sich eine $\left(6 \times 2\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle. Aus den STM-Bildern, die in Abbildung 4.38 dargestellt sind, wurden von Cyganik et al.[16] und Su et al.[26] jeweils $\left(3 \times 5\sqrt{3}\right)$-Wiederholeinheiten bestimmt, die 8 Moleküle enthielten. Kazempoor[56] verdoppelte daraufhin die LEED-Einheitszelle in $1\bar{1}2$-Richtung und füllte diese mit 16 Molekülen (Abbildung 4.3 auf Seite 59). Für die im STM bestimmte Länge von $5\sqrt{3}$[16, 26] wurde von Kazempoor[56] angenommen, dass sie einem 20-prozentigen Messfehler unterliegt.

Die Annahme einer $\left(6 \times 4\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle, die mit 16 Molekülen gefüllt ist, wird in dieser Arbeit geteilt (siehe auch Tabelle 4.8). Jedoch werden andere Ausrichtungen und

Adsorptionsplätze für die BP4-Moleküle vorgeschlagen, die den vermeintlichen Widerspruch zwischen LEED- und STM-Ergebnissen aufklären können.

Abbildung 4.36 zeigt die in dieser Arbeit postulierte Einheitszelle der α-Phase auf Gold(111). Die Längen der Einheitsvektoren sind 17,30 Å und 19,98 Å. Sie schließen den Winkel 90° ein. Die Einheitszelle hat die Fläche 345,70 Å^2. Es befinden sich 16 Moleküle in der Einheitszelle. Damit ergibt sich ein Bedeckungsgrad von $\theta = 0{,}33$ und eine Fläche von 21,61 Å^2 pro Molekül. Die Ausrichtungen und Adsorptionsplätze der BP4-Moleküle werden zunächst vorgeschlagen und im Laufe dieses Kapitels begründet.

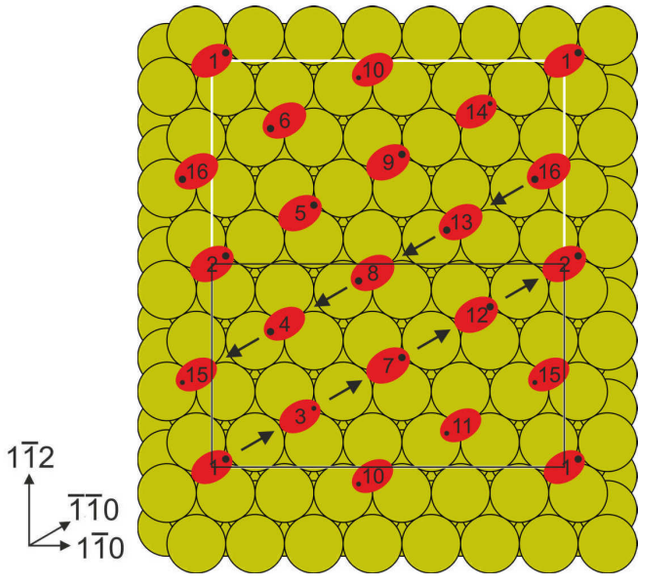


Abbildung 4.36: Einheitszelle der α-Phase auf Gold(111).
Die roten Ovale stellen die BP4-Moleküle dar. Der schwarze Punkt in den Ovalen gibt an, in welche Richtung die Biphenylringe gekippt sind. Die schwarze Linie symbolisiert die $(6 \times 2\sqrt{3})$-Einheitszelle, die sich aus der Auswertung der LEED-Ergebnisse ergibt.

In Abbildung 4.36 ist zu sehen, dass die Moleküle 1 und 2 die gleiche Ausrichtung und den gleichen Adsorptionsplatz besitzen. Das Molekül 15, das sich in $1\bar{1}2$-Richtung zwischen Molekül 1 und 2 befindet, hat eine andere Ausrichtung und einen anderen Adsorptionsplatz. Das Molekül 10 auf der $1\bar{1}0$-Achse befindet sich ebenfalls auf einem von 1 und 2

unterschiedlichen Adsorptionsplatz mit einer anderen Ausrichtung. Dies alles ist in Übereinstimmung mit der nach LEED bestimmten Einheitszelle (schwarze Linie).
DFT-Rechnungen[19] haben ergeben, dass Biphenyl-Alkyl-Thiole zwischen der fcc- und bridge-Position adsorbieren (Abbildung 4.37).

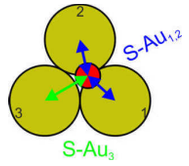


Abbildung 4.37: Adsorptionsplätze des Schwefels auf der Au(111)-Oberfläche.

Der Abstand zu den beiden Brücken-Atomen S-$Au_{1,2}$ wurde konstant mit 2,5 Å angegeben, während der Abstand zum dritten Goldatom S-Au_3 abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffe in der Alkyl-Kette variiert. Der Schwefel befindet sich dabei entweder näher bei der bridge- oder näher bei der fcc-Position. Bei einer geraden Anzahl von Kohlenstoffen ist S-Au_3 in der Regel länger. Somit befindet sich der Schwefel näher an der bridge-Position. Aus dem berechneten S-Au_3 = 2,85 Å[19] für BP4, ergibt sich eine Höhe des Schwefels von 1,99 Å über der Goldebene.
Theoretisch sollte der Adsorptionsplatz der BP4-Moleküle also zwischen der bridge- und der fcc-Position liegen. Für das in dieser Arbeit verwendete Modell wird jedoch davon ausgegangen, dass der Adsorptionsplatz mit der Ausrichtung der Moleküle zusammenhängt. Die Geometrie der BP4-Moleküle in Abbildung 4.29 beruht auf der Annahme, dass die Biphenylringe so besser wechselwirken können. Daher ist anzunehmen, dass ihre Kippung in einer bestimmten Richtung dieselbe ist und zwar in die Richtung, in der die intermolekularen Abstände am geringsten sind. Dabei wechselwirkt bei gleicher Kippung immer der untere Ring mit den unteren Ringen der Nachbar-Moleküle sowie der obere Ring mit den oberen Ringen der Nachbar-Moleküle. Ausgehend von einer Position zwischen bridge- und fcc-Adsorptionsplatz führt eine Kippung des BP4-Moleküls in Richtung des bridge-Adsorptionsplatzes dazu, dass der Schwefel auf der bridge-Position adsorbiert. Eine Kippung in Richtung der fcc-Position führt zu einem fcc-Adsorptionsplatz. Im Modell in Abbildung 4.36 befinden sich die Moleküle in $\bar{1}\bar{1}0$-Richtung auf den bridge-Adsorptionsplätzen. Die Moleküle in die entgegengesetzte Richtung befinden sich auf den fcc-Adsorptionsplätzen. Die Moleküle sind entlang der $1\bar{1}0$- und $1\bar{1}2$-Richtung abwechselnd in $\bar{1}\bar{1}0$-Richtung bzw. 110-Richtung gekippt (schwarze Pfeile in Abbildung

4.36). Aus der Kippung ergeben sich die Adsorptionsplätze. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, können diese Ausrichtungen und Adsorptionsplätze der BP4-Moleküle sowohl die LEED- als auch die STM-Ergebnisse erklären. Es wird in dieser Arbeit eine einheitliche Höhe von 1,99 Å für beide Adsorptionsplätze angenommen.

Abbildung 4.38 zeigt die von Cyganik et al.[16] und Su et al.[26] gemessenen STM-Bilder der α-Phase von BP4 auf Gold(111). Es wurde in beiden Fällen die gleiche Wiederholeinheit angegeben. Jedoch gibt es Kontrastunterschiede. Im STM-Bild von Cyganik et al.[16] ist, neben den Molekülen auf den Einheitszellenecken, auch das von der rechten unteren Ecke in $\bar{1}\bar{1}0$-Richtung ausgehende Molekül heller, als die übrigen Moleküle in der Einheitszelle (roter Kreis in Abbildung 4.38 a.).

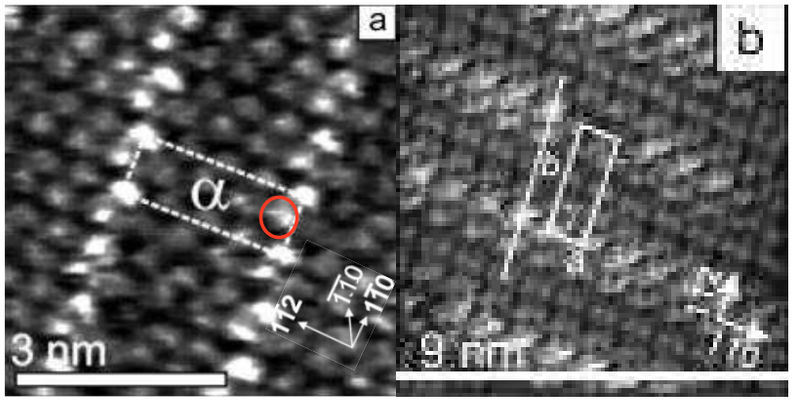


Abbildung 4.38: STM-Wiederholeinheit der α-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26].

Im STM, gleiche elektronische Eigenschaften der Moleküle vorausgesetzt, werden die Abstände zwischen der STM-Spitze und den adsorbierten Molekülen und damit indirekt die Molekülhöhen bestimmt. Aus der periodischen Anordnung gleich heller und damit gleich hoher Moleküle wird eine Wiederholeinheit angegeben. Wenn alle Moleküle auf der Oberfläche gleich hoch sind und die Höhendifferenz sich aus unterschiedlichen Adsorptionsplätzen ergibt, dann ist die Wiederholeinheit äquivalent zur Einheitszelle. Die im LEED bestimmte Einheitszelle ist abhängig vom Streuquerschnitt des gesamten Moleküls. Sie repräsentiert eine periodische Anordnung der Moleküle abhängig von deren Adsorptionsplätzen und ihrer Ausrichtung.

In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell wird angenommen, dass sich die Höhenunterschiede in Abbildung 4.39 aus der unterschiedlichen Orientierung der

Wasserstoffe der terminalen Methyl-Gruppe ergeben. Bei den Temperaturen, bei denen die STM-Bilder aufgenommen worden sind, ist die Bindung zwischen dem obersten Phenylring und der Methyl-Endgruppe prinzipiell frei drehbar.[42] Dann aber müssten die helleren Moleküle zufällig angeordnet sein, was sie eindeutig nicht sind. Folglich muss die Drehung um diese Achse sterisch gehindert sein. Aber nicht alle Methyl-Endgruppen sind gleich orientiert, weil sonst kein Höhenunterschied im STM messbar wäre. Wichtig ist hierbei zu beachten, dass die Schichtdicke, die zuvor mit XPS bestimmt wurde, die Wasserstoffatome aufgrund ihres geringen Streuquerschnitts ignoriert. Im STM hingegen wechselwirkt das am höchsten gelegene Atom des BP4-Moleküls mit der STM-Spitze. Dies wäre dann ein Wasserstoff der terminalen Methyl-Gruppe.

Su et al.[26] haben bei ihren STM-Bildern ein Höhenprofil aufgenommen. Abbildung 4.39 zeigt den „Linescan“ in $\bar{1}1\bar{2}$-Richtung.

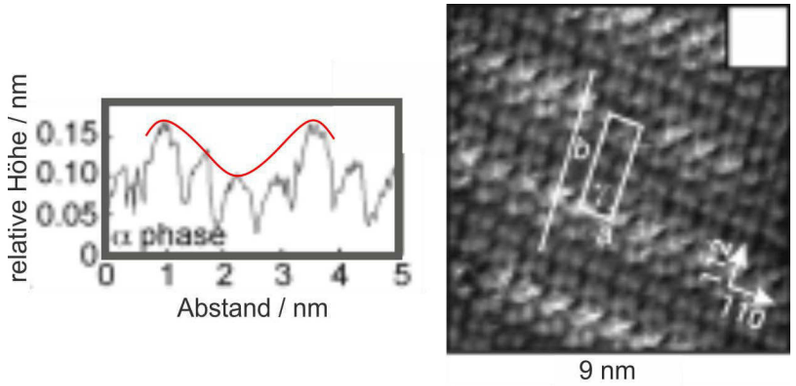


Abbildung 4.39: STM-Linescan in $\bar{1}1\bar{2}$-Richtung von der α-Phase auf Gold(111) nach Su et al.[26]

Im „Linescan“ in Abbildung 4.39 lassen sich in $\bar{1}1\bar{2}$-Richtung vier unterschiedlich hohe BP4-Moleküle identifizieren. Die Drehung um die Bindung zwischen dem obersten Phenylring und der Methyl-Endgruppe hat bezüglich der Wasserstoffatome eine 3-zählige Drehachse. Bei vier unterschiedlichen Molekülen wäre das eine Drehung um jeweils 30°, bis der Ausgangszustand wieder erreicht ist (Abbildung 4.40).

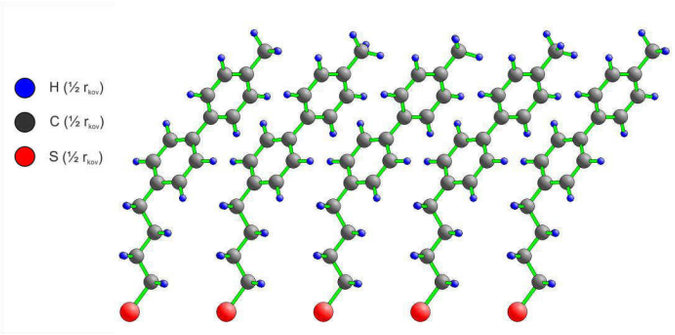


Abbildung 4.40: Drehung der terminalen Methyl-Gruppe des BP4-Moleküls um 30°

Abbildung 4.41 zeigt eine simulierte Kurve mit den relativen Molekülhöhen in Abhängigkeit von der Drehung um jeweils 30°.

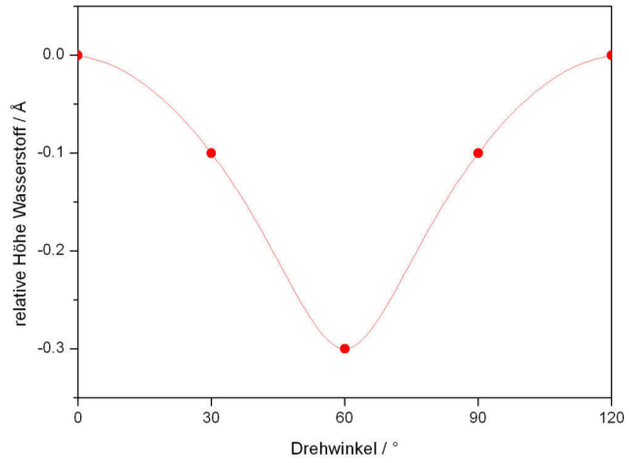


Abbildung 4.41: relative Höhenunterschiede der Wasserstoffe in Abhängigkeit von der Rotation um die Bindung zwischen dem oberen Phenylring und der terminalen Methyl-Gruppe.

Das simulierte Höhenprofil in Abbildung 4.41 entspricht ungefähr dem aus Abbildung 4.39, auch wenn die absoluten Zahlen nicht übereinstimmen. Ein Höhenunterschied von 0,1 bis 0,3 Å sollte ausreichen, um im STM einen Kontrast zu erzeugen.[87] Bei dem in Abbildung 4.38 vorhandenen Kontrast erscheinen nur die höchsten Moleküle (0°) hell und allen anderen (30°, 60° und 90°) dunkel. Ein Helligkeitsgradient, der aufgrund des Höhenprofils sichtbar

sein sollte, ist nicht erkennbar. Abbildung 4.42 zeigt eine Simulation des „Linescans“ aus Abbildung 4.39. Zu sehen sind von unten nach oben die Moleküle 1, 13, 2, 11 und 1 aus Abbildung 4.36 mit den Drehwinkeln 0°, 30°, 60°, 90° und 120°. Die hellen Moleküle sind blau gekennzeichnet.

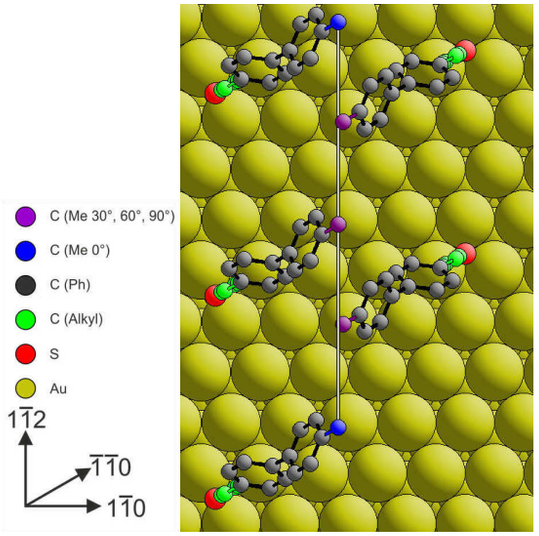


Abbildung 4.42: simulierter STM-Linescan der α-Phase von BP4 auf Gold(111).
Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt.

Eine Anordnung der Moleküle wie in Abbildung 4.42 könnte somit das Höhenprofil in Abbildung 4.39 erzeugen. Zu beachten ist, dass die Moleküle, die an der Oberfläche der Schicht eine Reihe bilden (und vom STM gescannt werden), von ihren Adsorptionsplätzen her nicht auf einer Reihe liegen und nicht gleich orientiert sind. Aber genau dadurch und durch ihre räumliche Ausdehnung bilden sie an der Oberfläche eine Reihe.

Abbildung 4.43 zeigt die Einheitszelle der α-Phase gefüllt mit Modellen der BP4-Moleküle. Dargestellt sind die Molekülatome mit halben kovalenten Radien, damit die Bindungen zwischen den Atomen sichtbar werden. Die Atome der Goldunterlage sind mit kovalentem Radius abgebildet. Bei der Verwendung der van-der-Waals-Radien würde aus dem zweidimensionalen Blickwinkel der Eindruck erweckt werden, eine Überlappung der Radien würde stattfinden, obwohl sich die Atome nicht in der selben Ebene befinden.

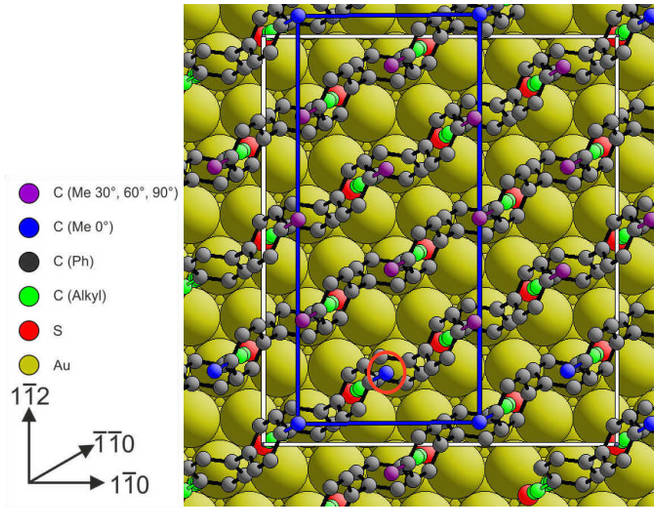


Abbildung 4.43: Einheitszelle der α-Phase von BP4 auf Gold(111).
Die weißen Linien symbolisieren die Einheitszelle. Die blauen Linien symbolisieren die STM-Wiederholeinheit.
Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt.

Durch die in Abbildung 4.43 dargestellte Anordnung der BP4-Moleküle lassen sich sowohl die aufgenommen LEED-Bilder (Abbildung 4.21) als auch die helleren Moleküle im STM (Abbildung 4.38) erklären. Die blau dargestellten Methyl-Gruppen entsprechen den helleren Molekülen im STM. In jeder Reihe in 1$\bar{1}$2-Richtung gibt es ein höheres und damit ein helleres Molekül im STM und drei niedrigere und damit dunklere Moleküle. Das erklärt das von der rechten unteren Ecke der Einheitszelle in $\bar{1}\bar{1}$0-Richtung ausgehende hellere Molekül (roter Kreis in Abbildung 4.38 a. und Abbildung 4.43).
In Tabelle 4.9 sind die Drehwinkel der terminalen Methyl-Gruppe für alle 16 Atome in der Einheitszelle aufgelistet. Die Nummerierung entspricht der aus Abbildung 4.36.

Tabelle 4.9: Orientierungen der terminalen Methyl-Gruppe.

Molekülnummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Winkel / °	0	60	30	0	90	60	30	30	90	90	90	60	30	0	0	60

Betrachtet man einen seitlichen Schnitt entlang der $1\bar{1}0$-Richtung, so lassen sich die interatomaren Abstände besser erkennen (Abbildung 4.44).

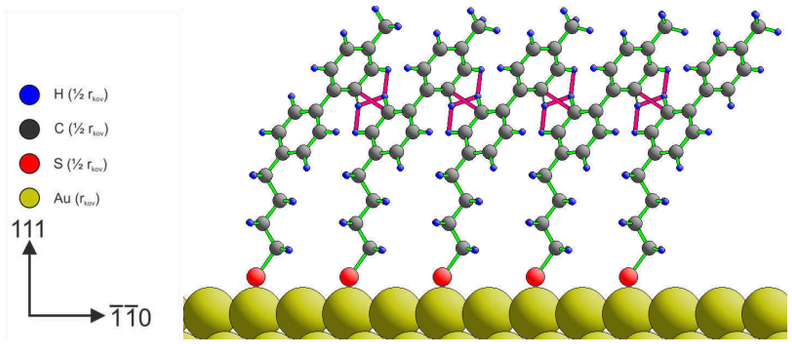


Abbildung 4.44: BP4-Moleküle der α-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche.
Die violetten Striche symbolisieren eine Überlappung von van-der-Waals-Radien.

Der Abstand der Schwefel-Atome in $1\bar{1}0$-Richtung beträgt 4,988 Å. In einigen Fällen (rosa dargestellt) überlappen die van-der-Waals-Radien zwischen Atomen benachbarter Moleküle aufgrund der zu geringen Abstände. Die C-C-Abstände betragen 2,2 Å. Die H-H-Abstände betragen 1,4 Å.

Es kommt jedoch auch zu Überlappung von van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatomen zwischen den einzelnen Reihen. Beispielhaft lässt sich das an den Molekülen 2, 3, 5 und 8 aus Abbildung 4.36 beschreiben (Abbildung 4.45).

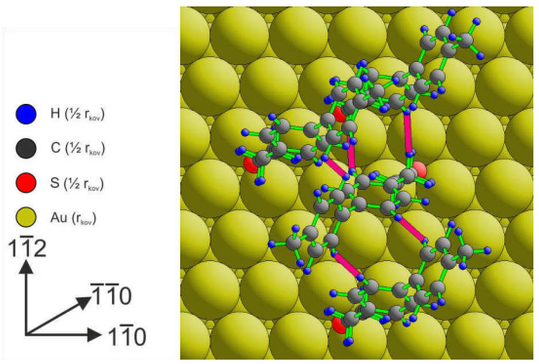


Abbildung 4.45: Überlappung (violett) der van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatomen der BP4-Moleküle in der α-Phase auf Gold(111).

Die zu geringen H-H-Abstände in Abbildung 4.45 betragen 1,4, 1,8 und 2,1 Å.

Tabelle 4.10: van-der-Waals-Radien von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel.[88]

Element	**H / Å**	**C / Å**	**S / Å**
van-der-Waals-Radius	1,2	1,7	1,8

Mit den van-der-Waals-Radien aus Tabelle 4.10 ergibt sich, dass die Wasserstoff-Radien sich um bis zu 1,0 Å und die Kohlenstoff-Radien sich um 1,2 Å überschneiden. Jedoch sind die interatomaren Abstände groß im Vergleich zu kovalenten Bindungen: Wasserstoffmolekül: 0,74 Å[89], Ethanmolekül: C-C = 1,54 Å[90], C-H = 1,09 Å[91].

Als letzte Frage stellt sich, warum sich die α-Phase erst nach dem Heizen bildet. Die BP4-Moleküle adsorbieren aus der Gasphase vermutlich in dem durch die sp^3-Hybridisierung des Schwefels determinierten Au-S-C-Bindungswinkel von 104°. Durch die daraus resultierende starke Kippung der Biphenylringe (siehe Abbildung 2.32), wäre der, für eine regelmäßige Anordnung der Moleküle in einer geschlossenen Schicht, benötigte Platzbedarf, bei einem so hohen Bedeckungsgrad, nicht vorhanden. Vermutlich entsteht ein ungeordneter, unter Spannung stehender, nicht näher definierbarer Zustand. Wird durch das Heizen genug Aktivierungsenergie zur Verfügung gestellt, kann der Au-S-C-Bindungswinkel auf 144° gestreckt werden. Dadurch sinkt der Platzbedarf der Moleküle und sie können sich regelmäßig zur α-Phase anordnen. Der Bedeckungsgrad bliebe dabei derselbe.

4.4 Ergebnisse der δ-Phase

Analog zu Kapitel 4.3.1 sollen in Kapitel 4.4.1 zunächst die beobachteten LEED-Bilder der δ-Phase und die dazu passende Simulationen gezeigt werden. Anschließend wird diskutiert, unter welchen Bedingungen sich die δ-Phase bildet. Dann wird mit Hilfe der XPS-Daten ein quantitativer Vergleich zum Bedeckungsgrad der α-Phase gezogen. In Kapitel 4.4.2 wird ein Strukturmodell für die δ-Phase vorgestellt.

4.4.1 Herstellung der δ-Phase

Von Abbildung 4.46 bis Abbildung 4.50 sind LEED-Bilder der δ-Phase zu sehen.

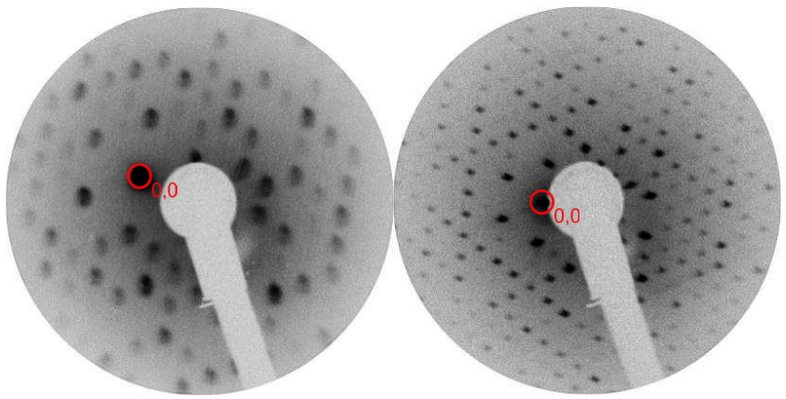


Abbildung 4.46: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 13 eV (links) und 27 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 106 K.

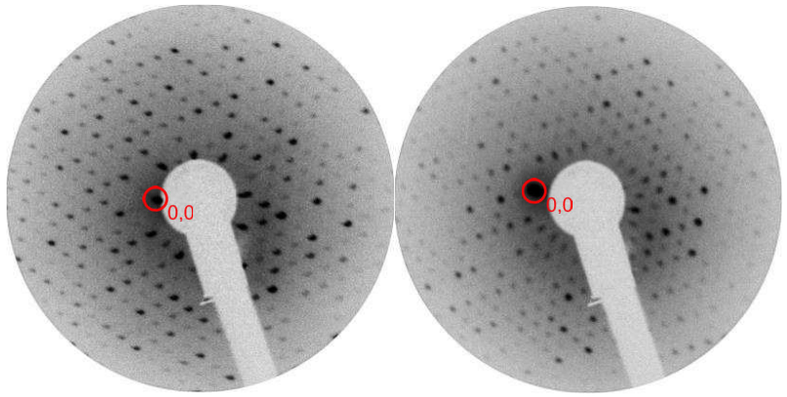


Abbildung 4.47: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 44 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 106 K.

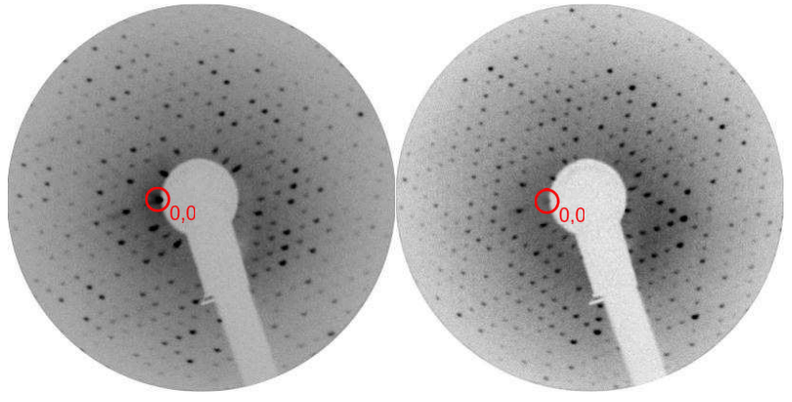


Abbildung 4.48: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 50 eV (links) und 66 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 106 K.

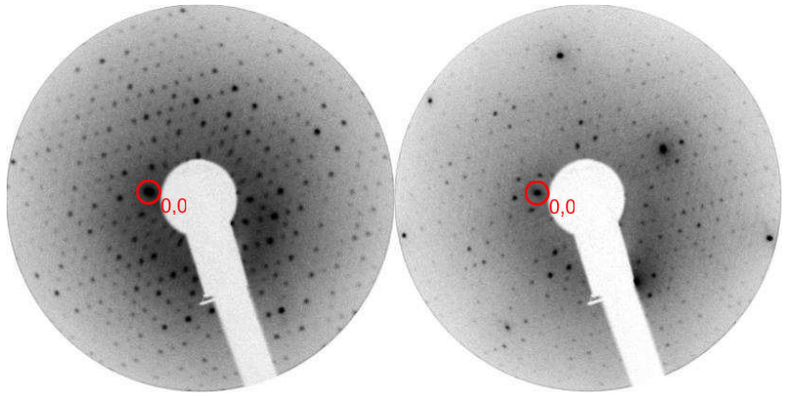


Abbildung 4.49: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 70 eV (links) und 123 eV (rechts).
Gemessen bei einer Temperatur von 106 K.

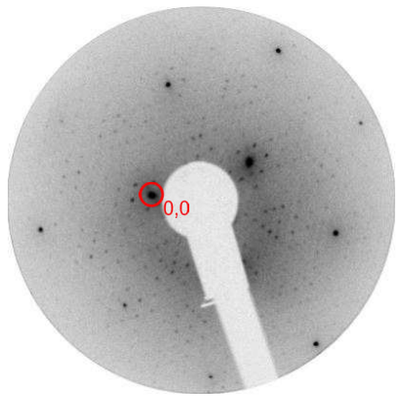


Abbildung 4.50: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 187 eV.
Gemessen bei einer Temperatur von 106 K.

Wie bei der α-Phase wurden LEED-Bilder mit dem Programm Spot-Plotter[80] simuliert und als Maske über die gemessenen Bilder gelegt. In Abbildung 4.51 ist dies exemplarisch für ein LEED-Bild dargestellt, das bei einer Energie von 35 eV aufgenommen wurde. Die blauen Linien sind die Einheitsvektoren des reziproken Gitters der Gold(111)-Oberfläche.

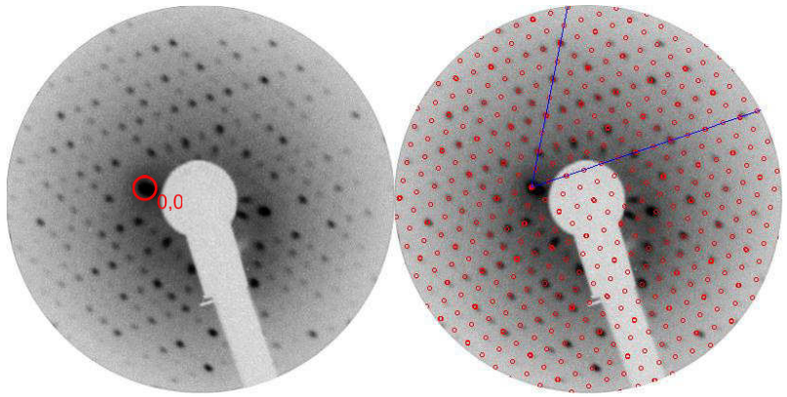


Abbildung 4.51: Gemessene und simulierte[80] LEED-Bilder bei einer Energie von 35 eV

Das simulierte Bild lässt sich durch die rechtwinklige Matrix $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 7 & 14 \end{pmatrix}$ beschreiben. Nach der Wood´schen Notation[51] liegt eine $(7 \times 7\sqrt{3})$-Einheitszelle des Adsorbats vor.

Bei näherer Betrachtung der LEED-Bilder fällt jedoch auf, dass einige Spots fehlen, die nach der Simulation vorhanden sein sollten. Die systematisch fehlenden Spots können durch zwei Gleitspiegelebenen erklärt werden, die sich zueinander senkrecht parallel zu den Achsen der Einheitszelle des Adsorbats befinden[22, 53] Es fehlen alternierend Spots in Richtung der reziproken Einheitsvektoren b_1^* und b_2^* des Adsorbats (Abbildung 4.52). Die fehlenden Spots können mit den Indizes h und k des reziproken Gittervektors g angegeben werden, bei denen es sich um ganze Zahlen handelt (h und $k \in \mathbb{Z}$ = …,-3,-2,-1,0,1,2,3,…) und die über Gleichung 2.3 mit den reziproken Einheitsvektoren verknüpft sind. Die Spots in b_1^*-Richtung fehlen, wenn h = ungerade und k = 0 ist. Die Spots in b_2^*-Richtung fehlen, wenn h = 0 und k = ungerade ist (Details siehe Kapitel 2.2.3).

In Abbildung 4.53, Abbildung 4.54 und Abbildung 4.55 sind Simulationen der LEED-Bilder dargestellt, einmal mit und einmal ohne die Spots, die aufgrund der Gleitspiegelebenen entlang der Einheitsvektoren fehlen würden.

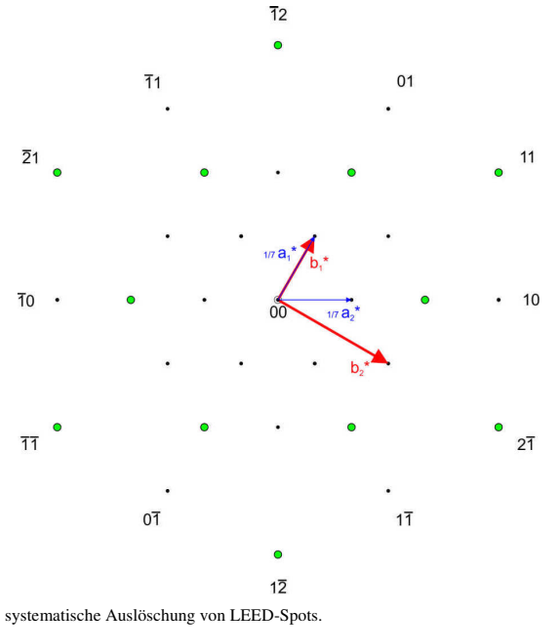


Abbildung 4.52: systematische Auslöschung von LEED-Spots.
Es fehlen alternierend Spots in Richtung der reziproken Einheitsvektoren b_1* und b_2* des Adsorbats. Im LEED sichtbar sind nur die grün markierten Spots. Die eingezeichneten Kristallrichtungen (10, 01, etc.) beziehen sich auf das Gold(111)-Substrat.

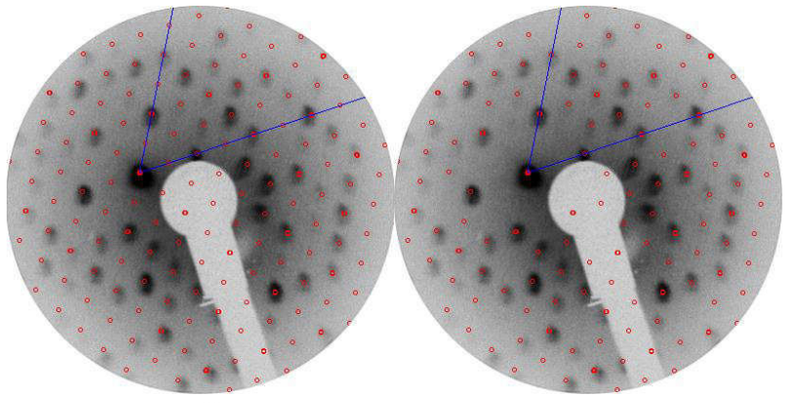


Abbildung 4.53: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 16 eV aufgenommen wurde.

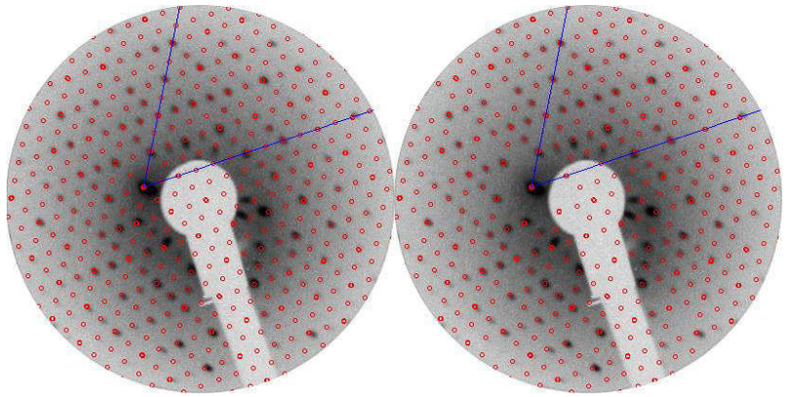


Abbildung 4.54: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 35 eV aufgenommen wurde.

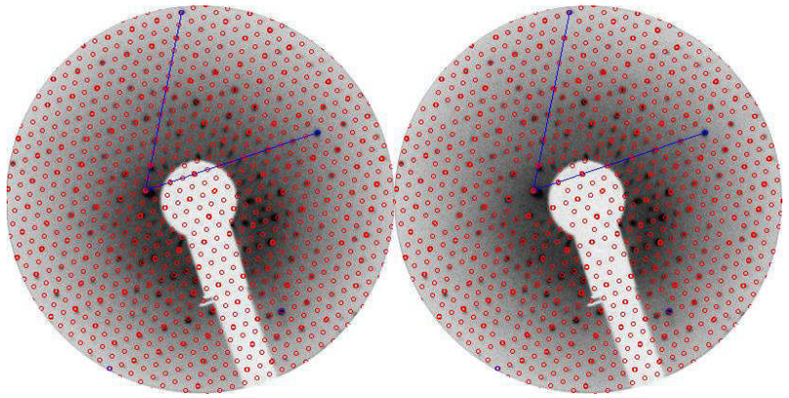


Abbildung 4.55: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 70 eV aufgenommen wurde.

In Abbildung 4.53, Abbildung 4.54 und Abbildung 4.55 ist gut zu sehen, dass überall da, wo sich in der Simulation aus Symmetriegründen keine Spots befinden, in den LEED-Aufnahmen tatsächlich keine Spots zu sehen sind. Die Einheitszelle muss demnach zwei zueinander senkrechte Gleitspiegelebenen enthalten. Die einzige rechtwinklige, ebene kristallografische Gruppe, die diese Bedingung erfüllt ist p2gg (Tabelle 2.2). Eine detaillierte Beschreibung der

Einheitszelle folgt in Kapitel 4.4. In diesem Kapitel soll zunächst diskutiert werden, unter welchen Bedingungen sich die δ-Phase bildet.
In Abbildung 4.56 sind sowohl der maximale als auch der minimale Bedeckungsgrad der α- bzw. δ-Phase anhand der C1s-XPS-Spektren dargestellt.

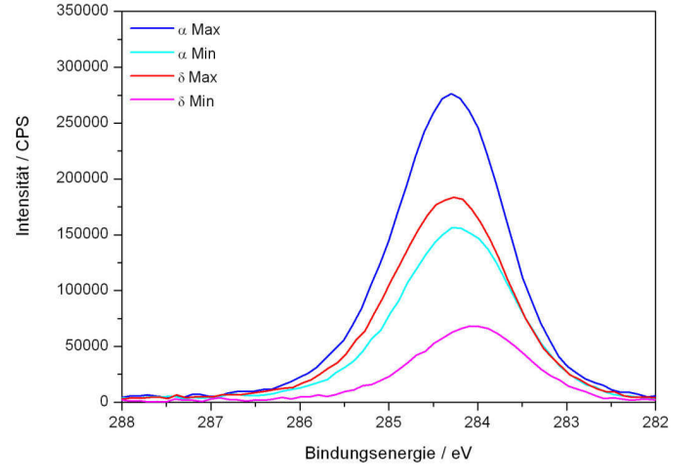


Abbildung 4.56: C1s-XPS-Spektren des jeweils maximalen bzw. minimalen Bedeckungsgrads der α- und δ-Phase.

Tabelle 4.11: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.56.

	Peak Position	**Peakfläche C1s / CPS · eV**
α Max	284,2	443000
α Min	284,1	262000
δ Max	284,2	311000
δ Min	284,0	112000

In Abbildung 4.56 zeigt sich, dass die δ-Phase eine geringere Flächendichte als die α-Phase besitzt. Jedoch gibt es einen Bereich, bei dem sowohl die α- als auch die δ-Phase zu beobachten ist (zwischen dem hellblauen und roten Spektrum in Abbildung 4.56). Darauf soll aber erst in Kapitel 4.5 genauer eingegangen werden. Zunächst soll die δ-Phase für sich selbst beschrieben werden.
Abbildung 4.57 zeigt die C1s-Bindungsenergie in Abhängigkeit von den Flächen des C1s-Photoelektronenpeaks für alle Belegungen bei denen die δ-Phase beobachtet werden

konnte. Der höchste Punkt entspricht dem roten Spektrum aus Abbildung 4.56, der niedrigste dem violetten Spektrum.

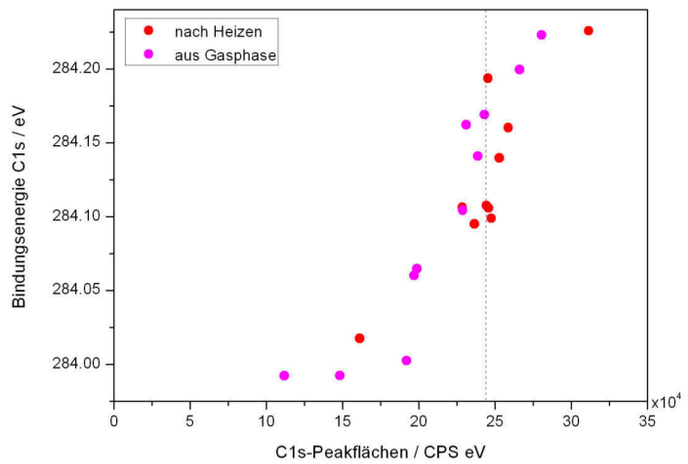


Abbildung 4.57: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den Flächen der C1s-Photoelektronenpeaks für Bedeckungen, bei denen die δ-Phase beobachtet wurde.

Als erstes fällt auf, dass die Bindungsenergie mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt, analog zur Tendenz, die schon für die α-Phase beschrieben wurde. Ein Unterschied zwischen den δ-Phasen, die direkt aus der Gasphase hergestellt wurden und denen die nach Heizen beobachtet wurden, ist nicht zu erkennen. Wie bei der α-Phase gibt es auch hier einen Shift innerhalb ähnlicher Bedeckungsgrade, obwohl die Herstellung der Phasen vergleichbar war. Eine Bewertung der Lage des C1s- sowie des S2p-Photoelektronenpeaks in den unterschiedlichen Phasen soll in Kapitel 4.5.1 erfolgen.

Die δ-Phase lässt sich sowohl direkt aus der Gasphase als auch nach dem Heizen, bei Belegungen von 25 bis 70 % der gesättigten α-Phase, herstellen. Gute LEED-Bilder sind bei Belegungen von 25 bis 55 % der gesättigten α-Phase zu beobachten. Unterhalb ist nur ein diffuses LEED-Bild zu beobachten. Oberhalb sind die Spots im LEED nicht scharf. Daher ist zu vermuten, dass bei einer Menge von 55 % der gesättigten α-Schicht, eine geschlossene, homogene Schicht der δ-Phase vorliegt, dargestellt durch die gestrichelte Linie in Abbildung 4.57. Unterhalb dieses Bedeckungsgrades, befinden sich vermutlich Löcher in der zur δ-Phase angeordneten Schicht oder es bilden sich voneinander isolierte Inseln, die zur δ-Phase angeordnet sind. Oberhalb gibt es scheinbar Bereiche auf der Probe, die nicht zur δ-Phase

angeordnet sind und eine höhere Flächendichte besitzen. Dass die δ-Phase aus der Gasphase bei Bedeckungen unterhalb einer geschlossenen Schicht herstellbar ist zeigt, dass sie in Inseln auf der Oberfläche wächst.

4.4.2 Strukturmodell der δ-Phase

Am Anfang dieses Kapitels werden zunächst alle experimentellen Ergebnisse zusammengefasst. Anschließend wird ein Strukturmodell angegeben.

Die δ-Phase lässt sich sowohl aus der Gasphase als auch nach Heizen herstellen. Der Bedeckungsgrad ist geringer als bei der α-Phase. In ihr stehen die Moleküle weiter auseinander. Die δ-Phase kann wie die α-Phase in Inseln auf der Oberfläche adsorbieren. Sie lässt sich mit einer rechtwinkligen $\left(7 \times 7\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle beschreiben. In der Einheitszelle befinden zwei zueinander senkrechte Gleitspiegelebenen parallel zu den Einheitszellenachsen (ebene kristallographische Gruppe p2gg; Abbildung 2.3).

Aus dem Vergleich der relativen Intensitäten der C1s-XPS-Photoelektronenpeaks der jeweiligen geschlossenen, homogenen Schicht der α- und δ-Phase ergibt sich ein Bedeckungsgrad von $\theta = 0{,}18$ für die Einheitszelle der δ-Phase. Das würde bedeuten, dass die Einheitszelle mit 18 Molekülen (auf 98 Goldatomen) gefüllt ist. Aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie muss die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle durch vier teilbar sein, da jedes Molekül in der Einheitszelle durch Gleitspiegelung an den beiden Achsen insgesamt drei Spiegelmoleküle besitzt. Somit muss die Einheitszelle entweder 16 oder 20 Moleküle enthalten. Der Fehler, der bei dem Vergleich der beiden Intensitäten gemacht wird, ergibt sich aus der unterschiedlichen Dämpfung der C1s-XPS-Signale. Nach dem Modell für die α-Phase stehen die Moleküle in ihr relativ senkrecht. Für die δ-Phase werden relativ flach aufliegende Moleküle angenommen, entsprechend dem Au-S-C-Bindungswinkel φ von 104° (Abbildung 2.32). Deshalb wird das C1s-Signal der α-Phase stärker gedämpft als das der δ-Phase. Die Menge an adsorbierten Molekülen ist bei der α-Phase also höher, als es die C1s-Intensitäten implizieren. Daraus ergibt sich ein niedrigerer Bedeckungsgrad für die δ-Phase als zuvor angenommen. Es wird deshalb im Folgenden von einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0{,}16$ ausgegangen (16 Moleküle pro Einheitszelle). Eine mathematische Bestätigung wird in diesem Kapitel noch nachgeliefert (Gleichung 4.14).

Die δ-Phase besitzt also eine deutlich geringere Flächendichte. In der Regel ist ein hoher Bedeckungsgrad thermodynamisch begünstigt, da so pro Fläche mehr Au-S-Bindungen gebildet werden (siehe auch Kapitel 2.4). Wird jedoch von einem Au-S-C-Bindungswinkel φ von 104°[4] ausgegangen, der aus der Hybridisierung des Schwefels folgt, ergibt sich ein erhöhter Platzbedarf der Moleküle. Sind nur wenige Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert,

kann sich eine geordnete Phase geringer Dichte bilden. Für eine Deformation des Au-S-C-Bindungswinkels besteht dann keine Triebkraft. Ab einem bestimmten Bedeckungsgrad (Details in Kapitel 4.5) ist aufgrund des zu geringen Raumangebots pro Molekül keine geordnete δ-Phase mehr möglich.

Aus $\varphi = 104°$ ergibt sich eine Schichtdicke von $d = 6{,}4$ Å (Abbildung 4.58). Die beiden Phenylringe wurden, in dem in dieser Arbeit verwendeten Modell, so gedreht, dass sie sich in einer Ebene mit der Alkyl-Kette befinden ($\sigma = 0°$, $\varsigma = 0°$), um eine möglichst geringe Ausdehnung parallel zur Au(111)-Oberfläche zu erreichen.

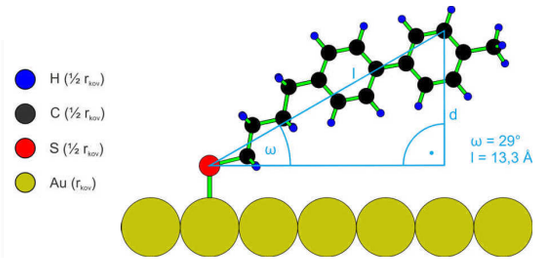


Abbildung 4.58: Höhe des BP4-Moleküls in Abhängigkeit vom Au-S-C-Bindungswinkel φ.

Mit den Gleichungen 4.11 und 4.12 und den Werten aus Tabelle 4.12 kann zunächst die Volumendichte der Schicht ρ und dann die Absorptionslänge λ_A bestimmt werden.

Tabelle 4.12: Parameter zur Bestimmung der Absorptionslänge λ_A.

Parameter	**Symbol**	**Wert**	**Einheit**
kinetische Energie Photoelektron	E_{kin}	1165,4[60]	eV
Bandlückenenergie	E_g	4,77[32]	eV
molare Masse	M	255,398	g/mol
Zahl der Valenzelektronen	N_v	93	-
Fläche der Einheitszelle	A	705,8	$Å^2$
Moleküle pro Einheitszelle	n	16	-
Avogadro-Konstante	N_A	$6{,}022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Schichtdicke	d	6,4	Å

Mit $\rho = 1{,}50$ g/cm^3 und $\lambda_A = 33{,}38$ Å folgt nach Gleichung 4.10: $I(Au)/I(Au)_0 = 0{,}826$. Dieser Wert kann nun mit den experimentellen XPS-Daten verglichen werden. Abbildung 4.59 zeigt die Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen, homogenen, zur δ-Phase angeordneten BP4-Schicht auf der Probe.

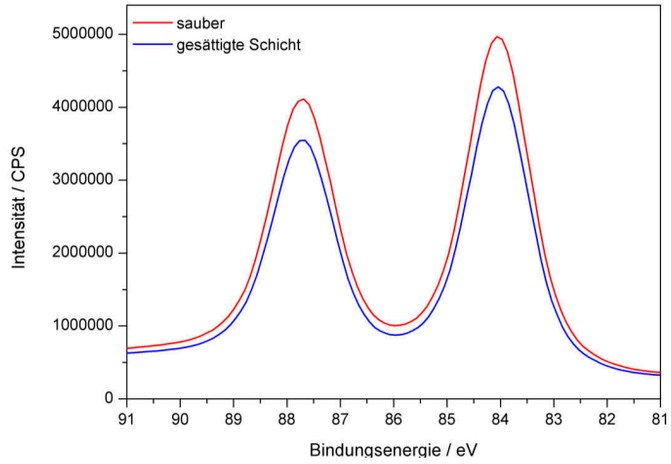


Abbildung 4.59: Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen BP4-Schicht der δ-Phase.

Aus der Auswertung der Au4f-Peak-Fits (Kapitel 2.3.3) der XPS-Spektren Abbildung 4.59 ergibt sich $I(Au)/I(Au)_0 = 0{,}850$. Dies entspricht einer Abweichung von 3 % von dem prognostizierten Wert. Als Grund für diese Abweichung wird vermutet, dass es im Fall von flacher aufliegenden Molekülen nicht so präzise möglich ist, die Schichtdicke aus der Dämpfung des Au4f-Signals zu bestimmen. Wie in Abbildung 4.58 zu sehen ist, ist die Dicke der Schicht abhängig von der Drehung des oberen Biphenyl-Rings. Wenn nur die Höhe der terminalen Methyl-Gruppe berücksichtigt wird, ergibt sich eine Dämpfung von $I(Au)/I(Au)_0 = 0{,}841$, was deutlich näher an dem gemessenen Wert liegt. Eine Drehung des oberen Phenyl-Rings würde aber zu geringeren, intermolekularen Abständen führen (siehe Abbildung 4.63), was sterisch ungünstig ist. Deswegen wird an dem Modell aus Abbildung 4.58 trotz der Abweichung zum gemessenen Wert festgehalten.

Beim Vergleich der Volumendichten beider Phasen fällt auf, dass sie ungefähr gleich sind: $\rho(\alpha) = 1{,}46\ g/cm^3$ vs. $\rho(\delta) = 1{,}50\ g/cm^3$. Die α-Phase besitzt jedoch eine höhere Flächendichte. Die Moleküle stehen dichter beieinander, was zu einem höheren Bedeckungsgrad führt. Die Moleküle in der δ-Phase beanspruchen mehr Fläche bei einer geringeren Höhe. Dies führt zu einer geringfügig höheren Volumendichte als in der α-Phase. Insgesamt ergibt sich somit eine nahezu konstante Volumendichte (und Absorptionslänge) für geordneten SAM-Schichten aus BP4-Molekülen. In der α-Phase ist diese Schicht jedoch mehr als doppelt so dick: 13,4 Å vs. 6,4 Å. Dies führt zu einer deutlich stärkeren Dämpfung des

Au4f-XPS-Signals. Somit ist eine experimentelle Unterscheidung beider Phasen mit XPS möglich.

An dieser Stelle soll unter Berücksichtigung der soeben erhaltenen Ergebnisse gezeigt werden, dass sich aus den XPS-Daten ein Bedeckungsgrad von 0,16 für die δ-Phase ergibt. Das C1s-Signal setzt sich aus der Intensität der Einzelsignale zusammen:

$$I(C) = I(C_1) + I(C_2) + I(C_3) + I(C_4) + \ldots I(C_n) \tag{4.14}$$

Nimmt man an, dass die Intensitäten und Bindungsenergien der einzelnen Kohlenstoffsorten gleich sind, dann folgt:

$$I(C) = n \cdot I(C_1) \tag{4.15}$$

Jedoch wird jedes einzelne C1s-Signal unterschiedlich stark gedämpft, abhängig von seiner Position im Molekül bzw. seine Tiefe in der Schicht. Da die C-C-Abstände im BP4-Molekül nicht konstant sind und einige C-Atome sich auf der gleichen Höhe befinden, ist die Abschätzung der Dämpfung relativ kompliziert. Deshalb wird das Modell einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Alkyl-Kette verwendet (Abbildung 4.60).

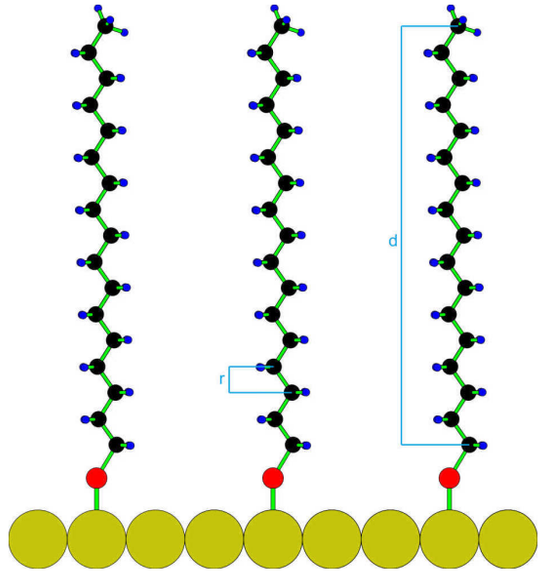


Abbildung 4.60: Modell einer senkrecht zur Gold(111)-Oberfläche stehenden Alkyl-Kette zur Abschätzung der Dämpfung.

Angenommen r ist der Durchschnittliche C-C-Abstand, dann gilt für die gemessene, gedämpfte Intensität des Kohlenstoffs $I(C_m)$:

$$I(C_m) = I(C_1)e^{-0} + I(C_1)e^{-\frac{r}{\lambda_c}} + I(C_1)e^{-\frac{2r}{\lambda_c}} + I(C_1)e^{-\frac{3r}{\lambda_c}} + \dots I(C_1)e^{-\frac{(n-1)r}{\lambda_c}} \quad 4.16$$

$$\text{bzw. } I(C_m) = I(C_1)\sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{ir}{\lambda_c}} \quad 4.17$$

Es gilt:

$$d = (n\text{-}1)r \quad 4.18$$

Wird Gleichung 4.17 als Integral geschrieben und Gleichung 4.18 eingesetzt, dann folgt:

$$I(C_m) = I(C_1)\int_0^{n-1} e^{-\frac{d}{\lambda_c}\frac{i}{(n-1)}}\, di \quad 4.19$$

$$I(C_m) = I(C_1)\cdot\frac{-d}{\lambda_c\cdot(n-1)}\left|e^{-\frac{d}{\lambda_c}\frac{i}{(n-1)}}\right|_0^{n-1} \quad 4.20$$

$$I(C_m) = I(C_1)\cdot\frac{(n-1)\lambda_c}{d}\left(1-e^{-\frac{d}{\lambda_c}}\right) \quad 4.21$$

Um das gemessene C1s-Signal zu korrigieren muss Gleichung 4.15 mit Gleichung 4.21 kombiniert werden:

$$I(C) = \frac{\frac{n}{n-1}\frac{d}{\lambda_c}}{1-e^{-\frac{d}{\lambda_c}}}\cdot I(C_m) \quad 4.22$$

Das C1s-Signal wird in beiden Phasen unterschiedlich stark gedämpft. Damit ergibt sich ein unterschiedliches $I(C_m)$ für α- und δ-Phase. Der Bedeckungsgrad der δ-Phase ergibt sich nach Gleichung 4.23:

$$\theta^\delta = \theta^\alpha\cdot\frac{I(C^\delta)}{I(C^\alpha)} = \frac{1}{3}\cdot\frac{1-e^{-\frac{d^\alpha}{\lambda_c^\alpha}}}{\frac{d^\alpha}{\lambda_c^\alpha}\cdot I(C_m^\alpha)}\cdot\frac{\frac{d^\delta}{\lambda_c^\delta}\cdot I(C_m^\delta)}{1-e^{-\frac{d^\delta}{\lambda_c^\delta}}} \quad 4.23$$

Tabelle 4.13: Parameter für die Berechnung der Dämpfung des C1s-Photoelektronenpeaks.

Parameter	**Symbol**	**α**	**δ**	**Einheit**
C1s-Peakfläche		443430	243017	CPS · eV
Schichtdicke	d	13.4	6.4	Å
kinetische Energie des C1s-Photoelektrons	E_k	964.4	964.4	eV
Absorptionslänge für C1s-Photoelektronen*	λ_c	28.82	28.83	Å

* nach Gleichung 4.11.

Daraus folgt ein Bedeckungsgrad in der δ-Phase von $\theta^{\delta} = 0{,}16$. Die Abschätzung der Dämpfung des Au4f-Signals in den unterschiedlichen Phasen, bekräftigt die Annahme, dass sich 16 Moleküle in der Einheitszelle befinden.

Nach Auswertung der XPS-Daten scheint sich zu bestätigen, dass die Moleküle in der δ-Phase flacher aufliegen. Zusammen mit der aus den LEED-Bildern bestimmten $\left(7 \times 7\sqrt{3}\right)_{p2gg}$-Einheitszelle, kann nun ein Strukturmodell angegeben werden.

Abbildung 4.61 zeigt den schematischen Aufbau einer Einheitszelle der δ-Phase auf einer Gold(111)-Oberfläche. Die Längen der Einheitsvektoren sind 20,19 Å und 34,96 Å. Sie schließen den Winkel 90° ein. Die Fläche der Einheitszelle beträgt 705,81 $Å^2$. Es befinden sich 16 Moleküle in der Einheitszelle. Daraus ergibt sich ein Bedeckungsgrad von θ = 0,16 und eine Fläche pro Molekül von 44,11 $Å^2$. Die α-Phase besitzt, wie bereits zuvor erwähnt, eine deutlich höhere Flächendichte. Selbiges gilt für die weiteren von Kazempoor[56] bestimmten Phasen: β-Phase: 27,0 $Å^2$, γ-Phase: 28,7 $Å^2$. Die Kreise in Abbildung 4.61 geben die Adsorptionsplätze der BP4-Moleküle wieder. Die vier Farben sollen symbolisieren, dass zu jedem Molekül der Einheitszelle aufgrund der beiden Gleitspiegelebenen drei „Spiegelmoleküle“ existieren, deren Adsorptionsplatz und Ausrichtung durch das ursprüngliche Molekül und die Lage der Gleitspiegelebenen bestimmt sind. Die Kreuze und Sterne stellen dar, welcher Gleitspiegelebene eine Symmetrieoperation zuzuordnen ist. Ein Kreuz und ein Stern gleichzeitig bedeuten, dass das Molekül erst um die eine und dann um die andere Gleitspiegelebene verschoben wurde. Aufgrund dieser Bedingungen muss die Einheitszelle, wie zuvor erwähnt, eine Anzahl Moleküle enthalten, die durch vier teilbar ist.

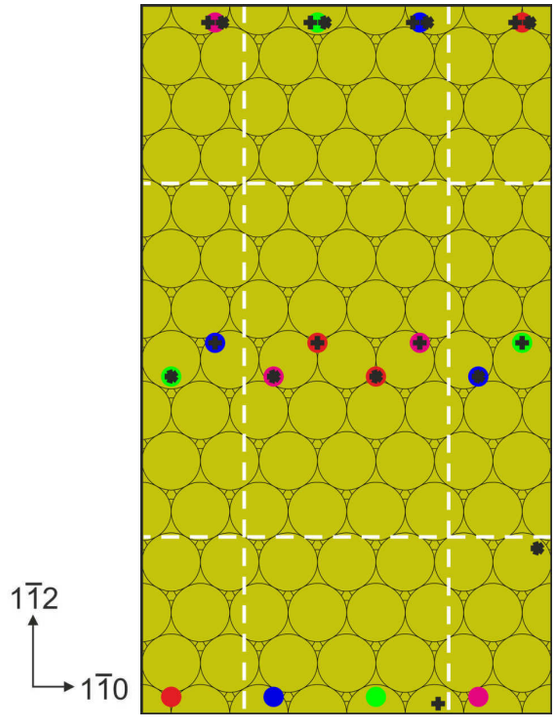


Abbildung 4.61: Einheitszelle der δ-Phase auf Gold(111).
Die roten, blauen, grünen und violetten Kreise beschreiben die Adsorptionsplätze der BP4-Moleküle. Die gestrichelten, weißen Linien symbolisieren die Gleitspiegelebenen. Das Kreuz und der Stern sollen die Gleitspiegelebenen unterscheidbar machen.

Aus der Symmetrie von p2gg ergibt sich eine Einschränkung für die Position der Moleküle. Befindet sich ein Molekül auf den Ecken der Einheitszelle, so ist die jeweilige Position des „Spiegelmoleküls“ nach beiden Gleitspiegelungen dieselbe, und zwar im Zentrum der Einheitszelle (Abbildung 4.62). Wird die Form der Moleküle berücksichtigt, dürfen sich nur solche Moleküle auf den Einheitszellenecken befinden, die zwei Spiegelebenen parallel zu den Gleitspiegelebenen enthalten (z. B. Atome oder senkrecht stehendes Kohlenmonoxid). Da dies bei BP4-Molekülen (wie bei den Symbolen **F** aus Abbildung 4.62) nicht der Fall ist, dürfen sie aus Symmetriegründen nicht auf den Einheitszellenecken liegen.

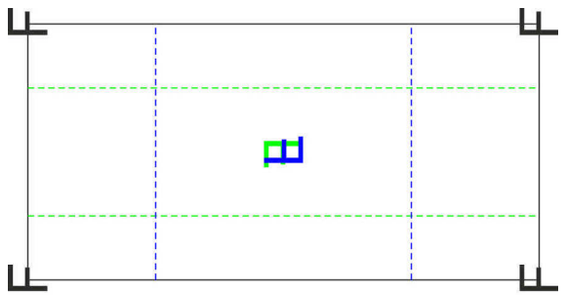


Abbildung 4.62: symmetrieverbotene Positionen in einer p2gg-Einheitszelle.
Die gestrichelten Linien beschreiben die Gleitspiegelebenen. Der Farbcode grün-blau zeigt an welcher Gleitspielebene die Symmetrieoperation durchgeführt wurde. Geglitten wird immer entlang der Einheitsvektoren um ihre halbe Länge.

In Abbildung 4.61 ist zu sehen, dass nur 4 (die Roten) der 16 Moleküle auf dreifach-koordinierten und damit optimalen[19] Adsorptionsplätze liegen. Zwei davon liegen auf fcc- und zwei auf hcp-Positionen. Die übrigen Moleküle wurden so verteilt, dass sich maximale Abstände zwischen ihren Adsorptionsplätzen ergeben (5 Å in $1\bar{1}0$-Richtung und 15,8 Å in $1\bar{1}2$-Richtung). Der große Abstand in $1\bar{1}2$-Richtung ist deshalb notwendig, da die BP4-Moleküle der δ-Phase relativ flach aufliegen und deshalb ein größerer Platzbedarf in dieser Richtung besteht. Es hat sich gezeigt, dass die Energien zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen nicht sehr unterschiedlich sind[44, 92, 93]. Deswegen müssen die Moleküle nicht zwangsläufig alle auf dreifach-koordinierten Adsorptionsplätzen liegen.
In Abbildung 4.63 ist die Einheitszelle mit BP4-Molekülen gefüllt. Die BP4-Moleküle sind so angeordnet, dass die interatomaren Abstände maximal sind. Gleichwohl sind die Symmetriebedingungen, die sich aus den LEED-Bildern ergeben, erfüllt. Dafür wurden die Phenylringe um 0° untereinander und im Vergleich zur Oberfläche um 90° gedreht. Das Molekül-Rückgrat wurde ausgehend von der $1\bar{1}0$-Richtung um 28° um die 111-Achse in die $1\bar{1}2$-Richtung gedreht. Außerdem wurden die terminalen Methyl-Gruppen in $1\bar{1}0$-Richtung zueinander um 90° gedreht.

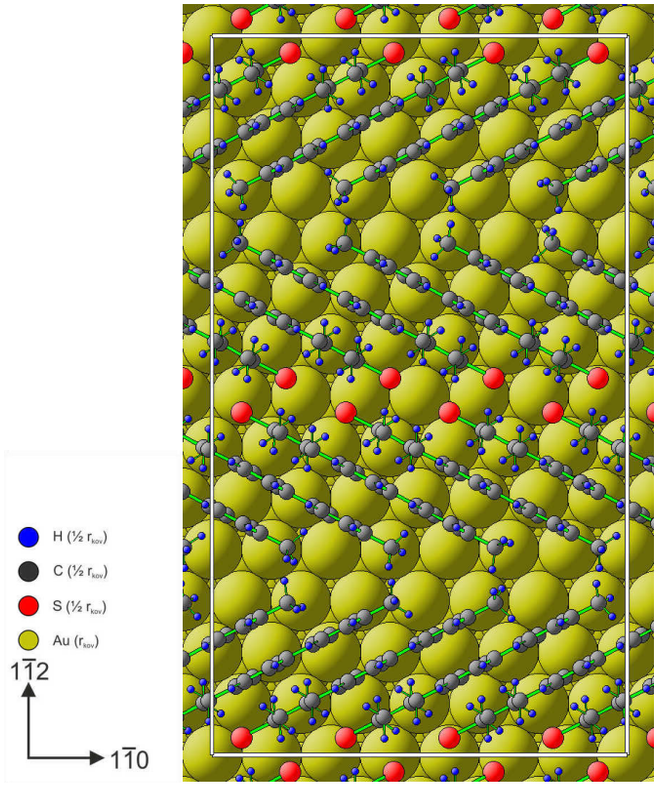


Abbildung 4.63: Einheitszelle der δ-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche.
Die weißen Linien symbolisieren die Einheitszelle.

Abbildung 4.64 zeigt eine Reihe von BP4-Moelkülen auf Gold(111) in 1$\bar{1}$0-Richtung.

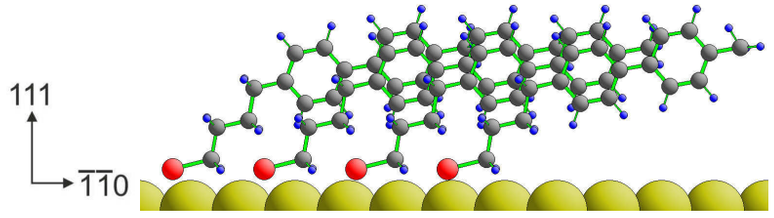


Abbildung 4.64: BP4-Moleküle der δ-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche.

Aufgrund der engen Packung der Moleküle überlappen die van-der-Waals-Radien einiger Atome benachbarter Moleküle miteinander. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.65 dargestellt. Die Atome, bei denen sich aufgrund zu geringer Abstände die van-der-Waals-Radien überlappen, sind durch violette Linien miteinander verbunden.

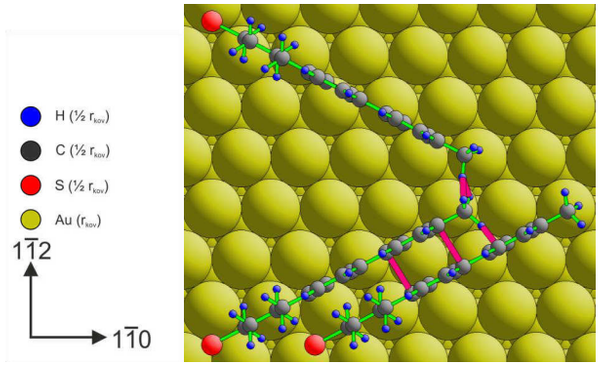


Abbildung 4.65: Überlappung (violett) der van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatomen der BP4-Moleküle in der δ-Phase auf Gold(111).

Jedes BP4-Molekül in der Einheitszelle der δ-Phase hat zwei Nachbarmoleküle, bei denen sich die van-der-Waals-Radien einiger Atome aufgrund des zu geringen Abstands überlappen. Je ein Molekül in 1$\bar{1}$0-Richtung und eines in 1$\bar{1}$2-Richtung. In 1$\bar{1}$0-Richtung beträgt der Abstand zwischen dem oberen Ring zum unteren Ring des Nachbarmoleküls 2,5 Å. Dem entspräche eine Überlappung der van-der-Waals-Radien um 0,9 Å (siehe Tabelle 4.10). Zudem beträgt der Abstand in derselben Richtung zwischen einem Wasserstoff der terminalen Methylgruppe und dem oberen Ring des Nachbarmoleküls 1,4 Å. Dies hat eine Überlappung der van-der-Waals-Radien von 1,5 Å zur Folge. In 1$\bar{1}$2-Richtung sind die Abstände zwischen den Wasserstoffen der terminalen Methyl-Gruppe zu gering. Ein Abstand von 1,4 Å hat eine Überlappung der van-der-Waals-Radien von 1,0 Å zur Folge. Jedoch sind die interatomaren Abstände groß im Vergleich zu kovalenten Bindungen: Wasserstoffmolekül: 0,74 Å[89], Ethanmolekül: C-C = 1,54 Å[90], C-H = 1,09 Å[91]. Die Überlappung der p-Orbitale der Biphenyl-Ringe, sollte zur Stabilisierung der SAM-Schicht beitragen.

Zusätzlich zu den beiden Gleitspiegelebenen enthält die ebene kristallographische Gruppe p2gg noch zwei zweizählige Rotationssymetriepunkte auf den Ecken bzw. Kantenmitten (siehe Abbildung 2.3). Auch diese Symmetrieelemente sind in der Einheitszelle in Abbildung 4.63 vorhanden.

4.5 Vergleich von α- und δ-Phase

Nachdem in den letzten Kapiteln sowohl die α- als auch die δ-Phase einzeln beschrieben wurden, werden in diesem Kapitel beide Phasen miteinander verglichen. Dazu werden zunächst erneut die wichtigsten Fakten zu den beiden Phasen zusammengetragen und ihre charakteristischen Unterschiede herausgestellt (Kapitel 4.5.1). Dann wird die Phasenumwandlung zwischen ihnen diskutiert (Kapitel 4.5.2). Anschließend wird gezeigt, dass die beiden Phasen auch koexistieren können (Kapitel 4.5.3).

4.5.1 Charakteristische Unterschiede der beiden Phasen

Die beiden Phasen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre unterschiedlichen Au-S-C-Bindungswinkel und die sich daraus ergebenen unterschiedlichen Bedeckungsgrade (Details in Tabelle 4.14). Die α-Phase lässt sich durch eine rechtwinklige $\left(6 \times 4\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle beschreiben. Bei dem verwendeten Modell beträgt der Au-S-C-Bindungswinkel 144°. Die Achse der Biphenylringe schließt mit der Oberflächennormalen den Winkel $\psi = 39°$ ein. Die Strukturbildung wird maßgeblich durch die Wechselwirkung der Biphenylringe und den damit einhergehenden hohen Bedeckungsgrad beeinflusst. Die α-Phase bildet sich nicht aus der Gasphase, sondern ausschließlich nach Heizen. Sie kann dabei auch bei Bedeckungen unterhalb einer gesättigten Schicht beobachtet werden, was auf Inselwachstum hinweist. Die δ-Phase lässt sich durch eine rechtwinklige $\left(7 \times 7\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle beschreiben, die die Symmetrie der ebenen kristallografischen Gruppe p2gg besitzt. Der Au-S-C-Bindungswinkel beträgt im verwendeten Modell 104°. Die Achse der Biphenylringe schließt mit der Oberflächennormalen den Winkel $\psi = 79°$ ein. Die Strukturbildung wird maßgeblich durch die Hybridisierung der Gold-Schwefel-Bindung beeinflusst. Die δ-Phase bildet sich sowohl direkt aus der Gasphase als auch nach Heizen. Sie kann dabei auch bei Bedeckungen unterhalb und oberhalb einer geschlossenen, homogenen Schicht beobachtet werden. Dies wird auf Inselwachstum zurückgeführt. Die α-Phase besitzt eine höhere Flächendichte als die δ-Phase:

$$\frac{21{,}61\text{Å}^2}{44{,}11\text{Å}^2} = 0{,}49$$

Tabelle 4.14: Parameter der α- und δ-Phase.

Parameter	**Symbol**	**α**	**δ**	**Einheit**
Einheitszelle	EZ	$(6 \times 4\sqrt{3})$	$(7 \times 7\sqrt{3})$	-
Symmetrie	-	p1	p2gg	-
Au-S-C-Winkel	φ	144	104	°
Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyl-Einheit	ψ	39	79	°
Drehwinkel zwischen der Alkyl-Kette und dem unteren Phenyl-Ring	σ	45	0	°
Drehwinkel zwischen den beiden Phenyl-Ringen	ς	90	0	°
Schichtdicke	d	13,4	6,4	Å
Bedeckungsgrad	θ	0,33	0,16	-
Anzahl Moleküle pro Einheitszelle	n	16	16	-
Einheitsvektor des Realraums in $1\bar{1}0$-Richtung	b_1	17,30	20,19	Å
Einheitsvektor des Realraums in $1\bar{1}2$-Richtung	b_2	19,98	34,96	Å
Fläche der Einheitszelle	A	345,70	705,81	$Å^2$
Volumendichte der Schicht	ρ	1,46	1,50	g/cm^3
Fläche pro Molekül	-	21,61	44,11	$Å^2$

Abbildung 4.66 zeigt die C1s-Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Intensität der C1s-Peakflächen bei allen Bedeckungen, bei denen entweder die α-Phase oder die δ-Phase zu beobachten war. In der δ-Phase wird noch zwischen den Phasen unterschieden, die direkt aus der Gasphase oder nach Heizen gebildet wurden.

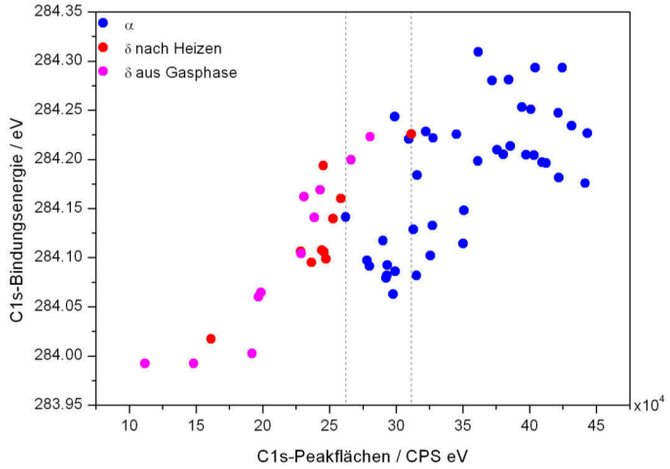


Abbildung 4.66: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

Generell konnte die δ-Phase bei einem niedrigen und die α-Phase bei einem hohen Bedeckungsgrad beobachtet werden. In dem Bereich zwischen den beiden gestrichelten Linien (C1s-Peakfläche zwischen 262000 und 311000 CPS · eV) in Abbildung 4.66 konnte entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet werden. Jedoch waren die zugehörigen LEED-Bilder in diesem Bereich von keiner guten Qualität. Die jeweilige Phase konnte meist nur auf einem Teil der Probe beobachtet werden. Dies muss beim Untersuchen der Phasenübergänge berücksichtigt werden.

In Kapitel 4.2 wurde bereits festgestellt, dass die C1s-Bindungsenergie bei höheren Bedeckungsgraden größer ist. Die α-Phase ist die dichtere der beiden, daher ist die C1s-Bindungsenergie in ihr größer. Eine mögliche Erklärung ist, dass die aufrechter stehenden Moleküle in der α-Phase stärker wechselwirken können und dies die C1s-Bindungsenergie beeinflusst. Jedoch ist, wie bereits zuvor erwähnt, sowohl in der α- als auch in der δ-Phase eine Streuung der C1s-Bindungsenergie-Shifts bei ähnlichen

Bedeckungsgraden zu beobachten, obwohl die einzelnen Phasen unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden. Der C1s-Peak ist eine Mischung aus den Bindungsenergien der verschiedenen Kohlenstoffsorten im BP4-Molekül. Deshalb sollte neben der Position auch die Halbwertsbreite der C1s-Peaks betrachtet werden. In Abbildung 4.67 sind die Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen.

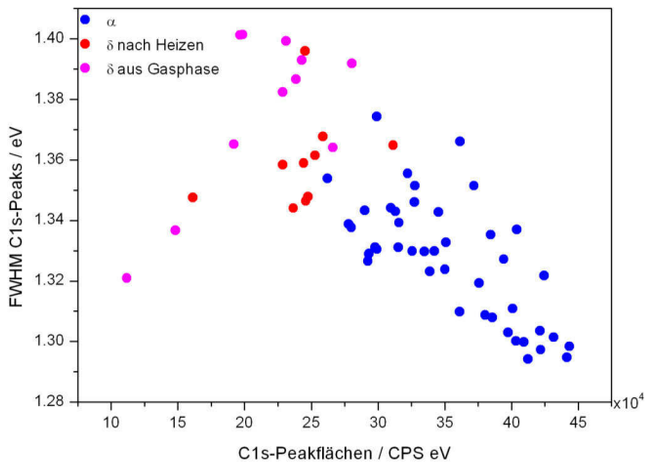


Abbildung 4.67: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde.
Daten wurden aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) gemessener XPS-Spektren generiert.

In Abbildung 4.67 lässt sich erkennen, dass die Halbwertsbreite des C1s-Peaks in der α-Phase höher ist als in der δ-Phase. Jedoch ist die Differenz der Halbwertsbreiten mit 0,1 eV nicht sehr groß. Es wird in den in dieser Arbeit verwendeten Modellen davon ausgegangen, dass die π-Systeme der Biphenylringe in der α-Phase intermolekular stärker wechselwirken als in der δ-Phase. Dies scheint zu einer Zunahme der C1s-Bindungsenergie und einer Abnahme der Halbwertsbreite der C1s-Peaks zu führen. Dabei muss jedoch die starke Streuung der Werte berücksichtigt werden, die eine Interpretation schwierig macht. Darüber hinaus sind, bei der in dieser Arbeit verwendeten Auflösung, die einzelnen Kohlenstoffsorten aufgrund ihrer zu ähnlichen Bindungsenergien nur schwer zu unterscheiden. Die Streuung der C1s-Bindungsenergien einhergehend mit der nicht aussagekräftigen Form der C1s-Peaks, macht es deshalb schwer, detaillierte Schlüsse über die Strukturbildung aus den C1s-Spektren

zu ziehen. Allgemein bleibt die Tatsache, dass die C1s-Bindungsenergie mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt.

Aufschlussreicher ist es, die Verschiebung der S2p-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad zu betrachten, die in Abbildung 4.68 dargestellt ist.

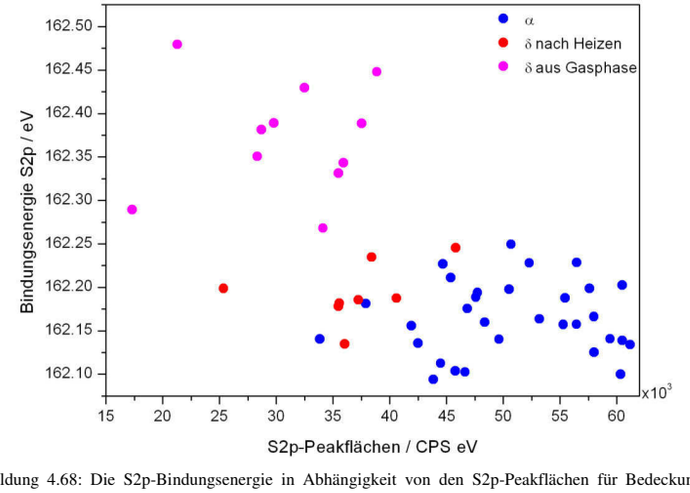


Abbildung 4.68: Die S2p-Bindungsenergie in Abhängigkeit von den S2p-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde.
Daten wurden aus dem S2p-Peak-Fit (Kapitel 2.3.5) gemessener XPS-Spektren generiert.

Bei den δ-Phasen, die direkt aus der Gasphase hergestellt wurden, gibt es eine Tendenz zu höheren S2p-Bindungsenergien. Die δ-Phasen, die durch Heizen hergestellt wurden, haben ungefähr dieselben Bindungsenergien, die auch in der α-Phase vorliegen. Eine höhere Bindungsenergie ist ein Hinweis darauf, dass die Elektronendichte am Schwefel in der δ-Phase niedriger ist. Bei Biphenyl-Alkyl-Thiolen auf Gold(111) wurde ein „Odd-Even-Effekt“ bezüglich der S2p-Bindungsenergie beobachtet. Eine gerade Anzahl von Kohlenstoffen in der Kette, führte immer zu einer niedrigeren S2p-Bindungsernegie.[94] Der „Odd-Even-Effekt“ lässt sich so deuten, dass im Falle von einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffen, der Au-S-C-Winkel einer sp^3-Geometrie entspricht ($\varphi = 104°$), während er im Falle einer geraden Anzahl deformiert ist, um eine höhere Packungsdichte zu erreichen. Nach der Deformation des Winkels ist die Elektronendichte am Schwefel höher und die S2p-Bindungsenergie nimmt ab. Ähnlich verhält es sich auch zwischen α- und δ-Phase. Die

Elektronendichte am Schwefel ist in der α-Phase ($\varphi = 144°$) höher als in der δ-Phase ($\varphi = 104°$). Folglich ist die S2p-Bindungsenergie in der δ-Phase höher.

Wenn die Elektronendichte in der α-Phase am Schwefel höher ist, muss sie dann bei dem am Schwefel gebundenen Kohlenstoff niedriger sein. Dies würde zu einer höheren C1s-Bindungsenergie bei dem am Schwefel gebundenen Kohlenstoffs führen. Da dieser Kohlenstoff nur zu einem Siebzehntel zum gesamt C1s-Peak beiträgt, ist dieser Effekt bei der in dieser Arbeit verwendeten Auflösung vermutlich nicht zu beobachten. Im hochauflösenden XPS wurde bei einer geraden Anzahl von Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Kette (und damit einem von 104° abweichenden Winkel) eine intensivere Schulter bei höheren Bindungsenergien beobachtet[94], was zu einer geringeren Elektronendichte an dem Kohlenstoff, der zum Schwefel gebunden ist, passen würde (vergleiche Kapitel 2.3.4).

Die niedrigen S2p-Bindungsenergien bei den δ-Phasen, die durch Heizen hergestellt wurden, rühren vermutlich daher, dass es beim Heizen zu einer teilweisen Deformation des Bindungswinkels und dadurch zu Störstellen innerhalb der δ-Phase kommt. Aus den XPS- und LEED-Daten lässt sich zudem nicht unterschieden, ob eine Phase aus kleinen oder großen Inseln besteht. Dies gilt insbesondere bei den Bedeckungsgraden, die weit von einer geschlossenen Schicht liegen. Bei kleinen Inseln ist die Anzahl der Randmoleküle, die nur ein Nachbarmolekül zur Wechselwirkung haben, größer. Darüber hinaus kann es auch immer noch Bereiche auf der Oberfläche geben, die nicht geordnet sind und über deren Bindungsgeometrie man deshalb auch keine Aussage machen kann. Dies alles kann die gemessene S2p-Bindungsenergie, die eine Mittelung aller auf der Oberfläche befindlichen Schwefel-Atome ist, beeinflussen. Dies kann auch eine Erklärung für die Streuung der S2p-Peak-Shifts sein. Insgesamt sind die S2p-Shifts zwischen den beiden Phasen jedoch aussagekräftig genug, um die in dieser Arbeit gezogenen Schlüsse über die Geometrie der BP4-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche zu bestätigen.

4.5.2 Phasenumwandlungen

Das letzte Kapitel hat gezeigt, dass sich α-Phase und δ-Phase durch ihre Flächendichte unterscheiden. In Abbildung 4.66 ist zu sehen, dass unterhalb eines bestimmten Bedeckungsgrads (Fläche unter dem C1s-Photoelektronenpeak: ~262000/ CPS · eV) nur die δ-Phase zu beobachten war und oberhalb eines bestimmten Bedeckungsgrads (Fläche unter dem C1s-Photoelektronenpeak: ~311000/CPS · eV) nur die α-Phase. Zwischen diesen Werten konnten beide Phasen beobachtet werden. Um eine Phasenumwandlung zu erreichen, wurde versucht, durch Regulieren des Drucks im Doservolumen, die Menge der deponierten BP4-Moleküle so einzustellen, dass man oberhalb oder genau in dem

Phasenumwandlungsbereich beginnen kann, durch Heizen eine Phasenumwandlung zu erreichen. Dazu wurde schrittweise eine möglichst geringe Anzahl Moleküle deponiert, bis der erstrebte Bedeckungsgrad erreicht wurde.
Die zugehörigen XPS-Spektren sind in Abbildung 4.69 und Abbildung 4.70 dargestellt.

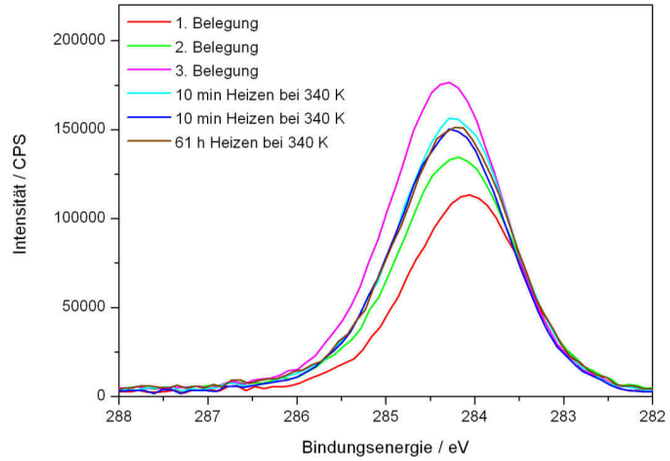


Abbildung 4.69: C1s-XPS-Spektrum aufgenommen nach verschiedenen Belegungen und Heizschritten.

Tabelle 4.15: Peak-Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.69.

Experimentdetails	**Peakfläche C1s / CPS · eV**
1. Belegung	192000
2. Belegung	229000
3. Belegung	298000
10 min Heizen bei 340 K	262000
10 min Heizen bei 340 K	254000
61 h Heizen bei 340 K	253000

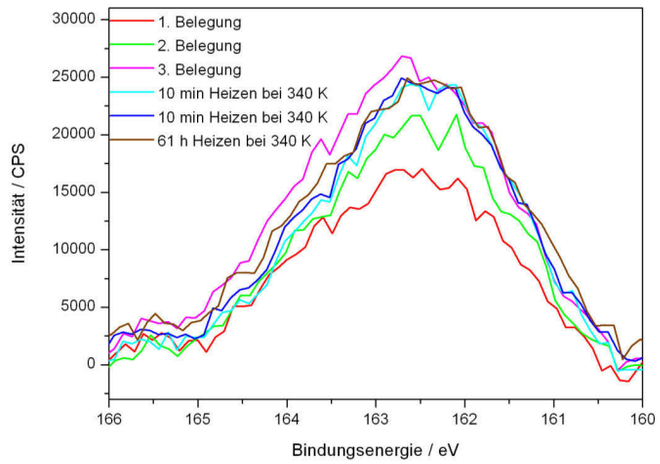


Abbildung 4.70: S2p-XPS-Spektren aufgenommen nach verschiedenen Belegungen und Heizschritten.

Tabelle 4.16: Peak-Positionen und -Flächen aus dem S2p-Peak-Fit (Kapitel 2.3.5) der S2p-XPS-Spektren aus Abbildung 4.70.

Experimentdetails	**Peak Position**	**Peakfläche S2p / CPS · eV**	**C1s/S2p**
1. Belegung	162.3	28000	17
2. Belegung	162.3	34000	17
3. Belegung	162.4	43000	17
10 min Heizen bei 340 K	162.2	38000	17
10 min Heizen bei 340 K	162.2	39000	16
61 h Heizen bei 340 K	162.2	37000	17

Die Intensität des C1s- und des S2p-Photoelektronen-Peaks nehmen mit jeder Belegung gleichmäßig zu. Da die Lage und die Form des C1s-Peaks, wie im vorigen Kapitel erläutert, nicht aussagekräftig genug ist, wird auf seine Interpretation in diesem Kapitel verzichtet. Die Lage des S2p-Peaks bleibt von der ersten zur zweiten Belegungen nahezu konstant. Bei der dritten Belegung verschiebt sich der gefittete Peak um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien.
Beim ersten Heizschritt nimmt die Intensität des C1s- und des S2p-Photelektronen-Peaks deutlich ab. Beim zweiten und dritten Heizschritt verändern sich die Intensitäten der Peaks nicht mehr signifikant. Ausschließlich beim ersten Heizschritt kommt es zu einem merklichen S2p-Peak-Shift um -0,2 eV. Danach bleibt die S2p-Bindungsenergie nahezu konstant.

Abbildung 4.71 zeigt die zugehörigen LEED-Bilder.

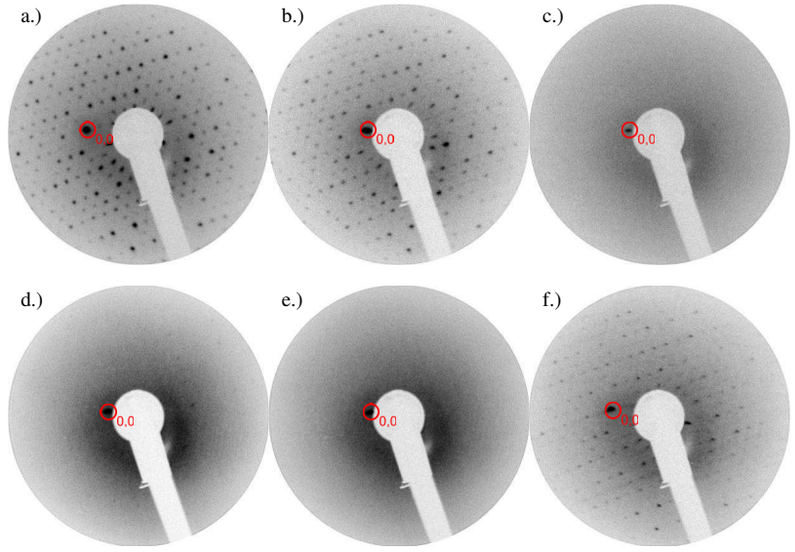


Abbildung 4.71: LEED-Bilder aufgenommen bei 35 eV und 108 K, passend zu den XPS-Spektren aus Abbildung 4.69.
a.) 1. Belegung, b.) 2. Belegung, c.) 3. Belegung, d.) 10 min Heizen bei 340 K, e.) 10 min Heizen bei 340 K und f.) 61 h Heizen bei 340 K.

Nach der ersten und zweiten Belegung ist im LEED die δ-Phase zu beobachten. Nach der dritten Belegung ist nur noch ein diffuses LEED-Bild zu sehen. Der erste Heizvorgang führt zu einem LEED-Bild mit sehr unscharfen Spots der α-Phase. Der zweite Heizschritt führt wieder zu einem diffusen LEED-Bild. Der deutlich längere dritte Heizvorgang führt zur δ-Phase.
Um verdeutlichen, dass es sich nach dem ersten Heizschritt um die α-Phase handelt, sind in Abbildung 4.72 LEED-Bilder, die denen in Abbildung 4.71 d.) entsprechen, bei einer geringeren Energie dargestellt. Zusätzlich sind einmal Spots einer simulierten α-Phase und einmal Spots einer simulierten δ-Phase darübergelegt. Das zeigt, dass es sich bei der Phase, die sich nach dem ersten Heizschritt bildet, tatsächlich um die α-Phase handelt.

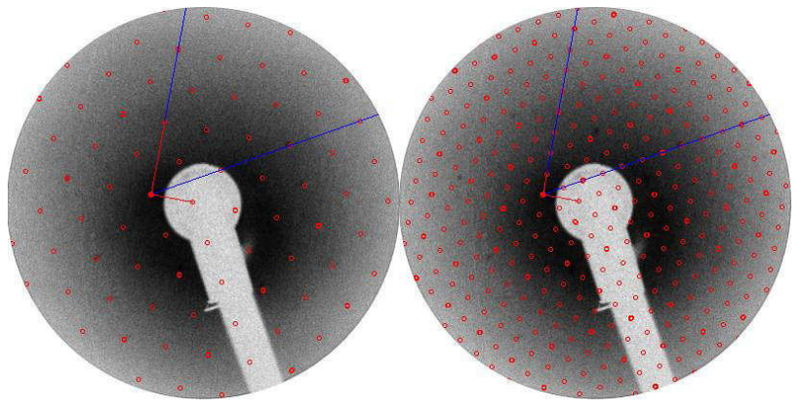


Abbildung 4.72: LEED-Bilder mit simulierten Spots der α-Phase (links) und mit simulierten Spots der δ-Phase (rechts) aufgenommen bei einer Energie von 28 eV und einer Temperatur von 105 K.
Zugehöriges XPS-Spektrum ist das hellblaue in Abbildung 4.69 bzw. Abbildung 4.70.

Aus den XPS-Daten und den LEED-Bildern ergibt sich folgendes Bild: Bei den ersten beiden Belegungen, die mengenmäßig unterhalb des Phasenumwandlungsbereich liegen, ist die δ-Phase existent. Bei der dritten Belegung wird die Grenze zum Phasenumwandlungsbereich überschritten. Die BP4-Moleküle können sich aufgrund des zu geringen Raums pro Molekül nicht zur δ-Phase mehr anordnen. Heizen aus diesem ungeordneten Zustand führt zu einer schwach ausgeprägten α-Phase, einhergehend mit einem deutlichen S2p-Peak-Shift, der auf eine Vergrößerung des Au-S-C-Bindungswinkel hinweist. Weiteres Heizen ohne Desorption (fast keine Abnahme der C1s- bzw. S2p-Peakfläche; siehe Tabelle 4.15 und Tabelle 4.16) von BP4-Molekülen führt über einen ungeordneten Zustand in die δ-Phase. Ein S2p-Peak-Shift ist dabei nicht zu beobachten. Bei den anderen δ-Phasen, die durch Heizen hergestellt wurden, konnte jedoch ebenfalls kein S2p-Peak-Shift in Relation zur α-Phase beobachtet werden.
Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass die beiden Phasen auch nebeneinander auf der Probenoberfläche existieren können. Anschließend erfolgt eine Gesamtinterpretation der Ergebnisse.

4.5.3 Koexistenz der Phasen

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass α- und δ-Phase nebeneinander existieren können. Abbildung 4.73 zeigt ein C1s-XPS-Spektrum das direkt nach der Belegung und eines das nach mehreren Heizschritten bei 340 K aufgenommen wurde.

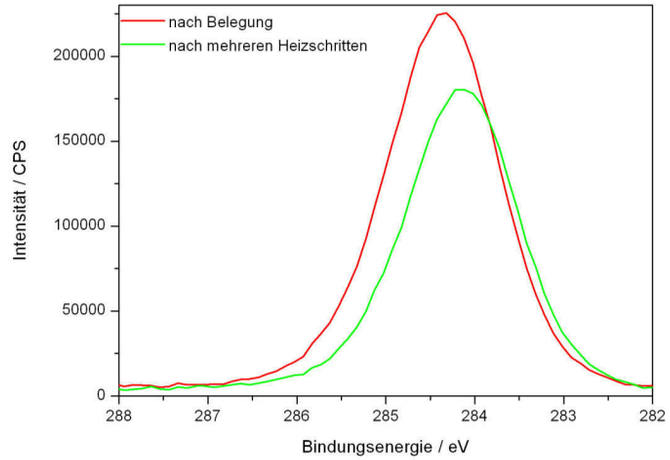


Abbildung 4.73: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach einigen Heizschritten bei 340 K.

Tabelle 4.17: Peak-Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.73.

	Peakfläche C1s / CPS · eV
vor dem Heizen	371000
nach dem Heizen bei 340 K	298000

Das erste C1s-Spektrum in Abbildung 4.73 wurde direkt nach der Belegung aufgenommen, um festzustellen, dass der Bedeckungsgrad knapp oberhalb des Phasenumwandlungsbereichs lag. Ausgehend von diesem wurde mehrfach bei 340 K geheizt. Zuerst 10 Minuten, dann 19 Stunden und anschließend 70 Stunden. Nach jedem der Heizschritte wurde eine Serie von LEED-Bildern aufgenommen. Nach Beendigung des Heizens wurde ein abschließendes C1s-XPS-Spektrum aufgenommen, das zeigte, dass der Phasenumwandlungsbereich (C1s-Peakfläche zwischen 262000 und 311000 CPS · eV) erreicht wurde. Ein anschließendes S2p-XPS-Spektrum (nicht abgebildet) ergibt, nach Berechnung des C1s/S2p-Verhälnisses, dass nach wie vor intakte BP4-Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert waren.

Abbildung 4.74 zeigt die LEED-Bilder, die nach dem ersten Heizvorgang (10 Minuten bei 340 K) aufgenommen wurden.

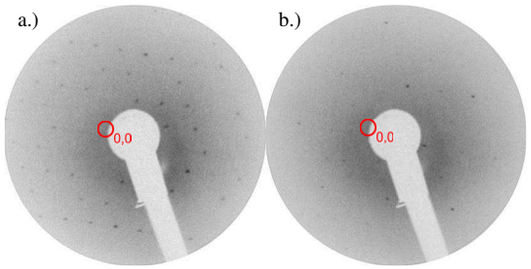


Abbildung 4.74: LEED-Bilder gemessen nach 10 Minuten Heizen bei 340 K.
Bilder wurden aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (a.) und 81 eV (b) und einer Temperatur von 97 K.

Nach 10 Minuten Heizen bildet sich die α-Phase, jedoch nicht über die gesamte Probenoberfläche. Nachdem oberhalb des Phasenumwandlungbereichs angefangen wurde zu heizen und die α-Phase zu sehen ist, muss der Bedeckungsgrad nun noch über der unteren Grenze des Phasenumwandlungsbereichs liegen. Davon ausgehend wurde 19 Stunden bei 340 K geheizt, um eine Phasenumwandlung zu erreichen. Die anschließend aufgenommenen LEED-Bilder sind in Abbildung 4.75 dargestellt.

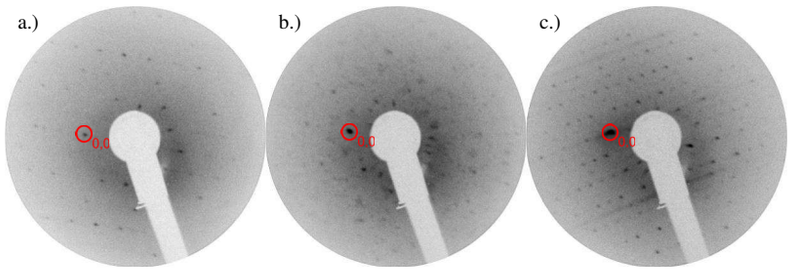


Abbildung 4.75: LEED-Bilder aufgenommen nach 19 Stunden Heizen bei 340 K.
Bilder wurden aufgenommen bei einer Energie von 35 eV und einer Temperatur von 106 K. Die Bilder zeigen einen Scan über die Probe von a.) links über die b.) Mitte nach c.) rechts.

Fährt man von links nach rechts über die Probe, so kann man am linken Rand unscharfe Spots der α-Phase beobachten, in der jedoch auch zusätzliche Spots erkennbar sind. In der Mitte der Probe befindet sich ein Übergangszustand, der aus scharfen und nicht scharfen Spots besteht, die aber nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden können. Am rechten Rand der Probe

sind unscharfe Spots der δ-Phase zu erkennen. Jedoch sind die LEED-Bilder von geringerer Qualität, weil die jeweilige Phase keine langreichweitigen Strukturen über die gesamte Probe ausbilden konnte. Ist der Bereich auf dem sich eine Phase gebildet hat kleiner als die Transferweite des LEED-Systems, dann werden die Spots unscharf. Bei einem konventionellen LEED-System, wie dem in dieser Arbeit verwendeten, liegt die Transferweite bei ungefähr 150 Å.[81] Die α- und δ-Phase können demnach nebeneinander existieren. Nach den Ergebnissen des vorigen Kapitels, sollte die α-Phase vollständig in die δ-Phase umgewandelt werden können. Um auszuschließen, dass nicht lang genug geheizt wird, um eine Phasenumwandlung zu erreichen, wurde 70 Stunden bei 340 K geheizt. Die anschließend aufgenommenen LEED-Bilder sind in Abbildung 4.76 dargestellt.

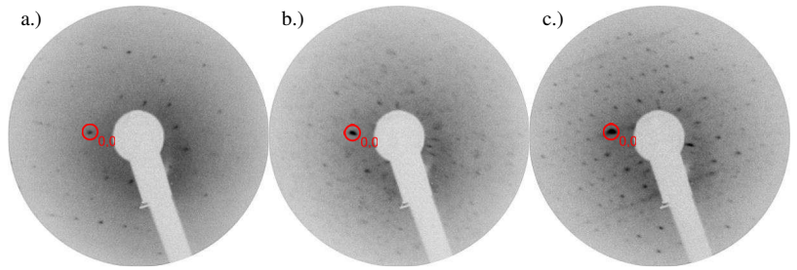


Abbildung 4.76: LEED-Bilder aufgenommen nach 70 Stunden Heizen bei 340 K.
Bilder wurden aufgenommen bei einer Energie von 35 eV und einer Temperatur von 106 K. Die Bilder zeigen einen Scan über die Probe von a.) links über die b.) Mitte nach c.) rechts.

Das Heizen bei weiteren 70 Stunden bei 340 K hat keine Veränderung in den LEED-Bildern bewirkt. Es hat keine Phasenumwandlung stattgefunden.

Aus den Erkenntnissen der letzten Kapitel können folgende Schlüsse gezogen werden: BP4-Moleküle adsorbieren auf Gold bevorzugt unter einem Au-S-C-Bindungswinkel von 104°, der sich aus der Hybridisierung des Schwefels ergibt. Bei geringen Bedeckungsgraden führt das zu einer geordneten δ-Phase. Übersteigt der Bedeckungsgrad eine bestimmte Schwelle, können sich die BP4-Moleküle nicht mehr zur δ-Phase anordnen, weil das Raumangebot pro Molekül dafür zu gering ist. Vermutlich entsteht ein ungeordneter, unter Spannung stehender, nicht näher definierbarer Zustand. Wird dem System thermische Energie zugeführt, so kann der Au-S-C-Bindungswinkel auf 144° gestreckt werden. Ist dies bei einer ausreichenden Anzahl Moleküle geschehen, können sich diese zur α-Phase anordnen, die eine geringer Flächendichte besitzt, als die δ-Phase. Aus dieser kann durch Heizen, über einen

ungeordneten Zustand, die δ-Phase hergestellt werden. Das zeigt, dass die Deformation des Au-S-C-Bindungswinkels thermisch reversibel ist.

Es hängt in erster Linie vom Bedeckungsgrad ab, welche Phase sich bildet. Dabei scheint die δ-Phase energetisch bevorzugt zu sein. Ausschließlich bei zu hohen Bedeckungsgraden, bei der sich die δ-Phase, wegen des zu geringen Raumangebots pro Molekül, nicht bilden kann, bildet sich die α-Phase. Dafür ist jedoch eine Aktivierungsenergie nötig um den Au-S-C-Winkel auf 144° zu strecken (siehe Abbildung 2.34 auf Seite 45).

Ein Übergang von der α- in die δ-Phase erfordert die Abnahme der Dichte, also die Desorption von Molekülen. Jedoch hat sich gezeigt, dass das Desorbieren von BP4-Molekülen schwieriger wird, wenn sich die α-Phase gebildet hat. Die intermolekularen Wechselwirkungen, die in ihr deutlich stärker sind als in der δ-Phase, führen dazu, dass die zum Desorbieren nötige Temperatur höher sein muss. Da organische Moleküle und damit auch BP4, empfindlich gegenüber thermischer Dissoziation sind (siehe auch Kapitel 4.2), ist eine thermische Desorption ohne gleichzeitige Dissoziation der BP4-Moleküle nur möglich, wenn innerhalb oder knapp oberhalb der Phasenumwandlungsgrenze angefangen wird zu heizen. Da liegt aber keine geschlossene, homogene α-Phase vor. Weil der Dichteunterschied in den beiden Phasen so groß ist, muss prinzipiell hoch geheizt werden, um von einer homogenen, geschlossenen α-Phase in eine homogene, geschlossene δ-Phase zu gelangen. Dies ist aber aus den eben genannten Gründen nicht möglich. Wird hingegen die Temperatur zu niedrig angesetzt, findet keine Desorption und damit keine Dichteabnahme statt. Eine gut geordnete α-Phase ist also nicht in die δ-Phase überführbar.

Dass die δ-Phase bislang nicht beobachtet wurde, könnte daran liegen, dass bei der Adsorption aus der Gasphase ohne ein zwischengelagertes Doservolumen die Deponierung einer geringen Anzahl von BP4-Molekülen schwer ist und es deshalb bisher nicht möglich war, Phasen von so geringer Dichte herzustellen. Bei der Adsorption aus Lösung wurden die Goldproben oft über Stunden[16] in den Lösungen belassen. Dabei war ausreichend Zeit, dass sich eine hohe Anzahl Moleküle zu einer dichten Phase anordnen konnten.

4.6 weitere Phasen

In vorigen Arbeiten wurden neben der α-Phase noch zwei weitere dichte Phasen beobachtet: die β- und die γ-Phase (Details siehe Kapitel 4.1). Die β-Phase konnte von Cyganik et al.[16] und Kazempoor[56] als isolierte Phase dargestellt werden. Sie ging dabei thermisch aus der α-Phase hervor. Su et al.[26] konnte die β-Phase nur in Koexistenz mit der α-Phase beobachten. Die γ-Phase konnte von Cyganik et al. nur in Koexistenz mit α- und β-Phase[16] und von Kazempoor in Koexistenz mit der β-Phase[56] beobachtet werden. Su et al. beobachteten keine dritte Phase.[26]

In dieser Arbeit wurden nur die α- und die δ-Phase als isolierte Phasen beobachtet. Letztere besitzt eine deutlich geringere Flächendichte. Jedoch wurden bei Bedeckungsgraden die der α-Phase entsprechen, neben LEED-Spots der α-Phase, weitere scharfe Spots beobachtet.

Abbildung 4.77 und Abbildung 4.78 zeigen LEED-Bilder, die aus einem Bedeckungsgrad oberhalb der gesättigten α-Phase durch Heizen für eine Stunde bei 375 K erhalten wurden.

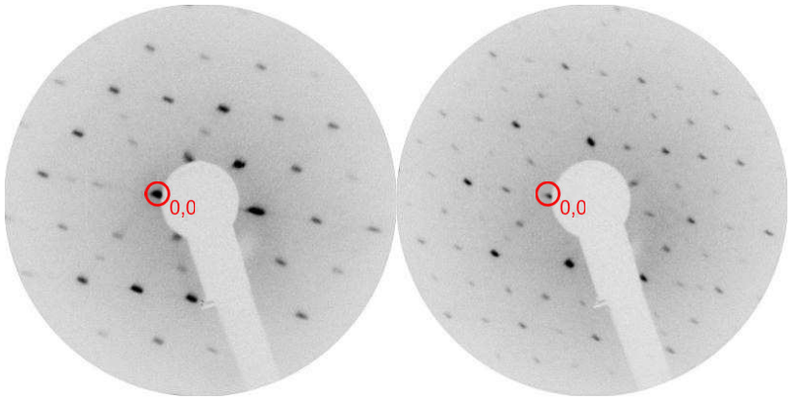


Abbildung 4.77:LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 16 eV (links) und 35 eV (rechts) und einer Temperatur von 99 K.

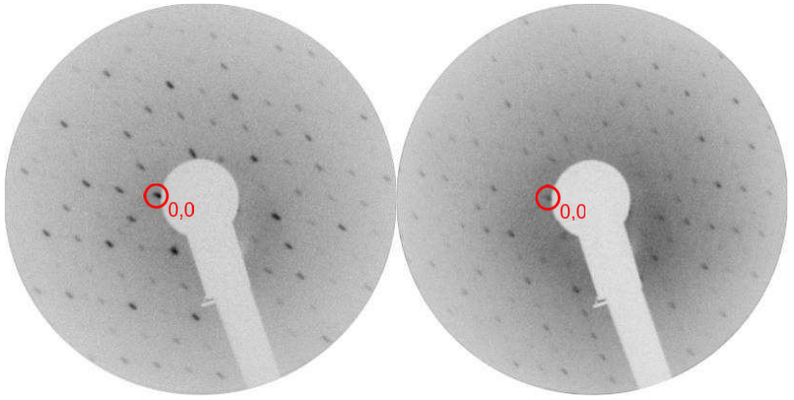


Abbildung 4.78: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 48 eV (links) und 83 eV (rechts) und einer Temperatur von 99 K.

Vergleicht man Abbildung 4.77 und Abbildung 4.78 mit z.B. Abbildung 4.19, so sind Spots zu erkennen, die nicht der α-Phase zugeordnet werden können. Noch deutlicher wird dies, wenn simulierte Spots der α-Phase über die gemessenen LEED-Bilder gelegt werden, wie das in Abbildung 4.79 dargestellt ist.

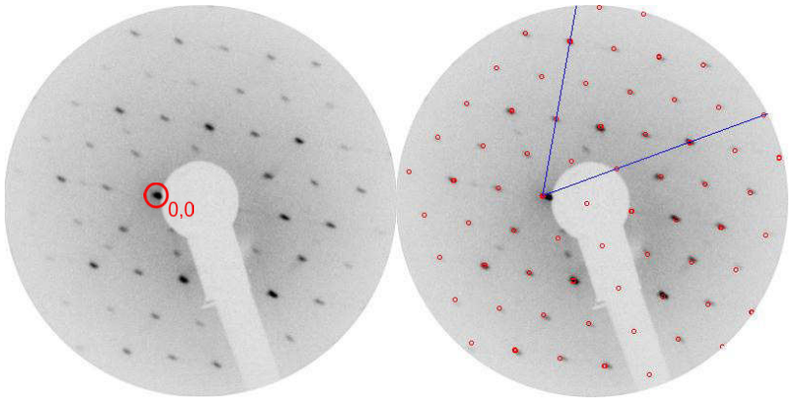


Abbildung 4.79: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 24 eV einmal mit und einmal ohne Spots einer simulierten[80] α-Phase.
Die blauen Linien sind die reziproken Einheitsvektoren des Goldsubstrats.

In Abbildung 4.79 ist zu sehen, dass zwischen Spots der ersten und zweiten Ordnung der α-Phase weitere Spots auftauchen. Kazempoor[56] beschrieb die β- und γ-Phase, die er im

LEED beobachtet hatte mit folgenden Matrizen: $M_{BP4_\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 5 & -5 \end{pmatrix}$ und $M_{BP4_\gamma} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 8 & 0 \end{pmatrix}$. In Abbildung 4.80 sind die simulierten Spots der β-Phase (grün) und der γ-Phase (gelb) zusätzlichen zu den simulierten Spots der α-Phase (rot) über die gemessenen LEED-Bilder gelegt.

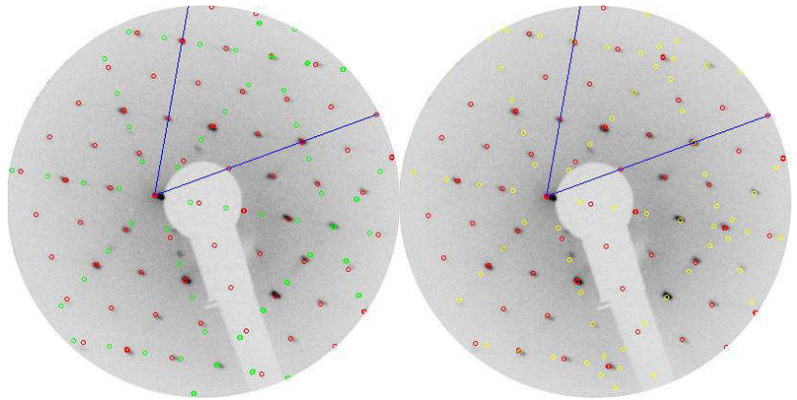


Abbildung 4.80: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 24 eV mit simulierten[80] Spots der α-Phase (rot). Im linken Bild sind zusätzlich Spots der β-Phase (grün) und im rechte Bild zusätzlich Spots der γ-Phase (gelb) eingefügt.
Die blauen Linien sind die reziproken Einheitsvektoren des Goldsubstrats.

Die zusätzlichen LEED-Spots sind nicht eindeutig der β- oder der γ-Phase zuzuordnen. Außerdem fehlen jeweils einige Spots, die vorhanden seien sollten. Dies kann aber auch der schwachen Intensität der zusätzlichen Spots geschuldet sein. Darüber hinaus liegen viele Spots der β-Phase relativ nahe bei denen der α-Phase, so dass von einer Überlagerung ausgegangen werden kann. Die Spots, die erkennbar sind, scheinen aber eher mit denen der γ-Phase zu korrelieren. Um eine vollständige Phasenumwandlung zu erreichen, wurde für eine Stunde bei 390 K geheizt. Dies führte zu den LEED-Bildern in Abbildung 4.81, die an verschieden Stellen der Goldprobe beobachtet wurden. Es ist zu sehen, dass die zusätzlichen Spots auf Teilen der Probe verschwunden sind. Auf diesen liegt nur noch eine reine α-Phase vor. Somit ist die α-Phase aus der unbekannten Phase thermisch herstellbar. Für die β-Phase wäre das gegenteilige Verhalten zu erwarten gewesen.[16, 56] Eine Phasenumwandlung von der γ-Phase in die α-Phase ist bisher noch nicht beobachtet worden, kann aber nicht ausgeschlossen werden.

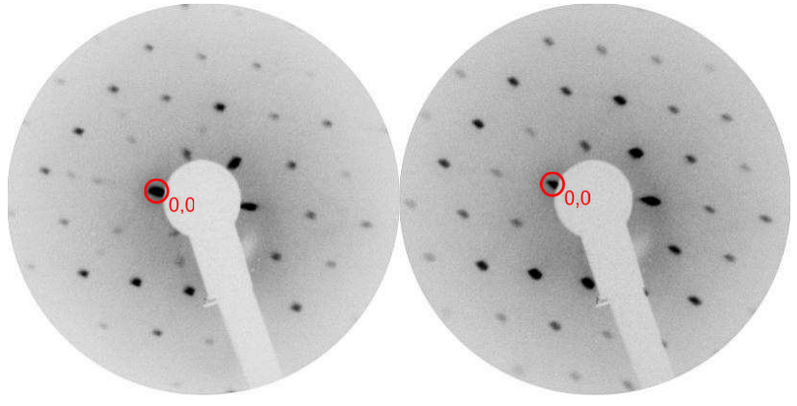


Abbildung 4.81: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 17 eV und einer Temperatur von 98 K an verschiedenen Stellen der Goldprobe.

Obwohl die Interpretation von XPS-Daten koexistierender Phasen schwierig ist, können doch einige Rückschlüsse aus den Spektren gezogen werden. Abbildung 4.82 zeigt die C1s-XPS-Spektren des zuvor beschriebenen Experiments.

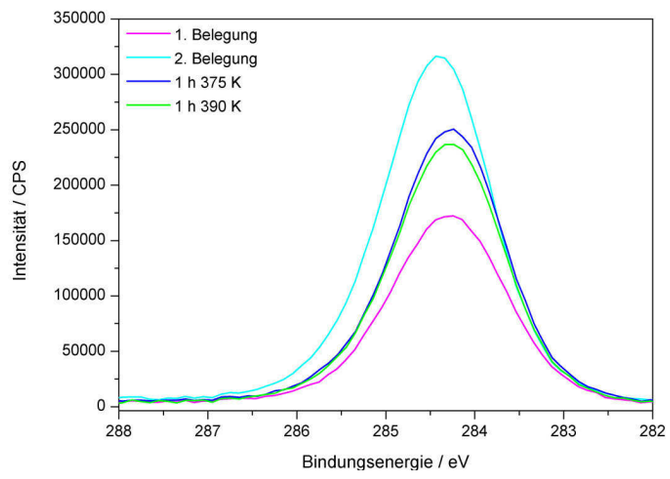


Abbildung 4.82: C1s-XPS-Spektren einer Mischphase.

Tabelle 4.18: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82.

Experimentdetails	**Peakfläche C1s / CPS · eV**
1. Belegung	292000
2. Belegung	506000
1 h Heizen bei 375 K	403000
1 h Heizen bei 390 K	386000

Nach der zweiten Belegung (hellblaues Spektrum in Abbildung 4.82) befinden sich deutlich mehr BP4-Moleküle auf der Oberfläche, als in einer gesättigten, chemisorbierten Schicht der α-Phase vorhanden sind (ca. 442000 / CPS · eV). Heizen für 1 Stunde bei 375 K führt zu einem Bedeckungsgrad unterhalb einer gesättigten α-Schicht und zu der zuvor beschriebenen Mischphase (blaues Spektrum in Abbildung 4.82). Weiteres Heizen für eine Stunde bei 390 K (grünes Spektrum in Abbildung 4.82) führt dazu, dass unter Desorption von BP4-Molekülen, auf einigen Bereichen der Probe nur noch die reine α-Phase zu beobachten war, während auf anderen Bereichen weiterhin eine Mischphase existiert (Abbildung 4.81). Der Bedeckungsgrad hat dabei abgenommen. Da von Kazempoor die α-Phase als die dichteste aller Phasen bestimmt wurde[56], müsste bei der Phasenumwandlung von der β- bzw. der γ-Phase in die α-Phase der Bedeckungsgrad deshalb zunehmen.

Um sicherzugehen, dass nach den Heizschritten nur intakte BP4-Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert sind, müssen die S2p-XPS-Spektren betrachtet werden. Wie Kapitel 4.2 gezeigt hat, kann Heizen bei Temperaturen über 380 K zur Dissoziation der BP4-Moleküle führen.

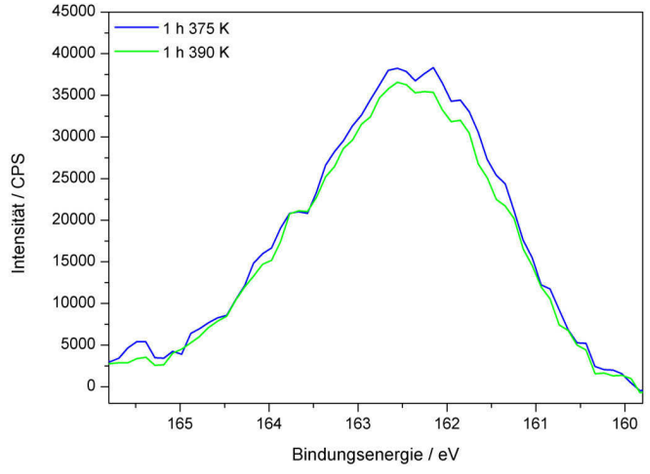


Abbildung 4.83: S2p-XPS-Spektren zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82.

Tabelle 4.19: Peak-Positionen und -Flächen aus dem S2p-Peak-Fit (Kapitel 2.3.5) der S2p-XPS-Spektren aus Abbildung 4.38.

Experimentdetails	**Peak Position**	**Peakfläche S2p / CPS · eV**	**C1s/S2p**
1 h Heizen bei 375 K	162,1	58000	17
1 h Heizen bei 390 K	162,2	55000	17

Anhand der S2p-XPS-Spektren lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Weder das Heizen bei 375 K, noch das Heizen bei 390 K führte zu einer merklichen Dissoziation der BP4-Moleküle, erkennbar an den unveränderten C1s/S2p-Stöchiometrien. Darüber hinaus ist nur ein geringer S2p-Peak-Shift zu beobachten, was dafür spricht, dass in der α-Phase und in der zweiten in der Mischphase Phase ähnliche Au-S-C-Bindungswinkel vorliegen (vergleiche Kapitel 4.5).
Um das zu verifizieren, sollten die Au4f-XPS-Spektren analysiert werden. Kapitel 4.5 hat gezeigt, dass abhängig vom Au-S-C-Bindungswinkel das Au4f-XPS-Signal unterschiedlich stark gedämpft wird. Abbildung 4.84 Au4f-XPS-Spektren zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82. Abbildung 4.85 zeigt Au4f-XPS-Spektren für ein Experiment, bei dem aus einem ähnlichen Bedeckungsgrad wie im vorherigen Experiment oberhalb der gesättigten α-Phase durch Heizen für 3 Stunden bei 375 K eine reine α-Phase hergestellt wurde.

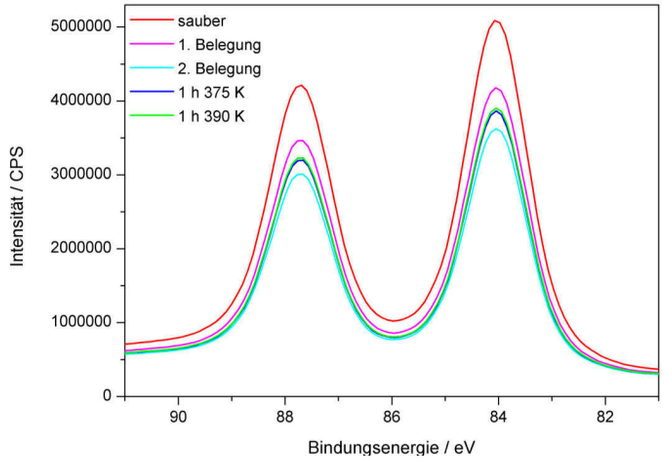


Abbildung 4.84: Au4f-XPS-Spektren zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82.

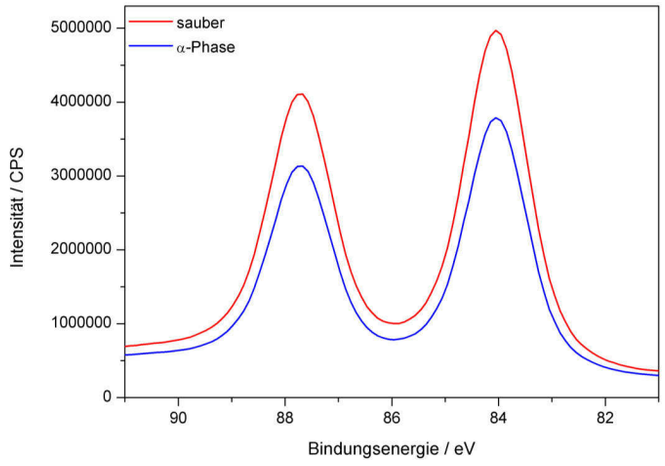


Abbildung 4.85: Au4f-XPS-Spektren einer α-Phase und einer zugehörigen sauberen Probe.

Aus der Auswertung der Au4f-Peak-Fits (Kapitel 2.3.3) der XPS-Spektren in Abbildung 4.84 ergibt sich eine Dämpfung von $I/I_0(Au4f) = 0{,}74$ für die Mischphase (blaues Spektrum). Aus Abbildung 4.85 ergibt sich $I/I_0(Au4f) = 0{,}74$ für eine reine α-Phase.

Die C1s-XPS-Spektren der Mischphase und der soeben beschriebenen α-Phase sind in Abbildung 4.86 dargestellt.

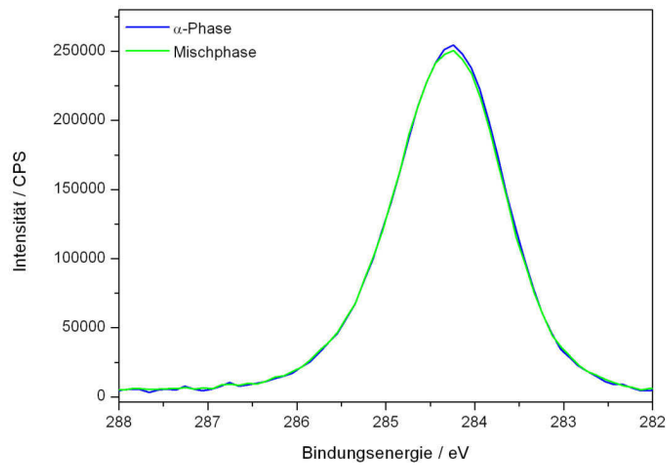


Abbildung 4.86: C1s-XPS-Spektren einer α-Phase und einer Mischphase.

Tabelle 4.20: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.86

	Peakfläche C1s / CPS · eV	**FWHM**
α-Phase	409000	1,30
Mischphase	403000	1,30

Neben den C1s-Peak-Intensitäten sind auch die C1s-Bindungsenergien und C1s-Peak-Halbwertsbreiten der α-Phase und der Mischphase identisch. Auch die Dämpfung des Au4f-Signals ist in beiden Fällen gleich. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich um eine dominierende α-Schicht handelt, mit Lücken, in denen sich eine zweite Phase bildet.
Die Frage, ob es sich bei der zweiten Phase um eine der zuvor beobachteten β- oder γ-Phase handelt, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Dafür sind zu wenige Spots vorhanden. Die zweite Phase ist thermisch in die α-Phase umwandelbar. Das spricht dagegen, dass es sich ihr um die β-Phase handelt, da von Kazempoor[56] und Cyganik et al.[16] gegenteiliges Verhalten beobachtet wurde. Spots der unbekannten Phase, die zusammen mit der α-Phase auftritt, konnten ebenfalls nach Heizen bei Temperaturen um 340 K beobachtet werden. Damit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der unbekannten Phase schlicht um eine α-Phase handelt, in dem einige BP4-Moleküle dissoziiert sind und es dadurch zu Störstellen innerhalb der Schicht gekommen ist.

Bleibt die Frage, warum in dieser Arbeit keine weiteren dichten Phasen (β- und γ-Phase) beobachtet werden konnten. Dass bei der Herstellung von SAMs aus Lösung[16, 26] andere Phasen beobachtet werden können als bei der Herstellung aus der Gasphase im UHV ist noch nachvollziehbar. Aus der Gasphase[56] sollten jedoch dieselben Phasen zugänglich sein. Dabei wurden β- und γ-Phase von Kazempoor durch Heizen für 12 Stunden bei 380 K bzw. 390 K hergestellt.[56] Es hat sich jedoch in dieser Arbeit herausgestellt, dass es bei Temperaturen von $T \geq 380$ K bereits zu Dissoziationen und damit zu Störstellen innerhalb der Schichten kommen kann. Unterhalb dieser Temperaturen spricht das thermische Verhalten dafür, dass die α-Phase in diesem Dichtebereich die thermodynamisch stabile Phase ist. Die α-Phase ist die einzige Phase, die sowohl in dieser Arbeit als auch in den Arbeiten von Kazempoor[56], Su et al.[26] und Cyganik et al.[16] übereinstimmend beobachtet wurde (unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Empfindlichkeiten von LEED und STM; siehe Kapitel 4.3.2). Betrachtet man ausschließlich die STM Ergebnisse, so fällt auf, dass für die β-Phase unterschiedliche Wiederholeinheiten von Su et al.[26] und Cyganik et al.[16] beschrieben wurden und die γ-Phase nur von Cyganik et al.[16] beobachtet wurde. Die nicht eindeutigen Literaturergebnisse und die Tatsache, dass im Rahmen dieser Arbeit weder die β- noch die γ-Phase beobachtet werden konnte, lässt die Vermutung zu, dass es sich bei den beiden entweder um thermodynamisch ungünstige Phasen handelt oder es sich um keine reinen BP4-Phasen handelt, sondern um entweder BP4-Phasen, die bei der Herstellung aus Lösung außerhalb des UHVs[16, 26] durch Fremdatome kontaminiert wurden oder aber um BP4-Phasen, bei denen es durch Heizen bei Temperaturen von $T \geq 380$ K[56] zu Dissoziation von BP4-Molekülen und damit zu Störstellen innerhalb der Phase gekommen ist.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden selbst-assemblierte Monolagen (SAM) von 4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol (BP4) auf einer Gold(111)-Oberfläche hergestellt. Die Adsorption erfolgte aus der Gasphase. Durch den Einsatz eines vorgelagerten Doservolumens, konnte die deponierte Menge an BP4-Molekülen sehr präzise eingestellt werden. Abhängig vom Bedeckungsgrad konnten zwei verschieden isolierte Phasen beobachtet werden: die α-Phase und die δ-Phase. Letztere besitzt eine deutlich geringere Flächendichte. Bei den vorgestellten Strukturmodellen muss berücksichtigt werden, dass einige Aspekte aus den in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden LEED und XPS stammen, andere wie der Au-S-C-Bindungswinkel ergeben sich teilweise aus Literaturdaten und teilweise aus plausiblen Annahmen. Die Drehung des Moleküls als Ganzes und die Drehwinkel innerhalb des Molekül basieren größtenteils auf sterischen Überlegungen.

BP4 adsorbiert auf einer Gold(111)-Oberfläche bevorzugt in einem Au-S-C-Winkel von 104°. Dieser ergibt sich aus der sp^3-Hybridisierung des Schwefels. Ab einem Bedeckungsgrad von 0,07 bilden sich Inseln, auf denen die BP4-Moleküle zur δ-Phase angeordnet sind. Diese lässt sich mit einer $\left(7 \times 7\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle beschreiben. Die Schichtdicke beträgt 6,4 Å. Systematische Auslöschungen von LEED-Spots geben den Hinweis, dass die Einheitszelle zwei zueinander senkrechte Gleitspiegelebenen, parallel zu den Einheitsvektoren enthält. Die Symmetriebedingungen und der erhöhte Raumbedarf, der sich aus den relativ flach-aufliegenden BP4-Molekülen ergibt, determinieren die Anordnung und Ausrichtung der Moleküle. Nur 4 der 16 Moleküle in der Einheitszelle liegen auf dreifach-koordinierten ($2 \times$ fcc, $2 \times$ hcp) und damit optimalen Adsorptionsplätzen. Die übrigen Moleküle wurden, unter Berücksichtigung der Symmetrie, so verteilt, dass sich maximale interatomare Abstände ergeben. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,16 liegt eine geschlossene, homogene Schicht von BP4-Molekülen vor, die zur δ-Phase angeordnet sind.

Darüber hinaus können weitere BP4-Moleküle deponiert werden. Es entsteht jedoch keine geordnete Phase mehr, da das Raumangebot pro Molekül für die δ-Phase zu gering ist. Es entsteht ein ungeordneter, unter Spannung stehender, nicht näher definierbarer Zustand. Ab einem gewissen Bedeckungsgrad (ca. 0,33) chemisorbieren keine weiteren BP4-Moleküle mehr. Trotz schwacher Physisorptionskräfte können auf dieser Monolage weitere Moleküle adsorbiert werden. Diese können jedoch relativ leicht wieder heruntergeheizt werden (330 K). Heizen zwischen 340 und 380 K führt zur Desorption (ΔH: Au-S ~ 184 kJ/mol). Höhere Temperaturen verursachen eine Dissoziation der BP4-Moleküle (ΔH: C-S = 289 kJ/mol).

Durch Heizen zwischen 340 und 380 K kann jedoch auch der Au-S-C-Winkel auf 144° vergrößert werden. Ist das bei einer ausreichenden Anzahl von BP4-Molekülen geschehen, können sich diese zur α-Phase anordnen. Die Deformation des Au-S-C-Winkels führt zunächst zu einem Zustand höherer Energie. Da jedoch in der α-Phase die intermolekularen Wechselwirkungen stärker und der Bedeckungsgrad höher sind als in der δ-Phase, bildet sich ein neues stabiles Energieminimum. Eine geschlossene, homogene Schicht liegt bei einem Bedeckungsgrad von 0,33 vor. Die α-Phase lässt sich mit einer $\left(6 \times 4\sqrt{3}\right)$-Einheitszelle, in der sich 16 Moleküle befinden, beschreiben. Die Schichtdicke beträgt 13,4 Å und ist damit mehr als doppelt so hoch wie in der δ-Phase. Damit die Biphenyl-Ringe stärker wechselwirken können, sind die BP4-Moleküle in die Richtung der geringsten intermolekularen Abstände gekippt. Die Moleküle die in $\bar{1}\bar{1}0$-Richtung gekippt sind, befinden sich auf bridge-Adsorptionsplätzen. Die Moleküle, die in die entgegengesetzte Richtung gekippt sind, befinden sich auf fcc-Adsorptionsplätzen. In $1\bar{1}2$-Richtung sind die terminalen Methyl-Gruppen um 30° gegenüber denen im Nachbarmolekül gedreht. Dadurch ergibt sich in diese Richtung ein spezifisches Höhenprofil. Die unterschiedliche Höhe der Moleküle führt zu einem Kontrast im STM, der sich durch eine $\left(3 \times 5\sqrt{3}\right)$-Wiederholeinheit beschreiben lässt.

Bei Bedeckungsgraden zwischen 0,19 und 0,22 können beide Phasen auf der Oberfläche vorliegen (auch in Koexistenz). In diesem Bereich kann die α-Phase thermisch irreversibel in die δ-Phase überführt werden.

Die beiden Phasen können anhand ihrer S2p-Bindungsenergie im XPS unterschieden werden, da diese sich mit dem Au-S-C-Winkel ändert. Wird der Winkel kleiner, verringert sich die Elektronendichte am Schwefel und die S2p-Bindungsenergie nimmt zu. Somit verschiebt sich das Maximum des S2p-Peaks beim Übergang von der α-Phase (144°) zur δ-Phase (104°) zu höheren Bindungsenergien und umgekehrt.

Weitere isolierte Phasen mit einer hohen Flächendichte konnten im Gegensatz zu vorigen Arbeiten nicht hergestellt werden. Deshalb wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass es sich entweder um thermodynamisch ungünstige Phasen oder um verunreinigte BP4-Phasen handelt.

Eine SAM aus BP4-Molekülen auf einer Gold(111)-Oberfläche besitzt sowohl in der α- als auch in der δ-Phase ungefähr dieselbe Volumendichte: ($\rho(\alpha) = 1{,}46$ g/cm^3 und $\rho(\delta) = 1{,}50$ g/cm^3. In der α-Phase stehen die Moleküle jedoch aufrechter und näher zusammen. Deshalb sollten die Phenyl-Ringe besser wechselwirken können. Aufgrund dessen ist anzunehmen, dass die Phasen unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Das

würde bedeuten, dass mit ein und demselben Molekül, abhängig von der Präparation, elektronisch-unterschiedliche Oberflächen hergestellt werden könnten. Eine Messung der Halbleiter-Eigenschaften steht noch aus und sollte das Ziel weiterer Arbeiten zu diesem Thema sein.

6 Verzeichnisse

6.1 Abkürzungen

1s	Elektronen der s-Schale der 1. Periode
2p	Elektronen der p-Schale der 2. Periode
4f	Elektronen der f-Schale der 4. Periode
A	Fläche der Einheitszelle
a_1, a_2	Einheitsvektoren des Realraums des Substrats
a_1*, a_2*	Einheitsvektoren des reziproken Raums des Substrats
Al	Aluminium
ARÜ	(Bestimmung der Transmissionsfunktion durch) Anpassung von Referenzspektren an Übersichtsspektren
Au	Gold
b_1, b_2	Einheitsvektoren des Realraums der Adsorbats
b_1*, b_2*	Einheitsvektoren des reziproken Raums der Adsorbats
BP4	4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol
C	Kohlenstoff
CPS	Zählrate (counts per second)
Cr	Chrom
d	Schichtdicke des SAMs
$d_{h,k}$	Gitterkonstante
e	kinetische Energie (beim Peak Fit)
E_{Bed}	Energieanteil der vom Bedeckungsgrad abhängt
E_{Deform}	Energieanteil der von der Deformation der S-C-Bindung abhängt
E_B^F	Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf das Fermi Niveau
E_g	Breite der Bandlücke
E_{Inter}	Energieanteil der von der intermolekularen Wechselwirkungen der Biphenyle abhängt
E_k	kinetische Energie des Photoelektrons nach Austritt aus dem Metall
E_{kin}	kinetische Energie des Photoelektrons im Spektrometer
E_p	Plasmonenenergie der freien Elektronen
EZ	Einheitszelle
f	Abstand der Biphenyle auf der Oberfläche
fcc	kubisch flächenzentrierte Kugelpackung
FWHM (f)	Halbwertsbreite
g	Gleitspiegelebene (in Abbildungen)
g	Gittervektor des reziproken Raums
G	Gangunterschied
GL	Voigt-Funktion: Faltung einer Lorentz-Funktion mit einer Gauß-Funktion
GLT	Voigt-Funktion mit asymmetrischem Schweif
h	Molekülhöhe auf der Oberfläche
h_p	Planck'sches Wirkungsquantum
H	Wasserstoff
h, k	Indizes des reziproken Gittervektors

hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung
I	Intensität
IDL	Interactive Data Language
IRRAS	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
j	Quantenzahl
k	Elektronenstrahl
k_B	Boltzmann-Konstante
Kα	diskrete Linien der Röntgenstrahlung
GLA	Faltung einer asymmetrische Cauchy-Lorentz-Funktion mit einer Gauß-Funktion
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
M	molare Masse
m	Faktor der das Verhältnis zwischen Gauß und Lorentz-Funktion angibt (beim Peak Fit)
m	Masse des Moleküls oder Atoms
m	Spiegelebene (in Abbildungen)
MCP	Microchannelplate
Mg	Magnesium
n	Anzahl
n, l, j	Quantenzahlen
N_A	Avogadro Konstante
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
Ni	Nickel
N_V	Zahl der Valenzelektronen
OD	Oberflächendichte
P	Matrix
p	Druck
R	Gaskonstante
r	Radius
r_{Au}	kovalenter Radius Goldatom
r_{kov}	kovalenter Radius
r_P	Radius Probe
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
S	Schwefel
SAM	selbst-assemblierte Monolage
Se	Selen
sp^3	Hybridorbitale aus einem s- und drei p-Orbitalen
STM	Rastertunnelmikroskopie
T	Temperatur
T(E)	Transmissionsfunktion des Spektrometers
UHV	Ultrahochvakuum
V	Volumen
x	Position (beim Peak-Fit)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

α, β	Asymmetriefaktoren (beim Peak-Fit)
α,β,γ,δ-Phase	verschiedene Phasen von BP4 auf Gold(111)
β	empirischer Parameter zur Bestimmung der Absorptionslänge
ΔH	Dissoziationsenergie einer homolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung
ζ	Winkel zwischen zwei gebeugten Elektronenstrahlen
θ	Bedeckungsgrad
λ_A	Absorptionslänge
λ	Wellenlänge
μ	Übergangsdipolmoment
ν	Frequenz
ξ	Bragg-Winkel
ρ	Volumendichte einer geschlossenen SAM-Schicht
ς	Drehwinkel zwischen den beiden Phenyl-Ringen
σ	Drehwinkel zwischen der Alkyl-Kette und dem unteren Phenylring
σ	Wirkungsquerschnitt
τ	Zeitkonstante, die es dauert, bis die Oberfläche von einer Monolage belegt ist
φ	Au-S-C-Bindungswinkel
χ	Winkel in der Goldeinheitszelle
ψ	Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyl‑Einheit
ω	Winkel proportional zur BP4-Schichtdicke
$ø_M$	Austrittsarbeit des Metalls
$ø_S$	Austrittsarbeit des Spektrometers
ï	Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Übergangsdipolmoment der Schwingung der Biphenyl-Ringe aus der Ebene

6.2 Abbildungen

Abbildung 1.1: Modell von 4-(4´-Methylbiphenyl-4-yl)Butan 1-Thiol (BP4). 8
Abbildung 1.2: Schema eines Biphenyl-Alkyl-Thiol SAMs auf Gold(111). 9
Abbildung 2.1: kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur. 10
Abbildung 2.2: Adsorptionsplätze auf der Gold(111)-Oberfläche. 11
Abbildung 2.3: ebene kristallografische Gruppe p2gg.[45] 11
Abbildung 2.4: p3m1-Gruppe auf Gold(111). 13
Abbildung 2.5: „Herringbone“-Rekonstruktion der Gold(111)-Oberfläche. 14
Abbildung 2.6: Bragg-Bedingung bei senkrechtem Einfallswinkel des Elektronenstrahls. 14
Abbildung 2.7: Ewald-Konstruktion im Zweidimensionalen bei senkrechtem Einfallswinkel des Elektronenstrahls für ein hexagonales Gitter.[46] 16
Abbildung 2.8: Eine (3×1)-Oberflächenstruktur im realen Raum a.) und im reziproken Raum b.). 17
Abbildung 2.9: Schema eines konventionellen LEED-Systems.[54] 19
Abbildung 2.10: geometrische Unterschiede zwischen einem sphärischen Schirm und einem planaren Channelplate (MCP). 20
Abbildung 2.11: gemessenes (links) und korrigiertes LEED-Bild (rechts) einer BP4-SAM auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 70 eV und einer Temperatur von 106 K. 21
Abbildung 2.12: LEED-Bild einer sauberen Gold(111)-Oberfläche aufgenommen bei einer Energie von 102 eV und einer Temperatur von 129 K. 22
Abbildung 2.13: Energieschema des XPS-Experiments.[59] 23
Abbildung 2.14: XPS-Spektrum aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV (Mg Kα) und einer Austrittsarbeit des Spektrometers von 4,2 eV. 24
Abbildung 2.15: XPS-Spektrum aufgenommen nach einer BP4-Belegung. 25
Abbildung 2.16: XPS-Spektren der vier verwendeten, sauberen Goldproben. Drei Spektren gehören zur vierten Goldprobe. 26
Abbildung 2.17: Normierung eines Au4f-Spektrums. 27
Abbildung 2.18: C1s-XPS-Spektrum a.) vor und b.) nach der Normierung. 28
Abbildung 2.19: S2p-XPS-Spektrum a.) vor und b.) nach der Normierung. 28
Abbildung 2.20: Au4f-XPS-Spektrum aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 50 eV. 29
Abbildung 2.21: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion GL mit einem Shirley-Untergrund. 32

Abbildung 2.22: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion GL mit einem Shirley-Untergrund unter Berücksichtigung der Aufspaltung der Mg Kα-Strahlung in eine $K\alpha_1$- und eine $K\alpha_2$-Linie. 33
Abbildung 2.23: gemessenes Au4f-XPS-Spektrum mit einer simulierten Gauß-Cauchy-Lorentz-Funktion GLA mit einem Shirley-Untergrund und mit α = 1,3, β = 1,6 und m = 90. 34
Abbildung 2.24: normiertes C1s-XPS-Spektrum gemessen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 50 eV. 35
Abbildung 2.25: BP4-Molekül mit 4 chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffsorten. 36
Abbildung 2.26: gemessenes C1s-XPS-Spektrum mit simulierter Gauß-Lorentz-Funktion mit einem asymmetrischen Schweif GL(m)T(k) mit m = 65, k = 2,5 und einem Shirley-Untergrund. 37
Abbildung 2.27: S2p-XPS-Spektrum aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV und einer Passenergie von 100 eV. 38
Abbildung 2.28: gemessenes S2p-XPS-Spektrum mit simulierter Voigt-Funktion. 39
Abbildung 2.29: S2p-XPS-Spektren aufgenommen mit unterschiedlicher Passenergie. 40
Abbildung 2.30: Optimierte Transmissionsfunktion T(E) für drei verschiedenen Linseneinstellungen. 41
Abbildung 2.31: Geometrie einer Biphenyl-Alkyl-SAM mit ungeradzahliger Alkyl-Kette (n = 3) auf Gold(111). 43
Abbildung 2.32: Geometrie einer Biphenyl-Alkyl-SAM mit geradzahliger Alkyl-Kette (n = 4) auf Gold(111). 43
Abbildung 2.33: BP4 auf Gold(111) mit Au-S-C-Bindungswinkel ψ von 154° 44
Abbildung 2.34: unterschiedliche Energieanteile einer Biphenyl-Alkyl-SAM auf Gold(111) mit a.) n = ungeradzahliger, b.) und c.) n = geradzahliger Alkyl-Kette.[16] .. 45
Abbildung 3.1: schematischer Aufbau einer Ionengetterpumpe.[46] 48
Abbildung 3.2: UHV-Messkammer. 49
Abbildung 3.3: UHV-Messkammer von a.) oben und b.) vorne. 50
Abbildung 3.4: Probenhalter. 51
Abbildung 3.5: Dosersystem an der UHV-Anlage. 53
Abbildung 3.6: Modell des in dieser Arbeit verwendeten MCP-LEED-Systems.[77] 55
Abbildung 4.1: LEED-Bild der α-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 66 eV.[56] 58
Abbildung 4.2: STM-Wiederholeinheiten der α-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26] 58

Abbildung 4.3: kombiniertes Strukturmodell für die α-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56] 59
Abbildung 4.4: LEED-Bild der β-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 64 eV.[56] 60
Abbildung 4.5: STM-Wiederholeinheiten der β-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26] 60
Abbildung 4.6: kombiniertes Strukturmodell für die β-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56] 61
Abbildung 4.7: LEED-Bild der γ-Phase nach Kazempoor aufgenommen bei 68 eV.[56] 62
Abbildung 4.8: STM-Wiederholeinheit der γ-Phase nach Cyganik et al.[16] 62
Abbildung 4.9: kombiniertes Strukturmodell für die γ-Phase von BP4 auf Gold(111) nach Kazempoor.[56] 63
Abbildung 4.10: C1s-XPS-Spektren in Abhängigkeit von der Molekülstoffmenge im Doservolumen. 64
Abbildung 4.11: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach Heizen bei 350 K. 68
Abbildung 4.12: Verschiebung der C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von der Fläche unter den C1s-Photoelektronen-Peaks. 69
Abbildung 4.13: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von der Fläche unter den C1s-Photoelektronen-Peaks. 70
Abbildung 4.14: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von den Bindungsenergien der C1s-Photoelektronen-Peaks. 71
Abbildung 4.15: Menge des adsorbierten Kohlenstoffs bzw. Schwefels aufgetragen in Relation zur jeweiligen Ausgangsbelegung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde. 72
Abbildung 4.16: Verhältnis der Flächen der C1s- und S2p-Photoelektronen-Peaks (Details siehe Kapitel 2.3) aufgetragen in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde. 73
Abbildung 4.17: Shift des C1s- und S2p-Photoelektronen-Peaks aufgetragen in Abhängigkeit von der Temperatur bei der geheizt wurde. Der Shift ist in Relation zur Bindungsenergie, die jeweils direkt nach der Adsorption gemessen wurde. 73
Abbildung 4.18: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 15 eV (links) und 25 eV (rechts). 75
Abbildung 4.19: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 48 eV (rechts). 76

Abbildung 4.20: BP4 α-Phase auf Gold(111) aufgenommen bei einer Energie von 74 eV (links) und 121 eV (rechts). 76
Abbildung 4.21: simulierte[80] LEED-Spots für eine Energie von 35 eV (links) und 74 eV (rechts) gelegt über gemessene LEED-Bilder..... 77
Abbildung 4.22: simulierte[80] LEED-Spots für eine Energie von 13 eV (links) und 25 eV (rechts) gelegt über gemessene LEED-Bilder..... 78
Abbildung 4.23: LEED-Bilder direkt nach der Deponierung der BP4-Moleküle aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 135 eV (rechts). 79
Abbildung 4.24: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach jeweils einem Heizschritt. 79
Abbildung 4.25: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen die α-Phase beobachtet wurde. 81
Abbildung 4.26: LEED-Bilder der α-Phase bei 59 bis 77 % der gesättigten Schicht aufgenommen bei 35 eV (links) und 82 eV (rechts)..... 83
Abbildung 4.27: LEED-Bilder der α-Phase bei 77 bis 84 % der gesättigten Schicht aufgenommen bei 35 eV (links) und 83 eV (rechts)..... 83
Abbildung 4.28: LEED-Bilder der α-Phase bei 84 bis 100 % der gesättigten Schicht, aufgenommen bei 35 eV (links) und 82 eV (rechts)..... 83
Abbildung 4.29:Geometrie des BP4-Moleküls auf Gold(111). 84
Abbildung 4.30: Drehwinkel innerhalb des BP4-Moleküls. 86
Abbildung 4.31: verschiedene Werte für den Winkel zwischen den Phenylringen ς; Ansicht von oben. 86
Abbildung 4.32: verschiedene Werte für den Winkel zwischen den Phenylringen ς; Seitenansicht. 87
Abbildung 4.33: Au-S-C-Winkel φ und Höhe h der Moleküle in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyleinheit ψ..... 87
Abbildung 4.34: Dämpfung des Au4f-XPS-Signals in Abhängigkeit vom Winkel ψ. 89
Abbildung 4.35: Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen BP4-Schicht der α-Phase. 90
Abbildung 4.36: Einheitszelle der α-Phase auf Gold(111). 91
Abbildung 4.37: Adsorptionsplätze des Schwefels auf der Au(111)-Oberfläche. 92
Abbildung 4.38: STM-Wiederholeinheit der α-Phase nach a.) Cyganik et al.[16] und b.) Su et al.[26]. 93

Abbildung 4.39: STM-Linescan in 112-Richtung von der α-Phase auf Gold(111) nach Su et al.[26] 94
Abbildung 4.40: Drehung der terminalen Methyl-Gruppe des BP4-Moleküls um 30° 95
Abbildung 4.41: relative Höhenunterschiede der Wasserstoffe in Abhängigkeit von der Rotation um die Bindung zwischen dem oberen Phenylring und der terminalen Methyl-Gruppe..... 95
Abbildung 4.42: simulierter STM-Linescan der α-Phase von BP4 auf Gold(111). 96
Abbildung 4.43: Einheitszelle der α-Phase von BP4 auf Gold(111)..... 97
Abbildung 4.44: BP4-Moleküle der α-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche. 98
Abbildung 4.45: Überlappung (violett) der van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatomen der BP4-Moleküle in der α-Phase auf Gold(111). 98
Abbildung 4.46: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 13 eV (links) und 27 eV (rechts)..... 100
Abbildung 4.47: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 35 eV (links) und 44 eV (rechts)..... 101
Abbildung 4.48: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 50 eV (links) und 66 eV (rechts)..... 101
Abbildung 4.49: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 70 eV (links) und 123 eV (rechts)..... 102
Abbildung 4.50: LEED-Bilder der δ-Phase aufgenommen bei einer Energie von 187 eV.... 102
Abbildung 4.51: Gemessene und simulierte[80] LEED-Bilder bei einer Energie von 35 eV.. 103
Abbildung 4.52: systematische Auslöschung von LEED-Spots. 104
Abbildung 4.53: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 16 eV aufgenommen wurde..... 104
Abbildung 4.54: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 35 eV aufgenommen wurde..... 105
Abbildung 4.55: Simulation[80] der LEED-Spots der reziproken Einheitszelle mit (links) und ohne die Spots (rechts), die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie fehlen, gelegt über ein LEED-Bild, das bei einer Energie von 70 eV aufgenommen wurde..... 105

Abbildung 4.56: C1s-XPS-Spektren des jeweils maximalen bzw. minimalen Bedeckungsgrads der α- und δ-Phase. 106
Abbildung 4.57: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den Flächen der C1s-Photoelektronenpeaks für Bedeckungen, bei denen die δ-Phase beobachtet wurde. 107
Abbildung 4.58: Höhe des BP4-Moleküls in Abhängigkeit vom Au-S-C-Bindungswinkel φ. 109
Abbildung 4.59: Au4f-XPS-Spektren einer sauberen Probe und einer geschlossenen BP4-Schicht der δ-Phase. 110
Abbildung 4.60: Modell einer senkrecht zur Gold(111)-Oberfläche stehenden Alkyl-Kette zur Abschätzung der Dämpfung. 111
Abbildung 4.61: Einheitszelle der δ-Phase auf Gold(111). 114
Abbildung 4.62: symmetrieverbotene Positionen in einer p2gg-Einheitszelle. 115
Abbildung 4.63: Einheitszelle der δ-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche. 116
Abbildung 4.64: BP4-Moleküle der δ-Phase auf der Gold(111)-Oberfläche. 116
Abbildung 4.65: Überlappung (violett) der van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatomen der BP4-Moleküle in der δ-Phase auf Gold(111). 117
Abbildung 4.66: Die C1s-Bindungsenergie aufgetragen in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde. 120
Abbildung 4.67: Halbwertsbreiten der C1s-Photoelektronen-Peaks in Abhängigkeit von den C1s-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde. 121
Abbildung 4.68: Die S2p-Bindungsenergie in Abhängigkeit von den S2p-Peakflächen für Bedeckungen bei denen entweder die α- oder die δ-Phase beobachtet wurde. 122
Abbildung 4.69: C1s-XPS-Spektrum aufgenommen nach verschiedenen Belegungen und Heizschritten. 124
Abbildung 4.70: S2p-XPS-Spektren aufgenommen nach verschiedenen Belegungen und Heizschritten. 125
Abbildung 4.71: LEED-Bilder aufgenommen bei 35 eV und 108 K, passend zu den XPS-Spektren aus Abbildung 4.69. 126

Abbildung 4.72: LEED-Bilder mit simulierten Spots der α-Phase (links) und mit simulierten Spots der δ-Phase (rechts) aufgenommen bei einer Energie von 28 eV und einer Temperatur von 105 K. 127
Abbildung 4.73: C1s-XPS-Spektren aufgenommen direkt nach der Belegung und nach einigen Heizschritten bei 340 K. 128
Abbildung 4.74: LEED-Bilder gemessen nach 10 Minuten Heizen bei 340 K. 129
Abbildung 4.75: LEED-Bilder aufgenommen nach 19 Stunden Heizen bei 340 K..... 129
Abbildung 4.76: LEED-Bilder aufgenommen nach 70 Stunden Heizen bei 340 K..... 130
Abbildung 4.77:LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 16 eV (links) und 35 eV (rechts) und einer Temperatur von 99 K. 132
Abbildung 4.78: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 48 eV (links) und 83 eV (rechts) und einer Temperatur von 99 K. 133
Abbildung 4.79: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 24 eV einmal mit und einmal ohne Spots einer simulierten[80] α-Phase. 133
Abbildung 4.80: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 24 eV mit simulierten[80] Spots der α-Phase (rot). Im linken Bild sind zusätzlich Spots der β-Phase (grün) und im rechte Bild zusätzlich Spots der γ-Phase (gelb) eingefügt... 134
Abbildung 4.81: LEED-Bilder aufgenommen bei einer Energie von 17 eV und einer Temperatur von 98 K an verschiedenen Stellen der Goldprobe. 135
Abbildung 4.82: C1s-XPS-Spektren einer Mischphase. 135
Abbildung 4.83: S2p-XPS-Spektren zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82. 137
Abbildung 4.84: Au4f-XPS-Spektren zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82. 138
Abbildung 4.85: Au4f-XPS-Spektren einer α-Phase und einer zugehörigen sauberen Probe. 138
Abbildung 4.86: C1s-XPS-Spektren einer α-Phase und einer Mischphase. 139

6.3 Gleichungen

2.1 15
2.2 15
2.3 15
2.4 15
2.5 15
2.6 16
2.7 17
2.8 17
2.9 18
2.10 18
2.11 18
2.12 18
2.13 18
2.14 19
2.15 19
2.16 19
2.17 20
2.18 21
2.19 21
2.20 22
2.21 23
2.22 23
2.23 30
2.24 30
2.25 30
2.26 30
2.27 31
2.28 34
2.29 35
2.30 36
2.31 37
2.32 39
2.33 40

2.34 40
2.35 41
3.1 47
3.2 54
4.1 65
4.2 66
4.3 85
4.4 85
4.5 85
4.6 85
4.7 85
4.8 85
4.9 87
4.10 88
4.11 88
4.12 88
4.13 89
4.14 111
4.15 111
4.16 112
4.17 112
4.18 112
4.19 112
4.20 112
4.21 112
4.22 112
4.23 112

6.4 Tabellen

Tabelle 2.1: Symmetrieelemente in den 17 ebenen kristallografischen Gruppen. 11
Tabelle 2.2: die 17 ebenen kristallografischen Gruppen.[45] 12
Tabelle 2.3: gemessene kinetische Energien aus Abbildung 2.14 und die daraus nach Gleichung 2.22 berechneten Bindungsenergien (mit hν (Mg Kα) = 1253,6 eV und $Ø_S$ = 4,2 eV) im Vergleich zu den Literaturwerten für Goldelektronen. 24
Tabelle 2.4: Mg Kα-Linien.[69] 32
Tabelle 2.5: Werte für den Winkel ψ zwischen der Oberflächennormalen und der Biphenyl-Einheit bei n = gerade, bestimmt mit NEXAFS und IRRAS. 44
Tabelle 4.1: Einheitszellen bislang bekannter Phasen von BP4 auf Gold(111). 57
Tabelle 4.2: Herstellung der α-Phase 58
Tabelle 4.3: Herstellung der β-Phase 60
Tabelle 4.4: Herstellung der γ-Phase 62
Tabelle 4.5: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) zu den C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.10. 65
Tabelle 4.6: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.11. 68
Tabelle 4.7: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.24 sowie die prozentualen Mengen, die nach den einzelnen Heizschritten noch vorhanden waren. 80
Tabelle 4.8: Parameter zur Bestimmung der Absorptionslänge λ_A. 89
Tabelle 4.9: Orientierungen der terminalen Methyl-Gruppe. 97
Tabelle 4.10: van-der-Waals-Radien von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel.[88] 99
Tabelle 4.11: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.56. 106
Tabelle 4.12: Parameter zur Bestimmung der Absorptionslänge λ_A. 109
Tabelle 4.13: Parameter für die Berechnung der Dämpfung des C1s-Photoelektronenpeaks. 113
Tabelle 4.14: Parameter der α- und δ-Phase. 119
Tabelle 4.15: Peak-Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.69. 124
Tabelle 4.16: Peak-Positionen und -Flächen aus dem S2p-Peak-Fit (Kapitel 2.3.5) der S2p-XPS-Spektren aus Abbildung 4.70. 125

Tabelle 4.17: Peak-Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.73. 128
Tabelle 4.18: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.82. 136
Tabelle 4.19: Peak-Positionen und -Flächen aus dem S2p-Peak-Fit (Kapitel 2.3.5) der S2p-XPS-Spektren aus Abbildung 4.38. 137
Tabelle 4.20: Peak-Positionen und -Flächen aus dem C1s-Peak-Fit (Kapitel 2.3.4) der C1s-XPS-Spektren aus Abbildung 4.86 139

6.5 Literatur

[1] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu, Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status, The Journal of Physical Chemistry B. 107, 6668-6697 **2003**.

[2] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, Conductance switching in single molecules through conformational changes, Science. 292, 2303-2307 **2001**.

[3] A. Ulman, An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir Blodgett to selfassembly, Academic Pr., Boston, **1991**.

[4] A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, Chem Rev. **96**, 1533-1554 **1996**.

[5] S. Frank, Structure and growth of self-assembling monolayers, Progress in Surface Science. **65**, 151-257 **2000**.

[6] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, Spontaneously Organized Molecular Assemblies .1. Formation, Dynamics, and Physical-Properties of Normal-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface, Langmuir. **1**, 45-52 **1985**.

[7] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, Spontaneously Organized Molecular Assemblies .2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed Normal-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface, Langmuir. **1**, 52-66 **1985**.

[8] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, Journal of the American Chemical Society. **111**, 321-335 **1989**.

[9] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers, Journal of the American Chemical Society. **115**, 9389-9401 **1993**.

[10] Z. H. Jin, D. V. Vezenov, Y. W. Lee, J. E. Zull, C. N. Sukenik, R. F. Savinell, Alternating-Current Impedance Characterization of the Structure of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers on Silicon, Langmuir. **10**, 2662-2671 **1994**.

[11] R. Tero, M. Takizawa, Y. J. Li, M. Yamazaki, T. Urisu, Deposition of phospholipid layers on SiO2 surface modified alkyl-SAM islands, Applied Surface Science. **238**, 218-222 **2004**.

[12] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, Pronounced Odd-Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAM´s: A Combined STM and LEED Study, Langmuir. **19**, 8262-8270 **2003**.

[13] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H.-T. Rong, M. Buck, C. Wöll, Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au(111), Langmuir. **19**, 4958-4968 **2003**.

[14] P. Cyganik, M. Buck, Polymorphism in biphenyl-based self-assembled monolayers of thiols, Journal of the American Chemical Society. **126**, 5960-5961 **2004**.

[15] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, Self-Assembled Monolayers of ω-Biphenylalkanethiols on Au(111): Influence of Spacer Chain on Molecular Packing, The Journal of Physical Chemistry B. **108**, 4989-4996 **2004**.

[16] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. Wilton-Ely, M. Zharnikov, C. Wöll, Competition as a design concept: Polymorphism in self-assembled monolayers of biphenyl-based thiols, Journal of the American Chemical Society. **128**, 13868-13878 **2006**.

[17] S. Frey, H. T. Rong, K. Heister, Y. J. Yang, M. Buck, M. Zharnikov, Response of biphenyl-substituted alkanethiol self-assembled monolayers to electron irradiation: Damage suppression and odd-even effects, Langmuir. **18**, 3142-3150 **2002**.

[18] G. Heimel, L. Romaner, J. L. Bredas, E. Zojer, Organic/metal interfaces in self-assembled monolayers of conjugated thiols: A first-principles benchmark study, Surface Science. **600**, 4548-4562 **2006**.

[19] G. Heimel, L. Romaner, J. L. Bredas, E. Zojer, Odd-even effects in self-assembled monolayers of omega-(biphenyl-4-yl)alkanethiols: A first-principles study, Langmuir. **24**, 474-482 **2008**.

[20] K. Heister, H. T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, Odd-even effects at the S-metal interface and in the aromatic matrix of biphenyl-substituted alkanethiol self-assembled monolayers, Journal of Physical Chemistry B. **105**, 6888-6894 **2001**.

[21] S. Lee, A. Puck, M. Graupe, R. Colorado, Y.-S. Shon, T. R. Lee, S. S. Perry, Structure, Wettability, and Frictional Properties of Phenyl-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold, Langmuir. **17**, 7364-7370 **2001**.

[22] T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, Structure and growth of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl monolayers on Au(111): a surface diffraction study, Surface Science. **458**, 34-52 **2000**.

[23] B. Lüssem, Self-assembled monolayers and molecular electronics - Measuring the conductance of biphenyl-thiols, Thesis, (RWTH Aachen), **2006**.

[24] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers: A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver, Langmuir. **17**, 1582-1593 **2001**.

[25] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates, The Journal of Physical Chemistry B. **108**, 14462-14469 **2004**.

[26] G. J. J. Su, R. Aguilar-Sanchez, Z. H. Li, I. Pobelov, M. Homberger, U. Simon, T. Wandlowski, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of 4-methyl-4 '-(n-mercaptoalkyl)biphenyls on Au(111)-(1 x 1), Chemphyschem. **8**, 1037-1048 **2007**.

[27] H. J. Himmel, C. Wöll, R. Gerlach, G. Polanski, H. G. Rubahn, Structure of heptanethiolate monolayers on Au(111): Adsorption from solution vs vapor deposition, Langmuir. **13**, 602-605 **1997**.

[28] J. Noh, M. Hara, Final phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111), Langmuir. **18**, 1953-1956 **2002**.

[29] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, 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**, 3559-3568 **1987**.

[30] M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions, Nature. **437**, 1132-1135 **2005**.

[31] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 2. Interaction of secondary adsorbates with chemically textured organic monolayers, Journal of the American Chemical Society. **112**, 570-579 **1990**.

[32] A. Turchanin, D. Kafer, M. El-Desawy, C. Woll, G. Witte, A. Golzhauser, Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs, Langmuir. **25**, 7342-7352 **2009**.

[33] Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu, W.-L. Lin, K.-C. Wu, C.-h. Chen, Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold, **Langmuir**. 13, 4018-4023 **1997**.

[34] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones, Langmuir. **17**, 3689-3695 **2001**.

[35] L. Duan, S. J. Garrett, An Investigation of Rigid p-Methylterphenyl Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Using Reflection−Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy, The Journal of Physical Chemistry B. **105**, 9812-9816 **2001**.

[36] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, De Gruyter, Berlin, **2011**.

[37] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1, Journal of the American Chemical Society. **111**, 8551-8566 **1989**.

[38] M. A. Murcko, H. Castejon, K. B. Wiberg, Carbon−Carbon Rotational Barriers in Butane, 1-Butene, and 1,3-Butadiene, The Journal of Physical Chemistry. **100**, 16162-16168 **1996**.

[39] T. Weidner, A. Shaporenko, J. Maller, M. Schmid, P. Cyganik, A. Terfort, M. Zharnikov, Effect of the Bending Potential on Molecular Arrangement in Alkaneselenolate Self-Assembled Monolayers, The Journal of Physical Chemistry C. **112**, 12495-12506 **2008**.

[40] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K.

Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox,, Gaussian, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[41] K. Hermann, M. A. v. Hove, Balsac, Garching Innovation, Berlin, **2009**.

[42] A. Del Rio, A. Boucekkine, J. Meinnel, Reassessment of methyl rotation barriers and conformations by correlated quantum chemistry methods, Journal of Computational Chemistry. **24**, 2093-2100 **2003**.

[43] T. Ishida, W. Mizutani, H. Azehara, F. Sato, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, Adsorption Processes of Self-Assembled Monolayers Made from Terphenyl Thiols, Langmuir. **17**, 7459-7463 **2001**.

[44] K. M. Beardmore, J. D. Kress, N. Grønbech-Jensen, A. R. Bishop, Determination of the headgroup-gold(111) potential surface for alkanethiol self-assembled monolayers by ab initio calculation, Chem Phys Lett. **286**, 40-45 **1998**.

[45] B. Gruenbaum, G. C. Shephard, Tilings and patterns, Freeman., New-York, NY. **1990**.

[46] K. Oura, Lifshits V. G., Surface Science: An Introduction, Springer, Berlin, **2003**.

[47] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, D. Dougherty, J. T. Yates, Surface Bonding and Dynamical Behavior of the CH3SH Molecule on Au(111), The Journal of Physical Chemistry B. **109**, 22463-22468 **2005**.

[48] D. L. Abernathy, D. Gibbs, G. Grübel, K. G. Huang, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy, D. M. Zehner, Reconstruction of the (111) and (001) surfaces of Au and Pt: thermal behavior, Surface Science. **283**, 260-276 **1993**.

[49] L. de Broglie, A tentative theory of light quanta, Philosophical Magazine. **47**, 446-458 **1924**.

[50] C. Davisson, L. H. Germer, Diffraction of electrons by a crystal of nickel, Physical Review. **30**, 705-740 **1927**.

[51] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München, **2006**.

[52] A. Messiah, Quantum Meachanics, Amsterdam, **1964**.

[53] B. W. Holland, D. P. Woodruff, Missing spots in low energy electron diffraction, Surface Science. **36**, 488-493 **1973**.

[54] G. Ertl, J. Küppers, Low energy electrons and surface chemistry / G. Ertl ; J. Küppers, VCH, Deerfield Beach, FL, **1985**.

[55] K. B. Bowman, An introduction to programming with IDL : Interactive Data Language / Kenneth B. Bowman, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2006**.

[56] M. Kazempoor, Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111) Oberflächen, Thesis, (RWTH Aachen), **2009**.

[57] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung, Ann. Phys.-Berlin. **267**, 983 **1887**.

[58] A. Einstein, Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view, Ann. Phys.-Berlin. **17**, 132-148 **1905**.

[59] G. H. T. Åberg, L. Karlsson, J. A. R. Samson, H. Siegbahn, A. F. Starface, Encyclopedia of Physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1982**.

[60] D. Briggs, J. T. Grant, Surface Analysis by Auger an X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Trowbridge, **2003**.

[61] J. C. Fuggle, N. Martensson, CORE-LEVEL BINDING-ENERGIES IN METALS, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **21**, 275-281 **1980**.

[62] K. Prabhakaran, Y. Kobayashi, T. Ogino, Interference of Ag L radiation in the XPS of Si and Au using an Al/Mg twin anode, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **63**, 283-288 **1993**.

[63] C. L. A. Lamont, J. Wilkes, Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold, Langmuir. **15**, 2037-2042 **1999**.

[64] D. A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, Phys. Rev. B J1 - PRB. **5**, 4709-4714 **1972**.

[65] R. Hesse, Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren – Entwicklung und Test einer Bearbeitungs- und Analyse-Software, Thesis, (Universität Leipzig), **2006**.

[66] N. Fairley, Casa XPS Manual 2.3.15 "Orange Book", Casa Software Ltd, **2009**.

[67] N. Fairley, Casa XPS, Casa Software Ltd, **2009**.

[68] J. F. Moulder, J. Chastain, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data / by John F. Moulder ... ; ed. by Jill Chastain, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., **1992**.

[69] C. Klauber, Magnesium Kα x-ray line structure revisited, Applied Surface Science. **70-71**, 35-39 **1993**.

[70] E. Desimoni, G. I. Casella, T. R. I. Cataldi, C. Malitesta, A comparison of some asymmetrical line shapes for XPS data analysis, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **49**, 247-261 **1989**.

[71] S. Doniach, M. Sunjic, Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals, Journal of Physics Part C Solid State Physics. **3**, 285-& **1970**.

[72] N. Fairley, Casa XPS Manual 2.3.15 "Blue Book", Casa Software Ltd, **2009**.

[73] J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **8**, 129-137 **1976**.

[74] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004, Surface and Interface Analysis. **37**, 589-607 **2005**.

[75] A. Shaporenko, J. Müller, T. Weidner, A. Terfort, M. Zharnikov, Balance of Structure−Building Forces in Selenium-Based Self-Assembled Monolayers, Journal of the American Chemical Society. **129**, 2232-2233 **2007**.

[76] S. Dittmann, B. E. Lindenau, C. R. Tilford, The molecular drag gauge as a calibration standard, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films. **7**, 3356-3360 **1989**.

[77] www.ocivm.com, OCI Vacuum Microengineering, London, Ontario.

[78] J. T. Yates, Experimental innovations in surface science : a guide to practical laboratory methods and instruments / John T. Yates, AIP Press, New York, NY, **1998**.

[79] J. W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Fundamentals of materials science and engineering, Wiley, **2000**.

[80] P. Bayersdorfer, Spot-Plotter, **2008**.

[81] H. Bubert, Surface and thin film analysis : principles, instrumentation, applications, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[82] G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, Structural transition in polyphenyls. III. Crystal structure of biphenyl at 110 K, Acta Crystallographica Section B. **32**, 1420-1423 **1976**.

[83] A. Hargreaves, S. H. Rizvi, The crystal and molecular structure of biphenyl, Acta Crystallographica. **15**, 365-373 **1962**.

[84] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials, Surface and Interface Analysis. **11**, 577-589 **1988**.

[85] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, Surface and Interface Analysis. **21**, 165-176 **1993**.

[86] A.-S. Duwez, Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers: a review, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **134**, 97-138 **2004**.

[87] V. Cherepanov, P. Coenen, B. Voigtlander, A nanopositioner for scanning probe microscopy: The KoalaDrive, Rev Sci Instrum. **83**, 023703-023704 **2012**.

[88] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, The Journal of Physical Chemistry. **68**, 441-451 **1964**.

[89] M. Alonso, E. J. Finn, Physik, Oldenbourg, München, **2000**.

[90] R. Pfestorf, Chemie; Ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, **2006**.

[91] H. C. Wolf, H. Haken, "Molekülphysik und Quantenchemie Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen / Hermann Haken ; Hans Christoph Wolf." [E-Book], Springer, Berlin, **2006**.

[92] J. Gottschalck, B. Hammer, A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111), J Chem Phys. **116**, 784-790 **2002**.

[93] Y. Yourdshahyan, H. K. Zhang, A. M. Rappe, n-alkyl thiol head-group interactions with the Au(111) surface, Phys. Rev. B J1 - PRB. **63**, 081405 **2001**.

[94] M. Zharnikov, High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy in studies of self-assembled organic monolayers, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **178**, 380-393 **2010**.

Band / Volume 53
Real-Space Finite-Difference PAW Method for Large-Scale Applications on Massively Parallel Computers
P.F. Baumeister (2012), vi, 212 pp
ISBN: 978-3-89336-836-5

Band / Volume 54
Einfluss unkonventioneller Medien auf die Selektivität ThDP-abhängiger Enzyme
T. Gerhards (2013), XIV, 199 pp
ISBN: 978-3-89336-846-4

Band / Volume 55
Aufbau einer Vierspitzen-Rastertunnelmikroskop/Rasterelektronenmikroskop-Kombination und Leitfähigkeitsmessungen an Silizid Nanodrähten
E. Zubkov (2013), 150 pp
ISBN: 978-3-89336-848-8

Band / Volume 56
Interplay between magnetic and dielectric phenomena at transition metal oxide interfaces
D. Schumacher (2013), IV, 128 pp
ISBN: 978-3-89336-855-6

Band / Volume 57
Single $NdPc_2$ Molecules on Surfaces: Adsorption, Interaction, and Molecular Magnetism
S. Fahrendorf (2013), viii, 100 pp
ISBN: 978-3-89336-856-3

Band / Volume 58
Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened-Exchange Hybrid Functional for Complex Materials: All-Electron Implementation and Application
M. Schlipf (2013), XV, 170 pp
ISBN: 978-3-89336-857-0

Band / Volume 59
Orbital-dependent exchange-correlation functionals in density-functional theory realized by the FLAPW method
M. Betzinger (2013), vi, 173 pp
ISBN: 978-3-89336-858-7

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 60
Structural influences on electrical transport in nanostructures
R. D. Frielinghaus (2013), viii, 190 pp
ISBN: 978-3-89336-867-9

Band / Volume 61
Study of intermolecular interactions in hetero-organic thin films
B. Stadtmüller (2013), viii, 198 pp
ISBN: 978-3-89336-871-6

Band / Volume 62
Structure, magnetism and excitations in some Mn-based magnetocaloric effect compounds
M. Gottschlich (2013), 175 pp
ISBN: 978-3-89336-874-7

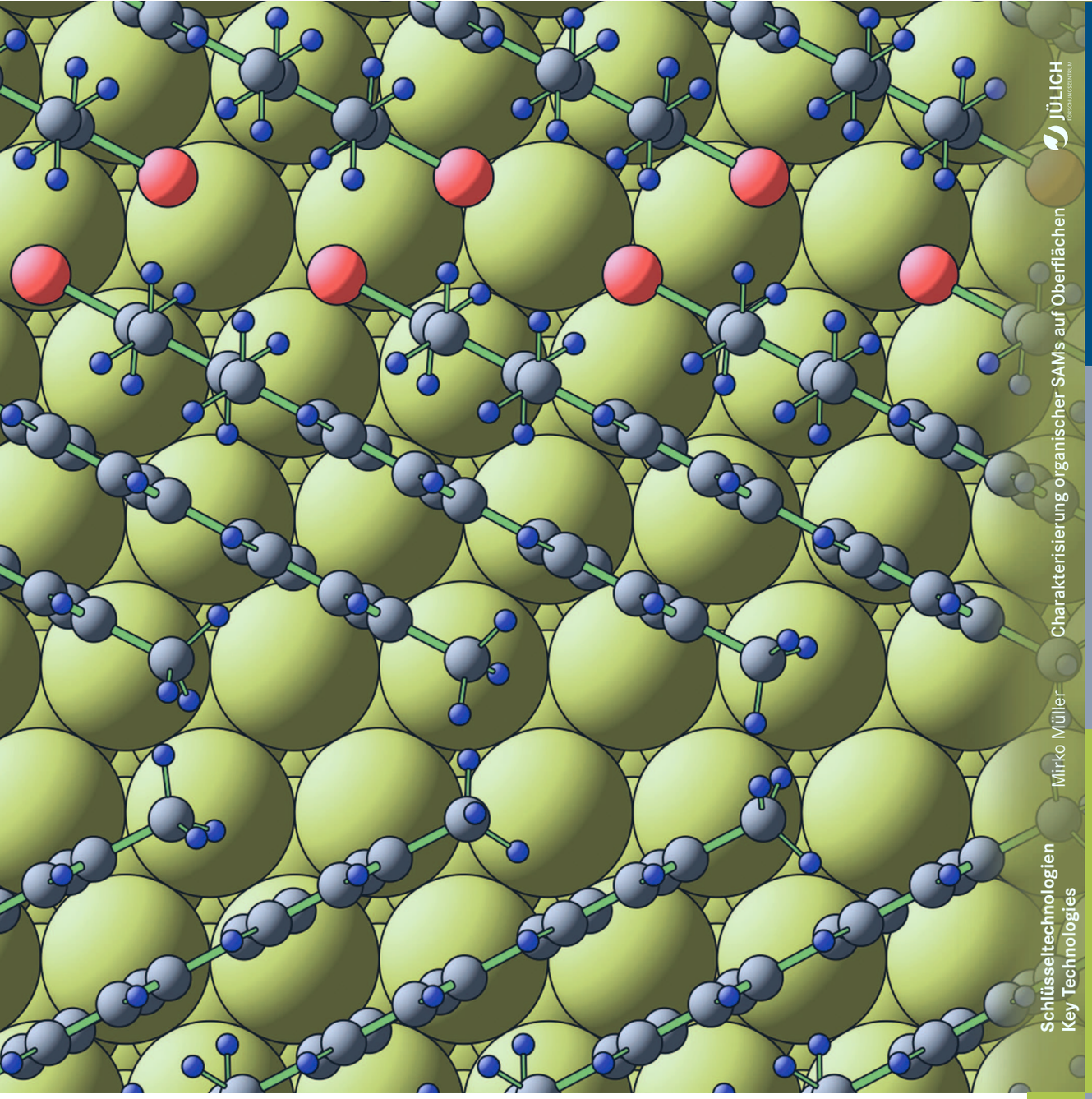
Band / Volume 63
Neutron Scattering
Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and the research reactor FRM II of TU Munich
edited by Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth and R. Zorn (2013),
ca 350 pages
ISBN: 978-3-89336-880-8

Band / Volume 64
Neutron Scattering
Experiment Manuals of the JCNS Laborator Course held at Forschungszentrum Jülich and the research reactorFRM II of TU Munich
edited by Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth and R. Zorn (2013),
ca. 150 pages
ISBN: 978-3-89336-881-5

Band / Volume 65
Solutions of Exercises in "An Introduction to Dynamics of Colloids"
J. K. G. Dhont, K. Kang (2013), 143 pp
ISBN: 978-3-89336-882-2

Band / Volume 66
Strukturelle und chemische Charakterisierung von selbst-assemblierten Monolagen organischer Moleküle auf Oberflächen
M. Müller (2013), 168 pp
ISBN: 978-3-89336-883-9

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

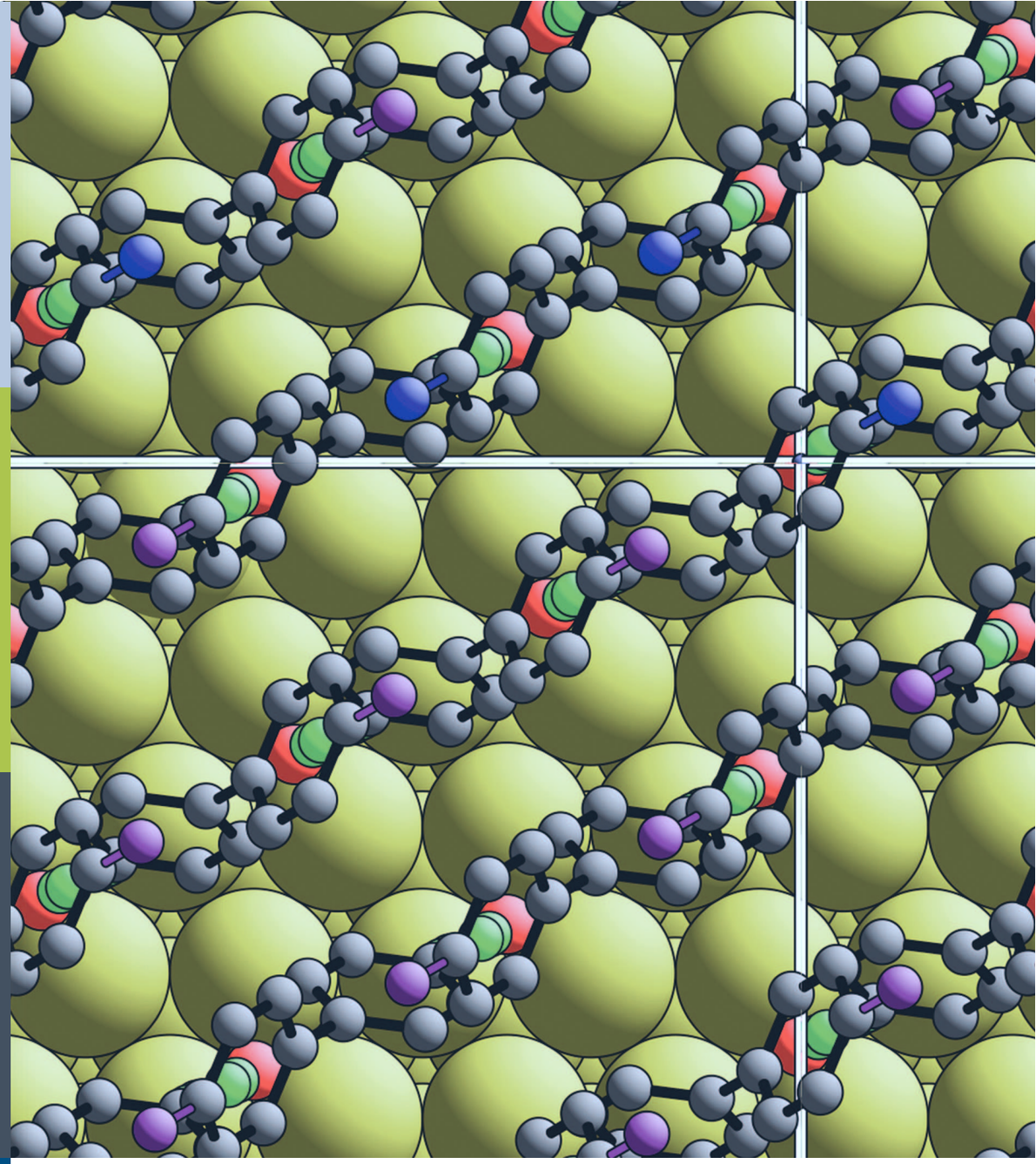


Mirko Müller

Charakterisierung organischer SAMs auf Oberflächen

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schlüsseltechnologien
Key Technologies



Schlüsseltechnologien / Key Technologies
Band / Volume 66
ISBN 978-3-89336-883-9

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

66

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Strukturelle und chemische Charakterisierung von selbst-assemblierten Monolagen organischer Moleküle auf Oberflächen

Mirko Müller

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM