

Spektroskopische Untersuchungen von organischen Schichtsystemen auf Metall- und Oxidoberflächen

DISSERTATION

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. Nikolaus Reimer Karstens
aus Lübeck

Tübingen
2021

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

10.11.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Gutachter:

Prof. Dr. Udo Weimar

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die halbleitenden Übergangsmetalloxide Titandioxid (als Rutil-Einkristall), Strontiumtitanat und Nickeloxid als kristalline Substrate bezüglich ihres Reaktionsverhaltens an der Grenzfläche zu einer ausgesuchten Gruppe von organischen Halbleitern, hier Übergangsmetall-Phthalocyaninen, untersucht. Dabei wird die Art der Grenzflächen-Wechselwirkung sowie Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Wechselwirkung der Organik mit den verschiedenen oxidischen, einkristallinen Substraten analysiert. Der Fokus liegt auf den Ergebnissen zu Rutil und Strontiumtitanat.

Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht: Erstens, für Titandioxid-Einkristalle mit einer Rutil-Struktur als Substrate machte es keinen signifikanten Unterschied für die Grenzflächen-Wechselwirkung, ob die (100)- oder die (110)-Orientierung der Kristalloberfläche verwendet wurde. Zweitens, die Grenzflächen-Wechselwirkungen konnten für diese Oberflächen nur per Peakfit in den Stickstoff-Spektren nachgewiesen werden und nur ein Teil der Moleküle zeigt eine Wechselwirkung. Drittens, bei Rutil-Titandioxid ist die Beschaffenheit der Kristall-Oberfläche entscheidender für die Intensität der Komponente, deren Ursprung auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung zurückgeführt wird, als die Zahl an Defekten. Viertens, bei Strontiumtitanat-Einkristallen erhalten wir durch unsere Präparation eine gemischte Oberflächenterminierung. Fünftens, die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen Strontiumtitanat und den verwendeten organischen Halbleitern ist deutlich an einer Ladungstransfer-Komponente im Spektrum des Metallzentrums erkennbar. Auch hier ist nur ein Teil der Moleküle an der Grenzflächen-Wechselwirkung beteiligt. Sechstens, wenn vollständig fluorierte Phthalocyanine aufgedampft werden, ist die Grenzflächen-Wechselwirkung so stark, dass einige Fluorid-Ionen abgespalten werden, wodurch ein zersetzungsfreies Aufdampfen nicht möglich ist. Siebtens, epitaktisches Nickeloxid zeigt in der Hälfte der durchgeführten, aufgeführten Experimente eine Ladungstransfer-Komponente in den Übergangsmetall-Spektren, wobei die Wechselwirkung nur für einen Teil der Moleküle auftritt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	i
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Substrate	5
2.1.1 Titandioxid (TiO ₂)	6
2.1.2 Strontiumtitanat (SrTiO ₃)	9
2.1.3 Epitaktisches Nickel(II)-oxid (NiO)	11
2.2 Organik	14
2.3 Methoden	20
2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie	20
2.3.1.1 Grundlegende Physik	20
2.3.1.2 Praktische Anwendung der Photoelektronen-Spektroskopie und Aufbau eines Spektrometers	21
2.3.1.3 Signale in Photoelektronen-Spektren	25
2.3.1.4 Analyse von Photoelektronen-Spektren mittels Peakfit	27
2.3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)	36
2.3.3 Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD)	36
3 Experimentelles	39
3.1 Materialien	39
3.1.1 Einkristalle	39
3.1.2 Aufgedampfte Organiken	39
3.1.3 Weitere Materialien	40
3.2 Programme	40
3.3 Methoden	41
3.4 Geräte	42

3.5	Präparation	45
3.5.1	Allgemeines zur Kristallreinigung	45
3.5.2	Epitaktisches Nickeloxid	45
3.5.3	Rutil-Titandioxid	47
3.5.4	Strontiumtitanat	48
3.5.5	Aufdampfen der Organik-Schichten	50
4	Ergebnisse	51
4.1	Epitaktisches Nickeloxid	51
4.1.1	Charakterisierung des Substrats	51
4.1.2	Grenzflächen-Wechselwirkung mit Cobalt-Phthalocyanin Molekülen	58
4.2	Rutil-Titandioxid	66
4.2.1	Charakterisierung des Substrats	66
4.2.2	Eisen-Phthalocyanine auf Rutil-Titandioxid	74
4.2.3	Cobalt-Phthalocyanine auf Rutil-Titandioxid	103
4.3	Strontiumtitanat	109
4.3.1	Präparationsmethode I	109
4.3.1.1	Charakterisierung des Substrats	109
4.3.1.2	Aufdampfen von CoPcF_x -Schichten	113
4.3.1.3	Aufdampfen von FePcF_x -Schichten	123
4.3.2	Präparationsmethode II	133
4.3.2.1	Präparation und Charakterisierung des Substrats	133
4.3.2.2	Vergleich der Grenzflächen-Wechselwirkungen von CoPc -Schichten auf den unterschiedlichen STO-Oberflächen nach Präparation II	135
5	Diskussion der Ergebnisse	145
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
	Literaturverzeichnis	157
7	Anhang	173

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispielhafte Rutil-Kristallstrukturen der verwendeten Oberflächenorientierungen	8
2.2	Beispielhafte Kristallstrukturen der reinen Oberflächenorientierungen von Strontiumtitanat	10
2.3	Schema zu epitaktisch auf Silber gewachsenem Nickeloxid	13
2.4	Allgemeine Molekülstruktur eines Übergangsmetall-Phthalocyanins	16
2.5	2D-Darstellung der d-Orbitale	17
2.6	Energieaufspaltung der d-Orbitale in beispielhaften Ligandenfeldern	18
2.7	Illustration der unterschiedlichen Arten von Schichtwachstum	20
2.8	Schema eines Photoelektronen-Spektrometers	22
2.9	Beispielspektrum N 1s Peakfit von Cobalt(II)-Phthalocyanin	32
2.10	Beispiele für den Peakfit von C 1s Spektren von unfluorierten und perfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen	34
2.11	Beispielspektrum Ti 2p Peakfit von Rutil-TiO ₂	35
4.1	Vergleich NiO-Übersichtsspektren von unterschiedlichen Anregungsenergien	52
4.2	Nickeloxid: XPS-Detailspektren der Bestandteile	55
4.3	LEED-Bild Vergleich Ag(100) und NiO(100): Epitaxie-Nachweis	58
4.4	C 1s Peakfits von CoPc auf epitaktischem NiO	60
4.5	N 1s Peakfits von CoPc auf epitaktischem NiO	61
4.6	Schichtdickenabhängige Co 2p Spektren von CoPc auf epitaktischem NiO	62
4.7	Nickeloxid: XPS-Differenzspektren für die dünnen Schichten der Co 2p-Signale	64
4.8	Übersichtsspektrum von Titandioxid mit (110)-Rutilstruktur	67
4.9	Einfluss von Sauerstoff während der Präparation – Nachweis durch Defekte in Ti 2p Spektrum	68
4.10	Variation der Anregungsenergie zur Abschätzung der Verteilung der Defekte im Kristall	70
4.11	LEED-Bilder eines Titandioxid-Kristalls mit (100)-Rutilstruktur– Einfluss der Sauerstoffpräparation	72
4.12	LEED-Bilder eines Titandioxid-Kristalls mit (110)-Rutilstruktur– Einfluss der Sauerstoffpräparation	73

4.13	Charakterisierung der Defekte und der LEED-Struktur eines harsch präparierten Titandioxid Rutil-Einkristalls	74
4.14	Abschätzung der Defekte für sehr defektarme Präparation	75
4.15	Schichtdickenabhängige C 1s und N 1s Spektren für FePc auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur	78
4.16	Schichtdickenabhängige Fe 2p Spektren für FePc auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur	79
4.17	Abschätzung des Einflusses der Präparation mit O ₂ auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen FePc und Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur in den C 1s Spektren	81
4.18	Abschätzung des Einflusses der Präparation mit O ₂ auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen FePc und Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur in den N 1s Spektren	82
4.19	Abschätzung des Einflusses der Präparation mit O ₂ auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen FePc und Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur in den Fe 2p Spektren	84
4.20	Schichtdickenabhängige C 1s, N 1s und Fe 2p Spektren für FePc auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (110)-Rutilstruktur	86
4.21	Schichtdickenabhängige C 1s, N 1s und Fe 2p Spektren für FePc auf ohne O ₂ präpariertem Titandioxid mit (110)-Rutilstruktur	88
4.22	Schichtdickenabhängige C 1s und N 1s Spektren für FePcF ₁₆ auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur	92
4.23	Schichtdickenabhängige Fe 2p und F 1s Spektren für FePcF ₁₆ auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur	93
4.24	Schichtdickenabhängige F KLL Spektren für FePcF ₁₆ auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (100)-Rutilstruktur	94
4.25	Schichtdickenabhängige F KLL Spektren für FePcF ₁₆ auf Titandioxid mit hexagonaler Struktur im LEED-Bild	98
4.26	Schichtdickenabhängige C 1s und N 1s Spektren für FePcF ₁₆ auf Titandioxid mit hexagonaler Struktur im LEED-Bild	99
4.27	Schichtdickenabhängige F 1s und Fe 2p Spektren für FePcF ₁₆ auf Titandioxid mit hexagonaler Struktur im LEED-Bild	102
4.28	Schichtdickenabhängige C 1s und N 1s und Co 2p Spektren für CoPc auf mit O ₂ präpariertem Titandioxid mit (110)-Rutilstruktur	104
4.29	Schichtdickenabhängige C 1s und N 1s und Co 2p Spektren für CoPc auf ohne O ₂ präpariertem Titandioxid mit (110)-Rutilstruktur	105
4.30	Überblicksspektrum von (100)-Strontiumtitanat	110
4.31	Präparation I: Röntgenbeugungsmessung des Sr 3d Signals	111
4.32	LEED-Bilder von Strontiumtitanat	112
4.33	STO Substratspektren zum Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation I	114

4.34 Organikspektren zum Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation I	116
4.35 Substratspektren zum Experiment CoPcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	117
4.36 Peakfits von C 1s und N 1s zum Experiment CoPcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	119
4.37 Co 2p und F 1s Spektren zum Experiment CoPcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	120
4.38 F KLL Peak zum Experiment CoPcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	122
4.39 Substratspektren zum Experiment FePc auf STO(100) nach Präparation I	123
4.40 Organikspektren zum Experiment FePc auf STO(100) nach Präparation I	125
4.41 Substratspektren zum Experiment FePcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	126
4.42 Organikpeaks zum Experiment FePcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	127
4.43 F 1s und F KLL Spektren zum Experiment FePcF ₁₆ auf STO(100) nach Präparation I	129
4.44 Präparation II: Röntgenbeugungsmessung des Sr 3d Signals	134
4.45 Substratspektren zum ersten Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation II	134
4.46 Substratspektren zum zweiten Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation II	135
4.47 C 1s und N 1s Spektren zum ersten Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation II	136
4.48 C 1s und N 1s Spektren zum zweiten Experiment CoPc auf STO(100) nach Präparation II	137
4.49 Co 2p Spektren der zwei Experimente von CoPc auf STO(100) nach Präparation II	139
4.50 Überprüfung des Einflusses der Präparation durch Vergleich der Co 2p Spektren von CoPc aus den verschiedenen Präparationen	140

Tabellenverzeichnis

4.1	Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der FePc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind für die C-1 Komponenten absolute und für die C-2 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.	89
4.2	Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der FePc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.	90
4.3	Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der FePcF ₁₆ Experimente auf (100)-Rutilkristallen. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.	99
4.4	Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der FePcF ₁₆ auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.	100
4.5	Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der CoPc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind für die C-1 Komponenten absolute und für die C-2 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.	106
4.6	Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der CoPc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.	106
4.7	Peaklagen und Verschiebungen der Substrat-Signale der verschiedenen Übergangsmetall-Phthalocyanin Präparationen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.	130
4.8	Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.	131

4.9	Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben. . .	132
4.10	Peaklagen und Verschiebungen der F 1s Signale der fluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die F-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien und die FE-1 mit relativen Bindungsenergien angegeben. Alle Bindungsenergien sind in Elektronenvolt angegeben.	132
4.11	Peaklagen und Verschiebungen der Substrat-Signale der verschiedenen Übergangsmetall-Phthalocyanin Präparationen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode II präpariert wurde. In der Tabelle sind die Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.	139
4.12	Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.	140
4.13	Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der Cobalt-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation II vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben. . .	141

Abkürzungsverzeichnis

Insbesondere in Spektren wird eine verkürzte Schreibweise benutzt, wozu auch zählt, dass dort die Elemente nur mit ihrem Symbol aus dem Periodensystem der Elemente angegeben werden und einer entsprechenden Angabe, aus welchem Zustand das Photoelektron herausgelöst wurde, zum Beispiel „O 1s“. Das „O“ ist das Elementsymbol von Sauerstoff. Das „1s“ gibt an, dass das Photoelektron aus dem innersten, daher 1s, Orbital des Sauerstoffs herausgelöst wurde. Die Nomenklatur der Orbitale wird in dieser Arbeit nicht erläutert, sondern vorausgesetzt. Bei Auger-Elektronen Signalen wird die Schalen-Nomenklatur aus der Kernphysik verwendet, bei der die beteiligten Schalen angegeben werden: So zum Beispiel O KLL.

Abkürzung	Langform & Bedeutung
Abb.; auch s. Abb.	Abbildung; siehe Abbildung
BE	Binding Energy (Bindungsenergie); physikalische Größe, Energie des Photoelektrons vor Anregung
cps	counts per second (Ereignisse pro Sekunde); physikalische Intensitäts-Einheit, Ausgabeformat der vom Detektor gemessenen Photoelektronen
eV	Elektronenvolt, physikalische Energie-Einheit, Energie bezogen auf elektrische Elementarladung
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse); vom Erfinder vorgeschlagener Name der Photoelektronenspektroskopie
FWHM	Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite); physikalische Größe, Definition der Breite von Peaks
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital); wichtiger Zustand zur Molekülbeschreibung, Zustand aus dem mit geringster Energieaufwendung angeregt werden kann– Gegenstück dazu LUMO (siehe dort)
IMFP	Inelastic Mean Free Path (mittlere freie Weglänge) statistische Größe, definiert über Weglänge die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes mit anderen Teilchen
LEED	Low Energy Electron Diffraction (niederenergetische Elektronenbeugung); Messverfahren; Ermittlung der Kristallstruktur & Ordnung der Oberfläche

Abkürzung	Langform & Bedeutung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); wichtiger Zustand zur Molekülbeschreibung, erster Zustand in den angeregt werden kann – Gegenstück dazu HOMO (siehe dort)
nm	Nanometer, physikalische Längen-Einheit, nano: griechische Vorsilbe für Vorfaktor 10^{-9}
PES	Photoelectron spectroscopy (Photoelektronen Spektroskopie); Messmethode
PLD	Pulsed Laser Deposition (Lagenabscheidung, deren Material durch gepulste Laser erzeugt wurde); Verfahren des schichtweisen Aufbaus z. B. eines Oxidkristalls
RHEED	Reflection High-energy Electron Diffraction; Messmethode, Röntgenbeugung reflektierter, hochenergetischer Elektronen
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie); bildgebendes Messverfahren, Information: Mischung elektronischer Zustände und Topographie der Probenoberfläche
STO	Strontiumtitanat
u.a.	unter anderen
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie); Messmethode, Anregung mit ultravioletter Strahlung
Willk. Einh.	Willkürliche Einheiten; Einheitenbezeichnung in Spektren, wenn normiert oder einheitenlos
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen Photoelektronen-Spektroskopie); Messmethode; Anregung mit Röntgenstrahlung
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Die heute verfügbare Technik in Wirtschaft, Haushaltsunterstützung oder Unterhaltung stützt sich auf Steuerelemente, wie zum Beispiel (im Folgenden häufig mit z. B. abgekürzt) Mikroprozessoren, die physikalisch aus Halbleitern aufgebaut sind. Ein Ende fossiler Kohlenstoff-Ressourcen [1][2] wie Erdöl, Erdgas und Kohle, der menschengemachte Klimawandel [2][3] sowie der Wunsch, neue Möglichkeiten zu erlangen, treiben die Erforschung neuartiger Materialien und die Entwicklung neuer oder Weiterentwicklung vorhandener Geräte an. Die damit verbundenen Ziele sind beispielsweise: Halbleiter günstiger und energieeffizienter als aus Silizium herzustellen [4]. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf großtechnisch druckbaren, energieeffizienteren Perowskit-Solarzellen [5][6]. Andere Zielsetzungen sind die Herstellung verformbarer, flexibler Bauteile, so sind z. B. rollbare Displays [7] oder auf Kleidung aufgedruckte Solarzellen mit auf Polymeren basierenden Materialien [8][9] im Gegensatz zu spröden anorganischen Kristallen vorstellbar und werden erforscht. Ein wiederum anderes Ziel kann in der Verwendung recyclebarer Materialien bestehen.

Im Zuge dieser Dissertation wurde an halbleitenden Verbindungen geforscht. Viele Experimente zu dieser Dissertation wurden mit Titandioxid- und Strontiumtitanat-Substraten durchgeführt. Beides sind Materialien, die schon praktische Anwendungen haben. So wird Titandioxid in Farbstoff-Solarzellen, auch Grätzel-Zelle [10][11][12] genannt, als n-halbleitende Arbeitselektrode verwendet. In einigen Fällen werden auch Übergangsmetall-Phthalocyanine, wie z. B. Eisen(II)-Phthalocyanin, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, zur Lichtabsorption benutzt [13][14]. Ein Anwendungsfeld von Strontiumtitanat sind Feldeffekt-Transistoren [15][16], wobei das Strontiumtitanat als Steuerelektrode verbaut wird. Eine kleine Zahl an Versuchen innerhalb dieser Arbeit wurde auf dünnen Nickeloxid-Filmen, die epitaktisch auf Silber gewachsen wurden, durchgeführt. Das Material findet, wie schon die anderen Halbleiter, praktische Anwendung in der Gassensorik [17][18], in Grätzel-Zellen [19] und in Leuchtdioden [20]. Aufgrund solcher Anwendungen oder Anwendungsmöglichkeiten besteht ein Interesse in der Grundlagenforschung diese Substanzen weiter zu charakterisieren.

Im Arbeitskreis Chassé wird Grundlagenforschung zu Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen kristallinen Festkörpern und dünnen Schichten, bestehend aus halbleitenden organischen Molekülen, betrieben. Dabei werden Fragestellungen untersucht, wie zum Beispiel: Welche Wechselwirkungen finden an einer Grenzfläche statt? Es

kann sich um eine physikalische Wechselwirkung wie die Physisorption handeln, bei der durch Polarisierung schwache, anziehende van-der-Waals Kräfte wirken. Oder es kann sich um eine chemische Wechselwirkung wie eine Bindungsspaltung oder auch eine elektronische Wechselwirkung wie die Übertragung von Elektronen handeln. Daraus folgen in der physikalischen Chemie logisch die Fragen: Ob Faktoren des Substrats oder der Organik die Grenzflächen-Wechselwirkung begünstigen oder schwächen? Worin bestehen diese Faktoren? Genauso sicher taucht die Frage auf: Welche Veränderungen oder Folgereaktion durch die Grenzflächen-Wechselwirkung möglicherweise ausgelöst werden?

Ausgehend von solchen grundsätzlichen Leitmotiven wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate Hypothesen aufgestellt. Die ersten Experimente dieser Arbeit wurden mit epitaktisch auf Silber aufgewachsenem Nickeloxid und darauf aufgedampften Schichten halbleitender Organik durchgeführt. Die Motivation bestand darin, Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Grenzflächen-Wechselwirkung zu bereits früher im Arbeitskreis durchgeführten Experimenten mit epitaktisch auf Silber gewachsenem Manganoxid zu finden. Damit könnte dann, unterstützt durch weitere Versuchssysteme, beispielsweise eine Einordnung der Grenzflächen-Reaktivität der 3d-Metalle der ersten Reihe vorgenommen werden. Aufgrund von intrinsischen Schwierigkeiten des Versuchssystems und praktischen Problemen, die später genauer erläutert werden, sind keine Zeitschriften tauglichen Ergebnisse erhalten worden, daher wird hier eine ausgewählte Zusammenfassung der erworbenen Erkenntnisse gegeben, um für die Zukunft aus den Fehlern zu lernen und die Wiederholung derselben Fehler zu vermeiden.

Eine der Hauptschwierigkeiten der Nickeloxid-Experimente war die starke Verschmutzung der Probe vor Aufdampfen der Organik durch Kohlenstoff-Kontaminationen im Restgas aufgrund der langwierigen Präparations- und Messprozedur. Um dies Problem zu vermeiden, wurde dazu übergegangen Metalloxid-Substrate zu verwenden, bei denen das Metalloxid einkristallin vorliegt. Das erste entsprechende Material ist Titandioxid. Liegt es in Pulverform vor, gilt es allgemein als unreaktiv, weswegen es beispielsweise Verwendung als Weißpigment in Wandfarben [21], als UV-Blocker in Sonnencremes [22] und als Lebensmittelzusatz E 171 in Zahncreme [21] findet. Titandioxid-Nanopartikel zeigen eine höhere chemische Reaktivität und lassen sich zur Hydrolyse von Wasser [23], als essentielle Komponente eines luftreinigenden Straßenbelags [24] sowie elektrisch in, unter anderen Anwendungen, elektrochromen Bauteilen [25] verwenden. Versuche mit Einkristallen geben auch unterschiedliche Ergebnisse: Auf der einen Seite beschreibt die Literatur starke Grenzflächen-Wechselwirkungen wie sehr schnelle Elektronen-Übertragungsprozesse [26] oder chemische Reaktionen [27], andere Wissenschaftler beobachten nur schwache Grenzflächen-Wechselwirkungen (z. B. van-der-Waals Kräfte), wie in dem als Beispiel angeführten Artikel über Cobalt(II)-Phthalocyanin Moleküle, die während Rastertunnelmikroskopie-Messungen bei Raumtemperatur über die Oberfläche dif-

fundieren. Das Substrat bestand hier aus einer (1×1) -Phase eines Titandioxid-Einkristall mit (110)-Rutilstruktur [28]. Die Frage, wie es zu so unterschiedlichen Ergebnissen kommt, verbinden wir mit der Hypothese, dass für das verschiedene Verhalten die aus Sauerstoffvakanz freigesetzten Elektronen verantwortlich sind und somit weniger Defekte eine schwächere Grenzflächen-Wechselwirkung bedeuten.

Aus den beim Titandioxid gemachten Beobachtungen wurden Ideen abgeleitet sowie neue Fragen aufgestellt. Diese sollen an einer ähnlichen Oxid-Oberfläche weiter geprüft werden. Die Wahl fällt auf Strontiumtitanat, welches ein Schichtkristall von abwechselnden Lagen Strontiumoxid und Titandioxid ist. Strontiumtitanat wird auch durch Vakanz Elektronen-halbleitend, somit wird in dieser Hinsicht ein ähnliches Reaktionsverhalten der Oxid-Substrate postuliert. Aufgrund des schichtweisen Aufbaus des Kristalls und des stöchiometrischen Verhältnisses sind die Metall-Ionen frei zugänglich in der äußersten Schicht. Für diese Arbeit wird die Annahme aufgestellt, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung über das Metall-Ion des Oxid-Kristalls abläuft. Unter dieser Annahme ist die erste Hypothese, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung beim Strontiumtitanat stärker als bei einem Rutil-Einkristall ist, weil die Metall-Ionen zugänglich sind. Eine im Laufe der Versuche aufkommende Frage war, ob es einen Unterschied bei der Stärke der Wechselwirkung macht, welches Metall-Ion, Strontium oder Titan, an der Oberfläche ist. Als Folge wurden zwei Methoden zur Präparation benutzt, um möglichst eine Titandioxid-Schicht als letzte Schicht zu bekommen, womit sich vielleicht auch beim Rutil ungeklärte Fragen beantworten ließen.

Diese Arbeit gliedert sich im Weiteren in die folgenden fünf Teile, die wiederum Unterkapitel besitzen: Zunächst die „Theoretischen Grundlagen“, die Hintergrundinformation und ein besseres Verständnis zu den verwendeten Messmethoden und Materialien liefern. Im dann folgenden Kapitel „Experimentelles“ werden genaue Angaben, wie z. B. die Hersteller, zu den verwendeten Materialien und die Präparationsrezepte gegeben. Im dritten Teil „Ergebnisse“ werden die beobachteten Ergebnisse zu den drei unterschiedlichen Übergangsmetalloxid-Substraten vorgestellt. Die Beobachtungen werden im vierten Teil „Diskussion der Ergebnisse“ wieder aufgegriffen, zueinander in Beziehung gesetzt und Vergleiche vorgenommen. Als Abschluss wird im fünften Teil „Zusammenfassung und Ausblick“ ein kurzer Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse gegeben und mögliche Nutzen sowie notwendige vertiefende Experimente diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt einige theoretische Konzepte, die Erklärungen für die Beobachtungen liefern, sowie Hintergrundinformationen zu den benutzten Messmethoden und Eigenschaften der verwendeten Materialien vor. Die verwendeten Substrate sind dabei immer kristalline Systeme, wie z. B. Rutil-Einkristalle oder epitaktisch auf Einkristalle gewachsene Nickeloxid-Filme. Für Kristalle gilt, dass die das Material bildenden Teilchen räumlich weitestgehend unbeweglich sind. Ein Kristall wird definiert durch eine kleinste geometrische Struktur (Einheitszelle), die durch Verschieben das gesamte Gitter ergibt [29]. An der Oberfläche können Kristalle im Verhältnis zum Festkörper-Inneren relaxierte Strukturen ausbilden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Grenzflächen-Wechselwirkungen ist eine relevante Frage, inwieweit diese Oberflächenstruktur und die daran beteiligten Ionen einen Einfluss auf die Grenzflächen-Wechselwirkung haben. Die Ausführungen in diesem Kapitel sind allgemeines Fachwissen, wie es in üblichen Lehrbüchern nachgeschlagen werden kann, und werden durch relevantes oder aktuelleres Wissen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen an geeigneten Stellen ergänzt, wobei die verwendeten Veröffentlichungen dann angegeben sind.

2.1 Substrate

In dieser Arbeit wurden Übergangsmetalloxide als Substrate verwendet. Alle in dieser Arbeit verwendeten Metalloxide sind grundsätzlich Isolatoren mit einer Bandlücke größer als 4,0 eV, wobei Titandioxid und Strontiumtitanat präparativ zu Halbleitern gemacht werden können. Die elektrische Leitfähigkeit der Substrate kann dabei Einfluss auf die elektronische Wechselwirkung zu den Übergangsmetall-Phthalocyaninen haben. Halbleiter haben eine geringere elektrische Leitfähigkeit als Metalle, die aber mit steigender Temperatur zunimmt („Heißleiter“). Aufgrund einer elektronischen Bandlücke von 0,1 bis 4,0 eV [30] ist die Leitfähigkeit geringer als bei Metallen. Bei Halbleitern kann durch einen Überschuss an positiven Ladungen (p-dotiert) oder negativen Ladungen (n-dotiert) die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden. Entsprechend werden die Halbleiter als p- oder n-halbleitend charakterisiert.

Eine Möglichkeit, wie die verwendeten Metalloxide halbleitend werden, ist aufgrund von Kristall-Fehlstellen. Das können zum einen Metall-Fremdatome mit einer

anderen Valenz-Elektronenzahl als das sonst das Oxid bildende Metall sein (Doping). Die Fremdatome können sich an Gitterplätzen des Kristalls oder an Zwischengitterplätzen befinden. Diese Form liegt beim Strontiumtitanat vor, welches mittels Niob-Ionen n-dotiert wird. Die zweite Form, wie Fehlstellen auftreten können, sind Leerstellen, an denen kein Teilchen ist, so dass die elektrische Leitfähigkeit durch die Ionen des Kristallgitters zustande kommt, die sogenannte Ionen-Leitfähigkeit. Diese Form wird beim Titandioxid beobachtet: Durch Präparationen werden dort Sauerstoff-Ionen aus dem Kristallgitter gelöst, wodurch Sauerstoff-Leerstellen, auch Vakanzen genannt, entstehen. Der Sauerstoff verlässt den Kristall ungeladen und lässt seine Elektronen im Kristall zurück, wodurch eine n-Dotierung stattfindet. Meistens werden Ti^{4+} -Ionen durch diese Elektronen reduziert und wechseln dann auf Zwischengitter-Plätze. Von dort findet dann entweder eine Ionen-Leitfähigkeit oder eine Kombination aus Elektronen- und Ionenleitfähigkeit statt, da die reduzierten Titan-Ionen an Gitterplätzen nicht stabil sind. Bei reinem Strontiumtitanat ist dies auch die Form, wie ein Kristall n-halbleitend wird, bei dem Nb-dotierten Strontiumtitanat dieser Arbeit dürfte dieser Prozess zu zusätzlichen Ladungsträgern führen.

An der Grenzfläche von Halbleitern kann durch Kontakt zu einem Material mit einer anderen Austrittsarbeit, durch die Polarisierung infolge elektrischer Felder oder durch Oberflächenzustände des Halbleiters eine Bandverbiegung auftreten, weil ein Halbleiter aufgrund seiner geringeren elektrischen Leitfähigkeit Ladungen schlechter abschirmen kann. Exemplarisch wird die Situation für einen n-Typ Halbleiter beschrieben. Indem zwischen Oberflächenzuständen der Oberfläche und den Zuständen im Inneren des Halbleiters eine Potentialdifferenz besteht, kommt es zu einer Besetzung unbesetzter Oberflächenzustände durch Elektronen aus niedriger liegenden Valenzband-Zuständen im Inneren des Halbleiters. Der Bereich, die Raumladungszone, aus dem die Elektronen nachfließen können, ist begrenzt und reicht ungefähr 1 nm in den Festkörper hinein. Durch die Anreicherung von Elektronen gibt es für jedes zusätzliche Elektron, dass zur Oberfläche möchte ein abstoßendes Potential. Diesem entsprechend verbiegen sich die Bänder nach oben. Bandverbiegung kann mit Photoelektronen-Spektroskopie beabsichtigt oder unbeabsichtigt detektiert werden und ist an einer für alle Signale aller Elemente eines Materials auftretenden gleich großen, starren Verschiebung zu höherer oder niedrigerer Bindungsenergie, entsprechend der Richtung der Bandverbiegung, erkennbar. Diese Erklärungen folgen der Beschreibung von *Zhang et al.* [31].

2.1.1 Titandioxid (TiO_2)

Das Oxid des vierwertigen Titan-Ions, Titandioxid (TiO_2), welches besonders umfangreich von U. Diebold [32] charakterisiert wurde, ist das stabilste Titanoxid, wobei

viele Mischoxide (u.a. TiO , Ti_2O_3 [30]) existieren. Es besitzt vier natürliche Kristallstrukturen und einige weitere Hochdruckmodifikationen [33]. Dabei ist Rutil unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste Form. Eine andere Kristallstruktur von TiO_2 ist Anatas, die in dieser Arbeit keine Berücksichtigung findet. Rutil kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ [32]. Die Elementarzelle hat folgende Seitenlängen: $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ und $c = 2,953 \text{ \AA}$ [32].

Titandioxid ist ein n-leitender Halbleiter mit einer Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ [34], was in der angeführten Literatur für Nanopartikel mit einer Anatas-Struktur bestimmt wurde. Eine solche Lücke kann mit nahem ultraviolettem Licht überwunden werden ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Die Bandlücke von Rutil-Einkristallen wird per Dichtefunktional-Theorie mit $1,86 \text{ eV}$ berechnet [35], wobei in dieser Quelle höhere experimentelle Werte aus der Literatur ($3,0 \text{ eV}$) angeführt werden. Es können Zustände in der Bandlücke erzeugt werden, womit eine höhere Reaktivität des Materials einhergeht, weil die Zustände in der Bandlücke nicht stabil sind, haben sie eine begrenzte Lebensdauer. *Choudhury et al.* belegen anhand der Lebensdauer von Ladungsträgern in Titandioxid-Nanopartikel mit verschiedenen Kristallmischungen, dass die Lebensdauern mit der Größe der Bandlücke zusammenhängen [36]. Da die Größe der Bandlücke durch neue Zustände in der Bandlücke verringert werden kann und nur Sauerstoff-Leerstellen in ihren Experimenten zu Zuständen in der Bandlücke führen, folgern die Forscher, dass tatsächlich die Erhöhung der Anzahl an Sauerstoff-Vakanzen die Bandlücke verkleinert [36] und somit auch kleinere Bandlücken als $3,0 \text{ eV}$ gemessen werden können. In so einem Fall kann der Kristall auch mit Photonen niedrigerer Wellenlänge angeregt werden und ist elektrisch leitfähiger. Dieser Effekt lässt sich mit bloßem Auge verfolgen, indem mit zunehmendem Alter die ursprünglich farblosen, durchsichtigen Einkristalle eine immer intensivere Blaufärbung annehmen. Zur Veranschaulichung wird auf die Arbeiten von *Li et al.* [37] verwiesen, die Fotos von verschieden stark blau verfärbten und, wie dort gezeigt werden konnte, damit unterschiedlich leitfähigen Kristallen aufgenommen haben. Außerdem wurde von *Li et al.* der Zusammenhang zwischen der Art und Menge der Defekte mit der Oberflächenstruktur untersucht.

In der hier vorgelegten Arbeit wird nur auf die häufigsten Kristalloberflächen des Rutils eingegangen, da die Versuche im Verlauf dieser Arbeit nur auf Titandioxid-Einkristallen mit einer Rutil-Kristallstruktur durchgeführt wurden. Die stabilste Oberfläche eines Titandioxid-Einkristalls mit Rutil-Struktur hat die Orientierung (110). Die zweite stabile und daher häufig verwendete Oberflächenorientierung ist (100).

Die verschiedenen Oberflächen von Rutil-Titandioxid Kristallen weisen Unterschiede in der Oberflächenstruktur auf, die sich auch auf die Reaktivität auswirken. Wie in Abbildung (im folgenden Text auch Abb. abgekürzt) 2.1 erkennbar ist, ist im Festkörper jedes Titan-Ion oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Ionen umgeben. Die

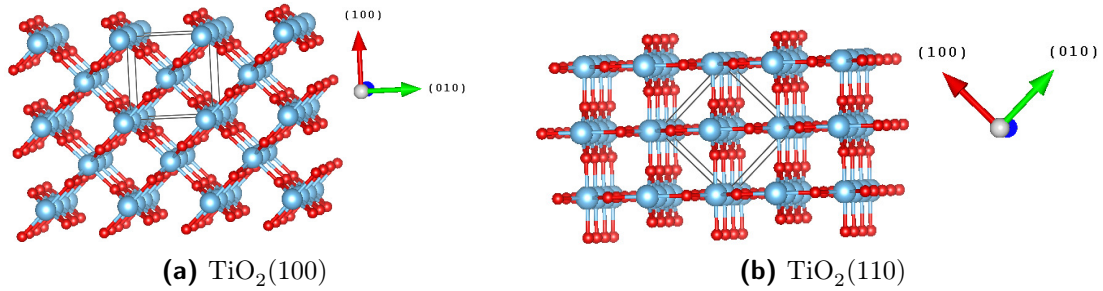


Abbildung 2.1: Beispielhafte Festkörper-Kristallstrukturen von Titandioxid-Einkristallen der Rutilstruktur mit den zwei in den Experimenten verwendeten Oberflächenorientierungen: a) (100), b) (110).

Sauerstoff-Ionen haben dabei entweder eine verbrückende Position zwischen zwei Titan-Ionen oder sind an der Oberfläche endständig nur auf ein Titan-Ion ausgerichtet. Bei der natürlichen (110)-orientierten Oberfläche bilden senkrecht auf der Kristalloberfläche stehende, verbrückende Sauerstoff-Ionen die äußerste Schicht, wie in Abb. 2.1b gut zu erkennen ist. Bildgebende, oberflächenempfindliche Messverfahren zeigen dann Reihen mit dazwischen befindlichen Rillen. Das Rasterkraftmikroskopie-Bild von *Fukui et al.* zeigt breite Reihen von Sauerstoff-Ionen, mit einigen wenigen Unterbrechungen, die als Sauerstoff-Vakanzen interpretiert werden, und nur wenig Platz zwischen den Reihen [38]. Sollte eine Grenzflächen-Wechselwirkung auf einer solchen Oberfläche nur mit den Metall-Ionen stattfinden, wäre sie unter diesen Umständen zumindest stark gehindert. Die (100)-orientierte Oberfläche zeigt sehr breite, kantige Reihen, deren Oberfläche aber auch von Sauerstoff-Ionen gebildet wird. Einen Eindruck davon kann man bekommen, wenn man die Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von *Raza et al.* anschaut [39] oder die Abb. 2.1a.

Titandioxid kann durch Sauerstoff-Vakanzen halbleitend werden. Diese entstehen künstlich, wenn durch die Präparation Sauerstoff-Ionen aus dem Kristallgitter entfernt werden. Es werden bevorzugt Sauerstoff-Ionen statt Metall-Ionen entfernt, wie es auch schon z. B. für Tantaloxid (TaO_5) gezeigt wurde [40][41]. In Photoelektronenspektren sind die Sauerstoff-Vakanzen nur indirekt zu beobachten: Zwei Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) lösen sich nach Abgabe von jeweils zwei Elektronen aus dem Kristallgitter, wobei die abgegebenen Elektronen Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren, diese Titan-Ionen wechseln dann auf Zwischengitter-Plätze. Diese Reaktion kann eine thermodynamische Triebkraft bekommen, indem der Sauerstoff gasförmig entweicht, wodurch eine Rückreaktion, insbesondere in abgepumpten Ultrahochvakuum-Apparaturen, erschwert wird. Die Oxidation des Sauerstoffs kann durch die Reinigungsschritte (Ionen-Beschuss, meistens mit Sputtern und Heizen meistens mit Tempern bezeichnet) künstlich beschleunigt werden. Die Ti^{3+} -Ionen sind als zusätzliche Komponente in den Titan-Spektren erkennbar und werden als Nachweis von Sauerstoff-Vakanzen benutzt, da die Vakanzen selber nicht mit der Photoelektronenspektroskopie nach-

weisbar sind. Die Forschung von *Diebold et al.* zeigt, dass für eine Rutil-Oberfläche mit (110)-Orientierung, die im Vakuum getempert wurde, Sauerstoff-Leerstellen an Positionen von verbrückenden Sauerstoff-Ionen vorliegen. Die Quelle sagt wörtlich, dass der Anteil dieser Defekte „wenige Prozent“ (zitiert aus: [42]) betrage. Damit gibt es einen Anhaltspunkt für die folgenden Ergebnisse oder andere Literaturergebnisse, um dort bestimmte Mengen an Defekten einordnen zu können. Die Literatur ist sich einig, dass die Zwischengitter Titan-Ionen eine höhere Diffusionsrate als Sauerstoff-Vakanzen [43] aufweisen, was für Präparationen eine Rolle beim Tempern in Sauerstoff spielen kann, da dadurch eine metastabile statt der thermodynamisch stabilen Oberflächenstruktur entstehen kann [42].

Das Wort Defekte wird in dieser Arbeit, in Bezug auf Titandioxid, mit breiter Bedeutung verwendet und sowohl auf die Ti^{3+} -Ionen als auch auf die nicht direkt nachweisbaren Sauerstoff-Leerstellen bezogen. Allgemein werden Defekte zum Beispiel nach ihrer räumlichen Dimension eingeteilt. Das heißt, es gibt nulldimensionale (Punktdefekte), eindimensionale (Liniendefekte), zweidimensionale (Flächendefekte) und dreidimensionale (Volumendefekte). Zu den Punktdefekten zählen Gitter-Leerstellen, Donoratome oder Atome an Zwischengitterplätzen. Zu den Liniendefekten zählen Stufen- und Schraubenversetzungen. Zu den Flächendefekten zählen unter anderen die Oberfläche, Phasengrenzen und Stufenkanten. Zu den Volumendefekten zählen Einschlüsse, Poren und Ausscheidungen [44]. Für die Kristalle in unseren Experimenten sind die relevanten Defekte die Leerstellen, Donoratome, Atome an Zwischengitterplätzen und die Stufenkanten.

2.1.2 Strontiumtitanat (SrTiO_3)

Strontiumtitanat ist ein aus Strontium und Titan bestehendes Oxid. Es kristallisiert in einer kubischen Perowskit-Struktur mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}/m$. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $3,9 \text{ \AA}$. Reines Strontiumtitanat weist eine direkte Bandlücke von $3,75 \text{ eV}$ und eine indirekte Bandlücke von $3,25 \text{ eV}$ [45] auf. Strontiumtitanat (SrTiO_3 , im Weiteren häufig STO abgekürzt) ist aus abwechselnden Schichten von Strontium- und Sauerstoff-Ionen (SrO-Terminierung) sowie aus Titan- und Sauerstoff-Ionen (TiO_2 -Terminierung) aufgebaut, für eine anschauliche Darstellung wird auf die beispielhaften Festkörperstrukturen in Abb. 2.2 verwiesen. Eine Frage in unserer Forschung ist, ob es einen Unterschied für die Oberflächenreaktivität macht, ob der Kristall mit einer SrO- oder TiO_2 -Schicht abschließt. Die gezeigten Modelle für die Festkörperstrukturen stellen insofern eine Vereinfachung dar, da bei einem realen Kristall immer einige Anpassungen der Kristalle an der Oberfläche stattfinden. So berichten *Bickel et al.*, dass eine Umstrukturierung der Oberfläche stattfindet, bei der die Sauerstoff-Ionen der äußersten Kristallschicht für eine SrO-terminierte Oberfläche $0,16 \text{ \AA}$ und für eine TiO_2 -terminierte Oberfläche

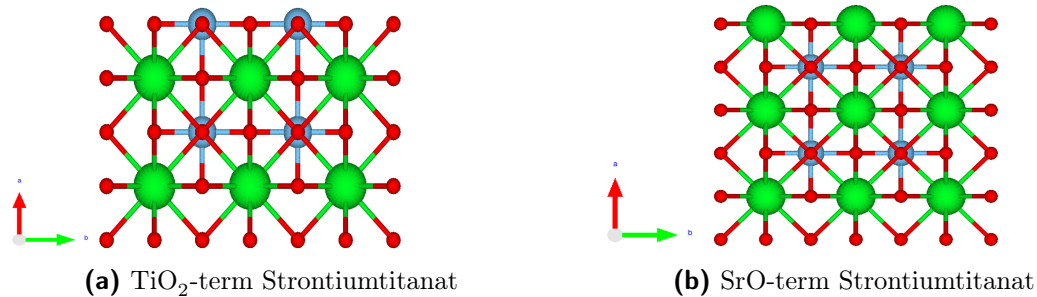


Abbildung 2.2: Seitenansichten ((100)-Richtung nach oben) von beispielhaften Festkörper-Kristallstrukturen von Strontiumtitanat der Orientierung (100) mit unterschiedlichen Oberflächenterminierungen.

0,08 Å aus der Oberfläche herauskommen [46][47]. Diese alten Ergebnisse wurden in aktuellerer Literatur von *Kido et al.* ebenfalls gefunden [48]. Insgesamt ist der Einfluss dieser Umstrukturierung eher klein, wenn es zum Beispiel mit der Kantenlänge der Elementarzelle, von 3,9 Å, verglichen wird. Es besteht trotzdem die Möglichkeit, dass es die Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche beeinflusst.

In der Praxis ist immer wieder relevant, welche Oberflächen-Terminierung des Strontiumtitanats erreicht wird: Die Literatur beschreibt verschiedene nass-chemische Verfahren, um zu einer TiO_2 -Terminierung zu gelangen: Erstens, durch Ätzen mit einer mit Ammoniumfluorid gepufferten Lösung von Fluorwasserstoff [49], wie es von der Behandlung von Silizium-Wafern aus der Halbleiterindustrie bekannt ist. Tests anderer Forschungsgruppen mit Strontiumtitanat zeigten, dass es reproduzierbar zu einer stabilen, reinen TiO_2 -Terminierung führt. Daher werden TiO_2 -terminierte STO-Einkristalle als Kalibrierungssubstrate für oberflächensensitive Messungen wie Rasterelektronenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie verwendet [50]. Ein Trivialname der wässrigen Lösung von Fluorwasserstoff ist Flusssäure, die eine sehr stark ätzende Säure darstellt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Verbindungen wie Strontiumhydroxid gebildet und vom in der Lösung vorhandenen Wasser bzw. vom Wasser in der anschließenden Waschlösung weggespült. Die Nachteile sind einerseits die Arbeit mit der sehr starken und gefährlichen Flusssäure und andererseits die Kontamination der Probe mit Fluorid-Ionen [51]. Eine zweite, modernere Variante davon ist der Verzicht auf eine Säure und die ausschließliche Verwendung von Wasser [52][53]: Im Weiteren wird die Methode, entsprechend der englischen Benennung des entscheidenden Schritts, „Aufquellmethode in Wasser“ genannt. Dafür wird die Probe für einige Zeit in auf 330 K erhitztes, deionisiertes Wasser gegeben, bevor die Probe im Sauerstoffstrom im Ofen bei 1370 K getempert wird. Wieder bilden sich Strontiumhydroxide, die dann in einem weiteren Wässerungsschritt abgewaschen werden. Auch zu diesem Schritt werden Verbesserungen versucht: So glauben *Hatch et al.* eine besonders defektarme Oberfläche präpariert zu haben,

während alle anderen Präparationen in verschiedenem Ausmaß zu Schäden führen [54]. Andererseits sehen die Autoren darin auch die Möglichkeit die Reaktivität zu steuern und dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen [49].

Um zu einer SrO-terminierten Oberfläche zu gelangen, schlägt die Literatur zwei Präparationsmethoden im Vakuum vor: Einerseits durch gezieltes Aufdampfen einer einzigen Kristall-Lage im Vakuum [55][56] und andererseits durch die temperaturgetriebene Ausscheidung (Segregation) und Diffusion von Strontium-Ionen an die Oberfläche [57][58][59]. Die Segregation ist bei Reinigungsprozeduren im Vakuum wegen des dort benutzten Temperns immer auch eine Nebenreaktion der Präparation [60], unabhängig davon welche Terminierung angestrebt wird. Es gibt in der Literatur unterschiedliche Meinungen, ab welcher Temperatur und mit welchem Ausmaß die Segregation stattfindet: *Ohnishi et al.* beobachten ab einer Temperatur von 570 K eine Diffusion von Strontium-Ionen an die Kristalloberfläche, sind aber der Meinung, dass eine nass-chemische Entfernung dieser SrO-Bestandteile eine bis 970 K thermisch stabile TiO_2 -Terminierung erzeugen kann [61]. Einige andere Forschungsgruppen finden in ihren Veröffentlichungen Strontium-Segregation bei höheren Temperaturen und diskutieren Ergebnisse anderer Gruppen, die auch höhere Temperaturen benötigten [60][62]. Die Ergebnisse von *Bachelet et al.* [62] zeigen, dass von einer reinen TiO_2 -Termination durch Tempern bei 1570 K zu einer reinen SrO-Terminierung gelangt wurde. Bei diesen Vergleichen kann es von Bedeutung sein, die Stärken und Schwächen der verwendeten Analyse-Methodiken zu berücksichtigen. So ist es zum Beispiel so, dass bei AFM-Messungen keine Information über die vorliegenden Ionen erhalten werden und mit XPS die Oberflächenstruktur nicht aufgeklärt ist. Unter dem Gesichtspunkt, dass die Segregation beim Tempern stattfindet, ist die Beobachtung einer gemischten Oberflächenterminierung in den hier präsentierten Ergebnissen sehr wahrscheinlich, da zur Heilung der Oberfläche der *in vacuo* präparierten Proben immer auch getempert wurde.

2.1.3 Epitaktisches Nickel(II)-oxid (NiO)

Nickel(II)-oxid oder Nickelmonoxid ist das stabilste Nickeloxid. Im Allgemeinen weist Nickel(II)-oxid eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur („Natriumchlorid-Struktur“) auf, wobei der Gitterparameter 416,8 pm beträgt [63]. Eine praktische Methode, um saubere Nickeloxid-Substrate zu erhalten, ist die Erzeugung in-situ. Dafür wird metallisches Nickel in einer Sauerstoff-Atmosphäre auf ein Substrat, welches wünschenswerterweise eine ähnliche Gitterkonstante hat, aufgedampft. Ein solches passendes Substrat ist zum Beispiel Silber, welches kubisch-flächenzentriert mit einer Gitterkonstanten von 407,9 pm [64] kristallisiert. Es wird dann davon gesprochen, dass das Nickeloxid epitaktisch auf dem Silber gewachsen ist. Epitaktisch beziehungsweise das Substantiv Epitaxie setzt sich aus zwei altgriechischen Wörtern epi

„auf“, „über“ und taxis „Ordnung“, „Ausrichtung“ zusammen. Zusammengesetzt ergibt sich also ein Sinn wie „Über-Ordnung“ oder „Über-Ausrichtung“. Epitaxie bedeutet in der Kristallographie, dass ein Kristall auf einem anderen Kristall wächst und dabei der aufwachsende Kristall die Gitterparameter des Substratkristalls annimmt. Die besondere Eignung von Silber für das epitaktische Wachsen von Nickelmonoxid ist, dass der Unterschied der Kristallstrukturen (auch Gitterfehlpassung genannt), sehr gering ist. Bei Berechnung der Gitterfehlpassung f kann, unter Beachtung des Vorzeichens, nach der folgenden Formel ($f = \frac{a_{\text{Film}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}}$ [65]) aus den Gitterparametern vorhergesagt werden, ob der epitaktische Film unter Spannung oder Druck steht. Die Formel enthält neben der Gitterfehlpassung f , den Gitterparameter des Films a_{Film} und den Gitterparameter des Substrats a_{Substrat} . Mit den Werten von Silber ($a_{\text{Substrat}} = 407,9 \text{ pm}$) und Nickeloxid ($a_{\text{Film}} = 416,8 \text{ pm}$) ergibt sich eine Gitterfehlpassung von +2%, wie er auch in anderen Quellen angegeben wird [66]. Damit steht der Nickeloxid-Film unter einem leichten Druck. Dadurch, dass die Gitterfehlpassung für das System Nickeloxid auf Silber so gering ist, gelingt das epitaktische Wachstum bis zu Dicken von 12 Monolagen gut [66]. Sobald ein epitaktischer Film die kritische Schichtdicke erreicht, kommt es zu einem Aufreißen des Films und weitere Lagen wachsen mit der materialspezifischen Gitterkonstante weiter [67]. Eine Möglichkeit, wie dieses Aufreißen bei NiO aussehen und nachgewiesen werden kann, zeigen *Das et al.*: Sie beobachteten die Bildung einer Mosaikstruktur, bei der einzelne Kristalldomänen verkippt zur Kristalloberfläche wachsen, wobei diese Veränderung im LEED durch eine viergliedrige Struktur um die Spots erkennbar ist [68]. Dadurch entstehen im Film Stufenversetzungen. Neben strukturellen Effekten kann die Gitterfehlpassung auch elektronische Effekte haben, indem neue Zustände in der Bandlücke entstehen, die freie Ladungsträger (Elektronen und Löcher) einfangen oder die Rekombination begünstigen [69]. In einer anderen Veröffentlichung haben *Bagus et al.* mit theoretischen Rechnungen nachgewiesen, dass von Gitterfehlpassung hervorgerufene Bindungsenergie-Verschiebungen hauptsächlich auf Grundzustandseffekten beruhen [70] – insofern sollten in der Photoelektronen-Spektroskopie auftretende Signal-Verschiebungen für alle Elemente des Substrats in den Photoelektronen- und Auger-Signalen auftreten. In Abb. 2.3 wird grafisch gezeigt, wie man sich das ideale epitaktische Schichtwachstum vorstellen kann.

Die Literatur ist sich einig, dass epitaktisches Nickeloxid lagenweise wächst, wobei die erste sub-Monolage mit einer (2×1) -Phase anfängt zu wachsen [71]. Die Bildung und Zurückbildung dieser Phase lässt sich mit den uns verfügbaren Methoden, wie z. B. LEED, XPD, XPS, nachvollziehen [71]. Die Ausbildung der gewünschten (1×1) -Phase kann durch Tempern beschleunigt werden. Dabei ist die Spannung, die aufgrund der Gitterfehlpassung auftritt, geringer als bei vergleichbaren Metalloxiden wie z. B. MgO, die ebenfalls eine geringe Gitterfehlpassung zu Silber aufweisen [67]. Dies bedeutet für Nickeloxid, dass mehr Schichten epitaktisch wachsen, bevor es zum Aufreißen des Films und Weiterwachsen mit den natürlichen

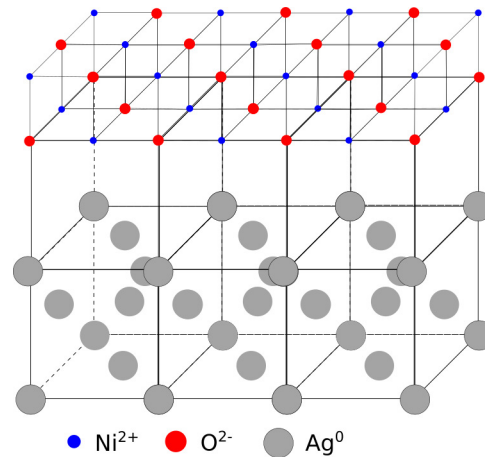


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der äußersten Schicht eines Silber-Einkristalls mit (100)-Orientierung und epitaktisch darauf gewachsenem Nickeloxid.

Gitterparametern kommt. Dass sich strukturelle, per LEED gewonnenen Informationen durch photoelektronische Messungen bestätigen lassen, zeigen *Kundu et al.* in ihrer Untersuchung von epitaktisch auf Silber(100) gewachsenem Mangan(II)oxid, wobei der Sauerstoff-Partialdruck variiert wird. Da Mangan mehr Oxidationsstufen annehmen kann als Nickel, ist die wichtigste Prüfung, dass nur MnO hergestellt wurde. Dies belegt insbesondere die Satellitenstruktur der Mangan XPS-Spektren. Die Schwankungen der Satelliten-Intensität hängen mit der Kristallinität der Struktur zusammen und entsprechen so den Beobachtungen im LEED. Es wurden sehr definierte Spots mit geringem Untergrund-Signal gefunden, was eine über große Bereiche vorliegende Kristallinität bedeutet. Diese Proben zeigen auch die intensivsten Satellitenstrukturen in den Mn 2p und 3s Spektren [72]. Darauf aufbauend werden in dieser Doktorarbeit die Informationen aus LEED und Photoelektronen-Spektroskopie für die Bewertung der Präparation von epitaktischem Nickeloxid zusammengeführt.

Nickeloxid-Kristalle sollten nach dem Hubbard-Modell, zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls aufweisen, stattdessen sind sie aber elektrisch isolierend. Im Zaanen-Sawatzky-Allen Modell, das die neueste Erweiterung des Hubbard-Mott-Modells ist, wird aufgrund der kleineren Ladungstransfer-Energie (Energieabstand zwischen O 2p und Ni 3d Zuständen) im Vergleich zur Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander, Nickeloxid als Ladungstransfer-Isolator eingeordnet [73] – das heißt, einige Sauerstoff-Ionen geben Elektronen an das Nickel ab und erzeugen damit eine gewisse Leitfähigkeit. Theoretische Rechnungen der Bandstruktur stimmen sehr gut mit gemessenen Werten überein [74], wie *Kuneš et al.* überzeugend darlegen, was dem Zaanen-Sawatzky-Allen Modell entsprechendes Gewicht gibt. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit ist

es für Messungen mit Photoelektronen-Spektroskopie von entscheidendem Interesse die Nickeloxid-Filme so dünn zu gestalten, dass ohne Aufladungseffekte gemessen werden kann.

La Torre et al. haben für lineare Kohlenstoffketten einen durch Spannung ausgelösten Übergang [75] zwischen metallischer Leitfähigkeit und halbleitendem Verhalten für die Kohlenstoffketten beobachtet. Da epitaktisch auf Silber gewachsenes Nickeloxid durch laterale Kompression eine veränderte Struktur aufweist, könnte der epitaktische Nickeloxid-Film eine höhere Polarisierung als eine Nickeloxid-Festkörperstruktur aufweisen, wodurch die Reaktivität an der Grenzfläche erhöht wäre.

2.2 Organik

Die in den Experimenten schichtweise-aufgedampften Stoffe sind organische Moleküle. Organisch heißt in der Chemie, dass ihre Struktur hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie einigen wenigen anderen Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Halogenen und im Fall von Metallorganik-Verbindungen auch Metallen über kovalente Bindungen aufgebaut ist [76]. Beispiele für natürliche metall-organische Verbindungen sind z. B. das „Häm b“-Molekül im Blutfarbstoff Hämoglobin oder die verschiedenen Chlorophyll-Moleküle, die eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielen. Gerade diese natürlichen Beispiele weisen Ähnlichkeiten in der Struktur zu den in diesen Experimenten verwendeten Verbindungen auf: Ihre wichtigste Eigenschaft, eine starke Farbigeit, erhalten sie von ihren ausgedehnten π -Elektronensystemen (Doppelbindungen). Dieses π -Elektronensystem weist eine Hückel-Aromatizität auf, was heißt, dass die Moleküle planar sind und $[4n + 2]$ π -Elektronen ($n \in \mathbb{N}$) besitzen [77]. Ein zweifach negativ-geladenes Phthalocyanin, welches die reaktive Form vor Koordination eines Metallzentrums ist, besitzt 42 π -Elektronen und erfüllt damit die Bedingungen für Hückel-Aromatizität. Aromatische Systeme weisen eine hohe chemische Stabilität auf. Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle werden vor allem als blaue Farbstoffe verwendet, woraus sich eine hier wichtige Eigenschaft folgern lässt: die Moleküle sind halbleitend; es handelt sich um organische Halbleiter.

Übergangsmetall-Phthalocyanine sind aromatische Makrozyklen mit der Summenformel $C_{32}H_{16}MN_8$, in dieser Arbeit ist $M = Fe, Co$. Die Struktur der Übergangsmetall-Phthalocyanine ist aus vier stickstoff-verknüpften Isoindol-Einheiten aufgebaut. Eine chemische Modifikation des Moleküls ist die Substitution der 16 Wasserstoff-Atome durch z. B. Fluor-Atome. Die im Inneren des Makrozyklus vierfach-koordinierten Übergangsmetalle sind zweiwertige Ionen und weisen ein quadratisch-planares Ligandenfeld der Symmetrie D_{4h} auf. Das Molekül hat zwei chemisch verschiedene Ar-

ten von Stickstoff-Atomen, einerseits die verknüpfenden den Ring aufbauenden und andererseits die das zentrale Metall-Atom koordinierenden Stickstoff-Atome. Die insgesamt acht Stickstoff-Atome verteilen sich zu gleichen Teilen auf diese zwei Arten. Das Molekülgerüst besteht außerdem aus 32 Kohlenstoff-Atomen, die aufgrund des jeweiligen Gerüsts, das sie aufbauen, als Pyrrol (8 Stück) sowie als Benzol-Kohlenstoff (24 Stück) bezeichnet werden. Durch das Ersetzen der Wasserstoffatome durch Fluoratome werden einige Eigenschaften der Moleküle geändert, zum Beispiel das Ionisationspotential. Diese Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften ändern das Reaktionsverhalten nicht grundlegend [78][79][80][81]. Die in Abb. 2.4 gezeigte Strukturformel verdeutlicht einige Aspekte der vorherigen Beschreibung. In der Strukturformel wird ein allgemeines, vollständiges Substitutionsmuster, also entweder sechzehn Wasserstoff- oder Fluoratome, mit beliebigem Metallzentrum gezeigt. Bei einem Peakfit des Kohlenstoff-Spektrums eines Phthalocyanins ergeben die zwei Arten von Kohlenstoff, 24 Benzol-Kohlenstoffe und 8 Pyrrol-Kohlenstoffe, ein Hauptsignal mit kleineren Peaks bei höherer Bindungsenergie. Das Hauptsignal stammt von den 24 Benzol-Kohlenstoffen. Das zweite Signal, was etwa ein Drittel der Höhe des Hauptsignals hat, stammt von den Pyrrol-Kohlenstoffen. Die Höhen der Peaks, noch viel mehr aber die Peakflächen, geben das stöchiometrische Verhältnis der Kohlenstoffatome, die in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen gebunden sind, wieder. Wenn die Wasserstoffatome durch Fluor substituiert werden, ändert sich das Verhältnis der Kohlenstoff-Spezies im Molekül: Es gibt dann 16 Kohlenstoffatome, die ein Fluoratom binden, 8 Pyrrol-Kohlenstoffe und nur noch 8 Benzol-Kohlenstoffe. Dies zeigt sich in einer Änderung der Signalstruktur des Photoelektronen-Spektrums: Es gibt drei Peaks, wobei zwei etwa gleich hoch sind (Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffe), während einer doppelt so hoch wie die beiden anderen (Fluor-Kohlenstoffe) ist.

Wie oben beschrieben, gibt es zwei chemisch unterschiedliche Arten von Stickstoffatomen in einem Phthalocyanin-Molekül. Messtechnisch lassen sich diese Komponenten nicht trennen, da die Energieseparation nur 0,3 eV beträgt [82]. Wenn das N 1s-Signal eines Phthalocyanin-Moleküls per Peakfit analysiert werden soll, sind zwei theoretische Ansätze möglich: Es können zwei separate, mathematisch-theoretisch gerechtfertigte Komponenten verwendet werden oder es kann, sofern die Beschreibung des Signals gut ist, nur eine Komponente entsprechend des messbaren Signals verwendet werden. Da die Komponenten nicht separat gemessen werden können, wird im Folgenden der messtechnische Ansatz verfolgt und bei Peakfits nur eine überlagerte Komponente verwendet.

Für ein besseres Verständnis der Reaktivität der Übergangsmetall-Phthalocyanine wird in der Chemie, wie für andere metallorganische Verbindungen auch, häufig die Ligandenfeldtheorie verwendet. Die Erklärungen dazu folgen den entsprechenden Ausführungen im Holleman, Wiberg „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ [30]. Für genauere Erklärungen oder illustrierende Zeichnung wird auf dieses und andere Lehr-

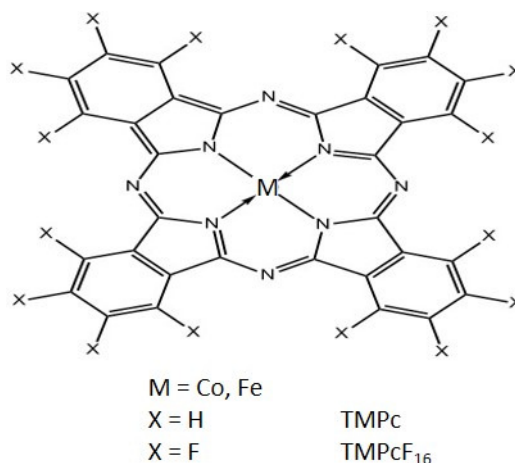


Abbildung 2.4: Allgemeine Molekülstruktur, in Draufsicht, eines Übergangsmetall-Phthalocyanins.

bücher der anorganischen Chemie verwiesen. Dabei gibt es zwei zu berücksichtigende Faktoren: Zum einen die d-Elektronenkonfiguration des Übergangsmetall-Zentrums und zum anderen das Kristallfeld, welches durch die Liganden auf dieses Metallzentrum wirkt. Im Folgenden werden für die beiden unterschiedlichen Metallzentren, Eisen und Cobalt, anhand der unfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyanine die Elektronenkonfigurationen und die Ligandenfelder analysiert. Beide Metalle sind Übergangsmetalle aus der ersten Übergangsreihe mit teilweise besetzten d-Orbitalen. Die Valenzelektronen befinden sich für die beiden Metalle in der ersten Reihe an d-Orbitalen und dem vollbesetzten 4s-Orbital. Aufgrund seiner Lage im Periodensystem der Elemente hat ein ungeladenes Eisen-Atom die Valenzelektronen-Konfiguration $4s^2 3d^6$ und eine Argon-Edelgaskonfiguration für die gefüllten Schalen. Für das rechts danebenstehende Cobalt bedeutet das eine Valenzelektronen-Konfiguration von $4s^2 3d^7$. In den hier behandelten Komplexen liegen beide Metalle als zweifach geladene Kationen vor: Fe^{2+} und Co^{2+} . Bei einer zweifachen Ionisierung ist die stabilste, energetisch-günstigste Konformation die Besetzung der d-Orbitale und Ionisierung des 4s-Orbitals, dementsprechend lautet die Elektronenkonfiguration für unsere Moleküle: Fe^{2+} hat eine Valenzelektronen-Konfiguration von $3d^6$ und Co^{2+} eine Valenzelektronen-Konfiguration von $3d^7$. Aufgrund der ungeraden Valenzelektronenzahl des Cobalts gibt es in jedem Fall ungepaarte Elektronen, wodurch die Metall-Ionen und die darauf aufgebauten Übergangsmetall-Phthalocyanine paramagnetisch sind. Dieser Paramagnetismus ist eine mögliche Erklärung für die höhere chemische Reaktivität von Cobalt-enthaltenden Phthalocyaninen als Eisen-enthaltenden Phthalocyaninen. Für die Besetzung der fünf d-Orbitale mit diesen Zahlen an Valenzelektronen gibt es die Auswahl aus zwei Möglichkeiten: Die Besetzung der Orbitale mit möglichst vielen ungepaarten Elektronen („high-spin“) oder die Besetzung mit mög-

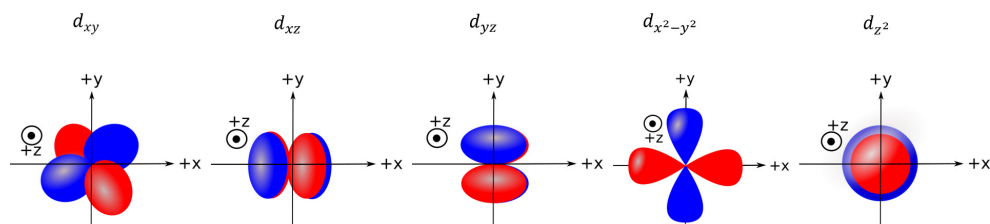


Abbildung 2.5: Zusammenstellung der fünf d-Orbitale als zweidimensionale Darstellung.

lichst vielen gepaarten Elektronen („low-spin“). Beide Metalle können als high-spin und als low-spin Komplexe auftreten, wobei dies unter anderem auch von den stabilisierenden bzw. destabilisierenden Effekten der Liganden des Organometallkomplexes abhängt.

Allgemein wird für das Kristallfeld zunächst von dem Satz an d-Orbitalen mit ihrer gegebenen Orientierung ausgegangen. Es gibt die fünf d-Orbitale: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , wie sie in Abbildung 2.5 gezeigt werden. Ausgehend von einem hypothetischen – im feld- und ligandenfreien Raum befindlichen – Metallzentrum sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Orbitale) der d-Elektronen energetisch gleichwertig (vgl. auch Abb. 2.6). In der Quantenmechanik wird auch von entartet gesprochen. Die Energie der Orbitale ändert sich, wenn ein Einfluss von außen, wie zum Beispiel das elektrische Feld eines Liganden, auf die Orbitale wirkt. Im einfachsten Fall wird von einem kugelförmigen Ligandenfeld ausgegangen, wodurch die Orbitale entartet bleiben, aber in ihrer Energie angehoben werden, weil der neue Zustand ungünstiger ist. Im Falle des ersten realen Ligandenfeldes, dem oktaedrischen Ligandenfeld, wird das Metall von sechs Bindungspartnern so koordiniert, dass vier kürzere Bindungsabstände in einer Ebene (planar) liegen und zwei Bindungen mit etwas längeren Bindungsabständen senkrecht auf der Mitte dieser Ebene (axial) stehen. Die Koordinationspartner bilden also zusammen die Form eines Oktaeders um das Metall, daher der Name des Ligandenfeldes. Es gilt zu beachten, dass die Konvention besteht, dass die Annäherung der planaren Liganden entlang der Achsen des Koordinatensystems erfolgt, wodurch sich die Liganden am stärksten dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital annähern. Das gleiche gilt für das d_{z^2} -Orbital aufgrund der axialen Liganden. Zwischen Elektronen in diesen Orbitalen und Valenzelektronen der Liganden kommt es zu Coulomb-Abstoßungen, daher ist eine Besetzung dieser Orbitale mit Elektronen ungünstig, beziehungsweise es kostet mehr Energie die Orbitale zu besetzen. An diesem Punkt kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der Orbitale aufgrund des Ligandenfeldes: Die drei Orbitale, die nicht direkt auf einen Liganden gerichtet sind, werden energetisch abgesenkt und die zwei Orbitale, die auf die Liganden zeigen, werden energetisch angehoben. Wenn nun statt sechs Bindungspartnern nur vier Liganden das Metallzentrum planar koordinieren, betrachtet man das quadratisch-

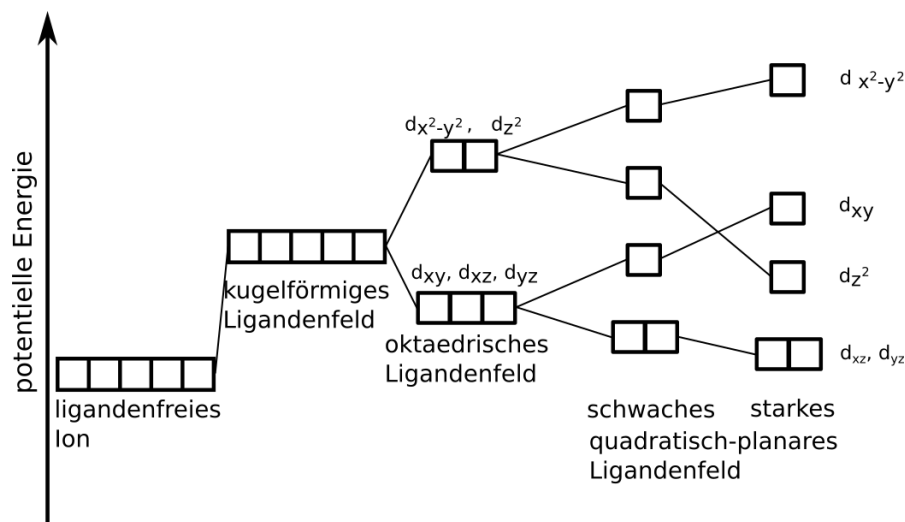


Abbildung 2.6: Energetische Entwicklung und Aufspaltung der d-Orbitale vom ligandenfreien Fall zur quadratisch-planaren Koordination.

planare Ligandenfeld, welches zum einen eine veränderte Lage der Orbitale hat, weil das d_{z^2} -Orbital energetisch etwas günstiger und das d_{xy} -Orbital energetisch etwas ungünstiger wird. Dies resultiert daraus, dass die Liganden bei der quadratisch-planaren Koordination etwas dichter an das Metallzentrum als bei der oktaedrischen Koordination heranrücken. Damit ändert sich die energetische Lage der Orbitale noch etwas. Die zweite Besonderheit der quadratisch-planaren Koordination besteht darin, dass es eine Unterscheidung in der energetischen Abfolge der Orbitale in Abhängigkeit von der Stärke des Ligandenfeldes gibt. Es wird in ein starkes und ein schwaches Ligandenfeld unterschieden, wobei für Komplexe empirisch bestimmt werden muss, um welchen Fall es sich handelt. Der Fall des quadratisch-planaren Ligandenfeldes ist die Beschreibung, die auch für Übergangsmetall-Phthalocyanine verwendet wird, wobei hier die vier Liganden aus demselben Molekül stammen. Solche Komplexe, bei denen ein Molekül mit mehreren Koordinationsstellen ein Metallzentrum bindet, werden Chelatkomplexe genannt. Die Bildung von Chelatkomplexen ist entropisch begünstigt, da bei der Bildung mehrere koordinierende einzähnige Liganden, wie zum Beispiel Wasser, freigesetzt werden. Aufgrund dessen bilden Chelatkomplexe tendenziell ein stärkeres Ligandenfeld aus. Die gesamte Erklärung zum Ligandenfeld folgt den Erklärungen im Lehrbuch von Holleman und Wiberg („Lehrbuch der Anorganischen Chemie“) [30]. Es wird daher angenommen, dass auch die FePc^- , CoPc^- , FePcF_{16}^- und CoPcF_{16}^- -Komplexe in dieser Arbeit einem starken quadratisch-planaren Ligandenfeld entsprechen.

Ein typisches Experiment mit organischen Halbleitern besteht im Zuge dieser Arbeit aus dem sukzessiven Aufdampfen von Schichten des entsprechenden Übergangsmetall-Phthalocyanins mit anschließendem Messen und Analysieren der beob-

achteten Effekte. Um Effekte der Grenzfläche zwischen Organik und Substrat abzuschätzen, werden einige sehr dünne, nur aus wenigen Lagen Phthalocyanin-Moleküle bestehende, Schichten aufgedampft. Wenn die gesamte Substratoberfläche durch genau eine Schicht von Molekülen bedeckt wird, wird das Monolage genannt. Im Zuge dieser Arbeit werden dünnere Schichten dann auch als entsprechende Vielfache einer Monolage bezeichnet: Es gibt sub-Monolagen, bei denen das Substrat noch nicht vollständig bedeckt ist, Monolagen und mehrere Monolagen, bei denen die Dicke der Filme mehreren Monolagen übereinander entspricht. Beispielsweise wird dann eine Filmstärke in Nanometer angegeben und gesagt, das entspreche einer Schichtdicke von drei Monolagen. Die Dicke einer Monolage liegender Phthalocyanin-Moleküle wird nominell mit 0,34 nm angegeben, wie es in der Literatur aus Strukturbestimmungen von Einkristallen aus Übergangsmetall-Phthalocyaninen, die eine α -Struktur aufweisen, abgeschätzt wurde [83][84][85]. In den Experimenten folgen nach der Monolage etwas dickere Filme, die vielleicht noch Reste der Effekte der Grenzfläche zeigen oder auf andere Weise vom Substrat beeinflusst werden. Diese Filme haben eine ungefähre Schichtdicke von 1 bis 3 nm. Zuletzt werden sehr dicke Filme aufgedampft, bei denen die Signale der Organik nur noch von den umgebenden organischen Molekülen beeinflusst sein sollten.

Hierbei sind zwei Dinge zu berücksichtigen: Erstens, die Moleküle müssen nicht liegend wachsen, sondern können auch, wenn die Wechselwirkung der organischen Moleküle untereinander stärker als die Wechselwirkung zum Substrat ist, stehend wachsen. Zweitens, die Filme können nach drei unterschiedlichen Mechanismen (illustriert in Abbildung 2.7), wieder abhängig von der Wechselwirkung der Moleküle untereinander bzw. zum Substrat, wachsen: Die Benennung der Arten, wie das Wachstum stattfindet, erfolgt nach den Entdeckern. Zunächst können sich, bei einer starken Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den aufgedampften Schichten, komplette Lagen ausbilden, bei denen zunächst die vorherige Lage abgeschlossen wird, bevor eine neue Lage darauf wächst. Dieses sogenannte Lagenwachstum wird auch Frank-van-der-Merve-Wachstum genannt [86]. Wenn im Gegenteil die Wechselwirkung zwischen den aufgedampften Molekülen untereinander größer ist als zur Oberfläche, bilden sich einzelne Inseln von aufgedampften Molekülen auf dem Substrat aus. Es ist möglich, dass die Inseln mit der Zeit zu einer Lage zusammenwachsen, es kann aber auch passieren, dass das Substrat immer durchscheint. Diese Form, das Inselwachstum, wird Volmer-Weber-Wachstum genannt [87]. Die dritte Form des Schichtwachstums ist eine Mischform der beiden vorherigen, indem zunächst eine oder wenige Schichten im Lagenwachstum entstehen, auf denen dann Inseln wachsen. Diese Form des Wachstums wird Stranski-Krastanow-Wachstum genannt [88].

Weiter oben wurde beschrieben, wie die organischen Moleküle schichtweise aufgedampft wurden. Vor dem Aufdampfen wurde die Aufdampfrate der Organik mit einem Schwingquarz abgeschätzt, um eine zeitliche Abschätzung zu haben, wie lange

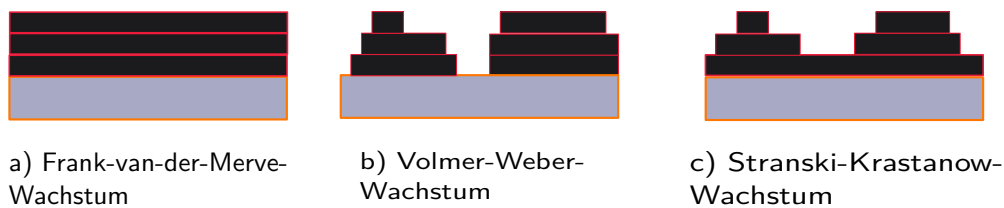


Abbildung 2.7: Illustration der drei Arten von Schichtwachstum (in Seitenansicht):
a) das Frank-van-der-Merve-Wachstum (Lagenwachstum),
b) das Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) und
c) das Stranski-Krastanow-Wachstum (Mischform aus beiden Wachstumsformen).

für die nächste geplante Schicht aufgedampft werden muss. Nach dem Aufdampfen wird die Schichtdicke aus den XPS-Spektren abgeschätzt (näheres dazu im Kapitel 2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie).

2.3 Methoden

2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie

2.3.1.1 Grundlegende Physik

Die Methodik der Photoelektronen-Spektroskopie basiert auf dem von A. Einstein erklärten äußeren Photoeffekt [89], bei dem ein Elektron durch Bestrahlung eines Metalls mit Licht aus dem Material herausgelöst wird. Die dabei entstehenden Elektronen werden daher auch Photoelektronen genannt. Nach dem Energieerhaltungssatz muss die kinetische Energie des austretenden Elektrons (E_{kin}) inklusive einiger Energien, die durch die Bindung im Material die potentielle Energie des Elektrons darstellen, der Energie des anregenden Photons ($h\nu$) entsprechen. Die potentielle Energie besteht aus zwei Faktoren: Erstens, der Bindungsenergie des Elektrons (E_{B}) in seinem Präionisationszustand, und zweitens, der Austrittsarbeit der Probe (Φ_{P}) bzw., in einem elektrisch mit der Probe verbundenen Spektrometer, der Austrittsarbeit des Spektrometers (Φ_{Sp}). Die Austrittsarbeit ist definiert als die niedrigste Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus der Probe so ins Vakuum vor der Probe anzuregen, dass dieses Elektron keine kinetische Energie besitzt. Das alles wird in der folgenden Gleichung zusammengefasst:

$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}} + \Phi_{\text{Sp}} \quad (2.1)$$

In einem Spektrometer, wie in unserem Heimlabor verwendet, wird mit einer konstanten Photonenenergie angeregt. Die aus der Probe ausgetretenen Photoelektronen werden durch den Analysator anhand ihrer kinetischen Energie sortiert. Da die Austrittsarbeit bekannt ist, lässt sich nach Umstellung der Gleichung nach der Bindungsenergie auf diese Weise ein Spektrum „Intensität gegen Bindungsenergie“ erstellen. Diese Bindungsenergie des Photoelektrons ist abhängig von verschiedenen Faktoren: 1) Dem Element, aus dem es herausgelöst wurde. 2) Dem Orbital des Elements, aus dem es herausgelöst wurde. 3) Der chemischen Umgebung des Elements, aus dem es herausgelöst wurde. Dadurch ist die Methode, wie von *K. Siegbahn et al.* gezeigt, zur chemischen Analyse (ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) nutzbar [90]. Darüber hinaus lassen sich die Spektren auch quantitativ [91] auswerten, da die in den Spektren erhaltenen Peakflächen proportional sind zu der Anzahl an Emittlern, die das Signal im Spektrum erzeugen. Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) zählt zu den nicht-destruktiven Untersuchungsmethoden.

2.3.1.2 Praktische Anwendung der Photoelektronen-Spektroskopie und Aufbau eines Spektrometers

Die Funktionsweise der Photoelektronen-Spektroskopie ist wie folgt: Mit Röntgen- oder ultravioletter Strahlung werden in der Probe Elektronen angeregt und ins Vakuum außerhalb der Probe befördert. Für ein Spektrum, was die Auftragung der Intensität (y-Achse) gegen die Energie (x-Achse) ist, müssen die Photoelektronen einerseits mittels des Analysators nach ihrer Energie geordnet sowie von Hintergrundsignalen getrennt und andererseits mit einem Detektor detektiert werden (Anzahl, Intensität). Die Photoelektronen-Spektrometer in der Arbeitsgruppe Chassé verwenden einen Halbkugel-Analysator, da die Krümmung des Halbkugel-Analysators verhindert, dass andere Elektronen von der Probe oder anderen Stellen der Messkammer sowie Photonen direkt in den Detektor gelangen und dort ein Störsignal erzeugen. Das theoretische Prinzip, welches in einem Halbkugel-Analysator steckt, findet z. B. auch in Quadrupol-Analysatoren Anwendung: In einem gegebenen äußeren elektrischen Feld gibt es für ein Elektron mit einer bestimmten kinetischen Energie nur eine stabile Flugbahn, um durch das Bauteil zum z. B. Detektor zu gelangen. Das elektrische Feld bewirkt, dass nur geladene Teilchen hindurchkommen (vergleiche Abbildung 2.8). Wenn das Teilchen keine stabile Flugbahn hat, schlägt es in die Wände des Analysators ein und wird vom Material aufgenommen. Praktisch ist dies bei einem Halbkugelanalysator schwer umzusetzen, da dann mit variabler Energie angeregt werden müsste. Da bisher im Heimlabor nur konstante Anregungsenergien verwendbar sind, ist dem Analysator ein System von elektrischen Linsen vorgeschaltet, die die Elektronen einer kinetischen Energie in den Analysator lenken und andere kinetische Energien ablenken.

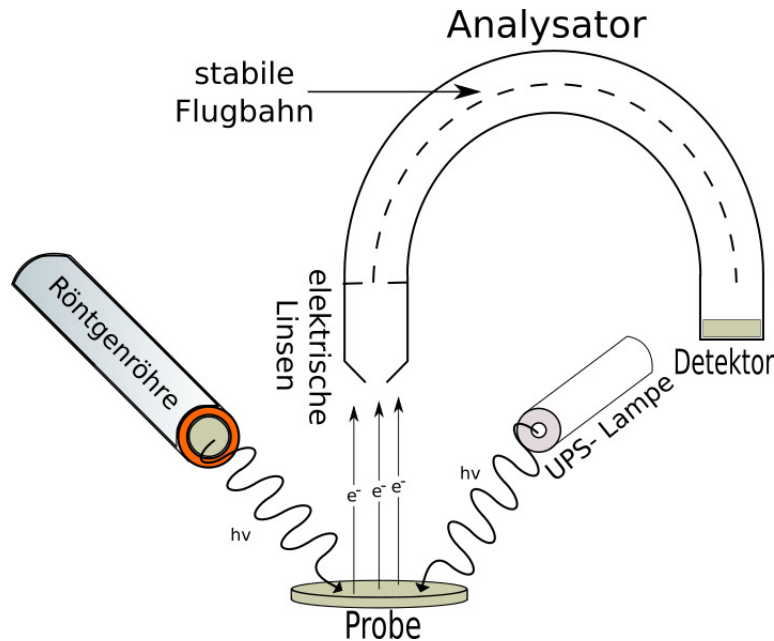


Abbildung 2.8: Schema des Aufbaus eines Photoelektronen-Spektrometers.

ESCA liefert neben der Zahl an Emittlern in jedem Signal noch eine weitere quantitative Anwendungsmöglichkeit der Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlung: Die Schichtdicken aufgedampfter Materialien können aus den Signalen bestimmt werden. Obwohl die Röntgen-Photonen sehr große Eindringtiefe in den Festkörper haben, gilt dies nicht für die erzeugten Photoelektronen. Inelastische Stöße mit anderen Elektronen begrenzen die Tiefe von der Oberfläche in den Festkörper hinein, aus der Photoelektronen ins Vakuum angeregt werden können auf wenige Angström [92]. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photoelektron aus dem Festkörper ins Vakuum gelangt, nimmt exponentiell mit der Tiefe ab. Es wird die Größe der inelastischen mittleren freien Weglänge (λ_{IMFP} ; IMFP ist die Abkürzung zu Inelastic Mean Free Path) eingeführt, welche die Distanz zwischen zwei inelastischen Stößen ist. Mit dieser Größe, die von der Geschwindigkeit des Photoelektrons und der Dichte des zu durchquerenden Mediums abhängt, kann eine Wahrscheinlichkeit abgeschätzt werden, ob ein Photoelektron aus dem Festkörper ins Vakuum angeregt werden kann. Unter Nutzung der inelastischen mittleren freien Weglänge wird eine weitere Größe definiert, die sogenannte Informationstiefe, aus der 95% der detektierbaren Photoelektronen stammen und die als das Dreifache der inelastischen mittleren freien Weglänge definiert ist. Weil die inelastische mittlere freie Weglänge so sehr mit räumlichen Dimensionen gekoppelt ist, wurden in der Literatur verschiedene Ansätze aufgestellt, um erstens die inelastische mittlere freie Weglänge zu erhalten und um zweitens damit eine Abschätzung machen zu können, wie viel Material über dem Atom war, aus dem das Photoelektron ins Vakuum angeregt wurde.

Damit wiederum lassen sich Schichtdicken von aufgedampften Schichten bestimmen. Zur Lösung der ersten Frage sind vor allem zwei Ansätze zu nennen: Die empirisch an Daten verschiedener Materialien bei verschiedenen kinetischen Energien der Photoelektronen angepasste inelastische mittlere freie Weglänge von M. P. Seah und W. A. Dench [93] sowie das theoretische, von Streuprozessen ausgehende Modell mit mehreren Modell-Parametern, die aus intrinsischen, empirisch bestimmten Materialparametern abgeleitet werden, von S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn [94][95]. Mit einer Möglichkeit eine inelastische mittlere freie Weglänge zu bekommen, gibt es jetzt zwei Ansätze, wie eine Schichtdicke von aufgedampftem Material bestimmt werden kann. Beide Wege haben gemeinsam, dass sie von einer exponentiellen Abnahme der Anzahl an Photoelektronen mit zunehmender Probentiefe ausgehen und einen Zusammenhang ähnlich dem Lambert-Beer'schen Gesetz in der Optik ($d = -\epsilon_\lambda \cdot c \cdot \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$ [96]) formulieren. Die Unterschiede bestehen in den Annahmen und Näherungen sowie welche Signale zur Abschätzung herangezogen werden. Im ersten Fall wird ein Substratsignal betrachtet. Es wird die Intensität für das reine Substrat (I_0) und nach dem Aufdampfen der Deckschicht (I) gemessen:

$$d = -\lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

Die weiteren Größen in der Formel sind die Schichtdicke d , die inelastische mittlere freie Weglänge λ und der Verkippungswinkel θ , wobei für die standardmäßige Messung bei normaler Emission (Probennormale steht auf Normale des Analysator-Eintrittspalts) $\theta = 0^\circ$ beträgt und damit der Kosinus 1 wird.

Wichtige Annahmen dieses Ansatzes sind, dass die Anregungsintensität bei beiden Messungen exakt gleich ist und dass die Messung an derselben Probenposition unter derselben Geometrie stattfindet. Es ist offensichtlich, dass hierbei in der Realität Verletzungen der Annahme auftreten können bzw. die Annahmen nicht eingehalten werden können: Da in der Laborpraxis in der Kammer mit dem Photoelektronen-System die Probe nicht bedampft wird, ist es notwendig die Probe zu bewegen, wodurch die zweite Annahme (selber Ort) mit manuellen Transportsystemen nicht erfüllt werden kann und unter Umständen die Probenoberfläche bei den Messungen minimal unterschiedlich verkippt wird. Trotz solcher Verletzungen der Annahmen lassen sich vernünftige Schichtdicken bestimmen. Die Methode scheidet komplett, sofern die erste Annahme nicht erfüllt wird. Das kann in der Praxis durch Schwankungen der Anregungsenergie geschehen. Eine zweite Möglichkeit kann durch geänderte Einstellungen im mechanischen Teil des Analysator-Eintrittspalt, in Form der Iris, auftreten. Die im Zuge dieser Arbeit abgeschätzten Schichtdicken von Oxid-Schichten wurden nach dieser Methode abgeschätzt.

Die zweite Methode zur Abschätzung der Schichtdicke vergleicht ein Signal des Substrats mit einem Signal der Deckschicht; am besten werden beide Signale aus

demselben Übersichtsspektrum genommen. Es werden dafür wieder die Intensitäten (I_S : Substrat, I_D : Deckschicht) verglichen, wobei in der Praxis die Peakflächen verwendet werden, weil die gemessenen Signale durch Lebensdauer und Auflösung der Messapparatur eine Peakbreite aufweisen. Für das Substrat wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$I_S = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \theta}} \quad (2.3)$$

mit der gemessenen Intensität des Substrats (I_S), der Intensität des Substrats vor dem Aufdampfen ($I_{S,0}$), der Schichtdicke (d), der inelastischen mittleren freien Weglänge (λ) und dem Verkippungswinkel (θ). Für die Deckschicht wird diese Formel verwendet:

$$I_D = I_{D,\infty} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \theta}}\right) \quad (2.4)$$

mit der gemessenen Intensität der Deckschicht (I_D), der Intensität der Deckschicht für eine Schichtdicke deutlich größer als die Informationstiefe ($I_{D,\infty}$), der Schichtdicke (d), der inelastischen mittleren freien Weglänge (λ) und dem Verkippungswinkel (θ). Im nächsten Schritt wird $\frac{I_S}{I_D}$ gebildet und nach der Schichtdicke d aufgelöst. Dabei wird die Annahme gemacht, dass die inelastische mittlere freie Weglänge für Substrat und Deckschicht gleich ist, wenn die kinetische Energie der verglichenen Peaks ähnlich genug ist, wofür als Daumenregel ein Abstand von maximal 100 eV angenommen wird:

$$d = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_D \cdot I_{S,0}}{I_S \cdot I_{D,\infty}}\right) \quad (2.5)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit und um die in einem üblichen Aufdampfexperiment nicht oder nur schwierig messbaren Größen $I_{S,0}$ und $I_{D,\infty}$ zu ersetzen, wird die Formel auf die Anzahl an Emitttern bezogen. Dabei werden für $I_{S,0}$ und $I_{D,\infty}$ Empfindlichkeitsfaktoren eingesetzt, die sich aus dem stöchiometrischen Verhältnis des Elements aus Substrat und Deckschicht, dessen Peak untersucht wird (x_S , x_D), dem Empfindlichkeitsfaktor für die Anregungsstrahlung (σ_S , σ_D), der Dichte der jeweiligen Substanz (ρ_S , ρ_D) und der molaren Masse der jeweiligen Substanz (M_S , M_D) zum Beispiel so zusammensetzen: $I_{S,0} = x_S \cdot \sigma_S \cdot \frac{\rho_S}{M_S}$. In dieser Arbeit wird bei den Empfindlichkeitsfaktoren auf die Werte von Yeh und Lindau zurückgegriffen [97]. Erneut wird eine normale Emissionsgeometrie angenommen, womit $\cos \theta = 1$ wird. Somit lautet die Formel, nach der in dieser Arbeit die organischen Schichtdicken abgeschätzt wurden:

$$d = \lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{x_S \cdot I_D \cdot \sigma_S \cdot \frac{\rho_S}{M_S}}{x_D \cdot I_S \cdot \sigma_D \cdot \frac{\rho_D}{M_D}} \right) \quad (2.6)$$

Eine wichtige, unumstößliche Annahme für das Funktionieren der Abschätzung ist, dass nur Lagenwachstum stattfindet.

2.3.1.3 Signale in Photoelektronen-Spektren

In den vorherigen Unterkapiteln wurden verschiedene Nutzungsmöglichkeiten der Photoelektronen-Spektroskopie aufgezählt, jetzt soll hier das Aussehen solcher Spektren vorgestellt werden und anhand im Zuge dieser Arbeit gemessener Spektren die Auswertung mittels Peakfit sowie die Interpretation einiger dabei erhaltener Informationen gezeigt werden. In der praktischen Anwendung gibt es verschiedene Signale, aus denen sich ein Photoelektronen-Spektrum zusammensetzt: erstens, die Photoelektronen-Peaks, angeregt mit Röntgen- oder ultravioletter Strahlung. Zweitens, die Shake-up Satellitenpeaks der Photoelektronen-Peaks. Drittens, Röntgensatelliten. Viertens, Auger-Elektronenpeaks. Fünftens, den Untergrund in Form von Bremsstrahlung. Sechstens, im Fall einer Standard-Röntgenquelle mit Zwillingsanode: Cross-Talk. Die Photoelektronen-Peaks stellen die im Experiment gesuchte Information über die Probe dar. Die Bindungsenergie der einzelnen Peaks liefert gemäß ESCA Aufschlüsse über die elektrochemische Situation der die Probe zusammensetzenden Materialien. Shake-up Satellitensignale stammen von Photoelektronen, die ihr Element in einem angeregten Zustand verlassen haben. Da dem Photoelektron die Energie für die Bildung des angeregten Zustandes fehlt, hat es eine etwas geringere kinetische Energie als die normalen Photoelektronen-Signale. Dadurch erscheinen Shake-up Signale in einem Bindungsenergie-Spektrum bei höherer Bindungsenergie als ihr Ursprungssignal. Die Röntgensatelliten entstehen für nicht monochromatische Anregungsenergien, da die verwendeten Röntgen-Anregungen aus mehreren, energetisch unterschiedlichen Elektronen-Übergängen bestehen. Auger-Elektronenpeaks stammen von einem nicht vermeidbaren Konkurrenzprozess: Die Anregung von Photoelektronen führt zu Löchern in den inneren Schalen. In Folgeprozessen können die Löcher von Elektronen aus höheren Schalen unter Abgabe eines Photons gefüllt werden (aufgrund des Designs des Spektrometers und der Detektorbauart wird keine Fluoreszenz detektiert, was aber auch möglich ist) oder ein Elektron aus einer höheren Schale füllt das Loch auf und das emittierte Photon regt ein Elektron einer höheren Schale ins Vakuum an (Auger-Elektron). Die Energie dieses Auger-Elektrons entspricht dem Energieunterschied zwischen dem alten Loch in der inneren Schale und dem neuen Loch in der äußeren Schale. Daraus folgt logisch die Nomenklatur,

z. B. KLL Auger: Ein Loch in der K-Schale wird von einem Elektron aus der L-Schale aufgefüllt, wobei ein anderes Elektron aus der L-Schale emittiert wird. Der Untergrund oder die Bremsstrahlung stammt von allen energetisch undefinierten Elektronen, die den Detektor erreichen: Z. B. wenn Photoelektronen auf dem Weg aus der Probe inelastische Stöße mit Atomkernen haben und dabei Energie verlieren, können sie immer noch den Detektor erreichen, haben aber Energie verloren. Dies führt zu einem charakteristisch ansteigenden Untergrund mit abnehmender kinetischer Energie der Photoelektronen, oder zunehmender Bindungsenergie für unsere Auftragskonvention für Spektren, da es statistisch wahrscheinlicher ist, dass ein Teilchen mit einer geringen kinetischen Restenergie den Detektor erreicht als einer hohen kinetischen Energie. Cross-Talk meint die Anregung eines Photoelektronen-Peaks mit der Anregungsenergie der nicht verwendeten Anode, das heißt zum Beispiel, wenn ein Spektrum mit Aluminium K α Strahlung (1486,6 eV) aufgenommen wird, kann bei einer Zwillingsanode ein zusätzlicher Peak auftauchen, der durch die Anregung des intensivsten Signals der Probe mit Mg K α Strahlung (1253,6 eV) entsteht. Das Cross-Talk Signal taucht um den Unterschied, also 233 eV, der beiden Anregungsenergien versetzt im Spektrum auf. Abhängig davon, ob die unerwünscht zusätzlich anregende Anode eine höhere oder niedrigere Anregungsenergie hat, erscheint das Cross-Talk Signal bei höherer oder niedrigerer Bindungsenergie als das intensivste Signal der Probe, das durch die eingestellte Anode angeregt wurde.

Eine Verbesserung des Spektrometer-Aufbaus im Heimlabor kann in einem Monochromator [98] bestehen. Der Monochromator besteht aus einem Bauteil, z. B. einem Kristall oder Gitter, welches die einfallende Strahlung so beugt, dass nur der gewünschte Teil der gebeugten Strahlung sein Maximum der konstruktiven Interferenz auf der Probe hat, während der restliche Teil der Strahlung durch destruktive Interferenz ausgelöscht wird. Für die Anregungsenergien im Heimlabor werden meistens Kristall-Monochromatoren verwendet, die dann nur für eine Anregungsenergie, z. B. Aluminium K α , nutzbar sind. Bei Kristallmonochromatoren findet die konstruktive Interferenz entsprechend der Bragg-Bedingung ($n\lambda = 2d \sin \theta$) statt. Die verwendeten Kristalle müssen über einen entsprechend der Bragg-Bedingung passenden Gitterebenenabstand (d) im Verhältnis zur Wellenlänge verfügen. Durch einen Monochromator sind erstens die Spektren etwas besser aufgelöst, da die Anregungsenergie schärfer definiert ist. Zweitens werden die Spektren übersichtlicher, da Störsignale, wie z. B. Röntgensatelliten oder Cross-Talk, wegfallen. Diese Vorteile bekommt man im Tausch gegen eine geringere Signalintensität, da nur ein Teil der erzeugten Photonen zur Probe durchgelassen wird. Mit weniger Anregungen sinkt die Zahl der Photoelektronen, von denen auch nur ein Teil detektiert wird.

Für PES-Messungen müssen die Proben eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, damit die emittierten Elektronen durch Elektronen aus dem geerdeten Probenhalter und Spektrometer nachfließen und so aussagekräftige Spektren gemessen werden können. Bei einer zu geringen Leitfähigkeit kommt es zu Aufladungseffekten,

da viele Photoelektronen die Probe verlassen und diese vielfach positiv zurücklassen. Dadurch erhöht sich für jedes weitere austretende Photoelektron die Austrittsarbeit, da ein immer größeres anziehendes, positives Potential vorliegt, was in Verschiebungen um mehrere Elektronenvolt zu höherer Bindungsenergie der Photoemissionslinien resultiert.

2.3.1.4 Analyse von Photoelektronen-Spektren mittels Peakfit

Ein Spektrum stellt die Abbildung der Zustandsdichte bei einer gegebenen Energie dar und müsste daher theoretisch aus einzelnen, scharfen Linien bestehen. In der Praxis sehen wir breitere Peaks, die zum einen durch die Energieauflösung des Geräts (Unschärfe der Anregungsenergie und Energieauflösung des Analysators) und zum anderen durch physikalische Effekte, wie die Lebensdauer der gemessenen Zustände, aus den Linien zu den Peaks verbreitert werden. Um mehr Informationen aus den gemessenen Spektren zu gewinnen, werden häufig Analysen der Signale mit einem Peakfit vorgenommen. Die Peakfits werden mit sogenannten Voigt-Profilen, einer Faltung von Gauß- und Lorentzkurven, vorgenommen. Für eine anschauliche physikalische Bedeutung werden die Gaußanteile als Beschreibung der Verbreiterung durch Geräte-Parameter und die Lorentzanteile als Beschreibung der Verbreiterung durch die Lebensdauer interpretiert.

Obwohl allgemein in der Photoemissionsspektroskopie die Annahme getroffen wird, dass der Grundzustand vor Erzeugung des Photoelektronen-Lochs und der erreichte Endzustand nach Erzeugung des Photoelektronen-Lochs trotz des Ladungsunterschiedes durch das Photoelektronen-Loch sehr ähnlich sind, gibt es praktische Fälle in denen dies sehr wohl anders ist. Ein Beispiel ist der charakteristische „6 eV-Satellit“ beim Nickel. Sofern die Interaktion des ionisierten Moleküls mit der Umgebung schneller stattfindet als die Zeitskala der Photoelektronen-Spektroskopie, sind solche Wechselwirkungen auch in den Spektren zu sehen. Dies wird als Endzustandseffekt bezeichnet. Bei der Analyse von gemessenen Spektren besteht ein Interesse die Peakposition eines gemessenen Signals zu interpretieren und dabei unterscheiden zu können, ob es sich um einen Grund- oder Endzustandseffekt handelt. Eine Möglichkeit, mit der abgeschätzt werden kann, ob ein Einfluss durch die Polarisation aus der Umgebung besteht, ist die Bestimmung des Auger-Parameters [99] beziehungsweise des modifizierten Auger-Parameters. Die Idee dahinter ist, dass die Messung desselben Emissionszustandes mit Photoemissions- und Augerspektroskopie, keinen Unterschied zeigen wird, wenn es sich um einen Grundzustandseffekt handelt. Im Falle eines Endzustandseffekts wird es einen Unterschied geben, da die Umgebung beim Auger-Prozess aufgrund zweier Photoelektronen-Löcher einen stärkeren Einfluss auf das untersuchte Atom hat [100]. Im Falle dieser Arbeit wird das Konzept des modifizierten Auger-Parameters für die perfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyanine angewandt und der modifizierte Auger-Parameter zwischen dem

F 1s Photoelektronen-Signal und dem F KLL Auger-Signal berechnet. Der modifizierte Auger-Parameter α' errechnet sich nach der Formel $\alpha' = E_{\text{kin}}^{\text{Auger}} + E_{\text{B}}^{\text{XPS}}$, mit der kinetischen Energie des Auger-Signals $E_{\text{kin}}^{\text{Auger}}$ und der Bindungsenergie des Photoelektronen-Signals $E_{\text{B}}^{\text{XPS}}$. Aufgrund der Kausalität zwischen dem modifizierten Auger-Parameter und der dynamischen Relaxationsenergie, welche angibt, wie viel Energie durch Relaxation in einen passenden Grundzustand nach Bildung des Photoelektronen-Loches gewonnen wird, wird folgende Beziehung zwischen den beiden Größen aufgestellt: $\Delta\alpha' \approx 2 \cdot \Delta R_{\text{D}}$. Der dafür erhaltene Wert wird bei den jeweiligen Experimenten ins Verhältnis zu anderen möglichen Energiebeiträgen gesetzt, um bestimmen zu können, welche Prozesse an der Grenzfläche ablaufen.

Ein weiterer die Spektren beeinflussender Effekt ist die Abschirmung oder mit dem englischen Fachbegriff: das Screening. Es handelt sich dabei um einen Polarisierungseffekt der die Lage der Photoelektronen-Signale verschiebt. Der Mechanismus der hinter dem Screening steckt, ist folgender: Nach Emission des Photoelektrons unter Zurücklassung eines Elektronenlochs versucht das System den neuen Zustand durch eine Umverteilung der Ladung zu stabilisieren und gegen die Umgebung abzuschirmen, daher der englische Fachbegriff Screening. Für diesen Effekt sind zwei materialspezifische Eigenschaften wichtig, die Permittivität und die Polarisierbarkeit, weil es um die Polarisierung von Materie durch Ladung geht. Das Ziel der Abschirmung ist es, den durch das Elektronenloch entstandenen Dipol und die damit einhergehende Polarisation zu minimieren. Die Ladungsumverteilung kann in dem Molekül, in welchem das Elektronenloch gebildet wurde, stattfinden (intramolekular) oder an einer Grenzfläche durch die Umgebung erfolgen. Ein sehr einfaches, erfolgreiches Modell zur Beschreibung dieser Kompensation durch die Umgebung ist das Modell der Spiegelladung, bei der eine auftretende Ladung durch eine Punktladung entgegengesetzter Polarität ausgeglichen wird – es bildet sich ein Grenzflächen-Dipol. Schon bei der ersten Erklärung von Screening-Effekten bei der Physisorption von C_{60} auf Silber und der deutlich reduzierten Bandlücke lieferte dieser Ansatz gute Ergebnisse [101]. Durch die Stabilisierung des Elektronenlochs wird Energie freigesetzt, welche das Photoelektron in Form von zusätzlicher kinetischer Energie erhält. In einem Bindungsenergie-Spektrum führt Screening also zu einer Verringerung der Bindungsenergie. Diese Verschiebung kann sehr deutlich sein und mehrere Elektronenvolt betragen [102]. Außerdem ist der Effekt mit einer Wirkreichweite von 2 nm von der Substratoberfläche in die aufgedampfte Organik hinein auch relativ weitreichend [103]. Der Auger-Parameter stellt eine gute Möglichkeit dar, um den Einfluss der Abschirmungseffekte abzuschätzen. Aufgrund ihrer frei beweglichen Ladungsträger sind Metalle besonders gut in der Lage, einen Grenzflächendipol zur Abschirmung einer Ladung in einer aufgedampften Schicht auszubilden. Die in dieser Arbeit verwendeten oxidischen Substrate, die Halbleiter oder Isolatoren sind, haben eine verringerte Fähigkeit zur Abschirmung, wodurch auch die Bindungsenergie-Verschiebungen von Signalen durch Screening geringer ausfällt.

Für die Austrittsarbeit werden die Photoelektronen gemessen, die gerade genug Energie besitzen, um von der Probe ins Vakuum zu gelangen. Diese Photoelektronen verlassen die Probe mit einer kinetischen Energie von 0,0 eV. Um sie trotzdem zu detektieren, wird eine von der Probe zum Detektor beschleunigende Spannung angelegt. Die Austrittsarbeit ist sehr empfindlich und zeigt signifikante Unterschiede für unterschiedliche Elemente (unter anderen: für die (111)-Kristallorientierung $\Phi_F(\text{Au}) = 5,33 \text{ eV}$ gegenüber $\Phi_F(\text{Ag}) = 4,53 \text{ eV}$; beide aus [104]), für unterschiedliche Kristallorientierungen (z. B. $\Phi_F(\text{Ag}(111)) = 4,53 \text{ eV}$, $\Phi_F(\text{Ag}(110)) = 4,10 \text{ eV}$, $\Phi_F(\text{Ag}(100)) = 4,36 \text{ eV}$; alle aus [104]), oder Änderungen der Oberfläche, z. B. Adsorption und damit zusammenhängende Grenzflächen-Wechselwirkungen oder Verschmutzung.

Im Zuge dieser Promotion wurden vor allem die Spektren der vier Elemente Fluor, Kohlenstoff, Stickstoff und Titan mit einem Peakfit analysiert. Hier sollen die theoretischen Modelle, an die angeknüpft wird, und die Annahmen und Überlegungen, die in diese Analyse gesteckt wurden, vorgestellt werden, so dass bei den Ergebnissen weiter unten die Betonung auf den Ergebnisse und besonders deren Interpretation liegt. Die untersuchten Signale von Fluor, Kohlenstoff und Stickstoff sind jeweils deren 1s-Spektren. Beim Titan wird das 2p-Spektrum untersucht.

Es gibt fünf vorrauszuschickende Bemerkungen. Die Erste ist, dass das in dieser Arbeit verwendete Peakmodell der Schichten der organischen Halbleitern darauf basiert, die dicke Schicht des quasi ungestörten, dem Verhalten im Einkristall ähnelnden, Moleküls durch einen Peakfit mit Literaturmodellen zu beschreiben und dieses Modell, wenn es möglich ist, auch für die Beschreibung der Grenzfläche zu benutzen. Dabei beobachtete Änderungen des Peakfit-Modells wie Verbreiterungen, Energieverschiebungen oder sogar zusätzliche Signale sind Hinweise, auf welche Weise die Grenzflächen-Wechselwirkung die elektronische oder chemische Situation des Moleküls beeinflusst. Bei Substratsignalen der Oxide wird beim reinen Substratsignal begonnen, um dann Änderungen durch das Aufdampfen der Organik zu untersuchen.

Die zweite Anmerkung betrifft die Peakbreiten und ihre Behandlung in den Peakfits. Die Breite und Form eines Peaks wird durch ein Voigt-Profil beschrieben. Das Voigt-Profil ist eine mathematische Funktion, die aus der Faltung eines Gauss- mit einem Lorentz-Profil entsteht. Die Startwerte dafür wurden, sofern angegeben, aus der Literatur genommen. Beim Peakfit ist es möglich diese zwei Profile als voneinander unabhängige Anteile einzustellen, dabei wurde so verfahren, dass für die organischen Signale bei den dicken Schichten moderate Änderungen beider Anteile erlaubt wurden. Zur Beschreibung der Grenzflächen wurde dann der für die dicke Schicht gefundene Wert des Lorentzprofils konstant gehalten und nur eine Änderung des Gauss-Anteils des Voigt-Profiles zugelassen. Die beiden mathematischen Funktionen werden in der Literatur häufig auch mit physikalischen Bedeutungen interpretiert. So wird der Lorentz-Anteil als die natürliche Linienbreite des Signals

aufgrund der endlichen Lebenszeit des Photoelektronenlochs gesehen und der Gauss-Anteil wird auf Geräteparameter, wie die Energieauflösung des Analysators oder die Schärfe der Anregungsenergie, sowie Einflüsse aus dem Umfeld des Atoms mit dem Photoelektronenloch zurückgeführt [105]. Auf diese Weise teilen es auch andere spektroskopischen Methoden ein.

Die dritte Bemerkung ist, dass der mit zunehmender Bindungsenergie ansteigende Sekundärelektronen-Untergrund bei den Peakfits mit einem Shirley-Untergrund berücksichtigt wurde. Das wichtigste an diesem Modell ist ein Ausdruck für die inelastisch gestreuten Photoelektronen in Abhängigkeit von der Energie, wodurch der Einfluss der Sekundärelektronen am Verlauf des Untergrundes berücksichtigt werden kann.

Viertens, die bei der Messung mit nicht-monochromatischer Strahlung entstehenden Röntgen-Satelliten werden vor der Peakfit-Analyse einzelner Signale herausgerechnet und abgezogen. Die in dieser Arbeit gezeigten Einzelpeak-Spektren sind mit herausgerechneten Röntgen-Satelliten.

Die fünfte Bemerkung betrifft grundsätzliche Peakfit-Überlegungen: Die Signale wurden entsprechend ihrer Multiplizität mit Singulett- oder Dublett-Komponenten angenähert: So werden Spektren von Photoelektronen aus s-Orbitalen mit Singulett und Photoelektronen aus höheren Orbitalen mit Dubletts gefittet. Die meisten Signale weisen neben dem Hauptsignal auch Shake-up Satellitenpeaks auf. Satelliten sowie zusätzliche Komponenten oder Signale in den untersuchten Spektren wurden in dieser Arbeit, da die Ergebnisse der Fits nicht dagegen sprachen, mit denselben Peakbreiten wie die Hauptpeaks gefittet, dafür aber auch in ihren Eigenschaften an ihre Hauptsignale gekoppelt. Hierbei handelt es sich um eine grobe Vereinfachung, da die Photoelektronen beim Hauptsignal und dem Satelliten aus unterschiedlichen Prozessen stammen, wodurch sich auch die Lebensdauern der Ursprungszustände und damit die Peakbreiten unterscheiden sollten. Die gewählte Vereinfachung half, insbesondere bei komplexeren Peakfits zu einem schnelleren Konvergieren des Fits ohne dass zu große Abweichungen gegenüber in der Literatur gezeigter Peakfits erkennbar sind. Daher erscheint dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Im Folgenden werden konkrete Auswertungen mithilfe von Peakfits an für diese Arbeit wichtigen Detailspektren vorgestellt. An dieser Stelle werden typische Spektren der drei wichtigsten Signale durchgesprochen, so dass bei ungewöhnlichen, veränderten Spektren im Zuge der Auswertung hierher verwiesen wird und die dann beobachteten Unterschiede hauptsächlich besprochen werden. Diese drei Signale sind der N 1s, der C 1s und der Ti 2p Peak. Es wird speziell auf diese Peaks eingegangen, zum einen da hiermit Beispiele für unaufgespaltene Singulett Signale, in diesem Fall C 1s und N 1s, und ein aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenes Dublett, hier Ti 2p, vorgestellt werden. Zum anderen da für die Experimente auf Rutil-Titandioxid das Substrat über das Titan-Signal charakterisiert wird und die

größten Veränderungen in den Substratspektren auf diesem Substrat in den N 1s Spektren beobachtet wird. Der Grund, hier auf die C 1s Spektren näher einzugehen, ist, dass zur genaueren Untersuchung der Grenzflächen-Wechselwirkung die Organik zwischen fluoriert und unfluoriert variiert wurde, wodurch sich insbesondere die chemische Umgebung der Kohlenstoffatome ändert.

Der erste hier gezeigte Peak ist der N 1s-Peak. Das Spektrum einer mehrere Nanometer dicken Schicht besteht aus einem intensiven Peak mit dem Maximum bei einer Bindungsenergie von 398,8 eV und Intensität im Ausläufer zu höherer Bindungsenergie dieses Peaks. Die Bindungsenergie dieses schwächeren, den intensivsten Shake-up Satelliten zugeordneten Signal beträgt 400,4 eV. Die Photoelektronen dieses Satelliten stammen laut Literatur aus HOMO-LUMO Übergängen. Grundsätzlich setzt sich das Hauptsignal aus den anteilmäßig gleichen Beiträgen der zwei Sorten chemisch unterschiedlicher Stickstoff-Atome zusammen, die bei Eisen(II)-Phthalocyanin nur eine Energieaufspaltung von 0,3 eV [82] aufweisen, so dass die Komponenten messtechnisch nicht aufgelöst werden können. Aus diesem Grund und da der Peakfit mit nur einer Komponente genauso gute Ergebnisse lieferte, wird in dieser Arbeit das Hauptsignal mit nur einer Komponente beschrieben. Dieses Modell für eine dicke Schicht kann auch für die Grenzfläche verwendet werden, wobei eine Verbreiterung des Signals beobachtet wird.

Als zweites wird der C 1s-Peak besprochen. Dabei unterscheiden sich die Spektren beim Kohlenstoff aufgrund der in unseren Versuchen unterschiedlichen Substitutionsmuster der Übergangsmetall-Phthalocyanin Moleküle: Einerseits gibt es das zur einschlägigen Literatur passende Muster eines vollständig hydrogenierten Übergangsmetall-Phthalocyanins wie FePc oder CoPc. Ein Beispielspektrum dafür ist in Abbildung 2.10a gezeigt. Andererseits gibt es das in der Literatur typische Muster eines vollständig fluorierten Übergangsmetall-Phthalocyanins wie bei FePcF₁₆ oder CoPcF₁₆. Ein Beispielspektrum dafür ist in Abb. 2.10b angegeben. Zunächst wird hier das Spektrum der unfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyanine besprochen. Entsprechend der Summenformel von C₃₂H₁₆MN₈ und der in Abb. 2.4 gegebenen Strukturformel ist ersichtlich, dass es zwei chemisch unterschiedliche Sorten von Kohlenstoff in unfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen gibt. Dieser chemische Unterschied ist energetisch in den Spektren separierbar. Es gibt 24 Kohlenstoffatome, die in den Benzol-Ringen chemische Bindungen zu anderen Kohlenstoffatomen aufweisen, und 8 Kohlenstoffatome, die Bindungen zu zwei Stickstoffatomen haben (Pyrrol-Kohlenstoffe). Damit wird zwischen diesen beiden Sorten Kohlenstoffatome ein Verhältnis von 3:1 erwartet. Die Benzol-Kohlenstoffe werden in den Peakfits mit C₁ bezeichnet, die Pyrrol-Kohlenstoffe werden mit C₂ bezeichnet. Das Spektrum zeigt für eine 5,1 nm dicke Schicht ein Hauptsignal bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV, welches zu höherer Bindungsenergie zwei jeweils kleiner werdende Schultern aufweist. Dieses Hauptsignal wird in der Literatur [106][107] aufgrund der Intensität und der Bindungsenergie den Benzol-Kohlenstoffen zugeordnet und daher

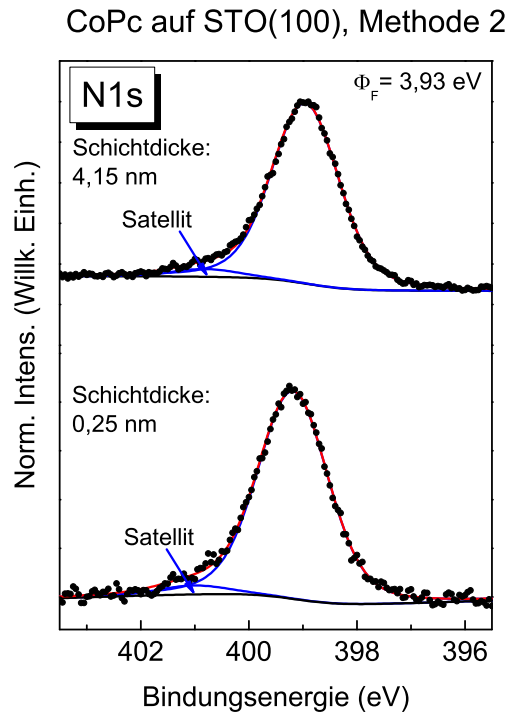


Abbildung 2.9: N 1s-Beispielspektrum von Cobalt(II)-Phthalocyanin auf Strontiumtitanat mit Peakfit.

im Peakfit mit der C_1 -Komponente beschrieben. Die erste Schulter aus Sicht des Hauptsignals besitzt ungefähr die halbe Intensität des Hauptsignals und liegt bei einer Bindungsenergie von 285,7 eV. Es wird beschrieben durch die C_2 -Komponente bei einer Bindungsenergie von 285,6 eV und den Satelliten der C_1 -Komponenten (S_{C-1}) bei einer Bindungsenergie von 285,8 eV. Die darauf folgende Schulter hat nur noch ein viertel der Intensität der ersten Schulter, liegt bei einer Bindungsenergie von 287,7 eV und wird vom Satelliten der C_2 -Komponente (S_{C-2}) beschrieben. Diese Beschreibung mit zwei Komponenten (C_1 und C_2) mit ihren zugehörigen Satelliten (S_{C-1} und S_{C-2}) wird auch in der Literatur [106][80][108] verwendet. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der gesamte Peak zu höherer Bindungsenergie und alle Komponenten erfahren entsprechend des verwendeten Peakfit-Verfahrens eine Verbreiterung des Gauss-Anteils der Peakbreite.

Im Fall von perfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen gibt es drei chemisch verschiedene Kohlenstoff-Arten im Molekül: Zu den beiden schon bekannten, Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffen, kommen jetzt noch Kohlenstoff-Atome, die eine Bindung zu einem Fluor-Atom eingehen. Im Peakfit wird die Komponente zu diesen Kohlenstoff-Atomen mit C_3 bezeichnet. Die veränderte Summenformel von

$C_{32}F_{16}MN_8$ legt nahe, dass sich die stöchiometrischen Verhältnisse im Molekül ändern. Aufgrund der Substituierung an 16 Benzol-Kohlenstoffen von Wasserstoff durch Fluor-Atome nimmt der Anteil an Benzol-Kohlenstoffen ab. Das neue stöchiometrische Verhältnis beträgt also von C_1 zu C_2 zu C_3 : 1:1:2. Das Spektrum eines dicken, ungestörten Organikfilms von 4,4 nm zeigt zwei Peaks, wobei der Peak bei höherer Bindungsenergie der intensivere ist und je eine Schulter zu niedrigerer und höherer Bindungsenergie aufweist. Der Peak bei der niedrigsten Bindungsenergie wird durch die C-1 Komponente beschrieben, die ihr Intensitätsmaximum bei 284,9 eV hat. Der dazugehörige Satellit liegt bei 1,8 eV höherer Bindungsenergie (286,7 eV). Das Intensitätsmaximum der C-2 Komponente befindet sich unter der Schulter zu niedrigerer Bindungsenergie am Hauptpeak. Die Peaklage ist 286,0 eV. Der entsprechende Satellit liegt um 1,9 eV höher bei 287,9 eV. Die C-3 Komponente hat ihr Maximum bei einer Bindungsenergie von 287,0 eV und der Satellit liegt bei 1,7 eV höherer Bindungsenergie (288,7 eV). Alle Komponenten und Satelliten werden mit einem Lorentzanteil der Peakbreite von 0,17 eV und einem Gaußanteil von 0,81 eV angenähert. Die C-1 Komponente mit ihrem Satelliten und die C-2 Komponente inklusive ihres Satelliten haben jeweils einen ungefähren Anteil des Gesamtpeaks von 25%. Die restlichen 50% macht die C-3 Komponente mit ihrem Satelliten aus. Damit wird gut das erwartete Verhältnis von 1:1:2 beschrieben.

Das letzte zu behandelnde Signal ist der Ti 2p-Peak. Das Signal besteht aus dem intensiveren und schmalen 2p_{3/2}-Signal bei einer Bindungsenergie von 459,4 eV und dem bei 5,6 eV höherer Bindungsenergie befindlichen breiteren, weniger intensiven 2p_{1/2}-Signal. Die Position des Hauptsignals entspricht in der Literatur angeführter Werte für Ti⁴⁺-Ionen in TiO₂ [109][110]. Für die Strontiumtitanat-Spektren reicht diese Betrachtung. Beim Rutil sind, wie es auch einige Quellen in der Literatur angeben, weitere Komponenten notwendig, als Hinführung auf diesen speziellen, anspruchsvolleren Fall wird hier im Theorieteil auch schon ein Ti 2p Spektrum von einem Titandioxid-Einkristall in Rutilstruktur als Beispiel besprochen: Im Fall der Titandioxid-Substrate erzeugte die Präparation immer wieder Sauerstoff-Vakanzen, die zur Reduktion des Titans führen. In diesem speziellen Fall ist das gut zu sehen an einer breiten, halb so intensiven Schulter an der niedrigen Bindungsenergie-Seite des Hauptsignals (BE = 457,5 eV). Diese Bindungsenergie wird in der Literatur für Ti³⁺ angeführt [110][111][112]. Zur Beschreibung der Multiplizität des Signals wird ein Dublett verwendet. Bei noch höherer Reduktion, zum Beispiel zu Ti²⁺, erwartet die Literatur [111][112] ein weiteres Dublett, dessen Hauptkomponente bei 3,0 bis 3,4 eV kleinerer Bindungsenergie als das Ti⁴⁺-Hauptsignal liegt.

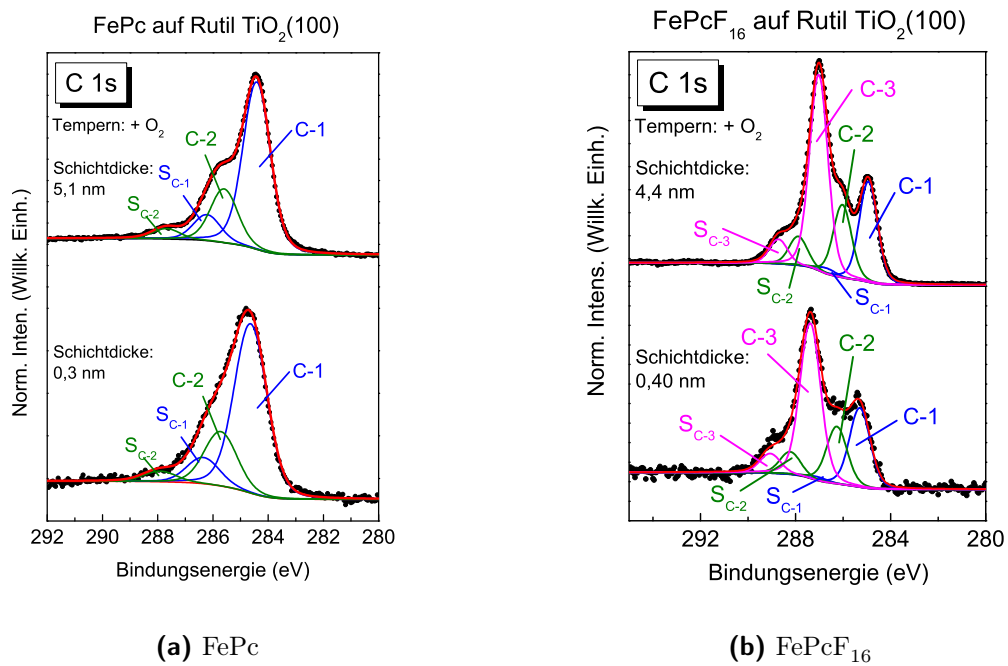


Abbildung 2.10: C 1s-Beispielspektren mit Peakfit von schwach wechselwirkenden Molekülen: a) FePc auf mit O₂ präparierten Rutil Titandioxid (100)-Oberflächen, b) FePcF₁₆ auf mit O₂ präparierten Rutil Titandioxid (100)-Oberflächen. Die Spektren zeigen die verwendeten Komponenten und illustrieren geringfügige Veränderungen durch Grenzflächen-Wechselwirkungen, z. B. Verbreiterung.

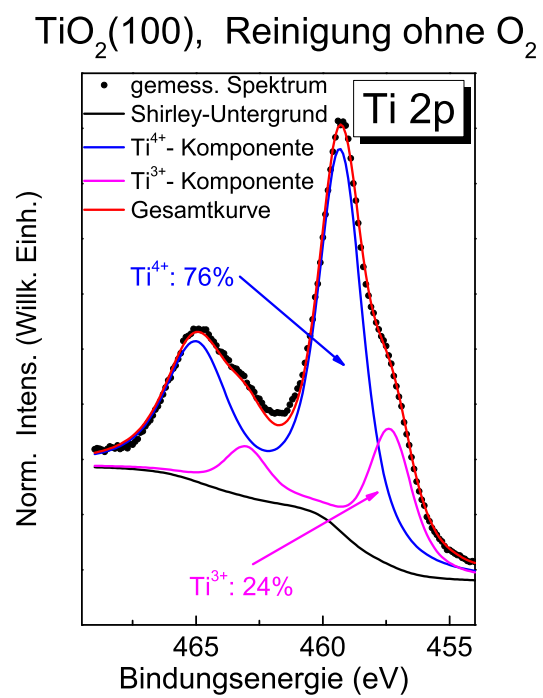


Abbildung 2.11: Ti 2p-Beispielspektrum mit einer Zusatzkomponente zur Berücksichtigung von Ti³⁺-Ionen.

2.3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen oder, mit ihrer Abkürzung der englischen Bezeichnung, LEED (Low Energy Electron Diffraction) ist eine Methode, um die Ordnung von Oberflächen mittels Elektronen zu bestimmen. Elektronen besitzen Wellen- und Teilchen-Charakter. Theoretisch wird dies dadurch ausgedrückt, dass die klassische Beschreibung des Teilchen-Impulses ($p = m_e \times v$, mit dem Impuls p , der Elektronen-Ruhemasse m_e und der Geschwindigkeit v) für den quantenmechanischen Impuls in der de Broglie-Beziehung ($\lambda = h \times p$, mit der Wellenlänge λ , dem Planck'schen Wirkungsquantum h als Proportionalitätsfaktor und dem Impuls p) eingesetzt und nach der Wellenlänge umgestellt wird:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} \quad (2.7)$$

Die Formel enthält aus der Ersetzung der Geschwindigkeit ($E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2$) als neue Größe die kinetische Energie des Elektrons E_{kin} . Um Wellen an einem Kristallgitter zu beugen, muss die Wellenlänge der Welle dieselbe Größenordnung wie die Abstände der Beugungszentren haben, aufgrund des Welle- und Teilchen-Charakters der Elektronen lässt sich dies auch praktisch für die Beugung von Elektronen an einer Kristalloberfläche anwenden. Da die hierfür notwendige Energie gering ist, kommt es zu der Ergänzung „niederenergetisch“ im Namen der Methode. Für eine praktische Anwendung ist es notwendig, dass die Probe kristallin ist und die Energie der Elektronen so klein, dass ihre Wellenlänge in der Größe der Teilchenabstände im Kristall ist. Angewandt in einem physikalischen Messgerät zeigt ein Leuchtschirm die Beugungsmaxima. Um besonders gut aufgelöste Beugungsmaxima zu erhalten, ist es notwendig, dass dieselbe kristalline Ordnung des Kristalls über große Bereiche besteht, um eine möglichst intensive konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronen zu erhalten.

2.3.3 Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD)

Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD, von englisch X-ray photoelectron diffraction) ist ein nutzbares Phänomen der Photoelektronen-Spektroskopie, bei der bei verschiedenen Winkeln, und hierbei insbesondere in Richtung der Hauptsymmetrieachsen des Kristalls, die Intensität des Photoelektronensignals Maxima aufweist. Die physikalische Erklärung ist, dass die erzeugten Photoelektronen als Quantenobjekte auch einen Wellencharakter besitzen. Eine unbeeinflusst emittierte Kugelwelle, die sogenannte Primärwelle, interferiert auf dem Weg zum Detektor mit

verschiedenen elastisch gestreuten Wellen, den sogenannten Sekundärwellen. Aufgrund konstruktiver oder destruktiver Interferenz ergibt sich winkel- und wellenlängenabhängig ein für ein Material spezifisches Intensitätsmuster [113]. Das Phänomen wurde bereits früh an einkristallinen Festkörpern beobachtet und beschrieben [114], [115], wobei vielfach der einfachste theoretische Ansatz mit ausschließlicher Berücksichtigung der Vorwärtsstreuung vollkommen ausreichte. Intensive Forschung fand die Limits des Modells, so dass als Erweiterungen zum Beispiel Einfach- oder Mehrfachstreuung berücksichtigt wurde. Heutzutage wird aus der am Detektor gemessenen Photoelektronen-Intensität durch numerische Rechnungen das Kristallgitter des Materials errechnet, wobei folgende Formel für die am Detektor gemessene Photoelektronen-Intensität bei Einfachstreuung, die auch um Mehrfachstreuung erweitert werden kann, verwendet wird:

$$I(k) = \sum_m |\Psi|^2 = \sum_m \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \sum_m \left| \Psi_0 + \sum_{j>0} \Psi_j \right|^2 \quad (2.8)$$

Mit der Photoelektronen-Intensität I zu einer gegebenen Energie, ausgedrückt im Wellenvektor k , und der Wellenfunktion Ψ . Von der Wellenfunktion wird eine Reihenentwicklung gemacht, deren erstes Glied Ψ_0 für die Primärwelle steht und die weiteren Glieder Ψ_j für Beiträge der Einfachstreuung stehen.

Im Methodenvergleich zwischen niederenergetischer Elektronenbeugung und Röntgen-Photoelektronenbeugung gibt es einige wesentliche Vorteile für die Röntgen-Photoelektronenbeugung, indem neben Struktur-Informationen auch die chemische Umgebung des untersuchten Elements analysiert wird. LEED bietet dagegen dadurch einen Vorteil, dass es einen einfacheren experimentellen Aufbau benötigt.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel wird gezeigt, auf welche Weise Materialien, Programme, Methoden und Präparationen verwendet wurden, um die im Weiteren vorgestellten Ergebnisse zu erhalten.

3.1 Materialien

3.1.1 Einkristalle

Für die Arbeiten an Übergangsmetall-Phthalocyaninen auf epitaktischem Nickeloxid wurde als Epitaxie-Substrat ein runder Silber-Einkristall (Durchmesser 10 mm, Höhe 1 mm) der Firma TBL Kelpin GmbH (Deutschland) mit (100)-Orientierung verwendet. Die Reinheit des Kristalls ist mit 5N ($\geq 99,999\%$) angegeben.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Experimente mit Übergangsmetall-Phthalocyaninen auf Titandioxid-Einkristallen mit einer Rutil-Struktur durchgeführt. Die Orientierungen der Rutil-Struktur waren (100) und (110). Dafür wurden Kristalle der Firma Pi-Kem (Vereinigtes Königreich) benutzt. Die Dimensionen der Kristalle sind: $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Die Kristalle sind einseitig poliert.

Bei der dritten Thematik (Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat) wurden Strontiumtitanat-Einkristalle der Orientierung (100) von der Firma MaTeck GmbH (Deutschland) verwendet. Die Kristalle bestehen dabei aus mit Niob dotiertem Strontiumtitanat. Der Anteil an Niob beträgt 0,5 Gewichtsprozent. Die Größe der Kristalle ist $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Alle Kristalle sind jeweils einseitig poliert.

3.1.2 Aufgedampfte Organiken

Es wurden von der Firma Sigma Aldrich GmbH (Steinheim, Deutschland) folgende organische Farbstoffmoleküle verwendet: Eisen(II)-Phthalocyanin (FePc) mit einem angegebenen Farbstoffanteil von 90%, Cobalt(II)-Phthalocyanin (CoPc) und perfluoriertes Cobalt(II)-Phthalocyanin (CoPcF₁₆). Außerdem wurde von der Firma

Synthon Chemicals GmbH & Co. KG, (Bitterfeld-Wolfen, Deutschland) perfluoriertes Eisen(II)-Phthalocyanin (FePcF_{16}) für unsere Experimente synthetisiert. Die Moleküle mit einem Eisen-Metallzentrum wurden vor Gebrauch in einem Heraeus Thermicon P Röhrenofen (Heraeus GmbH, Deutschland) resublimiert, um Verunreinigungen zu reduzieren.

3.1.3 Weitere Materialien

Für die Präparation der Oxide und der Proben wurden während der Präparation zwei Gase verwendet: Zunächst beim Reinigen durch Sputtern wurde reines Argongas (Reinheit 5.0 bzw. 99,999%, Westfalen AG, Deutschland) als Impulsträger verwendet. Beim anschließenden Tempern zur Restrukturierung der Oberfläche wurde den Oxid-Substraten reines Sauerstoffgas (Reinheit 5.0, Westfalen AG, Deutschland) zur Füllung von Sauerstoffvakanzan angeboten. Dieser Sauerstoff wurde auch für die Präparation von Nickel- und Titandioxid-Filmen verwendet.

Für die Erzeugung von epitaktischen Nickeloxid- bzw. Titandioxid-Schichten, die maximal wenige Nanometer dick waren, wurden die jeweiligen Metalle in Drahtform verdampft. In einer Sauerstoffatmosphäre wurden so Schichten der gewünschten Oxide hergestellt. Für das Nickeloxid wurde Nickeldraht (Durchmesser 1,0 mm, Reinheit 99,98%, Goodfellow, England) in einer selbstgebauten, wassergekühlten Knudsenzelle mit einem Typ K Thermoelement verdampft. Für die Titandioxid-terminierende Monolage auf Strontiumtitanat wurde Titandraht (Durchmesser 1,0 mm, Reinheit 99,99%, Goodfellow, England) in einem Elektronenstrahlverdampfer (Evaporator EFM 3s mit EVS 300s-2kV Stromversorgung der Firma Focus, Deutschland) verdampft.

Die Verdampfungsraten der Metalle wurden mit einem Schwingquarz („ASSY Bakeable Crystal Sensor“) der Firma Inficon (Deutschland) bestimmt. Für die Verdampfungsraten der organischen Halbleiter wurden „MTM-10 High Resolution Thickness Monitor“-Schwingquarze der Firma tectra GmbH (Deutschland) verwendet.

3.2 Programme

Die Messung der Photoelektronen-Emissionsspektren erfolgte mit der Software Specs-Lab Prodigy der Firma SPECS GmbH (Deutschland).

Die Photoelektronen-Emissionsspektren wurden mit der Software Unifit, Entwickler Ronald Hesse, in den Versionen 2016 und 2018 [105] ausgewertet und gefittet.

Die Bilder der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) wurden mit der AIDA PC-Software der Firma SPECS GmbH (Deutschland) aufgenommen. Die in Abbildung 4.3 gezeigten LEED-Beugungsbilder wurden mit der frei-erhältlichen Software Gimp nachbearbeitet, indem die Helligkeit und der Kontrast besser abgestimmt wurden und außerdem der Bildausschnitt mit den Beugungsmaxima ausgeschnitten wurde.

Weitere Auswertungen wurden mit OriginPro 8 SR0 (v8.0724) der OriginLab Corporation (Northampton, MA, Vereinigte Staaten von Amerika) vorgenommen.

Die in den Abbildungen 2.1 und 2.2 gezeigten Kristallbilder wurden mit der Software VESTA [116] erstellt. Die Abbildungen 2.3 sowie 2.5 bis 2.8 wurden mit der frei-erhältlichen Software Inkscape erstellt. Die in Abbildung 2.4 gezeigte Molekülstruktur wurde mit der proprietären Software ChemDraw (PerkinElmer Informatics, Vereinigte Staaten von Amerika) erstellt.

Der Text dieser Arbeit sowie das Layout wurden mit L^AT_EX erstellt.

3.3 Methoden

Im Zuge dieser Arbeit wurden folgende Methoden verwendet: Als erstes und am meisten genutzt wurde die Photoelektronen-Spektroskopie, wobei die sich entsprechend ihrer Anregungsenergie in Röntgen- und ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie (Röntgen: XPS von X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolett: UPS von ultraviolet photoelectron spectroscopy) aufteilt. Die zweithäufigste verwendete Methode ist die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED).

Es ist notwendig, einige Erklärungen zu den Messbedingungen und zur Festlegung der Energieskala der Photoelektronen-Spektroskopie zu geben. Der Nullpunkt der Bindungsenergie-Skala der Spektren wird auf die Fermi-Kante referenziert, worauf der Analysator kalibriert wird. Die Lage der Fermi-Kante sowie die korrekte Spreizung des Spektrums wird über die Bindungsenergien von drei charakteristischen Übergängen, die möglichst weit über die Breite des Spektrums verteilt sind, geprüft. Dafür verwendet werden der Gold 4f_{7/2}-Peak bei einer Bindungsenergie von 84,0 eV, der Silber 3d_{5/2}-Peak bei einer Bindungsenergie von 368,28 eV und der Kupfer 3p_{3/2}-Peak bei einer Bindungsenergie von 932,67 eV [117]. Die Anoden der Röntgenröhren, Aluminium bzw. Aluminium und Magnesium bei einer nicht monochromatisierten Zwillingsanode, ermöglichen eine Röntgenanregung mit einer Energie von 1486,6 eV (Al K α) oder 1253,6 eV (Mg K α). Durch die Verwendung eines Monochromators bei der Aluminiumanode ist es möglich ausschließlich mit der Energie von 1486,6 eV anzuregen, da die Energien der Satelliten (z. B. 1496,4 eV oder 1498,4 eV [118]) im Monochromator abgeschwächt und die Photonen dieser

Anregungen in andere Richtungen gebeugt und abgeschwächt werden. Eine Zwillinganode mit unterschiedlichen Anodenmaterialien ist nicht mit einem Monochromator verwendbar, daher gibt es neben der Hauptanregung, die weniger intensiven Anregungen durch die Satelliten-Übergänge, wodurch im Spektrum zu jedem Peak Röntgensatelliten durch Anregungen von den Nebenübergängen entstehen. Die Anregung mit ultravioletter Strahlung erfolgt mit einer Gasentladungslampe, die zwei Übergänge des Heliums benutzt: He I mit einer Anregungsenergie von 21,22 eV und He II mit einer Anregungsenergie von 40,8 eV. Die ultraviolette Strahlung des He I-Übergangs wird außerdem zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Proben verwendet, wobei zusätzlich Beschleunigungsspannungen zwischen Probe und Eintrittspalt in den Analysator von 10 und 12 V verwendet wurden. Durch die Verwendung mehrerer Spannungswerte kann der Einfluss von Effekten wie äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern, günstige oder ungünstige Beeinflussung der Beschleunigungsspannung und der sammelnden elektrischen Felder des Analysators verringert werden.

Für die LEED-Messungen wurden die Parameter entsprechend der Gebrauchsanleitung des entsprechenden Gerätes eingestellt, bevor bei zur Literatur vergleichbaren Beschleunigungsenergien der Elektronen Beugungsbilder aufgenommen wurden.

3.4 Geräte

Für die Experimente in dieser Arbeit wurde vor allem mit Photoelektronen-Spektrometern der Arbeitsgruppe Chassé gearbeitet: Einmal dem sogenannten XPD-Spektrometer und zum anderen dem sogenannten MONO-Spektrometer. Die Experimente mit epitaktischen Nickeloxid-Schichten und auf Strontiumtitanat aufgedampften TiO₂-Schichten erfolgten am sogenannten XPD-Spektrometer. Dieses Spektrometer besteht aus drei Ultrahochvakuum-Kammern, wobei die genauen Spezifikationen einzelner relevanter Bauteile weiter unten gegeben werden:

Die erste Kammer ist die Schleuse, die nach Einschleusen der Probe und Ausheizen der Kammer als Kammer zur Verdampfung der organischen Halbleiter verwendet wurde. Der Basisdruck der ausgeheizten Kammer beträgt, je nach Qualität des Ausheizens, zwischen 3 und $8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Zum Verdampfen der Organik wird eine selbstgebaute Zelle mit Widerstandsheizung und einem Typ K Thermoelement sowie ein tectra Schwingquarz verwendet.

Die Hauptkammer des Spektrometers wird auch Analysenkammer genannt. An ihr sind die Messapparaturen wie Röntgenröhre, UPS-Gasentladungslampe, Analysator, Detektor und die Apparatur für die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED-Apparatur bzw. verkürzt LEED) angebracht sind. Der Basisdruck der Messkammer beträgt $8 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die dritte Kammer des Spektrometers ist die sogenannte Präparationskammer, die für die Reinigung der Proben und das Präparieren der Oxidschichten verwendet wurde. Die Kammer ist mit einer Sputterkanone (IQE 11/35, SPECS GmbH, Deutschland), einem beheizbaren Manipulator mit Typ C Thermoelement zur Temperaturmessung (MHT-2Z-1300-2000, CreaTec Fischer GmbH, Deutschland), einer wassergekühlten Knudsenzelle zum Metallverdampfen (Nickel) mit einem Typ K Thermoelement, einem Inficon Schwingquarz, einem Elektronenstrahlverdampfer (im Laufe der Doktorarbeit fürs Titanverdampfen eingebaut, für die genauen Parameter siehe oben) und zwei feindosierbaren Gaseinlass-Ventilen für Sauerstoff und Argon ausgestattet. Der Basisdruck in der Präparationskammer beträgt $3 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die für die Messungen der Photoelektronen-Spektroskopie relevanten Bauteile sind:

- Als erstes eine Standard-Röntgenanregungsquelle (XR 50) mit Aluminium- und Magnesium-Anode der Firma SPECS GmbH (Deutschland).
- Dann ein Phoibos 100 MCD Halbkugel-Analysator der Firma SPECS GmbH (Deutschland).
- Das dritte wichtige Bauteil ist der Detektor. Die ersten Experimente, was in dieser Arbeit die epitaktischen Nickeloxid-Versuche betrifft, wurden mit einem aus fünf Channeltrons bestehenden Detektoraufbau gemessen. Später wurde ein Double Delay Line Detektor (1D-DLD43_2-100) der Firma Surface Concept GmbH (Mainz, Deutschland) mit Multikanalplatte eingebaut und verwendet.
- Eine zweite Anregungsquelle ist eine selbstgebaute Helium-Gasentladungslampe für die Messung von Photoemissionsspektren bei ultravioletter Anregungsenergie.
- Das letzte Analyse-Instrument ist ein Rear View LEED System für Beugungsmessungen von niederenergetischen Elektronen der Firma VG Microtech (England).

Die Messung mit monochromatischer Al K α Röntgenstrahlung erfolgte am sogenannten MONO-Spektrometer. Der Basisdruck der Messkammer beträgt $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, der Basisdruck der Präparationskammer ist $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Spektrometer besteht aus einer extra Schleusenkammer, einer Präparationskammer zum Sputtern und Tempern, einer Analysenkammer mit einer monochromatischen Röntgenröhre, einer Standardröntgenröhre, einer Gasentladungslampe und einem LEED sowie einer Kammer zum Verdampfen der Organik. Die für die Analysen verwendeten Bauteile sind:

- Eine XR 50M Röntgenquelle der Firma SPECS GmbH (Deutschland) mit

einem Focus 500 ellipsoiden Kristall-Monochromator der Firma SPECS GmbH (Deutschland) und zwei Aluminium Anoden.

- Ein Phoibos 150 MCD-5 Halbkugelanalysator der Firma SPECS (Deutschland).
- Ein Double Delay Line Detektor (1D-DLD62_2-150) der Firma Surface Concept GmbH (Mainz, Deutschland).
- Eine UVS 300 UV-Lampe mit besonders hoher Strahlungsintensität mit einer UVS 300-A Stromversorgung, beides von der Firma SPECS GmbH (Deutschland).
- Einem Spectra LEED der Firma Omicron GmbH (Deutschland) zur Beugung niederenergetischer Elektronen.

Die in Abbildung 4.10 gezeigten Spektren wurden am WERA Strahlrohr der KARA Synchrotron-Strahlungsquelle in Karlsruhe gemessen. Die dabei verwendeten Energieauflösungen waren 313 meV bei einer Anregungsenergie von 650 eV und 625 meV bei einer Anregungsenergie von 1000 eV.

Es gibt zwei Hauptgründe für die Arbeit im Ultrahochvakuum: Zum einen sind in der Umgebungsluft flüchtige Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf enthalten, wodurch die Probe kontaminiert würde und nicht die Parameter der reinen, sauberen Oberflächen ermittelt würden. Die beiden Verbindungen sind schlecht abzupumpen und neigen zur Adsorption an den Wänden der Vakuumkammern. Die Vermeidung beziehungsweise ein erfolgreiches Abpumpen sind essentielle Schritte für die Erzeugung eines guten Vakuums – eine Möglichkeit bei hitzeunempfindlichen Bauteilen besteht im Heizen über 373 K um Restspuren von Wasser zu verdampfen und allgemein für alle Restgase die Rate von Ad- und Desorption sowie die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen zu erhöhen, so dass die statistische Chance erhöht wird, dass Restgas-Teilchen die Vakuumpumpen erreichen. Die Verwendung eines sehr guten Vakuums anstelle eines moderaten Vakuums wird gut durch die Beobachtung des amerikanischen Physiker I. Langmuir verdeutlicht: Wenn ein Gas einen Haftungskoeffizienten von 1 hat, was bedeutet, dass ein Gasteilchen bei Stoß mit einer Oberfläche immer dort adsorbiert wird, und mit einem Restgas-Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar vorliegt, dauert es 1 Sekunde, um die ganze Oberfläche einer Probe mit Gasteilchen zu bedecken. Diese Abschätzung folgt der Definition der Einheit Langmuir [119], wobei dort der Druck in Torr gegeben ist. Wenn der Druck um drei Größenordnungen auf $1 \cdot 10^{-9}$ mbar abgesenkt wird, verlängert sich die Zeit bis zur vollständigen Sättigung der Oberfläche auf 1000 Sekunden. Da dies knapp 20 Minuten sind, ist es nachvollziehbar, dass Experimente, wie in dieser Arbeit vorgestellt, erst in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar sinnvoll durchführbar sind. Ein weiteres Argument für einen niedrigen Druck ist, dass dann weniger Atome oder Elektronen

in der Atmosphäre vorliegen, wodurch sich wiederum die Lebensdauer der Photoelektronen verlängert. Dadurch erhöht sich auch die Zahl der Photoelektronen, die den Detektor erreichen.

3.5 Präparation

3.5.1 Allgemeines zur Kristallreinigung

Die Proben wurden mit der allgemein gebräuchlichen Prozedur von Sputtern (Ionen-Ätzen) gereinigt und Tempern (Heizen) die Kristalloberfläche wiederhergestellt. Diese Reinigungsmethode inklusive der Auswirkungen einzelner Sputterparameter, z. B. Beschleunigungsspannung [120], Prozessgas [121], Masse des Sputtergases [122], Einfallswinkel des Sputterns [122], sind gut erforscht. Es gibt außerdem das präferentielle Sputtern [40][41], bei dem ein Element leichter zu entfernen ist als ein anderes. Dies ist an zwei Stellen dieser Arbeit wichtig: Erstens, Sauerstoff wird bevorzugt aus Oxiden entfernt, wodurch einerseits die Stöchiometrie des Materials gestört wird und andererseits aufgrund der resultierenden Sauerstoff-Vakanzen die Leitfähigkeit des Materials erhöht wird. Zweitens, lässt sich Silber leichter entfernen als Nickel und Sauerstoff in epitaktischen Nickeloxid-Filmen. Daher wird eine höhere Sputterspannung zur Entfernung der Nickeloxid-Filme verwendet. Die genauen Werte werden im nächsten Unterkapitel angegeben.

3.5.2 Epitaktisches Nickeloxid

Der Silber-Einkristall wurde nach dem Einschleusen in das Vakuum gereinigt. Ein frisch eingeschleuster Silber-Kristall wurde mit einer Sputterspannung von 1000 eV und einem Argon-Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar gesäubert. Intakte, epitaktische Nickeloxid-Filme wurden wegen des geringen Sputter-Querschnitts mit höheren Sputterspannungen von 1500 bis 1600 eV entfernt, wobei derselbe Argon-Druck eingestellt wurde. Dabei wurde darauf geachtet, diese hohen Spannungen nur bei größeren Nickeloxid-Resten zu verwenden, da sonst der Silberkristall wegen des größeren Sputter-Querschnitts [121] beschädigt werden könnte. Das zur Glättung der Probenoberfläche auf atomarer Skala verwendete Tempern wurde mit einer Temperatur von 910 K durchgeführt, damit die (100)-Orientierung des Silber-Einkristalls nicht durch eine zu hohe Temperatur in die stabilere, natürliche (111)-Orientierung übergeht. Dieses eignet sich nicht als Substrat für das epitaktische Schichtwachstum. Jeder Sputter- und Tempersschritt dauerte 30 Minuten.

Sobald der Kristall in den Röntgenphotoelektronen-Emissionsspektren (XPS) keine Verunreinigungen durch Kohlenstoff oder Nickeloxid in den Übersichtsspektren

aufwies und die Beugung niederenergetischer Elektronen eine sauber präparierte und korrekt orientierte Oberfläche nachwies, wurde die Nickeloxid-Schicht präpariert. Dafür wurde das Nickel mit einer Heizleistung von 159,3 W, die zu einer Temperatur von 1060 K führte, aus der wassergekühlten Knudsen-Zelle verdampft. Mit den gewählten Parametern wurde eine Aufdampftrate von $0,05 \text{ nm min}^{-1}$ erreicht. Bei einer beispielhaft gewünschten Nickeloxid-Schichtdicke von 1,5 Nanometern, wird davon ausgegangen, dass die Hälfte der Ionen der Nickeloxid-Schicht Nickel-Ionen sind und damit das Nickel auch die Hälfte der Schichtdicke ausmachen sollte. Damit ergibt sich für die Aufdampfdauer: $t = \frac{0,75 \text{ nm min}}{0,05 \text{ nm}} = 15 \text{ min}$. In der Präparationskammer wurde eine Sauerstoffatmosphäre von $6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ eingestellt. Die Probe wurde während des Nickel-Verdampfens und darüber hinaus für weitere 10 Minuten bei einer Temperatur von 530 K getempert, um die Bildung einer glatten, geordneten Schicht zu unterstützen. Anschließend wurde die Probe mit einer Restwärme von 473 K zur Messung in die Analysenkammer transferiert, um ein Sammeln von Kohlenstoff-Kontaminationen beim Abkühlen zu vermeiden. Die Gaszuleitung für Sauerstoff ist mit einer Wendel versehen, die in eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle gehängt wird, um Kontaminationen durch Restgase, vor allem Wasser, zu verhindern. Das Problem von Wasser ist, dass Nickelhydroxide präpariert würden, die eine andere, und daher unerwünschte, Wechselwirkung mit dem organischen Halbleiter aufweisen. Mittels XPS wurde die Sauberkeit der präparierten Schicht und die Schichtdicke des Nickeloxids bestimmt. Bei einem zufriedenstellenden Ergebnis wurde die Schicht charakterisiert und anschließend Cobalt(II)-Phthalocyanin oder die perfluorierte Variante aufgedampft. Für die Beschreibung zum Vorgehen beim Aufdampfen der Organik siehe weiter unten.

Da beim Messen des Co 2p-Signals die Signalintensitäten für die Grenzflächen sehr gering sind und sich, bei der Anregung mit Mg K α , in der Flanke des Sauerstoff KLL-Augers befinden, werden für die dünneren, vom Nickeloxid-Untergrund beeinflussten Schichten Differenzspektren nach der im weiteren beschriebenen Methode erstellt, um mögliche Effekte besser identifizieren zu können. Die fraglichen Spektren der organischen Schichten und das Untergrund-Signal des Nickeloxids werden auf denselben Bindungsenergie-Bereich gebracht, wobei darauf geachtet wird, dass der niedrigste Bindungsenergie-Wert dieses Bereichs eine höhere Bindungsenergie als das Maximum des Sauerstoff-Augers hat. Dadurch ergab sich für alle Experimente ein ungefährender Bindungsenergie-Bereich von 776,0 bis 790,0 eV. Die Signalintensität in diesem Bereich wurde auf den Wertebereich zwischen Null und Eins normiert. Durch Vergleichen wurde eine passende Abschwächung, meistens circa 95% der ursprünglichen Intensität, des Nickeloxid-Untergrunds gegenüber der Organik-Kurve ermittelt. Dann wurde der Nickeloxid-Untergrund von dem Spektrum der organischen Schicht abgezogen. Gegebenenfalls wurden zu stark verrauschte Spektren mittels der Savitzky-Golay Methode über jeweils 15 Datenpunkte geglättet – wobei die Glättung erst auf die Differenzspektren angewendet wurde. In den Spektren werden

die Datenpunkte der Differenzspektren als Punkte und die geglätteten Verläufe als Kurven gezeigt.

3.5.3 Rutil-Titandioxid

Eine Frage der durchgeführten Experimenten war die Auswirkung von Defekten auf die Oberflächenreaktivität. Dafür wurde die Präparation, wie im Folgenden beschrieben, variiert.

Die Titandioxid-Einkristalle wurden nach dem Einschleusen in das Vakuum gereinigt. Die Prozedur dafür besteht zunächst aus dem Sputtern, zum Reinigen, das mit einer maximalen Sputterspannung von 900 eV bei einem Argon-Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt wurde. Als minimale Sputterspannung wurden 500 eV verwendet, wobei dies die meistens verwendete Spannung war. Zum anderen besteht die Reinigungsprozedur aus dem Tempersschritt, bei dem zur Glättung und Reorganisation der Oberfläche die Probe mit einer Temperatur von 840 bis 870 K geheizt wird. Das Tempern wurde in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt, wodurch versucht wird, die beim Sputtern und Tempern entstehenden Sauerstoffvakanzten so weit wie möglich auszuheilen. Jeder Sputter- und Temper-Schritt wurde für 30 Minuten durchgeführt. Diese Prozedur wurde zyklisch wiederholt, bis die Röntgenphotoelektronen-Emissionsspektren zeigten, dass das Substrat keine Verschmutzungen durch Kohlenstoff aufwies. Zusätzlich wurde die Ordnung der Oberfläche per LEED geprüft. Um zu testen, ob die Zahl der Defekte einen Einfluss auf die Grenzflächen-Wechselwirkung hat, wurde bei einigen Präparationen im letzten Tempersschritt kein Sauerstoff angeboten; in den folgenden Grafiken ist das Tempern in einer $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoffatmosphäre mit „+O₂“ abgekürzt, während das Tempern ohne Sauerstoff mit „-O₂“ wiedergegeben wird. Auf die so präparierten Substrate wurden nacheinander verschieden dicke Lagen organischer Halbleiter aus der Familie der Übergangsmetall-Phthalocyanine aufgedampft. Testweise wurde bei einem Kristall nur bei einigen wenigen Temper-Schritten Sauerstoff angeboten, darüber hinaus wurde auch im letzten Schritt kein Sauerstoff angeboten, weil versucht wurde den Kristall besonders gründlich zu säubern, um Kontaminationen, die nur in Synchrotron-Spektren gesehen wurden, zu beseitigen. Die erhaltene Oberfläche zeigte in den Röntgen-Photoemissionsspektren und den LEED-Bildern deutliche Veränderungen, aus Neugier wurden hierauf zwei Experimente mit perfluoriertem Eisen(II)-Phthalocyanin durchgeführt. Im Teil der Ergebnisse, der Rutil-Titandioxid behandelt, wird weiter unten mehr darauf eingegangen.

3.5.4 Strontiumtitanat

Bei der Grundlagenforschung zu Grenzflächen-Wechselwirkungen wird bevorzugt mit Einkristallen gearbeitet, um die Zahl der Variablen, die die Wechselwirkung beeinflussen, möglichst zu verringern. Zu diesen beeinflussenden Faktoren zählen zum Beispiel reaktive Schmutzpartikel, eine heterogene Zusammensetzung der Probe aus verschiedenen Kristallstrukturen oder eine strukturreichere Oberfläche. Wünschenswerterweise wird so ein Einkristall dann im Vakuum gereinigt, um vor dem Beginn des Experiments eine möglichst kontaminationsfreie Probe zu haben. Denn an Luft behandelte Proben zeigen nach dem Einschleusen in das Spektrometer immer Kontaminationen durch die Atmosphäre, wie z. B. Hydroxide als Reaktionsprodukt von Luftfeuchtigkeit, was insbesondere bei Oxiden ein Problem ist, und Kohlenstoff-Kontaminationen. Die Beseitigung beider Kontaminationen durch milde Methoden, wie das Tempern bei niedrigen Temperaturen, kann bei Oxiden, wie das in diesem Versuch verwendete Strontiumtitanat, schon zu Veränderungen der Kristallstruktur führen: Zum einen können Sauerstoff-Vakanzen gebildet werden. Zum anderen kann die Oberfläche umstrukturiert werden, wie es durch die Segregation von Strontium beim Strontiumtitanat möglicherweise schon bei niedrigen Temperaturen (≥ 570 K) [61] passiert, wodurch möglicherweise das Tempern immer zu einem Anteil an SrO-Terminierung führt. Generell werden in der Literatur höhere Temperaturen angeführt [60][62], die zur Diffusion von Strontium-Ionen an die Oberfläche führen.

Die Strontiumtitanat-Einkristalle wurden auf zwei verschiedene Weisen im Vakuum präpariert. Der erste Ansatz folgte einer Beschreibung in der Literatur, *Raisch et al.* [123] beziehungsweise dessen Quellen *Yoshimoto et al.* [124] sowie *Berlich et al.* [125]. Dieses Vorgehen sollte nach Einschätzung der Quellen mit einer Reinigungsprozedur im Vakuum zu einer reinen SrO-Terminierung der Oberfläche führen. Dieser Ansatz brachte den Vorteil mit, dass sehr saubere, in vacuo erzeugte Probenoberflächen entstehen sollten. Bei der ersten Methode (auch „Präparation I“ genannt) wurden die Kristalle in einer $5 \cdot 10^{-5}$ mbar Argon-Atmosphäre 30 Minuten gesputtert und anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar bei einer Temperatur von 900 K für 30 min getempert. Vergleiche im Laufe der Experimente zeigten, dass hier eine Abweichung von der Rezeptur in der Literatur vorgenommen wurde, da in diesen im Vakuum getempert wurde, unter anderem auch deshalb da in den Quellen undotiertes Strontiumtitanat verwendet wurde, was durch die beim Tempern im Vakuum entstehenden Sauerstoffvakanzen leitfähig genug für XPS-Messungen werden sollte. Die Sauberkeit und die Ordnung der Struktur unserer Substrate wurde mit XPS und LEED geprüft, bevor darauf Schichten organischer Halbleiter aufgedampft wurden. Aus der Austrittsarbeit und durch Messung der Verläufe der Beugungsmaxima für spezifische Photoelektronen-Signale des Substrats, hier wurde vor allem das Sr 3d Signal entlang des [100]-Azimuths verwendet, wurde die Terminierung der Substratoberfläche bestimmt. Der Winkel wurde für die Intensitätsverteilungsmessungen in einem Winkelbereich zwischen circa 0 und 30°

variiert. Die Analysen der Terminierung der Oberflächen nach Präparation I ergaben Hinweise für eine gemischte Terminierung (näheres siehe unten). Um eine reine Terminierung zu erreichen und um den Einfluss der Terminierung auf die Grenzflächenwechselwirkung etwas besser abschätzen zu können, wurde mit einer zweiten Präparationsmethode („Präparation II“) versucht eine reine TiO_2 -Terminierung durch Aufdampfen zu erreichen, da es mit dem vorhandenen Aufbau und auch vorhandenem Titan-Draht als leichter und schneller umsetzbar erschien als die Erzeugung einer reinen SrO-Terminierung durch Aufdampfen. Als ein zusätzlicher Vorteil wurde erhofft, dass eine TiO_2 -Terminierung eine besonders ähnliche Oberfläche zu den Rutil-Titandioxid Einkristallen liefern könnte, so dass weitere Informationen zu der Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen Titandioxid und Übergangsmetall-Phthalocyaninen erhalten würden. Hier wird der Schwerpunkt auf die dafür angewandte Präparation gelegt und die erhaltenen Ergebnisse werden später diskutiert. Es wurde ein Niob-dotierter STO-Einkristall außerhalb des Vakuums nasschemisch mit der „Aufquellmethode in Wasser“ nach Connell [52] und Koster [53] behandelt. Der Kristall mit der so entstandenen TiO_2 -Terminierung wurde dann im Ofen in einer Sauerstoffatmosphäre (1273 K, 300 Standard-Kubikzentimeter pro Minute) ausgeheilt. Dieser Kristall wurde ins Vakuum eingeschleust und wegen vorhandener Kohlenstoff-Verunreinigungen dort erneut durch drei Zyklen Sputtern (0,5 kV, $p(\text{Ar}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar, 30 min; selbe Bedingungen wie bei Präparation I) mit anschließendem Tempern im Vakuum (900 K, 30 min) gesäubert. Nach dem letzten Tempern im Vakuum wurde dann ein zusätzliches Mal in einer Sauerstoffatmosphäre von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar (30 min, 950 K) getempert. Um nach der *in vacuo* Präparation für eine TiO_2 -Terminierung zu sorgen, wurde ungefähr eine Monolage TiO_2 (1,45 Å, entspricht einer halben Elementarzelle) epitaktisch darüber geschichtet, indem Titan (0,6 Å) in einer Sauerstoffatmosphäre von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar mit dem Elektronenstrahlverdampfer auf das 910 K heiße Substrat aufgedampft wurde. Das Substrat wurde dann noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur getempert. Für das Aufdampfen wurde zunächst die Verdampfungsrate mit einem Schwingquarz bestimmt und der Ionenfluss am Elektronenstrahlverdampfer abgelesen. Mit dem Ionenfluss und der gewünschten Titan-Schichtdicke wurde die Aufdampfzeit berechnet. Die Schichtdicke der aufgedampften Schicht wurde mit der Intensitätsabschwächung des Sr 3d-Signals überprüft. Wenn eine Monolage Titandioxid nachweisbar war, wurde mit dem Experiment fortgefahren und die Substratsignale gemessen, um anschließend verschiedene Schichtdicken von Cobalt(II)-Phthalocyanin für die Grenzflächen-Wechselwirkungsexperimente aufzudampfen. Diese Art der Präparation wurde bei zwei Experimenten verwendet, die weiter unten besprochen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Präparation *in vacuo* die vorherige Behandlung, um zu einer TiO_2 -Terminierung zu gelangen, zerstört hat: Mögliche Unterschiede sind daher vermutlich eher in kleinen Unterschieden beim Aufdampfen des Titans zu suchen. Diese Frage wird zusammen mit den Ergebnissen noch eingehender erörtert werden.

3.5.5 Aufdampfen der Organik-Schichten

Die Organik wird in Keramik-Tiegeln abgefüllt in eine Verdampfer-Zelle, die aus einer selbstgebauten Widerstandsheizung und einem Typ K Thermoelement besteht, gegeben. Bei den Keramiktiegeln ist besonders wichtig, dass die Öffnung im Verhältnis zu den anderen Dimensionen des Tiegels besonders klein ist, damit die verdampfenden Moleküle bei der Bewegung durchs Vakuum einen Molekularstrahl bilden. Die Verdampfungstemperaturen für die verwendeten Organiken lagen zwischen 650 und 725 K. Zunächst wird die Verdampfungsrate mit einem Schwingquarz bestimmt, bevor auf die Probe aufgedampft wird.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die gemessenen Spektren sowie daraus durch weitere Analyse gewonnene Ergebnisse präsentiert und im Vergleich mit Resultaten in der Literatur und den theoretischen Modellen eine Einordnung und Erklärung der gefundenen Ergebnisse vorgenommen. Die Anzahl an Messungen, meistens in der Größenordnung 2 bis 5 Experimente, pro vorgestelltem System reicht nicht aus, um für eine statistische Signifikanz der Ergebnisse zu sorgen – die Reproduzierbarkeit der vorgestellten Ergebnisse wurde durch die Zahl an Versuchen sichergestellt. Viele Experimente beinhalten das schichtweise Aufdampfen von organischen Halbleitern, dazu gibt es drei Anmerkungen zu machen: Erstens, wurde auf vorhandene Schichten nach der Messung weiter aufgedampft und nicht die Probe zunächst wieder gereinigt. Da in den Versuchen die Oxid-Substrate, wie bei den Ergebnissen für Nickeloxid oder auch teilweise Strontiumtitanat, durch Aufdampfen hergestellt wurden, wäre ein Säubern der Probe von den organischen Schichten mit noch größerem Zeitaufwand, bei der Unsicherheit eine vergleichbare Oxidschicht als Substrat zu präparieren, verbunden. Daher wurde auf die verwendete Methode zurückgegriffen. Zweitens, die hier vorgestellten Schichtdicken werden zum Teil als ähnlich dick wie eine Monolage beschrieben, da es sich hier um die aufgedampften Schichten handelt, ist nicht sichergestellt, dass es sich exakt um eine Monolage handelt. Es wurde darauf verzichtet, dicke Organik-Filme auf eine Monolage herunterzuheizen, da hierbei das Risiko gesehen wurde, dass die präparierten Oxid-Oberflächen verändert würden oder dass Organik-Moleküle in das Substrat diffundieren. Drittens, die angegebenen Werte der Schichtdicken in Nanometern sind auf 0,05 nm-Stellen gerundet angegeben.

4.1 Epitaktisches Nickeloxid

4.1.1 Charakterisierung des Substrats

Das Silber-Substrat hat kristallographisch und für die elektrische Leitfähigkeit bei XPS-Messungen Vorteile. Im Fall des hier betrachteten Versuchssystems Cobaltphthalocyanin auf epitaktischem Nickeloxid auf Silber gibt es aber auch zwei Nachteile, wovon der eine nicht zum Tragen kommt: Zum einen lässt sich nicht eine besondere Sensibilität eines zweiten Nickelpeaks neben dem Ni 2p, vergleichbar zum

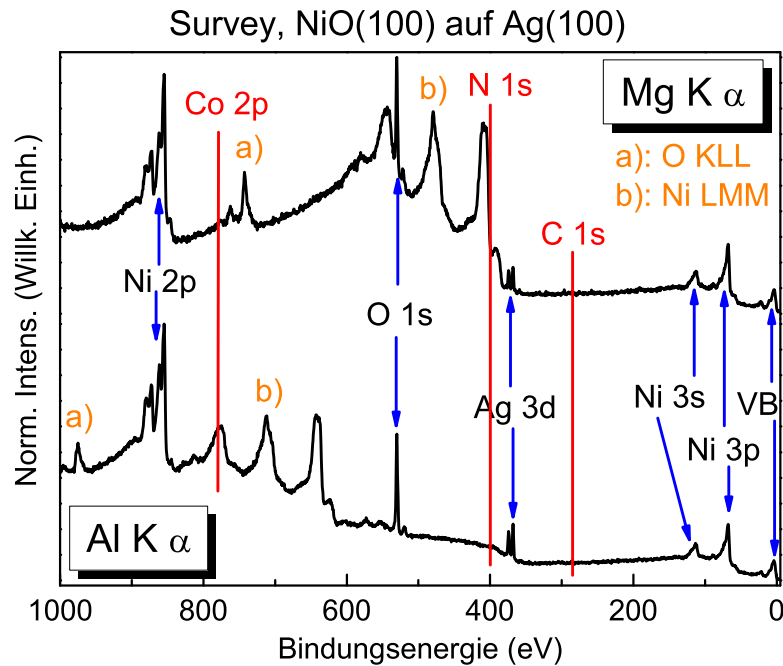


Abbildung 4.1: Vergleich zweier Übersichtsspektren (im Englischen: survey) von epitaktischem Nickeloxid (3,8 nm) auf Silber(100), die mit Mg K α (oben) bzw. Al K α (unten) angeregt wurden. Es sind die Photoelektronen-Peaks (blau), die Auger-Peaks (orange) und die Bindungsenergie-Positionen der Elemente, aus der später aufzudampfenden Organik (rote Linien), markiert.

Mn 3s Signal bei epitaktischem Manganoxid auf Silber [126], nutzen, da sich der Ni 3p in der Position mit dem Ag 4p überlagert. Zum anderen, was unter den gegebenen Bedingungen keine Rolle spielte, befindet sich das N 1s Signal der Organik in der Shake-up Struktur des intensivsten Silber Signals, des Ag 3d. Dadurch ist es schwieriger, insbesondere bei dünnen Schichten, das N 1s Signal zu messen und auszuwerten. Dieser zweite Punkt kommt nicht zu stark zum Tragen, da auf das Silber immer zunächst eine epitaktische Schicht Nickeloxid aufgedampft wurde, die die Silber Signale deutlich abschwächt. Diese starke Abschwächung ist gut an der verringerten Intensität des Ag 3d-Peaks (BE = 368,0 eV) in Abbildung 4.1 zu erkennen.

Zu Beginn eines Experiments wird der Silber-Einkristall nach der oben beschriebenen Prozedur gereinigt. Die Sauberkeit bezüglich Kohlenstoff-Kontaminationen und Resten von früheren Nickeloxid-Präparationen wird im XPS nachgewiesen und das Experiment begonnen. Es wurden der intensivste und empfindlichste Peak des

Silbers, der Ag 3d, sowie die Untergründe der folgenden NiO-Schicht im XPS vermessen. Dann wird mittels LEED sichergestellt, dass die Kristalloberfläche sehr geordnet präpariert wurde und die Orientierung zu einer kubischen (100)-Orientierung passt. Der nächste Schritt im Ablauf des Experiments ist die epitaktische Präparation von Nickeloxid darauf. Die genauen Bedingungen sind weiter oben, im Kapitel Präparation, angegeben. Wieder wird diese Schicht im XPS charakterisiert, auf ihre Sauberkeit geprüft und, sofern die Probe sauber genug für eine Fortsetzung des Experiments ist, werden die Untergründe der folgenden organischen Schicht gemessen. Außerdem wird im LEED überprüft, ob die Nickeloxid-Schicht epitaktisch und wohlgeordnet gewachsen ist, wofür bei derselben Energie dasselbe Muster wie beim Silber beobachtet werden sollte und nur die Spots etwas vergrößert sein dürfen.

In dem hier beschriebenen Beispiel-Experiment wurde eine 3,8 nm dicke Nickeloxid-Schicht präpariert, wobei die Schichtdicke aus der Abschwächung des Ag 3d Signals mit einer nach Tanuma, Powell und Penn berechneten inelastischen mittleren freien Weglänge [94] abgeschätzt wurde. Um einen Eindruck der möglichen Signale für so eine epitaktische Nickeloxid-Schicht zu geben sowie die Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei der Messung dieses Systems aufzuzeigen, werden in Abb. 4.1 zwei Überblicksspektren einer 3,8 nm dicken Schicht von epitaktischem Nickeloxid verglichen. Das eine Spektrum wurde mit Al K α , also einer Energie von 1486,6 eV, und das andere mit Mg K α , also einer Energie von 1253,6 eV, angeregt. Die erste Beobachtung ist, dass für ein Bindungsenergie-Spektrum die Peaks der Photoelektronen-Signale (blaue Pfeile in Abb. 4.1) unabhängig von der Anregungsenergie sind. Als Zweites fällt auf, dass die Auger-Signale (orange Buchstaben in Abb. 4.1) im Bindungsenergie-Spektrum abhängig von der Anregungsenergie sind. So befindet sich die mittlere Komponente des Nickel LMM-Augers für die Anregung mit Al K α bei einer Bindungsenergie von 711,5 eV und für eine Anregung mit Mg K α bei einer Bindungsenergie von 479,0 eV. Mit roten Linien sind in Abbildung 4.1 die Bindungsenergien markiert, bei denen, nach dem Aufdampfen von Cobalt(II)-Phthalocyanin, die Photoelektronen-Signale dieser Organik (Co 2p, N 1s und C 1s) zu finden sind. Dabei fällt auf, dass nur das Kohlenstoff Signal (BE = 285,0 eV), auch für sehr dünne Organik-Schichten, wie z. B. eine Monolage, mit beiden Anoden unbeeinflusst gemessen werden kann, da es kein Signal vom Nickeloxid im Untergrund gibt. Bei einer Anregung mit Al K α -Strahlung fällt die Position des Cobalt 2p Signals genau auf das Maximum der dritten Komponente der intensiven Ni LMM Auger-Peaks, als positiver Ausgleich kann das N 1s Signal ohne störende Signale des Nickeloxid-Substrats im Untergrund gemessen werden. Aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie der Mg K α -Strahlung erscheint die Situation dort zunächst noch schlechter: Das N 1s Signal lässt sich aufgrund der Nickel LMM Auger-Peaks nicht gut messen und der Co 2p-Peak befindet sich in der Flanke des kleineren Sauerstoff KLL Auger-Peaks. Obwohl sich auch hier ein Auger-Peak im Untergrund des Co 2p, befindet, besteht hierin ein Argument für die Messung des Co 2p Signals mit einer

Mg K α -Anregung, da einerseits das Sauerstoff KLL Signal weniger intensiv als das Nickel LMM Signal ist und andererseits sich die Position des Co 2p in der Flanke des Auger-Peaks befindet. Dies ist für die Auswertung vorteilhafter als eine Bindungsposition auf dem Maximum, weil damit eine Chance besteht, dass bei der Analyse die Veränderungen in der Peak-Flanke erkennbar und besser durch Abzug des Untergrunds herauszuarbeiten sind. Das Co 2p Signal ist deshalb so entscheidend, da es zum einen für sehr dünne Schichten das am wenigsten intensive Signal der Organik ist und zum anderen in den Spektren der Grenzfläche Effekte wie zum Beispiel einen Ladungstransfer auf das Metall direkt erkennbar sein können. Die Überlagerung von Signalen verschiedener Stufen des Experiments geht mit dem großen Nachteil einher, dass nicht alle Peaks mit derselben Anregungsenergie und damit denselben Messbedingungen gut gemessen werden können, wodurch die Vergleichbarkeit aufgrund derselben Messparameter nicht gegeben ist. Eine vierte Beobachtung ist, dass eine so dicke Nickeloxid-Schicht das Signal des Silber-Substrats stark abschwächt, aber zumindest sind Reste des Ag 3d Peaks zu sehen.

Das Nickeloxid-Substrat wird in den Sauerstoff 1s und Nickel 2p Detail-Spektren (Abb. 4.2) noch genauer analysiert, wobei geprüft wird, ob das gewünschte Nickeloxid und nicht stattdessen Nickelhydroxid präpariert wurde. Das Ni 2p Spektrum (s. linkes Spektrum von Abb. 4.2)) zeigt für das 2p-Orbital eine gut mit der Literatur (18,4 eV [118]) vergleichbare Multiplett-Aufspaltung, von 18,05 eV, zwischen dem $2p_{3/2}$ und dem $2p_{1/2}$ Signal (auf der linken Seite von Abb. 4.2) mit roten Pfeilen markiert). Dazu kommt noch der sogenannte „6 eV-Satellit“ des Nickels [92], welcher auf Endzustandseffekten beruht. Dies führt zu den Peaks bei BE = 861,9 eV und BE = 880,4 eV (mit blauen Pfeilen in der linken Abbildung von Abb. 4.2) markiert), welche jeweils bei 6 eV höherer Bindungsenergie als die Signale des Multipletts liegen. Eine wichtige Erkenntnis in der Veröffentlichung von *Krasnikov et al.* ist, dass das Ni 2p Spektrum schichtdickenabhängige Veränderungen aufweist [66]. Diese sind insbesondere im Intensitätsverhältnis und den Unterschieden der Bindungsenergien der ersten Struktur, dem intensiven und schmalen Signal bei einer Bindungsenergie von 854,70 eV und der Schulter bei einer Bindungsenergie von 856,5 eV, abzulesen. In dem Spektrum auf der linken Seite von Abb. 4.2 beträgt der Unterschied zwischen den Bindungspositionen 1,8 eV, was zu dem bei *Krasnikov et al.* angegebenen, gleichen Abstand zwischen diesen beiden Komponenten für einen 12 Monolagen dicken, epitaktisch auf Silber gewachsenen Nickeloxid-Film [66] passt. Diese Struktur des Signals wird schon von *Alders et al.* [127] beschrieben und wird auf nicht lokale Abschirmungseffekte, wie sie beim Ladungstransfer von umliegenden Sauerstoff- und Nickel-Ionen auf das untersuchte Nickel-Ion auftritt, erklärt. Da bei *Krasnikov et al.* keine Definition einer Monolage gegeben wird, wird angenommen, dass mit einer Monolage eine Lage von Nickel- und Sauerstoff-Ionen gemeint ist. Dadurch würden zwei Monolagen der Länge einer Elementarzelle (416,8 pm) entsprechen, wobei die Kantenlänge der Elementarzelle als Abstand zwischen zwei Nickeloxid-Lagen ange-

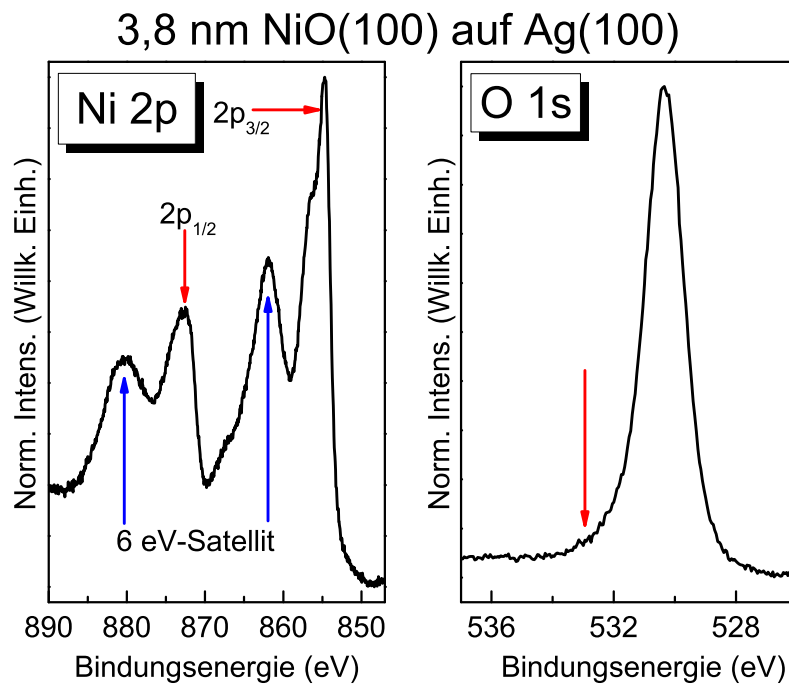


Abbildung 4.2: Detailspektren von Ni 2p (links) und O 1s (rechts) einer 3,8 nm dicken, epitaktischen Nickeloxid-Schicht auf einem Ag(100)-Substrat. Das Nickel-Spektrum weist eine typische Multiplett- (rote Pfeile) und Satellitenstruktur zu den Peaks des Multipletts (blaue Pfeile) auf. Das Sauerstoff-Spektrum zeigt bei höherer Bindungsenergie nur das Auslaufen des schmalen Peaks, was für das ausschließliche Vorliegen von O^{2-} -Ionen spricht.

nommen wird. Eine Umrechnung der 12 Monolagen in eine Dicke in Nanometern entspricht dann ungefähr 2,5 nm, womit die Dicke sogar noch signifikant dünner als die in dieser Arbeit abgeschätzte Schichtdicke wäre. Aufgrund unserer Daten besteht die Möglichkeit, dass Nickeloxid sogar noch etwas länger epitaktisch auf Silber wächst als bisher in der Literatur berichtet, soweit dieses XPS-Ergebnis sowie LEED-Bilder das stützen. *Lamberti et al.* berichten einen Nickel-Sauerstoff-Abstand von 2,1 Å [128], was sehr gut zu der Abschätzung von 2,5 nm für 12 Monolagen passt.

Eine zweite Erkenntnis in der Veröffentlichung von *Krasnikov et al.* ist, dass mit zunehmender Nickeloxid-Schichtdicke das Signal bei circa 854,5 eV intensiver wird. Da das Spektrum in dieser Arbeit auch einen intensiven, schmalen Peak bei 854,7 eV zeigt, ist dies ein zusätzlicher Hinweis, dass es sich um eine einigermaßen dicke Nickeloxid-Schicht, dicker als 2 nm, handeln muss. Es ist aber nicht auszuschließen, dass die tatsächliche Schichtdicke dünner ist als die abgeschätzte Schichtdicke. *Luches et al.* haben über eine sehr große Breite, bis zu 50 Monolagen, versucht Nickeloxid epitaktisch auf Silber wachsen zu lassen und kommen zu dem Ergebnis, dass bei Schichtdicken größer als fünf Monolagen kein epitaktisches Wachstum mehr stattfindet, da die Filme aufreißen [129]. Diese Ergebnisse werden von *Krasnikov et al.* schon übertroffen, trotzdem erscheint Misstrauen angebracht, dass die in der vorliegenden Doktorarbeit gezeigte Schichtdicke ungefähr fünf Monolagen dicker als bei *Krasnikov et al.* ist und trotzdem noch epitaktische Nickeloxid-Filme hergestellt wurden. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass die in dieser Arbeit erzeugten Filme dünner sind als abgeschätzt, da die Beobachtungen ansonsten für epitaktisches Wachstum sprechen. Die Unterschiede in der Schichtdicke könnten an der Unsicherheit der Schichtdicken-Abschätzung liegen.

Einen Nachweis, dass es sich um Nickeloxid handelt, gibt insbesondere das Sauerstoff-Spektrum. Bei Hydroxiden würde im XPS-Spektrum des O 1s bei höherer Bindungsenergie (531,0 eV [130], roter Pfeil in der Grafik auf der rechten Seite von Abb. 4.2) zusätzliche Intensität beobachtet. Molekular vorliegendes Wasser wurde in der Veröffentlichung von *Schulze et al.* deutlich höher, bei einer Bindungsenergie von 532,7 eV, beobachtet. Da keine solche Änderung im Sauerstoff-Spektrum zu beobachten ist, bleibt festzuhalten, dass die Präparation unter den gewählten Bedingungen zu hydroxid-freiem Nickeloxid führt.

Der zweite Hinweis auf die erfolgreiche Präparation einer epitaktischen Nickeloxid-Schicht wird aus dem Vergleich der LEED-Bilder (Abb. 4.3) der Silber-Oberfläche und der Nickeloxid-Oberfläche genommen. Das LEED-Bild der Silber-Oberfläche wurde mit einer Energie von 90 eV und das LEED-Bild des Nickeloxid-Films mit einer Energie von 91 eV aufgenommen. Beim Silber ist das bei der (100)-Orientierung für kubische Natriumchlorid-Strukturen typische quadratische Muster zu erkennen. Im Nickeloxid-Bild ist dieselbe Struktur zu erkennen. Die Beugungsmaxima sind

beim Silber sehr deutlich. Bei Nickeloxid wirken die Beugungsmaxima etwas verschwommen, weil Material hinzugekommen ist, was sich auch in dieser Struktur anordnet, dabei aber minimale Abweichungen in der Lage der Atome gegenüber Silber aufweist. Sowohl für Silber als auch Nickeloxid ist einiges an Untergrund erkennbar, wodurch auch die Punkte der Struktur schwieriger auszumachen sind. Der Grund dafür ist mutmaßlich eine ungünstige Wahl der Aufnahmeparameter für das Bild, so dass die Ausleuchtung des LEED-Bildes inhomogen war. Um die Signale hervorzuheben, wurden die Helligkeit und der Kontrast im Bereich der LEED-Signale der Bilder nachträglich am Computer bearbeitet. Dadurch, dass die LEED-Bilder dieselbe Struktur zeigen, wird gefolgert, dass das Nickeloxid epitaktisch auf dem Silber präpariert wurde.

Veröffentlichungen anderer Wissenschaftler [68] zeigen in den LEED-Bildern ihrer Präparationen epitaktischer Nickeloxid-Filme ebenfalls das typische quadratische Muster für Silber und das Nickeloxid, wobei Tempern die Filmqualität verbessert, so dass auf jeden Fall keine Streaks beobachtet werden. Ein Schatten um die Beugungsmaxima wird in der erwähnten Quelle auch beschrieben, wobei die Ausdehnung des Schattens qualitative Rückschlüsse auf die Oberflächenrauigkeit des Films ermöglicht. Die in den LEED-Bildern beobachteten Veränderungen können *Das et al.* in entsprechenden Veränderungen der Ni 2p XPS-Spektren beobachten, wodurch gerade die Kombination der beiden Methoden gute Informationen zur Epitaxie und Oberflächenrauigkeit des Nickeloxid-Films liefert. Daher wird für diese Doktorarbeit davon ausgegangen, dass erfolgreich die gewünschten epitaktischen und einigermaßen glatten Nickeloxid-Filme produziert wurden.

Als letztes wird für die Analyse die Austrittsarbeit berücksichtigt. Das saubere Silbersubstrat mit (100)-Orientierung zeigte eine Austrittsarbeit von 4,64 eV, was sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 4,64 eV übereinstimmt ([131]). Für das darauf epitaktisch präparierte Nickeloxid wurde eine Austrittsarbeit von 4,74 eV bestimmt. Damit weicht der Wert deutlich vom Wert für reines Nickeloxid von 4,4 eV ([131]), wie er in dem Lehrbuch von Henrich und Cox angegeben ist, ab. Im Falle von epitaktischen Nickeloxid-Filmen wird auch für unterschiedliche Schichtdicken ein Wert von 4,2 eV [132][133] angegeben. Eine andere Literaturquelle weist deutlich höhere Austrittsarbeiten von 5,2 bis 6,7 eV auf, wobei diese Werte für unterschiedliche Methoden der Oxidation von metallischem Nickel erhalten wurden [134]. Die in den Experimenten für diese Doktorarbeit erhaltenen Nickeloxid-Schichtdicken sind dicker als die von *Sementa et al.* und *Schulze et al.* für ihre Austrittsarbeiten [132][133] angegebenen Schichtdicken, es erscheint damit angebracht die Austrittsarbeit von kristallinem Nickeloxid, wie bei Henrich und Cox angegeben, als Vergleichswert zu wählen. In Anbetracht der guten Übereinstimmung der Silber-Austrittsarbeit mit dem Literaturwert sind Kalibrierungsprobleme oder der Einfluss von elektrischen oder magnetischen Feldern auf die Messung auszuschließen. Es muss sogar die Genauigkeit der Methode betont werden. Damit gibt es eine

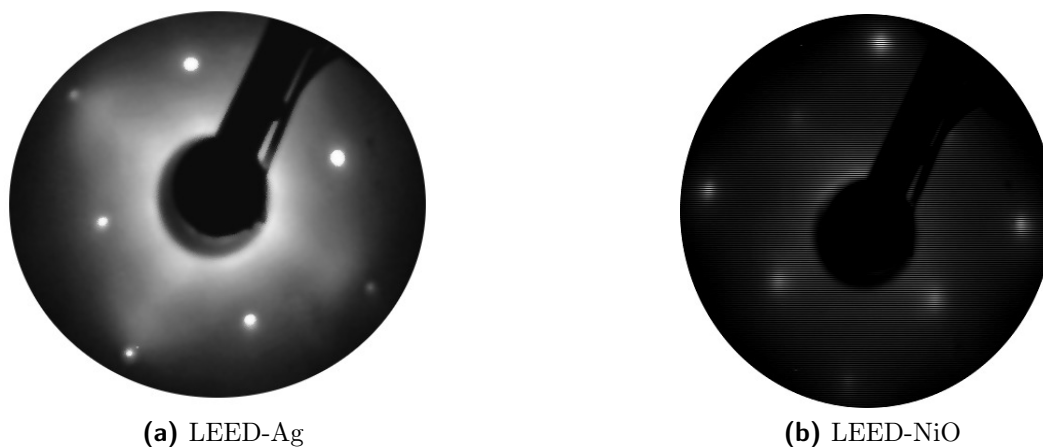


Abbildung 4.3: LEED Bilder von einem Silber-Einkristall ($E = 90$ eV) der Orientierung (100) auf der linken Seite und einer 3,8 nm dicken, darauf aufgewachsenen Nickeloxid-Schicht ($E = 91$ eV) auf der rechten Seite. Da beide Bilder dieselbe Struktur (etwas verdreht zueinander) zeigen, wird davon ausgegangen, dass das Nickeloxid epitaktisch auf das Silber aufgewachsen wurde.

Abweichung von 0,34 eV vom Literaturwert. Mögliche Erklärungen dafür sind Verschmutzungen durch Kohlenwasserstoffe oder eine rauere Oberflächenstruktur als in der Literatur. Die Rauigkeit ist im Rahmen der verwendeten Methoden nicht abzuschätzen, mit Bezug auf die LEED-Bilder und intensiven Ni 2p XPS-Signale scheint der Einfluss aber noch nicht deutlich störend zu sein. Für quantitative Aussagen zur Rauigkeit wären z. B. Rasterkraft-Mikroskopie Messungen notwendig. Der Einfluss von Kontaminationen lässt sich nicht systematisch abschätzen. Die gemessenen Austrittsarbeiten lassen sich daher nicht erklären.

4.1.2 Grenzflächen-Wechselwirkung mit Cobalt-Phthalocyanin Molekülen

Nachdem die Epitaxie und Sauberkeit des Nickeloxid-Films bestätigt wurden, ist die präparierte, epitaktische Nickeloxid-Schicht das Substrat für das schichtweise Aufdampfen von Cobalt(II)-Phthalocyanin. Die Versuche werden unter der Hypothese durchgeführt, dass CoPc auf epitaktischem Nickeloxid eine starke Grenzflächen-Wechselwirkung in Form eines Ladungstransfers vom Substrat auf das Cobalt des CoPcs zeigen sollte, wie es bei einer analogen Messreihe mit CoPc auf einem dünnen Mangan(II)oxid-Film, der epitaktisch auf Silber mit (100)-Oberflächenorientierung aufgewachsen wurde, beobachtet wurde [126]. Die XPS-Spektren des CoPcs (C 1s,

N 1s und Co 2p) werden näher ausgewertet, wobei von den Co 2p Spektren zusätzlich Differenzspektren erstellt werden, um das Untergrund-Signal des Sauerstoff KLL Augers, bei Anregung mit Mg K α , herauszurechnen. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Ergebnissen von CoPc auf epitaktischem Mangan(II)oxid und einkristallinen Metallsubstraten, wie z. B. Kupfer, Silber und Gold, verglichen.

Die ersten Spektren, die hier betrachtet und mittels Peakfit ausgewertet werden, sind die Kohlenstoff-Spektren (s. Abb. 4.4). Zu jedem in dieser Arbeit vorgenommenen Peakfit sind die Parameter tabellarisch angegeben. Der Gesamtpeak weist mit abnehmender Schichtdicke eine minimale Verschiebung von 0,1 bis 0,15 eV zu höherer Bindungsenergie auf, was durch einfache Polarisierungseffekte wie eine Bandverbiegung an der Grenzfläche, eine unterschiedliche Abschirmung im Fall der Grenzfläche im Vergleich zum dicken Film oder eine Rückbindung der Organik im Falle eines Ladungstransfers auf das zentrale Co-Ion erklärlich ist. Dass sich gleichzeitig die Position des Signals der C-1 und der C-2 Komponenten, die den Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffen zugeordnet werden, zueinander verändert, weil die C-2 Komponente mit abnehmender Schichtdicke dichter an die C-1 Komponente heranrückt, ist ein Hinweis darauf, dass die Moleküle auf eine an der Grenzfläche stattfindende Wechselwirkung, die sich aufgrund der Adsorptionsgeometrie unterschiedlich auf die Atome im Phthalocyanin auswirkt, reagieren. Diese Interpretation wird durch die Ladungstransfer-Komponente im Co 2p-Spektrum unterstützt (vgl. Abb. 4.7), womit die Signal-Verschiebung mutmaßlich auf die durch die Rückbindung zum Substrat minimal verringerte Elektronendichte des CoPc-Rückgrats zurückzuführen ist. In der Literatur wird für auf Ag(111) adsorbiertes CoPc ein Shift des gesamten C 1s Signals um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie, mit abnehmender Schichtdicke, und ein gleichzeitig abnehmender Abstand der C-1 und C-2 Komponenten beschrieben [135]. Der Shift wird mit einem Ladungstransfer an der Grenzfläche vom Substrat auf die Organik erklärt. Während eine teilweise Rückbindung des Rückgrats des Phthalocyanins zum Substrat für den verringerten Abstand zwischen der C-1 und den anderen Komponenten verantwortlich ist [135]. Eine andere Arbeit (*Petraki et al.*) beobachtet für Cobalt(II)phthalocyanin auf Goldfolie bzw. einem Gold (100)-Einkristall auch die Verringerung des energetischen Abstandes zwischen C-1 und C-2 Komponente, dafür shiftet bei dieser Literatur der gesamte Peak zu kleinerer Bindungsenergie [136]. *Annese et al.* beobachten für Cobaltphthalocyanin auf einem Kupfer-Einkristall mit (111)-Orientierung einen Ladungstransfer vom Substrat auf die CoPc-Moleküle an der Grenzfläche, wobei sowohl das C 1s als auch das N 1s Spektrum mit abnehmender Schichtdicke eine Verschiebung um 0,4 eV zu kleinerer Bindungsenergie zeigen [137]. Aus diesen verschiedenen Ergebnissen lässt sich folgern, dass ein Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom des CoPcs immer zu einer Ladungsumverteilung und möglicherweise, wie die Literatur nachweist ([137][135]), zu einer teilweisen Rückbindung des Molekülrückgrats zum Substrat führt. Diese Rückbindung könnte dann durch den geringeren Abstand der Peakla-

gen von C-1 und C-2 Komponente nachgewiesen werden. Die Frage, ob und in welche Richtung das gesamte Kohlenstoff-Signal verschoben wird, scheint dahingegen von der Abschirmung durch das Substrat abzuhängen. Dabei könnte die Stärke der Rückbindung von den CoPc Molekülen an das Substrat und die dadurch kompensierte Relaxation [135], die der ursprüngliche Ladungstransfers auf die Organik ausgelöst hat, der besondere Unterschied zwischen den Substraten sein. Das epitaktisch auf dem Silber gewachsene Nickeloxid zeigt eine weniger intensive Ladungstransfer-Komponente als bei den Metallen in der Literatur, was möglicherweise an einer geringeren Zahl an übertragbaren Elektronen liegt, und ist weniger gut in der Lage das Photoelektronenloch im CoPc-Molekül durch eine Spiegelladung im Nickeloxid zu stabilisieren. Stattdessen begünstigen die geringe Leitfähigkeit und die starke Polarität des Nickeloxid eine ausgeprägte Rückbindung des organischen Gerüsts des Cobalt-Phthalocyanins zum Nickeloxid. Dementsprechend zeigt das C 1s Spektrum eine geringe Verschiebung (0,15 eV) zu höherer Bindungsenergie, weil die zusätzliche Ladung schlechter abgeschirmt wird als bei den Metall-Substraten und eher eine Rückbindung stattfindet. Obwohl der Ladungstransfer nicht die Hauptform an der Grenzfläche ist, ist die Auswirkung aufgrund des sehr polaren, wenig leitfähigen Substrats stärker auf die Spektren des Molekülrückgrats.

Im nächsten Schritt der Analyse werden die Stickstoff-Spektren (Abb. 4.5) betrachtet. Im Fall der Experimente für diese Doktorarbeit werden die Spektren aller Schichtdicken mit einer Komponente und einer dazugehörigen Satelliten-Komponente beschrieben. Dabei wird mit abnehmender Schichtdicke eine Verbreiterung des N 1s Signals und eine geringe Verschiebung von 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie beobachtet. Darin besteht je nach Literaturquelle ([136], [137], [135]) ein Unterschied, wobei die Verbreiterung auf unterschiedliche Adsorptionsplätze und die Verschiebung auf Polarisierungseffekte an der Grenzfläche oder, mit allen anderen Beobachtungen zusammen, auf einen Ladungstransfer auf einige CoPc-Moleküle mit Rückbindung an das Substrat zurückgeführt werden kann.

Als letztes werden noch die Co 2p Spektren (s. Abb. 4.6) analysiert. Das Signal für dicke Schichten besteht aus dem Hauptpeak, der von Co^{2+} -Ionen stammt, bei einer Bindungsenergie von 780,8 eV mit einer breiten, unstrukturiert zu höheren Bindungsenergien auslaufenden Multiplett-Struktur und einem Rest Intensität bei einer Bindungsenergie von 778,5 eV. Bei dieser niedrigeren Bindungsenergie wäre für dünnere Schichtdicken eine Ladungstransfer-Komponente zu erwarten – es könnte sich also um ein Überbleibsel davon handeln. Aufgrund der Peaklage in der Flanke des O KLL-Signals ist bei den unbearbeiteten Spektren kaum mehr als Intensität von einem Signal zu erkennen, wobei dieses Signal insbesondere für die dünneren Schichten auf der rechten Seite von Abbildung 4.6 zu erkennen ist. Mit den unbearbeiteten Spektren lassen sich keine Aussagen über die genaue Form der Grenzflächen-Wechselwirkung treffen. Daher wurden von den Spektren auch Differenzspektren, vergleiche Abb. 4.7, erstellt. Hierbei gibt es Unterschiede zwischen

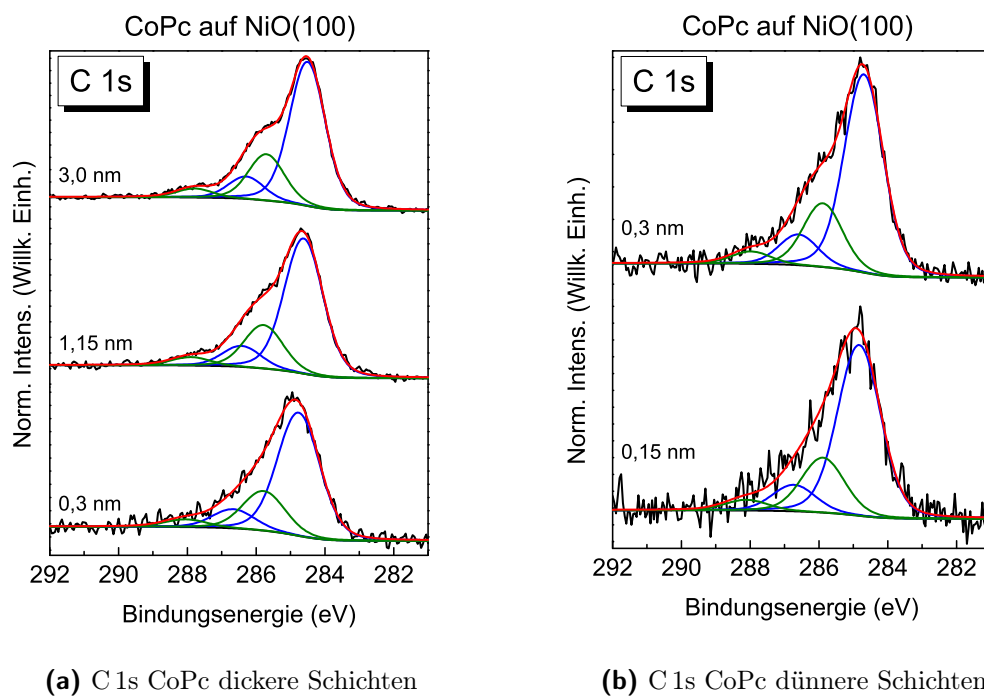


Abbildung 4.4: C 1s Peakfits verschiedener Schichten CoPc auf epitaktischem NiO. Die Signale werden mit den typischen vier Komponenten beschrieben und zeigen für die Schichten an der Grenzfläche Hinweise auf eine Wechselwirkung der Moleküle mit der Nickeloxid-Oberfläche.

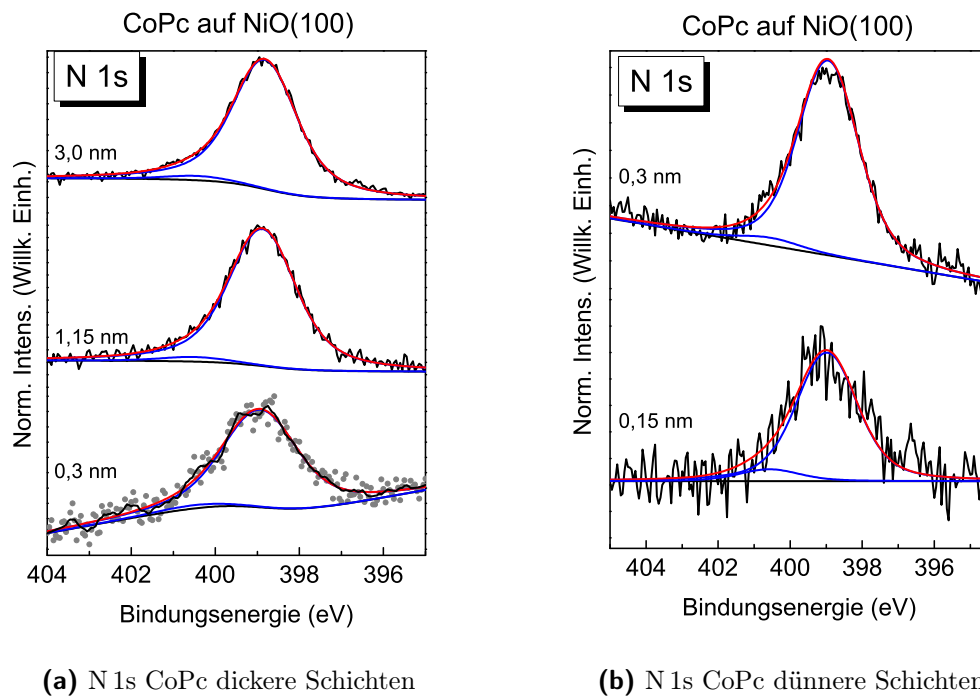
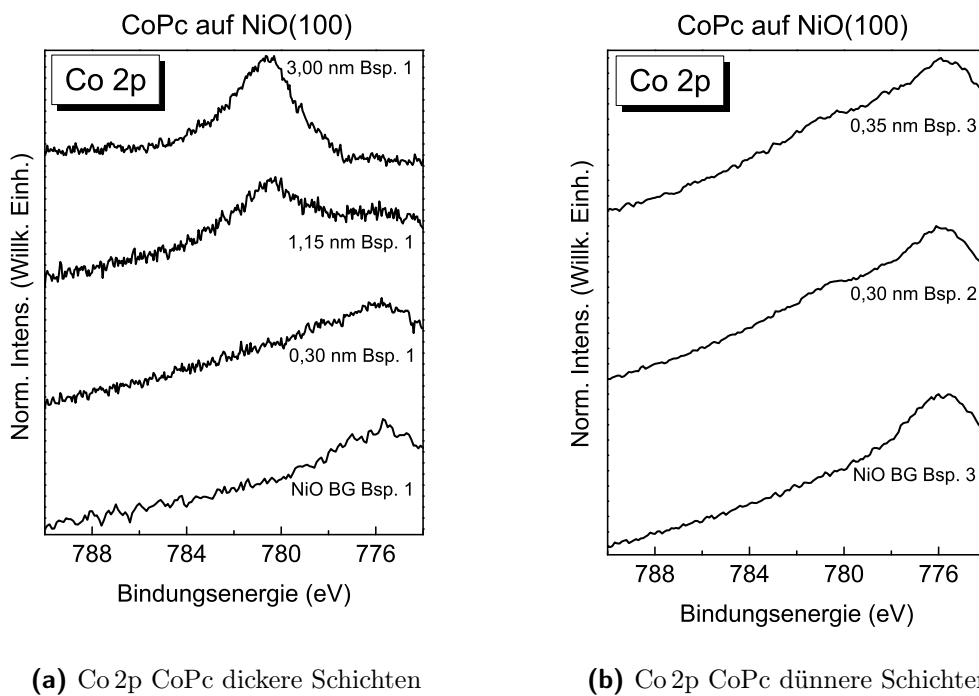


Abbildung 4.5: N 1s Peakfits verschiedener Schichten CoPc auf epitaktischem NiO. Signale werden mit einer Komponente und dazugehöriger Satellitenkomponente beschrieben und zeigen keine Hinweise auf eine Wechselwirkung der Moleküle mit der Nickeloxid-Oberfläche.



(a) Co 2p CoPc dickere Schichten

(b) Co 2p CoPc dünnere Schichten

Abbildung 4.6: Schichtdickenabhängige Co 2p Spektren von CoPc auf NiO(100). Alle Schichtdicken zeigen das Co²⁺-typische Signal bei 780 eV und keine Hinweise auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung, wobei gerade bei den dünnen Schichten die Peakform kaum Rückschlüsse zulässt. Daher werden für die dünnen Schichten Differenzspektren erstellt.

unterschiedlichen Durchläufen der Experimente: Die dünne Schicht, von der auch die dicken Schichten herangezogen werden, zeigt im Differentspektrum eher statistisches Rauschen als eine signifikante Struktur. In zwei anderen Fällen, bei denen die Experimente wegen Problemen mit der Apparatur (Leck in der Wasserkühlung der Röntgenröhre) nicht bis zu dicken Filmen fortgeführt werden konnten, besteht das Co 2p Signal aus zwei Komponenten: Der Hauptkomponente bei 780,8 eV wie sie auch im dicken Film auftaucht und zusätzlich, aber weniger intensiv als die Hauptkomponente, eine Ladungstransferkomponente bei einer Bindungsenergie von 778,4 eV. Diese Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie entsteht bei einem Ladungstransfer vom Substrat auf das Cobalt-Ion des CoPcs. Dieser Ladungstransfer scheint nicht die hauptsächliche Form der Wechselwirkung an der Grenzfläche zu sein, wie aus der geringeren Intensität dieser Komponente gegenüber der Hauptkomponente abzulesen ist. Außerdem scheint es nicht in jedem Fall zu dieser Wechselwirkung zu kommen, wofür sehr wahrscheinlich die Präparation des Substrats verantwortlich ist. Es könnte sich um Unterschiede in der Rauigkeit handeln, die für mehr oder weniger viele reaktive Adsorptionsplätze auf dem Substrat sorgen, ohne dass sich ein Hinweis dafür in den LEED-Bildern oder Ni 2p Spektren findet. Es muss angemerkt werden, dass in dem Kohlenstoff-Spektrum des Nickeloxid, welches das Substrat für das Spektrum in Beispiel 3 in Abbildung 4.7 war, eine Kohlenstoff-Kontamination von 0,07 nm aufwies. Dies entspräche ungefähr einem Fünftel einer Monolage reinen Kohlenstoffs. Dieser Wert erscheint für das beobachtete Ergebnis der intensivsten Ladungstransfer-Komponente relativ hoch und es wird vermutet, dass der Nickeloxid-Film in Inseln gewachsen ist und sich in Rillen des relativ benutzt aussehenden Silber-Einkristalls nicht durch Reinigungsprozeduren entfernbare Kontaminationen angesammelt haben, die im Messfenster der Messung mitgemessen wurden.

Um diese Beobachtungen noch weiter einzuordnen, wird hier der Vergleich zu Literaturbeobachtungen vorgenommen. Herangezogen werden Ergebnisse für die CoPc auf verschiedene Metall-Substrate aufgedampft wurde. Insbesondere beim Vergleich zu ebenfalls ca. 3,0 nm dicken Filmen fällt ein Unterschied in den Co 2p Spektren auf: Die Spektren auf Gold- oder Silbersubstraten zeigen drei Signale für die Co 2p_{3/2}-Komponente ([136],[138]). Das Hauptsignal liegt bei einer Bindungsenergie von 780,6 eV und entspricht dem Hauptsignal bei 780,8 eV in dieser Doktorarbeit. Es stammt vom Co²⁺-Ion. Das Signal mit der nächst geringeren Intensität, das in der Literatur beschrieben wird und in den Ergebnissen dieser Doktorarbeit fehlt (vgl. Abb. 4.7), ist eine deutliche Schulter, die sich bei ungefähr 2 eV höherer Bindungsenergie befindet. Ein Grund für das Auftreten dieser Schulter können Abschirmungseffekten durch die Liganden und umgebende Moleküle (*non-local screening*) sein. Dass diese Struktur in den für diese Doktorarbeit gemessenen Spektren fehlt, könnte bedeuten, dass aufgrund der Oxid-Oberfläche diese Ladungen schlechter bis gar nicht abgeschirmt und damit stabilisiert werden, während Metalloberflächen durch ihre aus

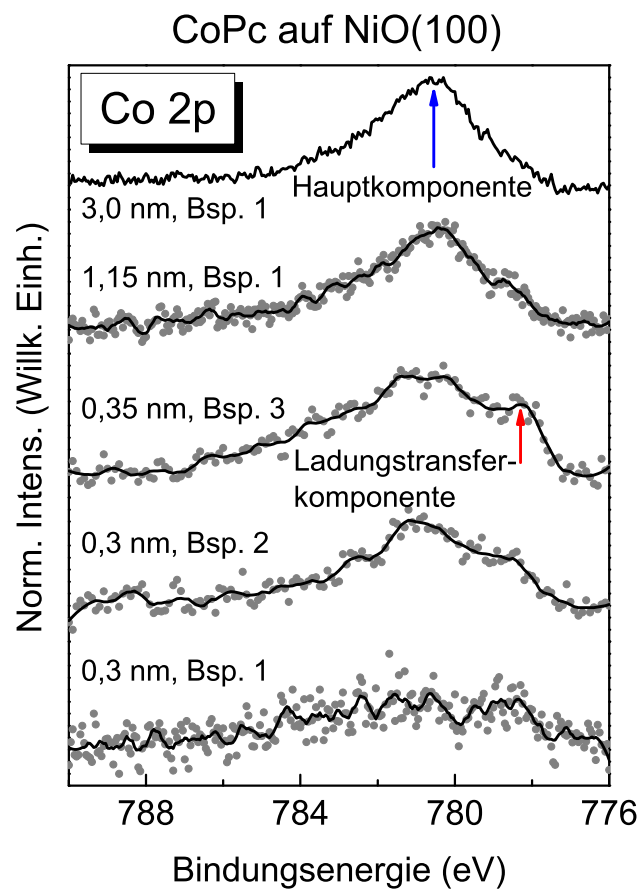


Abbildung 4.7: Es werden drei Spektren von Grenzflächen mit zwei dickeren Schichten verglichen, wobei zwei der Grenzflächen eine Ladungstransfer-Komponente im Co 2p-Spektrum zeigen. In diesen Fällen werden Elektronen vom Substrat auf die Organik übertragen.

dem Metall herausreichende Elektronendichte sowie die gute elektrische Leitfähigkeit solche Elektronenlöcher besser abschirmen. Dafür, dass dies eine valide Erklärung ist, spricht, dass auch in der Arbeit von *Glaser et al.*, in der die Grenzfläche zwischen CoPc und epitaktisch auf Silber gewachsenem Mangan(II)oxid untersucht wurde, dass Co 2p Spektrum für vergleichbar dicke Filme keine Struktur bei höherer Bindungsenergie als 781 eV zeigt [126]. Das dritte Signal, bei einer Bindungsenergie von 778,5 eV, ist der letzte Rest der Ladungstransfer-Komponente von der Grenzfläche, die sich zumindest auch andeutungsweise in den Spektren dieser Doktorarbeit wiederfindet – in diesem Punkt sind die Ergebnisse von Metalloberflächen wieder gut mit epitaktischen Oxid-Oberflächen vergleichbar.

Die Ergebnisse der verschiedenen Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es ist erfolgreich gelungen epitaktisches, hydroxidfreies Nickeloxid auf einem Silber-Einkristall mit (100)-Orientierung aufzuwachsen.
2. Nur in einem Teil der Experimente konnte eindeutig ein Ladungstransfer vom Substrat auf das Cobalt-Metallzentrum des CoPcs in Form einer Ladungstransfer-Komponente im Co 2p Spektrum beobachtet werden.
3. Die Verschiebung der einzelnen Komponenten zueinander sowie des gesamten C 1s Signals sind Hinweise auf die Beteiligung des Kohlenstoffgerüsts an einer Grenzflächen-Wechselwirkung, wobei das Gerüst mutmaßlich eine Rückbindung an das Substrat macht.
4. Die N 1s Spektren zeigen aufgrund der Grenzflächen-Wechselwirkung eine geringe Verschiebung zu höherer Bindungsenergie.
5. Die beobachteten Fälle eines Ladungstransfers sind weniger intensiv als für dieselbe Organik auf epitaktischem Manganoxid, was für eine größere Seltenheit oder eine schwächere Wechselwirkung spricht.

4.2 Rutil-Titandioxid

4.2.1 Charakterisierung des Substrats

Zur Einführung in das Kapitel und die Thematik wird in Abbildung 4.8 ein Übersichtsspektrum von einem Titandioxid-Einkristall mit Rutil-Struktur im Bindungsenergie-Bereich 0 bis 1000 eV, welches mit einer monochromatisierten Röntgenquelle gemessen wurde, exemplarisch gezeigt. An diesem Übersichtsspektrum werden die wichtigsten Substratpeaks ohne verkomplizierende Röntgensatelliten und Ghost-Peaks vorgestellt. Die intensivsten Peaks sind der 1s Singulett Peak des Sauerstoffs (O 1s) mit einer Bindungsenergie von ca. 530,5 eV und der 2p Dublett Peak des Titans (Ti 2p) mit einer Bindungsenergie von 459,5 eV. Diese beiden Signale wurden hauptsächlich zur Charakterisierung des Substrats herangezogen, da die anderen Substratsignale einen deutlich niedrigeren Wechselwirkungsquerschnitt für die verwendete Anregungsenergie aufweisen und dadurch weniger Intensität besitzen. Bei Bindungsenergien von 319,5 eV und 242,0 eV sind zwei Argon Signale (Ar 2s und Ar 2p) zu finden, welche von implantierten Atomen des Sputtergases stammen, die nicht durchs Tempern entfernt werden konnten [139]. Mit zunehmendem Alter des Kristalls wurden diese Signale intensiver, da eine Anreicherung stattfindet. Trotzdem konnten keine Hinweise für eine Beeinflussung der Grenzflächen-Wechselwirkung durch diese Edelgas-Atome beobachtet werden.

In den folgenden Unterkapiteln kann es vorkommen, dass Spektren, die mit monochromatisierter Strahlung gemessen wurden, mit Spektren verglichen werden, die mit einer Standardquelle gemessen wurden. Dadurch sind die Ergebnisse der Peakfits quantitativ nicht vergleichbar. Qualitative Ähnlichkeiten oder Unterschiede werden trotzdem angesprochen und verglichen. Viele der in diesem Kapitel gezeigten Spektren sind in einer Veröffentlichung zu Grenzflächen zwischen Titandioxid und Übergangsmetall-Pthalocyaninen veröffentlicht worden [140].

In den XPS-Spektren des Titans, genauer dem Ti 2p Peak, lassen sich Veränderungen des Kristalls durch z. B. die Präparation ablesen, wenn neben dem Peak, der Ti^{4+} -Ionen (Bindungsenergie 459,3 eV) zugeordnet werden kann [109][110], auch ein Peak bei niedrigerer Bindungsenergie (457,4 eV) gefunden wird, der in der Literatur Ti^{3+} -Ionen [110][111][112] zugeordnet wird. Reduzierte Titan-Spezies entstehen durch die Reduktion des Kristalls und sind ein beobachtbares, quantitativ nutzbares Indiz für Defekte, wie z. B. Sauerstoff-Fehlstellen, im Kristall. In Abbildung 4.9a werden die Auswirkungen, in Form von Defekten, auf den Kristall bei einer Präparation ohne Sauerstoff, verglichen mit einer Präparation mit Sauerstoff, gezeigt. Außerdem wird in Abbildung 4.9b die Zahl an Defekten von der Präparation ohne Sauerstoff aus Abb. 4.9a quantifiziert. Die Präparation ohne Sauerstoff führt zu einer deutlichen Bildung von Defekten, da 24% aller gemessenen Titan-Ionen um eine

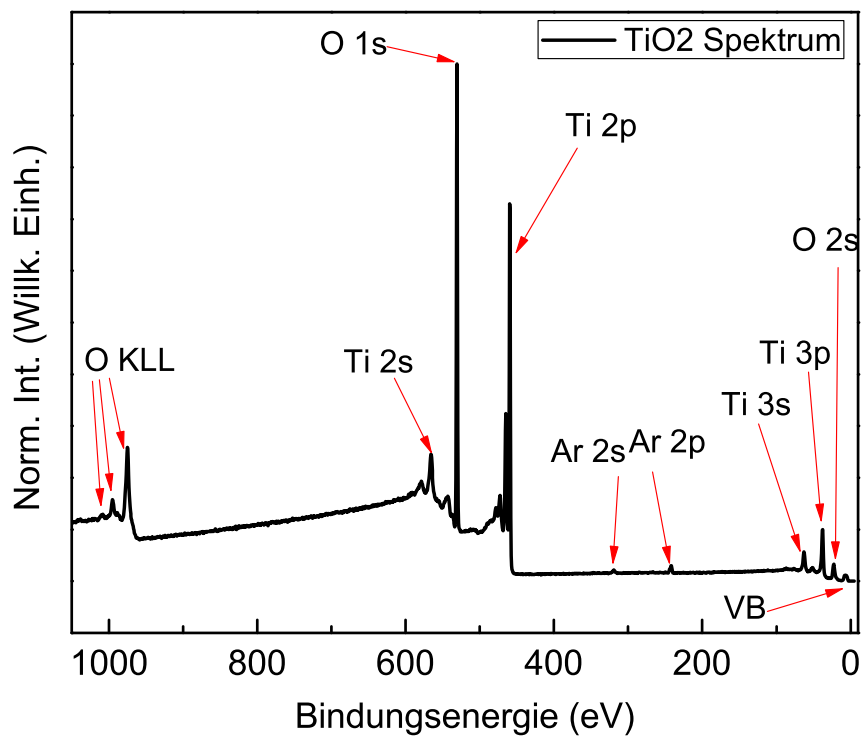


Abbildung 4.8: Mit monochromatisierter Al K α Strahlung aufgenommenes Übersichtsspektrum eines Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (110)-Kristallstruktur zur Verdeutlichung der erwartbaren Signale unter möglicher Vermeidung von Störsignalen, wie z.B. Ghost-Peaks.

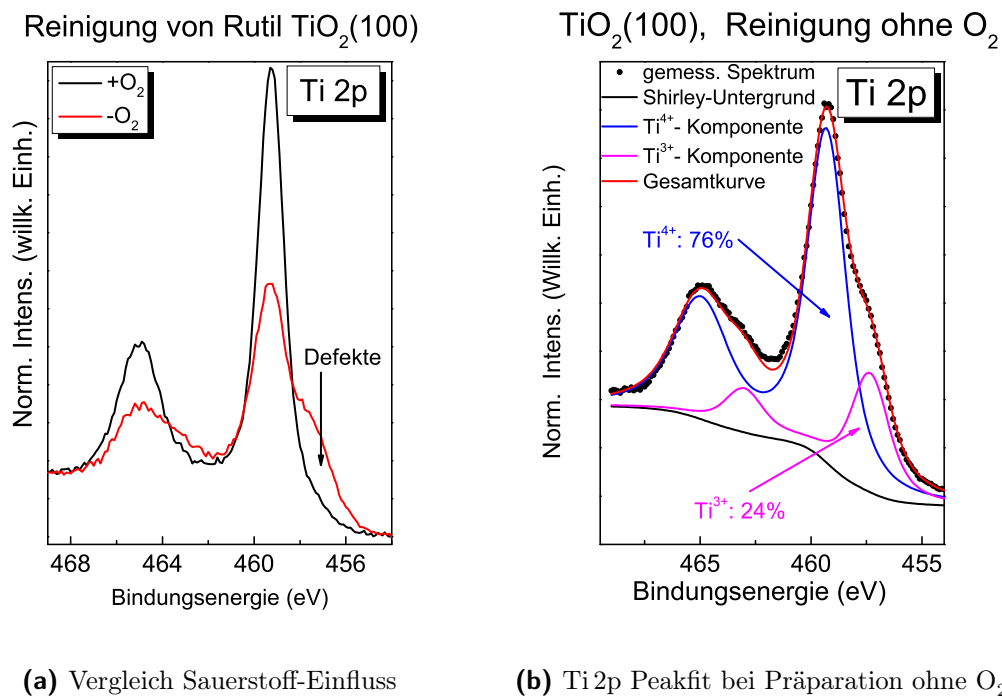


Abbildung 4.9: $\text{Ti } 2p$ Spektren von Rutil-Titandioxid Einkristallen mit (100)-Orientierung: a) Vergleich der Präparation mit und ohne Sauerstoff im letzten Temper-Schritt. Die Präparation ohne Sauerstoff fördert die Bildung von Defekten. b) Peakfit zur quantitativen Analyse des in 4.9a gezeigten Spektrums für die Herstellung ohne Sauerstoff. Die Störung ist massiv, 24% der Titan-Ionen sind einfach reduziert.

Stufe reduziert sind.

Für die Bewertung, wie die Defekte sich auf eine Oberflächenreaktion auswirken, spielt zum Beispiel eine Rolle, ob die Defekte sich an der Oberfläche oder tief im Material des Kristalls befinden. An Elektronen-Speicherringen kann mit variabler Anregungsenergie angeregt werden. Dies lässt sich nutzen, da die detektierten Photoelektronen abhängig von ihrer Anregungsenergie eine maximale Informationstiefe haben, aus der sie freigesetzt werden und den Detektor erreichen. Höhere Anregungsenergien führen zu größeren Informationstiefen, während kleine Anregungsenergien eine höhere Oberflächenempfindlichkeit haben. Bei einer kinetischen Energie von 100 eV haben die Photoelektronen die höchste Oberflächenempfindlichkeit. Wird ein Signal derselben Probe mit zwei unterschiedlichen, möglichst weit auseinanderliegenden Anregungsenergien angeregt, können Informationen über Materialverteilungen in die Substrattiefe durch Signalveränderungen nachgewiesen werden. Für den $\text{Ti } 2p$ Photoelektronen-Peak, der als Indikator für Substratveränderungen wie Defekte ver-

wendet wird, haben sich die Anregungsenergien 1000 eV für die höhere Tiefeninformation und 650 eV als etwas oberflächenempfindlichere Anregungsenergien als praktikabelste Anregungsenergien erwiesen, die ein von Augerpeaks oder Anregungen höherer Ordnungen ungestörtes Ti 2p Signal liefern. In Abbildung 4.10 werden die Ti 2p Spektren von einem Rutil-Titandioxid Einkristall mit (100)-Orientierung, der durch Sputtern und Tempern mit Sauerstoff präpariert und mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien gemessen wurde, verglichen: Abb. 4.10a ist mit einer Anregungsenergie von 1000 eV gemessen worden. Der Ti 2p Peak besteht grundsätzlich aus einem Dublett, welches im vorliegenden Fall eine Schulter, bei niedrigerer Bindungsenergie, am Ti $2p_{3/2}$ aufweist. Die Signalform des Ti 2p Peaks lässt sich gut mit zwei Dubletts beschreiben, wobei das Dublett, welches Ti^{4+} -Ionen zugeordnet wird, einen Anteil von 84% der gesamten Peakfläche einnimmt. Der Peakfit wird entsprechend des an der Literatur ausgerichteten Modells gefittet.

Das Spektrum in Abb. 4.10b wurde mit einer Anregungsenergie von 650 eV aufgenommen, wodurch die Photoelektronen einen etwas oberflächennäheren Ursprung haben sollten als die Photoelektronen in Abb. 4.10a. Die Ti^{4+} -Komponente des Peakfits weist bei einer Anregungsenergie von 650 eV einen Anteil von 88% an der gesamten Fläche des Peaks. Bei der größeren Oberflächenempfindlichkeit durch die Anregungsenergie von 650 eV nimmt der Anteil an Ti^{4+} -Ionen um 4% von 84%, bei einer Anregungsenergie von 1000 eV, auf 88% bei einer Anregungsenergie von 650 eV zu, wodurch der Ti^{3+} -Anteil von 16% auf 12% abnimmt. Dies bedeutet, dass die Defekte einigermaßen gleichmäßig verteilt sind, wobei es eine kleine Präferenz für den Festkörper gibt.

Dies kann bedeuten, dass die Defekte möglicherweise nicht direkt an der Oberfläche für eine Grenzflächen-Wechselwirkung zur Verfügung stehen. In der Literatur wird immer wieder gezeigt, dass es möglich ist, Defekte mit Sauerstoff aus dem Festkörper des Kristalls selbst auszuheilen [32]. Möglicherweise spielt die Präparationsgeschichte des Kristalls eine Rolle, so dass irgendwann immer einige Defekte vorhanden sind, weil die Selbstheilungskräfte nicht ausreichen. Durch das Anbieten von Sauerstoff während des Temperns bei der von uns gewählten Präparation mit Sauerstoff sollte die Selbstheilung zusätzlich unterstützt werden. Auch wenn dadurch nur ein Teil der Defekte ausgeheilt wurde, besteht die Möglichkeit, dass die Defekte von der Oberfläche des Kristalls her geheilt wurden, wodurch die äußerste Schicht des Kristalls auch defektärmer, mit geschlossenen Sauerstoffreihen und dadurch weniger reaktiv sein könnte. Diese Erklärung würde auch zu der Beobachtung des minimalen Überschusses an Defekten im Inneren des Kristalls passen.

In der Literatur wurden stark abweichende Ergebnisse ermittelt, wenn organische Halbleiter auf Rutil-Titandioxid aufgedampft wurden: Einerseits, wurde eine schwache Wechselwirkung (Physisorption) beobachtet, als auf Rutil-Titandioxid mit (110)-Orientierung aufgedampftes Cobaltphthalocyanin mit Rastertunnelmikroskopie und

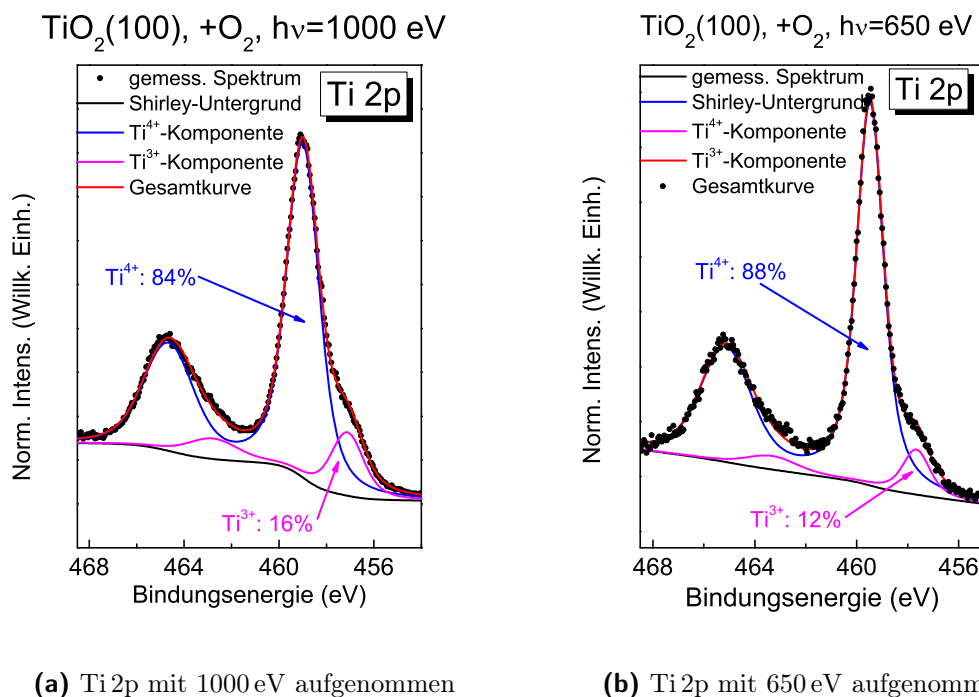


Abbildung 4.10: Ti 2p Spektren eines Rutil TiO_2 Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit unterschiedlichen Anregungsenergien gemessen wurde. Mit abnehmender Anregungsenergie, also zunehmender Oberflächensensibilität, nimmt der Anteil der reduzierten Titan-Ionen leicht ab. Die Defekte sind also gleichmäßig mit einer leichten Präferenz für den Festkörper des Kristalls verteilt.

-spektroskopie (deren englischen Abkürzungen: STM, STS) untersucht wurde [28]. Durch die schwache Wechselwirkung wurden unter einigen Umständen mobile Moleküle beobachtet. Andererseits beobachteten andere Forscher einen sehr schnellen Ladungstransfer (10 fs) von CoPcF_{16} Molekülen auf Titandioxid-Einkristallen mit Rutilstruktur und einer (110)-Orientierung [26], was eher ein Indiz für eine starke Wechselwirkung ist. Eine andere Forschungsgruppe beobachtete für FePc auf Rutil-Titandioxid mit einer (110)-Orientierung eine so starke Grenzflächenwechselwirkung, dass eine chemische Reaktion am Makrozyklus für möglich gehalten wurde [27]. Zu der Debatte durch diese widersprüchlichen Ergebnisse will diese Forschung einen Beitrag leisten, der durch die Beleuchtung bestimmter Aspekte einige Fragen möglicherweise beantwortet. Die beobachteten Ti^{3+} -Komponenten sind in der Photoelektronen-Spektroskopie der Indikator für die mit dieser Methodik nicht detektierbaren Sauerstoff-Vakanzen. Die zentrale Frage unserer Experimente ist, ob diese Defekte eine Grenzflächen-Wechselwirkung beeinflussen. Weitere Fragestellungen sind, ob die Grenzflächen-Wechselwirkung sich für unterschiedliche Rutil-Titandioxid Oberflächen unterscheidet.

Die Photoelektronen-Spektren des Titans zeigen, dass die Präparation die chemische Zusammensetzung des Substrats ändern kann. Eine weitere Frage, die für Grenzflächen-Wechselwirkungen relevant ist, ist die Beschaffenheit der Kristalloberfläche in Bezug auf die Rauheit, die Periodizität und Ordnung der äußersten Kristallschicht. Um dies qualitativ abschätzen zu können, wurden Beugungsbilder mit niederenergetischen Elektronen der Kristalloberfläche aufgenommen. Für Präparationen des Rutil TiO_2 (100)-Kristalls, wobei der Kristall in einer Sauerstoffatmosphäre getempert wurde und die Titan Spektren wenige Defekte aufwiesen, wurden bei einer Anregungsenergie von 90 eV Beugungsbilder vergleichbar zu Abb. 4.11a aufgenommen. Es sind insgesamt zehn Beugungssspots erkennbar, die sich in zwei Dreierreihen und eine Viererreihe gliedern. Die Spots sind relativ klein und sehr definiert, was ein Zeichen dafür ist, dass große Bereiche des Kristalls kristallin und kohärent streuend angeordnet sind. Diese Reihen von Beugungsmaxima im reziproken Raum entsprechen den Reihen von Sauerstoff-Ionen im realen Raum (vgl. zur besseren Vorstellung Abb. 2.1a) im Unterkapitel 2.1.1 Titandioxid des Teils 2 Theoretische Grundlagen). Wenn der Kristall häufig präpariert wird und mögliche Defekte nicht völlig ausheilen oder vorsätzlich kein Sauerstoff beim letzten Schritt des Temperns angeboten wird, dann sind in den Ti 2p Spektren Hinweise für Defekte erkennbar. Schaut man sich Abb. 4.11b an, sieht man, dass die dazugehörige Kristallstruktur ebenfalls beeinflusst wurde: Erstens sind die Spots unschärfer geworden, wodurch sie vergrößert wirken. Dies bedeutet, dass die kristallinen, kohärent streuenden Bereiche kleiner geworden sind. Zweitens hat der Untergrund zugenommen, was die Zunahme ungeordneter Bereiche zeigt. Drittens sind Streaks entlang der Reihen der Spots erkennbar, was darauf hindeutet, dass sich zusätzliche, anders angeordnete Strukturen ausgebildet haben.

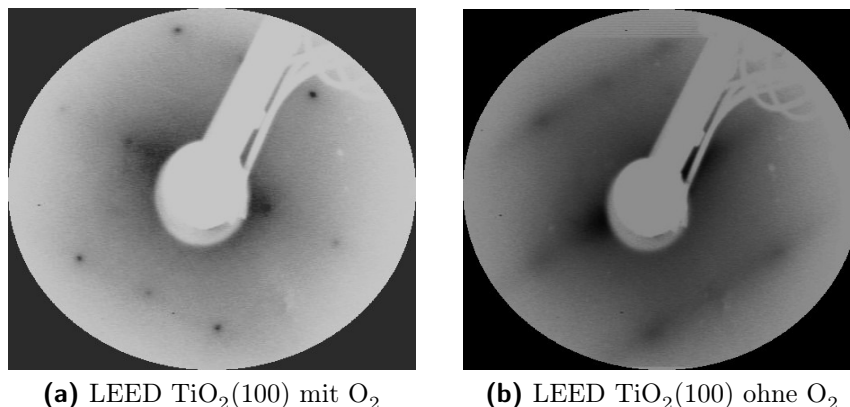


Abbildung 4.11: LEED-Bilder von Rutil-Titandioxid(100), die eine für Rutil typische 1×1 Struktur aufweisen: a) mit 90 eV gemessenes Bild einer mit Sauerstoff präparierten Oberfläche, b) mit 89 eV gemessenes Bild einer beim letzten Tempersschritt ohne Sauerstoff präparierten Oberfläche.

Als ein weiterführendes Experiment wurden Titandioxid-Kristalle mit Rutilstruktur, die eine (110)-Oberflächenorientierung aufweisen, mit und ohne Sauerstoff beim letzten Tempern präpariert und mit LEED vermessen (siehe Abbildung 4.12). Für (110)-Oberflächen wird ein LEED-Bild beobachtet, das mehr Spots zeigt, die einen ausgeprägteren Reihencharakter aufweisen. Dies ist verständlich, da die Rutil-Titandioxid (110)-Kristallstruktur auch von dichten Reihen an Sauerstoff-Ionen, die parallel zur Oberflächennormalen aufgerichtet sind, geprägt ist. Da das LEED-Bild im reziproken Raum nur die realen Kristall-Verhältnisse wiedergibt, ist dies ein guter Hinweis dafür, dass es sich um eine (110)-Orientierung handelt. Die Präparation mit Sauerstoff führt zu einem LEED-Bild (gemessen mit 90 eV), das einigermaßen klare Spots und erkennbaren Untergrund zeigt, was auf kleinere Domänen mit einer geordneten Struktur hinweist. Für eine Präparation ohne Sauerstoff verschwimmen die LEED-Spots etwas mehr und es sind leichte Streaks entlang der Spot-Reihen erkennbar, was darauf hindeutet, dass hier einige weniger geordnete Bereiche entstanden sind.

In einem Ausnahmefall wurde ein Rutil-Titandioxid Kristall mit (100)-Orientierung bei mehreren Tempersritten ohne Sauerstoff präpariert, so dass eine große Zahl an Defekten entstand (vgl. $\text{Ti } 2p$ Spektrum in Abb. 4.13a). Das $\text{Ti } 2p$ Spektrum zeigt eine deutlich ausgeprägte, breite Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie als das Ti^{4+} -Hauptsignal. Damit das Spektrum in einem Peakfit geeignet beschrieben werden kann, wurde ein drittes Dublett verwendet. Für alle Dubletts wird einheitlich die übliche Dublett-Aufspaltung von 5,6 eV verwendet. Für den $2p_{3/2}$ Anteil des Dubletts wurde für alle drei Komponenten eine Lorentzbreite von 1,00 eV bei einer

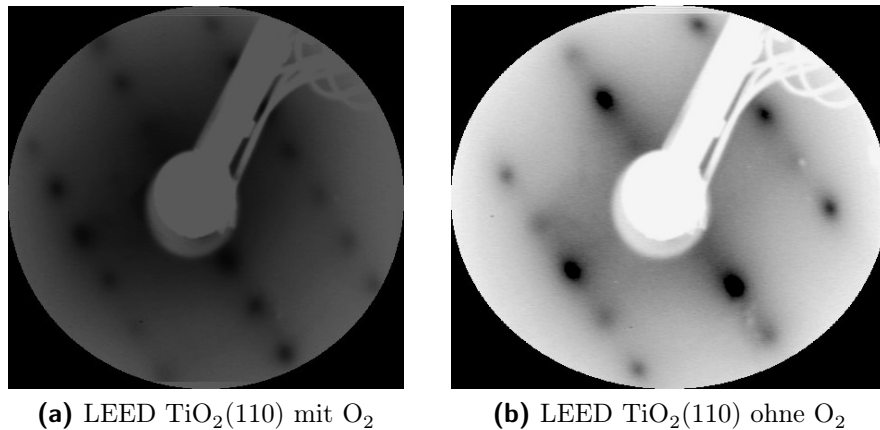


Abbildung 4.12: LEED-Bilder von Rutil-Titandioxid(110), mit den charakteristischen Reihen: a) mit 90 eV gemessenes LEED-Bild einer beim letzten Temperschnitt mit Sauerstoff präparierten Oberfläche, b) mit 89 eV gemessenes LEED-Bild einer beim letzten Temperschnitt ohne Sauerstoff präparierten Oberfläche.

Gaußbreite von 1,03 eV benutzt. Der $2p_{1/2}$ Anteil der Dubletts ist breiter als der $2p_{3/2}$ Anteil, so dass mit einer Lorentzbreite von 1,80 eV bei einer Gaußbreite von 1,52 eV gearbeitet wird. Die $2p_{3/2}$ Komponente des intensivsten Dubletts hat eine Bindungsenergie von 459,34 eV. Diese Komponente wird aufgrund der Bindungsenergie, analog zu den vorherigen Experimenten, Ti^{4+} -Ionen zugeordnet. Der Anteil dieser Komponente an der gesamten Peakfläche beträgt 63%. Das zweite Dublett, mit einer Bindungsenergie von 457,54 eV und einem Anteil von 30%, wird entsprechend den vorigen Experimenten als Signal von Ti^{3+} -Ionen interpretiert. Das dritte Dublett, mit einer Bindungsenergie von 456,30 eV und einem Anteil von 7%, wird dann Ti^{2+} -Ionen zugeordnet, entsprechend der Literatur [111][112]. Der hohe Anteil von 30% an Ti^{3+} -Ionen zusammen mit 7% Ti^{2+} -Ionen sind ein Zeichen dafür, wie stark der Kristall reduziert wurde. In der Arbeit von *Hashimoto et al.* wird eine ausführliche Studie zu der Entwicklung des Ti 2p Peaks mit zunehmenden Argon-Sputterschäden vorgenommen. Dort finden sich gute Vergleichswerte für die Peaklagen der Ti $2p_{3/2}$ -Maxima der jeweiligen Titan-Oxidationsstufe sowie der Nachweis, dass ab einem gewissen Grad an Defekten Ti^{2+} - und Ti^{3+} -Ionen nebeneinander im Kristall vorliegen [120].

Es ist zu vermuten, dass durch eine so massive Reduktion auch die Kristallstruktur gestört wurde. Dies zeigt sich dann auch in dem dazugehörigen LEED-Bild (Abb. 4.13b), welches eine sechsgliedrige Struktur von einigermaßen definierten Spots aufweist. Das bedeutet, dass die Kristalloberfläche genügend geordnete Bereiche für ein Beugungsbild aufweist, aber eine veränderte Struktur hat. In der Literatur wurden

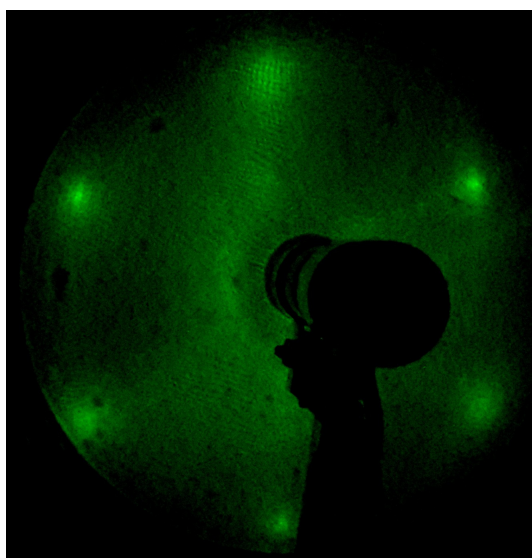
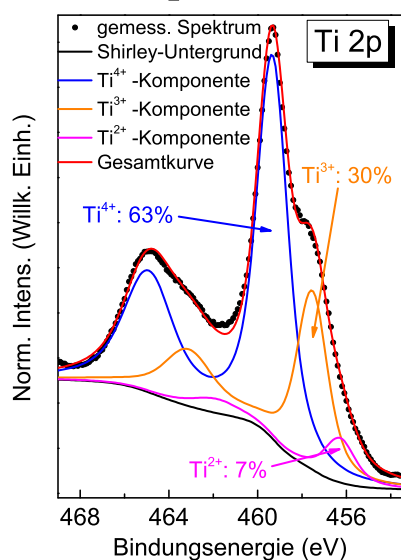
hexagon. $\text{TiO}_2(100)$, Temperrn: $-\text{O}_2$ (a) Ti 2p Peakfit von TiO_2 mit hexagonaler Struktur(b) LEED von TiO_2 mit hexagonaler Struktur

Abbildung 4.13: a) Ti 2p Peakfit eines Rutil-Titandioxid (100) präpariert ohne Sauerstoff, b) Hexagonales Muster ($E = 60 \text{ eV}$) der LEED-Spots bei einer sehr defektreichen (100)-Oberfläche.

bei STM-Messungen hexagonale Strukturen auf Titandioxid-Einkristallen (Rutilstruktur) mit einer (110)-Oberfläche, die als flickenhafte, rosetten-ähnliche Netzwerke beschrieben wurden, beobachtet, sofern beim Aufbau der Kristallschichten nur eine unvollständige 1×1 Struktur gebildet wurde [37][141]. Es wird vermutet, dass die in unserem Fall beobachteten hexagonalen Strukturen durch ein teilweises Zerstören der 1×1 Struktur unter Übrigbleiben bzw. Umsortierung einzelner Netzwerke der hexagonalen Struktur entstanden sind. Da diese Struktur bei einer niedrigeren Energie als die Reihen der geordneteren (100)-Kristalloberflächen beobachtet wurde und ansonsten keine ausgeprägten Strukturen beobachtet wurden, ist das ein Hinweis darauf, dass die geordneten Bereiche kleiner und weiter verteilt sind.

4.2.2 Eisen-Phthalocyanine auf Rutil-Titandioxid

Die im Folgenden geschilderte Experimentreihe wurde mit einem Titandioxid Einkristall in Rutilstruktur und der Orientierung (100) begonnen, um einerseits ein neuartiges Ergebnis gegenüber den schon in der Literatur vorhandenen [26][27] zu

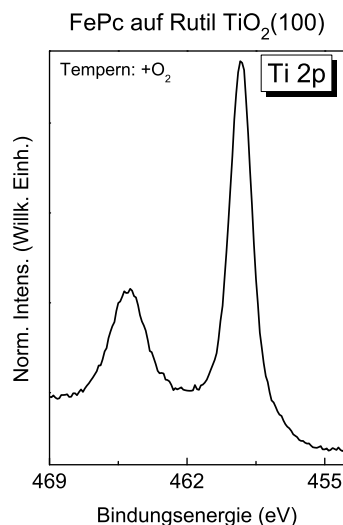


Abbildung 4.14: Ti 2p Peak (Al K α , Passenergie 10 eV) des sauberen, mit Sauerstoff getemperten Rutil-Titandioxid Substrats mit (100)-Orientierung. Es gibt keine zusätzliche Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie als der des Hauptpeaks, was für sehr wenig Defekte spricht.

finden und andererseits die in der Literatur beobachteten starken Wechselwirkungen zu überprüfen, da die Rutil-Titandioxid (100)-Orientierung als die reaktivere Oberflächenorientierung gilt, auf der z.B. Wasserspaltung beobachtet wurde, was bei der (110)-Orientierung nur an Sauerstoffvakanzten beobachtet wurde [142][143][144]. Der Kristall wurde zum Säubern gesputtert und mögliche Schäden vom Sputtern durch Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre (genaue Parameter siehe Kapitel 3) ausgeheilt – die Präparation wird in den Grafiken als „+O₂“ angegeben.

Nach der Charakterisierung des Substrats mit Hilfe von LEED und PES wurden mehrere Lagen Eisen(II)-Phthalocyanin aufgedampft. Das Ti 2p Spektrum (vergleiche Abbildung 4.14) zeigt dabei keine zusätzliche Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie, was für eine verschwindend geringe Zahl an reduzierten Titan-Ionen und damit Sauerstoffvakanzten spricht. Das Sauerstoff O 1s Spektrum weist keine Besonderheiten und Veränderungen auf und wird hier daher nicht berücksichtigt. Im nächsten Schritt werden jetzt die Spektren der Organik (C 1s, N 1s, Fe 2p) untersucht, inwieweit sich Hinweise für eine Grenzflächen-Wechselwirkung finden. Das C 1s Spektrum einer dickeren, nicht mehr von der Grenzfläche Substrat-Organik beeinflussten Schicht (hier: 5,1 nm FePc) zeigt im C 1s Spektrum (s. Abb. 4.15a) die typische Signalform, wobei sich der Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV befindet. Mit abnehmender Schichtdicke verbreitern sich die Peaks, was

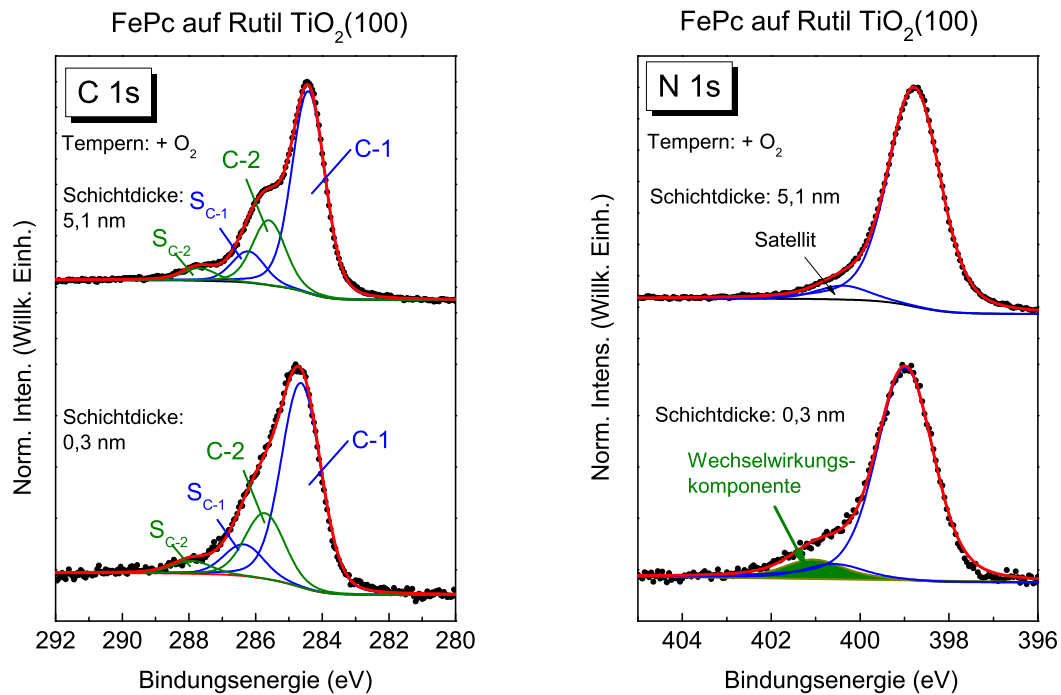
ein Hinweis dafür ist, dass die Moleküle der Monolage an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen auf dem Substrat adsorbieren. Außerdem rücken die C-1 und die C-2 Komponente dichter zusammen, was auf eine unterschiedliche Anteile an einem Molekülorbital hinweist, das an einem Ladungstransfer an der Grenzfläche beteiligt ist, oder eine durch die Adsorptionsposition unterschiedlich polarisierte Umgebung durch die Oberfläche hinweist.

Das nächste Organik-Spektrum stammt vom Stickstoff (vgl. Abb. 4.15b). Der dicke Film wird, wie im Kapitel 2 beschrieben, mit einer Komponente (N-1) und dem dazugehörigen Shake-up Satelliten (S_{N-1}) beschrieben. Mit abnehmender Schichtdicke tritt ein deutlicher Unterschied zur Theorie auf, da zusätzliche Intensität auftaucht. Für eine genügend gute Beschreibung des Signals ist es notwendig, eine weitere Stickstoffkomponente (NE-1) bei höherer Bindungsenergie als die N-1 Komponente im Peakfit zu verwenden. Physikalisch lässt sich das deuten, dass an der Grenzfläche zusätzliche Effekte auftreten. Es gilt zunächst eine mögliche Bedeutung für diese zusätzliche Intensität zu finden, bevor dann zu klären ist, ob diese zusätzliche Intensität ein generell zu beobachtendes Phänomen darstellt. Unter der Bedingung, dass die Intensität des Satelliten mit 6% für beide Schichtdicken konstant gehalten wird, hat die zusätzliche Komponente für die Monolage eine Intensität von 7%. Für eine Monolage wäre sogar die Unterdrückung von Shake-up Satelliten möglich [27][145][146][147], was einen noch größeren Signalanteil für die zusätzliche Komponente bedeuten würde. In dieser Arbeit wird der Satellit für die Grenzfläche beibehalten, da alle anderen Signale auch Satelliten zeigen. Die Position der Extrakomponente beträgt 401,05 eV. Die Position dieser Extrakomponente passt zu der Lage des starken Wechselwirkungssignals bei *Palmgren et al.* [27], dürfte also aus derselben Art von Wechselwirkung stammen. In den hier gezeigten Experimenten ist das Signal aber deutlich schwächer ausgeprägt. Diese Wechselwirkungskomponente ist insofern besonders, da bei Phthalocyaninen häufig Grenzflächenkomponenten in den Spektren der Metalle zu beobachten sind (u. a. CoPc auf Ag(111) [136], CoPc auf MnO [126], CoPc auf Ni(111) bzw. Graphen [148]), die Hinweise auf einen Ladungstransfer geben. Insbesondere die Arbeit von *Petraki et al.* zu CoPc auf Silber findet ausdrücklich keine Veränderungen im N 1s Spektrum [149]. Andererseits kann dann die Extrakomponente in unserem N 1s Spektrum ein Hinweis sein, dass es sich bei der Grenzflächen-Wechselwirkung um einen anderen Mechanismus als einen Ladungstransfer über das zentrale Metall handelt – möglicherweise einen Ladungstransfer über die Stickstoffe des Moleküls. Wie schon beim Kohlenstoff verbreitern sich die N 1s Spektren mit abnehmender Schichtdicke. Die Peakverbreiterung für die Monolagen, die für den Stickstoff- und den Kohlenstoff-Peak beobachtet wurden, deuten darauf hin, dass die Moleküle an unterschiedlichen Stellen am Substrat binden, wodurch unterschiedliche Bindungsenergien zustande kommen. Mit dem Stickstoff-Spektrum gibt es vorsichtige Hinweise für eine Grenzflächen-Wechselwirkung, die stärker als die Physisorption ist. Dieses Signal bei höherer Bindungsenergie als der

Hauptpeak ist auf jeden Fall eine Grenzflächen-Komponente, die auf einer Wechselwirkung beruht. Eine Möglichkeit besteht in einer Bandverbiegung an der Grenzfläche für einige der adsorbierten Moleküle. Mit Bezug auf die weiteren Ergebnisse, insbesondere für eine sehr defektreiche Rutil-Oberfläche mit veränderter Oberflächenstruktur, ist auch eine Besetzung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) in Betracht zu ziehen. Die Besetzung des LUMOs führt zu einem zusätzlichen Signal bei höherer Bindungsenergie [150]. Das LUMO wird hauptsächlich vom organischen Gerüst gebildet, wodurch ein Elektronentransfer in diese Orbital am deutlichsten in den C 1s und N 1s Spektren zu sehen sein sollte, wobei *Calabrese et al.* zeigen, dass eine massive Reduktion des adsorbierten CuPc durch Kalium, was auch mit einem Ladungstransfer ins LUMO einhergeht, die Spektrenform der C 1s sowie, deutlicher und früher, der N 1s Spektren ändert. Im N 1s Spektrum entsteht zunehmend eine Komponente, die eine ähnlich Peakposition im Vergleich zum Hauptsignal hat wie die in dieser Arbeit verwendete NE-1 Komponente, und die Peakform des C 1s Spektrums verliert auch ihren typischen Charakter – in grenzflächennahen Schichten auf den oxidischen Substraten zeigten während dieser Doktorarbeit die Phthalocyanine auch ihre typische Form weniger ausgeprägt. Es besteht die Möglichkeit, dass dies entsprechend *Calabrese et al.* Hinweise für einen Ladungstransfer in das LUMO eines Teils der adsorbierten Phthalocyanine ist.

Zuletzt gilt es das Metallzentrum zu betrachten, ob dort Hinweise für eine Grenzflächen-Wechselwirkung zu beobachten sind. Üblicherweise würde bei einer Ladungsübertragung auf das Metallatom das dazugehörige Spektrum eine zusätzliche Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie, und zwar ungefähr bei einer Peakposition für das ungeladene Metall, beobachtet werden. Die Fe 2p_{3/2} Spektren (siehe Abb. 4.16) für die 5,1 nm dicke Schicht haben ihr Maximum bei einer Bindungsenergie von 708,8 eV mit einer ausgeprägten Multiplettstruktur zu höherer Bindungsenergie. Mit abnehmender Schichtdicke wandert der Peak etwas zu niedrigerer Bindungsenergie, um für eine Monolage das Peakmaximum bei einer Bindungsenergie von 708,6 eV aufzuweisen, wobei die Peakform bei höherer (Multiplettstruktur) und niedrigerer Bindungsenergie (mögliche Grenzflächen-Ladungstransfers) unverändert bleibt. Dies deutet daraufhin, dass hier keine Ladungsübertragung auf das zentrale Metall-Ion des Übergangsmetall-Phthalocyanins stattfindet.

Die Beobachtungen dieses Experiments zusammenfassend, lässt sich festhalten: Es wurde eine möglichst defektfreie Präparation erzielt. Entsprechend unserer Hypothese sollten weniger Defekte zu einer schwächeren Grenzflächen-Wechselwirkung führen. In Übereinstimmung mit den Literaturquellen, die auf Rutil Titandioxid Einkristallen eine Wechselwirkung in Form einer Grenzflächen-Komponente im Stickstoff-Spektrum identifiziert haben, wird auch in dieser Doktorarbeit eine solche Grenzflächen-Komponente im Stickstoff-Spektrum beobachtet. In den Eisen- und Kohlenstoff-Spektren sind keine Hinweise auf die Grenzflächen-Wechselwirkung erkennbar.



(a) C 1s Peakfit von FePc auf TiO₂ mit O₂ präpariert

(b) N 1s Peakfit von FePc auf TiO₂ mit O₂ präpariert

Abbildung 4.15: Schichtdickenabhängige Organik-Spektren von FePc auf Rutil TiO₂ (100) mit Sauerstoff getempert: a) C 1s, b) N 1s. Für Schichtdicken, die von der Grenzfläche beeinflusst sind (ca. 0,3 nm), sind die Spektren verbreitert. Das N 1s Spektrum zeigt außerdem zusätzliche Intensität, was auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung hindeutet.

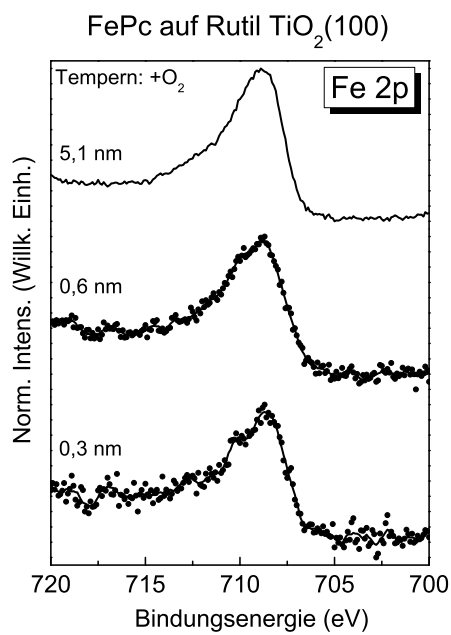


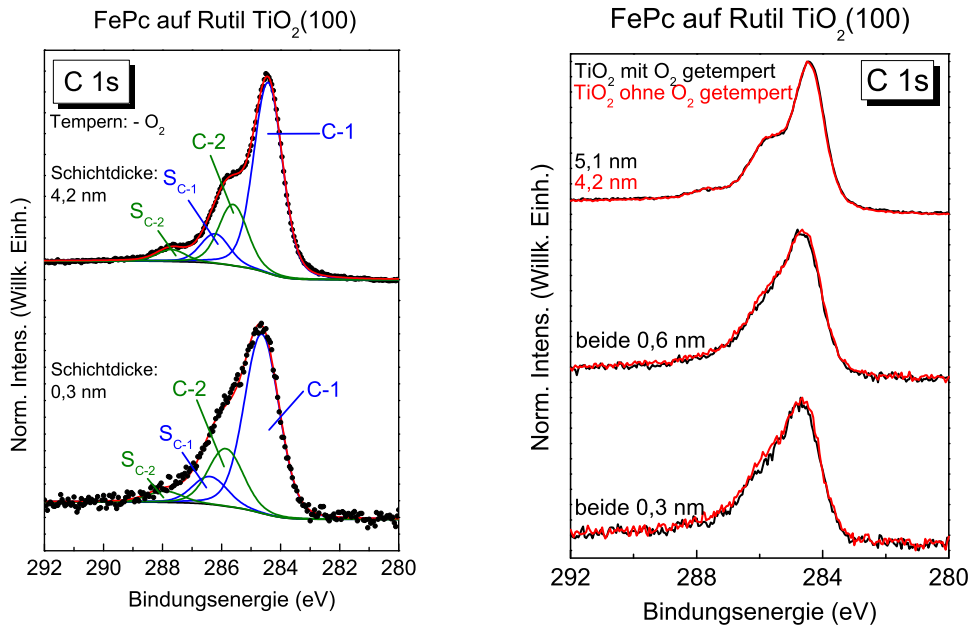
Abbildung 4.16: Schichtdickenabhängige Fe 2p Spektren von FePc auf Rutil-Titandioxid(100), das mit O₂ getempert wurde. Es ist keine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente zu erkennen, so dass zumindest das Eisen von der Grenzfläche unbeeinflusst ist.

Dabei ist die Intensität dieser Grenzflächen-Komponente im Stickstoff-Spektrum deutlich geringer als in der Veröffentlichung in der Literatur, die Auslöser und Vergleichspunkt dieser Fragestellung ist [27], was bedeutet, dass nur ein Teil der Moleküle dieser Reaktionspfad an der Grenzfläche zur Verfügung steht. Dass die möglichst defektfreie Präparation für diese Doktorarbeit zu einer geringer ausgeprägten Grenzflächen-Komponente als in der Literatur führt, wäre, sofern in der Literaturpräparation entgegen der dort gemachten Aussage Defekte auftreten, ein erster Beleg der aufgestellten Hypothese, dass mehr Defekte zu mehr zu einer intensiveren Grenzflächen-Komponente führen. Dabei sollte auch beachtet werden, dass in der Literatur die als weniger reaktiv geltende (110)-Kristallorientierung und in dieser Doktorarbeit die reaktivere (100)-Kristallorientierung verwendet wurde. Durch weitere Experimente gilt es den Einfluss der Defekte und der Oberflächenorientierung weiter herauszuarbeiten. Außerdem sollte die Art der Wechselwirkung an der Grenzfläche durch weitere Versuche auf die wahrscheinlichste Erklärung eingegrenzt werden.

Eine erste zu beantwortende Frage ist, ob diese Beobachtungen für dieselbe Rutil-Titandioxid Oberflächenorientierung nur mit mehr Defekten auch auftreten würde: Dafür wurde, wie oben beschrieben, bei der Präparation für den letzten Schritt beim Tempern kein Sauerstoff angeboten, wodurch Sauerstoffvakanzten im Material vom Material selber zu füllen sind. Auf ein so präpariertes Substrat wurden mehrere Schichten Eisen(II)-Phthalocyanin aufgedampft.

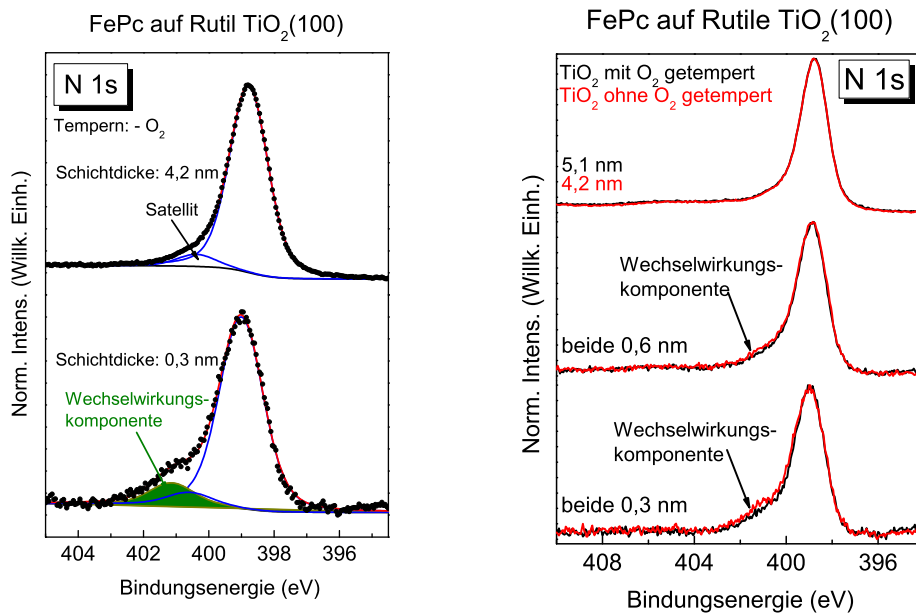
Das C 1s Spektrum der 4,2 nm dicken Schicht ist typisch für eine dicke Schicht. Es lässt sich erneut gut mit den in der Literatur üblichen vier Komponenten (2.3.1.4 Analyse von Photoelektronen-Spektren mittels Peakfit) beschreiben. Die C-1 Komponente hat ihr Maximum bei 284,45 eV, die C-2 Komponente hat ihr Maximum bei 285,6 eV. Mit abnehmender Schichtdicke wandern die Peaks zu höherer Bindungsenergie. Auch hier verbreitern sich die Komponenten mit abnehmender Schichtdicke. Für den Kohlenstoff lässt sich also feststellen, dass bei den unterschiedlichen Präparationen die C-1 Komponente für die Monolage um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Dabei bestehen folgende kleine Unterschiede: Bei der Präparation mit Sauerstoff rücken, für eine Monolage, die C-1 und C-2 Komponente zusammen, was auf eine seitenabhängige Abschirmung [107] oder eine unterschiedliche Ladungsverteilung im Molekül hinweisen könnte. Bei der Präparation ohne Sauerstoff ist die Verbreiterung der Gaußbreite größer als bei der Präparation mit Sauerstoff. Wenn die beiden C 1s Spektren direkt übereinander gezeichnet (vgl. Abb. 4.17b) werden, sind sie beinahe deckungsgleich, was zeigt wie gering diese aufgezählten Unterschiede sind.

Im nächsten Schritt wird das Fe 2p_{3/2} Spektrum betrachtet. Für eine 4,2 nm dicke FePc-Schicht auf Rutil-Titandioxid, das im letzten Schritt ohne Sauerstoff getempert wurde, liegt das Peakmaximum bei einer Bindungsenergie von 708,8 eV. Bei



(a) C 1s Peakfit von FePc auf TiO₂ ohne O₂ präpariert (b) Vergleich C 1s Spektren bei Präparation mit oder ohne O₂

Abbildung 4.17: a) Schichtdickenabhängiges C 1s Spektrum von FePc auf Rutil TiO₂ mit (100)-Orientierung, das ohne Sauerstoff getempert wurde. Es sind keine Hinweise für eine stärkere, elektrochemische Wechselwirkung erkennbar. b) Vergleich der C 1s Spektren von FePc auf unterschiedlich präparierten Rutil TiO₂ Oberflächen: mit Sauerstoff getempert (schwarze Kurven) und ohne Sauerstoff getempert (rote Kurven). Die Kurvenverläufe sind annähernd deckungsgleich.



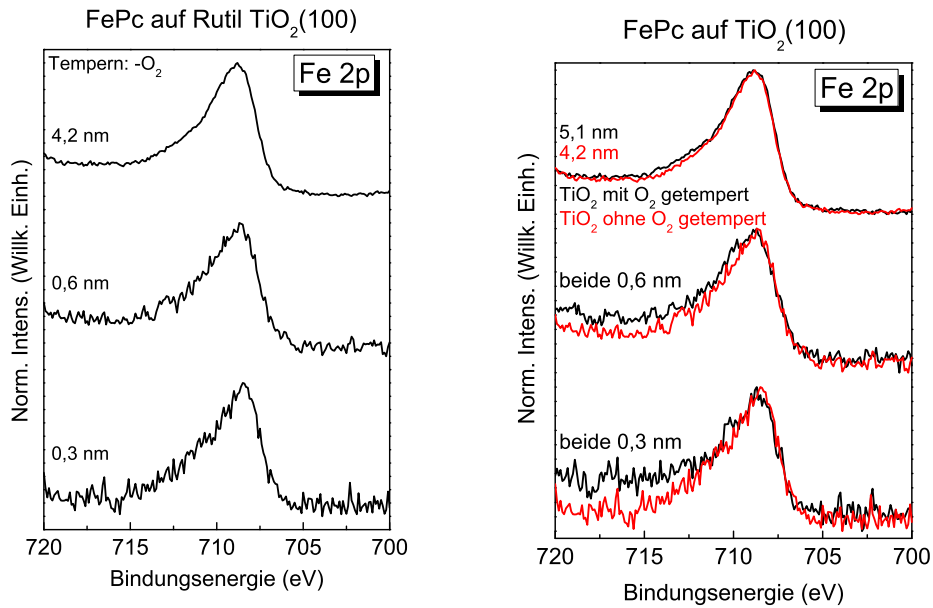
(a) N 1s Peakfit von FePc auf TiO₂ ohne O₂ präpariert (b) Vergleich N 1s Spektren bei Präparation mit oder ohne O₂

Abbildung 4.18: a) Schichtdickenabhängiges N 1s Spektrum von FePc auf Rutil TiO₂, das ohne Sauerstoff getempert wird. Das Spektrum zeigt eine deutliche Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente (grün ausgemalt). b) Vergleich der N 1s Spektren von FePc auf unterschiedlich präparierten Rutil TiO₂ Oberflächen: mit Sauerstoff getempert (schwarze Kurven) und ohne Sauerstoff getempert (rote Kurven). Die Kurvenverläufe sind annähernd deckungsgleich, wobei das N 1s Spektrum für die ohne Sauerstoff getemperte Oberfläche eine minimal größere Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente aufweist.

höherer Bindungsenergie als dieses Maximum befindet sich dann noch die Multipllettstruktur des Fe $2p_{3/2}$ Peaks. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der Peak zu niedrigerer Bindungsenergie. Das Monolagen-Spektrum weist, ebenso wie für die Präparation mit Sauerstoff, kein Grenzflächensignal bei niedrigerer Bindungsenergie auf, womit es keinen Hinweis für einen Ladungstransfer vom Substrat auf das FePc-Molekül unter Beteiligung des Eisen-Metallzentrums gibt. Bei einem direkten Vergleich zum entsprechenden Spektrum für eine Präparation mit Sauerstoff fällt auf, dass die Peakposition und -form nur unbedeutend anders sind, weswegen die Kurven (s. Abb. 4.19b) sehr ähnlich sind.

Das letzte, zu betrachtende, Spektrum ist das N 1s Spektrum. Bei der 4,2 nm dicken Schicht wird wieder, wie für die Präparation mit Sauerstoff und analog zum beschriebenen Vorgehen, mit einer Komponente und dem entsprechenden Shake-up Satelliten gefittet. Die Hauptkomponente (N-1) hat eine Bindungsenergie von 398,8 eV, der Satellit hat eine Bindungsenergie von 400,4 eV und einen Anteil am Gesamtsignal von 6%. Mit abnehmender Schichtdicke wandert die Hauptkomponente zu höherer Bindungsenergie (399,0 eV), eine zusätzliche Komponente mit einem Signalanteil von 9% wird für die Beschreibung herangezogen und sowohl die Lorentz- als auch die Gaußbreite verbreitern sich: die Lorentzbreite nimmt auf 0,46 eV, die Gaußbreite nimmt auf 1,33 eV zu. Damit gibt es einige Ähnlichkeiten zur Präparation mit Sauerstoff beim letzten Tempersschritt: Für beide Präparationen verbreitern sich die Peaks von Monolagen und es wird eine zusätzliche Komponente zur Beschreibung der Monolage verwendet. Für die Präparation ohne Sauerstoff im letzten Tempersschritt hat die zusätzliche Komponente einen um zwei Prozentpunkte höheren Anteil, was beim Übereinanderlegen der Kurven nur geringfügig ins Gewicht fällt. Daher wird, auch unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Peakfits, gefolgert, dass der Unterschied zwischen den Präparationen geringfügig ist und wenn ein Unterschied auftritt, die Präparation ohne Sauerstoff zu mehr Grenzflächen-Wechselwirkungen führt, da eine reaktivere Oberfläche erzeugt wurde.

Daraus wird geschlossen, dass die unterschiedliche Präparation, sofern die Kristalloberfläche ziemlich wohlgeordnet bleibt, kaum einen Unterschied bewirkt, da der Unterschied in den Peakflächen-Anteilen für die Grenzflächen-Wechselwirkungskomponenten nur zwei Prozentpunkte ($+O_2$: 7%, $-O_2$: 9%) beträgt. Die reine Zahl an Defekten scheint, nach den bisherigen Ergebnissen nur eine kleine Triebfeder für eine Grenzflächen-Wechselwirkung darzustellen. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Defekte einigermaßen gleichmäßig zwischen Festkörper und Oberfläche, mit leichter Tendenz zum Festkörper, verteilt sind, so dass zunächst nicht jede Defektstelle an der Oberfläche ist. Und auch von den an der Oberfläche befindlichen Defektstellen ist mutmaßlich nur ein Teil sterisch für eine Wechselwirkung zum Molekül zugänglich. Vielleicht ist auch die Zahl an Defekten zu gering. Wobei es präparativ sehr schwierig ist, die Zahl der Defekte stufenlos maßzuschneidern, da der Kristall beim Tempern Defekte mit Festkörper-Sauerstoff mittels Diffusion teilweise oder komplett selbst



(a) Fe 2p Spektren von FePc auf TiO₂ ohne O₂ präpariert

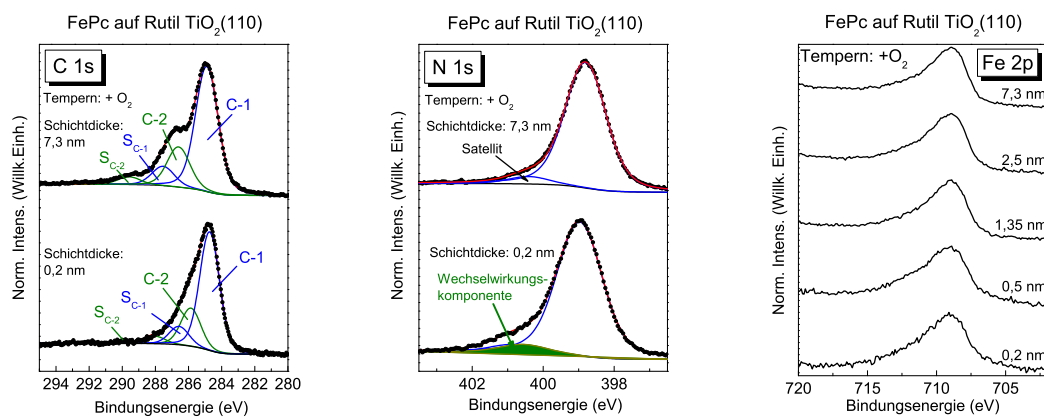
(b) Vergleich Fe 2p Spektren bei Präparation mit oder ohne O₂

Abbildung 4.19: a) Schichtdickenabhängiges Fe 2p Spektrum von FePc auf Rutil TiO₂ mit (100)-Orientierung, das ohne Sauerstoff getempert wurde. Es ist keine Ladungsübertragungskomponente bei niedrigerer Bindungsenergie als der Hauptpeak erkennbar. b) Vergleich der Fe 2p Spektren von FePc auf unterschiedlich präparierten Rutil TiO₂ Oberflächen: mit Sauerstoff getempert (schwarze Kurven) und ohne Sauerstoff getempert (rote Kurven). Die Kurvenverläufe sind ähnlich, besitzen aber einen anderen Untergrund bei Bindungsenergien, die höher als der Peak sind.

heilt oder beim Angebot von Sauerstoff hauptsächlich die oberflächennahen Defekte geheilt werden, so dass weiterhin Defekte bzw. Ti^{3+} -Ionen beobachtet werden, diese aber unzugänglich für eine Grenzflächen-Wechselwirkung tiefer im Festkörper des Kristalls sind.

Um einen Schritt weiter zu gehen, wird jetzt Eisen(II)-Phthalocyanin auf der in der Literatur häufiger behandelten Rutil-Titandioxid (110)-Oberfläche untersucht. Diese Oberflächenorientierung ist die stabilste und damit sollte es sich um die am wenigsten reaktive Rutil-Titandioxid-Oberfläche handeln [142][143][144], obwohl gerade dort Ergebnisse für starke Wechselwirkungen [27] beobachtet wurden. Zunächst wird wieder Eisen(II)-Phthalocyanin auf einer mit Sauerstoff getemperten Rutil-Titandioxid (110)-Oberfläche untersucht. Für unser Experiment zeigen C 1s und N 1s beim Peakfit starke Ähnlichkeiten zu dem Experiment auf der (100)-Oberfläche: Für den Kohlenstoff (siehe Abbildung 4.20a) wird für abnehmende Schichtdicken eine Verbreiterung beobachtet. Das C 1s Spektrum einer 7,3 nm dicken Schicht hat das Maximum der C-1 Komponente bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt der gesamte Peak um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie. Dafür rückt die C-2 Komponente minimal, um 0,1 eV, dichter an die C-1 Komponente, wobei sich ihr Satellit um denselben Betrag gegenüber der C-2 Komponente zu höherer Bindungsenergie verschiebt. Ein solches Verhalten zeigt wieder nur eine geringe Beeinflussung durch die Grenzfläche, die entweder zu einer seitenabhängigen Abschirmung oder einer unterschiedlichen Polarisation führt. Das N 1s Spektrum (s. Abb. 4.20b) der dicken Schicht wird entsprechend des verwendeten Ansatzes mit einer Komponente und entsprechendem Satelliten beschrieben. Der N 1s Peak verschiebt sich von 398,8 eV, bei einer 7,3 nm dicken Schicht, insgesamt um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie bei Abnahme der Schichtdicke bis zu einer 0,2 nm dicken Schicht. Mit abnehmender Schichtdicke verbreitert sich der Peak. Für die Grenzschicht von 0,2 nm wird zur Beschreibung des Peaks erneut eine zusätzliche Komponente benötigt. Diese liegt bei 400,9 eV gegenüber den 399,0 eV der N-1 Komponente und hat einen Anteil am Gesamtsignal von 5%. Damit haben der Satellit und die Extrakomponente denselben Anteil am Gesamtpeak. Das Fe 2p Spektrum (s. Abb. 4.20c) zeigt bei einer Monolage keine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente und ändert sich insgesamt kaum mit der Schichtdicke.

Die Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente beim Stickstoff, die für die (110)-Oberfläche beobachtet wurde, ist nur minimal kleiner als für die (100)-Oberfläche. Die Orientierung der Oberfläche erscheint unter diesem Eindruck ebenfalls einen geringen Einfluss auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zu haben. Wobei die Möglichkeit besteht, dass der Unterschied von 2 Prozentpunkten ((110)-Oberfläche: 5%, (100)-Oberfläche 7%) dafürspricht, dass die (100)-Oberfläche tatsächlich reaktiver ist. Da der Unterschied aber sehr klein ist, scheint es wahrscheinlicher, dass es nur einen geringen Einfluss hat.



(a) C 1s Peakfit von FePc auf TiO_2 mit O_2 präpariert

(b) N 1s Peakfit von FePc auf TiO_2 mit O_2 präpariert

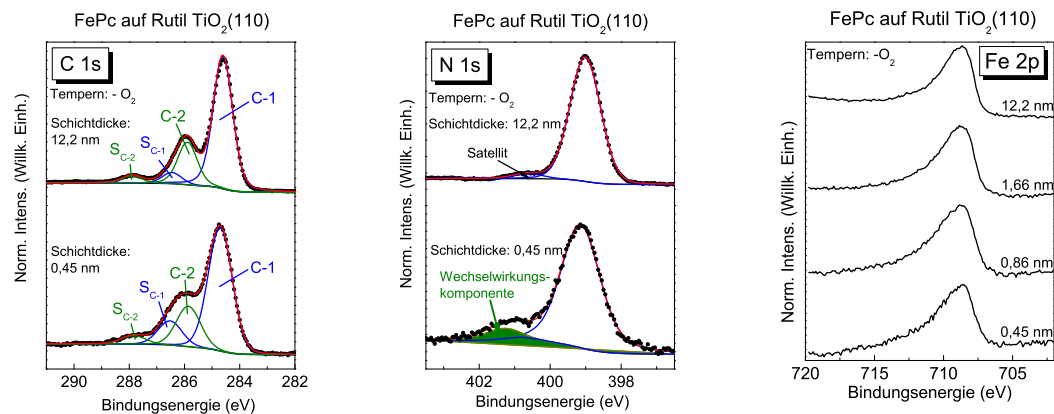
(c) Fe 2p Spektren von FePc auf TiO_2 mit O_2 präpariert

Abbildung 4.20: Schichtdickenabhängige Spektren von FePc auf Rutil TiO_2 mit (110)-Orientierung, das mit Sauerstoff getempert wurde: a) C 1s, b) N 1s, c) Fe 2p. In den C 1s und Fe 2p Spektren ist kein Hinweis auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung zu erkennen. Nur im N 1s ist bei höherer Bindungsenergie als der Hauptpeak eine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente erkennbar (grün ausgemalt).

Um das Bild weiter abzurunden, wurde FePc auch auf eine Rutil-Titandioxid (110)-Oberfläche aufgedampft, die ohne Sauerstoff im letzten Tempersschritt präpariert wurde. Der C 1s Peakfit (vgl. Abb. 4.21a) zeigt einige bekannte Tendenzen: Wieder ist eine Verbreiterung der Gaußbreite zu beobachten. Die C-1 Komponente liegt für die dicke Schicht bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV und verschiebt sich um 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie für die Grenzfläche. Davon abweichend ändern die Satelliten (S(C-1)) und die C-2 Komponente ihre Peaklage nicht mit der Schichtdicke: der S(C-1)-Satellit liegt bei 286,5 eV, die C-2 Komponente liegt bei 285,9 eV. Und der S(C-2)-Satellit zeigt einen gegenüber der C-1 Komponente gegenläufigen Trend, indem sich die Peaklage von einer Bindungsenergie von 287,9 eV für 12,2 nm um 0,1 eV zu kleinerer Bindungsenergie für die 0,45 nm dicke Schicht verschiebt. Es scheint sich um dieselben Mechanismen wie schon in den oben geschilderten Experimenten zu handeln: An der Grenzfläche ist die Umgebung durch das andere Material anders polarisiert oder kann mit seiner anderen Ladungsträgerdichte das Photoelektronen-Loch besser abschirmen. Ein solcher Effekt ist auch bei noch schwächeren Wechselwirkungen, wie reiner Physisorption, als bei der hier beobachteten Wechselwirkung möglich.

Das N 1s Spektrum (s. Abb. 4.21b) der dicken Schicht lässt sich mit einer Komponente (BE = 398,8 eV) und dem dazugehörigen Satelliten bei 400,4 eV gut beschreiben. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der ganze Peak um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie und für die Grenzfläche wird bei einer Bindungsenergie von 401,2 eV eine zusätzliche Stickstoff-Komponente mit einem Peakflächen-Anteil von 11%, gegenüber 3% für den Satelliten, eingeführt. Auch hier ist eine Verbreiterung der Fitkomponenten notwendig. Die zusätzliche Komponente im Stickstoff Spektrum scheint die übliche Wechselwirkung der Eisen(II)-Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Rutil-Einkristallen zu sein, da sie für alle vier bisherigen Fälle beobachtet wurde. Die hier beobachtete Stärke wird weiter unten genauer diskutiert. Das Fe 2p Spektrum (vergleiche Abbildung 4.21c) zeigt keine Wechselwirkungskomponente und keine Änderung der Peakform mit der Schichtdicke.

Der Vergleich der Präparation mit bzw. ohne Sauerstoff bei der (110)-Oberflächenorientierung scheint einen deutlicheren Zuwachs der zusätzlichen Stickstoff Komponente zu zeigen: von 5% für die Präparation mit Sauerstoff zu 11% zu der Präparation ohne Sauerstoff. Da im ersten Fall der Anteil des Satelliten auch bei 5% und im zweiten Fall nur bei 3% liegt, kann der Unterschied auch nur in der Unsicherheit des Peakfits liegen. Und wenn die gleichen Anteile für den Satelliten in den beiden Fällen angenommen werden, ergibt sich ein ähnlicheres Ergebnis für die Komponente, die hier auf eine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente zurückgeführt wird. Tendenziell erscheint die nur schwach auftretende Grenzflächen-Wechselwirkung für die Präparation ohne Sauerstoff etwas stärker. Im Vergleich der beiden Oberflächenorientierungen bei der Präparation ohne Sauerstoff ist die zusätzliche Stickstoff Komponente bei der (110)-Orientierung etwas größer: 9% bei der (100)- und 11% bei der



(a) C 1s Peakfit von FePc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert

(b) N 1s Peakfit von FePc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert

(c) Fe 2p Spektren von FePc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert

Abbildung 4.21: Schichtdickenabhängige Spektren von FePc auf Rutil TiO_2 mit (110)-Orientierung, das ohne Sauerstoff getempert wurde: a) C 1s, b) N 1s, c) Fe 2p. In den C 1s und Fe 2p Spektren ist kein Hinweis auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung zu erkennen. Nur im N 1s ist bei höherer Bindungsenergie als der Hauptpeak eine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente erkennbar (grün ausgemalt), die etwas größer ist als die Vergleichbare für die Präparation mit Sauerstoff.

Tabelle 4.1: Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der FePc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind für die C-1 Komponenten absolute und für die C-2 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.

FePc		C 1s			
		dicker Film		1 ML	
		BE(C-1)	Δ BE(C-2)	BE(C-1)	Δ BE(C-2)
TiO ₂ (100)	+O ₂	284,4	+1,2	284,6	+1,1
	-O ₂	284,4	+1,2	284,6	+1,2
TiO ₂ (110)	+O ₂	284,4	+1,2	284,7	+1,1
	-O ₂	284,6	+1,3	284,7	+1,2

(110)-Orientierung. Dieser Unterschied ist klein und dürfte in der Unsicherheit der Methode liegen; bei der (110)-Orientierung war der Satelliten-Anteil in dem Fit etwas geringer, dafür die Zusatzkomponente etwas intensiver – es hängt etwas davon ab, welcher Komponente des Peakfits die Intensität zugerechnet wird. Wie bei den vorherigen Vergleichen auch, führt die Präparation ohne Sauerstoff zu einer etwas stärkeren Grenzflächen-Wechselwirkung, wobei insgesamt die Grenzflächen-Wechselwirkung nur eine kleine Zahl an Molekülen betrifft und damit eher schwach ausgeprägt ist.

Für einen besseren Überblick werden hier die Bindungsenergien und ihre Verschiebungen mit der Schichtdicke der Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren der verschiedenen Experimente mit Eisen-Phthalocyanin tabellarisch (vgl. Tabellen 4.1,4.2) zusammengestellt. Dabei wird die Bindungsenergie der C-1 Komponente als Bezugspunkt für die Peaklage des gesamten C 1s-Signals gesehen. Dazu relativ wird die Bindungsenergie der C-2 Komponente angegeben, um z. B. zu ermitteln, ob sich der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente verringert hat. Beim Stickstoff wird die N-1 Komponente des dicken Films angegeben. Die Lage des C 1s Peaks verschiebt sich mit abnehmender Schichtdicke zu höherer Bindungsenergie und, bis auf eine Ausnahme, nimmt der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente ab. Mit abnehmender Schichtdicke zeigen die Stickstoff-Spektren eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie.

Um das Verständnis über die Grenzflächen-Wechselwirkung zu erweitern, bietet es sich an Veränderungen an dem organischen Halbleiter vorzunehmen. Eine Möglichkeit besteht im Tausch des Übergangsmetall-Zentrums (zum Beispiel Cobalt statt Eisen), die andere Möglichkeit ist das bisherige Übergangsmetall-Phthalocyanin zu fluorieren, um einige Moleküleigenschaften und damit möglicherweise die Grenzflächen-Wechselwirkung zu verändern.

Tabelle 4.2: Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der FePc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

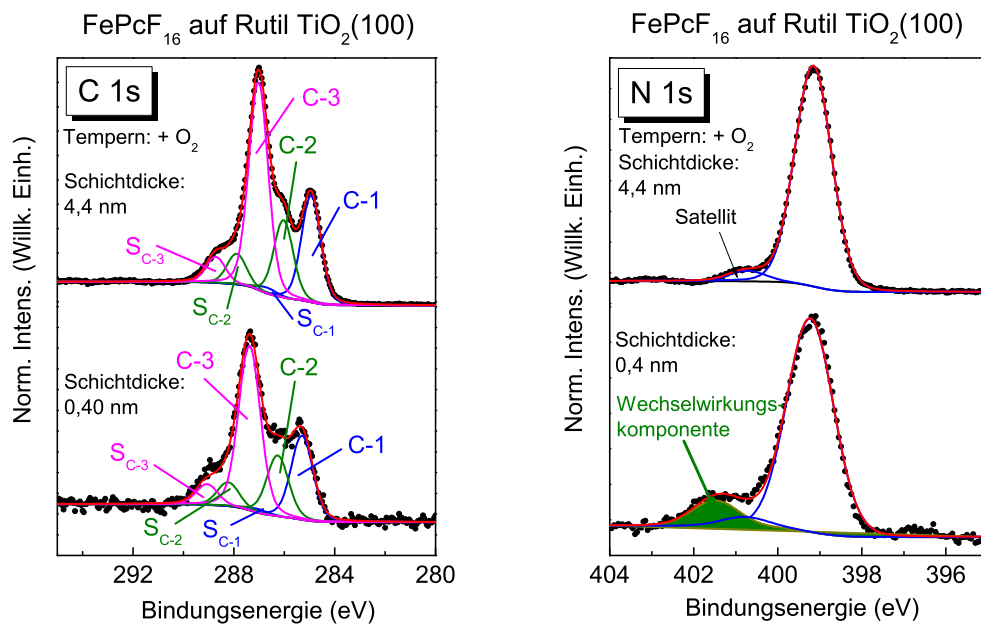
FePc		N 1s	
		dicker Film BE(N-1)	1ML BE(N-1)
TiO ₂ (100)	+O ₂	398,8	399,0
	-O ₂	398,8	399,0
TiO ₂ (110)	+O ₂	398,8	399,0
	-O ₂	398,8	399,2

Um in unseren Experimenten weitere Informationen über die Grenzflächen-Wechselwirkung zu erhalten, wurde die perfluorierte Form von Eisen(II)-Phthalocyanin, FePcF₁₆, verwendet. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Fluorierung hauptsächlich das Ionisationspotential des Moleküls geändert wird, während andere Eigenschaften (Bandlücke, optische Bandlücke) nahezu unverändert bleiben [78][79]. Zum Beispiel zeigen *de Oteyza et al.*, dass die Fluorierung keinen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle auf demselben Substrat hat [151]. Die Autoren sehen für ihre Beobachtungen das Substrat als den entscheidenderen Faktor [151]. Es ist zwar möglich, dass eine Differenz der Ionisationspotentiale von Substrat und Aufgedampftem einen Ladungstransfer bewirkt [152]. Genauso ist es möglich, dass ein höheres Ionisationspotential zu einem Ladungstransfer vom Substrat auf die Organik führt [153]. Beide Ergebnisse wären aber im Vergleich der Beobachtungen dann auf das Ionisationspotential zurückzuführen.

Im ersten Schritt wurden die Rutil-Titandioxid Einkristalle in Sauerstoff präpariert, um wenige Defekte zu erzeugen, bevor perfluoriertes Eisen(II)-Phthalocyanin aufgedampft wurde. Die dazu gehörenden Organik-Spektren (C 1s, N 1s, F 1s und Fe 2p_{3/2}) sind in den Abbildungen 4.22 (C 1s und N 1s) und 4.23 (Fe 2p und F 1s) gezeigt. Für den Fit des C 1s Spektrums wurden drei Singulett Komponenten mit dazugehörigen Shake-up Satelliten verwendet. Die C-1 und C-2 Komponenten sind, analog zum Eisen(II)-Phthalocyanin, den benzolähnlichen (C-1) und den pyrrolähnlichen (C-2) Kohlenstoffatomen zugeordnet. Neu hinzugekommen sind die Kohlenstoffatome, die eine Bindung zu Fluoratomen haben. Diese werden mit der C-3 Komponente beschrieben. Das Spektrum eines dicken, ungestörten Organikfilms von 4,4 nm zeigt zwei Peaks, wobei der Peak bei höherer Bindungsenergie der intensivere ist und je eine Schulter zu niedrigerer und höherer Bindungsenergie aufweist. Die C-1 Komponente hat ihr Intensitätsmaximum bei 284,9 eV. Das Intensitätsmaximum der C-2 Komponente ist bei 286,0 eV. Die C-3 Komponente hat ihr Maximum bei einer Bindungsenergie von 287,0 eV. Die C-1 Komponente mit ihrem Satelliten und

die C-2 Komponente inklusive ihres Satelliten haben jeweils einen ungefähren Anteil des Gesamtpeaks von 25%. Die restlichen 50% macht die C-3 Komponente mit ihrem Satelliten aus. Das entspricht gut den stöchiometrischen Verhältnissen dieser Kohlenstoffe im Molekül: Das Verhältnis $C_F:C_N:C_C$ ist, angegeben in der Anzahl an Kohlenstoff-Atomen, 16:8:8. Einerseits wird die Erfüllung dieses stöchiometrischen Verhältnisses wie ein Gütekriterium als Bestätigung der intakten Verdampfung verwendet, andererseits wurden in den Fits den Komponenten Grenzen gesetzt, damit die Peakfits diese physikalischen Grenzen berücksichtigten. Mit abnehmender Schichtdicke verändert sich das Aussehen der Spektren, bis sich für eine Filmdicke von 0,4 nm, was knapp mehr als eine Monolage ist, die zwei Peaks (über der C-1 und der C-3 Komponente) zu etwas höherer Bindungsenergie verschieben und gleichzeitig etwas zusammenrücken, wobei die durch die C-2 Komponente beschriebene Schulter fast verschwindet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Komponente dichter an die C-1 Komponente rückt: Die Peaklage der C-1 Komponente ist 285,3 eV. Die C-2 Komponente liegt um 0,1 eV dichter an der C-1 Komponente als für den dicken Film, bei einer Bindungsenergie von 286,3 eV. In der Literatur wurde diese mit der Schichtdicke shiftende C-2 Komponente bei FePcF_{16} auch schon beschrieben [154]. Das Peakmaximum der C-3 Komponente liegt bei 287,4 eV. Die Anteile der Komponenten an der Gesamtfläche bleiben ungefähr gleich. Für abnehmende Schichtdicken ist eine Verbreiterung zu beobachten. Diese Peakfitanalyse ist insgesamt gut vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Literatur. Daraus kann gefolgert werden, dass die Moleküle intakt auf die Oberfläche aufgedampft werden und dort keinen stärkeren Einflüssen als der veränderten Polarisierung durch die Grenzfläche ausgesetzt sind.

Bei der Peakfit-Analyse wird mit dem N 1s Peak fortgefahren. Die dicke Schicht lässt sich mit einer Komponente und dazugehörigem Satelliten beschreiben. Die Bindungsenergie des Intensitätsmaximums der Fitkomponente befindet sich bei 399,2 eV. Der Anteil des Satelliten beträgt 5%. Für eine Grenzflächenschichtdicke von 0,4 nm wird zur Beschreibung des Spektrums eine weitere Komponente benötigt: Die Peaklagen sind wie folgt: Die N-1 Komponente liegt bei 399,2 eV und die Extrakomponente bei 401,5 eV. Der Satellit ändert nicht mit abnehmender Schichtdicke seine Position. Zusätzlich findet sich bei niedrigerer Bindungsenergie ($BE = 396,8 \text{ eV}$) als der Hauptkomponente etwas Intensität, die im Spektrum des Substrats nicht zu finden ist. Bei einer Bindungsenergie von 396,0 eV befinden sich laut Literatur Titanitride bzw. Stickstoff-Ionen, die in das Titandioxid-Gitter eingebaut sind [155][156]. Einerseits kann das auf den Zerfall von Molekülen hinweisen, was aber durch die anderen Spektren nicht gestützt wird, andererseits ist die Intensität auch zu gering für einen geeigneten Peakfit, um einen quantitativen Anteil zu bestimmen. Die Extrakomponente hat einen Anteil von 10% gegenüber 4% für den Satellit. Damit ist die Extrakomponente minimal, aber signifikant, größer als für das vergleichbare Experiment von FePc auf Rutil-Titandioxid mit (100)-Orientierung.



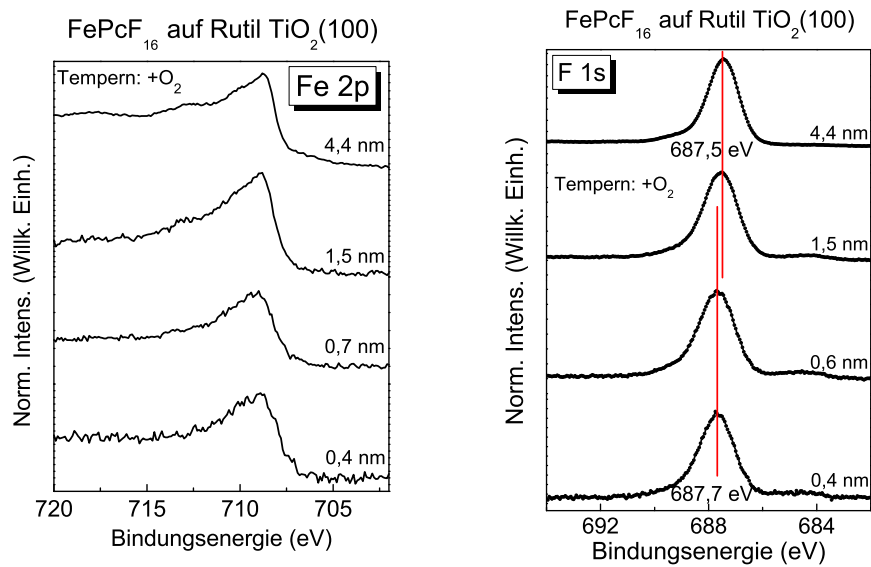
(a) C 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf TiO₂ mit O₂ präpariert

(b) N 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf TiO₂ mit O₂ präpariert

Abbildung 4.22: Entwicklung der Spektren von FePcF₁₆ auf Rutil TiO₂ mit (100)-Orientierung, das mit Sauerstoff getempert wurde, mit der Schichtdicke: a) C 1s, b) N 1s. Das C 1s Spektrum zeigt die drei für FePcF₁₆ erwarteten Komponenten, aber keine Hinweise auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung. Das N 1s Spektrum zeigt eine ausgeprägte Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente (grün ausgemalt).

Der Effekt der Fluorierung auf die Stärke der Grenzflächenwechselwirkung ist also gering, aber verstärkend. Erneut ist eine Peakverbreiterung zu beobachten.

Als nächstes wird der Fe 2p Peak betrachtet. Bei der 4,4 nm dicken Schicht befindet sich der Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 708,8 eV. In der Multiplett Struktur bei höherer Bindungsenergie deuten sich bei 710,1 und 713,0 eV zusätzliche Signale an, wodurch sich die Form des Spektrums der dicken FePcF₁₆ Schicht von einer dicken Schicht FePc unterscheidet. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich das Peakmaximum minimal zu einer Bindungsenergie von 708,9 eV. Es gibt keine zusätzliche Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie als der vom Hauptpeak, die ein Hinweis auf einen Ladungstransfer sein könnte. Eine herausstechende Änderung ist, dass sich die Peakform mit abnehmender Schichtdicke ändert, sodass das Spektrum für circa eine Monolage dem Aussehen eines FePc Fe 2p Peaks einer sol-



(a) Fe 2p Spektren von FePcF₁₆ auf TiO₂ mit O₂ präpariert

(b) F 1s Spektren von FePcF₁₆ auf TiO₂ mit O₂ präpariert

Abbildung 4.23: Entwicklung der Spektren mit der Schichtdicke von FePcF₁₆ auf Rutil TiO₂ mit (100)-Orientierung, das mit Sauerstoff getempert wurde: a) Fe 2p, b) F 1s Spektren. Keine Ladungstransfer-Komponente für die Grenzfläche im Fe 2p Spektrum. Minimal Intensität bei 684,2 eV im F 1s Spektrum, was ein Hinweis auf Abspaltung von Fluorid-Ionen unter anschließender Bindung ans Substrat sein kann.

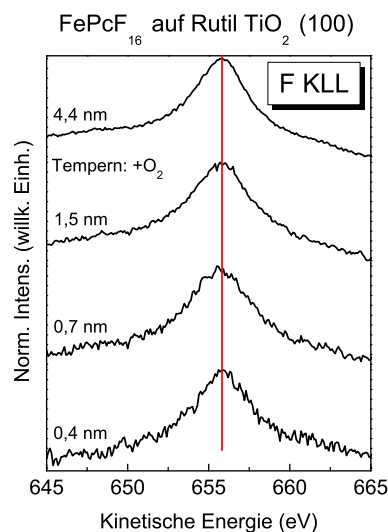


Abbildung 4.24: Schichtdickenabhängige F KLL Spektren von FePcF_{16} auf Rutil Titandioxid mit (100)-Orientierung. Die Peakposition und -form bleibt annähernd gleich.

chen Schichtdicke ähnelt. Der Grund hierfür ist, dass mit zunehmender Schichtdicke Shake-up Satelliten des Fluors an Intensität gewinnen. Die Shake-up Satelliten des zahlreich in FePcF_{16} vertretenen Fluors treten bei höherer Bindungsenergie des bei 687,5 eV befindlichen Hauptpeaks auf und beeinflussen dabei auch den Untergrund des Eisensignals.

Im folgenden Absatz wird das F 1s Signal angeschaut. Die dicke Schicht lässt sich mit einer Singulett Komponente ($\text{BE} = 687,50 \text{ eV}$) und einem dazugehörigen Satelliten bei einer Bindungsenergie von 688,70 eV gut beschreiben. Die Satelliten sind von Photoelektronen, die aus HOMO-LUMO Übergängen stammen [157][158]. Mit abnehmender Schichtdicke wandert das Hauptsignal um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie, außerdem wird ein wenig Intensität bei 684,20 eV sichtbar. Bei dieser Bindungsenergie befinden sich an Metall-Ionen gebundene Fluoride, wie in oberflächengebundenem Ti-F [159][160], was ein Hinweis auf die Spaltung einiger weniger C–F Bindungen des FePcF_{16} Moleküls sein kann.

Als letztes wird der F KLL Auger Peak benutzt, um den modifizierten Auger-Parameter zu berechnen. Der modifizierte Auger-Parameter gibt Aufschluss darüber, welchen Anteil Polarisierungseffekte an möglichen Prozessen an der Grenzfläche haben. Das Auger Signal des Fluors wird entsprechend der Definition des Auger-Parameters mit der kinetischen Energie an der x-Achse aufgetragen. Die Peakmaxima sind durch einen Peakfit bestimmt worden. Für die 4,4 nm dicke Schicht zeigt das F KLL Spektrum einen intensiven und breiten Peak mit dem Peakma-

ximum bei einer kinetischen Energie von 656,0 eV. Mit abnehmender Schichtdicke ändert sich die Peakform nicht und die Peakposition ($KE = 655,9$ eV) nur minimal. Mit den kinetischen Energien der F KLL Position (4,4 nm: $KE = 656,0$ eV; 0,4 nm: $KE = 655,9$ eV) und den Bindungsenergien des F 1s für die 4,4 nm ($BE = 687,50$ eV) und die 0,4 nm ($BE = 687,70$ eV) dicken FePcF₁₆-Schichten ergeben sich folgende modifizierte Auger-Parameter: $\alpha'(4,4 \text{ nm}) = 1343,5$ eV und $\alpha'(0,4 \text{ nm}) = 1343,6$ eV. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt der modifizierte Auger-Parameter also um 0,1 eV zu. Mit der Beziehung zwischen modifiziertem Auger-Parameter und dynamischer Relaxationsenergie R_D ergibt sich also eine dynamische Relaxationsenergie von $R_D = 0,05$ eV. Dies ist ein äußerst kleiner Wert, was dafürspricht, dass diese Verschiebungen, die vor allem für das Photoelektronen-Signal auftreten, nicht auf Relaxationen zurückzuführen sind. Eher könnte es sich um Effekte handeln, die die Lage des Fermi-Niveaus, der Referenz bei der Photoelektronen-Spektroskopie, ändern. Das sind insbesondere bei Halbleitern Bandverbiegungen.

Im vorherigen Unterkapitel, „Charakterisierung des Substrats“, wurde ein Experiment angesprochen, bei dem während der Präparation deutlich seltener Sauerstoff angeboten wurde und als Folge einerseits mehr Defekte (mehr Ti^{3+} und außerdem Ti^{2+}) im Ti 2p Spektrum sowie andererseits eine veränderte Oberflächenstruktur beobachtet wurden. Hier sollen nun die Auswirkungen auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zur Organik, verwendet wurde FePcF₁₆, untersucht werden. In allen Signalen der Organik sind deutliche Änderungen mit der Änderung der Schichtdicke zu beobachten.

Das erste untersuchte Signal ist der C 1s Peak (vgl. Abb. 4.26a). Eine 5,6 nm dicke Schicht FePcF₁₆ wird analog zu dem Ergebnis in Abb. 4.22a mit drei Komponenten C-1, C-2, C-3 und den dazugehörigen Satelliten in einem ähnlichen Verteilungsverhältnis wie oben beschrieben. Mit abnehmender Schichtdicke kommt bei höherer Bindungsenergie als der C-3 Komponente zusätzliche Intensität (schwarzer Pfeil in Abb. 4.26a) dazu. Modellbeschreibungen, die wie beim N 1s eine einzelne, teilweise auch verbreiterte Singulett Komponente zur Beschreibung verwenden, beschreiben das Signal nicht zufriedenstellend. In Anlehnung an die Literatur [27] wird ein Modell zur Beschreibung verwendet, welches dasselbe Molekül in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung und daher bei einer anderen Bindungsenergie anwendet. Der erste Satz an Peaks wird an die Beschreibung der dicken Schicht gekoppelt. Der zweite Satz wird zu höherer Bindungsenergie dazu verschoben: Für die 0,6 nm dicke Schicht, was ungefähr zwei Monolagen entspricht, beträgt der Unterschied der Bindungsenergie zwischen den zwei Sätzen 1,2 eV. Für ungefähr eine Monolage (0,3 nm) vergrößert sich diese Lücke minimal auf 1,3 eV. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich die Peaklage der C-1 Komponente nur um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie. Die Komponenten für den zweiten Satz werden mit CE-1, CE-2, CE-3 benannt. Für beide Sätze an Komponenten werden sowohl die relativen Intensitätsverhältnisse zu ihrer jeweiligen Hauptkomponente (C-1 bzw. CE-1)

als auch die relativen Energieabstände gleich angesetzt und konstant gehalten. Es werden für jede Schichtdicke dieselben Lorentz- und Gaußbreiten für alle Peaks verwendet. Mit abnehmender Schichtdicke wird eine ausschließliche Verbreiterung der Gaußbreite zugelassen. Die Lage der Peaks ändert sich mit abnehmender Schichtdicke etwas: Die C-2 Komponente (analog die CE-2) rückt um 0,2 eV dichter an die C-1 Komponente (Abstand 0,9 eV) als für die dicke Schicht bei diesem Experiment oder dem Vergleichsexperiment in Abb. 4.22a. Die C-3 Komponente rückt im Vergleich zur dicken Schicht etwas von der C-1 Komponente ab (2,4 eV statt 2,1 eV). Da diese Effekte mit abnehmender Schichtdicke zunehmen, erscheint es wahrscheinlich, dass die Änderungen mit der Grenzfläche und einer dort vielleicht stattfindenden Wechselwirkung zusammenhängen. Der Anteil des zusätzlichen Sets an Komponenten am Gesamtpeak beträgt 17% für ungefähr zwei Monolagen und nimmt auf 25% für eine Monolage zu, womit ein signifikanter Teil der Moleküle von der Grenzfläche beeinflusst wird. Die Erklärung für diesen zweiten Satz an Komponenten bei höherer Bindungsenergie könnte einerseits die Oxidation einiger Moleküle sein, wodurch die veränderte chemische Umgebung eine Verschiebung des Spektrums bewirkt. Oder andererseits könnte eine Verschiebung der Energieniveaus des Halbleiters an der Grenzfläche relativ zum Referenzniveau (Fermi-Kante) vorliegen. Da der Energieabstand zwischen der C-1 und der CE-1 Komponente mehr als 1,0 eV beträgt, würde dies eine Oxidierung um mehr als eine Oxidationsstufe bedeuten, wenn man die Abschätzung verwendet, dass eine Verschiebung um ein Elektronenvolt einer Oxidation um eine Oxidationsstufe entspricht. Dies ist unwahrscheinlich, insbesondere wenn alle Peaks des zweiten Komponentensatzes ansonsten dieselben Energieabstände zeigen wie die Komponenten im ersten Satz. Es scheint sich dann eher um eine Verschiebung des Referenzniveaus zu handeln. Der zugrundeliegende physikalische Prozess an der Grenzfläche könnte ein ganzzahliger Ladungstransfer vom Substrat auf das Molekül sein, wobei das niedrigste unbesetzte Orbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) als einziger freier Zustand besetzt wird. Dadurch verändert sich die Elektronenverteilung des Moleküls erheblich, was dazu passen würde, dass sich auch die N 1s und F 1s Spektren deutlich ändern und ebenfalls zusätzliche Intensität bei höherer Bindungsenergie aufweisen. Darauf wird bei den jeweiligen Spektren ausführlicher eingegangen. Die Peakform ist für den ersten und zweiten Satz an Komponenten gleich, was bedeutet, dass für zwei unterschiedliche Fälle die chemische Umgebung der Kohlenstoff-Atome gleichbleibt und nur die Energie anders ist. Damit ist es ein Hinweis darauf, dass das Molekül intakt bleibt, aber die Moleküle auf zwei unterschiedliche Arten auf dem Substrat adsorbieren: Es erscheint wahrscheinlich, dass es reaktive und nicht-reaktive Adsorptionsplätze für die Moleküle gibt. In der Folge beobachtet man dieselbe Peakform bei zwei unterschiedlichen Energien, wie hier beschrieben. Immerhin ein Viertel der Moleküle, aber nicht alle, scheinen an der Grenzfläche einen Ladungstransfer in das LUMO zu erfahren.

Beim zweiten betrachteten Signal, dem N 1s Peak, ist die dicke Schicht wieder

gut vergleichbar mit anderen dicken Schichten von FePcF_{16} (vgl. Abb. 4.26b). Der Hauptpeak N-1 liegt bei einer Bindungsenergie von 398,8 eV. Der dazugehörige Satellit S(N-1) hat einen Peakflächenanteil von 5%. Die Gaußbreite verbreitert sich mit abnehmender Schichtdicke. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich das Peakmaximum des Hauptpeaks über 399,2 eV bei 0,6 nm zu 399,3 eV für circa eine Monolage. Für abnehmende Schichtdicken gilt folgender Trend: Wie schon bei FePcF_{16} auf Rutil-Titandioxid mit (100)-Orientierung, das in Sauerstoff getempert wurde, wächst zusätzliche Intensität an (NE-1, grün ausgemalt in 4.26b). Aufgrund des Anstiegs mit abnehmender Schichtdicke ist es wieder naheliegend, dass es sich um eine Grenzflächen-Wechselwirkung handelt, was durch die Beobachtungen beim C 1s-Peak zusätzlich unterstützt wird. Im vorliegenden Fall ist die Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente intensiver als in allen zuvor geschilderten Fällen: Für 0,6 nm nimmt der Anteil des Satelliten geringfügig auf 4,0% ab, dafür beträgt der Anteil der zusätzlichen Komponente NE-1 schon 16,0%, was für ungefähr eine Monolage auf 31,0% anwächst. Die deutlich stärkere Wechselwirkung ist mutmaßlich in großen Teilen auf die deutliche Störung der Ordnung der Kristalloberfläche zurückzuführen. Auf Grundlage der N 1s Spektren wären es beinahe ein Drittel der Moleküle, die diese starke Grenzflächen-Wechselwirkung eingehen. Dies ist vor allem in Anbetracht, dass die Information aus dem C 1s und dem N 1s Spektrum gezogen wurde, sehr viel. Denn üblicherweise zeigt das Molekülrückgrat in den Photoelektronenspektren eine schwächere Reaktion auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung. Es wird außerdem angenommen, dass die hier für den N 1s Peak beobachtete Grenzflächen-Wechselwirkung in schwächerer Form bei den vorher gezeigten Experimenten auftritt und für die zusätzliche Intensität in den Stickstoff Spektren verantwortlich ist.

Bevor neue Spektren analysiert werden, werden hier die Bindungsenergien und ihre Verschiebungen mit der Schichtdicke der Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren der verschiedenen Experimente mit FePcF_{16} tabellarisch (vgl. Tabellen 4.3,4.4) zusammengestellt. Dabei wird die Bindungsenergie des dicken Films der C-1 Komponente als Bezugspunkt für Peaklage des gesamten C 1s-Signals gesehen. Dazu werden die relativen Bindungsenergien der C-1 Komponente für eine Monolage und für beide Schichtdicken die relative Bindungsenergie der C-2 Komponente angegeben, um z. B. zu ermitteln, ob sich der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente verringert hat. Beim Stickstoff wird die N-1 Komponente des dicken Films angegeben. Der C 1s Peak verschiebt sich mit abnehmender Schichtdicke um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie, dabei verringert sich der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente für die Präparation mit Sauerstoff um 0,1 eV und für die Präparation ohne Sauerstoff, die zu einer veränderten Oberflächenstruktur führte, um 0,2 eV. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen der C-1 und der C-3 Komponente mit abnehmender Schichtdicke für die Präparation ohne Sauerstoff um 0,3 eV. Die veränderte Oberflächenstruktur hat damit einen merklichen Einfluss, was durch den N 1s Peak weiter bestätigt wird: Nur bei der Präparation ohne Sauerstoff ist eine

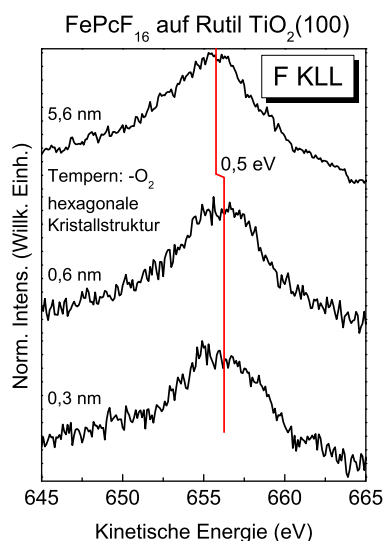
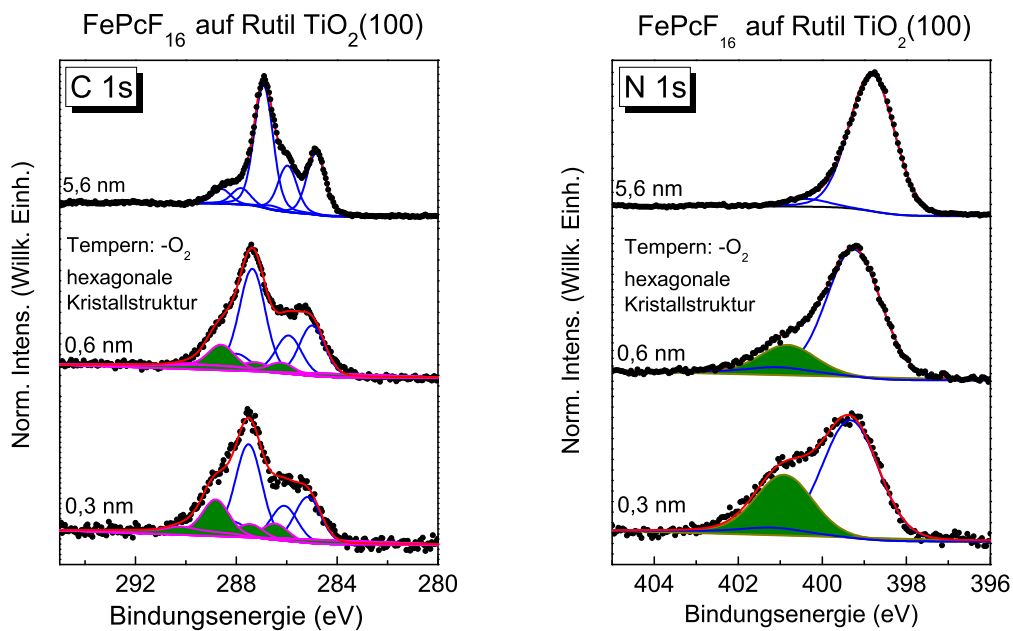


Abbildung 4.25: Schichtdickenabhängige F KLL Spektren von FePcF₁₆ auf Rutil Titandioxid mit (100)-Orientierung, das eine hexagonale Struktur im LEED aufweist. Der Peak wird schmaler und verschiebt sich zu höherer kinetischer Energie mit abnehmender Schichtdicke.

Verschiebung der Peaklage mit abnehmender Schichtdicke zu sehen – hier beträgt die Verschiebung 0,5 eV.

Im nächsten Schritt werden die Spektren des F 1s Peaks für die verschiedenen Schichtdicken analysiert. Die Beschreibung des Signals der dicken Schicht benötigt drei Singulett Komponenten: Zunächst das Hauptsignal F-1 bei einer Bindungsenergie von 687,2 eV, dann den dazugehörigen Satellit S(F-1) und zuletzt zusätzliche Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie (BE = 684,0 eV) als der Hauptpeak. Diese Extra-Intensität wird mit F-2 bezeichnet. Sie ist intensiv genug, um mit einem Peakfit beschrieben zu werden, und die Bindungsenergie lässt sich wieder Fluor-Atomen zuordnen, die chemisch an das Substrat gebunden sind, nachdem sie vom Molekül abgespalten wurden. Mit abnehmender Schichtdicke ändert sich die Spektrenform: Bei niedrigerer Bindungsenergie als das Hauptsignal nimmt die Intensität der mit F-2 bezeichneten Komponente zu und bei höherer Bindungsenergie als der Hauptpeak nimmt die Intensität, im Bindungsenergiebereich des Satelliten (S(F-1)), auch zu. Wenn versucht würde diese Intensitätszunahme an der Stelle des Satelliten nur mit dem Satelliten zu beschreiben, würde sich die Intensität des Satelliten für 0,6 nm verdoppeln und für die Monolage verdreifachen gegenüber der dicken Schicht. Da an der Grenzfläche die Satelliten eher unterdrückt werden [145][146][147], wird diese zusätzliche Intensität mit einer weiteren Komponente, FE-1, beschrieben. Der Peakflächenanteil des Satelliten nimmt von 7,2% (5,6 nm) über 6,0% auf 5,2% für die



(a) C 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf TiO₂ ohne O₂ präpariert

(b) N 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf TiO₂ ohne O₂ präpariert

Abbildung 4.26: Entwicklung der Spektren mit der Schichtdicke von FePcF₁₆ auf Rutil-Titandioxid, welches eine hexagonale Oberflächenstruktur aufweist: a) C 1s, b) N 1s. Mit abnehmender Schichtdicke sind in beiden Spektren Veränderungen zu beobachten. Im C 1s wird zur Beschreibung ein zweiter Satz an Peaks (grün ausgemalt), mit geringerer Intensität und um 1,2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, benötigt. Das N 1s Spektrum zeigt für die Monolage eine Wechselwirkungskomponente mit ca. 31,0% der Intensität des Hauptsignals. Für dieses Substrat ist die Wechselwirkung stärker ausgeprägt verglichen mit allen anderen Ergebnissen.

Tabelle 4.3: Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der FePcF₁₆ Experimente auf (100)-Rutilkristallen. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.

	dicker Film			1 ML		
	BE(C-1)	Δ BE(C-2)	Δ BE(C-3)	BE(C-1)	Δ BE(C-2)	Δ BE(C-3)
+O ₂	284,9	+1,1	+2,1	285,3	+1,0	+2,1
-O ₂	284,8	+1,1	+2,1	285,2	+0,9	+2,4

Tabelle 4.4: Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der FePcF₁₆ auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

FePcF ₁₆	N 1s	
	dicker Film BE(N-1)	1ML BE(N-1)
TiO ₂ (100)	+O ₂	399,2
	-O ₂	398,8

Monolage ab. Gleichzeitig steigt der Anteil der F-2 Komponente von 4,7% für die dicke Schicht über 13,2% auf 16,2% für die Monolage. Dieses Verhalten entspricht der einer Signalabschwächung beim XPS durch darüberliegende Schichten, was bedeutet, dass die Abspaltung der Fluor-Atome an der Grenzfläche stattfindet und nicht einfach ein Indiz für das Zerfallen der Moleküle ist. Damit gibt es ein weiteres Indiz, das für eine deutlich stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung im vorliegenden Fall spricht. Hinzu kommt noch die andere Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente (FE-1), die ähnlich zu den Beobachtungen beim Kohlenstoff und Stickstoff ist. Die FE-1 Komponente hat bei 0,6 nm einen Anteil von 7,2% an der gesamten Peakfläche und nimmt für die Monolage auf 15,0% zu. Alle Fitkomponenten verbreitern sich mit abnehmender Schichtdicke. Wie bei den anderen Peaks auch gibt es eine leichte Verschiebung zu höherer Bindungsenergie mit abnehmender Schichtdicke, so dass die Hauptkomponente für 0,6 nm bei 687,7 eV und für die Monolage bei 687,9 eV liegt.

Der nächste zu analysierende Peak ist das F KLL Signal. Bei einer 5,6 nm dicken Schicht liegt das Peakmaximum bei einer kinetischen Energie von 655,9 eV mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich das Signal zu höherer kinetischer Energie ($KE = 656,4 \text{ eV}$). Außerdem ändert sich mit abnehmender Schichtdicke die Peakform. Die Peakform der 0,6 nm dünnen Schicht ist ähnlich zu der Peakform aller Schichten in dem Experiment von perfluoriertem Eisen(II)-Phthalocyanin auf Titandioxid mit einer (100)-Rutilstruktur. Die Peakform der 0,3 nm Schicht in Abb. 4.25 zeigt Ähnlichkeiten zu der Peakform der 0,6 nm dünnen Schicht in Abb. 4.24, hat aber eine höhere Asymmetrie. Dieser Unterschied kann mit den auch in den anderen Spektren beobachteten Veränderungen an der Grenzfläche dieser sehr reaktiven Probe zusammenhängen. Die Peakform der dicken Schicht ist dem gegenüber deutlich verbreitert. Es wurden folgende modifizierte Auger-Parameter ermittelt: Für die dicke Schicht ist dies: $\alpha'(5,6 \text{ nm}) = 1343,1 \text{ eV}$ und für die dünne Schicht $\alpha'(0,3 \text{ nm}) = 1344,3 \text{ eV}$. Aus der Differenz ergibt sich für die dynamische Relaxation ein Wert von $R_D = 0,6 \text{ eV}$. Im Vergleich zum oben beschriebenen Ergebnis von FePcF_{16} auf einer weniger reaktiven (100)-Oberfläche mit Rutilstruktur ist die dynamische Relaxation deutlich größer, andererseits ändert sich wegen der Abspaltung von Fluor-Atomen die Peakform des F KLL Signals, wodurch der erhaltene Auger-Parameter mit Vorsicht zu sehen ist. Da die Photoelektronen-Peaks mit abnehmender Schichtdicke eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien aufweisen, liegt dem Ganzen mutmaßlich ein gemeinsamer Endzustandseffekt, wie zum Beispiel Ladungsabschirmung oder sogar Polarisierungseffekte, zugrunde, der vielleicht etwas geringer ausfällt als hier berechnet.

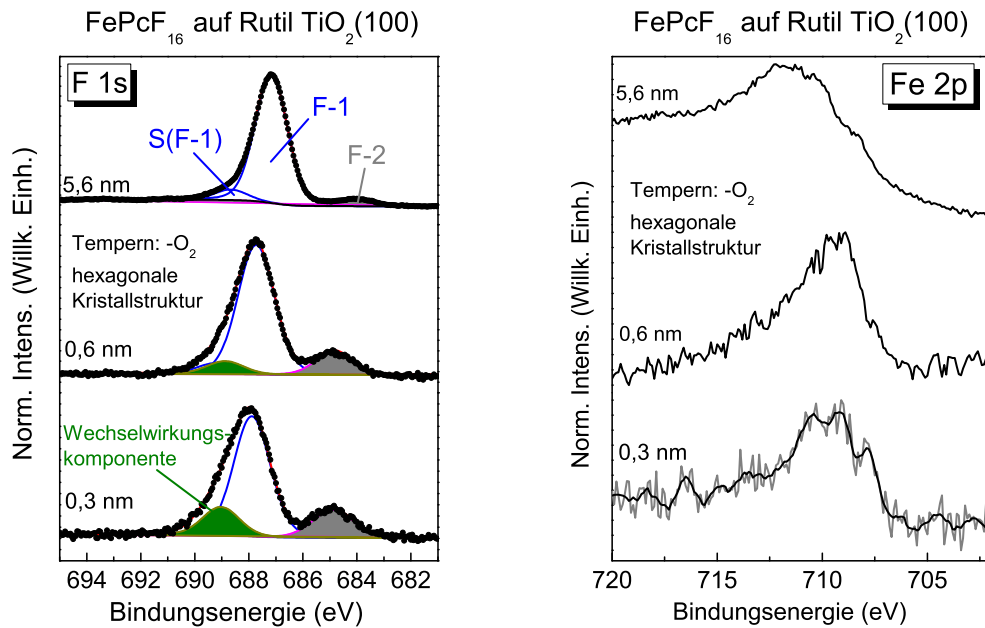
Zum Schluss wird noch der Fe 2p Peak analysiert und besprochen. Wie schon beim zuvor besprochenen FePcF_{16} auf Rutil-Titandioxid, nur deutlich stärker, ändert sich die Form des Fe 2p Spektrums mit der Schichtdicke. Für die dicke Schicht ist das Peakmaximum deutlich zu höherer Bindungsenergie (711,4 eV) verschoben und au-

ßerdem deutlich verbreitert. Bei höherer Bindungsenergie ist das typische, breite Fe 2p Multiplett erkennbar, zusätzlich ist noch eine Schulter bei einer Bindungsenergie von 708,1 eV zu beobachten, was niedriger liegt als das Peakmaximum des Hauptpeaks für eine circa zwei Monolagen dicke Schicht (BE = 709,2 eV), aber besser zu der erwarteten Bindungsenergie von Eisen in einem Eisen(II)-Phthalocyanin passt. Die Verschiebung des Peakmaximums ist vermutlich auf eine Kombination mehrerer Effekte zurückzuführen: Zum einen wird der Untergrund des Eisen-Signals wieder durch die Shake-up Satelliten des Fluors beeinflusst sein. Zum anderen kann sich aufgrund einer veränderten Anordnung der Moleküle im dicken Film ein anderes Ligandenfeld für die Eisen-Zentralatome ergeben, was zu einer Änderung der Spin-Multiplizität des Eisen führen kann [161]. Die Auswertung des Spektrums für 0,3 nm ist erschwert durch die geringe Statistik, so ist die Intensität der Extraintensität bei 707,8 eV so hoch wie das Rauschen, wodurch keine signifikante Aussage möglich ist, ob hier nur Rauschen oder eine Ladungstransfer-Komponente beobachtet wird. Aufgrund des Spektrums für 0,6 nm wird eher davon ausgegangen, dass es sich um statistisches Rauschen handelt.

Insgesamt ist dieses Experiment die einzige Präparation einer Rutil-Oberfläche die eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung zeigt. Es gibt ein zweites Experiment auf einer so präparierten Rutil-Oberfläche, die ein hexagonales Muster im LEED zeigt, und dort sind sehr ähnliche Ergebnisse, wie hier gezeigt, erhalten worden. Damit ist ein solches Ergebnis für diese Präparation anscheinend ein erwartbares und reproduzierbares Ergebnis. Tendenziell gibt es in der Mehrheit der hier gezeigten Präparationen an der Oberfläche von Rutil-Einkristallen schwache Grenzflächen-Wechselwirkungen, die immer über den Stickstoff ablaufen, und nur im Ausnahmefall für sehr starke Veränderungen der Oberfläche eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung zeigen. Es ist zu vermuten, dass auch das von *Palmgren et al.* gezeigte Ergebnis auf einer defektreicheren Oberfläche durchgeführt wurde.

4.2.3 Cobalt-Phthalocyanine auf Rutil-Titandioxid

In diesem Kapitel wird die zweite mögliche Veränderung der Organik, die Verwendung eines anderen Metallzentrums, untersucht. Zunächst wird hier mit dem Vergleich von Cobalt(II)-Phthalocyanin mit Eisen(II)-Phthalocyanin auf Rutil-Titandioxid Oberflächen mit einer (110)-Orientierung, die je einmal mit und einmal ohne Sauerstoff getempert werden, begonnen. Es wird wieder mit der Beschreibung des mit Sauerstoff getemperten Systems (Abb. 4.28) begonnen. Das C 1s Spektrum (vgl. Abb. 4.28a) der 7,4 nm dicken Schicht hat die C-1 Komponente bei 284,5 eV. Die C-2 Komponente liegt bei 285,8 eV. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der gesamte Peak, inklusive aller Komponenten, um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien (0,3 nm: C-1 BE = 284,6 eV). Die Gaußbreite verbreitert sich mit abnehmender



(a) F 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf TiO₂ ohne O₂ präpariert (b) Fe 2p von FePcF₁₆ auf TiO₂ ohne O₂ präpariert

Abbildung 4.27: Entwicklung der Spektren mit der Schichtdicke von FePcF₁₆ auf Rutil-Titandioxid, welches eine hexagonale Oberflächenstruktur aufweist: a) F 1s, b) Fe 2p. Das F 1s Spektrum zeigt bei 0,3 nm eine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente bei 686,8 eV (grün ausgemalt) sowie durch die starke Wechselwirkung abgespaltene Fluor-Atome (F-2, grau ausgemalt). Das Fe 2p Spektrum ändert seine Form mit der Schichtdicke, was auf starke Änderungen im Material vor allem bei dicken Schichten hinweist, zeigt aber mutmaßliche keine Ladungstransfer-Komponente für die Grenzfläche.

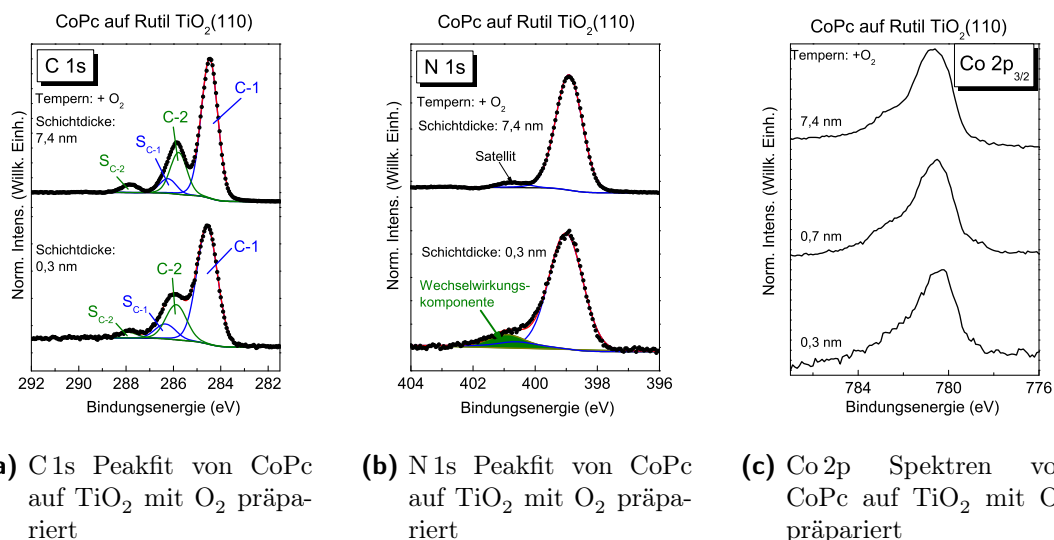


Abbildung 4.28: Schichtdickenabhängige Spektren und Peakfits von CoPc auf Rutil TiO₂ (110), das mit Sauerstoff getempert wurde: a) C 1s, b) N 1s, c) Co 2p. Das C 1s Spektrum zeigt für dicke Schichten und die Grenzfläche ein für Phthalocyanine typisches Muster. Das N 1s Spektrum der Monolage wird zusätzlich mit einer Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente gefittet. Das Co 2p Spektrum ändert sich kaum mit der Schichtdicke und zeigt für die Grenzfläche keine Ladungstransfer-Komponente.

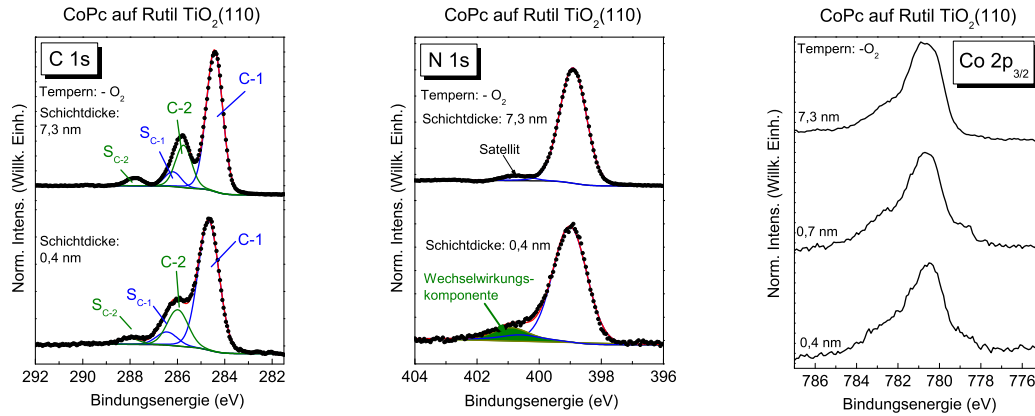
Schichtdicke. Insofern ist dies Verhalten sehr ähnlich zu den Beobachtungen bei Eisen(II)-Phthalocyanin. Auch das N 1s Spektrum (Abb. 4.28b) weist zu FePc ähnliches Verhalten auf: Die dicke Schicht wird mit einer Komponente (BE = 398,9 eV) und dem dazugehörigen Satelliten beschrieben. Mit abnehmender Schichtdicke verbreitern sich die Peakfit-Komponenten und die N-1 Komponente verschiebt sich um 0,1 eV zu größerer Bindungsenergie und es gibt eine zusätzliche Komponente bei einer Bindungsenergie von 400,9 eV. Diese zusätzliche Komponente hat für die Grenzfläche einen Anteil am gesamten Peak von 8,6% gegenüber einem Anteil von 3,0% für den Satelliten. Das Co 2p_{3/2} Spektrum (Abb. 4.28c) ist dem Eisen 2p Spektrum insofern ähnlich, dass es keine Ladungstransfer-Komponente für die Grenzfläche aufweist und es nur eine geringe Änderung der Peakform mit der Schichtdicke gibt. Das Metallzentrum scheint die Grenzflächen-Wechselwirkung also nicht grundlegend zu ändern.

Erneut wird die Variation durch Tempern ohne Sauerstoff im letzten Temper-Schritt versucht. Das C 1s Spektrum (siehe Abbildung 4.29a) zeigt wieder ein typisches Phthalocyanin-Aussehen: Bei einer dicken Schicht liegt die C-1 Komponente

bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV und die C-2 Komponente liegt bei einer Bindungsenergie von 285,7 eV. Die Komponenten verbreitern sich mit abnehmender Schichtdicke. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der gesamte C 1s Peak um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie. Auch der N 1s Peak zeigt einiges typisches Verhalten: Die dicke Schicht wird mit einer Stickstoff-Komponente und dazugehörigem Satelliten beschrieben. Für eine 7,3 nm dicke Schicht liegt die N-1 Komponente bei 398,9 eV und der Satellit bei 400,6 eV. Mit abnehmender Schichtdicke verbreitern sich die Peakfit-Komponenten und die N-1 Komponente verschiebt sich zu 399,1 eV. Die zusätzliche Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente liegt bei einer Bindungsenergie von 401,0 eV und hat einen Peakflächen-Anteil von 5,1%. Dies entspricht einer Verringerung der NE-1 Komponente für das Experiment „-O₂“ gegenüber dem Experiment „+O₂“, was entgegen dem Trend für Eisen(II)-Phthalocyanin ist und außerdem eine geringere Wechselwirkung für Cobalt(II)-Phthalocyanin als für Fe(II)-Phthalocyanin bedeutet. Möglicherweise hat das Metallzentrum einen Effekt, wobei es ungewöhnlich ist, da üblicherweise Moleküle mit einem Cobalt-Metallzentrum eine stärkere Grenzflächenwechselwirkung als Moleküle mit einem Eisen-Metallzentrum aufweisen. Wahrscheinlicher ist, dass es wieder darauf ankommt, welche Anteile dem Satelliten und welche der Extrakomponente zugeordnet werden. Im Vergleich zeigt das CoPc viele Gemeinsamkeiten zu FePc, wie z. B. keine Wechselwirkung im C 1s oder Metallspektrum, nur im N 1s Spektrum. Ein Unterschied besteht darin, dass bei CoPc weniger Moleküle eine Grenzflächen-Wechselwirkung zeigen als bei FePc. Als letztes wird noch das Co 2p_{3/2} Spektrum (vgl. Abb. 4.29c) betrachtet. Wieder lässt sich feststellen, dass sich die Peakform kaum mit der Schichtdicke ändert und es eher keine Beweise dafür gibt, dass an der Grenzfläche eine zusätzliche Ladungstransfer-Komponente entsteht. Die Wechselwirkung geht, wie schon in den vorigen Fällen über den Stickstoff vonstatten.

Für einen besseren Überblick werden hier die Bindungsenergien und ihre Verschiebungen mit der Schichtdicke der Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren der verschiedenen Experimente mit Cobalt-Phthalocyanin tabellarisch (vgl. Tabellen 4.5,4.6) zusammengestellt. Dabei wird die Bindungsenergie des dicken Films der C-1 Komponente als Bezugspunkt für Peaklage des gesamten C 1s-Signals gesehen. Dazu werden die relativen Bindungsenergien der C-1 Komponente für eine Monolage und für beide Schichtdicken die relative Bindungsenergie der C-2 Komponente angegeben, um z. B. zu ermitteln, ob sich der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente verringert hat. Beim Stickstoff wird die N-1 Komponente des dicken Films angegeben.

Aus der Zusammenstellung für CoPc lässt sich folgern: Das trotz verschiedener Oberflächenpräparationen vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden. Die Peakposition der C-1 und N-1 Komponenten ist für alle Bedingungen identisch oder zumindest sehr ähnlich. Mit abnehmender Schichtdicke verschieben sich der Kohlenstoff- und der Stickstoff-Peak der mit Sauerstoff präparierten Oberfläche um 0,1 eV zu hö-



- (a) C 1s Peakfit von CoPc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert
 (b) N 1s Peakfit von CoPc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert
 (c) Co 2p Spektren von CoPc auf TiO_2 ohne O_2 präpariert

Abbildung 4.29: Schichtdickenabhängige Spektren von CoPc auf Rutil TiO_2 mit (110)-Orientierung, das ohne Sauerstoff getempert wurde: a) C 1s, b) N 1s, c) Co 2p. In den C 1s und Co 2p Spektren ist kein Hinweis auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung zu erkennen. Nur im N 1s ist bei höherer Bindungsenergie als der des Hauptpeaks eine Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente erkennbar (grün ausgemalt), die etwas größer ist als die Vergleichbare für die Präparation mit Sauerstoff.

Tabelle 4.5: Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der CoPc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind für die C-1 Komponenten absolute und für die C-2 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.

		C 1s			
FePc		dicker Film		1 ML	
		BE(C-1)	$\Delta\text{BE}(\text{C-2})$	BE(C-1)	$\Delta\text{BE}(\text{C-2})$
$\text{TiO}_2(110)$	$+\text{O}_2$	284,5	+1,3	284,6	+1,3
	$-\text{O}_2$	284,4	+1,3	284,7	+1,3

Tabelle 4.6: Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der CoPc auf Rutil Experimente. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

FePc	N 1s		
	dicker Film BE(N-1)	1ML BE(N-1)	
TiO ₂ (110)	+O ₂	398,9	399,0
	-O ₂	398,9	399,1

herer Bindungsenergie, wofür wegen des einheitlichen Verhaltens eine Bandverbiegung der Eisen(II)-Phthalocyanin Moleküle aufgrund der vom Substrat übertragenen Ladung verantwortlich sein kann. Bei der Präparation ohne Sauerstoff verschiebt sich der Stickstoff-Peak um 0,2 und der Kohlenstoff-Peak um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie. Diese kleinen Unterschiede zwischen den Präparationen können bedeuten, dass die Auswirkungen durch die Präparation ohne Sauerstoff größer sind oder dass das Runden der Werte zu diesen Abweichungen führt. Da gleichzeitig der Energieabstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente gleichbleibt, erscheint der zweite Fall wahrscheinlicher. Die Spektren der Organik zeigen somit für CoPc nur geringe Auswirkungen durch die Grenzfläche.

Die Ergebnisse der verschiedenen Experimente lassen sich so zusammenfassen:

1. Die Grenzflächen-Wechselwirkung findet bei Rutil-Titandioxid über den Stickstoff der Phthalocyanine und nicht über das Metallzentrum statt. Wobei die Grenzflächen-Wechselwirkung in einer Besetzung des LUMOs, also einem Ladungstransfer auf das Molekülgerüst, zu bestehen scheint. Als organischer Halbleiter reagieren die Übergangsmetall-Phthalocyanine darauf mit einer Bandverbiegung, was an den Verschiebungen für die Kohlenstoff- und Stickstoff-Signale an der Grenzfläche zu höheren Bindungsenergien ablesbar ist.
2. Die intensivere Grenzflächen-Wechselwirkungskomponenten von FePcF₁₆, verglichen mit FePc, im Stickstoff-Spektrum zeigen, dass die Fluorierung die Reaktivität der Übergangsmetall-Phthalocyanine erhöht.
3. Die Verwendung unterschiedlicher Oberflächenorientierungen der Rutil-Einkristalle, die laut Literatur unterschiedlich reaktiv sein sollen, stellte keinen signifikanten Unterschied dar, wenn die Intensität der Grenzflächen-Wechselwirkungskomponenten verglichen werden.
4. Eine moderate Variation der Defekte, indem im letzten Tempersschritt Sauerstoff angeboten oder nicht angeboten wird, zeigt sehr ähnliche Ergebnisse, was

auf einen geringeren Einfluss dieses Parameters hindeutet.

5. Versuche mit zwei verschiedenen Synchrotron-Anregungsenergien zeigen, dass die Defekte eher im Kristallinneren sind, wodurch
6. Die intensivste Grenzflächen-Komponente wurde für FePcF_{16} auf einem Rutilsubstrat mit (100)-Orientierung beobachtet, welches durch eine Präparation mit sehr hohen Sputterspannungen und mehreren Temper-Schritten ohne Sauerstoff viele Defekte und eine hexagonale Oberflächenstruktur aufwies. Die Kristallstruktur scheint also einen wesentlichen Einfluss auf die Grenzflächen-Wechselwirkung zu haben.
7. Übergangsmetall-Phthalocyanine mit einem Cobalt-Metallzentrum zeigen, in deutlichem Gegensatz zu vielen anderen Substraten, eine geringere Wechselwirkungskomponente als solche mit einem Eisen-Metallzentrum.

Auf die eingangs aufgestellten Leitfragen lassen sich jetzt Antworten geben. Die Fragen waren:

- Wie kommen die unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur zustande?
- Lässt sich die Zahl an Defekten mit einer Grenzflächen-Wechselwirkung korrelieren?

Die Antwort auf die erste Frage ist, dass es stark von der Präparation abzuhängen scheint. Bei genauem Lesen der Präparationsbeschreibung der Veröffentlichung von *Palmgren et al.* [27] lässt sich vermuten, dass die Präparation zu vielen Defekten geführt hat und möglicherweise das Substrat ähnlich zu dem Fall mit der hexagonalen Struktur in dieser Arbeit ist, da in der Präparation beschrieben wird, dass eine Kalium-Kontamination entfernt worden wäre und die Präparation „zu eher defektreichen Oberflächen“ (2. Seite, letzte Zeile der linken Spalte bis 3. Zeile der rechten Spalte; [27]) geführt hätte. Vor allem wird beschrieben, dass das LEED-Bild eine gewisse Störung der Oberfläche zeigen würde, die auch als Vorstufe der 1×2 Struktur gedeutet werden könnte (Paraphrase von der 4. Zeile der rechten Spalte bis zur 9. Zeile der rechten Spalte auf der 2. Seite).

Als Abschluss zur ersten Frage und als Antwort auf die zweite Frage ist zu sagen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit den Eindruck gestärkt haben, dass die Struktur und Ordnung der Oberfläche einen stärkeren Einfluss auf die Grenzflächen-Wechselwirkung hat als die reine Zahl an Defekten. Womit diese ursprüngliche Hypothese, dass die Zahl der Defekte entscheidend für die Grenzflächen-Wechselwirkung sei, zurückgewiesen werden muss, da andere Effekte, die damit korrelieren, wie eine deutliche Störung der Oberflächenstruktur entscheidender sind. Vielleicht ist die Ordnung deshalb so entscheidend, weil dadurch die sterische Zugänglichkeit der Defekte gesteuert wird.

4.3 Strontiumtitanat

4.3.1 Präparationsmethode I

4.3.1.1 Charakterisierung des Substrats

Die von uns verwendeten Kristalle sind Niob-dotierte Strontiumtitanat (Nb:SrTiO_3) Einkristalle mit (100)-Orientierung. Strontiumtitanat wird, vergleichbar zu Rutil-Titandioxid, durch Sauerstoffvakanzten halbleitend. Dieser Effekt lässt sich sehr effektiv durch Dotierungen verstärken. Dieser Unterschied fällt makroskopisch auf: Reine Strontiumtitanat Einkristalle sind klar und durchsichtig, während dotierte Einkristalle grünlich-schwarz sind.

In einem allgemeinen Übersichtsspektrum, das zur Illustration der zu erwartenden Peaks gezeigt wird, sollten daher nur Signale von den vier den Kristall aufbauenden Elementen, nämlich Sauerstoff, Titan, Strontium und minimal Niob, zu sehen sein. Wenn wir uns Abbildung 4.30 anschauen, wird das bestätigt. Die Dotierung mit 0,5 Gewichtsprozent Niob ist knapp oberhalb der Nachweisgrenze der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, daher ist nur ein kleines, aber erkennbares Signal im Übersichtsspektrum zu sehen. Wie schon beim Titandioxid gibt es die verschiedenen Signale von Sauerstoff und Titan, von denen wieder der O 1s und der Ti 2p Peak für die Auswertung herangezogen werden. Außerdem gibt es mehrere Strontium-Signale, von denen vor allem der Strontium 3p Peak ($3p_{3/2}$ BE = 270 eV, $3p_{1/2}$ BE = 280 eV) und der Strontium 3d Peak (BE = 134 eV) intensiv und sensitiv genug für die Auswertung sind. Im Zuge dieser Arbeit wurde vor allem das Sr 3d Signal zur Auswertung herangezogen, da es aufgrund seines größeren Wechselwirkungsquerschnitts intensiver ist. Ein Argument gleichzeitig für und gegen die Verwendung des Sr 3p Signals (BE = 270 – 280 eV) ist, dass es eine ähnliche Bindungsenergie wie der Kohlenstoff (BE = 285 eV) aufweist, so dass eine Messung Substrat und aufgedampfte Organik gleichzeitig zeigt. Dies kann aber die eindeutige Zuordnung von Veränderungen zum Substrat oder der Organik erschweren, weswegen das Sr 3d Signal bevorzugt wurde.

Eine sehr entscheidende Frage bei den Strontiumtitanat Substraten war, welche Ionen die äußerste Schicht des Kristalls bestimmen: Liegt eine SrO- oder eine TiO_2 -Terminierung vor? Um diese Frage zu klären, wurden folgende analytische Methoden benutzt: Zum einen wurde die Austrittsarbeit bestimmt, da nach *Chambers et al.* [55] ein starker Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der Terminierung der Oberfläche besteht: Für STO Einkristalle mit einer (100)-Orientierung, die eine SrO-Terminierung aufweisen, wurden in dieser Veröffentlichung niedrige Austrittsarbeiten im Bereich 3,1 bis 3,6 eV gefunden. Während eine TiO_2 -Terminierung deutlich höhere Austrittsarbeiten von 4,5 bis 4,8 eV ergab. Die Austrittsarbeiten für

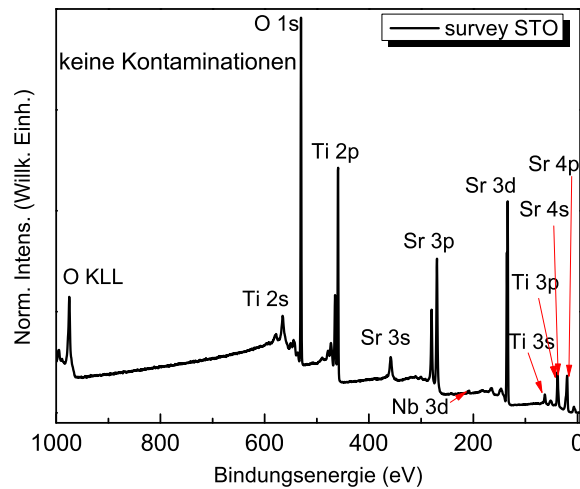


Abbildung 4.30: Allgemeines Überblicksspektrum von Strontiumtitanat zum Zeigen der messbaren Signale.

unsere Experimente nach der Präparationsmethode I lagen um den Wert 3,9 eV und somit zwischen den Grenzen der jeweiligen reinen Terminierungen nach Chambers. Diese Werte der Austrittsarbeit werden so gedeutet, dass keine reine, sondern eine gemischte Terminierung der Oberfläche vorliegt, mit vielleicht etwas größeren Anteilen an Strontiumoxid. Wie diese Mischung aussieht, wurde in den vorliegenden Experimenten nicht geklärt. Es sind folgende Möglichkeiten vorstellbar: Einerseits kann die Oberfläche aus vielen kleineren Domänen bestehen, wobei jede Domäne nur eine Terminierung aufweist. Da die Photoemissionsspektren über einen Ausschnitt der Probe mitteln, sieht es hinterher wie eine Mischung aus. Andererseits könnte die Oberfläche aus einer geschlossenen Schicht mit TiO_2 -Terminierung bestehen, auf der sich einzelne, kleine Inseln mit SrO-Terminierung befinden. Die zweite Methode zur Bestimmung der Oberflächenterminierung ist die Röntgenphotoelektronen-Beugung (XPD). Hierbei haben wir uns in dieser Arbeit darauf konzentriert die Intensitätsverteilungen für einzelne Vorwärtsstreu-Richtungen des Kristalls für die den STO-Kristall bildenden Elemente zu bestimmen. Unter Berücksichtigung der Literatur [113][123] und aus der Beobachtung der eigenen Ergebnisse wurde das empfindlichste Signal, das Strontium 3d Signal, verwendet. Die Literatur hat die größte Empfindlichkeit für die Terminierung im Sr 3d Signal in einem Winkelbereich zwischen 15° und 24° gefunden, wobei ein intensives Signal bei 17° mit einer halbhoheren Schulter bei 22° als Hinweis auf eine TiO_2 -Terminierung interpretiert wird [113][123]. Wenn die beiden Signale gleich hoch sind, bedeutet das nach der Literatur eine SrO-Terminierung. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden nicht aus mehre-

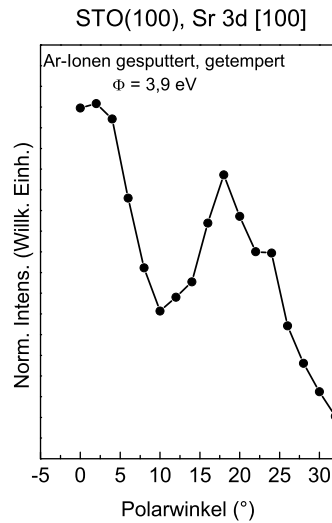


Abbildung 4.31: Sr 3d winkelabhängige Intensitätsverteilung für die [100]-Vorwärtsstreurichtung bei der Präparation nach Methode I. Das lokale Maximum bei 17° mit der Schulter bei 24° spricht laut Literatur für eine TiO_2 -Terminierung des Kristalls.

ren Messungen gemittelt, wodurch die Signale eine gewisse Schwankung aufweisen. Für mehrere Substrate, die durch eine *in vacuo*-Präparation, das heißt Sputtern und Tempern in Sauerstoff-Atmosphäre, gesäubert wurden, wurden winkelabhängige Intensitätsverteilungen wie in Abbildung 4.31 beobachtet. Die Peakform mit dem intensiven, lokalen Maximum spricht damit für eine TiO_2 -Terminierung des Kristalls. Der scheinbare Widerspruch zwischen dem Ergebnis aus der Röntgenbeugung und der Austrittsarbeit ist leicht klärbar, wenn berücksichtigt wird, dass die Austrittsarbeit sehr oberflächenempfindlich nur die oberste Schicht des Kristalls sieht, während die Röntgenbeugung viele Beiträge von tieferliegenden Kristallschichten enthält, wie *A. und T. Chassé* für die theoretische Berechnung eines experimentellen Signals nachweisen [113]. Dadurch ist der Einfluss der Oberfläche im Signal zwar geringer, dafür wird eine Information über die generelle Orientierung gewonnen, da dieser Intensitätsverlauf zeigt, dass der Kristall ins Material hinein kristallin wohlgeordnet ist und eine Vorzugsorientierung, hier eine TiO_2 -Terminierung, aufweist. Die Kristalle könnten also vom Inneren bis zur Kristalloberfläche eine TiO_2 -Terminierung besitzen, auf der an der Oberfläche Inseln oder Domänen mit SrO-Terminierung befinden. Ein solches Verhalten ist aufgrund der Sr-Segregation bei erhöhten Temperaturen aufgrund des Temperns vorstellbar. Bei der Bestimmung der Austrittsarbeit liegt der Wert zwischen den Werten der reinen Oberflächen und somit wird eine solche Oberfläche dann als mit gemischter Terminierung interpretiert.

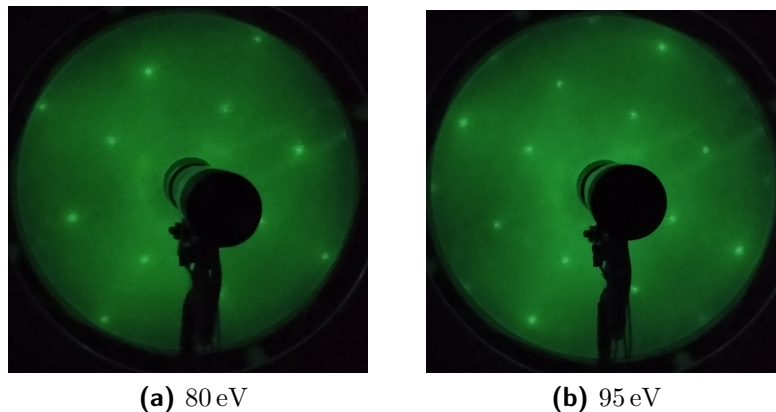


Abbildung 4.32: LEED Beugungs-Bilder von STO (100)-Kristallen, die nach der Präparationsmethode I im Vakuum präpariert wurden. Es werden Bilder bei Energien gezeigt, die auch in der Literatur verwendet wurden: a) 80 eV, b) 95 eV. Das für kubische Systeme typische Muster, die klaren Punkte und das Fehlen eines Untergrundsignals zeigen, dass die Oberfläche wohlgeordnet ist.

Wie die bisher gezeigten Ergebnisse zu den anderen Kristallsystemen zeigen, spielt die Struktur eine sehr große Rolle bei der Grenzflächen-Wechselwirkung, daher wird auch hier die Ordnung mittels LEED überprüft. Die Elektronenbeugungsbilder von STO(100) zeigen ein quadratisches Muster, wie es für kubische Kristallsysteme typisch ist. Dabei sind die Intensitätsmaxima klein und scharf begrenzt, was ein Hinweis darauf ist, dass die Anordnung der Oberfläche über große Bereiche und ohne Überstrukturen stattfindet. Dies wurde bei zwei Anregungsenergien, in diesem Fall 80 und 95 eV, überprüft.

Bei der Betrachtung der Substratspektren (O 1s, Ti 2p und Sr 3d) fällt auf, dass alle Peaks nach Aufdampfen der Organik eine Verschiebung von circa 0,2 eV zu kleinerer Bindungsenergie machen. Diese kollektive Veränderung der Peakposition ist sehr wahrscheinlich auf eine Änderung des Fermi-Niveaus zurückzuführen, wie es z. B. bei einer aufgelösten Bandverbiegung des Substrats passiert. Für alle gezeigten Peaks gilt, dass sie sowohl im Peakfit des Substrats keine zusätzlichen Signale als auch durch das Aufdampfen der Organik keine Änderung der Peakform aufweisen. Das O 1s Signal wird stets mit einer Singulett-Komponente, das Ti 2p und das Sr 3d Signal mit einer Dublett-Komponente beschrieben. Es ist möglich, dass bei einer geringeren Anregungsenergie, beispielsweise 500 eV [162], und einer Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit durch Drehen der Probe auch Oberflächen-Komponenten zu beobachten wären, wie *Kobayashi et al.* zeigen. Es fällt aber vor allem im Vergleich zum Rutil-Titandioxid auf, dass das Ti 2p Signal keine Anzeichen für ein Ti^{3+} -Signal zeigt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass

zusätzliche Elektronen von auftretenden Sauerstoffvakanzten zunächst die Niob-Ionen der Dotierung reduzieren, wobei aufgrund der Nachweisgrenze diese Änderung nicht nachvollzogen werden kann. Für verschiedene Strontiumtitanat-Kristalle berechnete stöchiometrische Verhältnisse legen zumindest nahe, dass auch hier Sauerstoffvakanzten auftreten. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden aus den Übersichtsspektren der Substrate für die jeweiligen Experimente ermittelt. Dafür werden die Peakflächen des O 1s, des Ti 2p und des Sr 3d Peaks bestimmt, mit ihrem jeweiligen Photoelektronen-Wechselwirkungsquerschnitt verrechnet, um die Zahlen vergleichen zu können, und auf die Fläche des Titan-Signals normiert, so dass nur relative Werte verglichen werden. Da die Spektren von verschiedenen Proben, in verschiedenen Experimenten ermittelt wurden, wobei vor allem schon kleinste Unterschiede in der Probenmontage und -positionierung deutliche Auswirkungen in Form von signalvergrößernder Vorwärtsstreuung und Beugungseffekten haben können, sollten nur relative Vergleiche vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind hierbei so ähnlich, dass von allen das arithmetische Mittel der stöchiometrischen Verhältnisse gebildet wurde, welches dann für Titan zu Strontium zu Sauerstoff 1:1,46:2,85 beträgt. Dieses stöchiometrische Mittel ist ein Indiz dafür, dass hier, vergleichbar zum Rutil-Titandioxid, Sauerstoff-Leerstellen entstehen und dass es einen Strontium-Überschuss gibt, denn es würde entsprechend der Summenformel (SrTiO_3) eine Stöchiometrie von 1:1:3 erwartet. Es gibt also in den in dieser Arbeit verwendeten Kristallen möglicherweise Sauerstoff-Vakanzten, aber vor allem einen deutlichen Mangel an Titan. Dieser Mangel kann teilweise schon dadurch zustande kommen, dass Strontium während der Präparation an die Oberfläche segregiert und dem entsprechend ein höherer Strontium-Anteil gemessen wird, was bei der gewählten Normierung als Titan-Mangel interpretiert wird.

4.3.1.2 Aufdampfen von CoPcF_x -Schichten

Der nächste experimentelle Schritt nach der Charakterisierung des Substrats ist das Aufdampfen einer Organik, in diesem Fall Cobalt-Phthalocyanin, darauf. Bei der Beschreibung der Organik-Spektren fangen wir mit dem C 1s Spektrum an (s. Abb. 4.34a). Hier muss vorausgeschickt werden, dass bei den Peakfits der dünnen Schichten, insbesondere den Monolagen, der Untergrund des Sr 3p Signals abgezogen werden muss. Bei einer 6,90 nm dicken CoPc-Schicht, die für die Beschreibung einer von keinem Substrat beeinflussten Organik-Schicht benutzt wird, werden vier Komponenten verwendet. Diese Komponenten sind, in guter Übereinstimmung mit der vorhandenen Literatur zu Übergangsmetall-Phthalocyaninen [163][136][106], zum einen die C-1 Komponente, die den aromatischen, C-C gebundenen Kohlenstoffatomen aus den Benzolringen des Moleküls zugeordnet wird, mit ihrem Satelliten (S(C-1)) und die C-2 Komponente, die den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatomen aus den Pyrrolringen des Moleküls zugeordnet wird, und der dazugehörige S(C-2) Satellit.

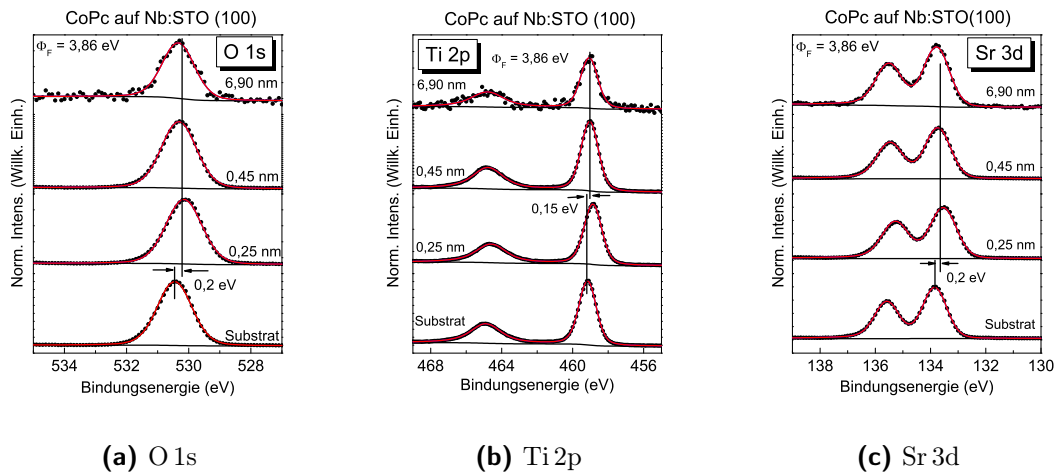


Abbildung 4.33: Schichtdickenabhängige Substratspektren für verschiedene Schichten von CoPc auf Strontiumtitanat(100): a) O 1s, b) Ti 2p, c) Sr 3d.

Die Hauptkomponente des C 1s-Signals ist die C-1 Komponente. Sie befindet sich für die dicke Schicht bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV, die C-2 Komponente liegt bei einer Bindungsenergie von 285,9 eV. Damit folgt dieser Peakfit dem Vorgehen wie er oben beschrieben wurde. Erneut wird mit abnehmender Schichtdicke eine Verbreiterung der Signale beobachtet. Eine Verbreiterung des Signals kann zum Beispiel auf unterschiedliche Adsorptionsplätze, die auch unterschiedliche Adsorptionsenergien aufweisen, zurückgeführt werden. Es sind auch andere Effekte, wie eine Unordnung der Moleküle an einigen Adsorptionsplätzen, denkbar, diese führen dazu, dass es eine Verteilung an möglichen Zuständen gibt. Beides ist eine Erklärung für die beobachtete Verbreiterung des Spektrums. Mit abnehmender Organik-Schichtdicke verschiebt sich die C-1 Komponente um 0,3 eV zu höherer Bindungsenergie, wobei der Abstand zum dazugehörigen Satelliten um 0,05 eV zunimmt. Die C-2 Komponente verschiebt sich um 0,12 eV zu höherer Bindungsenergie und der dazugehörige Satellit nähert sich um 0,1 eV seinem dazugehörigen Signal an. Die unterschiedliche Verschiebung der Komponenten mit abnehmender Schichtdicke kann mehrere Ursachen haben: Zum einen könnte das Photoelektronen-Loch eine unterschiedliche Abschirmung in der unterschiedlichen chemischen Umgebung (C-C im Vergleich zu C-N) erfahren. Und zum anderen könnte ein Ladungstransfer auf das Molekül vom Substrat mit gleichzeitiger Rückbindung die Elektronendichte im System und damit die Bindungsenergien der Elektronen verändern. Von den beiden Möglichkeiten erscheint die Abschirmung etwas unwahrscheinlicher, da die Abschirmung seltener zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt.

Als nächstes wird hier das Stickstoff Spektrum betrachtet. Wieder wird das Spek-

trum nur mit einer Hauptkomponente und dazugehörigem Satelliten betrachtet. Für einen dicken Film Cobalt-Phthalocyanin liegt die Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von 399,05 eV und der dazugehörige Satellit bei 1,85 eV höherer Bindungsenergie. Wie bei allen entsprechenden Spektren vorher wird eine Verbreiterung mit abnehmender Schichtdicke beobachtet. Bei der Verringerung der Schichtdicke verschiebt sich die Hauptkomponente um 0,18 eV zu höherer Bindungsenergie, gleichzeitig verringert sich der Abstand des Satelliten zu seiner Komponente auf 1,54 eV. Wie schon für den Kohlenstoff kann dieses Verhalten eine Reaktion auf einen Ladungstransfer sein. Es ist für die Grenzfläche keine zusätzliche Stickstoff-Komponente zu beobachten, wie es bei den Rutil-Ergebnissen der Fall war. Dies stellt einen großen Unterschied zwischen den beiden Oxid-Systemen, Rutil-Titandioxid und Strontiumtitanat, dar: Wenn eine Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen Strontiumtitanat und darauf aufgedampften Übergangsmetall-Phthalocyaninen auftritt, dann ist der Stickstoff nicht so prominent daran beteiligt wie beim Rutil.

Zuletzt wird noch genauer auf das Spektrum des Metalls geschaut, den Co 2p_{3/2} Peak. Für eine 6,9 nm dicke Schicht CoPc befindet sich das Hauptsignal bei einer Bindungsenergie von 780,7 eV. Die Flanke zu höherer Bindungsenergie des Hauptsignals ist geprägt von der komplizierten, hier nicht analysierten Multiplett-Struktur des Cobalts, die sogar zu einer deutlichen Schulter bei 782,8 eV führt. Mit abnehmender Schichtdicke sind zwei Effekte zu beobachten: Einerseits verschiebt sich die Position des Hauptsignals sukzessive um insgesamt 0,1 eV zu höherer Bindungsenergie und zum anderen wird zusätzliche Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie als dem Hauptsignal sichtbar. Da diese zusätzliche Intensität mit abnehmender Schichtdicke zunimmt und sie ihr Intensitätsmaximum bei der dünnsten Schicht von ungefähr 0,25 nm, was eine sub-Monolage Organik ist, aufweist und die Bindungsenergie dieser zusätzlichen Intensität bei 778,8 eV ist, handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Grenzflächen-Wechselwirkung. In der Literatur wird ein solcher bei 2 eV niedrigerer Bindungsenergie als der Hauptpeak befindlicher Peak [164], der mit abnehmender Schichtdicke auftaucht, als Hinweis für einen Elektronentransfer auf das Metallzentrum beschrieben. Das Auftauchen eines Signals bei dünnen Schichten, die von der Grenzfläche beeinflusst werden, ist ein Hinweis, dass das Signal durch eine Wechselwirkung an der Grenzfläche ausgelöst sein kann. Bei zweiwertigen Metall-Ionen, wie bei den verwendeten Übergangsmetall-Phthalocyaninen wird in der Literatur ein Signal beobachtet, das eine 2 eV niedrigere Bindungsenergie als der Hauptpeak der dicken Schicht hat. Da der Hauptpeak für ein zweifach positiv-geladenes Ion steht, bedeutet eine 2 eV niedrigere Bindungsenergie nach der Faustformel der Oxidationsstufen beim Silizium, dass die Oxidationszahl um zwei kleiner sein muss als die des Hauptpeaks. Wenn ein zweiwertiges Ion zweifach reduziert wird, erhält man das neutrale, ungeladene Metall bzw. in den Spektren ist das Signal bei einer Bindungsenergie zu sehen, die der Position eines neutralen Metall entspricht. Damit die Ionen

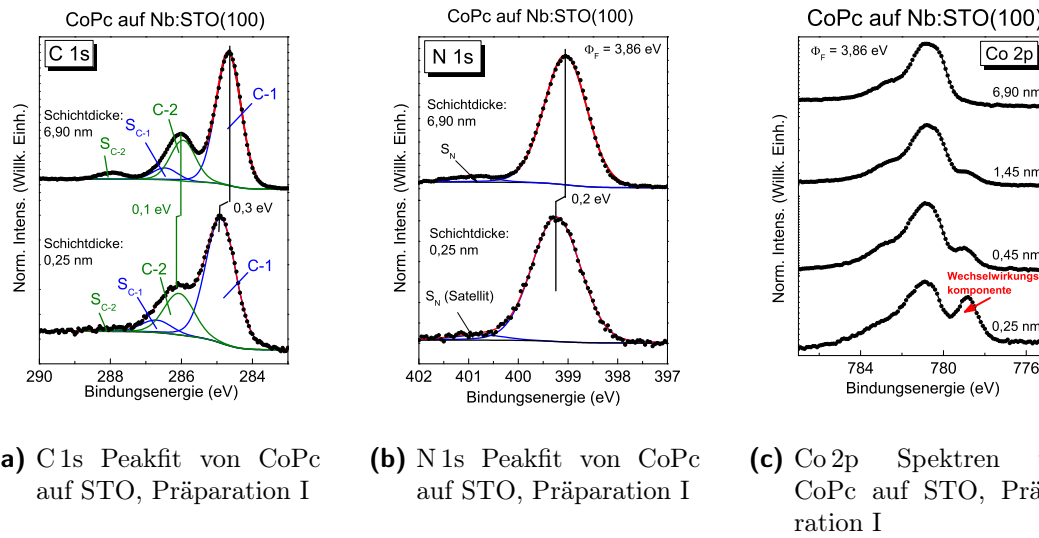


Abbildung 4.34: Peakfits des a) C 1s und b) N 1s Spektrums sowie das Spektrum des Co 2p Signals (c) für CoPc auf Strontiumtitanat(100).

reduziert werden, müssen Elektronen auf das Übergangsmetall übertragen werden. Daher wird so ein Peak in einem ionischen System als Ladungstransfer-Komponente interpretiert. In der zitierten Literatur wird dies für Metall- und Metalloxidsubstrate beobachtet, wobei der Ladungstransfer meistens so stark ist, dass für die Grenzfläche nur die Ladungstransfer-Komponente beobachtet wird [126][164][153][165][166][167]. Ein solcher Ladungstransfer ist in der Metallorganik häufig mit einer Rückbindung des Gerüsts, welches das Metall koordiniert, zu dem Bindungspartner des Metalls verbunden. Eine solche Rückbindung kann für die Verschiebungen der C 1s und N 1s Spektren verantwortlich sein. Die Tatsache, dass in unseren Experimenten sowohl die Hauptkomponente als auch eine Grenzflächen-Komponente zu beobachten sind, ist ein starker Hinweis darauf, dass es unterschiedliche Bindungsplätze auf der Oberfläche gibt, von denen die Mehrheit keine elektrochemische Wechselwirkung mit der Organik eingeht. Ein kleiner Teil geht eine starke elektrochemische Wechselwirkung, mutmaßlich einen Ladungstransfer, ein.

Wie schon für Rutil-Titandioxid stellt sich die Frage und soll hier möglichst beantwortet werden: Sind durch die Fluorierung der Organik Unterschiede in der Wechselwirkung zu beobachten? Die Substratsignale des STO(100) zeigen keine veränderte Signalform sowohl für das reine Substrat als auch nach dem Aufdampfen von CoPcF₁₆, so dass am Substrat keine Hinweise für eine Grenzflächen-Wechselwirkung abgelesen werden können. Auch die Position der Peaks ändert sich kaum durch das Aufdampfen: Die Bindungsenergie unterscheidet sich um 0,1 eV zwischen Substrat und dickster Schicht der Organik.

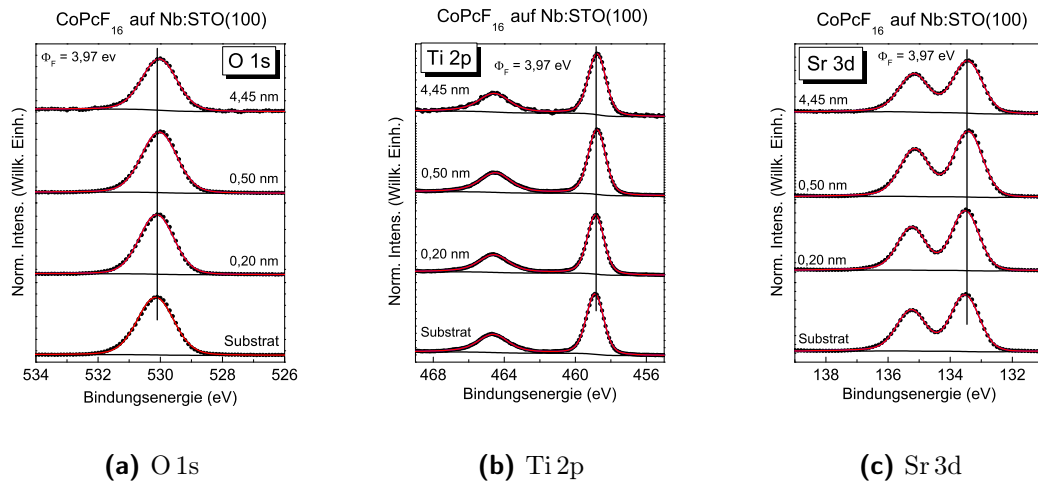


Abbildung 4.35: Substratspektren für verschiedene Schichten von CoPcF₁₆ auf Strontiumtitanat. a) O 1s, b) Ti 2p, c) Sr 3d. Es ist keine Veränderung durch das Aufdampfen der Organik zu erkennen.

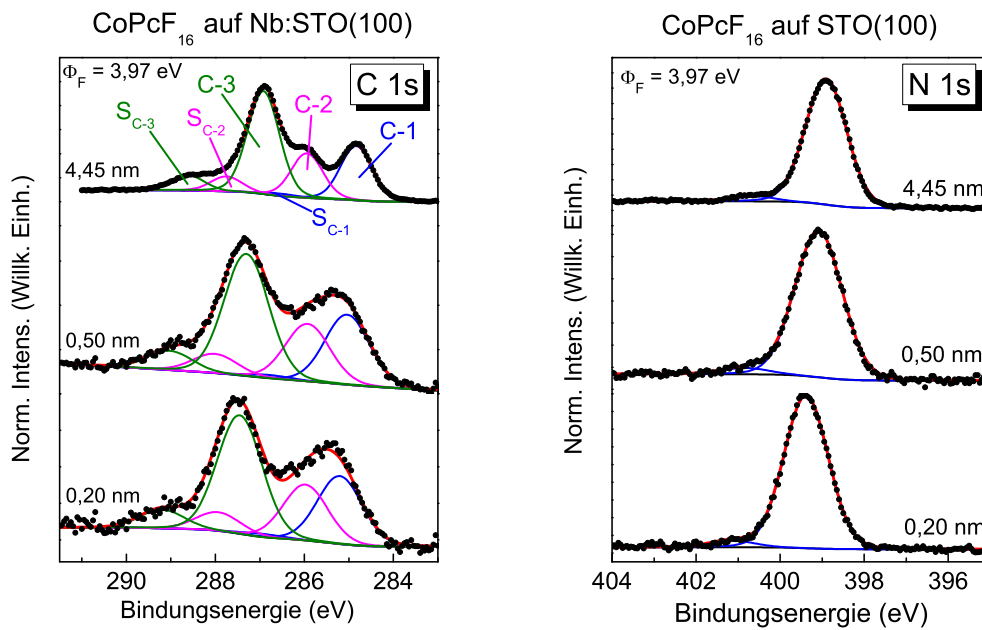
Als nächstes werden die Spektren der Organik analysiert. Das C 1s Spektrum in Abb. 4.36a zeigt bei einer 4,45 nm dicken Schicht die typische Spektrenform für ein perfluoriertes Übergangsmetall-Phthalocyanin: Der intensivste Peak, der der C-3 Komponente zugeordnet wird, liegt in der Mitte, was hier eine Bindungsenergie von 287,19 eV bedeutet. Die von der C-2 Komponente gebildete Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie hat eine Position von 285,94 eV. Der Peak der C-1 Komponente liegt bei einer Bindungsenergie von 284,83 eV. Die Peakbreite nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu. Mit abnehmender Schichtdicke ändert sich außerdem die Peakform, da sich der Peak der C-2 Komponente zu niedrigerer Bindungsenergie in Richtung des Peaks der C-1 Komponente verschiebt, während die C-1 Komponente sich mit abnehmender Schichtdicke um 0,37 eV zu höherer Bindungsenergie verschiebt. Der Peak der C-3 Komponente verschiebt sich mit abnehmender Schichtdicke um 0,26 eV zu höherer Bindungsenergie. Die Verhältnisse der Peakflächen von Peak und dazugehörigen Satelliten ergeben für den dicken Film 1:1:2 von C_C (Benzol-Kohlenstoffatome) zu C_N (Pyrrol-Kohlenstoffatome) zu C_F (Kohlenstoffe mit einer Fluorbindung). Mit abnehmender Schichtdicke nimmt der Anteil der C-3 Komponente und ihres Satelliten um 1,7%, bezogen auf die gesamte Peakfläche, ab, während die Anteile der C-1 Komponente um 0,8% und der C-2 Komponente um 0,9%, bezogen auf die gesamte Peakfläche, zunehmen. Aus theoretischen Überlegungen ist es naheliegender die Abnahme komplett als Zunahme von der C-1 Komponente um 1,7% zu sehen, da aus den C_F-Kohlenstoffen, die ihre Fluor-Atome verlieren, C_C-Kohlenstoffe werden. Da der S_{C-1}-Satellit mit der C-2 Komponente unter einem Peak liegt, rechnet der Fit dies vielleicht der C-2 Komponente zu, aber chemisch-praktisch handelt

es sich um die C-1 Komponente. Wenn dieser relative Anteil in ganze Kohlenstoff-Atome eines Moleküls umgerechnet werden soll, die ein Fluor-Atom verlieren, ist das weniger als ein Kohlenstoff-Atom pro Molekül, das sein Fluor-Atom verliert. Diese Änderung der Peakflächen-Anteile ist ein Hinweis darauf, dass möglicherweise das Molekül einige Fluoratome verliert, was aber in den weiter unten besprochenen F 1s Spektren klarer erkennbar sein sollte und auch dort quantifiziert wird.

Zur Beschreibung des Stickstoff-Signals (vgl. Abb. 4.34b) reicht es erneut für alle Schichtdicken aus, vergleichbar zu Cobalt-Phthalocyanin, das Signal mit einer Komponente und einem dazugehörigen Satelliten zu beschreiben. Mit abnehmender Schichtdicke wird wieder eine Verbreiterung des Signals beobachtet. Der Satellit ist für alle Schichtdicken in einem Abstand von 1,75 eV vom Hauptsignal. Dieses Hauptsignal verschiebt sich mit abnehmender Schichtdicke sukzessive zu höherer Bindungsenergie. In Zahlen bedeutet das, das Hauptsignal verschiebt sich von 398,91 eV für die dicke Schicht über 399,09 eV für eine 0,50 nm dicke Schicht zu 399,38 eV für eine sub-Monolage (0,20 nm). Eine solche Verschiebung ist vorstellbar für eine veränderte Polarisierung durch die Grenzfläche oder für die Rückbindung des Molekülgerüsts zum Substrat nach einem Ladungstransfer auf das Metallzentrum.

Der dritte zu analysierende Peak ist der Co 2p_{3/2} Peak. Bei der dicken Schicht befindet sich das Peakmaximum bei einer Bindungsenergie von 780,9 eV. Die ausgeprägte Multiplett-Struktur befindet sich bei höherer Bindungsenergie und zeigt bei 783,0 eV eine ausgeprägte Schulter zum Hauptpeak. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der Hauptpeak zu höherer Bindungsenergie, um für eine Schicht von 0,20 nm eine Bindungsenergie von 781,2 eV zu haben. Zusätzlich bildet sich eine Elektronentransfer-Komponente aus, welche für die dünnste Schicht intensiver ist als die Hauptkomponente des Co 2p_{3/2} Peaks. Somit verhält sich das Metallzentrum des perfluorierten Cobalt-Phthalocyanin analog zu seiner unfluorierten Form. Da die Elektronentransfer-Komponente bei CoPcF₁₆ etwas intensiver als bei CoPc ist, müssen mehr Moleküle eine solche Wechselwirkung haben. Der Grund für die unterschiedliche Zahl an Wechselwirkungen könnte auf eine unterschiedliche räumliche Anordnung der Organikmoleküle auf der Probe aufgrund der unterschiedlichen Moleküldurchmesser oder auf Unterschiede in der Reaktivität mit der Strontiumtitanat-Oberfläche zurückgeführt werden, was wiederum auch die räumliche Struktur beeinflussen kann.

Als vorletzter Peak der Organik wird das F 1s Spektrum betrachtet, siehe Abb. 4.37b. Zur Beschreibung des Peaks für einen dicken Film wird eine Hauptkomponente und ein dazugehöriger Satellit verwendet. Der Hauptpeak befindet sich bei 687,16 eV, der Satellit bei 688,75 eV und zusätzlich findet sich bei einer Bindungsenergie von 685,14 eV mit einem Anteil von 0,8% der Rest einer zusätzlichen Komponente, die mit abnehmender Schichtdicke an Intensität zunimmt. Für den dicken Film beträgt der Anteil der Hauptkomponente 91,3% und der Anteil des Satelliten



(a) C 1s Peakfit von CoPcF₁₆ auf STO

(b) N 1s Peakfit von CoPcF₁₆ auf STO

Abbildung 4.36: Peakfits von CoPcF₁₆ auf Strontiumtitanat: a) C 1s, b) N 1s. Die C-3 Komponente nimmt zur Grenzfläche hin ab, was ein Hinweis auf die Abspaltung von Fluor-Atomen an der Grenzfläche ist. Das N 1s-Spektrum zeigt keinen Hinweis auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung.

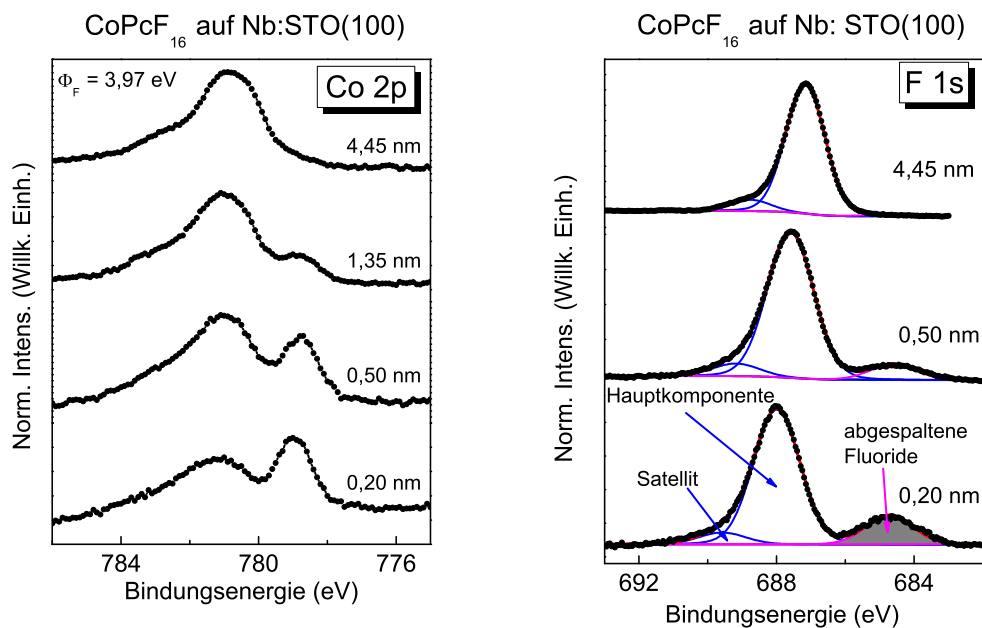
(a) Co 2p Spektren von CoPcF₁₆ auf STO(b) F 1s Peakfit von CoPcF₁₆ auf STO

Abbildung 4.37: Co 2p_{3/2} Spektrum (a)) und F 1s Peakfit (b)) von CoPcF₁₆ auf Strontiumtitanat(100). Im Cobalt-Spektrum gibt es eine Ladungstransfer-Komponente an der Grenzfläche. Die Wechselwirkung ist so stark, dass die Ladungstransfer-Komponente intensiver als der Hauptpeak ist und Fluor-Atome abgespalten werden (grau ausgemalt).

7,9%. Mit abnehmender Schichtdicke reduziert sich sowohl der Anteil des Satelliten als auch der Hauptkomponenten, während der Anteil der Extrakomponenten zunimmt. Für die zweite Organikschicht verringert sich der Anteil der Hauptkomponente an der gesamten Peakfläche auf 83,7%, der Anteil des Satelliten verringert sich auf 7,3% und der Anteil der Extrakomponente steigt auf 9,0%. Bei der dünnsten Schicht, 0,20 nm, verringert sich der Anteil des Hauptpeaks noch einmal auf 76,7% und der Anteil des Satelliten auf 6,7%, während der Anteil der Extrakomponente auf 16,6% zunimmt. Die Bindungsenergie der Extrakomponenten liegt für die dünneren Schichten etwas niedriger als für die dicke Schicht: Bei der 0,50 nm dicken Schicht verschieben sich der Hauptpeak und der dazugehörige Satellit um 0,43 eV zu höherer Bindungsenergie und gleichzeitig verschiebt sich die Extrakomponente um 0,55 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Für die dünnste Schicht verschieben sich der Hauptpeak und sein Satellit noch mal um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie ($BE(F-1) = 687,99 \text{ eV}$) und das Maximum der Extrakomponente liegt bei 684,71 eV. Eine Bindungsenergie um 684,7 eV wird in der Literatur für Bindungen in Metallfluoriden, wie z.B. Ti-F [159][160], gefunden, was ein Hinweis darauf ist, dass von dem perfluorierten Molekül einige Fluor-Atome abgespalten werden, die dann an reaktiven Stellen der Oberfläche gebunden werden. Wenn man die relativen Anteile in Atome umrechnet, bedeutet ein Prozentsatz von 16,6% bei 16 Fluor-Atomen eine Abspaltung von zwei bis drei Fluor-Atomen pro Molekül für die sub-Monolage. Die Beobachtung, dass Fluor-Atome abgespalten werden, passt zu der Veränderung des C 1s Spektrums, wobei der Effekt quantitativ im F 1s Spektrum größer ist, da schätzungsweise zwei bis drei Fluor-Atome abgespalten werden, während weniger als ein Kohlenstoff-Atom sein Fluor-Atom verliert. Mit abnehmender Schichtdicke wird wieder eine Verbreiterung des Signals beobachtet.

Zum Schluss wird das F KLL Auger-Signal (Abb. 4.38) ausgewertet. Das Peakmaximum der dicken Schicht liegt bei einer kinetischen Energie von 655,5 eV. Zusammen mit der Bindungsposition des F 1s Signals von 687,16 eV ergibt das einen modifizierten Auger-Parameter von $\alpha'(4,45 \text{ nm}) = 1342,7 \text{ eV}$. Für die dünnste Schicht, ungefähr 0,20 nm, liegt das Peakmaximum des F KLL bei 655,7 eV. Das Peakmaximum des F 1s liegt für diese Schicht bei einer Bindungsenergie von 687,99 eV, womit sich ein modifizierter Auger-Parameter von $\alpha'(0,20 \text{ nm}) = 1343,7 \text{ eV}$ ergibt. Die daraus berechnete dynamische Relaxationsenergie beträgt $R_D = 0,5 \text{ eV}$. Dieser Wert für die Relaxationsenergie zeigt, dass in diesem Experiment auch Endzustandseffekte bei der Lage der Signale eine Rolle spielen. Mögliche Effekte können hierbei eine Polarisation wie z. B. eine Ladungsabschirmung oder sogar eine Rückbindung an das Substrat zur Verringerung der durch den Ladungstransfer vom Substrat auf das Molekül erhöhten Elektronendichte.

Das Ergebnis, dass fluorierte Phthalocyanine einige Fluor-Atome an der Grenzfläche verlieren, war zumindest für eine Rutil-Titandioxid Kristalloberfläche mit (100)-Orientierung sowie mit einer hexagonalen Struktur beobachtet worden (vgl. Abb.

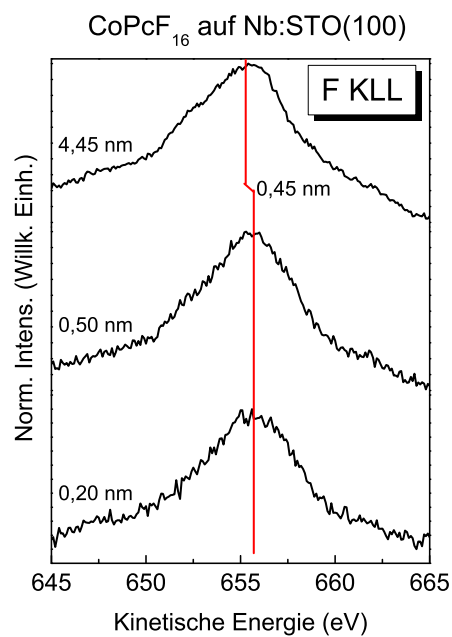


Abbildung 4.38: Schichtdickenabhängige Spektren des F KLL-Signals für CoPcF₁₆ auf Strontiumtitanat mit (100)-Orientierung. Mit abnehmender Schichtdicke gibt es eine kleine Verschiebung zu höherer kinetischer Energie.

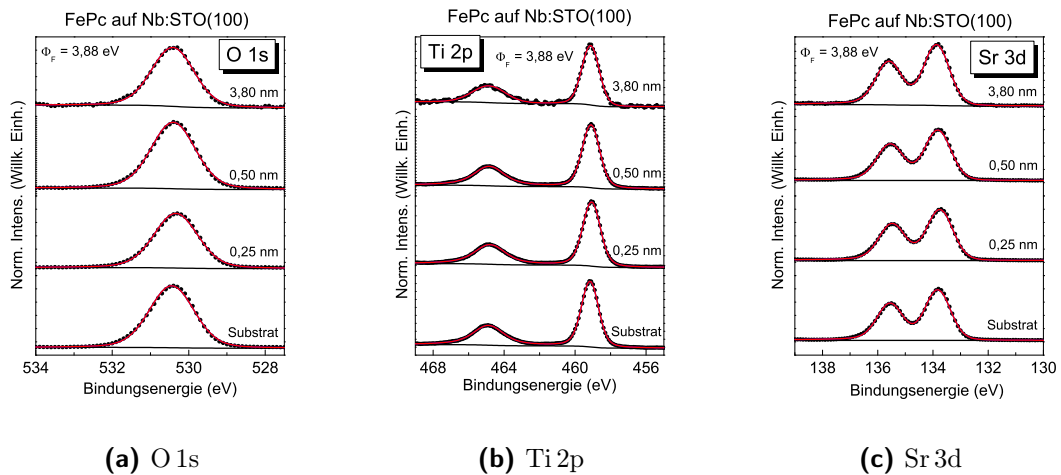


Abbildung 4.39: Substratspektren für verschiedene Schichten von FePc auf STO(100): a) O 1s, b) Ti 2p, c) Sr 3d.

4.27a). Bei Rutil war dies aber das Ausnahmebeispiel einer sehr reaktiven Oberfläche. Daher gilt es durch weitere Versuche mit perfluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen, wie z. B. FePcF_{16} , auf Strontiumtitanat zu beobachten, ob es sich auf STO auch um eine Ausnahme handelt oder Strontiumtitanat möglicherweise eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung als Rutil-Titandioxid aufweist.

4.3.1.3 Aufdampfen von FePcF_x -Schichten

Um weitere Informationen über die Grenzflächen-Wechselwirkung zu erhalten, wird, wie beim Rutil-Titandioxid, als nächstes die Organik verändert. Es wird Eisen(II)-Phthalocyanin auf eine Strontiumtitanat-Oberfläche mit (100)-Orientierung aufgedampft.

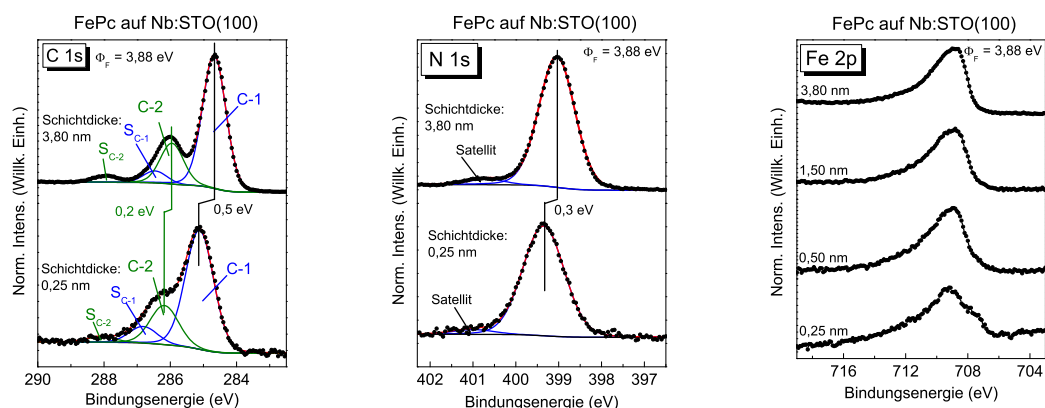
Es wird wieder mit der Betrachtung der Substratsignale begonnen. Für alle Peaks wird jeweils nur eine Komponente gebraucht und die Peaks zeigen, und damit ähnlich zu CoPc, keine Verschiebung der Peakposition mit zunehmender Organik-Schichtdicke. Außerdem ist keine Veränderung der Peakform durch das Aufdampfen der Organik zu beobachten.

Es ist davon auszugehen, dass sich die mutmaßlich interessanteren Ergebnisse in den Organik-Spektren finden. Es wird mit dem C 1s Spektrum begonnen. Für eine dicke Schicht FePc, in diesem Fall 3,80 nm, zeigt sich ein typisches Spektrum für eine ungestörte, dicke Schicht von unfluorierten Phthalocyaninen mit drei Peaks, die wie üblich mit zwei Komponenten und zwei dazugehörigen Satelliten-Komponenten gut beschrieben werden können. Die C-1 Komponente liegt bei einer Bindungsenergie

von 284,68 eV und die C-2 Komponente liegt bei 285,96 eV. Wie in den vielen vorherigen Experimenten wird eine Verbreiterung des Signals mit abnehmender Schichtdicke gemessen. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich die C-1 Komponente um 0,44 eV zu höherer Bindungsenergie, 285,12 eV. Der Satellit verschiebt sich minimal weniger, nämlich um 0,35 eV, zu höherer Bindungsenergie. Auch die C-2 Komponente und ihr Satellit haben eine kleinere Verschiebung zu höherer Bindungsenergie als die C-1 Komponente. Die C-2 Komponente verschiebt sich um 0,22 eV und der Satellit um 0,11 eV zu höherer Bindungsenergie. Diese unterschiedliche Verschiebung der Komponenten liegt mutmaßlich wieder an einem Elektronentransfer vom Substrat auf das zentrale Eisen-Ion mit entsprechender Rückbindung der Organik zum Substrat, wie es auch schon für Cobalt(II)-Phthalocyanin auf einer ähnlichen Strontiumtitanat Einkristall-Oberfläche mit (100)-Orientierung beobachtet wurde. Durch den unterschiedlichen Grad der Beteiligung der Teile des Molekül-Rückgrats an der Rückbindung ändert sich die Elektronendichte und damit die Bindungsenergie unterschiedlich. Für genauere Informationen werden jetzt das N 1s und das Fe 2p Spektrum angeschaut.

Das N 1s Spektrum lässt sich bei allen Schichtdicken mit einer Komponente und einem dazugehörigen Satelliten gut beschreiben. Für die dicke Schicht liegt die N-1 Komponente bei einer Bindungsenergie von 399,04 eV und der dazugehörige Satellit bei 400,67 eV. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich die N-1 Komponente um 0,32 eV zu höherer Bindungsenergie, wobei der energetische Abstand zum Satelliten gleichbleibt. Erneut wird eine Verbreiterung des Signals mit abnehmender Schichtdicke beobachtet. Wie auch beim Cobalt(II)-Phthalocyanin finden sich im im Heimlabor gemessenen N 1s Spektrum keine Hinweise darauf, dass die Stickstoffe an der Grenzflächen-Wechselwirkung beteiligt sind.

Das dritte zu betrachtende Organik-Spektrum ist das Fe $2p_{3/2}$ Spektrum. Bei einer dicken Schicht FePc liegt das Peakmaximum bei 708,8 eV. Die Flanke des Peaks bei höherer Bindungsenergie zeigt die für Fe^{2+} typische Multiplettstruktur in der FePc-Koordinationsumgebung [82][168][149]. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich das Peakmaximum um 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie (709,2 eV). Für die dünnste FePc-Schicht (0,25 nm) ist bei niedrigerer Bindungsenergie (707,6 eV), verglichen mit dem Hauptpeak, eine schwache Schulter zu erkennen. Die Bindungsenergie verglichen mit dem Hauptsignal und das Auftauchen an der Grenzfläche sprechen, wie auch beim CoPc, dafür, dass es sich um einen Elektronentransfer vom Substrat auf das Eisen-Metallzentrum an der Grenzfläche handelt. Da diese Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente deutlich schwächer als der Hauptpeak ist, scheint nur ein geringer Teil der Moleküle einen Elektronentransfer an der Grenzfläche zu durchlaufen. Die Beobachtung eines Elektronentransfers an der Grenzfläche ist eine Gemeinsamkeit zwischen Cobalt(II)-Phthalocyanin und Eisen(II)-Phthalocyanin. Es gibt in dieser Gemeinsamkeit auch Unterschiede, so ist die Ladungstransfer-Komponente bei CoPc größer als bei FePc. Die Gründe hierfür könn-



(a) C 1s Peakfit von FePc auf STO (b) N 1s Peakfit von FePc auf STO (c) Fe 2p Spektren von FePc auf STO

Abbildung 4.40: Peakfits des a) C 1s und b) N 1s Spektrums sowie das Spektrum des Fe 2p Signals (c) für FePc auf Strontiumtitanat(100). Im Fe 2p Spektrum ist eine Ladungstransfer-Komponente erkennbar. Die beiden anderen Spektren zeigen keine deutlichen Hinweise auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung.

ten in einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der organischen Moleküle auf der Oberfläche, in Unterschieden bei der Oberflächen-Rauigkeit der Substrate oder in einer höheren Reaktivität des Co^{2+} liegen.

Als konsequenter, logischer Schritt wird jetzt untersucht, was passiert, wenn perfluoriertes Eisen(II)-Phthalocyanin auf einen auf dieselbe Weise präparierten Strontiumtitanat-Einkristall aufgedampft wird. Auch wenn sich die Peakform der Substratpeaks durchs Aufdampfen nicht ändert, zeigen alle Peaks eine Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie nach Aufdampfen der Organik. Das Sauerstoff- und das Titan-Signal werden dabei um 0,3 eV sowie das Strontium-Signal um 0,2 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Da das Fe 2p Spektrum eine Ladungstransfer-Komponente zeigt, könnte es sein, dass die Präparation zu einer bestimmten Lage des Fermi-Niveaus geführt hat. Zusammen mit dem Verlust an Ladungsträger aufgrund des Ladungstransfers auf einige FePcF_{16} könnte das zu einer Bandverbiegung im Strontiumtitanat führen, die aber nicht bei allen Organiken beobachtet wird, da sich die Präparationen gerade genug unterscheiden. Die verwendete Organik würde dann eher keinen Einfluss darauf haben. Unterschiede in der Präparation der Substratoberfläche lassen sich an der Austrittsarbeit ablesen. Die Austrittsarbeit des Substrats betrug für CoPc 3,86 eV, für CoPcF_{16} 3,97 eV, für FePc 3,88 eV und für FePcF_{16} 3,82 eV. Der Unterschied in den Austrittsarbeiten des Substrates ist für CoPc und FePc sehr klein, das eine Substrat zeigt die Auflösung einer möglichen

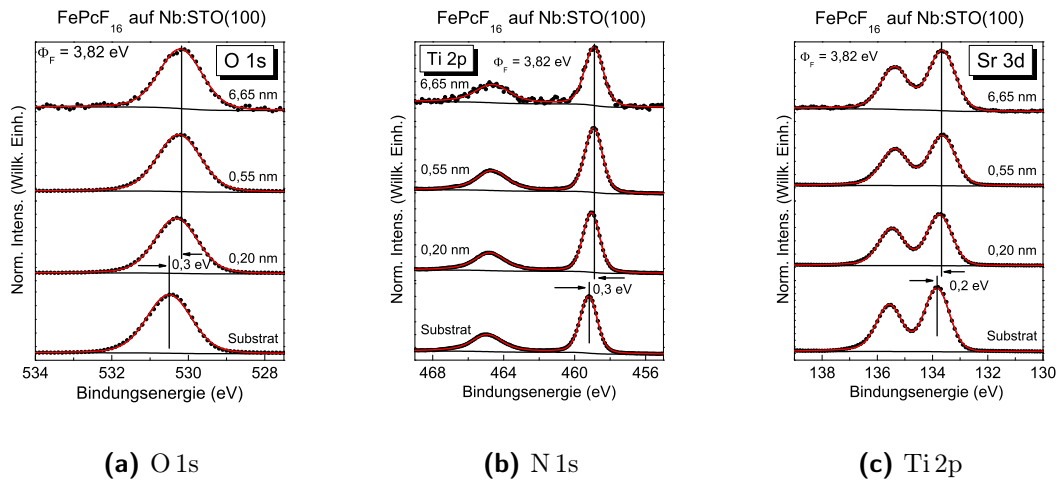


Abbildung 4.41: Substratspektren für verschiedene Schichtdicken von FePcF_{16} aufgedampft auf $\text{STO}(100)$: a) O 1s, b) Ti 2p, c) Sr 3d

Bandverbiegung, das andere nicht, womit auch dies keine schlüssige Erklärung dafür ist, dass in einigen Fällen das Substrat eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie für die Grenzfläche aufweist.

Für die weitere Analyse werden jetzt noch die Spektren der Organik (C 1s, N 1s, F 1s und Fe 2p) einbezogen. Es wird mit dem C 1s Spektrum begonnen. Wie bei allen anderen hier gezeigten Molekülen auf STO zeigt sich wieder eine Verbreiterung der Signale mit abnehmender Schichtdicke. Die einzelnen Kohlenstoff-Komponenten (C-1 bis C-3 und die dazugehörigen Satelliten) verschieben sich alle mit abnehmender Schichtdicke zu höherer Bindungsenergie, wobei die Größe der Verschiebung für die einzelnen Komponenten unterschiedlich ist: Die C-1 Komponente verschiebt sich von 285,12 eV bei der dicken Schicht um 0,39 eV zu 285,51 eV für die dünne Schicht. Die C-2 Komponente verschiebt sich nur um 0,23 eV von 286,20 eV zu 286,43 eV. Dahingegen ist die Verschiebung für die C-3 Komponente deutlich größer: Sie verschiebt sich um 0,58 eV von 287,19 eV auf 287,77 eV. Eine unterschiedliche Verschiebung der einzelnen Komponenten mit abnehmender Schichtdicke zeigt, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung auch einen Ladungstransfer vom Molekülrückgrat auf das Substrat beinhaltet. Dieses Verhalten ist so auch für die anderen hier untersuchten Phthalocyanine beobachtet worden, womit es als typisch für die Grenzflächen-Wechselwirkung des speziellen Grenzflächensystems interpretiert wird. Eine weitere Beobachtung ist so auch schon beim CoPcF_{16} gemacht worden: Mit abnehmender Schichtdicke nimmt der Anteil an Kohlenstoff-Atomen, die Bindungen zu Fluor-Atomen haben, minimal ab (Verringerung um 3,6%), was für den Bruch einiger C-F-Bindungen spricht.

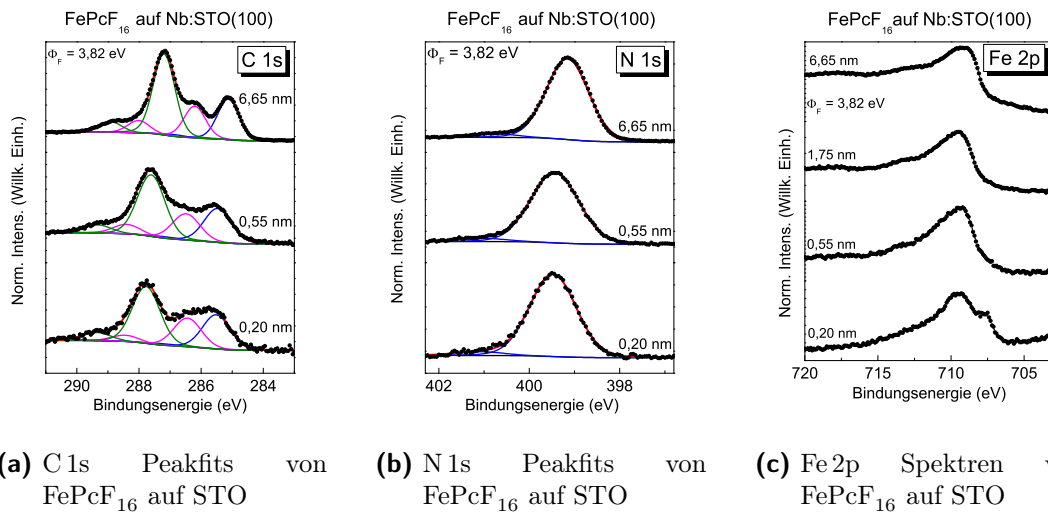


Abbildung 4.42: Peakfits von unterschiedlichen Schichtdicken von FePcF₁₆, das auf STO(100) aufgedampft wurde: a) C 1s, b) N 1s, c) Fe 2p. Das Stickstoff-Spektrum zeigt nur eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie. Das Kohlenstoff-Spektrum zeigt außerdem eine minimale Abnahme der C-3 Komponente und unterschiedliche Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoff-Komponenten. Die Ladungstransfer-Komponente im Eisen-Spektrum ist weniger intensiv als der Hauptpeak.

Das Stickstoff-Spektrum ist soweit wieder unauffällig, es zeigt eine Verbreiterung des Signals und es wird keine Extrakomponente zur Beschreibung benötigt.

Das F 1s-Spektrum benötigt, wie auch schon das entsprechende Spektrum bei dem Experiment mit CoPcF₁₆, an der Grenzfläche eine zusätzliche Komponente zur Beschreibung des Signals bei niedrigerer Bindungsenergie als der Hauptpeak. Dieses zusätzliche Signal wird wieder als Abspaltung von Fluoriden gewertet, wobei hier weniger Fluor-Atome als beim CoPcF₁₆ abgespaltet werden. Das zusätzliche Signal hat einen Peakflächen-Anteil für die Monolage von 7,7%, was umgerechnet 1 bis 2 Fluor-Atomen pro Molekül entspricht. Dies deutet auf Unterschiede in der Grenzflächen-Wechselwirkung der beiden Moleküle hin, wobei FePcF₁₆ eine schwächere Wechselwirkung zu zeigen scheint.

Als Ergänzung zum F 1s Spektrum wird zusätzlich das F KLL Spektrum (Abb. 4.43b) ausgewertet. Bei der 6,65 nm dicken Schicht liegt das Peakmaximum bei einer kinetischen Energie von 655,97 eV. Das Peakmaximum der dünnen Schicht liegt bei einer kinetischen Energie von 655,90 eV. Für die dicke Schicht ergibt sich, mit einer Bindungsenergie des F 1s Peakmaximums von 687,40 eV, für den modifizierten Auger-Parameter ein Wert von $\alpha'(6,65 \text{ nm}) = 1343,37 \text{ eV}$. Der modi-

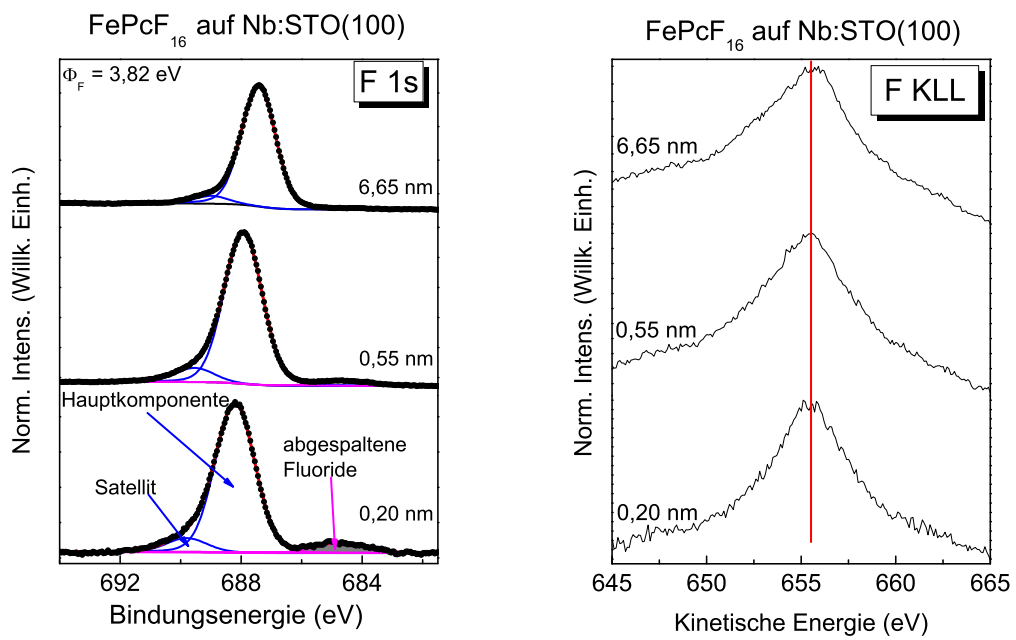
fizierte Auger-Parameter für die Grenzfläche beträgt, bei einer Bindungsposition des F 1s von 688,20 eV, $\alpha'(0,20\text{ nm}) = 1344,10\text{ eV}$. Aus der Differenz errechnet sich eine dynamische Relaxationsenergie von $R_D = 0,365\text{ eV}$. Das bedeutet, dass wie schon beim CoPcF_{16} schwächere Endzustandseffekte, wie die Ladungsabschirmung, eine Rolle spielen. Es fällt außerdem auf, dass die dynamische Relaxationsenergie für FePcF_{16} auf STO kleiner ist als für CoPcF_{16} . Bereits anhand der Photoelektronen-Spektren wurde argumentiert, dass sich die Beobachtung der Literatur bestätigt, dass Eisen enthaltene Übergangsmetall-Phthalocyanine eine schwächere Grenzflächen-Wechselwirkung zeigen als Cobalt enthaltene Übergangsmetall-Phthalocyanine. Da dieser Effekt auch bei den dynamischen Relaxationsenergien beobachtet wird, bekommt diese Beobachtung zusätzliches Gewicht. Und es erscheint denkbar, dass es tatsächlich auf die Polarisierung der Umgebung durch die jeweiligen Metall-Ionen ankommt, wie stark eine Grenzflächen-Wechselwirkung ist.

Das Spektrum des Metallzentrums, Fe 2p, unterscheidet sich, auch für den Hauptpeak, bei den verschiedenen Schichtdicken. Es wird angenommen, dass die Änderungen wieder auf die Shake-up Strukturen des F 1s Signals zurückzuführen sind. Der zweite Unterschied ist wieder für die dünnste Schicht zu beobachten: Eine Ladungstransfer-Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie als das Hauptsignal. Diese Komponente ist etwas intensiver als für FePc auf STO, aber deutlich schwächer als die Grenzflächen-Wechselwirkungskomponenten, die für die Cobalt enthaltene Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat gemessen wurden.

Die Ergebnisse der Experimente auf Strontiumtitanat zusammenfassend, lassen sich folgende allgemeine Erkenntnisse festhalten: Erstens, Cobalt enthaltene Phthalocyanine haben eine größere Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente als Eisen enthaltene Phthalocyanine, was vermutlich auf eine stärkere Wechselwirkung zurückzuführen ist, die für Cobalt typisch zu sein scheint. Vollständig fluorierte Phthalocyanine zeigen eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung als unfluorierte Phthalocyanine, wobei die Wechselwirkung so stark ist, dass an der Grenzfläche Fluorid-Ionen abgespalten werden. Zweitens ist es uns mit den Methoden im Heimlabor nicht gelungen, in den Substratspektren Hinweise auf den, in den Organikspektren beobachteten, Ladungstransfer beziehungsweise vor allem den Bindungspartner, Sauerstoff, Titan oder Strontium, des Ladungstransfers zu finden.

Auch hier sollen die Bindungsenergien und Verschiebungen der verschiedenen Elemente tabellarisch zusammengestellt werden. Zunächst werden die Substrate in Tabelle 4.7 abgehandelt. Dann folgen die Signale der Organiken in den Tabellen 4.8, 4.9 und 4.10. In den folgenden Absätzen werden die Tabellen noch weiter erläutert.

Beim Vergleich der Bindungspositionen der Substratsignale für alle Experimente, die auf nach Präparationsmethode I präpariertem STO durchgeführt wurden, fällt auf, dass es zwei Fälle, CoPc und FePcF_{16} , gibt, in denen alle Substratsignale eine konstante Verschiebung zu kleinerer Bindungsenergie machen nach Auf-



(a) F 1s Peakfit von FePcF₁₆ auf STO

(b) F KLL Spektrum von FePcF₁₆ auf STO

Abbildung 4.43: F 1s Peakfit und F KLL Spektrum für verschiedene Schichtdicken von FePcF₁₆ auf STO(100): a) F 1s, b) F KLL. Das Fluor-Spektrum zeigt, dass an der Grenzfläche einige Fluor-Atome abgespalten werden. Das F KLL Spektrum zeigt eine minimale Verschiebung mit abnehmender Schichtdicke, die nur per Peakfit erkennbar wird.

Tabelle 4.7: Peaklagen und Verschiebungen der Substrat-Signale der verschiedenen Übergangsmetall-Phthalocyanin Präparationen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

Präp I Exp. CoPc	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,5	530,3
Ti 2p	459,2	459,0
Sr 3d	133,8	133,6
Präp I Exp. CoPcF ₁₆	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,2	530,2
Ti 2p	458,9	458,9
Sr 3d	133,5	133,5
Präp I Exp. FePc	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,4	530,4
Ti 2p	459,2	459,2
Sr 3d	133,8	133,8
Präp I Exp. FePcF ₁₆	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,5	530,2
Ti 2p	459,2	458,9
Sr 3d	133,8	133,6

Tabelle 4.8: Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.

	dicker Film			1 ML		
	BE(C-1)	Δ BE(C-2)	Δ BE(C-3)	BE(C-1)	Δ BE(C-2)	Δ BE(C-3)
CoPc	284,6	+1,3	-	284,9	+1,2	-
FePc	284,7	+1,3	-	285,1	+1,1	-
CoPcF ₁₆	284,8	+1,1	+2,4	285,2	+0,8	+2,3
FePcF ₁₆	285,1	+1,1	+2,1	285,5	+0,9	+2,3

dampfen der Organik. Ein solch einheitliches Verhalten spricht für eine Veränderung der Lage der Fermi-Energie oder eine Bandverbiegung. Da dieses Verhalten nur bei zwei von vier Experimenten und bei unterschiedlich substituierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen auftritt, lässt sich die Ursache nicht identifizieren. Siehe auch die Analyse weiter oben im Fließtext.

Für alle verwendeten Organiken zeigt der Kohlenstoff-Peak einen Shift von 0,3 bis 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie mit abnehmender Schichtdicke. Dieses einheitliche Verhalten spricht für Veränderungen wie eine Bandverbiegung an der Grenzfläche aufgrund eines Ladungstransfers vom Substrat auf die Organik. Gleichzeitig verringert sich für alle Organiken mit abnehmender Schichtdicke der Abstand der C-1 und C-2 Komponente, was auf eine unterschiedliche Beeinflussung durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche hindeutet. Bei den fluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen ist für die C-3 Komponenten kein klarer Trend zu beobachten.

Für alle verwendeten Organiken zeigt der Stickstoff-Peak eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie, wobei der Wert für jedes Übergangsmetall-Phthalocyanin anders ist. Dies kann bedeuten, dass die an der Grenzfläche stattfindenden Wechselwirkungen sich unterschiedlich stark auf die Stickstoff-Atome der Übergangsmetall-Phthalocyanine auswirken.

Auch der Fluor-Peak zeigt eine Verschiebung zu höherer Bindungsenergie an der Grenzfläche. Dadurch das Fluor-Atome abgespalten werden, gibt es eine zusätzliche Komponente, die für die beiden Moleküle bei einer ähnlichen, niedrigeren Bindungsenergie als das Hauptsignal auftritt. Beim CoPcF₁₆ wurden mehr Fluor-Atome abgespalten, daher ist die zusätzliche Komponente auch bei einer dickeren Schicht zu erkennen, wobei das Signal dichter an den Hauptpeak heranverschoben wurde.

Tabelle 4.9: Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

	$BE_{\text{dicker Film}}$	$BE_{1\text{ML}}$
CoPc	399,1	399,2
CoPcF ₁₆	398,9	399,4
FePc	399,0	399,4
FePcF ₁₆	399,2	399,5

Tabelle 4.10: Peaklagen und Verschiebungen der F 1s Signale der fluorierten Übergangsmetall-Phthalocyaninen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die F-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien und die FE-1 mit relativen Bindungsenergien angegeben. Alle Bindungsenergien sind in Elektronenvolt angegeben.

CoPcF ₁₆	$BE_{\text{dicker Film}}$	$BE_{1\text{ML}}$
F-1	687,2	688,0
FE-1	-2,1	-3,3
FePcF ₁₆	$BE_{\text{dicker Film}}$	$BE_{1\text{ML}}$
F-1	687,4	688,2
FE-1	-	-3,5

4.3.2 Präparationsmethode II

4.3.2.1 Präparation und Charakterisierung des Substrats

Es wurde der Versuch unternommen eine reine Terminierung zu erzeugen, wobei eine TiO_2 -Terminierung als besser zu realisieren betrachtet wurde. Es wurde versucht diese durch Aufdampfen zu erreichen. Die genauen Parameter können im Abschnitt 3 Experimentelles, Kapitel 3.5 Präparation, Unterpunkt 3.5.4 Strontiumtitanat nachgelesen werden. Beim ersten Versuchsdurchlauf wurde für das Substrat mit der aufgedampften TiO_2 -Schicht eine Austrittsarbeit von 4,15 eV gemessen, was für eine gemischte Terminierung mit minimalem Überschuss an TiO_2 -Domänen spricht. Die dazugehörige Stöchiometrie von Titan zu Strontium zu Sauerstoff beträgt 1:1,28:2,61. Damit haben sowohl der Strontium- als auch der Sauerstoff-Anteil abgenommen. Eine mögliche Erklärung ist, dass eine Terminierung mit einem erhöhten Anteil an TiO_2 -Domänen erreicht wurde und gleichzeitig einige Sauerstoff-Vakanzen erzeugt wurden. Die andere mögliche Erklärung ist, dass die Reinigungsschritte sowie das Aufdampfen von Titan zu einer nicht-stöchiometrischen Erhöhung des Titan-Anteils geführt haben. Von den beiden Erklärungen ist die zweite Erklärung deutlich wahrscheinlicher. Zusätzlich wird hier auch noch ein Blick auf das Photoelektronen-Beugungssignal geworfen (vergleiche Abb. 4.44). Der Intensitätsverlauf ist jetzt etwas unklarer, wirkt aber mit der ungefähr gleichen Intensität bei 15° und 25° eher wie Ergebnisse in der Literatur, die für eine SrO-Terminierung beobachtet wurden. Nachdem zusätzliches Titan in einer Sauerstoff-Atmosphäre aufgedampft wurde, erscheint dieses Ergebnis etwas ernüchternd, reflektiert aber einerseits sehr gut die hohe Tiefeninformation der Röntgenbeugung und andererseits die Leichtigkeit mit der beim Erhitzen Strontiumtitanat-Kristalle durch Sr-Ausscheidung eine gemischte Oberfläche erhalten trotz Aufdampfens einer reinen TiO_2 -Schicht.

Die Substratspektren (O 1s, Ti 2p, Sr 3d) zeigen, wie auch schon für die Experimente mit Präparationsmethode I, keine Veränderung in der Peakform. Somit bieten die zur Verfügung stehenden Mittel keine Möglichkeit, die Auswirkung einer möglichen Wechselwirkung auf das Substrat oder den Bindungspartner einer solchen Wechselwirkung zu identifizieren.

Es wurde ein zweites Experiment durchgeführt, um das erste zu reproduzieren. Hierbei wurde, obwohl die Präparationsparameter gleich zu sein schienen, für das Substrat nach dem Aufdampfen eine Austrittsarbeit von 3,93 eV gemessen. Dieser Wert passt gut zu Werten um 3,90 eV, wie er für die Substrate nach der Präparation nach Präparationsmethode I bestimmt wurde. Diese Austrittsarbeit würde für eine gemischte Terminierung mit einem minimalen Überschuss an SrO-Domänen sprechen. Die dazu bestimmte Stöchiometrie beträgt für das Verhältnis Titan zu Strontium zu Sauerstoff 1:1,45:2,80. Dieses Ergebnis ist sehr ähnlich zu dem für Präparation I gefundenen Ergebnis von 1:1,46:2,85, wodurch das Ergebnis der Austrittsarbeit,

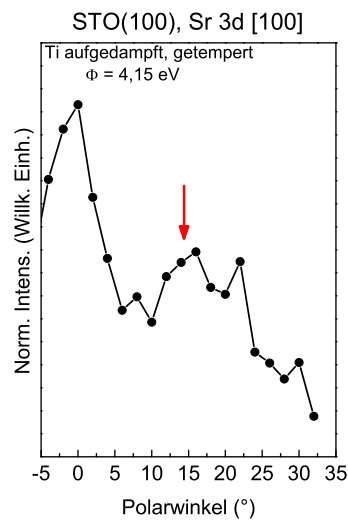
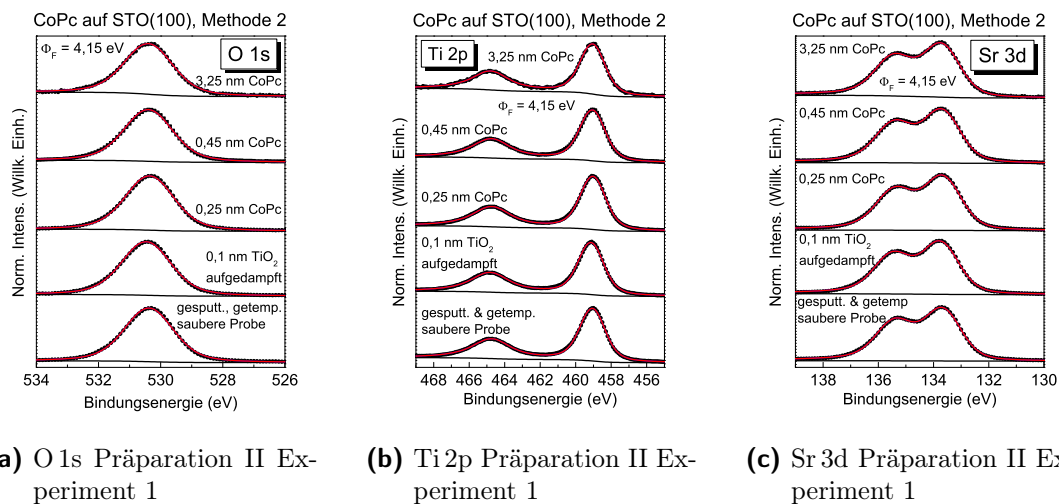


Abbildung 4.44: Sr 3d winkelabhängige Intensitätsverteilung für die [100]-Vorwärtsstreuung bei der Präparation nach Methode II. Das lokale Maximum bei 15° mit gleich hoher Intensität bei 25° spricht laut Literatur für eine SrO-Terminierung des Kristalls.

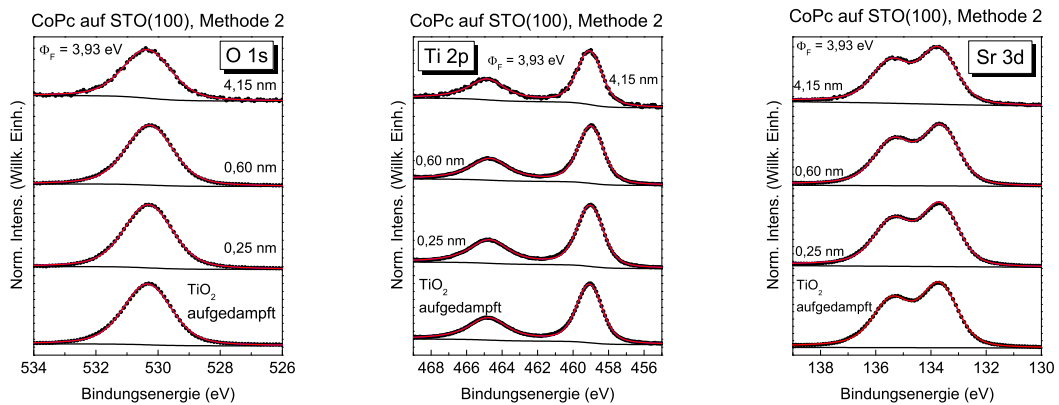


(a) O 1s Präparation II Experiment 1

(b) Ti 2p Präparation II Experiment 1

(c) Sr 3d Präparation II Experiment 1

Abbildung 4.45: Substratspektren fürs erste Experiment mit Präparation II ($\phi_F = 4,15\text{ eV}$). Es sind keine Besonderheiten und keine Hinweise auf Wechselwirkung erkennbar.



(a) O 1s Präparation II Experiment 2 (b) Ti 2p Präparation II Experiment 2 (c) Sr 3d Präparation II Experiment 2

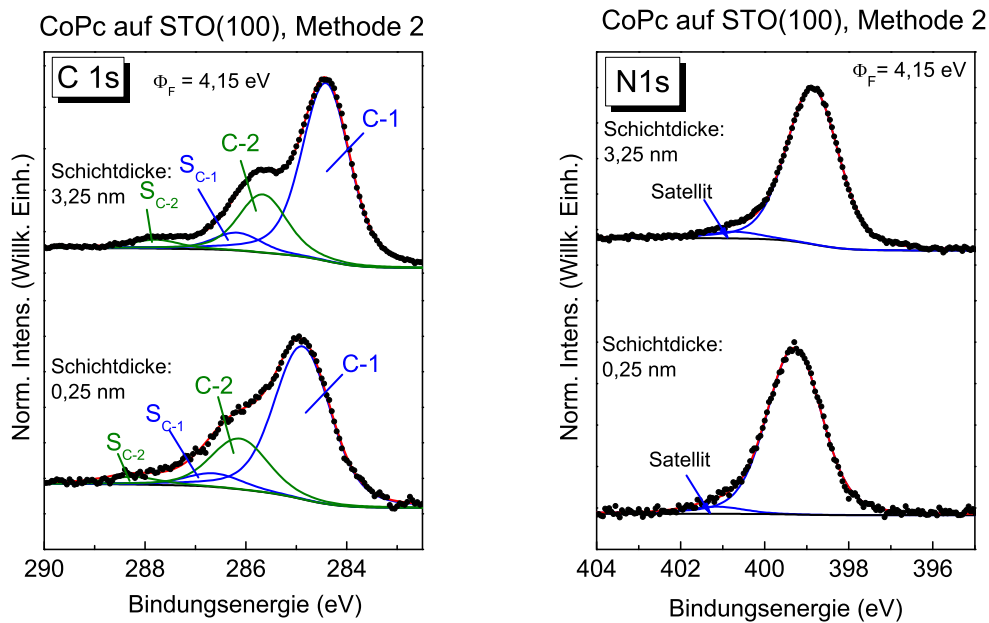
Abbildung 4.46: Substratspektren fürs zweite Experiment mit Präparation II ($\phi_F = 3,93 \text{ eV}$). Es sind keine Besonderheiten und auch keine Hinweise auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung erkennbar.

die auf eine Terminierung mit einem minimalen Überschuss an SrO-Strukturen hinweist, zusätzlich gestützt wird. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die unterschiedlichen Austrittsarbeiten während des TiO_2 -Aufdampfschritts entstanden sein müssen, da die Austrittsarbeit nach den Reinigungsschritten bei beiden Experimenten ziemlich ähnlich bei $4,09 \text{ eV}$ bzw. $4,07 \text{ eV}$ lag. Die Unterschiede der Austrittsarbeit nach dem Aufdampfen könnten auf Unterschieden im Aufdampfen, wie leicht unterschiedlichen Mengen an Titan oder die Verteilung über die Probe, beruhen.

4.3.2.2 Vergleich der Grenzflächen-Wechselwirkungen von CoPc-Schichten auf den unterschiedlichen STO-Oberflächen nach Präparation II

Auf die aufgedampfte TiO_2 -Schicht wurde als Organik Cobalt(II)-Phthalocyanin aufgedampft. Die Stickstoff- und Kohlenstoff-Spektren davon zeigen in der dicken Schicht das typische Aussehen für diese Organik. Die Spektrenform ändert sich an der Grenzfläche nicht, womit kein Hinweis auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung in diesen Spektren gefunden werden kann. Dies entspricht dem Verhalten, was für die Systeme, die nach Präparationsmethode I hergestellt wurden, beobachtet wurde.

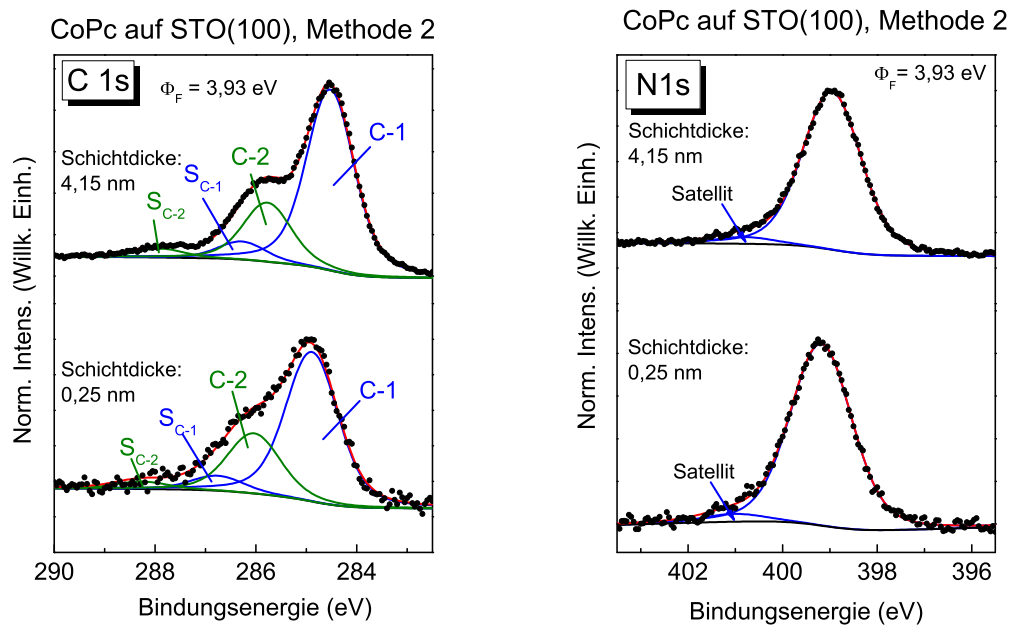
Analog wurde auf das zweite Substrat nach der Präparationsmethode II CoPc aufgedampft. Wie schon beim ersten Experiment und den Experimenten zur Präparationsmethode I zeigen die Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren ein typisches Verhalten für Phthalocyanine und geben keine Hinweise auf eine Grenzflächen-Wechselwirkung.



(a) C 1s Peakfit von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 1

(b) N 1s Peakfit von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 1

Abbildung 4.47: Organikspektren von CoPc auf STO(100) aus dem ersten Experiment nach Präparationsmethode II ($\phi_F = 4,15 \text{ eV}$): a) C 1s b) N 1s. Es sind keine Besonderheiten oder Hinweise für Grenzflächen-Wechselwirkung erkennbar.



(a) C 1s Peakfit von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 2

(b) N 1s Peakfit von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 2

Abbildung 4.48: Organikspektren von CoPc auf STO(100) aus dem zweiten Experiment nach Präparationsmethode II ($\phi_F = 3,93 \text{ eV}$): a) C 1s b) N 1s. Es sind, wie schon bei Experiment 1, keine Besonderheiten oder Hinweise für Grenzflächen-Wechselwirkung erkennbar.

Insofern sind sich die zwei Experimente nach Präparationsmethode II ähnlich, dass sowohl die Substrat- als auch die bisher besprochenen Organikspektren keine Hinweise für eine Grenzflächen-Wechselwirkung zeigen. Somit besteht darin eine große Gemeinsamkeit für alle hier durchgeführten Experimente von Cobalt(II)-Phthalocyanin auf Niob-dotiertem Strontiumtitanat.

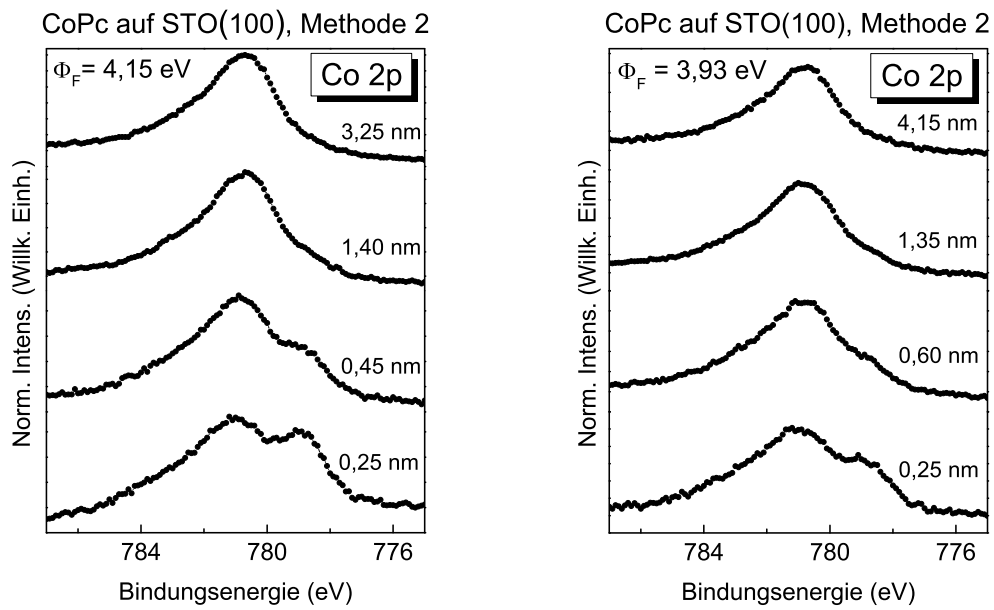
Zunächst wird die Änderung der Co 2p Spektren mit der Schichtdicke betrachtet. Für dickere Filme zeigen sowohl das Spektrum des ersten Experiments als auch das Spektrum des zweiten Experiments einen Hauptpeak mit dem Peakmaximum ungefähr bei 780,5 eV und der ausgeprägten Multiplettstruktur bei höherer Bindungsenergie. Mit abnehmender Schichtdicke verschieben sich die Spektren für beide Experimente zu höherer Bindungsenergie. Für die zwei dünnsten und von der Grenzfläche beeinflussten Schichten zeigen die Spektren von beiden Experimenten eine Ladungstransfer-Komponente bei kleinerer Bindungsenergie als das Hauptsignal. Im direkten Vergleich ist diese Komponente bei Experiment 1 minimal größer als bei Experiment 2, wobei der Unterschied nicht groß genug ist, um aufgrund der, wegen der unterschiedlichen Austrittsarbeiten, vermuteten Unterschiede der Oberfläche von einer grundsätzlich anderen Wechselwirkung an der Grenzfläche auszugehen. Für beide Experimente ist die Ladungstransfer-Komponente, auch bei einer Monolage, nicht intensiver als die Hauptkomponente, was bedeutet, dass einige aber nicht alle Moleküle diese Reaktion an der Grenzfläche durchlaufen.

Als letztes werden noch die Cobalt-Spektren der beiden Experimente untereinander und mit einem Experiment nach der Präparationsmethode I verglichen. Die drei Spektren sind sich sehr ähnlich, was die Peakfläche der Ladungstransfer-Komponente angeht. Daraus wird geschlossen, dass so kleine Unterschiede in der Präparation einer gemischten Terminierung keinen signifikanten Unterschied für die Grenzflächen-Wechselwirkung bedeuten.

Wie schon für Präparation I sollen die Bindungsenergien und Verschiebungen der verschiedenen Elemente tabellarisch zusammengestellt werden. Zunächst werden die Substrate in Tabelle 4.11 abgehandelt. Dann folgen die Signale der Organiken in den Tabellen 4.12 und 4.13. In den folgenden Absätzen werden die Tabellen noch weiter erläutert. Die Substrat-Signale zeigen keinerlei Änderung durch das Aufdampfen der Organik. Mit abnehmender Schichtdicke verschiebt sich der Kohlenstoff-Peak zu höherer Bindungsenergie, was ein Hinweis auf eine Bandverbiegung sein kann, wobei der Abstand zwischen der C-1 und der C-2 Komponente mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, was bedeutet, dass sich die Wechselwirkung unterschiedlich auf die Atome auswirkt. Auch der Stickstoff-Peak verschiebt sich mit abnehmender Schichtdicke zu höherer Bindungsenergie.

Aus den Experimenten auf Strontiumtitanat werden folgende Ergebnisse gezogen:

1. Das Substrat wurde in allen Fällen mit einer gemischten Terminierung präpa-



(a) Co 2p Spektrum von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 1

(b) Co 2p Spektrum von CoPc auf STO, Präparation II Experiment 2

Abbildung 4.49: Schichtdickeabhängige Co 2p Spektren: a) Experiment 1 von Präparationsmethode II, b) Experiment 2 von Präparationsmethode II. Beide Spektren zeigen an der Grenzfläche eine Ladungstransfer-Komponente, die aber kleiner als der Hauptpeak ist.

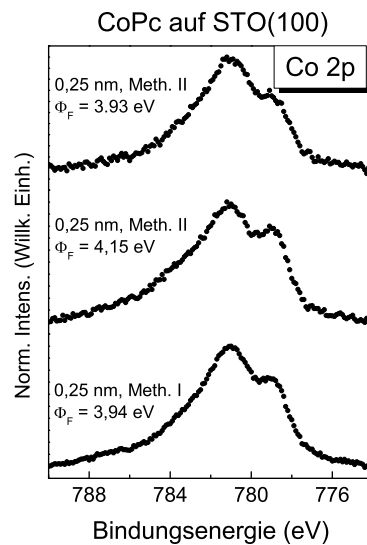


Abbildung 4.50: Vergleich der Co 2p-Spektren für die beiden Experimente nach Präparationsmethode II sowie einem Experiment nach Präparationsmethode I am selben Photoelektronen-Spektrometer wie für die Experimente nach Präparationsmethode II. Die Intensität der Ladungstransfer-Komponente ist so ähnlich, dass keine signifikanten Unterschiede bestehen: Daraus wird geschlossen, dass so geringe Unterschiede in der Terminierung keinen Unterschied für die Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung darstellen.

Tabelle 4.11: Peaklagen und Verschiebungen der Substrat-Signale der verschiedenen Übergangsmetall-Phthalocyanin Präparationen auf Strontiumtitanat, das nach der Methode II präpariert wurde. In der Tabelle sind die Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

Präp II Exp. CoPc 1	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,5	530,5
Ti 2p	459,1	459,1
Sr 3d	133,7	133,7
Präp II Exp. CoPc 2	BE _{Substrat}	BE _{dicker Film}
O 1s	530,3	530,3
Ti 2p	459,1	459,1
Sr 3d	133,7	133,7

Tabelle 4.12: Peaklagen und Verschiebungen der C 1s Signale der Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation I vorbereitet wurde. In der Tabelle sind für die C-1 Komponente absolute und für die C-2 und C-3 Komponenten relative Bindungsenergien angegeben. Die Energien sind in Elektronenvolt angegeben.

	dicker Film		1 ML	
	BE(C-1)	Δ BE(C-2)	BE(C-1)	Δ BE(C-2)
CoPc Exp. 1	284,4	+1,3	284,9	+1,2
CoPc Exp. 2	284,5	+1,3	284,9	+1,1

Tabelle 4.13: Peaklagen und Verschiebungen der N 1s Signale der Cobalt-Phthalocyanine auf Strontiumtitanat, das nach der Methode von Präparation II vorbereitet wurde. In der Tabelle sind die N-1 Komponenten mit absoluten Bindungsenergien in Elektronenvolt angegeben.

	$BE_{\text{dicker Film}}$	BE_{1ML}
CoPc Exp. 1	398,9	399,3
CoPc Exp. 2	399,0	399,2

- riert, wobei kleine Unterschiede in der Austrittsarbeit bestanden, die möglicherweise ein Hinweis auf geringfügige Unterschiede in der Terminierung sind.
2. Es konnte eine Grenzflächen-Wechselwirkung in Form eines Ladungstransfers vom Substrat auf das Metallzentrum des Übergangsmetall-Phthalocyanins beobachtet werden
 3. Mit den im Heimlabor zur Verfügung stehenden Messmethoden konnte experimentiell nicht der Bindungspartner dieses Ladungstransfers im Substrat nachgewiesen werden. Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit unterschiedlichen Substraten lassen sich zumindest Überlegungen dazu anstellen: Beim epitaktischen Nickeloxid befinden sich Metall-Ionen des Oxids in der Kristalloberfläche, wobei Sauerstoff-Ionen eher eine inerte Oberfläche schaffen, und es wurde an der Grenzfläche ein Ladungstransfer vom Substrat auf das Metallzentrum des Cobalt-Phthalocyanins beobachtet. Bei den Rutil-Einkristallen besteht die äußerste Kristallschicht aus Reihen von Sauerstoff-Ionen. Die Wechselwirkung, die an der Grenzfläche beobachtet wurde, besteht in einem mutmaßlichen Ladungstransfer vom Substrat in das LUMO der Übergangsmetall-Phthalocyanine. Aufgrund seiner Schichtstruktur weist Strontiumtitanat eine gute Vergleichbarkeit zum epitaktischen Nickeloxid auf und es wird an der Grenzfläche ein Ladungstransfer vom Substrat auf die Metallzentren der verwendeten Übergangsmetall-Phthalocyanine beobachtet. Es wird daher vermutet, dass hier vergleichbar zum epitaktischen Nickeloxid ein Metall-Ion der gemischten Terminierung der Bindungspartner des Metallzentrums der Übergangsmetall-Phthalocyanine ist.
 4. An der Grenzfläche werden im Übergangsmetall-Spektrum die Hauptkomponente und die Ladungstransfer-Komponente beobachtet, wobei bei allen Molekülen die Hauptkomponente intensiver als die Ladungstransfer-Komponente ist.
 5. Es gibt in Abhängigkeit des verwendeten Moleküls Unterschiede in der Anzahl der an der Wechselwirkung beteiligten organischen Halbleiter. Perfluorierte Übergangsmetall-Phthalocyanine zeigen eine ausgeprägtere Ladungstransfer-Komponente als unfluorierte.
 6. Übergangsmetall-Phthalocyanine mit einem Cobalt-Metallzentrum zeigen eine intensivere Ladungstransfer-Komponente als Übergangsmetall-Phthalocyanine mit einem Eisen-Metallzentrum.
 7. Das kann ein Hinweis auf eine unterschiedliche Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung sein.
 8. Perfluorierte Übergangsmetall-Phthalocyanine verlieren an der Grenzfläche einige wenige, zwischen eins und drei, Fluor-Atome, die dann an die Metall-Ionen

im Substrat binden. Die unterschiedliche Stärke der Grenzflächenwechselwirkung scheint einen Einfluss darauf zu haben, da CoPcF_{16} mehr Fluor-Atome als FePcF_{16} verliert.

9. Versuche eine reine TiO_2 -Terminierung durch Aufdampfen zu erreichen, waren nicht erfolgreich – es wurde auch nur eine gemischte Terminierung erreicht.
10. Die geringen Unterschiede, die für die Terminierung beobachtet wurden, ergaben keinen Hinweis darauf, dass es einen signifikanten Unterschied für die Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung machte.

Die anfangs gestellten Fragen sollen im folgenden Absatz vorgestellt und anschließend die Erkenntnisse dazu angegeben werden:

- Zeigen Strontiumtitanat und Rutil-Titandioxid eine ähnliche Grenzflächen-Wechselwirkung?
- Läuft die Grenzflächen-Wechselwirkung über die Metall-Ionen ab? Ist die Grenzflächen-Wechselwirkung für Strontiumtitanat stärker als für Rutil-Titandioxid?
- Spielt es für die Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung eine Rolle, welches Metall-Ion an der Oberfläche des Strontiumtitanats ist?

Die Annahme, dass die beiden Substrate eine ähnliche Grenzflächen-Wechselwirkung zeigen, stimmt insofern, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung in beiden Fällen elektronische Prozesse umfasst. Die Art ist für die beiden Substrate deutlich unterschiedlich: Rutil-Titandioxid zeigt eine schwache Grenzflächen-Wechselwirkung, die auf einem Elektronentransfer in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital des Moleküls zu beruhen scheint und die nur in einem Ausnahmefall ins Auge sprang. Hierbei scheinen die Stickstoff-Atome die Hauptbindungspartner bei der Grenzflächen-Wechselwirkung zu sein. Auf Strontiumtitanat gibt es immer einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Metallzentrum der Organik. Gemeinsam haben beide Substrate, dass nur ein Teil der Moleküle an der Grenzflächen-Wechselwirkung beteiligt ist.

Die durchgeführten Experimente ermöglichen nicht die Beantwortung der Frage, welche Ionen im Strontiumtitanat die Bindungspartner für den Ladungstransfer sind. Die Ergebnisse zeigen aber den Trend, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung bei Strontiumtitanat generell stärker ist als bei Rutil-Titandioxid, was am schichtweisen Aufbau des Strontiumtitanats liegen kann. Damit besteht die Möglichkeit, dass die Metall-Ionen des Oxids von besonderer Bedeutung für die Grenzflächen-Wechselwirkung sind.

Es ist sicher empfehlenswert mehr Datenpunkte zur Verfügung zu haben und weitere Variationen zu testen, aber mit unserer Präparation scheint es einen vernachlässigbaren Unterschied zwischen den unterschiedlichen Terminierungen bezüglich der resultierenden Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung zu geben.

5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die präsentierten Ergebnisse in einen Kontext gesetzt werden, indem durch Vergleiche mit Ergebnissen in der Literatur Beobachtungen eingeordnet und Schlüsse gezogen werden können.

Die Diskussion wird mit den Ergebnissen zum Nickeloxid begonnen. Es konnten einerseits folgende Beobachtungen gemacht werden: An Grenzflächen zu Cobalt enthaltenden Übergangsmetall-Phthalocyaninen kommt es in einigen Fällen zum Ladungstransfer vom Substrat auf das Metallzentrum der Organik, was anhand einer zusätzlichen Komponente ($BE = 778,2\text{ eV}$) im Co 2p Spektrum belegt wird. Diese Wechselwirkung tritt für circa eine Monolage nur für einen Teil der Moleküle auf, wie es vorstellbar ist, wenn die Wechselwirkung nur an bestimmten Stellen, zum Beispiel Stufenkanten, auftritt. Im Verlauf des Aufdampfens verschiedener Organik-Schichten verschieben sich die Kohlenstoff- und Stickstoff-Spektren mit abnehmender Schichtdicke zu höherer Bindungsenergie, was ein Hinweis darauf sein kann, dass es zu einer Rückbindung vom organischen Rückgrat der Organometall-Verbindung zum Substrat kommt. Wenn die Intensität der Ladungstransfer-Komponente im Co 2p Spektrum mit einem vergleichbaren System, wie CoPc auf epitaktischem Manganoxid auf Silber [126], verglichen wird, ist die Ladungstransfer-Komponente bei Nickeloxid weniger intensiv. In den Versuchen mit Manganoxid wird bei einer Monolage nur die Ladungstransfer-Komponente beobachtet und mit wachsender Schichtdicke der Organik kommt das Hauptsignal hinzu, um schließlich bei dicken Filmen das einzige Signal zu sein. Dagegen wurde im Fall von Nickeloxid bei allen Schichtdicken die Hauptkomponente beobachtet und für ungefähr eine Monolage eine weniger intensive Komponente als die Hauptkomponente, die einem Ladungstransfer zugeordnet werden kann. Ein Grund für diesen Unterschied kann darin liegen, dass die Gitterfehlanpassung zwischen Nickeloxid und Silber nur 2% beträgt, wodurch das Nickeloxid nur geringfügig gegenüber seiner natürlichen Gitterparameter verspannt wird. Die Gitterfehlanpassung beträgt für Manganoxid 8,8%, wodurch eine deutliche Gitterverspannung auftritt, die wiederum eine wegen der großen Gitterfehlanpassung starke Polarisierung der Manganoxid Kristallzellen bewirkt. Diese erhöhte Polarisierung kann dann auch zu einer erhöhten Reaktivität führen.

Aufgrund dieser Ergebnisse gibt es gute Gründe weitere Untersuchungen mit epitaktischem Nickeloxid, das wegen der Lage wichtiger Peaks anspruchsvoll ist, durchzuführen. Zum Beispiel wurde nicht der Einfluss der Fluorierung des Übergangsmetall-

Phthalocyanins oder der Austausch des zentralen Übergangsmetall-Ions auf die Grenzflächen-Wechselwirkung untersucht. Für weitere Versuche sollten die folgenden Dinge beachtet werden, um nicht durch unnötige Fehler die Arbeit zu erschweren. Eine bereits behobene Schwierigkeit besteht im Ersetzen des alten, das Ende seiner Lebenszeit erreichenden Channeltron- Detektorsystems durch einen 1D-Verzögerungsschleifen-Detektor, womit wieder eine deutlich höhere Signalintensität erreicht wurde. Insbesondere bei weniger intensiven Signalen, wie zum Beispiel das $\text{Co } 2p_{3/2}$ Signal bei einer Monolage, ist dies ein zeit- und verschmutzungsminimierender Faktor. Ein sehr wichtiger Faktor ist, dass die Probe nicht verschmutzt. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen deutlich, dass mit zunehmender Präparations-erfahrung immer verwertbarere Ergebnisse erhalten wurden. Für nutzbare Ergebnisse sollte also einige präparative und gerätetechnische Erfahrung vorhanden sein und jede sinnvolle Möglichkeit zur Verkürzung der Messungen und vielleicht sogar der Präparation genutzt werden, um die Verschmutzung der Probe zu minimieren. Außerdem sollte in neuen Experimenten versucht werden, für die Grenzflächen-Schichten zunächst etwas dickere Schichtdicken anzupeilen: vielleicht Schichtdicken zwischen 0,35 nm bis 0,8 nm. Die Ni 2p Spektren und die LEED-Bilder zeigen, dass es erfolgreich, zuverlässig und reproduzierbar bei mehreren Präparationen gelungen ist, epitaktische, reine Nickeloxid-Schichten zu präparieren, was eine Bestätigung der verwendeten Präparation, wie zum Beispiel das Ausfrieren von kontaminierendem Wasserdampf aus der Sauerstoff-Zuleitung oder das Tempern während des Aufdampfens des Nickels, ist. Diese Arbeitsweise wurde nach Beobachtung von Hydroxid-Spuren in einigen frühen Experimenten eingeführt und aufgrund des Erfolges beibehalten. Das Aufdampfen des Nickels sowie die Regelung der Sauerstoff-Atmosphäre erfordern etwas Übung und Vertrautheit mit dem Messgerät, daher ist es empfehlenswert vor einem vollständigen Experiment die Einzelschritte der Präparation, wie Nickel aufdampfen, oder Organik verdampfen, separat zu üben. Außerdem sollte der Transfer innerhalb der zur Organik-Kammer umfunktionierten Schleuse zwischen den zwei Transferstangen geübt werden und gegebenenfalls mit einem auf dem Schleusenfenster positioniertem Spiegel erleichtert werden. Aufgrund der mehrfachen Bestätigung der erfolgreichen Präparation eines epitaktischen Nickeloxid-Films könnte darüber nachgedacht bzw. diskutiert werden, zumindest bei einigen, zukünftigen Experiment-Durchläufen auf die Messung der LEED-Bilder der Nickeloxid-Bilder zu verzichten, um damit Zeit einzusparen und die Probe weniger verschmutzen zu lassen. Da für die LEED-Messung die Probe verfahren wird, dürfte es sich insgesamt um eine Zeitersparnis von 20 bis 30 Minuten handeln, was bei der erhöhten Bindungswahrscheinlichkeit von Nickel gegenüber Silber eine Verdreckung durch Kohlenstoff-Kontaminationen reduziert. Es gilt außerdem zu beachten, dass das eingeschaltete LEED darauf abgesetzte Kontaminationen in das Ultrahochvakuum abgibt und damit die Probe zusätzlich verschmutzen kann.

Bei der zunächst isolierten Betrachtung der Titandioxid-Ergebnisse, bevor Vergleichen

che zwischen den Systemen vorgenommen werden, ist die erste Beobachtung, dass vollständig fluorierte Phthalocyanine eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung als unfluorierte zeigen. Dies Ergebnis ist gut vergleichbar mit ähnlichen Literatur-Ergebnissen: Zum Beispiel beschreiben *Balle et al.* [153] einen Ladungstransfer bei Kupferinterkaliertem Graphen, der nur für das perfluorierte Cobalt(II)-Phthalocyanin beobachtet wird.

Es gibt eine zweite beobachtete Erkenntnis, welche ähnlich zu Ergebnissen ist, die in der Literatur (*Palmgren et al.*) gefunden werden. Eine Schwierigkeit für unsere Experimente wie für die Arbeiten in der Literatur besteht darin, dass bisher keine kontrollierte, systematische Variation der Defektzahlen und damit eine Untersuchung der möglichen Auswirkungen auf die Grenzflächen-Wechselwirkung erreicht wurde. Aus den hier vorgelegten Ergebnissen und der sorgfältigen Analyse der in der Literatur präsentierten Ergebnisse, wird der folgende Schluss gezogen: Die Grenzflächen-Wechselwirkung scheint eher von der Oberflächenbeschaffenheit wie Rauigkeit, Größe der Oberflächen-Domänen als von der reinen Anzahl der Defekte abzuhängen. Als Beispiel dient der Fall, in dem sehr viele Defekte beobachtet wurden und die LEED-Bilder eine hexagonale Struktur aufweisen. Was bedeutet, dass die Oberfläche in eine anders geordnete Struktur umgewandelt wurde. Die dort beobachtete stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung wird nachgewiesen durch Hinweise auf die Abspaltung von Fluorid-Ionen in den F 1s Spektren und eine deutliche größere Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente im Stickstoff-Spektrum. Diese Effekte werden für eine in ihrer Struktur deutlich veränderte Oberfläche vielleicht deshalb beobachtet, weil die Defekte durch die veränderte Oberflächenstruktur überhaupt für eine Wechselwirkung zugänglich sind. Wie im Lehrbuch „Defects at Oxide Surfaces“ von *Jupille* und *Thornton* ausführlich für MgO dargelegt, sind Kristall-Fehlstellen besonders effektiv im Binden von Elektronen, sogenannte „Elektronen-Fallen“. Messungen für diese Arbeit haben zwar gezeigt, dass die Defekte eher im Festkörper sind, trotzdem soll hier eine Abschätzung versucht werden. *Diebold et al.* schätzen in ihren STM-Arbeiten [32] den Anteil an Sauerstoff-Vakanzen bei den verbrückenden Sauerstoffen einer Rutil (110)-Oberfläche auf $7\% \pm 3\%$ ab. Dies könnte dann die Obergrenze an reaktiven Adsorptionsstellen sein, die eine Rutil-Oberfläche zur Verfügung stellt. Im Zuge dieser Doktorarbeit betrug der Anteil der Grenzflächen-Komponente in den Stickstoff-Spektren üblicherweise zwischen 4 und 12%, was möglicherweise der Zahl an Vakanzen unter den verbrückenden Sauerstoff-Ionen entspricht. Für eine deutliche in ihrer Ordnung gestörten Oberfläche war der Anteil der Grenzflächen-Komponente im Stickstoff-Spektrum deutlich intensiver (32%), weil die mehr vorhandenen Defekte auch besser zugänglich waren.

In der Literatur beschriebene Untersuchungen von einkristallinen Titandioxid-Oberflächen mit atomar auflösenden Verfahren, wie z. B. der Raster-Tunnelmikroskopie (STM), beobachten sowohl Sauerstoff-Leerstellen der verbrückenden Sauerstoff-Ionen in der äußersten Schicht [28][169] als auch Titan-Ionen an Zwischengit-

terplätzen unterhalb der Kristalloberfläche [28]. Ursprünglich wurde in der hier vorgelegten Arbeit die Annahme aufgestellt, dass die Titan-Ionen der Bindungspartner beim Ladungstransfer an der Grenzfläche sind. Das Studium der Literatur, hier insbesondere *Ishida et al.*, zeigt, dass Untersuchungen mit Raster-Tunnelmikroskopie von Cobalt(II)-Phthalocyanine auf einem Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung folgende Ergebnisse finden: Bei einer niedrigen Aufdampfrate auf ein bei Raumtemperatur gehaltenes Substrat wurden mobile Organik-Moleküle beobachtet, was für eine schwache Grenzflächen-Wechselwirkung spricht. Unter anderen Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel eine erhöhte Substrattemperatur oder eine noch niedrigere Aufdampfrate, wurden aber auch immobile Moleküle beobachtet. Für einen Vergleich ist es wichtig anzumerken, dass die schnelle Aufdampfrate in dieser Quelle $0,5 \text{ nmh}^{-1}$ beträgt, während für die Experimente dieser Dissertation deutlich höhere Raten von $0,1 \text{ nmmin}^{-1}$ bis $0,3 \text{ nmmin}^{-1}$ verwendet wurden, was wenigstens die 12-fache Rate ist. Den Einfluss der Aufdampfrate belegt die Beobachtung von *Yamashita et al.*, dass ein Faktor, der bestimmte mit welcher Kristallphase Titanylphthalocyanin-Moleküle auf einem Saphir-Substrat aufwachsen, die Aufdampfgeschwindigkeit ist [170]. Neben der Unbeweglichkeit der Moleküle wird auch beobachtet, dass die unbeweglichen Moleküle nicht die typische kreuzförmige Symmetrie aufweisen, sondern rund erscheinen. Die Moleküle adsorbieren mit gleicher Wahrscheinlichkeit an zwei unterschiedlichen Plätzen. Dies sind einerseits verbrückende Sauerstoff-Ionen und andererseits die fünffach-koordinierten Titan-Ionen. *Ishida et al.* haben in ihrem Versuch nicht beobachtet, dass die Adsorptionsplätze, insbesondere Sauerstoff-Vakanzen, da hiervon viele ohne adsorbierte Moleküle zu sehen seien, oder Titan-Ionen an Zwischengitterplätzen sind, welche durch die elektrische Polarisierung der Umgebung in dem STM-Bildern auffallen, aber sogar bei einer fast geschlossenen Monolage keine Moleküle an der Oberfläche adsorbieren. Der genaue Mechanismus der Grenzflächen-Wechselwirkung kann somit zwar nicht bestimmt werden, die Literaturergebnisse unterstützen, aber die Beobachtung, dass für einen deutlichen Effekt eine starke Veränderung der Substrat-Oberfläche geschehen muss. Außerdem gibt es dort noch keine Hinweise, an welchem Adsorptionsplatz eine Grenzflächen-Wechselwirkung stattfindet und ob der Bindungspartner ein Metall-Ion oder ein Sauerstoff-Ion ist.

Ein Ergebnis, welches zum einen in der Literatur beschrieben wird und trotzdem gegenüber vielen anderen Veröffentlichungen heraussticht, ist, dass Eisen(II)-Phthalocyanin auf einer Rutil-Titandioxid Einkristall-Oberfläche eher über die Stickstoff-Atome mit dem Substrat wechselwirkt und es dabei einen Ladungstransfer in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) zu geben scheint. Dies Resultat ist bei *Palmgren et al.* für FePc auf Rutil TiO_2 mit einer (110)-Orientierung beobachtet worden [27]. Auf der anderen Seite gibt es viele Veröffentlichungen, in denen beschrieben wird, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetall-Phthalocyanin und einem Substrat eher über einen Ladungstransfer

auf das Metallzentrum der Organik stattfindet. Als Beispiel für FePc auf einkristallinen Metallsubstraten wird hier *Petraki et al.* angeführt [149] oder auch für CoPc auf einkristallinen Substraten aus Übergangsmetalloxiden ist *Glaser et al.* ein gutes Beispiel [126].

Es wurde in dieser Arbeit auf zwei Literatur-Quellen mit Experimenten von Übergangsmetall-Phthalocyaninen auf Rutil-Titandioxid Oberflächen verwiesen, die starke Grenzflächen-Wechselwirkungen beobachtet hatten: *Palmgren et al.* [27] und *Sinha et al.* [26]. Das es sich dort nicht um Einzelfälle handelt, zeigen die Arbeiten von insbesondere *S. Yu et al.*, bei denen im ersten Fall Titanylphthalocyanin-Moleküle (TiOPc) auf Titandioxid mit (110)-Rutilkristallstruktur eine zusätzliche Komponente bei höherer Bindungsenergie im Stickstoff Spektrum zeigen [171], bei denen im zweiten Fall aufgedampftes Titanylphthalocyanin durch Heizen sich kristallin auf Titandioxid mit (110)-Rutilkristallstruktur anordnet und zu einem sehr schnellen, 16 fs, Ladungstransfer in der Lage ist [172] sowie bei denen im dritten Fall Zink-Phthalocyanin, nach Interpretation der Autoren, einen Ladungstransfer auf das Molekül inklusive einer Rückbindung zum Titandioxid mit (110)-Rutilkristallstruktur zeigt [173]. Die Autoren dieser verschiedenen Veröffentlichungen geben hauptsächlich zwei Interpretationsansätze für die starken Veränderungen in den Stickstoff-Spektren: Auf der einen Seite die veränderte Umgebung an der Grenzfläche und auf der anderen Seite eine chemische Reaktion an der Grenzfläche die unter Umständen die Moleküle verändert. Die Veröffentlichung von *Sarasola et al.* [174] versucht eine eigene Erklärung, dass eine Hydrierung der Phthalocyanine durch Wasserstoff-Atome aus, auf Titandioxid sogar vermehrt auftretenden, Hydroxiden stattfindet, wobei auch vorgerechnet wird, dass der Bruch der Aromatizität der Phthalocyanine leicht zu bewerkstelligen sei. Als Beleg wird angeführt, dass in den Experimenten für die Veröffentlichung eine Temperaturabhängigkeit für die zusätzliche Komponente, bei 1,6 bis 1,8 eV höherer Bindungsenergie, in den Stickstoff Spektren gefunden werde: Bei Raumtemperatur werde diese zusätzliche Komponente nicht beobachtet, dafür aber bei niedrigerer Temperatur, was dafür spreche, dass eine höhere Temperatur zur Abspaltung dieser zusätzlichen Wasserstoffe führe. Die im Zuge der hier vorgestellten Arbeit gefundenen Ergebnisse sowie die Ergebnisse von *Palmgren et al.* und *S. Yu et al.* beobachten die zusätzliche Komponente für ein Substrat bei Raumtemperatur, was nahelegt, dass es sich möglicherweise um einen anderen Prozess handeln könnte als die von Sarasola vorgeschlagene Hydrierung, der zu der zusätzlichen Komponente führt, die in diesen Arbeiten gefunden wird. Es erscheint zum Beispiel vorstellbar, dass die Aufdampfbedingungen bei *Sarasola et al.* bei Raumtemperatur eine Diffusion der Moleküle auf der Substratoberfläche erlauben, so dass die Moleküle zu den energetisch günstigsten Punkte diffundieren und erst dort adsorbieren, wodurch keine spezielle Grenzflächen-Wechselwirkung auftritt und wodurch nur eine Komponente im Spektrum zu beobachten ist. Zusätzlich verweisen *Sarasola et al.* auf die Arbeit von *Lovat et al.* die eine zusätzliche Komponente

im Stickstoff Spektrum bei der Adsorption von Tetraphenyl-Porphyrin auf Titandioxid mit einer (110)-Rutilstruktur auch mit Hydrierung erklären [175]. Alle diese experimentellen Ergebnisse wirken in sich logisch und es lassen sich auch auf alle zutreffende Modelle aufstellen– trotzdem liegt bisher kein experimenteller Beweis vor, der genau einen dieser Mechanismen belegt. Mit den Ergebnissen dieser Dissertation gibt es nur eine einschränkende Anmerkung zur Hydrierungshypothese: Die jetzt vorgelegten Ergebnisse dieser Dissertation sind wesentlich durch die deutliche Änderung der Struktur unter Erzeugung von Sauerstoff-Vakanzen beeinflusst, wodurch die Wasserstoff-Diffusion auf der Oberfläche durch fehlende Bindungspartner (Sauerstoff-Ionen) sowie viele zu überbrückende Stufenkanten eher erschwert werden sollte. Die Ergebnisse dieser Dissertation passen damit schlechter zu der Erklärung der Extrakomponente im Stickstoff Spektrum durch eine Hydrierung des Moleküls.

Abschließend lässt sich festhalten, dass alle diese Überlegungen zu zwei drängenden Fragen für die weitergehende Forschung führen: Warum findet in dieser Konstellation die Grenzflächen-Wechselwirkung am Stickstoff statt? Und wie genau läuft dieser Prozess ab?

Weitere Beobachtungen bei den Rutil-Titandioxid Experimenten haben vielleicht eine größere Bedeutung, da sie noch nicht in der Literatur beschrieben sind oder auch der durch die Literatur vorgegebenen Erwartung widersprechen. Das erste entsprechende Ergebnis ist, dass die Orientierung der Oberfläche der Einkristalle keinen signifikanten Effekt auf die Stärke der Grenzflächen-Wechselwirkung hat. Die Literatur kam für Tests, wie die Spaltung von Wasser auf einer (100)-, verglichen mit einer (110)-orientierten Rutil-Titandioxid Einkristall-Oberfläche, zu dem Ergebnis, dass die (100)-Orientierung reaktiver als die (110)-Orientierung sei [142][143][144]. In unseren Ergebnissen hatte die Orientierung keinen deutlich beobachtbaren Einfluss.

Noch ein Ergebnis, das so nicht in der Literatur beschrieben wird, ist, dass die Grenzflächen-Wechselwirkungskomponente im Stickstoff-Spektrum von Eisen(II)-Phthalocyaninen stärker ausgeprägt ist als bei Cobalt(II)-Phthalocyanin. Bei Grenzflächen-Wechselwirkungen auf anderen Substraten erscheint CoPc als das stärker wechselwirkende der beiden Übergangsmetall-Phthalocyanine. Dieser generelle Trend lässt sich auch mit den dynamischen Relaxationsenergien untermauern, die den qualitativen Trend aufweisen, dass die dynamische Relaxationsenergie für FePcF₁₆ auf hexagonalem Rutil-Titandioxid am höchsten ist, die zweithöchste dynamische Relaxationsenergie wird für CoPcF₁₆ auf STO beobachtet, die dritthöchste gibt es für FePcF₁₆ auf STO und deutlich niedriger ist FePcF₁₆ auf sauerstoffreicher präpariertem Rutil-Titandioxid mit (100)-Orientierung. Die Werte der dynamischen Relaxationsenergien sprechen dafür, dass im letzten Fall keine Endzustandseffekte auftreten. Die beiden mittleren Fälle beruhen auf so etwas wie Ladungsabschirmung. Und der erste Fall enthält möglicherweise einen Hinweis auf sogar stärkere Endzustandseffekte wie z. B. die Ladungsabschirmung durch einen Ladungstransfer.

Im nächsten Schritt werden hier isoliert die Ergebnisse auf Strontiumtitanat betrachtet. Eine erste Beobachtung ist, dass unsere Präparation nicht zu einer exklusiven Terminierung, entweder nur SrO- oder nur TiO₂-terminiert, sondern einer gemischten Terminierung führt. Zweitens, für die Substrat-Signale wurde abhängig von der aufgedampften Organik eine unterschiedliche Verschiebung durch das Aufdampfen der Organik beobachtet, was für einen Ladungstransfer oder eine aufgehobene Bandverbiegung spricht. Eine dritte Erkenntnis ist, dass die Wechselwirkung hauptsächlich an einer Ladungstransfer-Komponente im Spektrum des Metallzentrums für die Grenzfläche zu erkennen ist. Diese Komponente ist für vollständig fluoridierte Übergangsmetall-Phthalocyanine stärker ausgeprägt als für die unfluoridierten und ist außerdem ausgeprägter für Phthalocyanine mit einem Cobalt-Metallzentrum statt eines Eisen-Metallzentrums. Die vierte Erkenntnis basiert auf der dritten und ist, dass die Grenzflächen-Wechselwirkung von allen hier untersuchten Übergangsmetall-oxiden bei Strontiumtitanat besonders ausgeprägt ist. Für die vollständig fluoridierten Phthalocyanine wird also nicht nur eine deutliche Ladungstransfer-Komponente in den Metallspektren beobachtet, außerdem ist in den Fluor-Spektren erkennbar, dass an der Grenzfläche eine signifikante Anzahl an Fluor-Atomen abgespalten wird, die dann an das Substrat binden.

Wenn nun die Ergebnisse für die Experimente auf Rutil-Titandioxid mit den Ergebnissen der Experimente auf Strontiumtitanat verglichen werden, fällt auf, dass es Unterschiede gibt. Als erstes fällt der Hauptunterschied ins Auge, dass bei Rutil-Titandioxid die Grenzflächen-Wechselwirkung über Stickstoff-Atome der Organik stattfindet, während bei Strontiumtitanat die Grenzflächen-Wechselwirkung über das Metallzentrum stattfindet, wofür sich kaum Hinweise bei Rutil-Titandioxid finden lassen. Der Grund dafür kann in der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Oberfläche liegen: Für Rutil-Titandioxid besteht die äußerste Schicht des Kristalls, also die Ionen, die eine Wechselwirkung mit einer adsorbierenden Verbindung eingehen können, aus den eher unreaktiven Sauerstoff-Ionen während bei Strontiumtitanat, je nach Oberflächenterminierung, die Oberfläche aus Sauerstoff- und Strontium- oder Sauerstoff- und Titan-Ionen besteht. Ein zweiter Punkt besteht darin, dass es bei Rutil-Titandioxid essenziell ist, dass die Defekte an der Oberfläche zugänglich sind, damit es zu einer Wechselwirkung kommt. Dies ist nur für einen Teil der Fälle, da sich die Defekte gleichmäßig mit leichter Präferenz für den Kristall zwischen Kristall und Oberfläche verteilen.

Eine Gemeinsamkeit zwischen Rutil-Titandioxid und Strontiumtitanat ist, dass im Fall einer starken Grenzflächen-Wechselwirkung Fluor-Atome von der Organik abgespalten werden. Da Strontiumtitanat generell eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung als Rutil-Titandioxid zu haben scheint, wird eine solche Abscheidung von Fluor-Atomen auch häufiger beobachtet. Titanfluorid ist eine thermodynamisch sehr stabile Verbindung, möglicherweise ist dies ein Grund dafür, dass auf beiden Oberflächen eine Abspaltung von Fluor-Atomen beobachtet wird.

Alle hier beobachteten Wechselwirkungs- oder Ladungstransfer-Komponenten sind nicht intensiver als das Hauptsignal, womit, im Vergleich zu Metallsubstraten, die hier untersuchten und verglichenen Metalloxid-Substrate schwächere Grenzflächen-Wechselwirkungseffekte zeigen. Das heißt eine starke Wechselwirkung in einem solchen System ist immer noch schwächer als auf einem Metall-Substrat, auch wenn die Abspaltung von Fluor-Atomen beobachtet wird.

Die entscheidende Beobachtung bei allen drei Oxid-Substrat Systemen in diesen Experimenten war die entscheidende Bedeutung der Oberflächen-Struktur für das Reaktionsverhalten an der Grenzfläche. Diese Arbeit zielte nicht darauf ab, aber im Gegensatz zu allen untersuchten, anderen die Oberflächen-Wechselwirkung beeinflussenden Parametern war die Struktur von Bedeutung: Aufgrund seines Aufbaus zeigte Strontiumtitanat eine stärkere Grenzflächen-Wechselwirkung als Rutil Titandioxid. Dabei war die Terminierung von untergeordneter Bedeutung. Bei Rutil Titandioxid fand die stärkste Wechselwirkung auf einer stark veränderten, mit mehr reaktiven Stellen (z. B. Stufenkanten) ausgestatteten Oberfläche statt, wohingegen die reine Anzahl an Defekten eine geringere Rolle spielte. Bei Nickeloxid zeigten erst die späteren, mit mehr Erfahrung (O_2 -Ausfrieren und aufgedampfte NiO-Schicht nachtempeln) präparierten Proben eine erkennbare Grenzflächen-Wechselwirkung.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss werden noch einmal die wichtigsten Ergebnisse und die Schlüsse daraus in Bezug zur Zielsetzung gesetzt. Darüber hinaus werden aus den gewonnenen Erkenntnissen Verbesserungen oder weiterführende Fragestellungen abgeleitet. Ziel dieser Doktorarbeit war die Untersuchung der Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen organischen Halbleitern in Form von Übergangsmetall-Phthalocyaninen und kristallinen Metalloxid-Substraten, wie Nickel(II)oxid, Titandioxid als Rutil-Kristalle und Strontiumtitanat. Zur Analyse wurden hauptsächlich die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie für die elektrochemische Charakterisierung der Materialien und ihrer Grenzflächen und die niederenergetische Elektronenbeugung für die Überprüfung der Kristallinität der Metalloxid-Substrate verwendet.

Nickeloxid ist ein Ladungstransfer-Isolator, der mit einer kubischen „NaCl-Struktur“ wächst. Davon wurden dünne Filme epitaktisch auf Silber präpariert, wobei die dafür notwendige strukturelle Veränderung die Reaktivität erhöht. Durch die „NaCl-Struktur“ besteht die oberste Kristalllage sowohl aus den Metallen als auch den Sauerstoff-Ionen. Nach dem Aufdampfen von CoPc auf das epitaktische Nickeloxid wird bei einigen Experimenten in den Co 2p Spektren an der Grenzfläche eine Ladungstransfer-Komponente beobachtet, die bei der Übertragung von Elektronen vom Substrat auf das Metallzentrum des Cobalt-Phthalocyanins entsteht. Dabei ist diese Komponente nicht die intensivste Komponente in den Grenzflächen-Spektren. Der dem Co^{2+} -Hauptsignal zugeordnete Peak ist für alle Schichtdicken das intensivste Signal. Die geringe Intensität der Ladungstransfer-Komponente deutet entweder auf eine schwache Wechselwirkung oder eine geringe Zahl an für diese Wechselwirkung geeigneten Adsorptionsplätzen hin. An der Grenzfläche zeigen die Kohlenstoff- und Stickstoffspektren eine höhere Bindungsenergie als für dickere Filme, was für eine Bandverbiegung aufgrund der vom Substrat übertragenen Ladung spricht. Die Kohlenstoff-Spektren sind außerdem unterschiedlich von der Wechselwirkung an der Grenzfläche betroffen, wie aus dem verringerten Energieabstand der Komponenten des Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffs in einem Peakfit der Grenzfläche gefolgert wird. Wenn diese Ergebnisse mit früheren Ergebnissen von CoPc auf epitaktischem Manganoxid verglichen werden, ist die Ladungstransfer-Komponente in den Nickeloxid-Messreihen geringer ausgeprägt.

Das zweite Substrat Titandioxid ist ein Isolator, der durch Sauerstoff-Leerstellen halbleitend wird. Dabei wird die Bandlücke von Titandioxid im Laufe der Präpa-

rationen durch die Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen kleiner. Diesem Mechanismus wurde in dieser Arbeit durch das Angebot von molekularem Sauerstoffgas beim Tempern, womit die Leerstellen ersetzt werden können, entgegengewirkt. Typisch für die Rutil-Kristallobereflächen sind die Sauerstoff-Reihen, die die Kristalle abschließen und dabei die Titan-Ionen gegenüber Reaktionspartnern abschirmen. Die Rutil-Kristalle wurden durch Sputtern gesäubert und anschließend in Sauerstoff getempert, wobei in den meisten Fällen im letzten Temperschritt vor dem Aufdampfen der Organik variiert wurde, ob Sauerstoff angeboten wurde oder nicht, um kleine Variationen in der Zahl der Defekte zu erzeugen. Es wurden mehrere Messreihen mit FePc und CoPc durchgeführt. In den Experimenten konnte eine Grenzflächen-Komponente mit einem geringen Peakflächen-Anteil ausschließlich in den Stickstoff-Spektren identifiziert werden, die von einer Wechselwirkung an der Grenzfläche stammt, wofür es in der Literatur ein Beispiel gibt. Es konnten keine Hinweise auf eine Beteiligung des Metallzentrums der Übergangsmetall-Phthalocyanine an der Grenzflächen-Wechselwirkung gefunden werden, was im Vergleich zu zahlreichen Ergebnissen zur Beteiligung des Metallzentrums an der Grenzflächen-Wechselwirkung auf anderen Substraten in Literaturquellen sehr ungewöhnlich ist. Diese Grenzflächen-Komponente im Stickstoff-Spektrum wurde mittels Peakfits bei höherer Bindungsenergie als das N 1s-Hauptsignal nachgewiesen. Die vorgenommenen Variationen der Defektkonzentrationen hatten einen geringen Einfluss auf den Anteil der Grenzflächen-Komponente am Gesamtpeak. Es wurden außerdem die zwei häufigsten Oberflächenorientierungen, (110) und (100), von Rutil-Einkristallen als Substrate verglichen, wobei die Oberflächenorientierung ebenfalls keinen deutlichen Unterschied für die Intensität der Grenzflächen-Komponenten ausmachte. Auch hier hatte die Grenzflächen-Komponente einen geringen Anteil am gesamten N 1s Signal. Es wurde außerdem der Einfluss der vollständigen Fluorierung auf die Wechselwirkung an der Grenzfläche durch das Aufdampfen von FePcF_{16} untersucht. Die erste Beobachtung besteht darin, dass die Grenzflächen-Komponente intensiver ist, wenn das fluorierte Übergangsmetall-Phthalocyanin verwendet wird. Als bei einem der Versuche mit FePcF_{16} durch die Präparation deutlich mehr Defekte und eine veränderte Oberflächenstruktur erzeugt wurden, ergab sich eine sehr viel intensivere Grenzflächen-Komponente mit einem Anteil an der Peakfläche von 31% im Vergleich zu den sonst üblichen Anteilen von 4% bis 11%. Dieser Anstieg wird auf die höhere Zahl an reaktiven Adsorptionsplätzen aufgrund der geänderten Oberflächen-Struktur zurückgeführt. Außerdem wurde die Abspaltung einer Fluor-Atome an der Grenzfläche beobachtet. Wenn die Forschung zu diesem Thema fortgeführt wird, sollte versucht werden die veränderte Oberflächenstruktur mit oberflächenabbildenden Methoden wie Rasterkraft-Mikroskopie oder Rastertunnel-Mikroskopie zu charakterisieren und außerdem andere fluorierte und unfluorierte Übergangsmetall-Phthalocyanine aufzudampfen.

Das dritte Substrat, Strontiumtitanat, hat eine Perowskit-Struktur aus abwech-

selnden Lagen Titandioxid und Strontiumoxid und besitzt entsprechend zwei reine Terminierungsmöglichkeiten: TiO_2 und SrO . Mit den unternommenen Präparationen während dieser Doktorarbeit wurden nur gemischte Terminierungen erreicht, wie durch Messungen der Austrittsarbeit und XPD-Messungen analysiert wurde. Darauf aufgedampfte Übergangsmetall-Phthalocyanine zeigen eine Ladungstransfer-Komponente im 2p Spektrum des jeweiligen Metallzentrums, die zwar relativ intensiv ist, aber nur die Nebenkomponekte neben der Hauptkomponente ist. In den Fällen, wo perfluorierte Übergangsmetall-Phthalocyanine verwendet wurden, wurde eine Abspaltung von Fluor-Atomen an der Grenzfläche beobachtet.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Shafiee and E. Topal. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy policy*, 37(1):181–189, 2009.
- [2] M. Höök and X. Tang. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change– a review. *Energy policy*, 52:797–809, 2013.
- [3] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, P. Kharecha, A. Lacis, R. Miller, L. Nazarenko, K. Lo, GA. Schmidt, and G. Russell. Dangerous human-made interference with climate: a giss modele study. *Atmospheric chemistry and physics*, 7(9): 2287–2312, 2007.
- [4] J. Roncali, P. Leriche, and A. Cravino. From one- to three-dimensional organic semiconductors: in search of the organic silicon? *Advanced materials*, 19(16): 2045–2060, 2007.
- [5] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han. Full printable processed mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Scientific reports*, 3:3132, 2013.
- [6] L. Liu, A. Mei, T. Liu, P. Jiang, Y. Sheng, L. Zhang, and H. Han. Fully printable mesoscopic perovskite solar cells with organic silane self-assembled monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5):1790–1793, 2015.
- [7] S. Kim, H-J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, MS. Song, and S. Kim. Low-power flexible organic light-emitting diode display device. *Advanced Materials*, 23(31):3511–3516, 2011.
- [8] YB. Cheng, A. Pascoe, F. Huang, and Y. Peng. Print flexible solar cells. *Nature*, 539(7630):488–489, 2016.
- [9] M. Pagliaro, R. Ciriminna, and G. Palmisano. Flexible solar cells. *ChemSusChem*, 1(11):880–891, 2008.
- [10] B. O’regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *nature*, 353(6346):737, 1991.

- [11] M. Grätzel. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 8(1):171–185, 2000.
- [12] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *nature*, 414(6861):338, 2001.
- [13] GD. Sharma, R. Kumar, and MS. Roy. Investigation of charge transport, photo generated electron transfer and photovoltaic response of iron phthalocyanine (fepc): TiO₂ thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 90(1):32–45, 2006.
- [14] M. Urbani, M-E. Ragoussi, MK. Nazeeruddin, and T. Torres. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381:1–64, 2019.
- [15] S. Yadav and S. Ghosh. Amorphous strontium titanate film as gate dielectric for higher performance and low voltage operation of transparent and flexible organic field effect transistor. *ACS applied materials & interfaces*, 8(16):10436–10442, 2016.
- [16] H. Yan, T. Jo, and H. Okuzaki. Low-voltage pentacene field-effect transistors fabricated on high-dielectric-constant strontium titanate insulator. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(3R):030203, 2010.
- [17] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, and L. Spiess. Sensing characteristics of NiO thin films as NO₂ gas sensor. *Thin Solid Films*, 418(1):9–15, 2002.
- [18] X. Song, L. Gao, and S. Mathur. Synthesis, characterization, and gas sensing properties of porous nickel oxide nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(44):21730–21735, 2011.
- [19] Z. Huang, G. Natu, Z. Ji, P. Hasin, and Y. Wu. p-type dye-sensitized nio solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50):25109–25114, 2011.
- [20] J-M. Caruge, Jonathan E. Halpert, V. Bulović, and MG. Bawendi. NiO as an inorganic hole-transporting layer in quantum-dot light-emitting devices. *Nano letters*, 6(12):2991–2994, 2006.
- [21] MJ. Gázquez, JP. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, and F. Vaca. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications*, 2014, 2014.
- [22] TG. Smijs and S. Pavel. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, science and applications*, 4:95, 2011.

-
- [23] L. Li, J. Yan, T. Wang, Z.-J. Zhao, J. Zhang, J. Gong, and N. Guan. Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Nature communications*, 6:5881, 2015.
- [24] D. Wang, Z. Leng, M. Hüben, M. Oeser, and B. Steinauer. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material. *Construction and building materials*, 107:44–51, 2016.
- [25] X. Chen and SS. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7):2891–2959, 2007.
- [26] S. Sinha, AKMM. Islam, M. Vorokhta, and M. Mukherjee. Interaction at the F₁₆CuPc/TiO₂ interface: a photoemission and x-ray absorption study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6):3365–3372, 2017.
- [27] P. Palmgren, K. Nilson, S. Yu, F. Hennies, T. Angot, J. M. Layet, G. Le Lay, and M. Göthelid. Strong interactions in dye-sensitized interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15):5972–5977, 2008.
- [28] N. Ishida and D. Fujita. Adsorption of Co-phthalocyanine on the rutile TiO₂ (110) surface: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38):20300–20305, 2012.
- [29] P. Moeck. *Einführung in die Kristallographie*, volume 47. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [30] AF. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 102. Auflage. Walter de Gruyter Berlin New York, 2007.
- [31] Z. Zhang and JT. Yates Jr. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical reviews*, 112(10):5520–5551, 2012.
- [32] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [33] N. Rahimi, RA. Pax, and EMA. Gray. Review of functional titanium oxides. i: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44(3):86–105, 2016.
- [34] KM. Reddy, SV. Manorama, and AR. Reddy. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1):239–245, 2003.

- [35] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38):20382–20386, 2014.
- [36] B. Choudhury and A. Choudhury. Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO_2 nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 56:364–371, 2014.
- [37] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, AM. Tyryshkin, MK. Bowman, GG. Dunham, and MA. Henderson. The influence of the bulk reduction state on the surface structure and morphology of rutile TiO_2 (110) single crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(20):4944–4950, 2000.
- [38] K. Fukui, H. Onishi, and Y. Iwasawa. Atom-resolved image of the TiO_2 (110) surface by noncontact atomic force microscopy. *Physical review letters*, 79(21):4202, 1997.
- [39] H. Raza, CL. Pang, SA. Haycock, and G. Thornton. Non-contact atomic force microscopy imaging of TiO_2 (100) surfaces. *Applied surface science*, 140(3-4):271–275, 1999.
- [40] PH. Holloway and GC. Nelson. Preferential sputtering of Ta_2O_5 by argon ions. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):793–796, 1979.
- [41] JB. Malherbe, S. Hofmann, and JM. Sanz. Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data. *Applied surface science*, 27(3):355–365, 1986.
- [42] U. Diebold, S-C. Li, and M. Schmid. Oxide surface science. *Annual review of physical chemistry*, 61, 2010.
- [43] MA. Henderson. A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO_2 . *Surface Science*, 419(2-3):174–187, 1999.
- [44] ND. Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Reviews of Modern Physics*, 51(3):591, 1979.
- [45] K. Van Benthem, C. Elsässer, and RH. French. Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory. *Journal of applied physics*, 90(12):6156–6164, 2001.
- [46] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Müller. Ferroelectric relaxation of the SrTiO_3 (100) surface. *Physical review letters*, 62(17):2009, 1989.

- [47] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Müller. Structure determination of the SrTiO₃ (100) surface. *Vacuum*, 41(1-3):46–48, 1990.
- [48] Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, and H. Namba. Surface structures of SrTiO₃ (001) and Ni/SrTiO₃ (001) studied by medium-energy ion scattering and sr-photoelectron spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161:371–376, 2000.
- [49] RC. Hatch, M. Choi, AB. Posadas, and AA. Demkov. Comparison of acid- and non-acid-based surface preparations of nb-doped SrTiO₃ (001). *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 33(6):061204, 2015.
- [50] SS. Sheiko, M. Möller, EMCM. Reuvekamp, and HW. Zandbergen. Calibration and evaluation of scanning-force-microscopy probes. *Physical Review B*, 48(8):5675, 1993.
- [51] SA. Chambers, TC. Droubay, C. Capan, and GY. Sun. Unintentional F doping of SrTiO₃ (001) etched in HF acid-structure and electronic properties. *Surface science*, 606(3-4):554–558, 2012.
- [52] JG. Connell, BJ. Isaac, GB. Ekanayake, DR. Strachan, and SSA. Seo. Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure. *Applied Physics Letters*, 101(25):251607, 2012.
- [53] G. Koster, BL. Kropman, GJHM. Rijnders, DHA. Blank, and H. Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters*, 73(20):2920–2922, 1998.
- [54] RC. Hatch, KD. Fredrickson, M. Choi, C. Lin, H. Seo, AB. Posadas, and AA. Demkov. Surface electronic structure for various surface preparations of nb-doped SrTiO₃ (001). *Journal of Applied Physics*, 114(10):103710, 2013.
- [55] SA. Chambers and PV. Sushko. Influence of crystalline order and defects on the absolute work functions and electron affinities of TiO₂- and SrO-terminated n-SrTiO₃ (001). *Physical Review Materials*, 3(12):125803, 2019.
- [56] K. Iwaya, R. Shimizu, T. Ohsawa, T. Hashizume, and T. Hitosugi. Stripe charge ordering in SrO-terminated SrTiO₃ (001) surfaces. *Physical Review B*, 83(12):125117, 2011.
- [57] B. Koo, K. Kim, JK. Kim, H. Kwon, JW. Han, and WC. Jung. Sr segregation in perovskite oxides: why it happens and how it exists. *Joule*, 2(8):1476–1499, 2018.

- [58] T. Kubo and H. Nozoye. Surface structure of SrTiO₃ (100)– (5 × 5)– r 26.6°. *Physical Review Letters*, 86(9):1801, 2001.
- [59] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade, and R. Waser. Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO₃ at elevated temperatures. *Surface science*, 460(1-3):112–128, 2000.
- [60] T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai. Surface structure of SrTiO₃ (001) with various surface treatments. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(5):2649–2654, 1993.
- [61] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, and H. Koinuma. Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃ (100) substrate surfaces. *Applied physics letters*, 85(2):272–274, 2004.
- [62] R. Bachelet, F. Sánchez, F.J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta. Atomically flat sro-terminated SrTiO₃(001) substrate. *Applied Physics Letters*, 95(14):141915, 2009.
- [63] RW. Cairns and E. Ott. X-ray studies of the system nickel–oxygen–water. i. nickelous oxide and hydroxide1. *Journal of the American Chemical Society*, 55(2):527–533, 1933.
- [64] WP. Davey. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Physical Review*, 25(6):753, 1925.
- [65] SA. Chambers. Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surface science reports*, 39(5-6):105–180, 2000.
- [66] SA. Krasnikov, AB. Preobrajenski, T. Chassé, and R. Szargan. Thickness dependence of photoemission and x-ray fluorescence spectra in epitaxial nio layers on ag (100). *Thin Solid Films*, 428(1-2):201–205, 2003.
- [67] C. Giovanardi, A. Di Bona, S. Altieri, P. Luches, M. Liberati, F. Rossi, and S. Valeri. Structure and morphology of ultrathin NiO layers on Ag (001). *Thin Solid Films*, 428(1-2):195–200, 2003.
- [68] J. Das and KSR. Menon. A revisit to ultrathin nio (0 0 1) film: Leed and valence band photoemission studies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 203:71–74, 2015.
- [69] O. Yastrubchak, T. Wosiński, A. Małkosa, T. Figielski, and AL. Toth. Capture kinetics at deep-level defects in lattice-mismatched gas-based heterostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 308:757–760, 2001.

-
- [70] PS. Bagus, A. Wieckowski, and H. Freund. Initial and final state contributions to binding-energy shifts due to lattice strain: Validation of auger parameter analyses. *Chemical physics letters*, 420(1-3):42–46, 2006.
- [71] M. Caffio, B. Cortigiani, G. Rovida, A. Atrei, and C. Giovanardi. Early stages of nio growth on ag (001): a study by leis, xps, and leed. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28):9919–9926, 2004.
- [72] AK. Kundu and KSR. Menon. Growth and characterization of ultrathin epitaxial mno film on ag (001). *Journal of Crystal Growth*, 446:85–91, 2016.
- [73] J. Zaanen, GA. Sawatzky, and JW. Allen. The electronic structure and band gaps in transition metal compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54:607–611, 1986.
- [74] J. Kuneš, VI. Anisimov, SL. Skornyakov, AV. Lukoyanov, and D. Vollhardt. Nio: correlated band structure of a charge-transfer insulator. *Physical review letters*, 99(15):156404, 2007.
- [75] A. La Torre, A. Botello-Mendez, W. Baaziz, J-C. Charlier, and F. Banhart. Strain-induced metal–semiconductor transition observed in atomic carbon chains. *Nature communications*, 6(1):1–7, 2015.
- [76] W. Walter, W. Francke, and H. Beyer. *Beyer/Walter Lehrbuch der organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, 2004. ISBN 3777612219.
- [77] AD. McNaught and A. Wilkinson. *Compendium of chemical terminology*, volume 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.
- [78] S. Lindner, U. Treske, and M. Knupfer. The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces. *Applied Surface Science*, 267:62–65, 2013.
- [79] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink. Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential. *Applied Physics Letters*, 81(13):2400–2402, 2002.
- [80] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, and T. Schmidt. Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties. *Journal of Applied Physics*, 93(12):9683–9692, 2003.
- [81] H. Brinkmann, C. Kelting, S. Makarov, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Wöhrle, and D. Schlettwein. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films. *physica status solidi (a)*, 205(3):409–420, 2008.

- [82] J. Åhlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Mårtensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, and Y. Luo. The electronic structure of iron phthalocyanine probed by photoelectron and x-ray absorption spectroscopies and density functional theory calculations. *The Journal of chemical physics*, 125(3):034709, 2006.
- [83] P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, and MA. Orrù. X-ray powder diffraction structure reinvestigation of the α and β forms of cobalt phthalocyanine and kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition. *Journal of the American Chemical Society*, 120(49):12798–12807, 1998.
- [84] M. Evangelisti, J. Bartolomé, LJ. de Jongh, and G. Filoti. Magnetic properties of iron(ii) phthalocyanine. *Physical Review B*, 66(14):144410, 2002.
- [85] RD. Gould. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Coordination Chemistry Reviews*, 156:237–274, 1996.
- [86] FC. Frank and JH. van der Merwe. One-dimensional dislocations.i.static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):205–216, 1949.
- [87] M. Volmer and A Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119(1):277–301, 1926.
- [88] IN. Stranski and L. Krastanow. Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 71(1):351–364, 1937.
- [89] A. Einstein. Zur theorie der lichterzeugung und lichtabsorption. *Annalen der Physik*, 325(6):199–206, 1906.
- [90] K. Siegbahn. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter-an overview. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 36(2):113–129, 1985.
- [91] EWJP. McCafferty and JP. Wightman. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative xps method. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 26(8):549–564, 1998.
- [92] S. Hüfner and TW. Huber. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 2003. ISBN 3540418024.

-
- [93] MP. Seah and WA. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [94] S. Tanuma, CJ. Powell, and DR. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths (imfps). iv. evaluation of calculated imfps and of the predictive imfp formula tpp-2 for electron energies between 50 and 2000 ev. *Surface and interface analysis*, 20(1):77–89, 1993.
- [95] S. Tanuma, CJ. Powell, and DR. 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(3):165–176, 1994.
- [96] DF. Swinehart. The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 39(7):333, 1962.
- [97] JJ. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross-sections and asymmetry parameters– $1 \leq z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32(1):1–155, 1985.
- [98] S. Suga and A. Sekiyama. *Bulk and Surface Sensitivity of Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 2014.
- [99] CD. Wagner. Auger parameter in electron spectroscopy for the identification of chemical species. *Analytical Chemistry*, 47(7):1201–1203, 1975.
- [100] CD. Wagner and A. Joshi. The auger parameter, its utility and advantages: a review. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 47:283–313, 1988.
- [101] R. Hesper, LH. Tjeng, and GA. Sawatzky. Strongly reduced band gap in a correlated insulator in close proximity to a metal. *EPL (Europhysics Letters)*, 40(2):177, 1997.
- [102] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. High-resolution photoemission study of different ntcda monolayers on ag (111): Bonding and screening influences on the line shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(38):14741–14748, 2004.
- [103] H. Peisert, D. Kolacyak, and T. Chassé. Site-specific charge-transfer screening at organic/metal interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44):19244–19250, 2009.
- [104] G. N. Derry, M. E. Kern, and E. H. Worth. Recommended values of clean metal surface work functions. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(6):060801, 2015.

- [105] R. Hesse, T. Chassé, P. Streubel, and R. Szargan. Error estimation in peak-shape analysis of xps core-level spectra using unifit 2003: how significant are the results of peak fits? *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(10):1373–1383, 2004.
- [106] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Åhlund, N. Mårtensson, H. Siegbahn, and C. Puglia. Equivalent core-hole time-dependent density functional theory calculations of carbon 1s shake-up states of phthalocyanine. *Physical Review B*, 70(19):195214, 2004.
- [107] H. Peisert, A. Petershans, and T. Chassé. Charge transfer and polarization screening at organic/metal interfaces: Distinguishing between the first layer and thin films. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(15):5703–5706, 2008.
- [108] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink. Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (cupcf4) and its interface to au(100). *Surface Science*, 515(2-3):491–498, 2002.
- [109] MC. Biesinger, LWM. Lau, AR. Gerson, and RStC. Smart. Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, ti, v, cu and zn. *Applied surface science*, 257(3):887–898, 2010.
- [110] L-Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard, and A. N. Shultz. The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂(110) surfaces: the role of defects. *Surface Science*, 344(3):237–250, 1995.
- [111] J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult, and P. Marcus. Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of materials science*, 32(21):5645–5651, 1997.
- [112] L-Q. Wang, D. R. Baer, and M. H. Engelhard. Creation of variable concentrations of defects on TiO₂ (110) using low-density electron beams. *Surface science*, 320(3):295–306, 1994.
- [113] A. Chassé and T. Chassé. Theory and application of photoelectron diffraction for complex oxide systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87(6):061006, 2018.
- [114] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olson. Angular distribution of electrons in esca spectra from a single crystal. *Physica Scripta*, 1(5-6):272, 1970.
- [115] CS. Fadley and S. Bergström. Angular distribution of photoelectrons from a metal single crystal. *Physics Letters A*, 35(5):375–376, 1971.

-
- [116] K. Momma and F. Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6): 1272–1276, 2011.
- [117] D. Briggs and MP. Seah. *Practical surface analysis: by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1983.
- [118] CD. Wagner, WM. Riggs, LE. Davis, JF. Moulder, and GE. Muilenberg. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, perkin-elmer corp. *Eden Prairie, MN*, 38, 1979.
- [119] I. Mills. *Quantities, units and symbols in physical chemistry/prepared for publication by Ian Mills. . . [et al.]*. Oxford; Boston: Blackwell Science; Boca Raton, Fla.: CRC Press [distributor], 1993.
- [120] S. Hashimoto and A. Tanaka. Alteration of Ti 2p xps spectrum for titanium oxide by low-energy ar ion bombardment. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 34(1):262–265, 2002.
- [121] C. Bundesmann and H. Neumann. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics*, 124(23):231102, 2018.
- [122] VS. Smentkowski. Trends in sputtering. *Progress in Surface Science*, 64(1-2): 1–58, 2000.
- [123] C. Raisch, T. Chassé, Ch. Langheinrich, and A. Chassé. Preparation and investigation of the a-site and b-site terminated SrTiO₃ (001) surface: A combined experimental and theoretical x-ray photoelectron diffraction study. *Journal of Applied Physics*, 112(7):073505, 2012.
- [124] M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi, K. Sasaki, and H. Koinuma. In situ determination of the terminating layer of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films using coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. *Applied physics letters*, 73(2):187–189, 1998.
- [125] A. Berlich, H. Strauss, Ch. Langheinrich, A. Chassé, and H. Morgner. Surface termination of BaTiO₃ (001) single crystals: A combined electron spectroscopic and theoretical study. *Surface science*, 605(1-2):158–165, 2011.
- [126] M. Glaser, H. Peisert, H. Adler, U. Aygül, M. Ivanovic, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chassé. Electronic structure at transition metal phthalocyanine-transition metal oxide interfaces: Cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO films. *The Journal of chemical physics*, 142(10):101918, 2015.

- [127] D. Alders, FC. Voogt, T. Hibma, and GA. Sawatzky. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100). *Physical Review B*, 54(11):7716, 1996.
- [128] C. Lamberti, E. Groppo, C. Prestipino, S. Casassa, AM. Ferrari, C. Pisani, C. Giovanardi, P. Luches, S. Valeri, and F. Boscherini. Oxide/metal interface distance and epitaxial strain in the NiO/Ag (001) system. *Physical review letters*, 91(4):046101, 2003.
- [129] P. Luches, S. Altieri, C. Giovanardi, TS. Moia, S. Valeri, F. Bruno, L. Floreano, A. Morgante, A. Santaniello, A. Verdini, et al. Growth, structure and epitaxy of ultrathin NiO films on Ag(001). *Thin Solid Films*, 400(1-2):139–143, 2001.
- [130] M. Schulze, R. Reissner, M. Lorenz, U. Radke, and W. Schnurnberger. Photoelectron study of electrochemically oxidized nickel and water adsorption on defined NiO surface layers. *Electrochimica acta*, 44(23):3969–3976, 1999.
- [131] VE. Henrich and PA. Cox. *The surface science of metal oxides*. Cambridge university press, 1996.
- [132] M. Schulze and R. Reissner. Reaction of potassium with thin epitaxial nio (100) films. *Surface science*, 507:851–858, 2002.
- [133] L. Sementa, G. Barcaro, FR. Negreiros, IO. Thomas, FP. Netzer, AM. Ferrari, and A. Fortunelli. Work function of oxide ultrathin films on the ag (100) surface. *Journal of chemical theory and computation*, 8(2):629–638, 2012.
- [134] MT. Greiner, MG. Helander, Z-B. Wang, W-M. Tang, and Z-H. Lu. Effects of processing conditions on the work function and energy-level alignment of nio thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46):19777–19781, 2010.
- [135] M. Schmid, A. Kaftan, H-P. Steinrück, and JM. Gottfried. The electronic structure of cobalt (ii) phthalocyanine adsorbed on ag (111). *Surface science*, 606(11-12):945–949, 2012.
- [136] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, and T. Chassé. Electronic structure of co-phthalocyanine on gold investigated by photoexcited electron spectroscopies: indication of co ion– metal interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41):17638–17643, 2010.
- [137] E. Annese, J. Fujii, I. Vobornik, and G. Rossi. Structure and electron states of co-phthalocyanine interacting with the cu (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(35):17409–17416, 2011.

- [138] F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer, U. Aygul, A. Vollmer, and T. Chassé. Impact of the 3d electronic states of cobalt and manganese phthalocyanines on the electronic structure at the interface to ag (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(43):21334–21340, 2011.
- [139] ELD. Hebenstreit, W. Hebenstreit, and U. Diebold. Adsorption of sulfur on TiO₂ (110) studied with stm, leed and xps: temperature-dependent change of adsorption site combined with o-s exchange. *Surface science*, 461(1-3):87–97, 2000.
- [140] R. Karstens, M. Glaser, A. Belser, D. Balle, M. Polek, R. Ovsyannikov, E. Giangrisostomi, T. Chassé, and H. Peisert. Fepc and FePcF₁₆ on rutile TiO₂ (110) and (100): Influence of the substrate preparation on the interaction strength. *Molecules*, 24(24):4579, 2019.
- [141] M. Li, W. Hebenstreit, L. Gross, U. Diebold, MA. Henderson, DR. Jennison, PA. Schultz, and MP. Sears. Oxygen-induced restructuring of the TiO₂ (110) surface: a comprehensive study. *Surface Science*, 437(1-2):173–190, 1999.
- [142] MA. Henderson. The influence of oxide surface structure on adsorbate chemistry: desorption of water from the smooth, the microfaceted and the ion sputtered surfaces of TiO₂ (100). *Surface science*, 319(3):315–328, 1994.
- [143] MA. Henderson. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO₂ single-crystal surfaces. *Langmuir*, 12(21):5093–5098, 1996.
- [144] S. Bourgeois, F. Jomard, and M. Perdereau. Use of isotopic labelling in a sims study of the hydroxylation of TiO₂ (100) surfaces. *Surface science*, 279(3):349–354, 1992.
- [145] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. Line shapes and satellites in high-resolution x-ray photoelectron spectra of large π -conjugated organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 121(20):10260–10267, 2004.
- [146] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic metal and organic organic interfaces. *Adv. Mater.*, 11(8):605, 1999.
- [147] P. Grüninger, M. Polek, M. Ivanovic, D. Balle, R. Karstens, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, R. Ovsyannikov, H. F. Bettinger, H. Peisert, and T. Chassé. Electronic structure of hexacene and interface properties on au(110). *Journal of Physical Chemistry C*, 122(34):19491–19498, 2018.

- [148] J. Uihlein, H. Peisert, M. Glaser, M. Polek, H. Adler, F. Petraki, R. Ovsyannikov, M. Bauer, and T. Chassé. Communication: Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and ni (111). *The Journal of Chemical Physics*, 2013.
- [149] F. Petraki, H. Peisert, U. Aygul, F. Latteyer, J. Uihlein, A. Vollmer, and T. Chassé. Electronic structure of fepc and interface properties on Ag (111) and Au (100). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(20):11110–11116, 2012.
- [150] A. Calabrese, L. Floreano, A. Verdini, C. Mariani, and MG. Betti. Filling empty states in a cupc single layer on the au (110) surface via electron injection. *Physical Review B*, 79(11):115446, 2009.
- [151] DG. De Oteyza, A. El-Sayed, JM. Garcia-Lastra, E. Goiri, TN. Krauss, A. Turak, E. Barrena, H. Dosch, J. Zegenhagen, A. Rubio, et al. Copper-phthalocyanine based metal–organic interfaces: The effect of fluorination, the substrate, and its symmetry. *The Journal of chemical physics*, 133(21):214703, 2010.
- [152] K. Greulich, A. Belser, S. Bölke, P. Grüninger, R. Karstens, MS. Sättele, R. Ovsyannikov, E. Giangrisostomi, TV. Basova, D. Klyamer, T. Chassé, and H. Peisert. Charge transfer from organic molecules to molybdenum disulfide: Influence of the fluorination of iron phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(31):16990–16999, 2020.
- [153] D. Balle, H. Adler, P. Grüninger, R. Karstens, R. Ovsyannikov, E. Giangrisostomi, T. Chassé, and H. Peisert. Influence of the fluorination of copc on the interfacial electronic structure of the coordinated metal ion. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(34):18564–18574, 2017.
- [154] A. Belser, R. Karstens, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, and H. Peisert. Interaction channels between perfluorinated iron phthalocyanine and cu (111). *physica status solidi (b)*, 2018.
- [155] FFKSH. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, and T. Kikuchi. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(5):2521–2528, 1997.
- [156] O. Diwald, TL. Thompson, EdG. Goralski, SD. Walck, and JT. Yates. The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):52–57, 2004.

-
- [157] G. Dufour, C. Poncey, F. Rochet, H. Roulet, M. Sacchi, M. De Santis, and M. De Crescenzi. Copper phthalocyanine on si (111)- 7×7 and si (001)- 2×1 surfaces: an x-ray photoemission spectroscopy and synchrotron x-ray absorption spectroscopy study. *Surface science*, 319(3):251–266, 1994.
- [158] L. Ottaviano, L. Lozzi, F. Ramondo, P. Picozzi, and S. Santucci. Copper hexadecafluoro phthalocyanine and naphthalocyanine: The role of shake up excitations in the interpretation and electronic distinction of high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy measurements. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 105(2-3):145–154, 1999.
- [159] JC. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang. Effects of f-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. *Chemistry of materials*, 14(9):3808–3816, 2002.
- [160] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, and S. Mann. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO_2 hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets. *CrystEngComm*, 12(3):872–879, 2010.
- [161] A. Belser, R. Karstens, P. Grüninger, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, EA. Suturina, A. Chassé, T. Chassé, and H. Peisert. Spin state in perfluorinated fepc films on cu(111) and ag(111) in dependence on film thickness. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(27):15390–15394, 2018.
- [162] D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma. Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO_3 (001) substrates studied by photoemission spectroscopy. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 144:443–446, 2005.
- [163] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink. Comparison of the electronic structure of cupcf4/ito and CuPCF_4/Au interfaces. *Synthetic Metals*, 137(1-3):869–870, 2003.
- [164] H. Peisert, J. Uihlein, F. Petraki, and T. Chassé. Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 204:49–60, 2015.
- [165] M. Schmid, J. Zirzmeier, HP. Steinruck, and JM. Gottfried. Interfacial interactions of iron(ii) tetrapyrrole complexes on Au(111). *Journal of Physical Chemistry C*, 115(34):17028–17035, 2011.

- [166] F. Petraki, He. Peisert, J. Uihlein, U. Aygül, and T. Chassé. Copc and CoPcF₁₆ on gold: Site-specific charge-transfer processes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5:524–531, 2014.
- [167] M. Toader, P. Shukryna, M. Knupfer, DRT. Zahn, and M. Hietschold. Site-dependent donation/backdonation charge transfer at the CoPc/Ag (111) interface. *Langmuir*, 28(37):13325–13330, 2012.
- [168] M. Glaser, H. Peisert, M. Adler, H. and Polek, J. Uihlein, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chassé. Transition-metal phthalocyanines on transition-metal oxides: Iron and cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO and TiO_x films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(49):27569–27579, 2015.
- [169] U. Diebold. Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review. *Applied physics A*, 76(5):681–687, 2003.
- [170] A. Yamashita, T. Maruno, and T. Hayashi. Phase-selective formation of titaniumphthalocyanine thin films by organic molecular beam deposition. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(48):12695–12701, 1994.
- [171] S. Yu, S. Ahmadi, P. Palmgren, F. Hennies, M. Zuleta, and M. Göthelid. Modification of charge transfer and energy level alignment at organic/tio2 interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31):13765–13771, 2009.
- [172] S. Yu, S. Ahmadi, C. Sun, K. Schulte, A. Pietzsch, F. Hennies, M. Zuleta, and M. Göthelid. Crystallization-induced charge-transfer change in TiOPc thin films revealed by resonant photoemission spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30):14969–14977, 2011.
- [173] S. Yu, S. Ahmadi, C. Sun, PTZ. Adibi, W. Chow, A. Pietzsch, and M. Göthelid. Inhomogeneous charge transfer within monolayer zinc phthalocyanine absorbed on TiO₂ (110). *The Journal of chemical physics*, 136(15):154703, 2012.
- [174] A. Sarasola, M. Abadia, C. Rogero, and A. Garcia-Lekue. Theoretical insights into unexpected molecular core level shifts: Chemical and surface effects. *The journal of physical chemistry letters*, 8(23):5718–5724, 2017.
- [175] G. Lovat, D. Forrer, M. Abadia, M. Dominguez, M. Casarin, C. Rogero, A. Vittadini, and L. Floreano. Hydrogen capture by porphyrins at the TiO₂ (110) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(44):30119–30124, 2015.

7 Anhang

Für die meisten Peakfits war es weder gerechtfertigt noch notwendig die Komponenten mit einer Asymmetrie zu höherer Bindungsenergie zu beschreiben, daher wird diese nur in den wenigen verwendeten Fällen berücksichtigt. Außerdem gilt für alle Spektren und ihre Peakfits: Die Peakhöhe (h) wird in detektierten Photoelektronen pro Sekunde (counts per second, cps) angegeben. Die Peakposition wird als Bindungsenergie (BE) ebenso wie die Gaussbreiten- (b_G) und Lorentzbreiten (b_L) der Peakfit-Komponenten in der Einheit eV angegeben. Die Peakfläche wird als relativer Anteil in Prozent angegeben und wird auf die gesamten Fit-Komponenten bezogen.

Tabellen mit Peakfit-Parametern

NiO

Tabelle 7.1: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.4a einer 3,0 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,5	692,7	0,3	1,1	65
S_{C-1}	286,3	107,4	0,3	1,1	10,1
C-2	285,7	222,5	0,3	1,1	20,9
S_{C-2}	287,8	43,3	0,3	1,1	4,0

Tabelle 7.2: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.4a einer 1,15 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,6	306,2	0,3	1,2	65
S_{C-1}	286,4	47,5	0,3	1,2	10,1
C-2	285,8	98,4	0,3	1,2	20,9
S_{C-2}	287,9	19,2	0,3	1,2	4

Tabelle 7.3: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.4a einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,8	132,7	0,3	1,3	65
S_{C-1}	286,7	20,6	0,3	1,3	10,1
C-2	285,8	42,6	0,3	1,3	20,9
S_{C-2}	288,0	8,3	0,3	1,3	4

Tabelle 7.4: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.4b einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,7	726,1	0,3	1,2	65
S_{C-1}	286,6	112,5	0,3	1,2	10,1
C-2	285,9	233,3	0,3	1,2	20,9
S_{C-2}	288,0	45,4	0,3	1,2	4

Tabelle 7.5: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.4b einer 0,15 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,8	814,1	0,3	1,3	65
S_{C-1}	286,7	126,2	0,3	1,3	10,1
C-2	285,9	261,5	0,3	1,3	20,9
S_{C-2}	288,1	50,9	0,3	1,3	4

Tabelle 7.6: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.4a einer 3,0 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Spektrum wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	1410,6	1,0	1,2	96,8
S_{N-1}	400,4	47,4	1,0	1,2	3,2

Tabelle 7.7: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.5a einer 5,1 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,9	508,1	1,0	1,3	96,8
S_{N-1}	400,5	17,1	1,0	1,3	3,2

Tabelle 7.8: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.4a einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Spektrum wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,9	186,8	1,0	1,5	96,8
S _{N-1}	400,5	6,3	1,0	1,5	3,2

Tabelle 7.9: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.4b einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Spektrum wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,9	1207,7	0,8	1,5	96,2
S _{N-1}	400,5	48,3	0,8	1,5<	3,8

Tabelle 7.10: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.4b einer 0,15 nm dicken CoPc-Schicht auf epitaktischem Nickeloxid. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Spektrum wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,0	782,5	0,8	1,5	91,6
S _{N-1}	400,6	72,3	0,8	1,5	8,4

TiO₂

Tabelle 7.11: Peakfit-Parameter zum Peakfit in Abb. 4.9b eines Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Aluminium K α von einer Standardquelle gemessen. Die Ti-1 Komponente wird Ti⁴⁺-Ionen, die Ti-2 Komponente wird Ti³⁺-Ionen zugeordnet.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
Ti-1	2p _{3/2}	459,3	9223,7	1,3	1,2	76
	2p _{1/2}	465,0	3043,8	1,9	1,7	
Ti-2	2p _{3/2}	457,3	4536,0	1,3	1,2	24
	2p _{1/2}	463,0	1496,9	1,9	1,7	

Tabelle 7.12: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.10a eines Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit 1000 eV an der KARA-Synchrotronquelle gemessen. Die Ti-1 Komponente wird Ti^{4+} -Ionen, die Ti-2 Komponente wird Ti^{3+} -Ionen zugeordnet.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
Ti-1	2p _{3/2}	459,0	742904,1	0,8	1,2	84
	2p _{1/2}	464,7	218398,9	0,8	2,0	
Ti-2	2p _{3/2}	457,1	153810,9	0,8	1,2	16
	2p _{1/2}	462,8	80727,6	0,8	2,0	

Tabelle 7.13: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.10b eines Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit 650 eV an der KARA-Synchrotronquelle gemessen. Die Ti-1 Komponente wird Ti^{4+} -Ionen, die Ti-2 Komponente wird Ti^{3+} -Ionen zugeordnet.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
Ti-1	2p _{3/2}	459,5	687563,6	0,7	0,8	88
	2p _{1/2}	465,1	184438,9	0,9	1,8	
Ti-2	2p _{3/2}	457,7	100143,6	0,7	0,8	12
	2p _{1/2}	463,4	55750,0	0,9	1,8	

Tabelle 7.14: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.13a eines Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur im LEED zeigte. Es wurde mit monochromatischer Al K α gemessen. Die Ti-1 Komponente wird Ti^{4+} -Ionen, die Ti-2 Komponente wird Ti^{3+} -Ionen und die Ti-3 Komponente wird Ti^{2+} -Ionen zugeordnet.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
Ti-1	2p _{3/2}	459,3	41995,3	1,0	1,0	63
	2p _{1/2}	464,9	12318,5	1,8	1,5	
Ti-2	2p _{3/2}	457,5	19664,3	1,0	1,0	30
	2p _{1/2}	463,1	5768,1	1,8	1,5	
Ti-3	2p _{3/2}	456,3	4616,1	1,0	1,0	7
	2p _{1/2}	461,9	1354,0	1,8	1,5	

Tabelle 7.15: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.15a einer 5,1 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,4	5003,3	0,3	1,0	65
S_{C-1}	286,2	775,4	0,3	1,0	10,1
C-2	285,6	1607,3	0,3	1,0	20,9
S_{C-2}	287,7	312,7	0,3	1,0	4

Tabelle 7.16: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.15a einer 0,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,6	672,5	0,2	1,3	65,0
S_{C-1}	286,3	104,2	0,2	1,3	10,1
C-2	285,7	216,0	0,2	1,3	20,9
S_{C-2}	287,9	42,0	0,2	1,3	4,0

Tabelle 7.17: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.15b einer 5,1 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	8811,3	0,5	1,1	94,0
S_{N-1}	400,4	656,6	0,5	1,1	6,0

Tabelle 7.18: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.15b einer 0,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,0	845,4	0,5	1,2	87,0
S_{N-1}	400,6	63,0	0,5	1,2	6,0
NE-1	401,1	68,3	0,5	1,2	7,0

Tabelle 7.19: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.17a einer 4,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,4	4571,7	0,3	1,0	65,0
S_{C-1}	286,2	708,5	0,3	1,0	10,1
C-2	285,6	1468,6	0,3	1,0	20,9
S_{C-2}	287,7	285,7	0,3	1,0	4,0

Tabelle 7.20: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.17a einer 0,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,6	541,1	0,2	1,3	65,0
S_{C-1}	286,4	67,1	0,2	1,3	10,1
C-2	285,8	184,7	0,2	1,3	20,9
S_{C-2}	287,9	34,0	0,2	1,3	4,0

Tabelle 7.21: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.18a einer 4,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	8460,7	0,4	1,2	94,0
S_{N-1}	400,4	547,4	0,4	1,2	6,0

Tabelle 7.22: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.18a einer 0,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Singal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,0	869,9	0,5	1,3	85,0
S_{N-1}	400,6	56,3	0,5	1,3	6,0
NE-1	401,1	96,7	0,5	1,3	9,0

Tabelle 7.23: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.20a einer 7,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,4	7271,2	0,3	1,0	65
S_{C-1}	286,2	1126,9	0,3	1,0	10,1
C-2	285,6	2335,8	0,3	1,0	20,9
S_{C-2}	287,7	454,4	0,3	1,0	4

Tabelle 7.24: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.20a einer 0,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,7	1019,1	0,3	1,3	65,0
S_{C-1}	286,5	157,9	0,3	1,3	10,1
C-2	285,8	327,4	0,3	1,3	20,9
S_{C-2}	288,0	63,7	0,2	1,3	4,0

Tabelle 7.25: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.20b einer 7,3 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	14605,2	0,5	1,1	94,0
S_{N-1}	400,4	859,9	0,5	1,1	6,0

Tabelle 7.26: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.20b einer 0,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,0	1555,3	0,5	1,2	90,0
S_{N-1}	400,6	91,6	0,5	1,2	5,0
NE-1	400,9	87,5	0,5	1,2	5,0

Tabelle 7.27: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.21a einer 12,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,6	14266,9	0,1	0,8	68,2
S_{C-1}	286,5	1261,3	0,1	0,8	6,0
C-2	285,9	4653,4	0,1	0,8	22,3
S_{C-2}	287,9	728,2	0,1	0,8	3,5

Tabelle 7.28: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.21a einer 0,45 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,7	1362,3	0,1	1,0	62,8
S_{C-1}	286,5	266,5	0,1	1,0	12,3
C-2	285,9	445,2	0,1	1,0	20,6
S_{C-2}	287,8	93,8	0,1	1,0	4,3

Tabelle 7.29: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.21b einer 12,2 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	7612,9	0,1	1,0	96,0
S_{N-1}	400,4	298,2	0,1	1,0	4,0

Tabelle 7.30: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.21b einer 0,45 nm dicken FePc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,2	689,7	0,1	1,3	86,0
S_{N-1}	400,8	27,0	0,1	1,3	3,0
NE-1	401,2	87,5	0,1	1,3	11,0

Tabelle 7.31: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.22a einer 4,4 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,9	4364,7	0,2	0,8	23,4
S _{C-1}	286,7	198,5	0,2	0,8	1,3
C-2	286,0	3250,9	0,2	0,8	17,0
S _{C-2}	287,9	1316,6	0,2	0,8	6,8
C-3	287,0	8491,3	0,2	0,8	45,8
S _{C-3}	288,7	1042,5	0,2	0,8	5,7

Tabelle 7.32: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.22a einer 0,4 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,3	396,7	0,2	0,9	23,5
S _{C-1}	287,1	18,0	0,2	0,9	1,1
C-2	286,3	295,5	0,2	0,9	17,0
S _{C-2}	288,2	119,7	0,2	0,9	6,7
C-3	287,4	807,6	0,2	0,9	46,0
S _{C-3}	289,1	94,8	0,2	0,9	5,7

Tabelle 7.33: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.22b einer 4,4 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,2	7193,8	0,1	1,0	95,0
S _{N-1}	400,8	341,9	0,1	1,0	5,0

Tabelle 7.34: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.22b einer 0,4 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,2	600,4	0,1	1,3	86,0
S _{N-1}	400,8	28,5	0,1	1,3	4,0
NE-1	401,5	72,8	0,1	1,3	10,0

Tabelle 7.35: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.26a einer 5,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,8	892,1	0,2	0,8	23,1
S _{C-1}	286,6	40,6	0,2	0,8	1,5
C-2	285,9	664,5	0,2	0,8	17,5
S _{C-2}	287,8	269,1	0,2	0,8	6,2
C-3	286,9	1735,5	0,2	0,8	46,1
S _{C-3}	288,6	208,5	0,2	0,8	5,6

Tabelle 7.36: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.26a einer 0,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet. Es wurde ein zusätzlicher Satz an Kohlenstoff-Komponenten (CE-1 bis CE-3) inklusive ihrer Shake-up Satelliten zur Beschreibung des Signals benötigt.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,0	117,5	0,2	1,1	19,1
S _{C-1}	286,8	5,3	0,2	1,1	1,2
C-2	285,9	87,5	0,2	1,1	14,5
S _{C-2}	288,0	35,4	0,2	1,1	5,1
C-3	287,4	228,6	0,2	1,1	38,2
S _{C-3}	288,8	28,1	0,2	1,1	4,6
CE-1	286,2	40,6	0,2	1,1	4,0
S _{CE-1}	288,0	1,8	0,2	1,1	0,3
CE-2	287,1	30,2	0,2	1,1	3,1
S _{CE-2}	289,2	12,2	0,2	1,1	1,1
CE-3	288,6	79,0	0,2	1,1	8,1
S _{CE-3}	290,0	9,7	0,2	1,1	0,7

Tabelle 7.37: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.26a einer 0,3 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet. Es wurde ein zusätzlicher Satz an Kohlenstoff-Komponenten (CE-1 bis CE-3) inklusive ihrer Shake-up Satelliten zur Beschreibung des Signals benötigt.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,2	22,6	0,2	1,1	17,1
S _{C-1}	287,0	1,0	0,2	1,1	1,1
C-2	286,1	16,8	0,2	1,1	13,0
S _{C-2}	288,2	6,8	0,2	1,1	4,6
C-3	287,6	44,0	0,2	1,1	34,2
S _{C-3}	289,0	5,4	0,2	1,1	4,1
CE-1	286,5	11,0	0,2	1,1	6,0
S _{CE-1}	288,3	0,5	0,2	1,1	0,4
CE-2	287,4	8,2	0,2	1,1	4,5
S _{CE-2}	289,5	3,3	0,2	1,1	1,6
CE-3	288,9	21,4	0,2	1,1	11,9
S _{CE-3}	290,3	2,6	0,2	1,1	1,5

Tabelle 7.38: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.26b einer 5,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,8	11461,7	0,1	1,2	95,0
S _{N-1}	400,4	640,9	0,1	1,2	5,0

Tabelle 7.39: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.26b einer 0,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,2	1657,1	0,1	1,5	80,0
S _{N-1}	400,8	92,7	0,1	1,5	4,0
NE-1	400,8	333,4	0,1	1,5	16,0

Tabelle 7.40: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.26b einer 0,3 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,3	285,6	0,1	1,5	65,0
S _{N-1}	400,9	16,0	0,1	1,5	4,0
NE-1	400,9	137,9	0,1	1,5	31,0

Tabelle 7.41: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.27a einer 5,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (F-2) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,2	64587,8	0,2	1,3	88,1
S _{F-1}	688,7	5301,7	0,2	1,3	7,2
F-2	684,0	3424,8	0,2	1,3	4,7

Tabelle 7.42: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.27a einer 0,6 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (F-2) beschrieben. An der Grenzfläche ist die Verwendung einer zusätzlichen Komponente (FE-1) notwendig.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,7	12298,5	0,2	1,5	73,6
S _{F-1}	689,2	1009,5	0,2	1,5	6,0
F-2	684,8	2216,2	0,2	1,5	13,2
FE-1	686,6	1202,0	0,2	1,5	7,2

Tabelle 7.43: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.27a einer 0,3 nm dicken FePcF_{16} -Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde und eine hexagonale Oberflächenstruktur zeigte. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (F-2) beschrieben. An der Grenzfläche ist die Verwendung einer zusätzlichen Komponente (FE-1) notwendig.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,9	2675,9	0,2	1,5	63,6
S_{F-1}	689,4	219,7	0,2	1,5	5,2
F-2	684,9	617,9	0,2	1,5	16,2
FE-1	686,8	625,4	0,2	1,5	15,0

Tabelle 7.44: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.28a einer 7,4 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,5	19915,5	0,1	0,8	68,6
S_{C-1}	286,3	2097,5	0,1	0,8	7,2
C-2	285,8	5984,6	0,1	0,8	20,6
S_{C-2}	287,9	1030,8	0,1	0,8	3,6

Tabelle 7.45: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.28a einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,6	1620,2	0,1	1,0	67,6
S_{C-1}	286,4	206,3	0,1	1,0	8,6
C-2	285,9	486,5	0,1	1,0	20,3
S_{C-2}	288,0	83,9	0,1	1,0	3,5

Tabelle 7.46: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.28b einer 7,4 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,9	10305,3	0,1	1,0	96,4
S_{N-1}	400,6	390,2	0,1	1,0	3,6

Tabelle 7.47: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.28b einer 0,3 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der mit Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,0	827,2	0,1	1,2	88,0
S_{N-1}	400,6	31,3	0,1	1,2	3,3
NE-1	400,9	81,2	0,1	1,2	8,7

Tabelle 7.48: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.29a einer 7,3 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,4	21031,8	0,1	0,8	68,6
S_{C-1}	2215,1	2097,5	0,1	0,8	7,2
C-2	285,7	6320,1	0,1	0,8	20,6
S_{C-2}	287,8	1088,6	0,1	0,8	3,6

Tabelle 7.49: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.29a einer 0,4 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,7	2202,5	0,1	1,0	69,7
S_{C-1}	286,5	225,0	0,1	1,0	7,1
C-2	286,0	618,2	0,1	1,0	19,6
S_{C-2}	288,1	114,0	0,1	1,0	3,6

Tabelle 7.50: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.29b einer 7,3 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,9	10735,0	0,1	0,9	96,4
S_{N-1}	400,6	406,5	0,1	0,9	3,6

Tabelle 7.51: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.29b einer 0,4 nm dicken CoPc-Schicht auf einem Titandioxid Rutil-Einkristall mit (110)-Orientierung, der ohne Sauerstoff getempert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten sowie einer zusätzlichen Komponente (NE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,1	970,7	0,1	1,2	89,9
S_{N-1}	400,7	36,8	0,1	1,2	3,3
NE-1	401,0	72,0	0,1	1,2	6,8

STO

Für die Substrat-Peaks werden nur die Peakfit-Parameter der Substrate aufgeführt, da nach Aufdampfen der organischen Schichten höchstens die Peakposition minimal variierte.

Präparation I

Tabelle 7.52: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.33a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,45	80005,6	0,23	1,18

Tabelle 7.53: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.33b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche	
Ti-1	2p _{3/2}	459,16	79784,5	0,33	0,96	61,5
	2p _{1/2}	464,89	24339,9	1,53	1,05	38,5

Tabelle 7.54: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.33c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche	
Sr-1	2p _{3/2}	133,84	42695,4	0,13	0,95	0,028	58,2
	2p _{1/2}	135,57	30289,4	0,13	0,95	0,037	41,8

Tabelle 7.55: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.34a einer 6,9 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,62	22204,0	0,1	0,76	69,5
S _{C-1}	286,38	2124,3	0,1	0,76	6,7
C-2	285,94	6527,8	0,1	0,76	20,4
S _{C-2}	287,9	1099,8	0,1	0,76	3,4

Tabelle 7.56: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.34a einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,89	2520,1	0,1	0,94	68,7
S_{C-1}	286,71	252,0	0,1	0,94	6,9
C-2	286,06	837,2	0,1	0,94	22,9
S_{C-2}	288,01	56,9	0,1	0,94	1,5

Tabelle 7.57: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.34b einer 6,9 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,1	11110,7	0,1	0,96	95,9
S_{N-1}	400,9	477,2	0,1	0,96	4,1

Tabelle 7.58: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.34b einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,2	1522,1	0,1	1,1	95,8
S_{N-1}	400,8	65,4	0,1	1,1	4,2

Tabelle 7.59: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.35a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,15	119178,1	0,21	1,27

Tabelle 7.60: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.35b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche	
Ti-1	2p _{3/2}	458,89	83785,5	0,34	0,96	63,1
	2p _{1/2}	464,62	24972,3	1,24	1,28	36,9

Tabelle 7.61: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.35c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche	
Sr-1	2p _{3/2}	133,52	65843,4	0,13	1,01	0,016	58,1
	2p _{1/2}	135,24	47265,0	0,13	1,01	0,021	41,9

Tabelle 7.62: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.36a einer 4,45 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,83	6322,0	0,1	0,78	23,2
S _{C-1}	286,58	287,5	0,1	0,78	1,1
C-2	285,94	5183,3	0,1	0,78	19,0
S _{C-2}	288,01	1735,0	0,1	0,78	6,4
C-3	287,19	11988,3	0,2	0,8	44,0
S _{C-3}	288,88	1739,5	0,1	0,78	6,3

Tabelle 7.63: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.36a einer 0,50 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,04	851,3	0,10	1,13	24,0
S _{C-1}	286,79	38,7	0,10	1,13	1,1
C-2	285,93	575,5	0,10	1,13	19,7
S _{C-2}	288,02	233,6	0,10	1,13	6,6
C-3	287,30	1365,4	0,10	1,13	42,0
S _{C-3}	289,03	234,2	0,2	1,1	6,6

Tabelle 7.64: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.36a einer 0,20 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,20	504,0	0,1	1,13	24,0
S _{C-1}	286,95	22,9	0,1	1,13	1,1
C-2	285,97	396,3	0,1	1,13	19,7
S _{C-2}	287,94	138,3	0,1	1,13	6,6
C-3	287,45	808,4	0,1	1,13	42,0
S _{C-3}	289,19	138,7	0,1	1,13	6,6

Tabelle 7.65: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.36b einer 4,45 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,91	9110	0,1	1,1	95,9
S _{N-1}	400,66	391,2	0,1	1,1	4,1

Tabelle 7.66: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.36b einer 0,50 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,09	1318,8	0,1	1,27	95,9
S _{N-1}	400,84	56,6	0,1	1,27	4,1

Tabelle 7.67: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.36b einer 0,20 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,38	884,8	0,1	1,18	95,9
S _{N-1}	401,13	38,0	0,1	1,18	4,1

Tabelle 7.68: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.37b einer 4,45 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (FE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,16	89694,2	0,1	1,29	91,3
S _{F-1}	688,75	7659,8	0,1	1,29	7,9
FE-1	685,14	1129,4	0,1	1,29	0,8

Tabelle 7.69: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.37b einer 0,50 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (FE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,59	17897,0	0,1	1,53	67,3
S _{F-1}	689,18	1528,4	0,1	1,53	5,8
FE-1	684,59	6648,6	0,1	1,53	26,9

Tabelle 7.70: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.37b einer 0,20 nm dicken CoPcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (FE-1) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,99	11924,2	0,1	1,54	76,7
S _{F-1}	689,58	1018,3	0,1	1,54	6,7
FE-1	684,71	7122,6	0,1	1,54	16,6

Tabelle 7.71: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.39a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,40	116662,9	0,28	1,22

Tabelle 7.72: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.39b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche	
Ti-1	2p _{3/2}	459,16	81942,9	0,32	0,96	62,0
	2p _{1/2}	464,88	24752,5	1,38	1,18	38,0

Tabelle 7.73: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.39c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche	
Sr-1	2p _{3/2}	133,82	60548,8	0,13	1,01	0,023	58
	2p _{1/2}	135,57	43124,1	0,13	1,01	0,029	42

Tabelle 7.74: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.40a einer 3,8 nm dicken FePc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,68	17063,0	0,10	0,78	69,3
S_{C-1}	286,47	1537,1	0,11	0,78	6,2
C-2	285,96	5238,5	0,11	0,78	21,2
S_{C-2}	287,96	795,0	0,11	0,78	3,3

Tabelle 7.75: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.40a einer 0,25 nm dicken FePc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,12	1821,2	0,10	0,95	66,0
S_{C-1}	286,82	254,1	0,10	0,95	9,2
C-2	286,18	597,5	0,10	0,95	21,7
S_{C-2}	288,07	84,8	0,10	0,95	3,1

Tabelle 7.76: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.40b einer 3,8 nm dicken FePc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,04	9601	0,11	0,92	95,9
S_{N-1}	400,67	412,3	0,11	0,92	4,1

Tabelle 7.77: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.40b einer 0,25 nm dicken FePc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation I hergestellt wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,36	1175,7	0,11	1,08	95,9
S_{N-1}	400,99	50,5	0,11	1,08	4,1

Tabelle 7.78: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.41a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,50	128729,5	0,29	1,22

Tabelle 7.79: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.41b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche	
Ti-1	2p _{3/2}	459,21	88972,0	0,32	0,95	61,7
	2p _{1/2}	464,93	26782,4	1,45	1,11	38,3

Tabelle 7.80: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.41c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung. Es wurde mit monochromatisierter Aluminium K α Strahlung gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche	
Sr-1	2p _{3/2}	133,83	67247,7	0,13	0,98	0,023	58,0
	2p _{1/2}	135,55	48232,1	0,13	0,98	0,029	42,0

Tabelle 7.81: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.42a einer 6,65 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,12	6401,5	0,10	0,76	22,8
S _{C-1}	286,87	291,1	0,10	0,76	1,0
C-2	286,20	5024,1	0,10	0,76	17,8
S _{C-2}	288,01	1952,5	0,10	0,76	6,9
C-3	287,19	12850,8	0,1	0,76	45,7
S _{C-3}	288,88	1613,2	0,10	0,76	5,8

Tabelle 7.82: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.42a einer 0,55 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,46	1380,0	0,11	0,98	24,1
S _{C-1}	287,21	62,8	0,11	0,98	1,1
C-2	286,48	1069,2	0,11	0,98	18,7
S _{C-2}	288,39	385,6	0,11	0,98	6,7
C-3	287,60	2508,2	0,11	0,98	43,7
S _{C-3}	289,32	329,6	0,11	0,98	5,7

Tabelle 7.83: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.42a einer 0,20 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die C-3 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu Fluor-Atomen aufweisen. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet. Die S_{C-3} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-3 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	285,51	540,8	0,11	0,99	25,2
S _{C-1}	287,26	24,6	0,11	0,99	1,2
C-2	286,43	453,5	0,11	0,99	21,1
S _{C-2}	288,44	98,4	0,11	0,99	4,6
C-3	287,77	900,4	0,11	0,99	42,0
S _{C-3}	289,35	129,2	0,11	0,99	5,9

Tabelle 7.84: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.42b einer 6,65 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,15	9201,5	0,10	1,04	95,6
S _{N-1}	400,75	423,4	0,10	1,04	4,4

Tabelle 7.85: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.42b einer 0,55 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,43	2227,2	0,10	1,20	95,6
S _{N-1}	401,03	102,5	0,10	1,20	4,4

Tabelle 7.86: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.42b einer 0,20 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,48	933,6	0,10	1,15	95,6
S _{N-1}	401,08	43,0	0,10	1,15	4,4

Tabelle 7.87: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.43a einer 6,65 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,43	89958,3	0,23	1,19	93,9
S _{F-1}	688,99	5817,2	0,23	1,19	6,1

Tabelle 7.88: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.43a einer 0,55 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (FE-1) und dem dazugehörigen Satelliten S_{FE-1} beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	687,94	25145,8	0,14	1,40	87,7
S _{F-1}	689,54	2344,1	0,14	1,40	8,2
FE-1	684,58	806,3	0,24	1,84	3,8
S _{FE-1}	686,28	73,7	0,24	1,84	0,3

Tabelle 7.89: Peakfit-Parameter zum F 1s Peakfit in Abb. 4.43a einer 0,20 nm dicken FePcF₁₆-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der mit Präparation I präpariert wurde. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung gemessen. Das Signal wird mit einer F-1 Komponente und dazugehörigem S_{F-1} Shake-up Satelliten sowie einer weiteren Komponente (FE-1) und dem dazugehörigen Satelliten S_{FE-1} beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
F-1	688,21	10516,7	0,14	1,47	84,4
S _{F-1}	689,81	980,4	0,14	1,47	7,9
FE-1	684,71	705,6	0,24	1,79	7,1
S _{FE-1}	686,41	64,5	0,24	1,79	0,6

Präparation II– Experiment 1

Tabelle 7.90: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.45a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,47	163266,8	0,65	1,51

Tabelle 7.91: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.45b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche	
Ti-1	2p _{3/2}	459,14	110719,0	0,65	1,33	60,5
	2p _{1/2}	464,82	41829,6	2,26	0,96	39,5

Tabelle 7.92: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.45c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche	
Sr-1	2p _{3/2}	133,73	80982,5	0,47	1,30	0,027	57,2
	2p _{1/2}	135,46	59791,8	0,47	1,30	0,039	42,8

Tabelle 7.93: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.47a einer 3,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,42	7083,5	0,42	0,87	67,7
S _{C-1}	286,18	708,4	0,42	0,87	6,8
C-2	285,67	2316,4	0,42	0,87	22,2
S _{C-2}	287,79	350,8	0,42	0,87	3,4

Tabelle 7.94: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.47a einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,88	975,1	0,42	1,08	67,9
S_{C-1}	286,64	86,3	0,42	1,08	6,1
C-2	286,13	323,4	0,42	2,08	22,7
S_{C-2}	288,25	48,3	0,42	1,08	3,3

Tabelle 7.95: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.47b einer 3,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,86	14390,8	0,40	1,23	95,9
S_{N-1}	400,71	618,0	0,40	1,23	4,1

Tabelle 7.96: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.47b einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,30	1946,7	0,40	1,31	95,9
S_{N-1}	401,15	83,6	0,40	1,31	4,1

Tabelle 7.97: Peakfit-Parameter zum O 1s Peakfit in Abb. 4.46a eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine O-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G
O-1	530,34	132368,9	0,65	1,45

Tabelle 7.98: Peakfit-Parameter zum Ti 2p Peakfit in Abb. 4.46b eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine Ti-1 Komponente verwendet.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
Ti-1	2p _{3/2}	459,09	82923,0	0,65	1,33	60,1
	2p _{1/2}	464,75	31698,1	2,26	0,97	39,9

Präparation II– Experiment 2

Tabelle 7.99: Peakfit-Parameter zum Sr 3d Peakfit in Abb. 4.46c eines STO-Einkristalls mit (100)-Orientierung, der mit Präparation II präpariert wurde. Es wurde mit Aluminium K α Strahlung einer Standardquelle gemessen. Es wird eine Sr-1 Komponente verwendet. Die Sr 3d Spektren wurden mit einer Dublett-Komponente unter Verwendung von Asymmetrie (a) beschrieben.

Fit-Komponente		BE	h	b_L	b_G	a	Peakfläche
Sr-1	2p _{3/2}	133,68	73366	0,47	1,28	0,027	57,7
	2p _{1/2}	135,46	52821,3	0,47	1,28	0,039	42,3

Tabelle 7.100: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.48a einer 3,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,52	4769,7	0,42	0,88	67,7
S_{C-1}	286,28	477,0	0,42	0,88	6,8
C-2	285,77	1559,7	0,42	0,88	22,2
S_{C-2}	287,89	236,2	0,42	0,88	3,3

Tabelle 7.101: Peakfit-Parameter zum C 1s Peakfit in Abb. 4.48a einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Die C-1 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu anderen Kohlenstoffen haben. Die C-2 Komponente wird Kohlenstoffen zugeordnet, die Bindungen zu benachbarten Stickstoffen haben. Die S_{C-1} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-1 Kohlenstoffen zugeordnet. Die S_{C-2} Komponente wird den Shake-up Satelliten der C-2 Komponente zugeordnet.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
C-1	284,89	915,6	0,42	0,99	64,3
S_{C-1}	286,76	91,6	0,42	0,99	6,5
C-2	286,04	368,2	0,42	0,99	26,0
S_{C-2}	288,26	45,3	0,42	0,99	3,2

Tabelle 7.102: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.48b einer 3,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	398,95	8484,7	0,40	1,24	95,9
S_{N-1}	400,9	364,4	0,40	1,24	4,1

Tabelle 7.103: Peakfit-Parameter zum N 1s Peakfit in Abb. 4.48b einer 0,25 nm dicken CoPc-Schicht auf einem STO-Einkristall mit (100)-Orientierung, der nach Präparation II hergestellt wurde. Es wurde mit Al K α einer Standardquelle gemessen. Das Signal wird mit einer N-1 Komponente und dazugehörigem S_{N-1} Shake-up Satelliten beschrieben.

Fit-Komponente	BE	h	b_L	b_G	Peakfläche
N-1	399,18	2022,6	0,40	1,31	95,9
S_{N-1}	400,8	86,9	0,40	1,31	4,1

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Die Arbeiten werden in chronologischer Reihenfolge gegeben.

1. Balle, D., Adler, H., Grüninger, P., Karstens, R., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Chassé, T., Peisert, H. Influence of the fluorination of CoPc on the interfacial electronic structure of the coordinated metal ion. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 18564–18574 (2017).
2. Grüninger, P., Polek, M., Ivanović, M., Balle, D., Karstens, R., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Ovsyannikov, R., Bettinger, H.F. und weitere. Electronic structure of hexacene and interface properties on Au (110). *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 19491–19498 (2018).
3. Belser, A., Karstens, R., Grüninger, P., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Suturina, E. A., Chassé, A., Chassé, T., Peisert, H. Spin state in perfluorinated FePc films on Cu (111) and Ag (111) in dependence on film thickness. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 15390–15394 (2018).
4. Belser, A., Karstens, R., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Chassé, T., Peisert, H. Interaction Channels Between Perfluorinated Iron Phthalocyanine and Cu (111). *physica status solidi (b)* **256**, 1800292 (2019).
5. Grüninger, P., Greulich, K., Karstens, R., Belser, A., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Bettinger, H.F., Batchelor, D., Peisert, H., Chassé, T. Highly Oriented Hexacene Molecules Grown in Thin Films on Cu (110)–(2 × 1) O. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 27672–27680 (2019).
6. Karstens, R., Glaser, M., Belser, A., Balle, D., Polek, M., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Chassé, T., Peisert, H. FePc and FePcF16 on Rutile TiO₂ (110) and (100): Influence of the Substrate Preparation on the Interaction Strength. *Molecules* **24**, 4579 (2019).
7. Greulich, K., Belser, A., Bölke, S., Grüninger, P., Karstens, R., Sättele, M. S., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Basova, T. V., Klyamer, D. und weitere. Charge Transfer from Organic Molecules to Molybdenum Disulfide: Influence of the Fluorination of Iron Phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 16990–16999 (2020).
8. Greulich, K., Trautmann, M., Belser, A., Bölke, S., Karstens, R., Nagel, P., Schuppler, S., Merz, M., Chassé, A., Chassé, T. und weitere. Influence of the Fluorination of Iron Phthalocyanine on the Electronic Structure of the Central Metal Atom. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 6851–6861 (2021).
9. Karstens, R., Chassé, T., Peisert, H. Interface interaction of transition metal-phthalocyanines with strontium titanate(100). *Beilstein Journal Nanotechnology* **12**, 485–496 (2021).

10. Belser, A., Greulich, K., Grüninger, P., Karstens, R., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Nagel, P., Merz, M., Schuppler, S., Chassé, T., Peisert, H. Perfluorinated Phthalocyanines on Cu(110) and Cu(110)-(2×1)O: The Special Role of the Central Cobalt Atom. *Journal of Physical Chemistry C* **125**, 8803–8814 (2021).

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

1. Karstens, R., Balle, D., Belser, A., Bölke, S., Peisert, H. FePc and FePcF16 on Rutile: Influence of the defects and the crystal orientation on the Interaction. *DPG Frühjahrstagung 2018 Berlin*; 11.-16. März **2018**.
2. Karstens, R., Balle, D., Belser, A., Bölke, S., Greulich, K., Grüninger, P., Chassé, T., Peisert, H. Iron-Phthalocyanine on rutile: Main interaction channel oxygen vacancies at the surfaces. *ASOMEA IX 2018 Schluchsee* 23.-26. Oktober **2018**.

Danksagung

Ich bedanke mich besonders und an erster Stelle bei Herrn Professor Dr. Thomas Chassé dafür, dass er mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat, sowie dafür, dass er die finanziellen sowie experimentellen Mittel für meine Experimente zur Verfügung gestellt hat. Darüber hinaus danke ich ihm für die Betreuung meiner Doktorarbeit und für die hilfreichen Diskussionen im Zuge dieser Arbeit.

Als zweites bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Udo Weimar dafür, dass er sich bereit erklärt hat, das Zweitgutachten zu meiner Doktorarbeit anzufertigen.

Dann danke ich Herrn apl. Professor Dr. Heiko Peisert für die Betreuung meiner Doktorarbeit und die hilfreiche Diskussionen zur Messung sowie Auswertung der Daten.

Ein großes Dankeschön geht heraus an den Arbeitskreis Chassé für das gute Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung. Besonders möchte ich dabei Axel Belser und Katharina Greulich danken für ihre Hilfsbereitschaft und Tatkraft im Labor sowie die Freundschaft und Unternehmungen in der Freizeit.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises insbesondere Dr. Mathias Glaser, Dr. David Balle, Dr. Milutin Ivanović danke ich für die Einarbeitung in das für mich neue Themengebiet der Photoelektronen-Spektroskopie. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Hilmar Adler für die technische Unterstützung im Labor.

Und zuletzt danke ich meinen Eltern Swaantje und Dr. Dirk Karstens, meinen Brüdern Thede und Boie Karstens sowie meiner Freundin Christine Kläpker dafür, dass sie mich immer bedingungslos unterstützt haben. Ihr Glaube an mich, Ihre Liebe sowie Ihre Förderung von mir, ungeachtet meines Eigensinns, hat es mir ermöglicht, zu dem Menschen zu werden, der ich bin und sein will, und dabei glücklich und zufrieden zu sein. Ich hoffe, dass ich im weiteren Leben meinen Dank zurückgeben und vielleicht anderen Menschen helfen kann.