

Einfluss von Graphen auf die Wechselwirkung zwischen Phthalocyaninen und Substrat

Dissertation

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Johannes Uihlein
aus Münsingen

Tübingen
2015

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

01.12.2015

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Reinhold Fink

*verstehe also, um zu glauben; glaube, um zu verstehen
ergo intellege ut credas; crede ut intellegas*

Augustinus von Hippo Regius (354-430)

*Meinen lieben Eltern
in ewiger Dankbarkeit*

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung	9
2.	Grundlagen	13
2.1.	Phthalocyanine	13
2.2.	Graphen	17
2.3.	Molekül-Substrat-Wechselwirkungen	20
2.3.1.	Physisorption	20
2.3.2.	Chemisorption	21
2.3.3.	Push-Back-Effekt	21
2.3.4.	Ladungstransfer	22
2.3.5.	Abschirmung durch elektrische Polarisierung	23
2.4.	Berechnung der Schichtdicke	24
2.5.	Photoelektronenspektroskopie	29
2.5.1.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	30
2.5.2.	UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	34
2.6.	Röntgenabsorptionsspektroskopie	35
2.7.	Ramanspektroskopie	38

3.	Experimentelle Ausführung	41
3.1.	Materialien.....	41
3.2.	Substrat.....	42
3.3.	Präparation.....	42
3.3.1.	Reinigen der Substrate.....	43
3.3.2.	Graphensynthese.....	44
3.3.3.	Goldinterkalation unter Graphen.....	44
3.3.4.	Herstellung organischer Schichten.....	44
3.4.	Methoden.....	45
3.4.1.	Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	45
3.4.2.	Ramanspektroskopie.....	46
3.5.	Verwendete Programme.....	46
4.	Diskussion der Ergebnisse	49
4.1.	Phthalocyanine auf Ni(111).....	49
4.1.1.	Zersetzungsfreies Aufbringen der Moleküle.....	49
4.1.2.	Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Ni(111).....	59
4.1.3.	Zusammenfassung von Kapitel 4.1.....	77
4.2.	Graphen als Pufferschicht.....	79
4.2.1.	Graphen-Charakterisierung.....	79
4.2.2.	Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Graphen/Ni(111).....	90
4.2.3.	Zusammenfassung von Kapitel 4.2.....	102
4.3.	„Quasi-freistehendes Graphen“ durch Interkalation.....	104
4.3.1.	Charakterisierung von mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111).....	104
4.3.2.	Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Graphen/Gold/Ni(111).....	110
4.3.3.	Zusammenfassung von Kapitel 4.3.....	119
4.4.	Bidirektionaler Ladungstransfer.....	121

5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
6.	Anhang.....	127
6.1.	Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.1	127
6.2.	Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.2	131
6.3.	Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.3	134
7.	Glossar.....	137
8.	Literaturverzeichnis.....	141
9.	Publikationsliste	159
9.1.	Artikel in Fachzeitschriften	159
9.2.	Posterbeiträge auf Konferenzen	161

1. Einführung

Vor fast 40 Jahren gelang es Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa mit der Entdeckung der Gruppe der elektrisch leitenden Polymere den Grundstein für eine einschneidende Neuerung im Bereich elektronischer Bauelemente zu legen.¹⁻² Dafür wurden sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet. Dieser Grundstein zog in den darauf folgenden Jahren eine Reihe von Entwicklungen nach sich, die völlig neuartige Bauelemente ermöglichen und sogar der bisherigen siliziumbasierten Halbleitertechnik Konkurrenz machen sollen.

Siliziumbasierte Halbleiter-Bauelemente finden seit der Realisierung des ersten Transistors im Jahr 1947 und der Entwicklung des Zonenschmelzverfahrens zur Herstellung hochreinen Siliziums im Jahr 1954 Anwendung in nahezu allen Situationen unseres alltäglichen Lebens.³ So entwickelten sich erst durch diese Errungenschaften die Bereiche der Mikroelektronik (Computer, Unterhaltungselektronik, Kommunikationstechnik), der Optoelektronik (Leuchtdioden, Lichtsensoren) und der Photovoltaik.

So sehr diese neuen Techniken auch unseren Alltag bereichert haben, besitzen sie doch alle auch einige Nachteile, die nicht unberücksichtigt bleiben sollen. Die größten Nachteile sind dabei auf ihr Ausgangsmaterial Silizium zurückzuführen. Zur Gewinnung von Silizium aus einfachem Quarzsand (SiO_2) ist eine Unmenge an Energie notwendig, die sich dementsprechend negativ auf den Preis der Bauteile auswirkt. Darüber hinaus sind Elemente aus Silizium verhältnismäßig schwer und spröde und somit nicht für die Anwendung in flexiblen Einsatzbereichen geeignet.

Alternativen aus Kunststoff versprechen dafür Abhilfe. Organische Halbleiter-Bauelemente etablieren sich nach und nach in immer mehr Einsatzgebieten von Elementen

ten aus Silizium, nähern sich immer weiter deren Leistungen an und übertreffen diese teilweise sogar. Ihre Vorteile sind dabei insbesondere die einfache und kostengünstige Herstellung sowie das geringe Gewicht und die hohe Flexibilität.⁴⁻⁷ Die Welt der elektrisch leitenden Polymere bietet außerdem eine nahezu unendliche Materialvielfalt und dadurch einen unbegrenzten Fundus für jegliche vorstellbare Anwendung.

Einen speziellen Vertreter dieser neuen Materialgattung stellt die Gruppe der Phthalocyanine dar. Es handelt sich dabei um heterozyklische Kohlenwasserstoffe, die von Porphyrin abgeleitet werden können und sich formal aus vier Isoindoleinheiten zusammensetzen.⁸ In der Mitte des ringförmig aufgebauten Phthalocyanin besteht die Möglichkeit zwei Wasserstoffatome durch ein Metallion zu ersetzen. Dadurch und durch die mögliche Substitution einer unterschiedlichen Zahl von peripheren Wasserstoffatomen durch organische Reste oder Halogenatome können sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der Phthalocyanine variiert und für den jeweiligen Einsatz optimiert werden.⁹⁻¹² Diese Vielfalt verspricht eine breite Anwendung der Phthalocyanine in organischen Solarzellen (OPV)¹³⁻¹⁵, organischen Feldeffekttransistoren (OFET)¹⁶⁻¹⁸ und organische Leuchtdioden (OLED)¹⁹⁻²¹. Des Weiteren ist für Phthalocyanine mit Zentralatomen, die ein magnetisches Moment besitzen, ein Einsatz in der Spintronik mit Anwendung in Datenspeichermedien denkbar und Inhalt zahlreicher Forschungsarbeiten.²²⁻²⁴ Neben dieser hohen Variabilität haben Phthalocyanine den Vorteil, dass sie im Allgemeinen gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, Hitze, Sauerstoff und Licht eine äußerst hohe Stabilität aufweisen.²⁵

Arbeiten wie die hier vorliegende wären jedoch überflüssig wenn nicht auch diese neue Generation von halbleitenden Bauelementen ihre Herausforderungen bieten würde. Bedingt durch den Aufbau des jeweiligen Bauteils ist es notwendig, die organischen Halbleitermaterialien mit metallischen Leitern zu kontaktieren, um Ladungsträger zu- oder abzuführen. Besondere Beachtung erfordert dabei die unmittelbare Grenzfläche zwischen den organischen und den metallisch leitenden Materialien, an der einige der wichtigsten Prozesse während des Betriebes der Bauteile ablaufen. Insbesondere der Ladungsträgertransport durch die Grenzfläche wird durch deren elektronische Eigenschaften bedingt und kann durch die Wahl des Leitermaterials und dessen Morphologie für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Das spiegelt sich wiederum im Verhalten und der Leistungsfähigkeit des jeweiligen Bauteils wieder.

Doch neben wichtigen Wechselwirkungen, wie der oben genannten, gibt es auch Prozesse, die die Eigenschaften solcher Bauteile negativ beeinflussen können. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass das für die Anwendung in der Spintronik so wichtige magnetische Moment von Metallphthalocyaninen im Kontakt mit Substratmaterialien reduziert oder sogar komplett vernichtet werden kann.²⁶⁻³⁰ Um solchen Einflüssen entgegenzuwirken, geht einer der ersten Gedanken in Richtung einer Pufferschicht, eingefügt zwischen organisches Material und Substrat, die unerwünschte Wechselwirkungen unter-

bindet, den eigentlichen Ladungsträgertransport aber weiterhin zulässt. Als geeignetes Material dafür bietet sich Graphen an, eine einlagige Kohlenstoffschicht, das in der letzten Zeit aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften für viel Aufsehen gesorgt hat. Graphen hat in diesem Fall den Vorteil, dass es sich auf Metalloberflächen sehr leicht durch die katalytische Zersetzung von einfachen Kohlenwasserstoffen erzeugen lässt. Dabei sticht die (111)-Oberfläche von Nickel besonders hervor, da auf ihr, aufgrund einer der von Graphen sehr ähnlichen Gitterkonstanten, eine sehr ebene Kohlenstoffschicht entstehen kann.³¹ Auf der Ni(111)-Oberfläche erzeugtes Graphen unterscheidet sich jedoch deutlich von freistehendem Graphen: Durch Hybridisierung von π - und π^* -Zuständen des Graphen mit den d-Zuständen des Nickel-Substrates erfährt die elektronische Struktur des Graphen eine Verschiebung um bis zu 2 eV zu höheren Bindungsenergien. Diese Wechselwirkungen und deren Auswirkung kann durch die Interkalation der Graphenschicht mit Metallatomen, wie zum Beispiel Gold, beeinflusst werden.³²⁻³⁶ Die elektronischen Eigenschaften des Systems können demnach durch die Wahl des Substrats sowie durch Interkalation mit Fremdatomen gezielt variiert werden.

Die Charakterisierung der Wechselwirkung von Phthalocyaninen mit unterschiedlichen Zentralatomen und einer Ni(111)-Oberfläche, sowie des Einflusses einer Pufferschicht aus Graphen und deren Modifikation durch die Interkalation mit Goldatomen auf diese Wechselwirkung stellt den Inhalt der vorliegenden Arbeit dar.

Die Arbeit gliedert sich dazu zunächst in eine Abhandlung über die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 sowie die detaillierte Aufführung der experimentellen Parameter und Ausführungen in Kapitel 3. In Kapitel 4 werden dann nacheinander die erhaltenen Ergebnisse zu den Wechselwirkungen der betrachteten Phthalocyanine

- 4.1 auf der Ni(111)-Oberfläche,
- 4.2 nach Einfügen einer Graphenzwischenschicht und
- 4.3 nach Interkalation dieser Pufferschicht mit Gold

dargestellt und diskutiert. Alle in diesen Kapiteln gewonnenen neuen Erkenntnisse werden in Kapitel 5 nochmals abschließend zusammengefasst.

2. Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die für das Verständnis des Inhaltes dieser Arbeit hilfreichen Grundlagen zu den verwendeten Materialien und Systemen behandelt sowie Einführungen in die angewandten Untersuchungsmethoden gegeben.

2.1. Phthalocyanine

Bei Phthalocyaninen handelt es sich um makrozyklische, heteroaromatische Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften. Zweifach negativ geladen besitzt das Phthalocyanin 42 π -Elektronen und erfüllt damit die Hückel-Regel ($4n + 2$, mit $n = 10$). Diese Tatsache erklärt auch seinen ausgeprägten aromatischen Charakter. Die Aromatizität ist in Verbindung mit dem ausgedehnten π -System nicht nur Ursache für die intensive Farbe im sichtbaren Bereich, sondern auch für die hohe chemische und thermische Stabilität des Phthalocyanin.⁸

Die Struktur des Phthalocyanin (29H,31H-Tetrabenzo[b,g,l,q]-5,10,15,20-azaporphin)³⁷ leitet sich von den Porphyrinen ab, die neben dem Blattfarbstoff Chlorophyll auch Bestandteil des Blutfarbstoffs Hämoglobin sind. Bei Porphyrinen handelt es sich um Moleküle, die sich aus vier Pyrrol-Einheiten zusammensetzen, die wiederum jeweils über eine Methingruppe ringförmig miteinander verknüpft sind. Durch Ersetzen der verbrückenden

Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome und anschließendem Annulieren von Benzolringen an die vier Pyrrol-Einheiten erhält man Phthalocyanin (Abbildung 2.1).

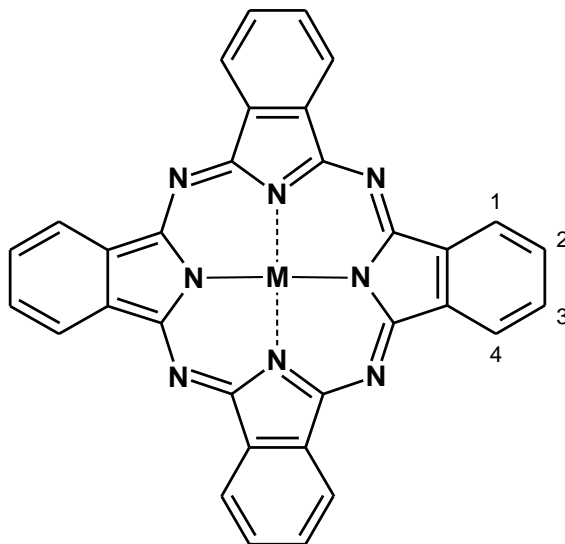


Abbildung 2.1 Struktur eines Phthalocyanin-Moleküls mit zentralem Metall-Atom. Die häufigsten Substitutionspositionen sind mit den Ziffern 1 bis 4 gekennzeichnet.

Die Gruppe der Phthalocyanine umschließt alle Moleküle, die sich von dem Namensgeber Phthalocyanin (Pc) ableiten. So wirken wie im Hämoglobin auch im Phthalocyanin die Stickstoffatome als Komplexliganden und es kann neben den im Hämoglobin komplexierten Eisen-Ionen mehr als 70 weitere metallische und nichtmetallische Element-Ionen in seiner Mitte aufnehmen.¹¹ Je nach Zentralatom behält das Molekül dabei seine planare Struktur oder erfährt aber eine Deformation, die die Bildung eines permanenten Dipolmoments zur Folge haben kann. Zusätzlich zur Variation des Zentralatoms können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Phthalocyanine durch Substitution der peripheren Kohlenstoffatome verändert werden. Neben organische Gruppen spielt dabei häufig die Halogenierung eine große Rolle, die den üblicherweise meist als p-Typ-Halbleiter fungierenden Phthalocyaninen n-halbleitende Eigenschaften ermöglicht.^{9-10, 12} Durch diese nahezu unendlichen Variationsmöglichkeiten können Phthalocyanine für den jeweiligen Einsatzbereich maßangefertigt werden.

Um die elektronischen Eigenschaften der hier behandelten Phthalocyanine in Abhängigkeit ihrer Zentralatome diskutieren zu können ist es erforderlich, einen genaueren Blick auf die Anordnung der Metall d-Orbitale zu werfen. Dies soll durch Abbildung 2.2 veranschaulicht und im Folgenden beschrieben werden:

Die fünf d-Orbitale, die entsprechend der räumlichen Ausrichtung ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeiten als $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} bezeichnet werden, liegen für ein Über-

gangsmetall-Atom im wechselwirkungsfreien Raum ① entartet vor. Werden von allen Seiten gleichmäßig Liganden angenähert, so befinden sich die d-Orbitale in einem sphärischen Ligandenfeld ② und werden aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen mit diesen Liganden energetisch angehoben. Die Orbitale sind jedoch weiterhin entartet, da die Wechselwirkungen gleichmäßig auf alle Orbitale wirken.

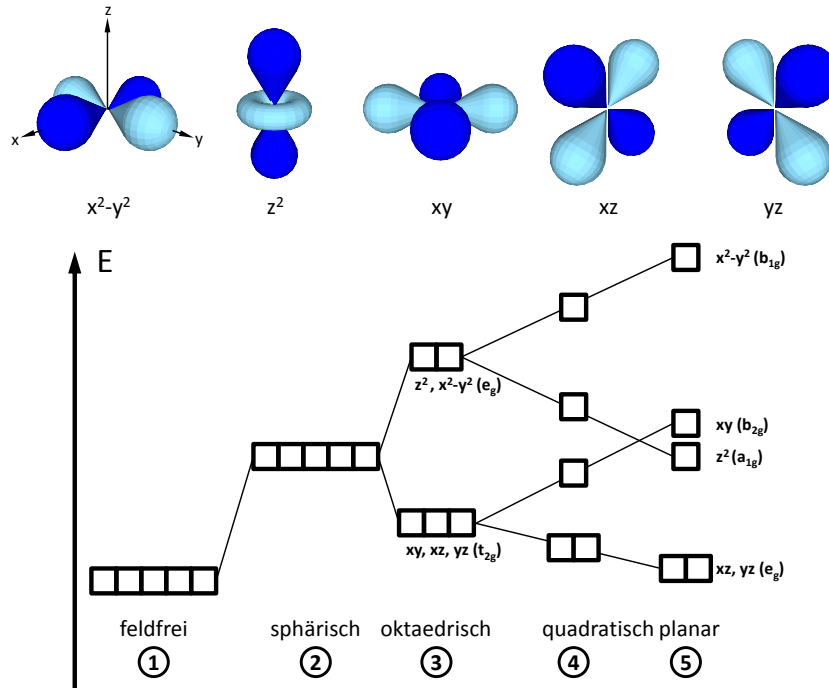


Abbildung 2.2 Aufspaltung der Übergangsmetall-d-Orbitale in feldfreier Umgebung ①, sowie im sphärischen ②, im oktaedrischen ③ und im quadratisch planaren Ligandenfeld von schwachen ④ und starken ⑤ Liganden.

Ersetzt man dieses isotrope, sphärische Feld durch ein oktaedrisches Feld ③, so wird die Entartung aufgehoben und die Orbitale spalten auf. Dabei erfahren die Orbitale, die direkt auf die sich in den Oktaederecken befindlichen Liganden zeigen (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$), eine stärkere Wechselwirkung und werden energetisch angehoben. Die Orbitale, die zwischen die Liganden zeigen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}), liegen dagegen sterisch günstiger zu den Liganden und werden energetisch abgesenkt. Es ergibt sich die bekannte 2-3-Aufspaltung, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Das quadratisch planare Ligandenfeld (④ und ⑤), das aufgrund seiner Symmetrie bei dem hier behandelten Liganden Phthalocyanin zu erwarten ist, lässt sich als oktaedrisches Feld beschreiben, in dem zwei sich gegenüberliegende Liganden entfernt wurden (in diesem Fall die Liganden, die sich auf der z-Achse befinden). Ausgehend von der 3-2-Aufspaltung durch das oktaedrische Feld spalten die d-Orbitale weiter auf, wobei alle auf die beiden freien Oktaederecken zeigenden Orbitale relativ zu ihrer bisherigen Energie abgesenkt werden (hier d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz}) und die restli-

chen Orbitale energetisch angehoben werden (hier $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}). Daraus folgt die ebenfalls in Abbildung 2.2 gezeigte 1-1-1-2-Aufspaltung für das quadratisch planare Ligandenfeld. Die Aufspaltung hängt von der Stärke des Ligandenfeldes ab und kann somit in der detaillierten Anordnung der d-Orbitale variieren. Diese sehr einfache und idealisierte Form der Aufspaltung durch das Ligandenfeld berücksichtigt lediglich die Symmetrie des Moleküls, nicht aber den Einfluss benachbarter Moleküle oder der Besetzung der jeweiligen Orbitale.³⁸ Weitere Wechselwirkungen können für Abweichungen von diesem Modell verantwortlich sein. Dazu zählen neben Coulomb- und Austausch-Wechselwirkungen auch die Spin-Bahn-Kopplung sowie intra- und intermolekulare Ladungstransfers. So wird neben der 1-1-1-2-Aufspaltung häufig auch eine 1-1-2-1-Aufspaltung diskutiert, in der das d_{xy} -Orbital an unterster Position zum Liegen kommt.³⁹⁻⁴⁵ Worüber sich die Literatur jedoch im allgemein einig ist, ist dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital das energetisch am höchsten liegende der d-Orbital ist.^{38, 41}

	VIIIB	VIIIB	VIIIB	
	[Ar] 3d ⁵ 4s ² 7, 6, 4, 3, 2 54,938 u	[Ar] 3d ⁶ 4s ² 6, 3, 2, 0, -2 55,845 u	[Ar] 3d ⁷ 4s ² 3, 2, 0, -1 58,9332 u	
Cr	Mn 25 Mangan	Fe 26 Eisen	Co 27 Cobalt	Ni
	Tc	Ru	Rh	

Abbildung 2.3 Mangan, Eisen und Cobalt, die Zentralatome der in dieser Arbeit untersuchten Phthalocyanine, in ihren Feldern des Periodensystems der Elemente.

Die Besetzung dieser Orbitale unterscheidet sich für die jeweiligen Übergangsmetalle. Je nach Anordnung und Besetzung der d-Orbitale ergibt sich daraus der Gesamtspin des Moleküls. So befinden sich im für den Einsatz als Zentralatom im Phthalocyanin relevanten zweifach positiv geladenen Ion des Mangan fünf Elektronen in den d-Orbitalen (Mn^{II} [Ar] 3d⁵), in dem des Eisen sechs (Fe^{II} [Ar] 3d⁶) und in dem des Cobalt sieben (Co^{II} [Ar] 3d⁷) (siehe auch Abbildung 2.3). Die sich mit den für diese Besetzungen ergebenden Elektronenkonfigurationen führen dabei zu den Gesamtspins $S = 5/2$ für MnPc, $S = 1$ für FePc und $S = 1/2$ für CoPc.⁴⁶⁻⁴⁷ Diese entsprechen einem magnetischen Moment von $5 \mu_{\text{B}}$ für MnPc, $2 \mu_{\text{B}}$ für FePc und $1 \mu_{\text{B}}$ für CoPc.⁴⁷ Die unterschiedliche Besetzung der d-Orbitale der einzelnen Übergangsmetalle führt des Weiteren zu deutlichen Unterschieden

sowohl in den Photoelektronenspektren der Metall 2p-Regionen, als auch den Absorptionsspektren der Metall L-Kanten (siehe Diskussion in Kapitel 4). Aufgrund der starken Kopplung zwischen den Wellenfunktionen von Rumpf- und Valenzniveaus spalten die Signale in diesen Spektren zu Multiplets auf.⁴⁸ Durch diese Kopplung können der Photoemissions- sowie der Absorptionsprozess nicht auf ein Einteilchen-Problem reduziert werden und es treten Wechselwirkungen des dabei entstehenden Elektronen-Lochs in den 2p-Niveaus des Übergangsmetalls mit den Elektronen der Valenz-d-Niveaus auf. Dementsprechend sind für die Änderung der Elektronenkonfiguration des Co^{II} -Ions von $2p^63d^7$ nach $2p^53d^8$ bereits 16 Absorptionsübergänge zu erwarten. Die Zahl der Übergänge nimmt mit abnehmender d-Orbitalbesetzung und damit steigender Kombinationsmöglichkeiten zu und ergibt 68 Übergänge für die Änderung der Konfiguration des Fe^{II} -Ions von $2p^63d^6$ nach $2p^53d^7$ und 110 mögliche Übergänge für die Änderung des Mn^{II} von $2p^63d^5$ nach $2p^53d^6$.⁴⁸

2.2. Graphen

Schon sehr früh wusste man sich die leichte Verreibbarkeit von Graphit zunutze zu machen und fand dafür neben seiner Anwendung in Schreibgeräten (Graphit leitet sich von dem altgriechischen Wort *graphe*, „Schrift“ ab) auch eine Verwendung als trockenes Schmiermittel. Später konnte man sich dieses Verhalten anhand der Schichtstruktur von Graphit erklären⁴⁹⁻⁵⁰ und so dauerte es nicht lang bis man versuchte einzelne dieser Schichten zu isolieren.⁵¹⁻⁵³ Jedoch erst im Jahr 2004 gelang es Andre Geim und Konstantin Novoselov eine einzelne Graphitschicht mit Hilfe eines Klebebandstreifens zu separieren.⁵⁴ Dafür und für ihre bahnbrechenden Experimente, die sich daran anschlossen, wurde sie im Jahr 2010 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Graphen stellt somit neben Graphit und Diamant ein weiteres Allotrop des Kohlenstoffs dar und lässt sich als zweidimensionalen Baustein bezeichnen, der formal zu nulldimensionalem Fulleren (0D) zusammen gefügt, zu eindimensionalen Nanoröhrchen (1D) aufgerollt oder eben zu dreidimensionalem Graphit (3D) gestapelt werden kann.⁵³ Dabei besteht Graphen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen die wie auch in Graphit σ -Bindungen zu jeweils drei Nachbaratomen ausbilden und somit in einer regelmäßigen Honigwaben-Struktur angeordnet sind. Die nicht hybridisierten p_z -Orbitale stehen senkrecht auf der Schichtebene und formen ein delokalisiertes π -Elektronensystem.⁵⁵

Die Herstellung von Graphen lässt sich nicht durch eine einfache chemische Synthese bewerkstelligen, da die zum Wachstum solcher Schichten notwendigen Temperaturen

Gitterschwingungen nach sich ziehen, die ein größer werdendes zweidimensionales System dieser geringen Dicke immer in energetisch günstigere dreidimensionale Formen und Strukturen zwingen würden.⁵⁶⁻⁵⁸ Deshalb bedient man sich einiger Umwege, die sich in drei verschiedene Herangehensweisen gliedern lassen:

MECHANISCH – Geim und Novoselov erzeugten ihre ersten Graphen-Proben durch mechanisches Abziehen einzelner Schichten von hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) mit Hilfe von Klebebandstreifen. Die einzelnen Graphen-Flocken wurden danach in Aceton überführt und anschließend auf Si-Wafer aufgebracht.⁵⁴ Diese Methode ist äußerst umständlich, liefert jedoch sehr hochwertiges Graphen. Eine Weiterentwicklung der mechanischen Herangehensweise gelang im Jahr 2014 einer Forschergruppe aus Irland, die große Mengen hochwertigen Graphens durch sehr schnelles Rühren ($> 10^4$ Hz) von Graphit in stabilisierender Lösung aus N-Methyl-2-Pyrrolidin oder Natriumcholat erzeugten.⁵⁹ Eine weitere Methode zur mechanischen Erzeugung von Graphen lieferte im Jahr 2011 eine Gruppe aus Singapur, die einzelne Schichten mit Hilfe einer ultrascharfen einkristallinen Diamantklinge von Graphit abtrennten.⁶⁰

CHEMISCH – Chemisch lässt sich Graphen durch die Reduktion von Graphitoxid herstellen.⁶¹ Graphitoxid wird dazu durch Oxidation von in konzentrierter Schwefelsäure suspendiertem Graphit mit Kaliumchlorat⁶² oder Kaliumpermanganat⁶³ erhalten, wobei das Graphit senkrecht zu den Schichten eine Quellung erfährt. Die anschließende Reduktion mit Hydrazin⁶⁴, Schwefelwasserstoff oder Eisen(II)-Ionen⁶⁵ führt dazu, dass die Graphitschichten wieder zurückerhalten werden, der vergrößerte Abstand zwischen den Schichten jedoch weiterhin bestehen bleibt. Die Einwirkung von verdünnter Natronlauge führt nun zu einer weiteren Quellung, die schlussendlich zur Trennung der einzelnen Schichten führt.⁶⁶ Im Vergleich zu den mechanischen Methoden führt dieses Verfahren durch eine meist unzureichende Entfernung der funktionellen Gruppen zu Graphenschichten geringerer Qualität.

EPITAKTISCH – Eine weitere Herangehensweise ist das epitaktische Wachstum von Graphen auf geeigneten Substraten. Auch hierfür wird wieder zwischen drei verschiedenen Verfahren unterschieden. Zum einen ist es möglich durch Erhitzen eines Siliziumcarbid-Kristalls die Siliziumatome aus dessen Oberfläche zu verdampfen, und dadurch eine geschlossene Kohlenstoffschicht zu erhalten.⁶⁷ Eine weitere Methode ist das Lösen von kurzen Alkanen in Metallsubstraten bei sehr hohen Temperaturen. Kontrolliertes Abkühlen führt zur Diffusion der Kohlenstoffatome an die Substratoberfläche und zur Bildung von Graphenschichten.⁶⁸⁻⁶⁹ Das dritte und in dieser Arbeit angewandte Verfahren ist die katalytische Zersetzung von Alkanen an Metalloberflächen. Da die Metalloberflächen dabei als Katalysator dienen bricht die Reaktion von selbst ab, sobald sich eine Monolage Kohlenstoff darauf abgesetzt hat und somit alle katalytischen Stellen belegt sind. In allen drei Verfahren des epitaktischen Wachstums

bilden sich dabei je nach Übereinstimmung der Atomabstände in den Metallsubstraten mit den Atomabständen in Graphen ebene Schichten, wie zum Beispiel auf einer Ni(111)-Oberfläche,³¹ oder gewellte Schichten wie auf Ir(111)⁷⁰, Pt(111)⁷¹ oder Ru(0001)⁷²

In den Untersuchungen, die seiner Entdeckung folgten, überraschte Graphen vor allem mit seinen außergewöhnlichen Eigenschaften. Dabei ragen neben den optischen,⁷³⁻⁷⁶ mechanischen^{74, 77}, thermischen⁷⁸⁻⁸⁰ und chemischen⁸¹ besonders seine elektrischen Eigenschaften hervor. Diese lassen sich unter anderem durch die charakteristische Dispersionsrelation des Graphen erklären. In ihr berühren sich das Valenz- und das Leitungsband an zwei Stellen, die in der 2-dimensionalen Brillouinzone mit den Buchstaben K und K' gekennzeichnet sind.⁵⁵ Graphen zählt somit zu den Halbmetallen oder „Halbleitern ohne Bandlücke“. In der Nähe dieser K-Punkte hängt die Energie linear vom Wellenvektor k ab.⁸² Dieser lineare Verlauf erinnert an die Dispersion relativistischer Quasiteilchen mit einer Ruhemasse von nahezu Null und damit einer Geschwindigkeit ähnlich der von Licht.

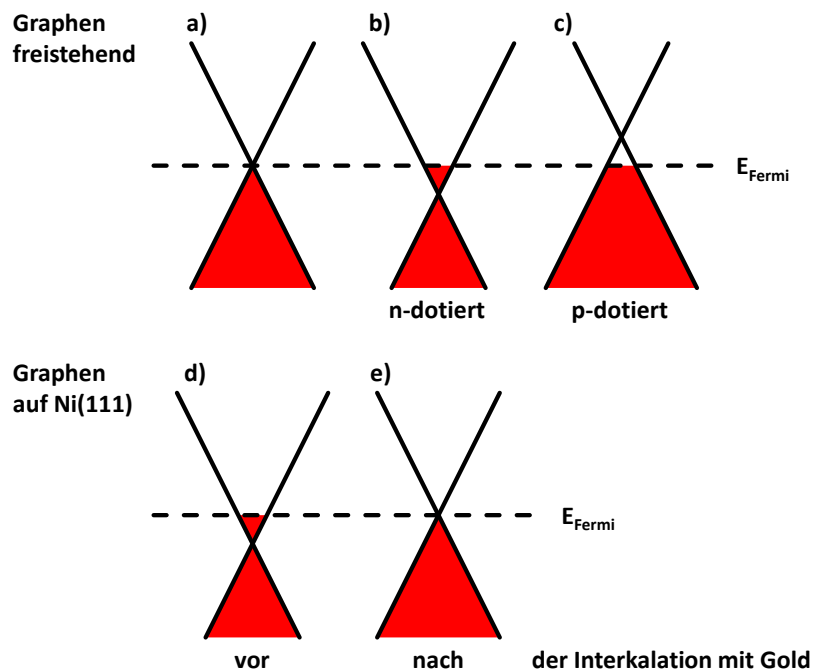


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung des Dotierungsgrades von nicht- (a), n- (b) und p-dotiertem (c) freistehendem Graphen sowie von auf Ni(111) präpariertem Graphen vor (d) und nach (e) der Interkalation mit Gold.

Am K-Punkt gleicht die Bandstruktur zwei sich symmetrisch an der Spitze berührenden Kegeln, wie in Abbildung 2.4 a) skizziert. Der untere Kegel entspricht dabei dem Ausschnitt des Graphen π -Bandes an dieser Stelle, der obere Kegel dem entsprechenden

Ausschnitt des π^* -Bandes. Für freistehendes Graphen befindet sich das Fermi-Niveau genau an dem Berührungspunkt der beiden Kegel. Dementsprechend ist das π -Band vollständig besetzt, das π^* -Band dagegen vollständig unbesetzt. Dieser Zustand kann jedoch durch äußere Einflüsse geändert werden, in dem die Elektronendichte am Graphen erhöht (n-Dotierung, Abbildung 2.4 b)) oder erniedrigt wird (p-Dotierung, Abbildung 2.4 c)). Diese Änderung der Elektronendichte kann durch ein elektrisches Feld,⁵³⁻⁵⁴ den Kontakt zu einem Substrat,⁸³ das Aufbringen von Molekülen mit elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen⁸⁴ oder der Substitution einzelner Kohlenstoffatome im Graphen erreicht werden.⁸⁵ Es genügen jedoch auch schon geringe Mengen an Verunreinigung oder nur der Kontakt zu Luft um eine Dotierung im Graphen hervorzurufen.⁸⁶ Im vorliegenden Fall spielt im Besonderen der Kontakt zum Substrat eine große Rolle für die elektronischen Eigenschaften des Graphen auf Ni(111). Das metallische Substrat schiebt Elektronendichte zum Graphen, wodurch dieses auf Ni(111) n-dotiert vorliegt. Der Berührungspunkt der Kegel liegt dadurch etwa 2 eV unter dem Fermi-Niveau, das nun durch das teilweise besetzte π^* -Band verläuft (Abbildung 2.4 d)).⁸⁷ Gleichzeitig ist mit einer durch den Kontakt zum Substrat bedingten Modifikation der Bandstruktur des Graphen zu rechnen.⁸⁸ Durch Interkalation mit Metallatomen wie Gold, Silber oder Kupfer kann das Graphen vom Einfluss des Ni(111) entkoppelt und somit auch die Dotierung aufgehoben werden (Abbildung 2.4 e)).^{32, 35}

2.3. Molekül-Substrat-Wechselwirkungen

Sowohl die Eigenschaften als auch die Leistungsfähigkeit von auf organischen Halbleitern basierten Bauteilen hängen neben den Charakteristiken der verwendeten Materialien auch stark vom Verhalten und den Wechselwirkungen dieser Materialien an ihren Oberflächen und an Grenzflächen untereinander ab. Die auftretenden Effekte und Wechselwirkungen sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

2.3.1. Physisorption

Physisorption ist eine Form der Adsorption, die nicht auf chemischen Bindungen, sondern ausschließlich auf physikalischen Kräften beruht. Die dabei auftretenden Kräfte sind die als van-der-Waals-Kräfte bezeichneten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen permanenten und/oder induzierten Dipolen. Aufgrund dieses Zusammenhangs wirkt

Physisorption mit Wechselwirkungsenergien von ungefähr 0,3 eV pro Atom und resultiert im Vergleich zur Chemisorption in größeren Bindungsabständen.⁸⁹ Trotzdem spielt Physisorption eine nicht zu vernachlässigende Rolle in der Natur (z.B. an den Füßen von Geckos⁹⁰) und in der Technik (Anwendung in Sorptionspumpen⁹¹ oder zur Luft- und Wasserreinigung⁹²). Bei Wechselwirkungen durch Physisorption treten in der Regel keine chemischen Veränderungen des Adsorbats oder des Substrats auf und die Wechselwirkungen sind zumeist reversibel.

2.3.2. Chemisorption

Im Gegensatz zur Physisorption ist die Chemisorption eine Form der Adsorption, die auf chemischen Bindungen beruht. Adsorbat und Substrat werden dabei meist chemisch und elektronisch verändert und die Wechselwirkungen sind dadurch nicht immer reversibel. Diese Bindungen besitzen Wechselwirkungsenergien, die typischerweise mehrere Elektronenvolt pro Atom betragen und zu verhältnismäßig geringen Bindungsabständen führen.

2.3.3. Push-Back-Effekt

Als Austrittsarbeit wird die Energie bezeichnet, die mindestens aufgewandt werden muss um ein Elektron aus einem ungeladenen Körper zu lösen und aus dessen Einflussbereich ins wechselwirkungsfreie Vakuum zu befördern. Sie entspricht bei einem Metall-Substrat also der Energiedifferenz des Fermi-Niveaus zum Vakuum-Niveau. Die Austrittsarbeit hängt dabei von dem chemischen Potential des Metall-Körpers sowie einer Potentialdifferenz an seiner Oberfläche ab. Abbildung 2.5 soll das Zustandekommen dieser Potentialdifferenz veranschaulichen. Während die positive Ladungsdichte $p(x)$ der Atomkerne an der Oberfläche des Metall-Körpers abrupt abbricht reicht die negative Ladungsdichte $n(x)$ der Elektronen bis zu mehreren Ångström über die Grenzfläche ins Vakuum hinein.⁹³ Dieser Elektronendichte-Überschuss außerhalb der Metall-Oberfläche muss durch einen Elektronendichte-Mangel innerhalb dieser Oberfläche kompensiert werden. Nur so wird die Ladungsneutralität dieser Oberfläche beibehalten. Durch den dadurch resultierenden Ladungsdichtegradienten entsteht jedoch ein Dipolmoment an der Oberfläche, das von den austretenden Elektronen zusätzlich überwunden werden muss und somit zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt.

Die Adsorption von Atom- oder Molekül-Schichten auf diese Metalloberfläche „drückt“ Elektronendichte zurück in den Festkörper und verringert somit die Strecke, die sie ins Vakuum hinausragt. Dementsprechend verringert sich auch das Dipolmoment an der Oberfläche und somit auch die Austrittsarbeit, die von den Elektronen aufgewendet

werden muss.⁹⁴ Die Änderung der Austrittsarbeit liegt dabei im Bereich von ungefähr 0,3 eV bis 0,6 eV.⁹⁵⁻⁹⁸ Dieser Effekt ist allgemein unter dem Namen *push-back-Effekt* bekannt, es werden aber oft auch die Bezeichnungen *Pauli repulsion*⁹⁸ sowie *pillow*-⁹⁶ oder *cushion-Effekt*⁹⁹ gefunden.

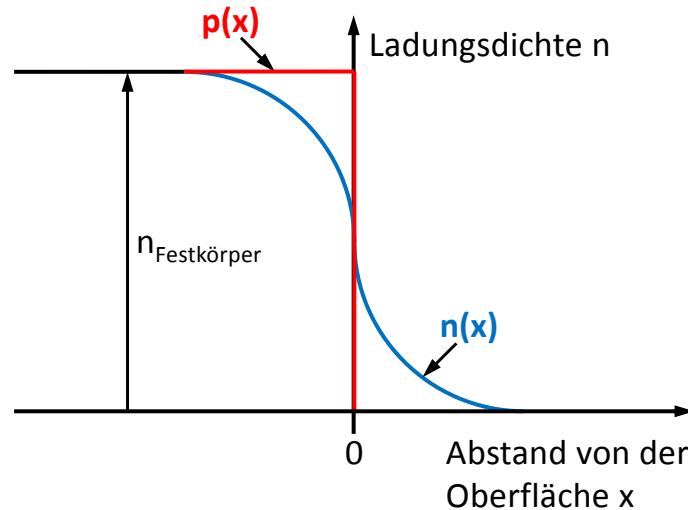


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung der Entstehung der Potentialdifferenz an einer Metall-Oberfläche. In Anlehnung an eine Abbildung in Referenz 100.

2.3.4. Ladungstransfer

Grundsätzlich kann ein Ladungstransfer (engl. *charge transfer*, CT) als der Übergang von Ladungsträgern von einem Material auf ein anderes, in elektrischem Kontakt zum ersten stehenden Material zum Ausgleich einer elektrischen Potentialdifferenz beschrieben werden.

In Verbindung mit der Photoelektronenspektroskopie (siehe Kapitel 2.5) muss jedoch zwischen zwei Fällen des Ladungstransfers unterschieden werden, dem Ladungstransfer im Ausgangszustand vor dem Photoemissionsprozess und dem Ladungstransfer im Endzustand als Folge des Photoemissionsprozesses. Während der Ladungstransfer im Ausgangszustand durch die bereits genannte Definition hinreichend erklärt werden kann, wird der Ladungstransfer im Endzustand auch als *charge transfer screening* bezeichnet und als solches folgendermaßen beschreiben: Wir betrachten ein System aus metallischem Substrat und organischem Adsorbat (wie in diesem Fall Phthalocyanin auf Ni(111)). Wird durch den Photoemissionsprozess in einem organischen Molekül ein Elektron aus einem kernnahen Orbital entfernt, so bleibt ein Elektronen-Loch zurück. Durch die dadurch erhöhte effektive Kernladung wird ein unbesetztes Orbital unter das Fermi-Niveau gezo-

gen und kann durch den schnellen Transfer eines Elektrons aus Metallzuständen in genanntes Orbital besetzt werden, wodurch das ionisierte Molekül neutralisiert wird. Dieser Prozess findet ungeachtet der Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat immer statt. Jedoch nur bei stark wechselwirkenden Systemen findet der Ladungsübertritt so schnell statt, dass er sich in der Größenordnung des Photoemissionsprozess bewegt und somit zu einer effektiven Verringerung der Bindungsenergie des emittierten Photoelektrons beiträgt. Verschiebungen des zugehörigen Signals im Photoelektronenspektrum um mehr als 1,5 eV können auf Abschirmung durch einen Ladungstransfer zurückgeführt werden. Kleinere Verschiebungen sind dagegen häufig einer Abschirmung aufgrund von Änderungen in der Polarisierbarkeit der Umgebung (Kapitel 2.3.5) zuzuordnen.¹⁰¹

In den Photoelektronenspektren sind ein Ladungstransfer im Ausgangs- oder Endzustand nicht voneinander zu unterscheiden.

2.3.5. Abschirmung durch elektrische Polarisierung

Elektrische Polarisierung bezeichnet die Umverteilung von elektrischen Ladungen durch wirken eines elektrischen Feldes. Diese Felder können schon durch kleinste Ladungen wie Elektronen oder Elektronenlöchern hervorgerufen werden. Durch Polarisierung der Umgebung können diese sich in oder auf Materie befindlichen Ladungen kompensiert und somit ihre elektrischen Felder aufgehoben werden um einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen. Dies spielt insbesondere in der Photoelektronenspektroskopie eine große Rolle, in der Elektronen emittiert werden und dadurch positive Ladungen in Form von Löchern in der Probe zurückbleiben. Die Größe der Kompensation der dadurch entstandenen Ladung hängt von der Polarisierbarkeit des jeweiligen Materials ab. Im Falle der Untersuchung organischer Molekülschichten auf Metallsubstraten, wie der hier betrachteten Phthalocyanine auf Ni(111), muss zwischen der intra-molekularen sowie der extra-molekularen Abschirmung unterschieden werden. Intra-molekulare Abschirmung beschreibt den Beitrag durch die im selben Molekül befindlichen Ladungsträger, extra-molekulare Abschirmung den Beitrag durch die Ladungsträger in der das Molekül umgebenden Materie. Für letztere kann zwischen vier möglichen Positionen eines Moleküls in der organischen Schicht unterschieden werden, wie auch in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt:¹⁰²⁻¹⁰³

- I In einer Monolage der Moleküle direkt auf dem Substrat,
 - II In einer Lage der Moleküle direkt auf dem Metall, bedeckt von einer dicken Molekülschicht,
-

- III In einer Lage der Moleküle zwischen vielen weiteren Lagen, weit entfernt von Substrat und der Oberfläche,
- IV In einer Lage der Moleküle an der Oberfläche einer dicken Molekülschicht, weit entfernt vom Substrat.

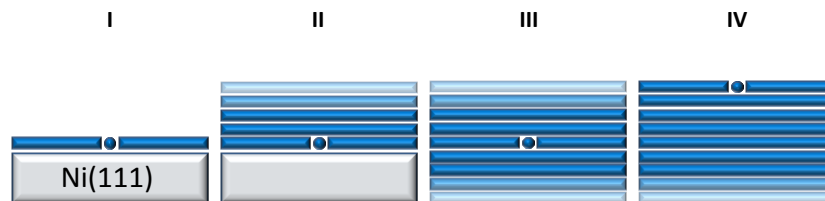


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der vier möglichen Molekülpositionen (blauer Punkt ●) unterschiedlicher Umgebung in einer organischen Schicht auf Ni(111).

Die Positionen unterscheiden sich dabei in der Kombination drei möglicher Umgebungen: Dem Metallsubstrat mit einer sehr hohen Polarisierbarkeit aufgrund seiner delokalisierten Ladungsträger, dem organischen Material, das isolierende bis halbleitende Eigenschaften besitzt und dementsprechend im Vergleich zu Metallen weniger gut polarisierbar ist, und dem Vakuum, das gar nicht polarisierbar ist. Demnach ist die beste Abschirmung für Moleküle in Position II gegeben.

2.4. Berechnung der Schichtdicke

Zur Berechnung der Dicke der aufgetragenen Schichten macht man sich die geringe Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie zunutze. Ursache dafür ist die nur begrenzte mittlere freie Weglänge λ der durch den Photoionisationsprozess erzeugten Elektronen. Die mittlere freie Weglänge beschreibt die Strecke, die ein Teilchen in einem Medium zurücklegen kann bevor es auf einen Stoßpartner trifft. Nach dem Durchlaufen dieser Strecke ist die ursprüngliche Teilchenzahl auf $1/e$ abgesunken. Aus einer Tiefe von 3λ , die als Informationstiefe bezeichnet wird, stammen 95% aller detektierten Elektronen. λ ist dabei abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen über dem Fermi-Niveau $E_{\text{kin,F}}$ und somit von der Energie der ionisierenden Strahlung $h\nu$ sowie von der Bindungsenergie der Elektronen E_{B} . Nach dem empirisch gefundenen Modell von M. P. Seah und W. A. Dench errechnet sich die mittlere freie Weglänge je nach Ursprung der

emittierten Elektronen unterschiedlich.¹⁰⁴ Für Elektronen aus elementar vorliegenden Stoffen kann demzufolge folgende Formel verwendet werden:

$$\lambda_m = 538 \cdot \frac{1}{E_{kin,F}^2} + 0,41 \cdot \sqrt{a \cdot E_{kin,F}} \quad 2.1$$

λ_m steht hierbei für die mittlere freie Weglänge in Einheiten von Monolagen an zu durchwandernder Schichtdicke. Aus ihr berechnet sich λ [nm] nach:

$$\lambda = \lambda_m \cdot a \quad 2.2$$

mit der Monolagendicke a [nm]. Nach Seah und Dench ergibt sich a über:

$$a^3 = \frac{M}{\rho \cdot n \cdot N_A} \cdot 10^{24} \quad 2.3$$

aus der molaren Masse M [g·mol⁻¹], der Dichte ρ [kg·m⁻³], der Anzahl der Atome im Molekül n und der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Für die mittlere freie Weglänge λ_d in organischen Verbindungen wurde folgender Zusammenhang gefunden:

$$\lambda_d = 49 \frac{1}{E^2} + 0,11\sqrt{E} \quad 2.4$$

Zur Umrechnung von λ_d [mg·m⁻²] nach λ muss durch die Dichte ρ [kg·m⁻³] geteilt werden:

$$\lambda = \frac{\lambda_d}{\rho} \cdot 10^3 \quad 2.5$$

Wird nun ein System, bestehend aus einem Substrat S mit einer darauf befindlichen Deckschicht D der Dicke d_D in nm, betrachtet, so wird für die Intensitäten der jeweils emittierten Elektronen folgendes beobachtet: Die Intensität I_S der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen nimmt mit zunehmender Dicke d_D der zu durchlaufenden Deckschicht D ähnlich dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell ab nach:

$$I_S = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d_D}{\lambda_D \cdot \cos \theta}} \quad 2.6$$

$I_{S,0}$ beschreibt dabei die Intensität der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen bei dem Grenzfall einer Schichtdicke von 0 nm, λ_D die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der zu durchlaufenden Deckschicht D . θ bezeichnet den Austrittswinkel der Elekt-

ronen aus der Probe und berücksichtigt über den Cosinus die damit verbundene Vergrößerung des zurückzulegenden Weges in der Deckschicht. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Deckschicht I_D mit zunehmender Schichtdicke entsprechend folgender Beziehung zu:

$$I_D = I_{D,\infty} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_D}{\lambda_D \cdot \cos \theta}}\right) \quad 2.7$$

Hier beschreibt $I_{D,\infty}$ die Intensität der Photoelektronen einer Deckschicht, deren Dicke d_D größer der Informationstiefe der verwendeten Messmethode ist und somit keine Information vom Substrat mehr zulässt. Da wieder die Deckschicht durchlaufen werden muss findet auch hier die dazu gehörende mittlere freie Weglänge λ_D Verwendung.

Nach Bilden des Quotienten aus den Gleichungen 2.6 und 2.7 kann nach der Dicke d_D der Deckschicht aufgelöst werden.

$$d_D = \lambda_D \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_D \cdot I_{S,0}}{I_S \cdot I_{D,\infty}}\right) \quad 2.8$$

Da für die Bestimmung der Schichtdicke als Intensitäten I_S und I_D stellvertretend jeweils nur die Flächen unter einem charakteristischen Signal eines in der betrachteten Verbindung enthaltenen Elements Verwendung finden, müssen die stöchiometrischen Verhältnisse dieser Elemente durch die zusätzlichen Faktoren x_S und x_D berücksichtigt werden. Die selten bekannten Intensitäten $I_{S,0}$ und $I_{D,\infty}$ können durch die Empfindlichkeitsfaktoren σ_S und σ_D , die sich aus den berechneten Wirkungsquerschnitten der betrachteten reinen Elemente ableiten,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ sowie der Anzahl der Emitter pro Volumeneinheit, die sich aus den Quotienten aus der jeweiligen Dichte r_i und molaren Masse M_i ergeben, ersetzt werden. Zur weiteren Vereinfachung wird näherungsweise davon ausgegangen, dass die Photoelektronen in Substrat und Deckschicht die gleiche mittlere freie Weglänge besitzen ($\lambda_S = \lambda_D$). Diese Annahme vereinfacht die Berechnung der Schichtdicke nach dieser Methode stark, führt aber abhängig von der verwendeten Schichtdicke zu einem Fehler zwischen 14 % und 27 %. Zusammengefasst folgt aus allen Annahmen und Vereinfachungen für die Berechnung der Dicke d_D einer Deckschicht D auf einem Substrat S folgende Beziehung:

$$d_D = \lambda_D \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{x_S \cdot I_D \cdot \sigma_S \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_S}{x_D \cdot I_S \cdot \sigma_D \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_D}\right) \quad 2.9$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist die Annahme von idealem Schichtwachstum, bei dem eine neue Atomlage erst dann besetzt wird, wenn die darunter

liegende Lage fertiggestellt ist. Nur dann kann von einem Zusammenhang nach Lambert-Beer zwischen Schichtdicke und der Schwächung des Signals ausgegangen werden. Diese Art des Schichtwachstums findet dann statt, wenn die Adhäsion des ankommenden Teilchens und dem Substrat größer der Kohäsion zwischen den anlagernden Teilchen ist.¹⁰⁸ Diese Wachstumsart ist als Frank-van-der-Merve-Wachstum bekannt und zu unterscheiden von Vollmer-Weber-Wachstum, in dem die Kohäsion die Adhäsion übertrifft, wobei sich die ankommenden Teilchen auf dem Substrat zu Inseln anordnen.¹⁰⁹ In der Realität tritt dabei häufig eine Kombination aus beiden Wachstumsarten auf, in der sich nach Ausbilden einer Monolage die Stärke der Adhäsion ändert und nun der Kohäsion unterliegt. Diese Wachstumsart, die Inselwachstum auf gewachsenen Lagen vereint, wird nach ihren Entdeckern als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet.¹¹⁰ In Abbildung 2.7 sind die drei Wachstumsarten schematisch dargestellt.

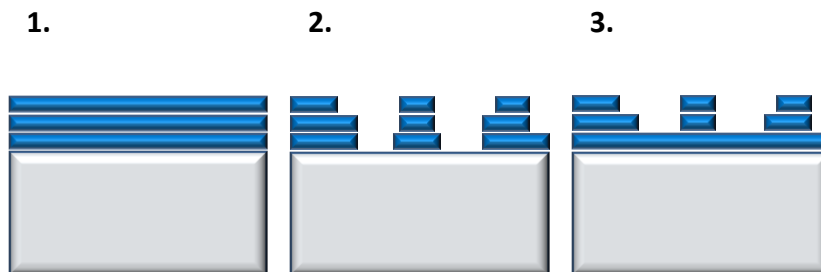


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung der drei Wachstumsarten von ankommenden Teilchen auf einer Substratoberfläche: 1. Frank-van-der-Merve-Wachstum, 2. Vollmer-Weber-Wachstum, 3. Stranski-Krastanov-Wachstum.

Gleichung 2.9 gilt für die Berechnung der Dicke d_D der Deckschicht D aus einer reinen Verbindung direkt auf einem Substrat aus einer ebenfalls reinen Verbindung oder einem reinen Element. Wird jedoch eine Zwischenschicht Z der Dicke d_Z eingeführt, so müssen in Gleichung 2.9 entsprechende Änderungen vorgenommen werden. Da solche Zwischenschichten selten eine Dicke aufweisen, die die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie übersteigt, kann dafür auch keine Intensität $I_{S,0}$ definiert werden und die Schicht somit auch nicht als Substrat für die Berechnung der Schichtdicke nach Gleichung 2.9 herangezogen werden. Dafür muss wieder auf das darunterliegende, eigentliche Substrat zurückgegriffen werden. Dieses Substrat wiederum erfährt nun aber neben der Abschwächung durch die Deckschicht D noch eine Abschwächung durch die Zwischenschicht Z und Gleichung 2.6 ändert sich nach:

$$I_S = \left(I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d_Z}{\lambda_Z \cdot \cos \theta}} \right) \cdot e^{-\frac{d_D}{\lambda_D \cdot \cos \theta}} = I_{S,Z} \cdot e^{-\frac{d_D}{\lambda_D \cdot \cos \theta}} \quad 2.10$$

mit:

$$I_{S,Z} = I_{S,0} \cdot e^{-\frac{d_Z}{\lambda_Z \cdot \cos \theta}} \quad 2.11$$

der Intensität des Substrats nach durchlaufen der Zwischenschicht Z. Darum würde jede auf herkömmliche Weise nach Gleichung 2.9 berechnete Schichtdicke der Summe beider Schichtdicken d_D und d_Z entsprechen. Um das Miteinbeziehen der Abschwächung durch die Zwischenschicht Z zu korrigieren muss die Intensität $I_{S,Z}$ des Substrates nach Durchlaufen der Zwischenschicht auf die Intensität $I_{S,0}$ des Substrates ohne jegliche Deckschicht zurückgerechnet werden. Dazu bedient man sich des Abschwächungskoeffizienten k_A der sich durch Umformen der Gleichung 2.11 ergibt:

$$I_{S,0} = \frac{I_{S,Z}}{e^{-\frac{d_Z}{\lambda_Z \cdot \cos \theta}}} = e^{\frac{d_Z}{\lambda_Z \cdot \cos \theta}} \cdot I_{S,Z} = k_A \cdot I_{S,Z} \quad 2.12$$

mit:

$$k_A = e^{\frac{d_Z}{\lambda_Z \cdot \cos \theta}} \quad 2.13$$

Gleichung 2.9 ändert sich dementsprechend zu:

$$d_D = \lambda_D \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{x_S \cdot I_D \cdot \sigma_S \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_S}{x_D \cdot k_A \cdot I_S \cdot \sigma_D \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_D} \right) \quad 2.14$$

zur Berechnung der Dicke d_D einer Deckschicht D auf einem Substrat S mit einer Zwischenschicht Z. Für jede weitere Zwischenschicht muss auch ein weiterer, der jeweiligen Schicht entsprechender Abschwächungskoeffizient eingefügt werden.

Der Vollständigkeit halber soll hier erwähnt werden, dass neben dieser Methode noch eine weitere Methode zur Bestimmung der Schichtdicke anhand der Photoelektronenspektren zur Anwendung kommt. Dabei wird lediglich die Schwächung eines Substratsignals durch die aufgebraute Deckschicht untersucht. Die Schichtdicke d ergibt sich ebenfalls nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz aus Gleichung 2.6 zu

$$d_D = \lambda_D \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(\frac{I_D}{I_{S,0}} \right) \quad 2.15$$

Für diese Methode wird $I_{S,0}$ jedoch nicht wie oben ersetzt, sondern entspricht dem betrachteten Substratsignal vor dem Aufbringen der Deckschicht. Da zwischen den Mes-

sungen von $I_{s,0}$ und I_s einige Zeit und einige Präparationsschritte liegen, für die die Probe in den meisten Fällen bewegt werden muss, muss gewährleistet werden, dass sich während der Präparation die Intensität des Anregungslichtes nicht verändert hat und vor der Messung exakt dieselbe Messposition wieder eingestellt wird.

2.5. Photoelektronenspektroskopie

Das Grundprinzip der Photoelektronenspektroskopie geht auf den äußeren photoelektrischen Effekt zurück. Dieser beschreibt das Austreten von Ladungsträgern aus Metalloberflächen oder Gasen nach Einstrahlung elektromagnetischer Wellen. Der photoelektrische Effekt wurde das erste Mal 1839 von Alexandre Becquerel beobachtet und 1905 von Albert Einstein in einer seiner Arbeiten genau beschrieben, für die er 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.¹¹¹⁻¹¹²

Um den Übergang eines Elektrons in den wechselwirkungsfreien Raum (Vakuum) anregen zu können muss das eingestrahelte Licht eine ausreichende Energie $h\nu$ besitzen. Nach der Absorption der Photonen dieser Energie $h\nu$ durch die Probe werden Elektronen aus dieser Probe gelöst, die eine kinetischen Energie E_{kin} besitzen. Die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen ergibt sich aus dem Betrag der Anregungsenergie $h\nu$, der Bindungsenergie E_B der Elektronen und der Austrittsarbeit $\phi_{Spektrometer}$, die zum Austritt der Elektronen aus der mit dem Spektrometer in Kontakt stehenden Probe überwunden werden muss, nach:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{Spektrometer} \quad 2.16$$

Veranschaulicht werden kann Gleichung 2.16 anhand der in Abbildung 2.8 aufgezeigten schematischen Darstellung.

Die Emission von Photoelektronen kann dabei in drei separate Stufen getrennt und so erklärt werden:

1. die Photoionisation der Probe durch Absorption der einfallenden elektromagnetischen Strahlung mit der Energie $h\nu$ und Anregung eines Photoelektrons in ein höheres Energieniveau,
2. den Transport der Photoelektronen durch den Festkörper zur Probenoberfläche mit dabei auftretenden Verlustprozessen und dem daraus folgenden Entstehen von Sekundärelektronen und

- den Austritt der Photoelektronen aus der Probenoberfläche ins Vakuum unter Aufbringen der Austrittsarbeit ϕ .

Die so erhaltenen Photoelektronen werden mit Hilfe eines Analysators nach ihrer kinetischen Energie E_{kin} aufgelöst und mit einem Detektor registriert.

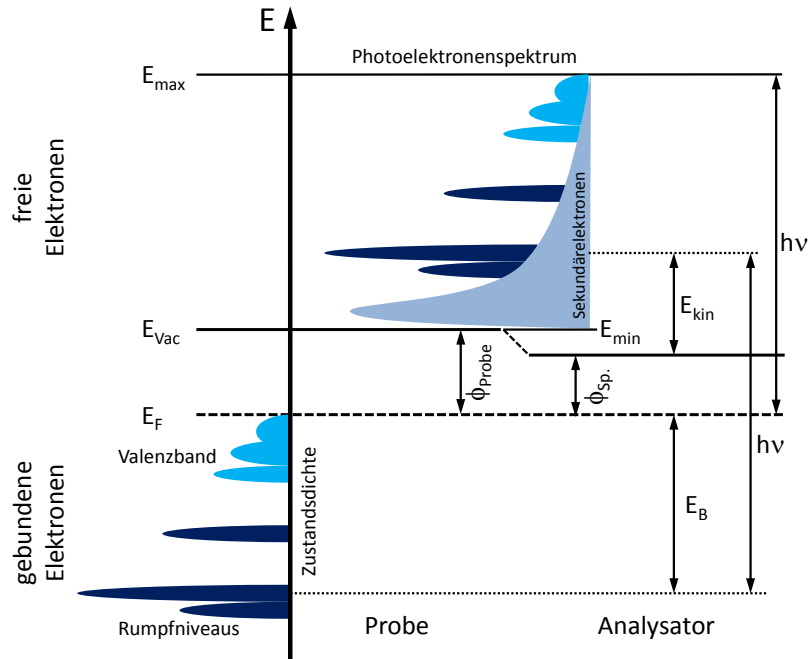


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der zu E_{kin} beitragenden Größen (vgl. Gleichung 2.16). In Anlehnung an eine Abbildung in Referenz 113.

Anhand der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} und der daraus nach Gleichung 2.16 berechneten Bindungsenergie E_B lassen sich Aussagen über den Ursprung des Photoelektrons und somit die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betrachteten Probe machen, wie zum Beispiel über die Art, die Umgebung und den Oxidationszustand des emittierenden Elements. Des Weiteren kann über die gemessenen Intensitäten und die jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren eine Aussage über die Anzahl der jeweiligen Emitter und somit über die chemische Zusammensetzung der Probe gemacht werden.

2.5.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Aufgrund von Anregungsenergien $h\nu > 1000 \text{ eV}$ bietet die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Möglichkeit kernnahe Elektronen zu emittieren und dadurch

Rückschlüsse auf die Eigenschaften ihres Ursprungsortes (Energieniveau, Element) zu ziehen. Die dazu nötige Anregungsstrahlung liefert eine Röntgenquelle, in der durch Beschuss von Metall-Anoden mit Elektronen aus einer Glühkathode Röntgenstrahlung erzeugt wird. Die üblicherweise verwendete $K\alpha$ -Strahlung besitzt dabei Energien von 1253,6 eV (Mg-Anode) oder 1486,6 eV (Al-Anode). Die Röntgenstrahlung trifft auf die Probe, Elektronen werden emittiert und im Analysator nach ihrer Geschwindigkeit und, je nach Analysator, nach ihrem Eintrittswinkel getrennt. Am Detektor wird die Anzahl der Elektronen mit der jeweiligen Energie registriert und anschließend verarbeitet. Abbildung 2.9 zeigt schematisch den Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers wie es oben beschrieben wurde.

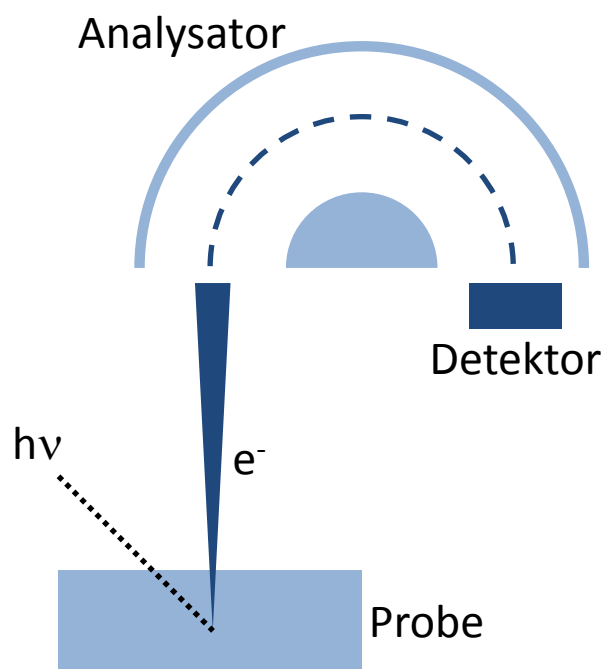


Abbildung 2.9 Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers.

Die Signale von Elektronen aus Niveaus mit einer Nebenquantenzahl $l \geq 1$ erfahren aufgrund der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls eine Aufspaltung. Die relativen Flächen unter den jeweiligen Peaks eines Dupletts ergeben sich aus dem Gesamtdrehimpuls $j = l \pm s$ und sind proportional zu $2j + 1$. Für das Beispiel $n = 2, l = 1$ ergibt sich somit eine Aufspaltung in $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ mit dem Verhältnis 2:1 (4:2).

Wie schon oben erwähnt werden neben den zu erwartenden Rumpfniveausignalen auch weitere Strukturen im Photoelektronenspektrum beobachtet. So treten neben undefinierten Verlustprozessen, die zu einem Sekundärelektronenanstieg im Spektrenuntergrund führen, auch definierte Verlustprozesse in sogenannten shake-on und shake-off-Satelliten

auf. Des Weiteren löst das nach der Emission zurückgebliebene Elektronenloch Folgeprozesse wie den Auger-Prozess aus. Außerdem kann nicht monochromatisiertes Anregungslicht zu Röntgensatelliten führen. In Abbildung 2.10 sollen die genannten Signale anhand der Photoelektronenspektren unterschiedlicher Anregungsenergie eines sauberen Ni(111)-Einkristalls, gemessen am Synchrotron BESSY II in Berlin (950 eV) und im Labor des AK Chassé in Tübingen (1253,6 eV), veranschaulicht werden.

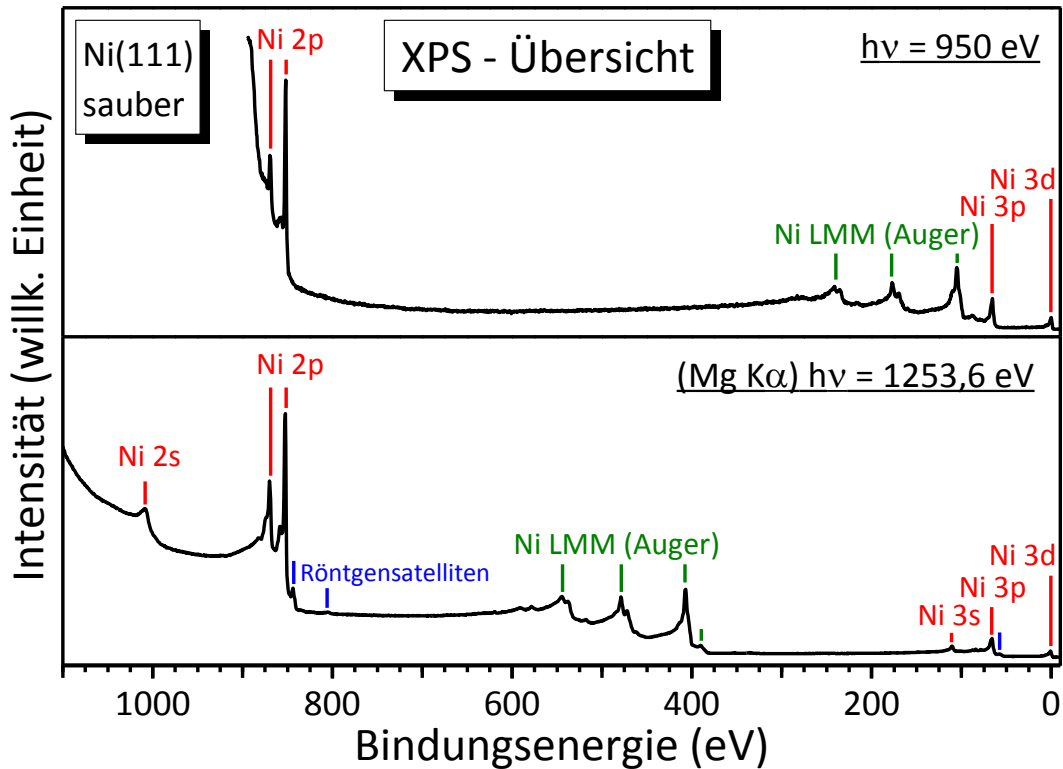


Abbildung 2.10 Photoelektronenspektrum des gesamten Messbereichs eines sauberen Ni(111)-Einkristalls, gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien am Synchrotron BESSY II in Berlin (950 eV) und im Labor des AK Chassé in Tübingen (1253,6 eV). Die Bezeichnungen der auftretenden Signale sind farblich sortiert (rot - Rumpfniveausignale, grün - Auger-Signale, blau - Röntgensatelliten).

In den meisten Fällen lässt sich die Form der Photoelektronensignale durch eine Faltung einer Lorentz- mit einer Gaußfunktion beschreiben¹¹⁴. Die Lorentzfunktion

$$L(E) = \left\{ 1 + \left[\frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\}^{-1} \quad 2.17$$

beschreibt dabei die Verbreiterung des Signals aufgrund der natürlichen Lebensdauer der angeregten Zustände, während die Gaußfunktion

$$G(E) = \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\} \quad 2.18$$

die Verbreiterung des Signals durch die spektrale Form der anregenden Röntgenstrahlung sowie den Messprozess im Spektrometer beschreibt. Die Halbwertsbreite (FWHM, engl. *full width at half maximum*) ergibt sich jeweils aus 2β . Die Faltung der beiden Funktionen zur Voigtfunktion ergibt sich nach

$$V(E) = h \cdot f(L * G) = h \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} L(E') \cdot G(E - E') dE' \quad 2.19$$

Um die aufwändige Operation der Faltung zu umgehen, kann die Voigtfunktion mit dem Produkt oder alternativ der Summe von Lorentz- und Gaußfunktion angenähert werden.¹¹⁵ Abbildung 2.11 zeigt einen Vergleich der Signalformen mit Lorentz- und Gauß-Profil mit der multiplikativen Näherung des Voigt-Profiles. Alle Signale besitzen dieselbe Halbwertsbreite und wurden in der Signalthöhe auf 1 normiert.

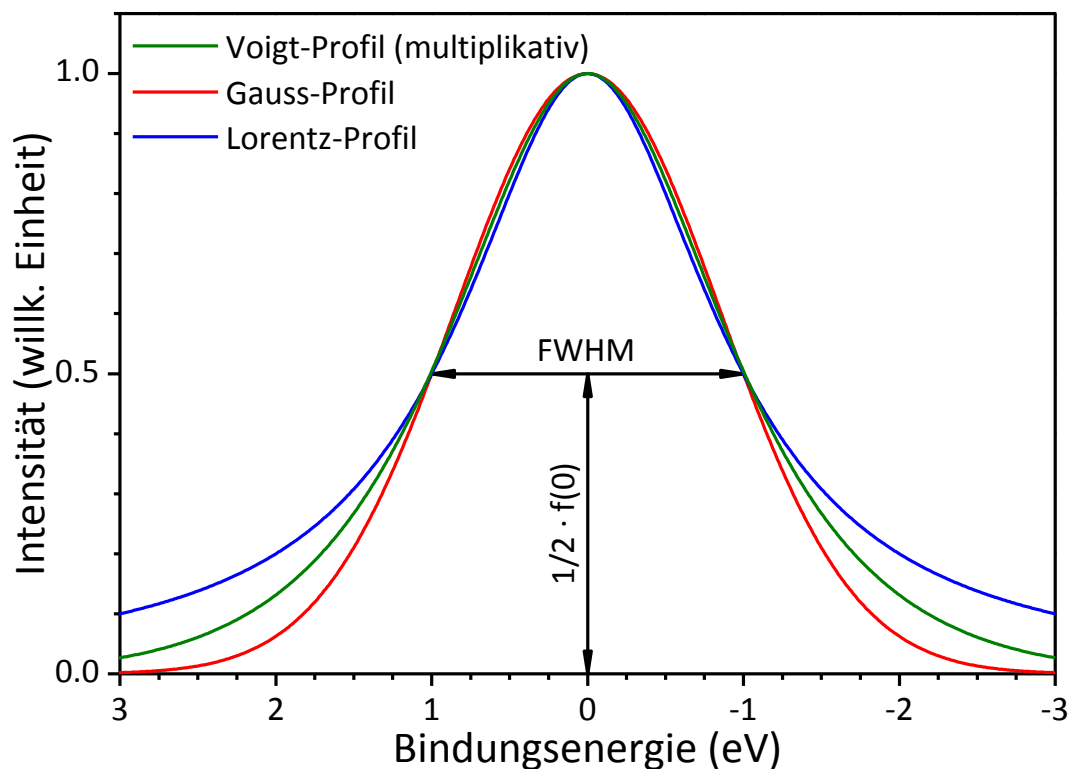


Abbildung 2.11 Photoelektronensignale mit Gauß-, Lorentz- und Voigt-Profil derselben Halbwertsbreite $FWHM = 2$, normiert auf gleiche Signalthöhe.

Für Metalle kann die Lorentzfunktion durch eine Doniach-Sunjic-Funktion ersetzt werden, die neben β noch durch einen Asymmetrieparameter α charakterisiert ist.¹¹⁶

$$DS(E) = \beta \cdot \frac{\cos\left\{\pi \frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha) \tan^{-1}\left(\frac{E - E_0}{\beta}\right)\right\}}{[(E - E_0)^2 + \beta^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad 2.20$$

Eine asymmetrische Signalform in der XPS rührt von der Wechselwirkung des im Photoemissionsprozess entstandenen Lochs in einem Rumpfniveau mit den Elektronen im Leitungsband her. Für $\alpha = 0$ geht Formel 2.20 in eine Lorentzform über.

2.5.2. UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Im Vergleich zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) aufgrund der niedrigen Anregungsenergie lediglich dazu in der Lage Elektronen geringer Bindungsenergie anzuregen und ist dadurch dafür geeignet das Valenzband der vorliegenden Probe zu untersuchen. Zur Emission der Valenzelektronen wird die Strahlung von Helium-Gasentladungsröhren mit Energien von 21,22 eV (He I) und 40,82 eV (He II) verwendet. Die Unterschiede in den Wirkungsquerschnitten bei diesen Anregungsenergien führen im Fall der Phthalocyanine dazu, dass der Beitrag der organischen Liganden zum Valenzbereich in der UPS intensiver erscheint als der Beitrag des Metallatoms.¹⁰⁷ Die Anregung mit Photonenenergien in dieser Region hat weiter den Vorteil, dass die Methode im Vergleich zur XPS noch oberflächenempfindlicher ist.¹⁰⁴

Die Elektronen mit der größten kinetischen Energie entstammen den höchst gelegenen Energieniveaus. In Metallen entspricht das dem Fermi-Niveau, in Halbleitern der Valenzbandkante und in organischen molekularen Halbleitern dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO).

Im Bereich kleinster kinetischer Energie tritt eine scharfe Kante im Spektrum auf. Diese Kante wird im Allgemeinen als SECO (engl. *secondary electron cutoff*) bezeichnet und zeigt die Elektronen, die gerade noch genug Energie besitzen um die Probe zu verlassen. Diese Energie E_{SECO} liefert somit zusammen mit der Energie des Fermi-Niveaus E_{Fermi} die Grundlage zur Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe ϕ_{Probe} nach folgender Gleichung:

$$\phi_{Probe} = h\nu - (E_{SECO} - E_{Fermi}) \quad 2.21$$

Veranschaulicht werden kann das am Beispiel des UP-Spektrums eines sauberen Ni(111)-Einkristalls in Abbildung 2.12 und durch den Vergleich mit der schematischen Darstellung in Abbildung 2.8.

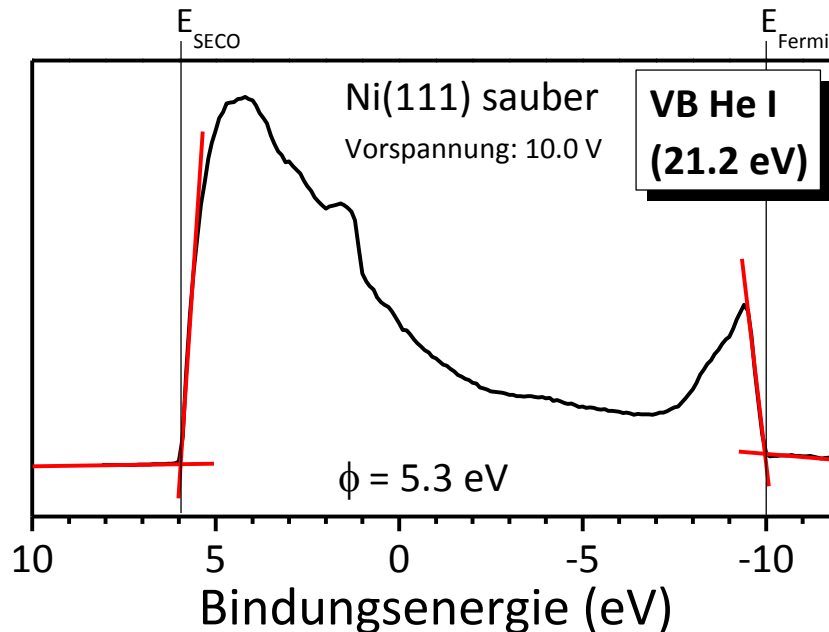


Abbildung 2.12 He I-Spektrum einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche. Mit roten Linien sind jeweils der Ansatz der Sekundärelektronen und die Fermi-Energie konstruiert.

2.6. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Hat man im Gegensatz zu den Photoelektronenspektroskopien XPS und UPS nicht nur die Möglichkeit zur Anregung mit diskreten Photonenenergien, sondern steht eine durchstimmbare Anregungsquelle wie an Synchrotronen zur Verfügung, so können die Übergänge von Elektronen in unbesetzte Zustände untersucht werden. Daraus können Informationen über die energetische Struktur dieser Zustände sowie über die chemische Umgebung der betrachteten Atome erhalten werden.¹¹⁷ Dazu wird in der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS) die Anregungsenergie um die aus der XPS erhältliche Ionisationsenergie des jeweiligen Elements variiert und die dabei auftretende Absorption detektiert. Stimmt die eingestrahlte Energie mit der Resonanzenergie eines Elektronenübergangs überein findet Absorption statt und führt zu einer Absorptionskante im Spektrum.

Die Intensität I der in den Absorptionsspektren auftretenden Resonanzen ist proportional zu der Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} eines Elektrons von einem Ausgangszustand Ψ_i in einen Endzustand Ψ_f , verursacht durch eine zeitabhängige harmonische Störung $V(t)$. Dieser Zusammenhang wurde von Enrico Fermi in einem Lehrbuch als „Golden Rule No. 2“ bezeichnet und ist seitdem als Fermis Goldene Regel bekannt.¹¹⁸ In Gleichung 2.22 wurde für diesen Zusammenhang $V(t)$ durch das im vorliegenden Fall wirkende zeitabhängige elektrische Feld $E(t)$ des eingestrahnten Lichts und das Übergangsdipolmoment μ ersetzt (Dipolnäherung):

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho_f(E) \cdot \langle \Psi_f | E(t) \cdot \mu | \Psi_i \rangle^2 \quad 2.22$$

$\rho_f(E)$ beschreibt dabei die Dichte des Endzustands. Für linear polarisiertes Licht kann das elektrische Feld $E(t)$ vor das Integral gezogen werden und es ergibt sich eine einfache Proportionalität zwischen der Intensität I der Resonanzen und dem Winkel δ zwischen dem elektrischen Feld $E(t)$ und den Molekülorbitalen:

$$I \propto E(t) \cdot \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle^2 \propto \cos^2 \alpha \quad 2.23$$

Die genaue Herleitung des letzten Zusammenhangs ist ausführlich in der Literatur beschrieben.^{117, 119} Die Intensität der Resonanzen hängt demnach von der Orientierung der jeweiligen Orbitale zum elektrischen Feld des eingestrahnten Lichts ab, worauf im Folgenden noch weiter eingegangen werden soll.

Synchrotronstrahlung erhält man durch Zwingen von auf nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigten Elektronen auf eine Kreisbahn, die dabei in der Ringebene polarisierte elektromagnetische Wellen abstrahlen. Die Detektion der Absorption erfolgt in dieser Arbeit durch das Messen des Probenstromes, also dem Strom der nachfließenden Elektronen, die die durch den Absorptionsprozess entstandenen Löcher füllen und somit der Anzahl der Übergangsereignisse proportional sind (engl. *total electron yield*, TEY). Alternative Messmodi sind der *partial electron yield* (PEY), in dem ausschließlich die nach Anlegen eines abstoßenden Feldes (engl. *retarding field*) emittierten Elektronen detektiert werden und die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode somit weiter erhöht wird, sowie die auf Folgeprozessen beruhenden *Auger electron yield* (AEY) und *fluorescence yield* (FY). Diese Messmodi finden in der vorliegenden Arbeit jedoch keine Anwendung.

Mit einem Synchrotron als Strahlenquelle für die XAS profitiert man vom hohen Polarisationsgrad der Strahlung. Dadurch können Aussagen über die Orientierung der betrachteten Moleküle getroffen werden sofern die Orientierung der an der Anregung beteiligten Orbitale bekannt ist. Dies ist bei den hier betrachteten Phthalocyaninen der Fall. Entscheidend für die Bestimmung der Orientierung sind bei den Phthalocyaninen Übergänge

in die unbesetzten σ^* - und π^* -Orbitale. Die σ -Bindungen liegen in der Ringebene und sind dementsprechend in dieser Ebene polarisiert. Sie können somit durch ein in dieser Ebene oszillierendes elektrisches Feld angeregt werden, wie es bei senkrecht zur Molekülebene einfallendem p-polarisiertem Licht der Fall ist (Abbildung 2.13 a). Die p-Orbitale, die in den Phthalocyaninen das π -System aufspannen stehen dagegen senkrecht zur Molekülebene und können somit durch ein in dieser Richtung polarisiertes Feld und dementsprechend durch streifend einfallendes Licht angeregt werden (Abbildung 2.13 b).

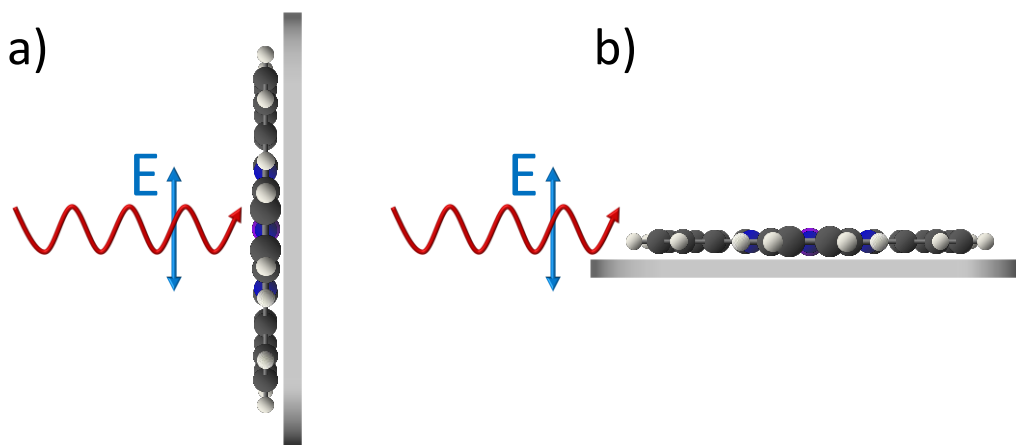


Abbildung 2.13 Senkrechter (a) und streifender Einfall (b) von p-polarisiertem Licht auf eine verkippte Probenoberfläche in der XAS.

Durch Verkippen der Probe relativ zum einfallenden Licht kann somit durch Vergleich der Intensitäten der Übergänge in σ^* - und π^* -Orbitale auf die Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche geschlossen werden. Dies geschieht anhand folgender Gleichung,

$$I \sim P(\sin^2 \alpha \sin^2 \theta + 2\cos^2 \alpha \cos^2 \theta) + (1 - P) \sin^2 \alpha \quad 2.24$$

nach der unter Berücksichtigung des Polarisationsgrades P der einfallenden Synchrotronstrahlung der Kippwinkel α zwischen Molekül- und Substratebene aus der Auftragung der Intensität I einer charakteristischen Resonanz gegen den Einfallswinkel θ erhalten werden kann. Auf eine genaue Herleitung dieser Gleichung wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf die Literatur verwiesen.^{117, 119} In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich Wert auf die qualitativen Aussagen der aus den Absorptions-Spektren ersichtlichen Orientierung gelegt.

2.7. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine auf inelastischen Streuprozessen beruhende Untersuchungsmethode, im Gegensatz zu vielen anderen Spektroskopie-Arten, die die Absorption und Emission von Licht nutzen. Theoretisch wurden solche Streuprozesse bereits 1923 von Adolf Smekal beschrieben, jedoch erst 1928 von Chandrasekhara Venkata Raman praktisch realisiert, der dafür zwei Jahre später mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet wurde.¹²⁰

Wird eine Probe mit Licht bestrahlt, so passiert ein Großteil der Strahlung die Probe ohne mit ihr in irgendeiner Weise in Wechselwirkung zu treten. Ein kleiner Teil wird jedoch in der Probe gestreut wobei das gestreute Licht neben den Anregungsfrequenzen auch Licht davon abweichender Frequenzen enthält. Da diese Abweichungen relativ zum eingestrahnten Anregungslicht aufgezeichnet werden sind monochromatische Lichtquellen zum Messen der Streueffekte unabdingbar. Das ist auch der Grund warum sich die Ramanspektroskopie mit dem Aufkommen des LASERs in den 1960er Jahren erst richtig etablieren konnte.

Die Ursprünge der verschiedenen Frequenzen des detektierten Streulichts können zwei unterschiedlichen Streuprozessen zugeordnet werden, die in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt sind.

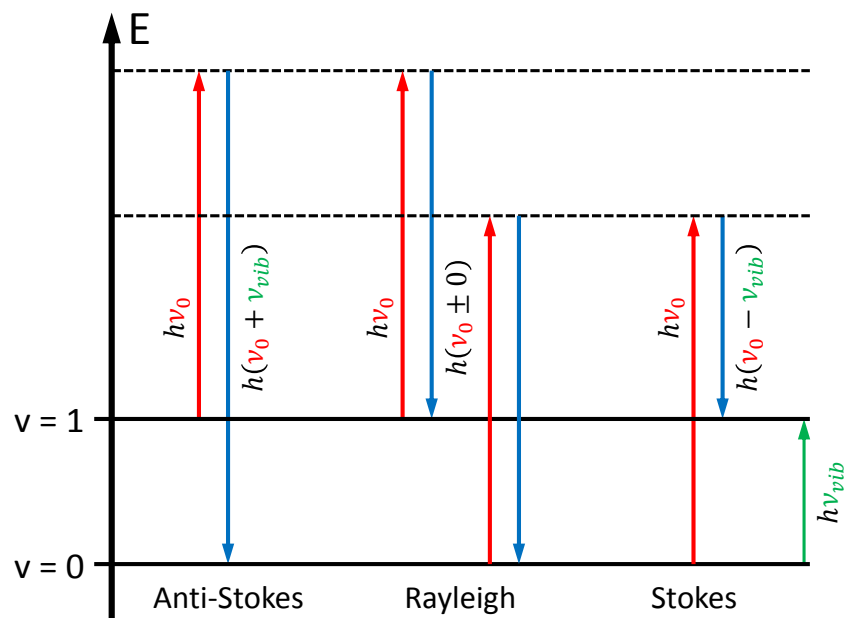


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung der in der Ramanspektroskopie auftretenden Streuprozesse.

Bei der elastischen Streuung wird das betroffene Molekül aus seinem Schwingungszustand in ein höheres, instabiles (virtuelles) Niveau angeregt, aus dem es sofort wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Das dabei emittierte Licht besitzt die gleiche Frequenz wie das zuvor eingestrahelte Licht (ν_0). Die dabei im Spektrum auftretende Bande wird Rayleigh-Bande genannt. Bei einem kleinen Teil der Moleküle kommt es jedoch vor, dass sie während dieses Prozesses ihren Schwingungszustand ändern und inelastisch gestreut werden. Geht das Molekül dabei in einen höheren Schwingungszustand über ist die Frequenz des emittierten Lichts um die Frequenz ν_{vib} des Übergangs kleiner und dementsprechend rotverschoben. Die durch diesen Prozess im Spektrum auftretenden Banden werden Stokes-Banden genannt. Befindet sich das Molekül jedoch bereits in einem angeregten Schwingungszustand und fällt während des Stoßprozesses in einen niedrigeren Zustand zurück ist die Frequenz des emittierten Lichts um die Frequenz ν_{vib} des Übergangs größer und dementsprechend blauverschoben. Die dadurch auftretenden Banden werden Anti-Stokes-Banden genannt. Da sich die Moleküle bei Raumtemperatur jedoch vorwiegend im Schwingungsgrundzustand befinden sind solche Übergänge weniger wahrscheinlich und die Intensitäten der Anti-Stokes-Banden dementsprechend vergleichsweise gering.

Klassisch wird die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie während des Streuprozesses durch das periodische Verschieben der äußeren Elektronenhülle gegen die Atomrümpfe beschrieben. Ein Maß dafür wie gut die Elektronen dem elektrischen Feld \vec{E} der Strahlung folgen ist die Polarisierbarkeit α . Bei dieser Wechselwirkung wird ein sich periodisch änderndes Dipolmoment μ_{ind} induziert, das über folgende Gleichung beschrieben werden kann

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E} = \alpha \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad 2.25$$

Die dabei abgestrahlte Strahlung mit der Frequenz ν_0 entspricht der bereits beschriebenen Rayleigh-Bande. Schwingt das Molekül aber während des Streuprozesses, so kann sich dabei auch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle ändern. Diese Änderung kann in einer Taylor-Reihe entwickelt werden wodurch Gleichung 2.1 zu folgender Gleichung erweitert wird¹¹³

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})t] \quad 2.26$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass das induzierte Dipolmoment μ_{ind} während einer Schwingung neben der aus Gleichung 2.25 bekannten Frequenz ν_0 mit noch zwei weiteren überlagerten Frequenzen $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ und $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ schwingt, die den Banden der Stokes- und Anti-Stokes-Streuung entsprechen. Aus Gleichung 2.26 ist außerdem ersichtlich, dass Stokes- und Anti-Stokes-Streuung nur stattfinden kann, wenn sich die Polari-

sierbarkeit während der Schwingung ändert, also $\partial\alpha/\partial q_i \neq 0$ ist. Eine sich ändernde Polarisierbarkeit ist demnach Voraussetzung für die Ramanaktivität eines Moleküls.

3. Experimentelle Ausführung

Dieses Kapitel soll einen möglichst ausführlichen Überblick über die Spezifikationen und Parameter von Materialien und Geräten liefern.

3.1. Materialien

Cobalt(II)-phthalocyanin	> 97,0 %	<i>Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim</i>
Eisen(II)-phthalocyanin	ca. 90 %	<i>Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim</i>
Mangan(II)-phthalocyanin	k.A.	<i>Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim</i>
Propen 2.5	99,5 Vol-%	<i>Westfalen AG, Münster</i>
Gold	99,995 %	<i>ChemPur GmbH, Karlsruhe</i>

3.2. Substrat

Als Substrate dienen hochgeordnete Nickel Einkristalle mit einer polierten Oberfläche und definierter Orientierung. Nickel kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter. Die verwendete (111)-Fläche entspricht der Fläche senkrecht zur Raumdiagonalen der Elementarzelle und zeigt somit eine hexagonale Anordnung von Nickel-Atomen, vergleichbar mit der Struktur von Honigwaben. Verwendet wurden zwei Ni(111)-Einkristalle unterschiedlicher Hersteller: der Firma *MaTecK GmbH* in Jülich, Deutschland und der Firma *SPL surface preparation laboratory* in Zaandam, Niederlande. Die Spezifikationen beider Einkristalle sind jedoch gleich: Die Oberfläche besitzt laut Hersteller eine Rauhtiefe $< 0,03 \mu\text{m}$ und eine Orientierungsgenauigkeit $< 0,4^\circ$. Beide Substrate wurden gleichermaßen eingesetzt. Zur Markierung der Ausrichtung der Atome auf dem Einkristall wurde vom Hersteller eine zweite kristallographische Richtung (in diesem Fall die $[1\ 1\ -2]$ -Richtung) mit einer Abflachung am Rand des Einkristalls markiert.

3.3. Präparation

Die folgenden Abbildungen sollen die diesem Kapitel genannten Schritte zur Präparation der Schichtsysteme Phthalocyanin auf Ni(111) (Abbildung 3.1), auf Graphen/Ni(111) (Abbildung 3.2) und auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) (Abbildung 3.3) schematisch dargestellt veranschaulichen.

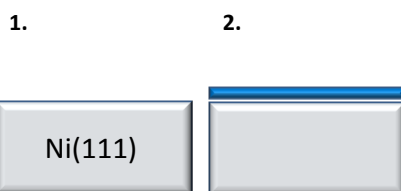


Abbildung 3.1 Schema der aufeinanderfolgenden Schritte zur Präparation einer Phthalocyanin-Schicht auf Ni(111): 1. Reinigen, 2. Aufbringen von Phthalocyanin.

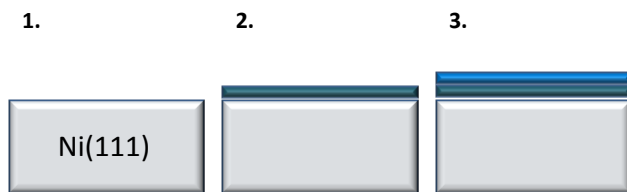


Abbildung 3.2 Schema der aufeinanderfolgenden Schritte zur Präparation einer Phthalocyanin-Schicht auf Graphen auf Ni(111): 1. Reinigen, 2. Präparation von Graphen auf Ni(111), 3. Aufbringen von Phthalocyanin.

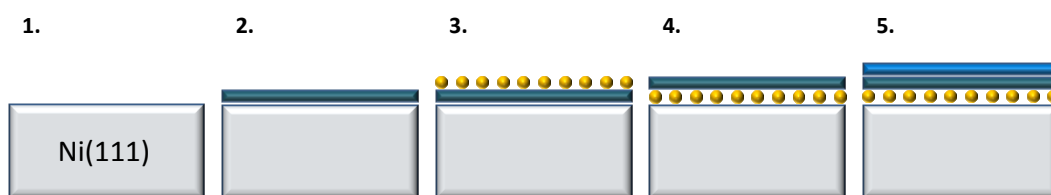


Abbildung 3.3 Schema der aufeinanderfolgenden Schritte zur Präparation einer Phthalocyanin-Schicht auf interkaliertem Graphen auf Ni(111): 1. Reinigen, 2. Präparation von Graphen auf Ni(111), 3. Aufdampfen von Gold auf Graphen, 4. Interkalieren von Gold unter Graphen, 5. Aufbringen von Phthalocyanin.

3.3.1. Reinigen der Substrate

Das Reinigen der Ni(111)-Einkristall Substrate erfolgt nach einem immer gleichen Vorgehen. Zum Entfernen der auf der Oberfläche befindlichen Verunreinigungen wird der Einkristall im UHV mittels einer Sputter-Kanone mit Argon-Ionen beschossen. Dazu wird Argon bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar in die Präparationskammer der UHV-Apparatur eingelassen. Die Argon Atome werden an einer in der Sputter-Kanone befindlichen Glühkathode ionisiert und anschließend mit Hilfe einer angelegten Spannung von 1,5 kV auf die zu reinigende Oberfläche beschleunigt. Die so auftreffenden Ionen tragen die obersten Atomlagen der Probe ab. Die durch das Sputtern aufgeraute Oberfläche wird anschließend durch Tempern der Probe bei ca. 725 °C für 30 min ausgeheilt.

Nach jedem aus Sputtern und Heizen bestehenden Zyklus wird das Substrat mit XPS, UPS und LEED auf Reinheit und auf die Güte der Orientierung untersucht. Besonderer Wert wird dabei auf das C 1s-Signals im XPS und die Austrittsarbeit des Substrates im UPS gelegt. Sollte noch Kohlenstoff auf dem Substrat vorhanden sein oder die Austrittsarbeit nicht mit dem Literaturwert übereinstimmen, werden die Reinigungsschritte nach Bedarf wiederholt.

3.3.2. Graphensynthese

Die Graphenschichten wurden epitaktisch auf dem Ni(111) Substrat aufgewachsen. Nach Erhitzen des Substrates auf 450 °C wird Propen bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in die Präparationskammer der UHV-Apparatur eingelassen und nach 5 min wieder abgepumpt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Propen katalysiert durch den Nickel und der entstandene Kohlenstoff setzt sich dann epitaktisch auf dessen Oberfläche ab. Durch das Bedecken des Katalysators mit dem Reaktionsprodukt bricht die Reaktion von selbst ab und es ist eine einzelne Kohlenstofflage auf dem Substrat zu erwarten - Graphen.

3.3.3. Goldinterkalation unter Graphen

Zur Interkalation des Graphen wird auf die bestehende Graphenschicht Gold mit einer Dicke von rund 0,5 nm (etwa eine Monolage) aufgedampft. Aufgedampft wird mit einer Knudsenzelle, in der das Gold auf eine Temperatur von 700 °C erhitzt wird. Die Aufdampftrate wird mit einem Quarz-Microwaage („Schwingquarz“) bestimmt und beträgt jeweils ca. 0,2 nm/min.

3.3.4. Herstellung organischer Schichten

Die Phthalocyanine wurden mittels Organischer Molekularstrahlabscheidung (engl. *organic molecular beam deposition*, OMBD) in Schichten auf das Substrat aufgebracht. Die organische Substanz wird dazu im UHV in einem Keramiktiegel über eine Widerstandsheizung erhitzt und nach Erreichen der Aufdampftrate das Substrat über den Tiegel in den Molekülstrahl gefahren. Die Aufdampftrate hängt von der im Tiegel befindlichen Substanz ab, die Zeit des Substrats über dem Tiegel von der Aufdampftrate und der zu erreichenden Schichtdicke. Die Aufdampftrate wird vor und nach dem Aufdampfprozess mit einer Quarz-Microwaage bestimmt und beträgt ca. 0,1 - 0,3 nm/min.

3.4. Methoden

3.4.1. Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Im Labor des Arbeitskreis Chassé wurden die XPS und UPS Messungen in einem aus mehreren Kammern bestehenden UHV-System der Firma *Omicron NanoTechnology* durchgeführt. Das System ist mit einer Röntgenröhre vom Typ DAR 400 und einem hemisphärischen Analysator vom Typ EA 125 ausgestattet. Der Basisdruck der Analysenkammer und der daran anschließenden und durch ein Ventil abgetrennten Präparationskammer beträgt $7 \cdot 10^{-10}$ mbar. In der Röntgenröhre wird eine Mg/Al-Twin-Anode betrieben und ist somit in der Lage nicht-monochromatische Mg K α - und Al K α -Strahlung der Energien 1253,6 eV und 1486,6 eV zu emittieren. Die gemessenen Bindungsenergien wurden auf charakteristische Signale des jeweiligen Untergrundmaterials referenziert (Nickel: Ni 3p $_{3/2}$ 66,0 eV¹²¹⁻¹²², Ni 2p $_{3/2}$ 852,7 eV¹²³; Gold: Au 4f $_{7/2}$ 84,0 eV¹²⁴; Silber: Ag 3d $_{5/2}$ 368,29 eV¹²⁴; Kupfer: Cu 2p $_{3/2}$ 932,67 eV¹²⁴).

Als zusätzliche Anregungsquelle ist das UHV-System neben der Röntgenröhre auch mit einer Helium-Gasentladungslampe vom Typ UVS 10/35 ausgestattet, die UV-Strahlung mit Energien von 21,22 eV (He I) und 40,81 eV (He II) emittiert. Während der UPS-Messungen herrscht in der Analysenkammer ein Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Für die Messung der UPS-Spektren wurde eine Passenergie von 3 eV und eine Aufnahmezeit von 0,2 s pro Messpunkt bei einem Punktabstand von 0,1 eV eingestellt. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wurde zusätzlich eine Vorspannung (engl. bias) von 10,0 V an die Probe angelegt.

Neben XPS und UPS Messungen sind an dem UHV-System auch LEED-Messungen zur Charakterisierung und Kontrolle der einkristallinen Substrate möglich.

Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie sind Strahlungsquellen notwendig, die durchstimmbare Anregungsenergien bereitstellen. Die in Tübingen durchgeführten Experimente wurden dazu am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) an der Endstation SurICat (engl. *surface investigation and catalysis*) der Optics-Beamline wiederholt und durch XAS-Messungen ergänzt. Das durch einen Dipolmagneten erzeugte Synchrotronlicht ist in Ringebene (horizontal) polarisiert bei einem Fluss von 10^9 - 10^{10} Photonen pro Sekunde. Der Basisdruck in Haupt- und Analysenkammer beträgt $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Auflösung wurde manuell auf ~ 100 meV bei einer Photonenenergie von 400 eV eingestellt. Bei der Wahl einer davon abweichenden Anregungsenergie kann das Verhältnis zwischen Auflösung und Anregungsenergie $\Delta E / E$ als konstant angesehen werden. Die Energie-Kalibrierung wurde anhand der Differenz der kinetischen Energien

des Au $4f_{7/2}$ -Signals nach Anregung mit der ersten und der zweiten Ordnung des einstrahlten Lichts überprüft.

Die Röntgenabsorption wurde indirekt durch Messen des Probenstromes, der der Totalen Elektronenausbeute (engl. total electron yield, TEY) entspricht, mittels eines Picoamperemeters (Keithley) aufgenommen. Zum Vergleich der Spektren wurden die Absorptionskanten auf eine gleiche Stufenhöhe normiert. Auf Nickel wird im Bereich der N K-Kanten die zweite Ordnung der Ni L-Kante angeregt, wodurch eine Normierung deutlich erschwert wird.

3.4.2. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden mit einem konfokalen Spektrometer der Firma *Horiba-Jobin Yvon* vom Typ HR800 gemessen. Zur Anregung stehen ein frequenzdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532,1 nm und einer Leistung von 30 mW, sowie ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Leistung von 20 mW zur Verfügung. Die Laser wurden mit einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,75, das sich in einem an das Spektrometer gekoppelten Lichtmikroskop vom Typ BX 41 von Olympus befindet, auf die Probe fokussiert. Die jeweilige Anregungslinie wurde mit Hilfe eines entsprechenden Kantenfilters bei etwa 120 cm^{-1} abgeschnitten. Die spektrale Aufspaltung erfolgt über ein Gitter mit 600 l/mm. Für die Detektion des gestreuten Lichtes steht eine CCD-Kamera mit 1024x256 Pixel von jeweils 26 μm Größe zur Verfügung, die mit einem Peltier-Element auf -70°C gekühlt wird. Zur Energie-Kalibrierung wurde die nullte Ordnung der Mikroskop-Lampe sowie das Signal der nativen Oxidschicht eines Si(111)-Wafers bei 520 cm^{-1} verwendet.

3.5. Verwendete Programme

Zur Aufzeichnung der Photoelektronenspektren am UHV-System des Arbeitskreis Chassé diente das Programm Croissant Experiments 1.3.1.7 (2005) der Firma *k-space muntwiler+gresch*. Die Photoelektronenspektren an der Endstation SurICat am BESSY II wurden mit der Software des SES 100 Analysators in der Version 1.3.1 der Firma *Scienta* aufgezeichnet. Für die Röntgenabsorption wurde das Programm EMP-2 Version 00.83

verwendet. In der Ramanspektroskopie diente das Programm LabSpec v4. 18-05 (1995 - 2005) der Firma *Horiba Jobin Yvon* zur Aufzeichnung der Spektren.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden in Origin 8G SR2 (v8.0891) der *Origin-Lab Corporation* importiert, bearbeitet und dargestellt. Die Glättung von Spektren erfolgte darin mit dem Filter nach A. Savitzky und M. Golay.¹²⁵ Für die Peakfits wurde Unifit 2011 von Ronald Hesse (*Unifit Scientific Software GmbH*) verwendet.¹²⁶⁻¹²⁷ In diesem Programm erfolgt der Peakfit nach dem Marquard-Levenberg-Verfahren, einem numerischen Optimierungsalgorithmus beruhend auf der Methode der kleinsten Quadrate.¹²⁸⁻¹²⁹ Die einzelnen Peak-Komponenten werden als Gauß- und Lorentz-Linien mit relativen Fitparametern berechnet.

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Word 2010 der *Microsoft Corporation* erstellt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Um die Darlegung der erhaltenen Ergebnisse übersichtlich zu gestalten, ist dieses Kapitel in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die verwendeten Phthalocyanine auf einer Ni(111)-Oberfläche und deren Wechselwirkungen mit dieser Oberfläche mit Hilfe der angewandten Methoden charakterisiert. Im zweiten Teil wird auf den Einfluss einer Graphen-Pufferschicht auf diese Wechselwirkungen eingegangen. Der dritte Teil behandelt die Ergebnisse, die nach Modifikation der Graphenschicht durch Interkalation mit Gold erhalten werden. Die Peakfit-Parameter sind im Anhang in Kapitel 6 angefügt.

4.1. Phthalocyanine auf Ni(111)

4.1.1. Zersetzungsfreies Aufbringen der Moleküle

Wie schon in Kapitel 3.3.4 beschrieben, können Phthalocyanine durch Organische Molekularstrahlabscheidung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen auf das Substrat aufgebracht werden. Dieser Präparationsschritt stellt hohe Anforderungen an das zu verdampfende Material und durch die zum Teil recht hohen Temperaturen kommt es nicht selten vor, dass die Moleküle dabei Schaden nehmen. Um die während dieser Arbeit

erhaltenen Ergebnisse sinnvoll diskutieren zu können muss im Vorhinein gewährleistet werden, dass die Phthalocyanine bei den verwendeten Parametern unzersetzt verdampft werden können und des Weiteren keine Schäden durch die verwendete hochenergetische Strahlung davontragen. Dazu werden neben der qualitativen Betrachtung der Photoelektronenspektren auch die quantitativen Eigenschaften der XPS genutzt. Durch die Proportionalität der Fläche unter den Signalen zur Anzahl der dazu beitragenden Emitter kann zum einen das Verhältnis der chemisch unterschiedlichen Spezies eines Elements, durch Hinzunahme der Empfindlichkeitsfaktoren aber auch das stöchiometrische Verhältnis zu anderen enthaltenen Elementen bestimmt werden. Ein Molekül eines sonst nicht weiter substituierten Übergangsmetall-Phthalocyanins enthält laut Strukturformel 32 Kohlenstoffatome, 16 Wasserstoffatome, 8 Stickstoffatome und 1 entsprechendes Übergangsmetallatom im Molekül-Zentrum (Summenformel: $C_{32}H_{16}N_8M$).

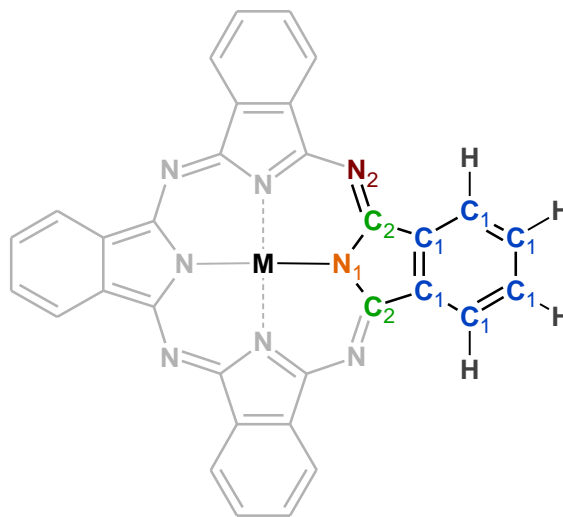


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Spezies der im Übergangsmetall-Phthalocyanin enthaltenen chemischen Elemente.

Die 16 Wasserstoff-Atome sind mit XPS nicht nachweisbar. Der Empfindlichkeitsfaktor von Wasserstoff ist bei der vornehmlich verwendeten Anregungsenergie von 1253,6 eV um mehr als drei Größenordnungen kleiner als der von Kohlenstoff (H 1s: $5,522 \cdot 10^{-5}$ – C 1s: $2,228 \cdot 10^{-2}$) und das entsprechende Signal somit nicht im Rauschen auszumachen.¹⁰⁷ Das H 1s Signal wäre im Spektrum bei einer Bindungsenergie von 13,6 eV zu erwarten.¹³⁰

Für Kohlenstoff ist im C 1s Spektrum kein einfaches Signal zu erwarten. Als Beispiel soll das in Abbildung 4.2 gezeigte Spektrum des C 1s Signals einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf einer Ni(111)-Oberfläche dienen. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt besitzen nicht alle Kohlenstoff-Atome im Phthalocyanin die selbe chemische Umgebung. So sind die sich im aromatischen 6-Ring befindlichen C₁-Atome von den an Stickstoff-Atome

gebundenen pyrrolischen C_2 -Atomen zu unterscheiden. Durch die geringere Partialladung werden die C_2 -Atome dementsprechend bei höherer Bindungsenergie erwartet. Theoretisch sind die direkt an die C_2 -Atome gebundenen C_1 -Atome ebenfalls von den anderen C_1 -Atomen zu unterscheiden. Die Verschiebung ist jedoch sehr gering, so dass sie im Spektrum nicht als separates Signal erscheinen und zum Signal der C_1 -Atome beitragen.¹³¹ Die beobachteten Signale sollten dabei entsprechend der Summenformel ein $C_1:C_2$ -Verhältnis von 1 : 0,33 aufweisen. Zusätzlich sind im C 1s Spektrum Satelliten-Signale zu beobachten. Diese Satelliten bei höheren Bindungsenergien sind Photoelektronen aus dem C 1s Orbital, die durch die definierte Anregung von weiteren Übergängen (in diesem Fall hauptsächlich des HOMO-LUMO-Übergangs) Energie verloren haben und dadurch mit geringerer kinetischer Energie detektiert werden.¹³²⁻¹³⁵ Diese Satelliten treten bei jeder der genannten Kohlenstoffspezies - mit unterschiedlicher Verschiebung - auf und tragen zum Gesamtsignal bei.¹³⁶ Die relativen Intensitäten der Satelliten S1 und S2 liegen für ZnPc im Bereich von 4-7 %, beziehungsweise 15-20 % ihres zugehörigen Primär-Signals, können jedoch für andere Metall-Phthalocyanine in dieser Größenordnung leicht abweichen.¹³¹

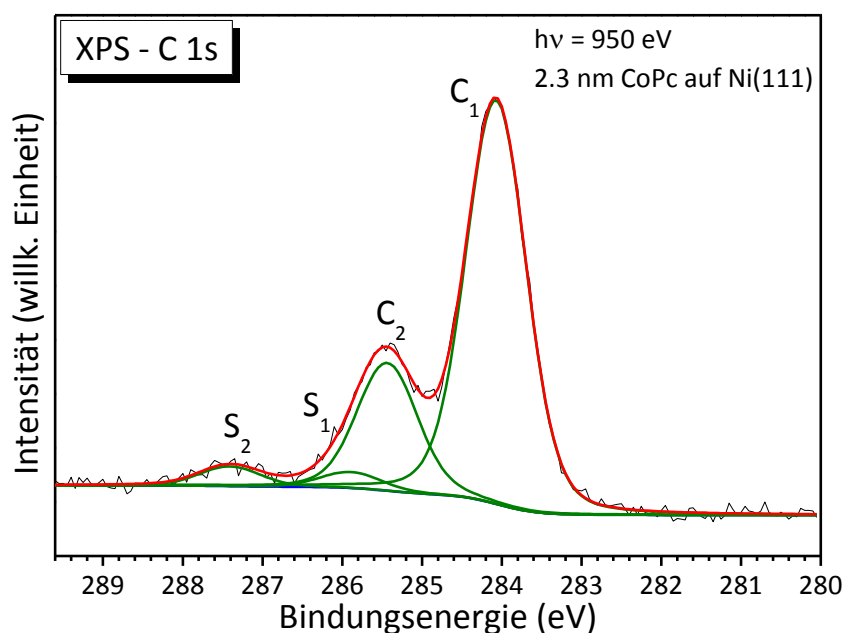


Abbildung 4.2 Angefittetes Photoelektronenspektrum des C 1s Signals einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111). Die Signale der Benzol- und Pyrrol-Kohlenstoffe sind mit C_1 und C_2 beschriftet, die dazugehörigen Satelliten mit S_1 und S_2 .

Auch für die Stickstoff-Atome des Phthalocyanins sind mehrere Spezies unterschiedlicher chemischer Umgebung auszumachen, wie in Abbildung 4.3 deutlich gemacht. Man kann hier zwischen den Stickstoff-Atomen in der Pyrroleinheit (N_1) und

den überbrückenden Stickstoff-Atomen, die die Isoindol-Einheiten miteinander verknüpfen (N_2), unterscheiden. Im Spektrum beobachtet man jedoch nur ein Signal, da auch hier die Verschiebung vom Spektrometer nicht aufgelöst werden kann.¹³⁷⁻¹³⁹ Wie in den C 1s-Spektren sind auch beim Stickstoff Satelliten-Signale durch definierte Anregung weiterer Übergänge beobachtbar.

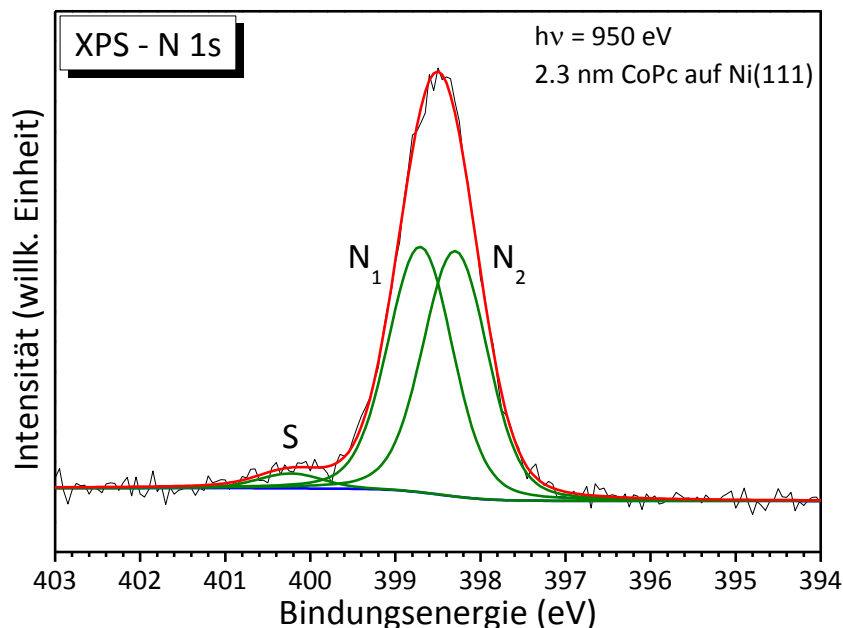


Abbildung 4.3 Photoelektronenspektrum des N 1s Signals einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111). Die Signale der Pyrrol- und der überbrückenden Stickstoffe sind im Spektrum nicht zu unterscheiden, im Fit jedoch zur Veranschaulichung als N_1 und N_2 dargestellt. S bezeichnet eine auftretende Satellitenspezies.

Die 2p-Signale der Übergangsmetall-Atome stellen die kompliziertesten Spektren dar, wie in Abbildung 4.4 deutlich zu erkennen ist. Es ist jeweils nur ein Metall-Atom pro Molekül vorhanden, jedoch weisen die Spektren aufgrund deren komplexen elektronischen Strukturen und den ungepaarten Elektronen, auf die schon in Kapitel 2.1 eingegangen wurde, eine starke Multiplet-Aufspaltung auf. Weiter verkompliziert werden die Spektren durch zusätzliche Shake-Up-Satelliten und Plasmonen-Anregungen.¹⁴⁰ Aufgrund ihres geringen Anteils im Molekül tritt zusätzlich das Problem auf, dass die Übergangsmetall-Atome trotz ihrer vergleichbar hohen Wirkungsquerschnitte ein nur sehr schwaches Signal liefern. Das könnte durch eine höhere Anzahl von Messdurchgängen ausgeglichen werden, auf die jedoch zum Schutz vor Strahlenschäden an den Molekülen verzichtet werden muss. So sind die Spektren insbesondere für die Schichten geringer Dicke durch ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis weiter in ihrer Aussage eingeschränkt.

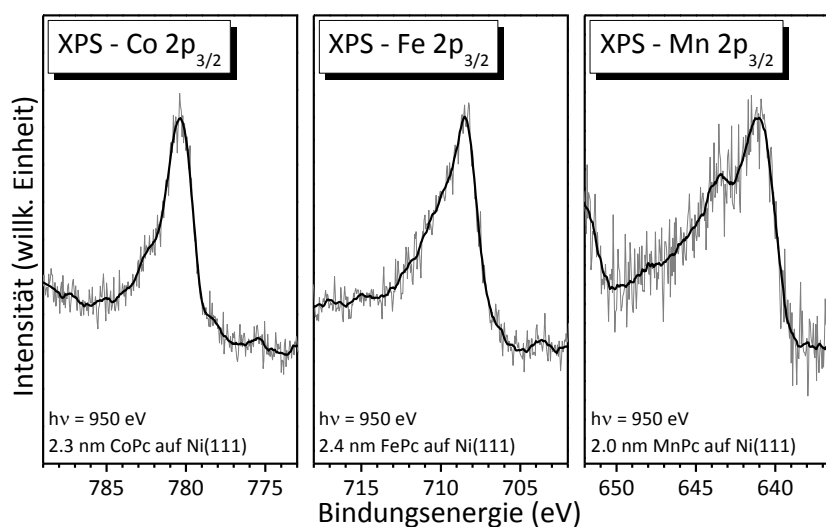


Abbildung 4.4 Photoelektronenspektren der Metall-Signale Co 2p, Fe 2p und Mn 2p (von links) von dicken Schichten (mehrere Monolagen) der entsprechenden Phthalocyanin-Derivate auf Ni(111).

Um die Unversehrtheit der Phthalocyanine nach dem Aufdampfen mit den verwendeten Parametern zu bestätigen werden die Photoelektronenspektren von Schichten mit Dicken von mehreren Nanometern betrachtet, um eventuelle Einflüsse durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche auszuschließen und die reine Substanz, wie sie den Verdampfer verlässt, untersuchen zu können.

Links in Abbildung 4.5 ist ein Übersicht-Spektrum einer 2,3 nm dicken CoPc Schicht auf Ni(111) dargestellt. Deutlich sind die Signale für Kohlenstoff (C 1s, ca. 284 eV) und Stickstoff (N 1s, ca. 398 eV) zu erkennen. Auch das Co 2p-Signal bei 780 eV ist deutlich sichtbar. Im Vergleich zum Übersicht-Spektrum von sauberem Ni(111) in Abbildung 2.10 sind die Nickel-Signale aufgrund der aufliegenden Deckschicht und der geringen Informationstiefe deutlich reduziert. Das Ni 2p-Signal ist kaum noch zu erkennen. Es ist außerdem wichtig anzumerken, dass außer den Signalen der erwarteten Elemente keine weiteren Signale, die auf eine Verunreinigung hindeuten (z.B. Sauerstoff O 1s, 532 eV), im Spektrum auszumachen sind.

Die Spektren rechts in Abbildung 4.5 zeigen wie Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 die C 1s- und N 1s-Signale von der 2,3 nm dicken Schicht CoPc auf Ni(111). Beide Spektren zeigen deutlich den für Phthalocyanine charakteristischen Kurvenverlauf. Das C 1s Spektrum weist drei Signale auf, die den Kohlenstoffspezies C₁ (284,1 eV) und C₂ (285,4 eV), sowie dem Satelliten S₂ (287,4 eV) zugeordnet werden können. Der Satellit S₁ (285,9 eV) liegt nahe bei C₂ und ist nicht als separates Signal erkennbar, sondern trägt zum Signal von C₂ bei. Für den Peakfit wurden die Gauß- und Lorentz-Halbwertsbreiten aller Komponenten denen der Hauptkomponente gleichgesetzt. Inklusive ihrer jeweiligen

Satelliten besitzen die Signale C_1 und C_2 ein Intensitätsverhältnis von 1 : 0,35 und entsprechen damit sehr gut dem erwarteten Wert (1 : 0,33). Das N 1s Spektrum in Abbildung 4.3 besteht, wie erwartet, aus nur einem einzelnen Signal bei 398,5 eV mit einem kleinen Satelliten-Signal als Schulter bei höherer Bindungsenergie (400,2 eV). Das N 1s Primär-Signal kann mit zwei Signalen identischer Intensität angenähert werden, die den Stickstoffspezies N_1 (398,7 eV) und N_2 (398,3 eV) entsprechen sollen. Im Spektrum sind diese beiden Spezies jedoch nicht aufgelöst.

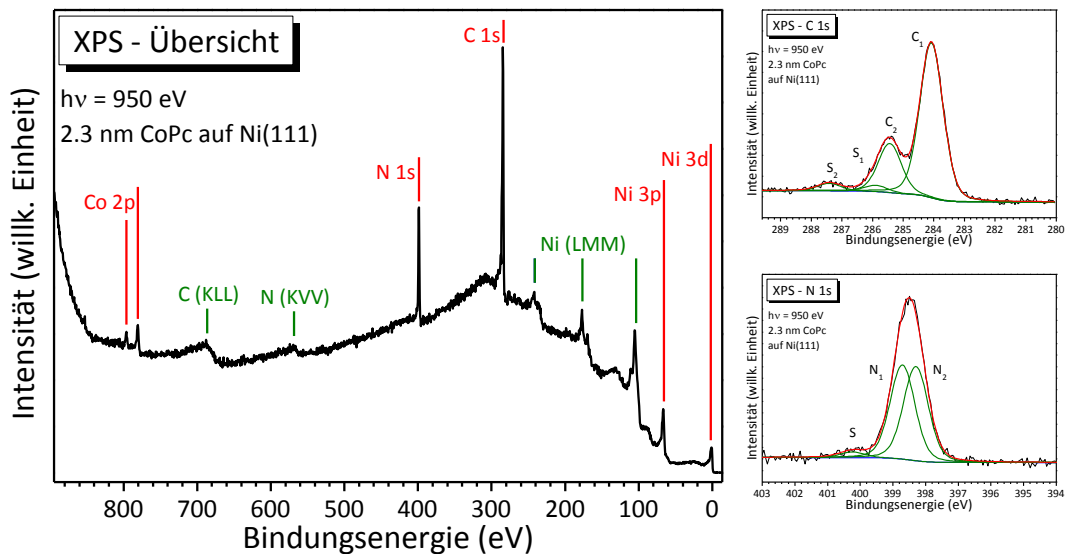


Abbildung 4.5 Übersicht-Spektrum sowie Detail-Ansichten der C 1s- und N 1s-Regionen einer 2,3 nm dicken Schicht CoPc auf Ni(111). Rote Beschriftungen bezeichnen Photoelektronenlinien, grüne Beschriftungen Auger-Signale.

Wie oben beschrieben kann anhand der Signalfächen und der entsprechenden Empfindlichkeitsfaktoren das stöchiometrische Verhältnis der in den aufgedampften Schichten enthaltenen Elemente bestimmt werden.

Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, stimmt das Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und dem Zentralatom Cobalt gut mit den aus der Summenformel ($C_{32}H_{16}N_8Co$) erwarteten Werten überein. Zur Ermittlung der stöchiometrischen Verhältnisse wurden, im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung 4.5, die Spektren einer im Labor des AK Chassé gemessenen vergleichbaren Schicht verwendet, da die relativen Intensitäten der nacheinander gemessenen Detailspektren am Synchrotron durch den zeitlich abnehmenden Ringstrom (im *decay mode*) stark beeinflusst werden. Weitere Gründe für mögliche Abweichungen sind neben einem möglichen Fehler von bis zu 10% bei der Untergrundkorrektur in der Peakfit-Analyse auch nicht vollständig flach liegende Moleküle auf der Substrat-Oberfläche, die zu einer unterschiedlich starken Abschirmung der Elemente

bezogen auf ihre Position im Molekül führt. Des Weiteren ist die energieabhängige Transmission des Analysators in der Peakflächen-Bestimmung nicht berücksichtigt worden.

Tabelle 4.1 Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses der in einer 1,6 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111) enthaltenen Elemente, ermittelt anhand der im Labor des AK Chassé gemessenen Spektren.

	Fläche	#	Empfindlichkeit		Atom-Verhältnis	
				bei hv	Experiment	Erwartet
C 1s	134694	11	0,02228	1253,6 eV	32,6	32,0
N 1s	53412	10	0,03958	1253,6 eV	8,0	8,0
Co 2p _{3/2}	174252	50	0,27267	1253,6 eV	0,8	1,0

Auch in dem links in Abbildung 4.6 dargestellten Übersicht-Spektrum einer 1,7 nm dicken Schicht FePc auf Ni(111) sind deutlich die zu erwartenden Signale für Kohlenstoff, Stickstoff und Eisen zu erkennen. Im Gegensatz zu der 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111) sind die Nickel-Signale hier im Verhältnis zu den Deckschicht-Signalen intensiver – am deutlichsten zu erkennen an den Ni 2p-Signalen. Der Grund für dieses Verhalten ist die geringere Schichtdicke und somit geringere Abschwächung der Substrat-Signale. Bei einer mittleren freien Weglänge von 1,43 nm in FePc (vergleiche Formel 2.4 und 2.5) wird das Substratsignal bei einer geschlossenen Deckschicht dieser Dicke nach Lambert und Beer auf unter ein Drittel (31,5 % nach Formel 2.6), bei der 2,3 nm dicken CoPc-Schicht bereits auf ein Fünftel der Ausgangsintensität abgeschwächt. Bei ca. 532 eV lässt sich ein O 1s-Signal vermuten. Seine Intensität ist jedoch im Vergleich zu den intensiven Deckschicht-Signalen C 1s und N 1s kaum erwähnenswert. Dementsprechend kann auch hier von einer sauber aufgedampften Deckschicht ausgegangen werden.

Abbildung 4.6 zeigt rechts oben das Detail-Spektrum des C 1s Signals der 1,7 nm dicken FePc-Schicht auf Ni(111) mit einem Peakfit. Für die Fits wurden wiederum die Gauß- und Lorentz-Halbwertsbreiten aller Komponenten denen der Hauptkomponente gleichgesetzt. Deutlich zu erkennen sind auch hier die Signale der Kohlenstoffspezies C₁ (284,4 eV) und C₂ (285,7 eV) sowie des Satelliten S₂ (287,7 eV). Satellit S₁ liegt mit 286,2 eV energetisch sehr nahe bei C₂ und ist somit nicht als separates Signal im Spektrum zu erkennen. Die Intensitäten der Satelliten im Verhältnis zu ihren Primär-Signalen liegen mit 7,3% für S₁ und 15,3% für S₂ im Bereich der für ZnPc angegebenen Werte.¹³¹ Zusammen mit den Intensitäten ihrer Satelliten-Signale besitzen C₁ und C₂ ein Verhält-

nis von 1 : 0,31 und kommen damit ebenfalls dem erwarteten Wert von 1 : 0,33 sehr nahe.

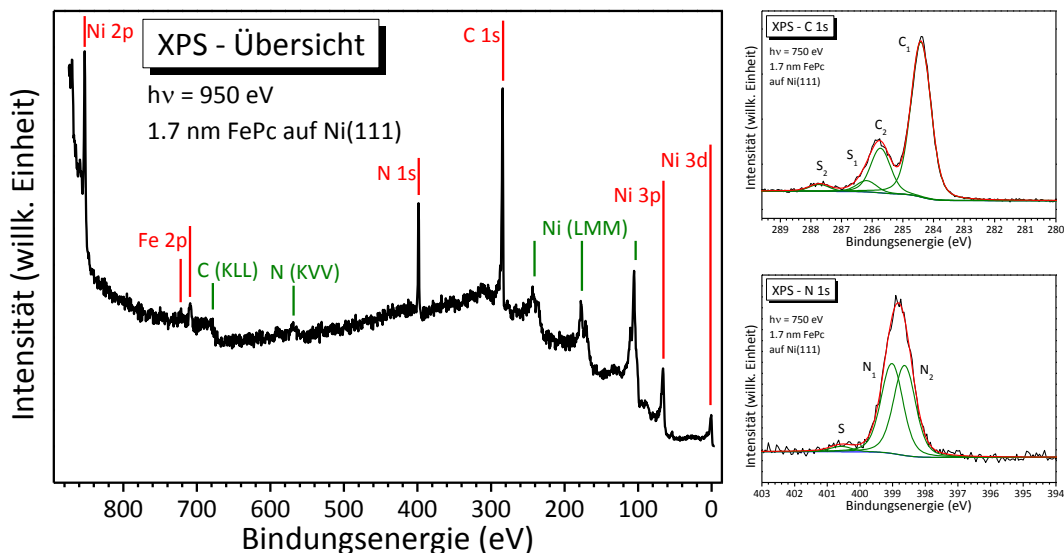


Abbildung 4.6 Übersicht-Spektrum sowie Detail-Ansichten der C 1s- und N 1s-Regionen einer 1,7 nm dicken Schicht FePc auf Ni(111). Rote Beschriftungen bezeichnen Photoelektronenlinien, grüne Beschriftungen Auger-Signale.

Wie in Abbildung 4.6 rechts unten zu sehen zeigt das Detail-Spektrum von Stickstoff auch für eine 1,7 nm dicke Schicht FePc auf Ni(111) nur ein einzelnes Signal bei 398,8 eV. Auch in diesem Spektrum kann das Signal mittels zweier Peaks gleicher Intensität und einer Verschiebung von 0,4 eV angenähert werden. Bei höherer Bindungsenergie ist ein Satellit S (400,6 eV) als kleine Schulter mit einer relativen Intensität von 2,9% des Hauptsignals zu erkennen.

Tabelle 4.2 Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses der in einer 1,4 nm dicken FePc-Schicht auf Ni(111) enthaltenen Elemente, ermittelt anhand der im Labor des AK Chassé gemessenen Spektren.

	Fläche	#	Empfindlichkeit		Atom-Verhältnis	
				bei $h\nu$	Experiment	Erwartet
C 1s	67711	6	0,02228	1253,6 eV	33,1	32,0
N 1s	24203	5	0,03958	1253,6 eV	8,0	8,0
Fe 2p _{3/2}	70346	30	0,23527	1253,6 eV	0,7	1,0

Tabelle 4.2 zeigt am Beispiel einer 1,4 nm dicken Schicht FePc auf Ni(111), dass auch beim Aufbringen von FePc das stöchiometrische Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und dem Zentralatom gut mit den aus der Summenformel ($C_{32}H_{16}N_8Fe$) erwarteten Werten übereinstimmen. Auch hierzu wurden die Spektren einer im Labor des AK Chassé gemessenen vergleichbaren Schicht FePc auf Ni(111) verwendet.

Wie schon für CoPc und FePc zeigt auch das Übersicht-Spektrum einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111) links in Abbildung 4.7 die C 1s- und N 1s-Signale der Deckschicht sowie die abgeschwächten Nickel-Signale des Substrates. Entsprechend dem aufgedampften Material sind außerdem bei ca. 641 eV die 2p-Signale des Mangan-Zentralatoms zu erkennen. Die Nickel-Signale sind im Gegensatz zum FePc-Spektrum in Abbildung 4.6 ähnlich stark abgeschwächt wie bei der 2,3 nm dicken CoPc-Schicht, wie sich auch gut mit der vergleichbaren Schichtdicke vereinbaren lässt.

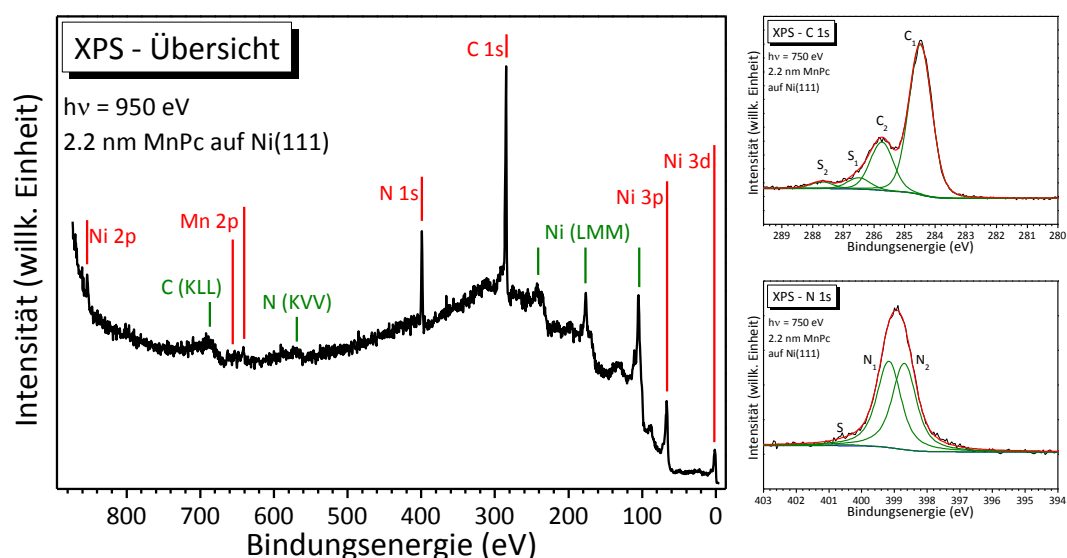


Abbildung 4.7 Übersicht-Spektrum sowie Detail-Ansichten der C 1s- und N 1s-Regionen einer 2,2 nm dicken Schicht MnPc auf Ni(111). Rote Beschriftungen im Übersicht-Spektrum bezeichnen Photoelektronenlinien, grüne Beschriftungen Auger-Signale.

Das in Abbildung 4.7 oben rechts dargestellte Detailspektrum des C 1s-Bereichs einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht zeigt deutlich die drei Signale der C₁-Atome (284,5 eV), der C₂-Atome (285,8 eV) sowie des S₂-Satelliten (287,7 eV). Satellit S₁ liegt mit 286,5 eV wiederum sehr nah an C₂ und ist somit nicht als separates Signal im Spektrum zu erkennen. Für die Peakfits wurde wieder für alle Signale das Verhältnis der Gauß- und Lorentz-Halbwertsbreiten gleich gehalten. Mit 7,5% und 13,9% der Intensität der entsprechenden Primär-Signale liegen S₁ und S₂ nahe dem für ZnPc gefunden Werte-Bereich.¹³¹ Mit 1 : 0,34 entspricht auch das Verhältnis von C₁ zu C₂ samt der dazugehörigen Satelliten sehr gut dem erwarteten Wert für Phthalocyanine (1 : 0,33).

Das Detailspektrum des N 1s-Bereichs in Abbildung 4.7 rechts unten zeigt auch für die 2,2 nm dicke MnPc-Schicht ein einzelnes Signal bei 398,9 eV, das aber sehr gut mit zwei Signalen gleicher Intensität angepasst und wiedergegeben werden kann. Die Signale N1 (399,2 eV) und N2 (398,7 eV) liegen dabei nur 0,5 eV auseinander und werden somit vom Spektrometer nicht getrennt dargestellt. Das Signal des Satelliten S ist lediglich mit sehr geringer Intensität im Spektrum zu erkennen (0,6% der gesamten Signalfläche).

Tabelle 4.3 Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses der in einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111) enthaltenen Elemente.

	Fläche	#	Empfindlichkeit		Atom-Verhältnis	
				bei hv	Experiment	Erwartet
C 1s	770038	5	0,09287	750 eV	38,0	32,0
N 1s	548512	10	0,15720	750 eV	8,0	8,0
Mn 2p _{3/2}	444933	32	0,41573	950 eV	0,8	1,0

Die Messungen zu MnPc auf Ni(111) wurden im Labor des AK Chassé nicht wiederholt. Die Daten zu den stöchiometrischen Verhältnissen in Tabelle 4.3 sind aus den Photoelektronenspektren der am Synchrotron gemessenen Schichten errechnet. Abweichungen aufgrund des zeitlich abnehmenden Ringstromes sind deshalb nicht auszuschließen. Wie aus Tabelle 4.3 ersichtlich entspricht das Verhältnis von Stickstoff zum Zentralatom Mangan sehr gut den erwarteten Werten (C₃₂H₁₆N₈Mn). Kohlenstoff übersteigt den zu erwartenden Wert jedoch deutlich. Dies kann zum einen auf eine Verunreinigung des Substrats zurückgeführt werden. Zum anderen kann aber auch eine starke chemische Bindung, auf die in Kapitel 4.1.2.1 genauer eingegangen wird, zu einem Bruch des Moleküls und damit einer Änderung der Stöchiometrie führen. Von einer Zersetzung des Moleküls schon während des Aufdampfvorgangs kann an dieser Stelle nicht ausgegangen werden.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Phthalocyanine mit der genannten Methode alle unzersetzt auf die Substrate aufgebracht werden können und beobachtete spektrale Unterschiede an den Grenzflächen dementsprechend auf andere Ursachen zurückzuführen sind.

4.1.2. Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Ni(111)

Um das Verhalten von sehr dünnen organischen Schichten an der Grenzfläche und die Unterschiede zu Schichten mit Dicken größer dem Einflussbereiches des Substrates zu untersuchen bedient man sich einer einfachen Vorgehensweise: Die organischen Moleküle werden schichtweise auf das Substrat aufgebracht und nach jeder Schicht mit den oben beschriebenen Analysemethoden vermessen. Neben einer einlagigen Schicht, in der alle Moleküle den Einfluss des Substrates erfahren, und einer Schicht von mehreren Nanometern und somit einer Dicke, in der davon ausgegangen werden kann, dass das Substrat keinen Einfluss auf die Moleküle hat, werden außerdem einige Zwischenschichten untersucht, um die Änderung des Substrateinflusses mit zunehmender Schichtdicke nachvollziehen zu können.

4.1.2.1. Photoelektronenspektren

Abbildung 4.8 zeigt die Detailspektren der C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen verschieden dicker CoPc-Schichten auf Ni(111), aufgetragen nach deren Schichtdicke. Die Spektren sind auf die jeweilige Fenstergröße maximiert um den qualitativen Vergleich der spektralen Struktur zu erleichtern. Aus den Übersichtspektren, die hier nicht abgebildet sind, ist jedoch ersichtlich, dass mit zunehmender Schichtdicke ein deutlicher Anstieg aller Signale des aufgetragenen CoPc relativ zu den Substratsignalen zu beobachten ist. Von den in Abbildung 4.8 dargestellten Detailspektren wurden die jeweiligen Ni(111)-Untergrundspektren abgezogen um die Interpretation der Spektren nicht durch Signale von auf dem Kristall vorhandenen Verunreinigungen zu verfälschen. Die beobachteten Verunreinigungen bedecken mit einer nominellen Schichtdicke von unter 0,1 nm nur einen Bruchteil der Substratoberfläche. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass sie eventuelle Wechselwirkungen mit dem Substrat nicht beeinflussen. Der strukturreiche Untergrund, der auf die bei der Anregungsenergie von 950 eV in dieser Region auftretenden Ausläufer der Ni LMM-Auger-Signale zurückzuführen (vergleiche Abbildung 4.5) und besonders in den Spektren der dünnsten Schicht in Abbildung 4.8 zu erkennen ist, konnte dabei leider nicht vollständig korrigiert werden. Da es sich dabei um Signale des Substrats handelt ist auch verständlich, warum diese Untergrund-Form bei dickeren Molekülschichten kaum mehr zu beobachten ist.

Die linke Spalte von Abbildung 4.8 zeigt zuoberst das bereits in Kapitel 4.1.1 diskutierte C 1s-Spektrum einer 2,3 nm dicken Schicht CoPc auf Ni(111). Mit abnehmender Schichtdicke ist außer der bereits erwähnten Intensitätsänderung eine geringe Bindungsenergie-Änderung der Signale bei 284,1 eV und 285,4 eV, die den Kohlenstoff-Spezies

C_1 und C_2 zugeordnet werden können, zu beachten. Dabei fällt auf, dass das C_2 -Signal in Richtung kleinerer Bindungsenergien verschiebt (um 0,2 eV), während das C_1 -Signal nahezu gar nicht verschiebt. Der Abstand zwischen beiden Signalen ändert sich also mit zunehmender Schichtdicke um etwa 0,2 eV. Diese Tatsache ist bereits aus anderen Systemen bekannt und auf den unterschiedlichen Einfluss des Substrates auf die beiden Kohlenstoff-Spezies zurückzuführen.¹⁴¹⁻¹⁴²

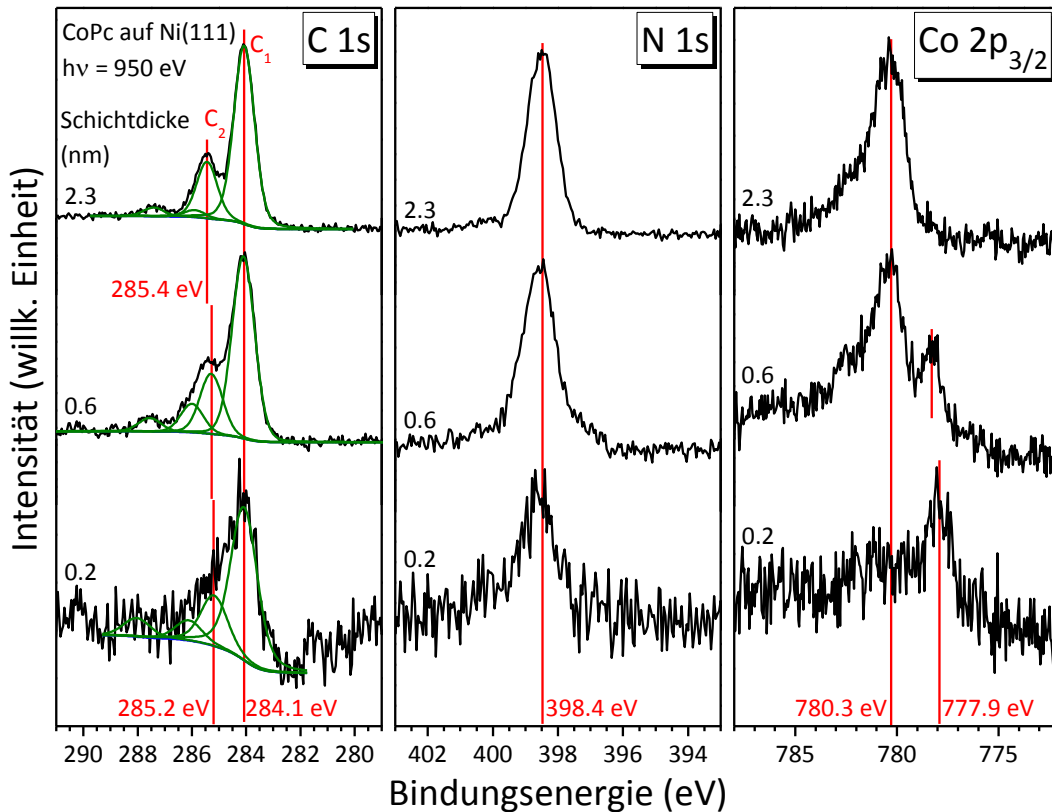


Abbildung 4.8 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten CoPc auf Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke. Deutlich zu erkennen ist die Grenzflächenspezies in den Co 2p_{3/2}-Spektren, die mit steigender Schichtdicke abnimmt.

Grundsätzlich wird die Verschiebung der Signale an der Grenzfläche auf eine erhöhte Abschirmung des durch den Photoemissionsprozess entstandenen Elektronen-Lochs durch eine bessere Polarisierbarkeit des Substratmaterials im Vergleich zu dem eine dicke Schicht umgebenden organischen Materials zurückgeführt (vergleiche dazu Kapitel 2.3.5). Die bessere Abschirmung und dadurch stärkere Verschiebung der C_2 -Kohlenstoff-Atome wird dabei durch ein mögliches Verbiegen des auf der Substratoberfläche liegenden Phthalocyanin-Moleküls begründet, dessen einzelne Atom-Spezies dem Substrat dadurch umso näher kommen je näher sie dem Molekülzentrum sind.^{141, 143} Eine weitere Möglichkeit sind auf das Zentralatom übertragene Ladungen durch den Kontakt zur

Oberfläche des Substrats. Solch ein Ladungstransfer beeinflusst folglich die näher am Zentralatom liegenden C₂-Kohlenstoffe stärker als die weiter entfernt liegenden C₁-Kohlenstoffe. Die unterschiedliche Verschiebung von C₁ und C₂ mit abnehmender Schichtdicke ist auch Ursache für die weniger gut voneinander zu unterscheidenden Signale in der mittleren Schicht. Das ist vor allem aus der höher liegenden Talsohle zwischen C₁ und C₂ ersichtlich. Deutlicher wird diese Tatsache für die noch dünnere 0,2 nm dicke Schicht. Hier ist keine Trennung mehr zwischen C₁ und C₂ zu beobachten. Neben der Signalverschiebung spielt auch die Zunahme der Signal-Halbwertsbreite mit abnehmender Schichtdicke eine Rolle, die durch inhomogene Adsorptionsplätze an der Ni(111)-Oberfläche bedingt sein kann. Das C₁/C₂-Intensitätsverhältnis zeigt für die zwei Monolagen dicke Schicht (0,6 nm) keinen Unterschied gegenüber der deutlich dickeren Schicht darüber. Die Angabe der Schichtdicke in Monolagen beruht auf der Annahme, dass für flach auf dem Substrat liegende Phthalocyanin-Moleküle der Abstand zwischen zwei Schichten 0,34 nm beträgt. Dieser Wert wurde von verschiedenen Gruppen mittels Röntgenbeugung an Phthalocyanin-Kristallen der beiden monoklinen α - und β -Formen bestimmt.^{133, 144}

Die mittlere Spalte von Abbildung 4.8 zeigt im obersten Spektrum das ebenfalls bereits bekannte N 1s-Spektrum einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111). Es zeigt, wie in Kapitel 4.1.1 schon erwähnt, ein einzelnes Signal bei 398,4 eV sowie ein schwaches Satellitensignal bei 1,7 eV höherer Bindungsenergie. Diese Form wird auch bei den nächstdünnere Schichten beibehalten. Energetisch ist mit abnehmender Schichtdicke keine Verschiebung des N 1s-Hauptsignals zu beobachten.

In der rechten Spalte von Abbildung 4.8 schließlich sind die Co 2p_{3/2}-Spektren von CoPc-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt. Das Co 2p-Spektrum der 2,3 nm dicken Schicht zeigt das typische Signal einer Co²⁺-Spezies mit seiner komplexen Multiplettstruktur, auf die bereits in Kapitel 4.1.1 genauer eingegangen wurde. Das Hauptsignal besitzt eine Bindungsenergie von 780,3 eV und es ist schwach eine kleine Schulter bei 782,3 eV als Folge der Multiplettstruktur zu erkennen. Mit Abnahme der Schichtdicke kommt es zu einer deutlichen Änderung der Signalstruktur: Zusätzlich zum Signal der dicken Schicht ist bei der 0,6 nm dicken Schicht ein weiteres Signal bei 2,1 eV geringerer Bindungsenergie (778,2 eV) auszumachen. Dieses Signal nimmt mit abnehmender Schichtdicke weiter an Intensität zu und stellt im Spektrum der dünnsten CoPc-Schicht das intensivste Signal dar. Hier ist es noch etwas weiter verschoben und liegt mit einer Bindungsenergie von 777,9 eV 2,4 eV vor dem ursprünglichen Hauptsignal der dicksten Schicht. Zur besseren Unterscheidung wird hier für die in dicken, vom Substrat unabhängigen Schichten auftretenden Signale der Begriff *Bulk-Signal* und für Signale, die lediglich bei kleinen Schichtdicken nahe dem Substrat auftreten, der Begriff *Grenzflächen-Signal* eingeführt. Das hier für CoPc auf Ni(111) beobachtete Grenzflächen-Signal ist in der Literatur auch auf anderen Substraten wie Ag(111) und Au(100) sowie für das verwandte Cobalt-Porphyrin oder das fluorierte F₁₆CoPc bekannt.^{28, 145-149} Der Ursprung

dieses Signals ist eine Änderung der elektronischen Struktur des CoPc-Moleküls an der Grenzfläche zum Ni(111)-Substrat, die sowohl durch einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Molekül als auch durch eine höhere Polarisierbarkeit der Umgebung an der Grenzfläche (wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben) hervorgerufen werden kann. Dies führt in beiden Fällen zu einer effektiven Abschirmung der Kernladung der betroffenen Atome des CoPc-Moleküls und somit zu einer Verringerung der Bindungsenergie der Elektronen in der Hülle. Dass die Grenzflächen-Spezies des Co 2p-Signals nicht allein durch eine Änderung der Polarisierbarkeit an der Grenzfläche zustande kommt lässt sich anhand der Größe der Verschiebung ableiten, die nur durch den zusätzlichen Beitrag des Transfers von kompensierenden Ladungsträgern vom Substrat erreicht werden kann.¹⁵⁰

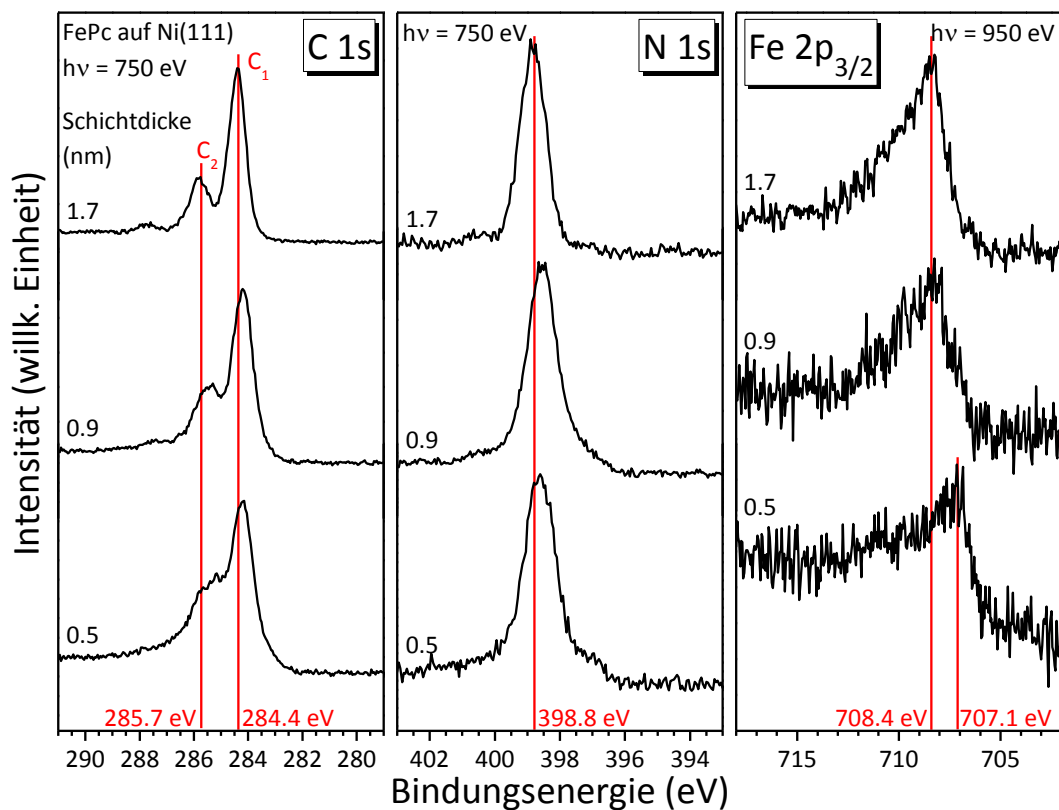


Abbildung 4.9 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Fe 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten FePc auf Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke. Auch für FePc auf Ni(111) ist deutlich eine Grenzflächenspezies in den Fe 2p_{3/2}-Spektren zu erkennen, die mit steigender Schichtdicke abnimmt.

Werden nun die Photoelektronenspektren von FePc auf Ni(111) betrachtet fallen viele Parallelen zu den Spektren des CoPc ins Auge. Abbildung 4.9 zeigt analog zu den gerade betrachteten Spektren die Photoelektronenspektren der C 1s-, N 1s- und Fe 2p-Regionen verschiedener FePc-Schichten auf Ni(111), aufgetragen nach ihrer Schichtdicke. Auch

hier sind alle Spektren in der Höhe maximiert dargestellt, um das Augenmerk auf den qualitativen Verlauf der Spektrenform zu ziehen.

In der linken Spalte von Abbildung 4.9 sind die Spektren der C 1s-Region dargestellt, mit dem bereits in Kapitel 4.1.1 diskutierten Spektrum einer 1,7 nm dicke Schicht CoPc auf Ni(111) an oberster Stelle und den charakteristischen Signalen für die Kohlenstoff-Spezies C₁ bei 284,4 eV und C₂ bei 285,7 eV. Mit abnehmender Schichtdicke ist im Gegensatz zu CoPc auf Ni(111) eine Verschiebung sowohl des C₁- als auch des C₂-Signals zu beobachten, wobei das C₂-Signal etwas stärker verschiebt (um 0,3 eV) als das C₁-Signal (nur 0,2 eV). Der Abstand zwischen beiden Signalen ändert sich also mit zunehmender Schichtdicke um etwa 0,1 eV. Diese ungleiche Verschiebung wurde bereits für CoPc auf Ni(111) diskutiert und kann neben dem unterschiedlichen Einfluss des Substrates auf die beiden Kohlenstoff-Spezies auch auf einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom zurückgeführt werden.¹⁴¹⁻¹⁴² Des Weiteren ist auch in diesen C 1s-Spektren eine Zunahme der Halbwertsbreite festzustellen, wobei hier C₁ und C₂ im Spektrum der dünnsten Schicht (0,5 nm) noch wesentlich deutlicher zu unterscheiden sind als im vergleichbaren Spektrum des CoPc auf Ni(111), was nicht zuletzt dem besseren Signal-Rausch-Verhältnis und der etwas höheren Schichtdicke zuzuschreiben ist.

Die Spektren der N 1s-Region von FePc auf Ni(111) in der mittleren Spalte von Abbildung 4.9 sind denen des CoPc ebenfalls sehr ähnlich. Auch hier tritt das bereits beschriebene einzelne Signal bei 398,8 eV im Spektrum der dicksten Schicht auf. Wie bei den entsprechenden C 1s-Spektren ist bei den N 1s-Spektren des FePc mit abnehmender Schichtdicke eine Verschiebung zu geringen Bindungsenergien zu beobachten. Auch diese Verschiebung beträgt ungefähr 0,2 eV und kann auf die bessere Abschirmung des kernnahen Elektronen-Lochs zurückgeführt werden. An der niederenergetischer Flanke des N 1s-Signals entsteht mit abnehmender Schichtdicke eine Schulter mit einer Bindungsenergie von 397,2 eV. Beim Vergleich mit den Spektren des sauberen Substrates wird deutlich, dass diese Schulter nicht durch stickstoffhaltige Verunreinigungen hervorgerufen wird. Es liegt somit der Schluss nahe, dass es sich beim dem Ursprung dieses Signals um Verunreinigungen handelt, die erst während des Aufdampf-Vorgangs auf das Substrat gelangt sind. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass eine Wechselwirkung mit dem Substrat stattfindet, die zu einer Verschiebung des Signals führt. Sollte dies der Fall sein, so betrifft es nur einen sehr geringen Anteil der aufgedampften Moleküle (< 3% der Signalintensität).

Das obere Spektrum der rechten Spalte von Abbildung 4.9 zeigt in der Fe 2p-Region der dicksten Schicht ein einzelnes Signal bei 708,4 eV, unter dem sich eine reiche Multiplettstruktur verbirgt, die aufgrund der geringeren d-Orbital-Besetzung (3d⁶) im Vergleich zum Co 2p-Signal des CoPc (3d⁷) deutlich stärker ausgeprägt ist.⁴⁸ Auch hier entsteht mit abnehmender Schichtdicke ein Grenzflächen-Signal, das mit abnehmender Schichtdicke größer wird und schließlich das Spektrum der dünnsten FePc-Schicht dominiert. Das

Grenzflächen Signal (bei 707,1 eV) ist dabei gegenüber dem Bulk-Signal um 1,3 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Die Verschiebung in den Fe 2p-Spektren ist damit deutlich geringer als die in den Co 2p-Spektren für CoPc auf Ni(111) beobachtete Verschiebung (2,4 eV). Der Unterschied in der Verschiebung der Grenzflächenspezies kann nicht auf eine eindeutige Ursache zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass sich die Änderung der Polarisierbarkeit an der Grenzfläche für CoPc und FePc kaum unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass eine größere Verschiebung durch den Transfer einer größeren Ladungsmenge verursacht wird. Durch die auf das Metallatom übertragene Ladung ändert sich jedoch auch dessen Besetzung und damit die Multiplettstruktur des entsprechenden Signals. Da diese Änderung im vorliegenden Fall für CoPc und FePc unterschiedlich ausfällt kann auch von der beobachteten Verschiebung nicht ohne weiteres auf die Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat und dem damit verbundenen Ladungstransfer geschlossen werden.

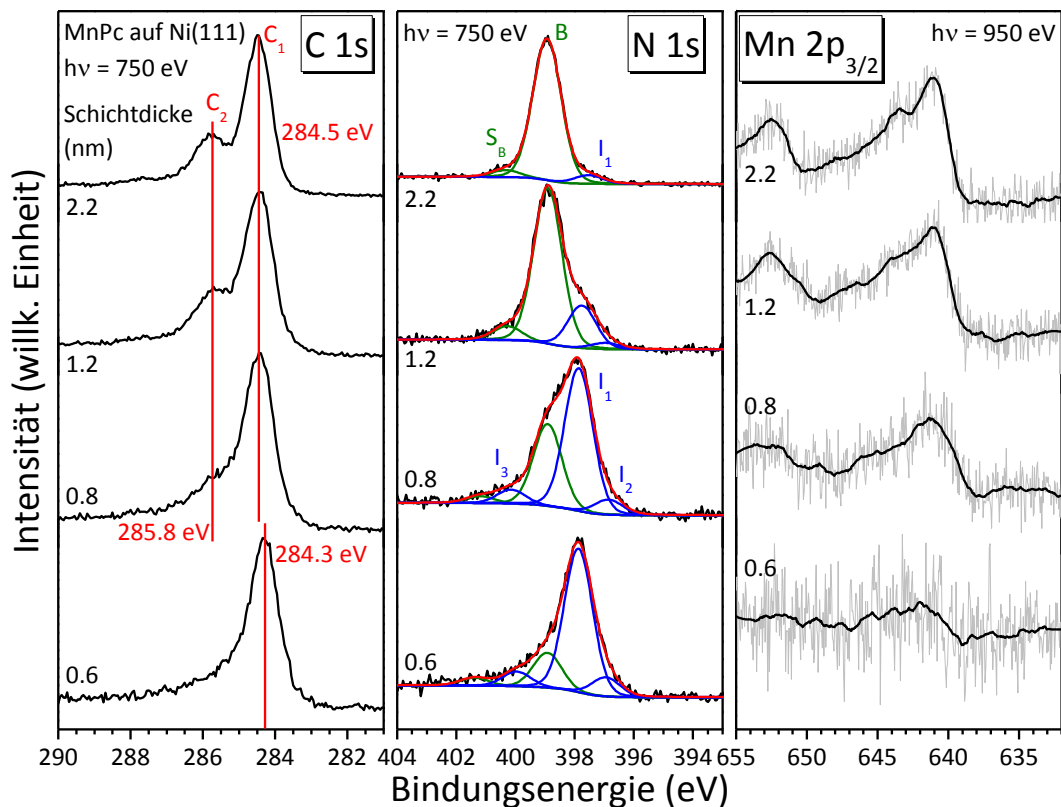


Abbildung 4.10 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Mn $2p_{3/2}$ -Regionen verschiedener Schichten MnPc auf Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke.

Im Vergleich zu den Grenzflächen von CoPc und FePc mit Ni(111) zeigt MnPc ein deutlich anderes Verhalten. Abbildung 4.10 zeigt die Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Mn $2p_{3/2}$ -Regionen von verschiedenen Schichten MnPc auf Ni(111) als Funktion

ihrer Schichtdicke. Darin zeigt das Spektrum links oben die bereits diskutierte C 1s-Region einer dicken Schicht MnPc auf Ni(111), mit den drei Signalen, die den C₁-Atomen (284,5 eV), den C₂-Atomen (285,8 eV) sowie dem S₂-Satelliten (287,7 eV) zugeordnet werden konnten. C₁ und C₂ zeigen samt ihrer Satelliten ein Intensitätsverhältnis von 1 : 0,34, das sehr gut den erwarteten Wert für Phthalocyanine (1 : 0,33) entspricht. Dieses Verhältnis ändert sich deutlich mit abnehmender Schichtdicke zu Gunsten des intensiveren C₁-Signals, bis für die dünnste Schicht an der Grenzfläche das Signal der C₂-Kohlenstoff-Spezies vollständig verschwunden ist. Gleichzeitig ist eine Verschiebung des verbleibenden Signals im Spektrum der 0,6 nm dicken Schicht um 0,2 eV auf 284,3 eV zu beobachten. Da die Signale C₁ und C₂ den Kohlenstoffen der Benzol- beziehungsweise Pyrrol-Ringe des Phthalocyanin-Moleküls zugeordnet werden können, lässt das Verschwinden des C₂-Signals auf starke Wechselwirkungen bis hin zur Dissoziation des Pyrrol-Ringes schließen. Diese Annahme findet Unterstützung im Auftreten zusätzlicher Signale in den N 1s-Spektren dünnerer MnPc-Schichten. Schon in der dicksten Schicht mit 2,2 nm Dicke, dargestellt in der mittleren Spalte von Abbildung 4.10, ist im Peakfit neben dem Bulksignal bei 398,9 eV und seinem Satelliten bei höherer Bindungsenergie ein weiteres Signal I₁ als Schulter bei geringerer Energie (397,8 eV) sichtbar. Dieses Signal nimmt mit abnehmender Schichtdicke weiter zu, wobei deutlich wird, dass mit ihm zwei weitere Stickstoff-Spezies entstehen, hier mit I₂ und I₃ bezeichnet. Schon im N 1s-Spektrum der MnPc-Schicht mit einer Dicke von 0,8 nm dominiert das Grenzflächen-Signal I₁ über das Bulksignal B.

Wie bereits angesprochen könnten zwei möglich Ursachen ausschlaggebend für ein solches Verhalten sein:

- I sehr starke Wechselwirkungen, bei denen Ladungen vom Substrat bevorzugt auf die Atome des Pyrrol-Ringes übergehen, oder
- II eine chemische Reaktion an der Ni(111)-Oberfläche, die letztendlich zur Dissoziation des Pyrrol-Ringes führt.

Tatsächlich ist eine vergleichbare Wechselwirkung für mit Alkalimetallen interkaliertes Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) bekannt.^{132, 151-152} Hier konnte anhand unterschiedlich starker Verschiebungen in den Photoelektronenspektren sowie einer Verbreiterung des C₂-Signals gezeigt werden, dass die Atome der Pyrrol-Ringe im Vergleich zu den Benzol-Ringen durch einen Ladungstransfer von den Alkalimetall-Atomen auf das Phthalocyanin stärker beeinflusst werden. Für K_xCuPc (x~2) ist darüber hinaus ebenfalls eine zusätzliche Spezies in den N 1s-Spektren zu erkennen, die auf eine Anordnung der Kalium-Atome nahe den vier verbrückenden Stickstoffatomen zurückgeführt wurde.¹⁵² Der Abstand dieses zusätzlichen Signals zum entsprechenden Bulk-Signal ist mit 0,5 eV aber deutlich geringer als die hier beobachteten 1,1 eV für MnPc auf Ni(111). Außerdem ist keine Verbreiterung und Verschiebung des C₂-Signals in den C 1s-Spektren zu beobachten, sondern das nahezu vollständige Verschwinden dieses Signals. Der Schluss liegt

somit nahe, dass die Wechselwirkungen von MnPc auf der Nickel-Oberfläche deutlich stärker ausgeprägt sind und unter Umständen sogar zur Dissoziation des Moleküls führen. Eine mögliche Folge dieser Reaktion an der Oberfläche wäre die Bildung von Nickelnitriden. Ähnliches konnte auch für die Grenzfläche von Nickel auf stickstoffhaltigen Polymeren festgestellt werden.¹⁵³ Die dabei gefundene Bindungsenergie der Nickelnitrid-Spezies in den N 1s-Spektren deckt sich mit der Energie des bei MnPc auf Ni(111) auftretenden I₁-Signals. Die Grenzflächen-Spezies I₂ und I₃ könnte von zusätzlich entstehenden Nebenprodukten stammen, die für Reaktion an Metalloberflächen nicht unüblich sind.¹⁵⁴ Die Bildung von Nickelnitriden liefert darüber hinaus auch eine Erklärung für das Verschwinden der C₂-Spezies in den C 1s-Spektren mit abnehmender MnPc-Schichtdicke, die den stickstoffgebundenen Kohlenstoff-Atomen der Pyrrol-Ringe zuzuordnen ist. Eine Bindung der Pyrrol-Stickstoffe zu anderen Reaktionspartnern würde höchstwahrscheinlich zum Bruch der C-N-Bindungen führen.

Die Mn 2p-Spektren der MnPc-Schichten auf Ni(111) (rechte Spalte in Abbildung 4.10) lassen in diesem Zug aufgrund des unzureichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses leider keine Aussage über eine mögliche Beteiligung des Mangan-Atoms in den Vorgängen an der Grenzfläche zum Nickel zu. Im Spektrum der dicksten Schicht ist deutlich die aus der Literatur bekannte Form des Mn 2p_{3/2}-Signals mit der charakteristischen Multiplet-Struktur und einem Maximum bei einer Bindungsenergie von 641,1 eV zu erkennen.¹⁵⁵⁻¹⁵⁶ Diese Form geht jedoch mit abnehmender Schichtdicke im Rauschen unter und liefert somit keine Anhaltspunkte für eine Grenzflächen-Spezies, wie sie für CoPc und FePc auf Ni(111) beobachtet wurden. Aus anderen Experimenten ist bekannt, dass MnPc empfindlich auf die Anregungsstrahlung reagiert. Aus diesem Grund brachte auch eine längere Akkumulationszeit keine Verbesserung der Qualität der Spektren.

4.1.2.2. Röntgenabsorptionsspektren

Das durch die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Ladungstransfers veränderte Potential der Phthalocyanine kann nicht nur durch Änderungen in den kernnahen besetzten Zuständen beobachtet werden sondern hat auch Einfluss auf die unbesetzten Zustände über dem Fermi-Niveau. Um diese unbesetzten Zustände zu untersuchen bedient man sich der Röntgenabsorptionsspektroskopie, auf deren Grundlagen bereits in Kapitel 2.6 genauer eingegangen wurde. Wie in Kapitel 2.6 außerdem beschrieben wurde ist es möglich anhand der Röntgenabsorptionsspektren auf die Orientierung der Moleküle auf dem Substrat schließen zu können. Aufgrund der anisotropen Natur der Resonanzen in den Absorptionsspektren ist ein genaues Verständnis der Molekül-Orientierung hilfreich für die Zuordnung der Resonanzen und die Beschreibung der elektronischen Struktur der Probe. Dazu macht man sich die unterschiedliche Orientierung der π^* - und σ^* -Orbitale

relativ zur Molekülebene zunutze. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge in diese Orbitale, und somit auch deren Intensität, unterscheidet sich dadurch in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung der linear polarisierten Röntgenstrahlung. Bei den Atomen des Phthalocyanins, die σ -Bindungen eingehen und ein π -Gerüst aufspannen, handelt es sich um Kohlenstoff und Stickstoff, deren Absorptionsspektren dementsprechend für die Orientierungsbestimmung herangezogen werden können. Aufgrund der höheren Anzahl der Kohlenstoff-Spezies in den Phthalocyanin-Molekülen im Vergleich zu den Stickstoff-Spezies weisen die C K-Kanten in den Kohlenstoff-Absorptionsspektren eine komplexere Struktur auf, die eine Bestimmung der Orientierung erschwert. Des Weiteren beeinträchtigen zusätzliche Signale in den Spektren der C K-Kanten durch Kohlenstoffverunreinigungen auf Bauteilen der Synchrotron-Beamline deren Auswertung. Aus diesen Gründen wird die Orientierung anhand der Stickstoff-Absorptionsspektren bestimmt.

Abbildung 4.11 zeigt die Röntgenabsorptionsspektren der N K-Kante von CoPc (links), FePc (mitte) und MnPc (rechts) auf Ni(111) für jeweils eine Schicht nahe der Grenzfläche (wenige Monolagen dick) und eine Schicht mit einer Dicke, bei der davon ausgegangen wird, dass kein Einfluss des Substrates mehr beobachtet werden kann. Dargestellt ist jeweils ein Spektrum für senkrecht (90°) und streifend (10°) einfallendes p-polarisiertes Licht (vergleiche Abbildung 2.13). Damit sollen Übergänge parallel und senkrecht zur Substratebene separat angeregt werden. Grundsätzlich können die N K-Spektren der Phthalocyanine in Abbildung 4.11 in zwei Regionen unterteilt werden. In der Region von 395 eV bis 405 eV treten die Resonanzen der Übergänge in die energetisch tiefer liegenden π^* -Orbitale auf, während die Übergänge in die σ^* -Orbitale in der Region von 405 eV bis 424 eV zu finden sind. Betrachtet man die N K-Spektren einer dünnen CoPc-Schicht auf Ni(111) mit einer Dicke von ungefähr 2 Monolagen (0,6 nm) links unten in Abbildung 4.11, so beobachtet man für die Resonanzen A bis D in der π^* -Region eine maximale Intensität bei streifend einfallendem Licht (10°), die mit größer werdendem Einfallswinkel nahezu verschwindet. Das Gegenteil wird für die Signale E und F in der σ^* -Region beobachtet, deren geringe Intensität bei streifend einfallendem Licht mit zunehmendem Einfallswinkel größer wird, bis sie bei senkrechter Anregung maximale Intensität zeigen. Aus Kapitel 2.6 ist bereits bekannt, dass die π^* -Orbitale senkrecht auf der Molekülebene stehen. Maximale Intensität bei streifendem Lichteinfall lässt außerdem den Schluss zu, dass sie auch senkrecht zur Substratebene orientiert sind, was im Folgeschluss auf flach auf der Substratoberfläche liegende Phthalocyanin-Moleküle hindeutet. Gleiches erhält man aus der Betrachtung der maximalen Intensität der in der Molekülebene liegenden σ^* -Orbitale für senkrecht einfallendes Licht. Die Bezeichnung der Resonanzen mit den Buchstaben A - F lehnt dabei an die Literatur an und bestätigt die typische N K-Kanten Struktur der Übergangsmetallphthalocyanine.¹⁴⁵ Hier werden jedoch teilweise unterschiedliche Bezeichnungen verwendet, die unter anderem die zum Beispiel für MnPc sehr deutlich auftretende Schulter B auf der Flanke von Resonanz A hin zu höheren Photonenergien ignorieren.¹⁵⁷⁻¹⁵⁸

Mit flach auf dem Substrat liegenden Molekülen schließt sich das System CoPc/Ni(111) vielen weiteren Systemen von Phthalocyaninen und Porphyrinen auf unterschiedlichen einkristallinen Substraten wie Cu(111), Ag(111), Au(111), Au(110) oder GeS(001) an.^{146, 148, 159-164}

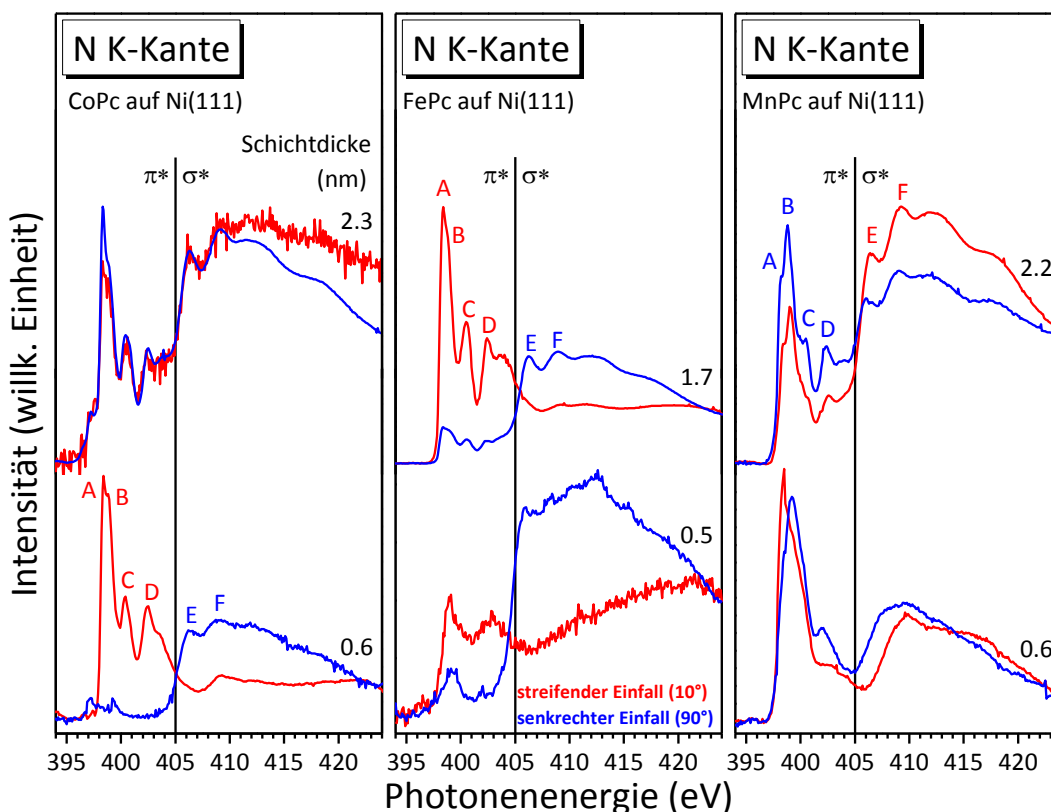


Abbildung 4.11 Röntgen-Absorptionsspektren der N K-Kante von CoPc, FePc und MnPc auf Ni(111) für Schichten nahe der Grenzfläche und für Schichten von mehreren Nanometern Dicke. Es ist jeweils ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Die im Spektrum senkrechten Lichteinfalls verbleibende Intensität in der π^* -Region wird in der Literatur diskutiert und kann auf eine nicht vollständig einheitlich ausgerichtete Anordnung der liegenden Phthalocyanin-Moleküle oder eine unvollständige Polarisation des Synchrotronlichts hinweisen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass zumindest ein Teil diese Signale Übergängen in Orbitale entstammen, die in der Molekülebene liegen und deren Anregungsenergien denen der π^* -Übergänge ähnlich sind.^{158, 165-167} Des Weiteren können im Fall von CoPc in diesem Bereich Signale von Übergängen aus den Co 2p-Orbitalen (Co L-Kante) auftreten, die mit Synchrotron-Licht zweiter Ordnung angeregt worden sind.

Ein deutlicher Unterschied ist dagegen für die Orientierung der Moleküle einer dickeren Schicht CoPc auf Ni(111) zu beobachten. Die Absorptionsspektren links oben in Abbildung 4.11 sind nahezu identisch sowohl für streifenden als auch senkrechten Einfall des p-polarisierten Lichts. Die Resonanzen A - F sind dabei weiterhin alle deutlich zu erkennen, die elektronische Struktur der Stickstoff-Atome bleibt also der in der dünnen Schicht weiterhin identisch. In diesem Fall sind aber alle Resonanzen für beide Einstrahlrichtungen deutlich zu erkennen. Der Verlust der Anisotropie lässt in der 2,3 nm dicken Schicht zum einen auf eine nicht vorhandene Molekül-Anordnung oder auf geordnete Moleküle, deren Hauptsymmetrieachse in einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Substratoberfläche steht, schließen. Bei dieser als Magischen Winkel (engl. *magic angle*) bezeichneten Ausrichtung ist die Intensitätsverteilung in den Absorptionsspektren nicht von der einer ungeordneten Schicht zu unterscheiden.¹¹⁷ Ähnliches Verhalten konnte bereits für Schichten ähnlicher Dicke von an der Peripherie substituiertem (t-But)₄MgPc auf einkristallinem Goldsubstrat beobachtet werden.¹⁶³ Eine nicht erkennbare Molekül-Anordnung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Mängel bei der Substratpräparation zurückzuführen, bei der der Kristall beim auf das Sputtern folgenden Tempervorgang nicht vollständig ausheilen konnte, und soll hier nicht als repräsentativ für CoPc auf Ni(111) angesehen werden. Bei einem ähnlichen im AK Chassé durchgeführten Experiment auf Au(100) ist festgestellt worden, dass die Molekül-Anordnung stark von der Substratpräparation abhängt.

Durchgehend anisotropes Verhalten zeigen dagegen die Stickstoff-Absorptionsspektren von FePc auf Ni(111). In der mittleren Spalte von Abbildung 4.11 ist für die dünnste Schicht mit einer Dicke von etwas mehr als einer Monolage (0,5 nm) maximale π^* -Intensität bei streifendem Lichteinfall und maximale σ^* -Intensität bei senkrechtem Lichteinfall zu beobachten, das wie schon für CoPc auf flach auf dem Substrat liegende Moleküle schließen lässt. Die etwas zu geringe Intensität und ein dadurch auftretendes ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis machen das Spektrum bei streifendem Lichteinfall wenig aussagekräftig. Das Spektrum bei senkrechtem Lichteinfall bestätigt dagegen eindeutig die liegende Orientierung der FePc-Moleküle. Diese Orientierung wird an die darauf folgenden Lagen weitergegeben und so zeigt auch das Spektrum der dickeren FePc-Schicht deutlich anisotropes Verhalten und liegende Moleküle. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine deutliche Änderung in der Signalform der Spektren streifenden Lichteinfalls zu beobachten. Während bei der Schicht mit 1,7 nm die bereits aus den Spektren von CoPc bekannten Strukturen A - D auftreten ist das Spektrum der dünneren Schicht wesentlich weniger strukturiert, wobei auffällt, dass insbesondere die Resonanzen A und C nicht zu erkennen sind und das Spektrum durch ein breites Signal bei der Energie von Struktur B dominiert wird. Diese Tatsache deutet auf einen Ladungstransfer auf das FePc-Molekül hin, wovon auch die unbesetzten Zustände des Phthalocyanin-Liganden betroffen zu sein scheinen. Die zusätzlichen Ladungsträger führen zu einem Füllen von Orbitalen, die dann für die jeweiligen Absorptions-Übergänge nicht weiter zur Verfügung stehen und in einer geringeren Signal-Intensität enden.

Die Spektren der dünnsten Schicht MnPc auf Ni(111) rechts in Abbildung 4.11 zeigen weder das anisotrope Verhalten noch die typische Phthalocyanin-Struktur der bisher diskutierten Systeme. Die Spektren der Schicht mit einer Dicke von zwei Monolagen (0,6 nm) sind bis auf geringe Unterschiede in der relativen Intensität nahezu identisch. Versucht man eine Zuordnung der Resonanzen entsprechend der aus der Literatur bekannten Nummerierung fehlen mindestens drei der für ein Spektrum von Phthalocyaninen erwarteten Signale. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, angesichts der bereits beobachteten Unterschiede in den C 1s und N 1s Photoelektronenspektren, die bereits in Kapitel 4.1.2.1 diskutiert wurden und auf eine starke Wechselwirkung der MnPc-Moleküle mit dem Substrat hingewiesen haben. Aus den Spektren war dabei ersichtlich, dass diese Wechselwirkungen zum Bruch von C-N-Bindungen und zur Bildung von Nickelnitriden geführt haben. Die fehlenden Resonanzen in den Stickstoff-Absorptionsspektren unterstreichen diese Beobachtung und lassen sich auf die fehlenden C-N-Bindungen zurückführen. Dies ist mit zunehmender Schichtdicke nicht mehr der Fall. Wie aus den Spektren rechts oben in Abbildung 4.11 zu entnehmen ist zeugen die hier vorhandenen charakteristischen Resonanzen A - F von intakten Phthalocyanin-Molekülen in der Schicht mit einer Dicke von 2,2 nm. Zum gleichen Ergebnis führten auch die bereits diskutierten C 1s und N 1s Photoelektronenspektren dieser Schicht in Kapitel 4.1.2.1. Auffallend an den Absorptionsspektren in Abbildung 4.11 ist ferner die Aussage, die über die Molekülorientierung gemacht werden kann. Die Intensitätsunterschiede in den Spektren streifenden und senkrechten Lichteinfalls sind deutlicher stärker ausgeprägt als aus den Spektren der vergleichbaren Schicht CoPc auf Ni(111) bekannt. Gleichzeitig wird das anisotrope Verhalten von FePc auf Ni(111) sowie für MnPc auf anderen Substraten wie Ag(111) oder Au(100) nicht erreicht.^{145, 155} Des Weiteren verhält sich die Winkelabhängigkeit der π^* und σ^* -Intensitäten gegenläufig zu den bisher gesehenen Orientierungen. Die maximale Intensität der π^* -Resonanzen A - D ist hier bei senkrechtem Lichteinfall zu finden, während die σ^* -Resonanzen E und F bei streifendem Lichteinfall am intensivsten auftreten. Für die 2,2 nm dicke MnPc-Schicht auf Ni(111) könnte dies zusammengefasst entweder auf eine nicht vollständig ausgerichtete Orientierung mit überwiegend stehenden Molekülen hindeuten, oder aber auf stehende Moleküle mit einem ausgeprägten Kippwinkel α zur Substratoberfläche (vergleiche Gleichung 2.24). Beides könnte sowohl auf einen Verlust der metallischen Eigenschaften des Substrats in Folge der Nickelnitrid-Bildung und dadurch bedingte Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften zurückzuführen sein, als auch auf eine undefiniert raue Substratstruktur aufgrund nicht intakter Moleküle in den Grenzflächenschichten. Auch die Orientierung der Moleküle dieser Grenzschichten ist aus den entsprechenden Absorptionsspektren nicht eindeutig ersichtlich.

Die aus den Stickstoff-Absorptionsspektren gewonnenen Informationen über Orientierung und Wechselwirkung der Phthalocyanin-Moleküle auf der Substratoberfläche helfen bei der Interpretation der Absorptionsspektren der Metall L-Kanten, die einen direkten

Zugang zu der Struktur der unbesetzten Zustände der Phthalocyanin-Zentralatome liefern. In den L-Kanten-Spektren werden die Resonanzen der Anregung von Übergängen aus den 2p-Niveaus der Übergangsmetalle in ihre 3d-Niveaus sichtbar. Aufgrund der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls sind dabei zwei Bereiche zu unterscheiden. Die Übergänge aus den $2p_{3/2}$ -Niveaus werden als L_3 -Übergänge bezeichnet, die Übergänge aus den $2p_{1/2}$ -Niveaus dementsprechend als L_2 -Übergänge. Im Folgenden sollen zur Interpretation lediglich die Spektren der L_3 -Kante betrachtet werden. Aus den Spektren in Abbildung 4.12 ist ersichtlich, dass die Struktur der Spektren stark von dem jeweiligen Zentralatom abhängt. Während für die Co L_3 -Kanten nur wenige, scharfe Signale zu beobachten sind, werden diese für die Fe L_3 -Kanten deutlich breiter, während für die Mn L_3 -Kanten kaum noch einzelne Signale zu unterscheiden sind. Dies ist auf die bereits in Kapitel 2.1 beschriebene unterschiedliche Besetzung der d-Orbitale des entsprechenden Übergangsmetalls zurückzuführen, die wiederum aufgrund der starken Kopplung zwischen den Wellenfunktionen von Rumpf- und Valenzniveau zu Multiplets aufspalten.⁴⁸ Die Unterschiede in der Anzahl der möglichen Übergänge für das jeweilige Metallion ziehen die beobachteten strukturell verschiedenen Absorptionsspektren in Abbildung 4.12 nach sich.

Beginnend mit den Co L_3 -Absorptionsspektren der dicksten Schicht CoPc auf Ni(111) links in Abbildung 4.12 ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen, wie bereits für die dazu gehörenden N K-Kanten beobachtet wurde. Die Spektren für streifenden und senkrechten Einfall der p-polarisierten Röntgenstrahlung sind nahezu identisch und variieren nur in geringem Ausmaß in der Intensität einiger Strukturen. Auch an dieser Stelle kann das isotrope Verhalten sowohl mit einer ungerichteten Molekülorientierung oder einer Verkippung der Moleküle um den Magischen Winkel zur Substratoberfläche erklärt werden. Aus den Stickstoffspektren konnte für die dünnere Schicht mit einer Dicke von zwei Monolagen (0,6 nm) eine dazu komplett verschiedene Orientierung mit flach auf dem Substrat liegenden Molekülen beobachtet werden. Mit diesem Wissen kann auch in den Metallkanten zwischen Übergängen in der Molekülebene und denen senkrecht dazu unterschieden werden. Auch hier können bei streifendem Lichteinfall auftretende Resonanzen Übergängen senkrecht zur Molekülebene zugeordnet werden. Resonanzen mit maximaler Intensität bei senkrecht einfallender Strahlung können dementsprechend Übergängen in der Molekülebene zugeordnet werden. Erstere werden im Folgenden mit dem Buchstaben A gekennzeichnet und schließen entsprechend der Darstellungen in Abbildung 2.2 die Orbitale mit Komponenten in z-Richtung ein (d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz}). Die in der Molekülebene liegenden Übergänge sind mit B gekennzeichnet und betreffen die Orbitale mit Komponenten in der Molekülebene ($d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} , aber auch d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz}). Diese sind in den Spektren der dünnen Schicht aus genanntem Grund schwer zu unterscheiden. Aus den Spektren der Schicht aus zwei Monolagen ist dagegen zu entnehmen, dass die einzelne Resonanz bei 778,2 eV einem Übergang senkrecht zur Molekülebene zuzuordnen ist und dementsprechend mit A1 gekennzeichnet wird. Die beiden Resonanzen

zen bei 780,2 eV und 781,5 eV können Übergängen in der Molekülebene zugeordnet werden und werden mit B2 und B3 gekennzeichnet. Auf das Auslassen der Bezeichnung B1 in dieser Zählung soll später bei den Spektren der Fe L_3 -Kante eingegangen werden.

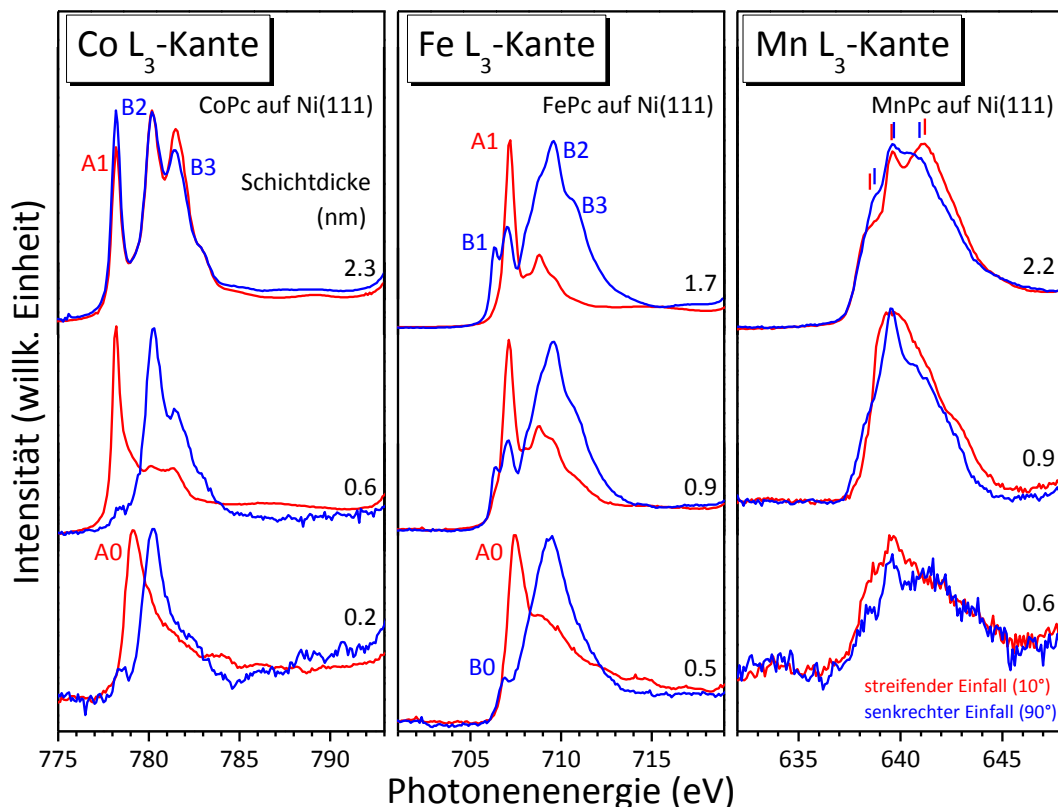


Abbildung 4.12 Röntgen-Absorptionsspektren der Metall L-Kanten von CoPc, FePc und MnPc auf Ni(111) für unterschiedliche Schichten, jeweils aufgetragen nach ihrer Dicke. Es ist je ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Wie bereits erwähnt ist eine genaue Zuordnung von Übergängen zu bestimmten Resonanzen aufgrund der Multiplet-Aufspaltung schwierig. Es können jedoch trotzdem einige qualitative Betrachtungen angestrengt werden. Neben anderen ist die wahrscheinlichste und am häufigsten diskutierte Besetzung des Co^{II} -Ions im quadratisch planaren Ligandenfeld des CoPc $b_{1g}^0 a_{1g}^1 e_g^4 b_{2g}^2$, also eine 1-1-2-1-Aufspaltung, in der das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit b_{1g} -Symmetrie unbesetzt bleibt und das d_{z^2} -Orbital mit a_{1g} -Symmetrie nur einfach besetzt ist.^{46, 168-169} Diese Besetzung ist unabhängig von der Reihenfolge der energetisch nahe beieinanderliegenden e_g und b_{2g} -Orbitale. In diesem Fall wäre das d_{z^2} -Orbital das einzige teilweise unbesetzte Orbital, in das Übergänge senkrecht zur Molekülebene möglich wären und somit zu dem Signal A1 beitragen, wie es auch in der Literatur beschrieben ist.⁴⁰ Die Signale B2 und B3 können dementsprechend Übergängen in das unbesetzte d_{x^2} -

y^2 -Orbital mit seiner in der Molekülebene liegenden Ladungsdichte-Verteilung zugeordnet werden. Während man sich in der Literatur darüber einig ist, dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch am höchsten liegt und somit unbesetzt ist (wie auch schon in Kapitel 2.1 erwähnt wurde) und für die Übergänge, die zu B2 und B3 beitragen, zur Verfügung steht, werden für das einfach unbesetzte Orbital zwei Möglichkeiten diskutiert, zu denen neben dem einfach unbesetzten d_{z^2} -Orbital^{46, 170-171} auch ein fehlendes Elektron in den entarteten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen zählt,^{42, 172} wobei hier die Entartung der Orbitale aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben wird. Beide Möglichkeiten sind in bei Raumtemperatur gemessenen Spektren anhand XAS nicht zu unterscheiden.⁴⁰ Der Vergleich der beiden CoPc-Schichten mit den Schichtdicken 2,3 nm und 0,6 nm ist aufgrund der ungleichen Anisotropie der Spektren nicht repräsentativ. Unter der Annahme, dass sich die Spektren dicker Schichten auf unterschiedlichen Substraten nicht unterscheiden, kann stattdessen das Spektrum der 0,9 nm dicken Schicht CoPc auf Graphen/Ni(111), das in Abbildung 4.26 auf Seite 99 dieser Arbeit dargestellt ist, zum Vergleich mit der 0,6 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111) herangezogen werden. So tritt mit abnehmender Schichtdicke eine deutliche Schwächung der Resonanzen unter Signal B3 auf, während sich die Intensitäten von A1 und B2 kaum verändern. Dieser Trend wird auch bei der dünnsten Schicht mit einer Dicke von 0,2 nm fortgeführt. Das zunehmend schwächer werdende Signal B3 lässt auf ein Ausbleiben dieses Übergangs schließen. Diese Tatsache könnte damit begründet werden, dass das Orbital, in dem dieser Übergang endet, das ankommende Elektron nicht mehr aufnehmen kann, da es bereits anderweitig besetzt wurde und für den Übergang nicht weiter zur Verfügung steht. Das wiederum lässt auf einen Ladungstransfer auf das Zentralatom des Phthalocyanins schließen, der höchstwahrscheinlich vom Substrat ausgeht. Neben der Abnahme von B3 in den Spektren senkrechten Lichteinfalls tritt in den Spektren streifenden Lichteinfalls mit abnehmender Schichtdicke eine weitere Veränderung ein. Mit abnehmender CoPc-Schichtdicke verschwindet die Resonanz A1 und es tritt stattdessen eine neue Resonanz mit höherer Anregungsenergie (779,1 eV) und gleicher Winkelabhängigkeit auf, die hier mit A0 bezeichnet wird und bereits im Spektrum der 0,6 nm dicken Schicht zu erahnen ist. Dieses Phänomen kann anhand des Anderson-Grimley-Newns-Modells für Chemisorption erklärt werden, in dem die Wechselwirkung zwischen Zuständen von Substrat und Adsorbat mit einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände in Verbindung gebracht wird.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Diese Wechselwirkung wird auch als Hybridisierung bezeichnet. Da A1 bereits Übergängen in das d_{z^2} -Orbital zugeordnet wurde, das senkrecht auf der Molekülebene steht und bei flach auf dem Substrat liegenden Molekülen dem Substrat sehr nahe kommt, ist eine Hybridisierung dieses d_{z^2} -Orbitals mit Zuständen des Substrats und dem damit einhergehendem Entstehen von Hybridorbitalen eine mögliche Erklärung für das Verschwinden der Resonanz A1 und dem Auftreten einer neuen Resonanz A0. In Abbildung 4.13 sollen diese Zusammenhänge schematisch veranschaulicht werden.

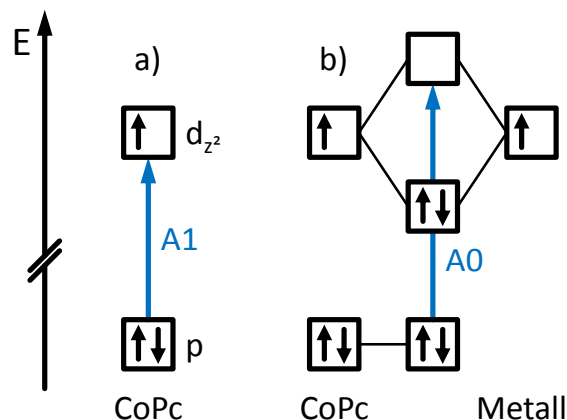


Abbildung 4.13 Schematische Darstellung der Übergänge a) A1 einer dicken Schicht und b) A0 an der Grenzfläche zum Substrat in den Co L₃-Absorptionsspektren von CoPc auf Ni(111).

Des Weiteren fällt mit abnehmender Schichtdicke nicht nur ein Verschwinden bestehender und ein Auftreten neuer Signale auf, sondern auch eine allgemeine Änderung der Signalform in den Spektren. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Kontakt zum Substrat zu Wechselwirkungen führt, die nicht nur einzelne Orbitale mit Elektronen füllen oder die Hybridisierung ausgewählter Orbitale miteinander bedingt, sondern dass sich dadurch und durch die damit verbundene Adsorption eine Symmetrieänderung im Phthalocyanin ergibt, die eine neue elektronische Situation nebst Umverteilung der d-Zustände und folglich eine neue Multiplet-Struktur nach sich zieht.

Ein weiteres in der Literatur diskutiertes Szenario für die Beschreibung eines Systems, in dem die leeren 3d-Zustände des Zentralatoms eines organischen Moleküls symmetriee erlaubt mit Zuständen eines Metallsubstrats koppeln, ist das Schema der gemischten Valenzen.³⁰ Darin wird davon ausgegangen, dass gleichzeitig zwei Konfigurationen $d^n E$ und d^{n+1} vorliegen, wobei d^n die Orbitalanordnung des Zentralatoms eines ungestörten Moleküls darstellt und E ein sich in einer Art Reservoir befindliches Elektron des Substrates, das mit dem Zentralatom wechselwirkt. Der Ladungstransfer auf das Zentralatom wird dabei als Störung von dessen Orbitalanordnung betrachtet. Am Beispiel von CoPc und FePc auf Au(111) konnten die Metall L-Absorptionsspektren dabei am besten durch eine Kombination der Spektren von Metall-Ionen mit d^7 - und d^8 -Konfiguration für Cobalt beziehungsweise d^6 - und d^7 -Konfiguration für Eisen beschrieben werden und deuten somit auf eine Ladungsfluktuation zwischen Molekül und Substrat hin.³⁰

Wie schon die Spektren der N K-Kanten zeigen auch die Fe L₃-Absorptionsspektren von FePc auf Ni(111) in Abbildung 4.12 eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit für alle Schichtdicken. Das Spektrum für streifenden Lichteinfall der dicksten Schicht (1,7 nm) zeigt dabei die bereits aus den CoPc-Spektren bekannte scharfe Resonanz A1 der Übergänge in das d_{z²}-Orbital. In FePc wird A1 jedoch bei einer Photonenenergie von 707,2 eV

angeregt. Das Spektrum senkrechten Lichteinfalls zeigt die ebenfalls aus CoPc bekannten Resonanzen B2 und B3, die hier jedoch aufgrund der bereits erwähnten größeren Anzahl möglicher Übergänge stark verbreitert erscheinen und weniger gut aufgelöst sind. B3 erscheint dabei lediglich als Schulter (710,8 eV) auf der höherenergetischen Flanke eines breiten Signals, dessen Maximum die Resonanz B2 bei 709,6 eV einnimmt. Als deutlichsten Unterschied zu den Spektren der Co L_3 -Kanten des CoPc ist in den Fe L_3 -Absorptionsspektren senkrechten Lichteinfalls eine weitere Resonanz für in der Molekülebene liegende Übergänge zu sehen. Die mit B1 bezeichnete Struktur besteht aus einem Doppelsignal bei 706,4 eV und 707,1 eV, das in den Spektren von CoPc gänzlich fehlt. Dies legt den Schluss nahe, dass B1 von Übergängen stammt, die mit der Elektronenkonfiguration der Co^{II} -Ionen nicht möglich waren. Fe^{II} hat aufgrund seiner d^6 -Konfiguration ein Elektron weniger als Co^{II} mit einer d^7 -Konfiguration und dementsprechend mehr Möglichkeiten für einen Übergang. Orbitale, die in der Molekülebene liegende Übergänge ermöglichen sind neben dem auch für Co^{II} in CoPc vollständig unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ nur das d_{xy} -Orbital. Jedoch besitzen auch das d_{z^2} - sowie die entarteten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale die Möglichkeit zu Übergängen in der Molekülebene beizutragen.⁴¹ Ausgehend von der bereits beschriebenen Elektronenkonfiguration des Co^{II} in CoPc ist es unwahrscheinlich das zusätzliche Elektronenloch im dadurch vollständig unbesetzten d_{z^2} -Orbital zu finden. Die dadurch auftretenden Übergänge wären denen in der Resonanz A1 energetisch sehr ähnlich. Dementsprechend bleiben die entarteten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale sowie das d_{xy} -Orbital. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der Signale senkrechten und streifenförmigen Lichteinfalls in Messungen wie denen in Abbildung 4.12 mit theoretischen Rechnungen ist das zusätzliche Elektronenloch in den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen am wahrscheinlichsten zu finden.^{26, 176} Das führt dementsprechend zu $b_{1g}^0 a_{1g}^1 e_g^3 b_{2g}^2$ als Elektronenkonfiguration des Fe^{II} -Ions in FePc und die entarteten Orbitale d_{xz} - und d_{yz} als Ursprung der Übergänge in B1.⁴¹ Diese Annahmen stützen sich dabei lediglich auf Überlegungen, die jedoch mit theoretischen Methoden hinreichend gut beschrieben werden können. So konnten nach letzten Entwicklungen gute Übereinstimmungen der experimentellen Daten mit Ergebnissen aus Dichtefunktionaltheorie- und Atom-Multiplet-Rechnungen erhalten werden.^{26, 30, 38, 41, 177-178}

Mit abnehmender Schichtdicke ist auch für die Absorptionsspektren des FePc eine Abnahme der Resonanz B3 zu beobachten, auch wenn dies hier aufgrund der stark verbreiterten Signale weniger deutlich erscheint. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Schulter, die B3 zugeordnet ist kleiner wird und in der dünnsten Schicht mit 0,5 nm Dicke nicht mehr vorhanden ist. Dies lässt wiederum auf ein Füllen der an diesen Übergängen beteiligten Orbitale und demzufolge einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom des FePc schließen, wie auch schon aus den Photoelektronenspektren des Fe 2p-Signals ersichtlich war (siehe Abbildung 4.9). Betrachtet man die Absorptionsspektren für diese dünnste FePc-Schicht weiter, so erkennt man auch hier, dass die Resonanz A1 wie schon für CoPc auf Ni(111) in der Nähe des Substrates verschwindet und stattdessen die Reso-

nanz A0 bei 707,5 eV auftritt, die durch Übergänge in ein Hybridorbitale aus dem betroffenen d_{z^2} -Orbital mit Zuständen des Substrats entsteht. Auffällig ist, dass sich die Energien der Übergänge für FePc nur um 0,3 eV unterscheiden, während sie sich bei CoPc noch um 0,9 eV unterscheiden. Die Wechselwirkung zwischen FePc und der Ni(111)-Oberfläche scheint demzufolge geringer und die Aufspaltung der Hybridorbitale dementsprechend kleiner zu sein als für CoPc mit Ni(111). Gleichzeitig kann für FePc beobachtet werden, dass die in den Spektren der Schichten mit Dicken von 0,9 nm und 1,7 nm auftretenden B1 Signale nahe der Grenzfläche ebenfalls nicht mehr auftreten und stattdessen ein neues Signal B0 bei 706,9 eV erscheint. Das wiederum deutet darauf hin, dass nicht nur das halb besetzte d_{z^2} -Orbital mit der Substratoberfläche wechselwirkt, sondern auch die nun nicht mehr vollbesetzten entarteten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale. Diese Tatsache bestätigt auch die oben für das Fe^{II} -Ion gefundene Elektronenkonfiguration, da für das d_{xy} -Orbital eine derartige Wechselwirkung mit dem Substrat symmetriebedingt eher unwahrscheinlich wäre. Die gleichzeitige Änderung von Signalen die sowohl Übergängen senkrecht als auch parallel zur Molekülebene zugeordnet werden können bestätigt auch die bereits bei CoPc auf Ni(111) getroffene Aussage, dass der Kontakt mit dem Substrat die gesamte elektronische Struktur beeinflusst und verändert.

Die Absorptionsspektren der Mn L-Kanten des MnPc in Abbildung 4.12 sind aufgrund der breiten Signale mit nur sehr schwacher Struktur weit weniger aussagekräftig, als die bisher betrachteten Spektren von CoPc und FePc. Wie bereits weiter oben beschrieben erlauben die nur zur Hälfte besetzten d-Orbitale ($[\text{Ar}] 3d^5$) mit 110 die größtmögliche Zahl von Übergängen der hier behandelten Zentralatome. Dementsprechend ist eine genaue Zuordnung der Signale noch weitaus komplexer und soll hier auch nicht angestrengt werden. Dennoch können einige Beobachtungen aus den vorliegenden Spektren gezogen werden. Die Spektren der dicksten Schicht MnPc auf Ni(111) mit einer Schichtdicke von 2,0 nm stimmen gut mit den bekannten Spektren von MnPc auf anderen Substraten wie Ag(111) und Au(100) überein.^{145, 155} Der größte Unterschied dazu liegt in der schwachen und zudem umgekehrten Winkelabhängigkeit der auftretenden Resonanzen. Somit treten die Strukturen bei 638,5 eV, 639,6 eV und 641,2 eV, die den für MnPc auf Silber- und Goldsubstraten bekannten Resonanzen B1 bis B3 ähneln, nicht bei senkrecht einfallendem Licht auf, sondern in den Spektren streifenden Lichteinfalls. Dasselbe gilt für die Strukturen bei 639,6 eV und 640,9 eV, die als Resonanzen A1 und A2 auf Silber und Gold bei streifendem Lichteinfall zu beobachten sind. Diese Tatsache bestätigt die bereits in den N K-Absorptionsspektren beobachtete vorwiegend stehende Orientierung der MnPc-Moleküle einer dickeren Schicht auf Ni(111). Grundsätzlich ist hier jedoch aufgrund der großen Ähnlichkeit der Spektren streifenden und senkrechten Lichteinfalls in Form und relativer Intensität eine Einteilung in A- und B-Resonanzen kaum zu rechtfertigen. Des Weiteren deuten zusätzlich auftretende Strukturen, wie die Schulter bei 638,7 eV, darauf hin, dass die Moleküle auch bei dieser verhältnismäßig dicken Schicht noch den Einfluss des Substrats erfahren. Diese Tatsache wird mit abnehmender Schicht-

dicke deutlicher. Die Mn L-Absorptionsspektren verlieren jegliches anisotropes Verhalten und jede strukturelle Übereinstimmung mit den bekannten Spektren von MnPc auf anderen Substraten. Dies bestärkt die Vorstellung einer starken Wechselwirkung der MnPc-Moleküle an der Ni(111)-Oberfläche und deutet auf eine Beteiligung des Zentralatoms in den stattfindenden Reaktionen hin. Greift man auch hier die beiden bereits vorgeschlagenen Mechanismen eines dotierungsähnlichen Ladungstransfer vom Substrat auf das Phthalocyanin-Molekül einerseits und einer chemischen Reaktion mit möglicher Dissoziation an der Oberfläche andererseits nochmals auf, so lassen sich für beide Mechanismen gewisse parallelen beobachten. So kann eine Ähnlichkeit der Mn L-Kanten für die Schichten mit 0,9 nm Dicke bei streifendem Lichteinfall mit den Absorptionsspektren einer mit Lithium dotierten Monolage MnPc auf Ag(001) festgestellt werden.¹⁷⁷ Auf der andern Seite wird der Dissoziationsmechanismus durch den Vergleich des Spektrums senkrechten Lichteinfalls der gleichen Schicht mit Spektren von metallischem Mangan unterstützt. Dementsprechend kann aufgrund der Mn L-Absorptionsspektren nicht zwischen den beiden vorgeschlagenen Wechselwirkungsarten unterschieden werden. Es kann lediglich bestätigt werden, dass starke Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Ni(111)-Einkristall stattfinden und damit deutliche elektronische oder strukturelle Änderungen im Molekül einhergehen.

4.1.3. Zusammenfassung von Kapitel 4.1

In Kapitel 4.1 wurde die Wechselwirkung von CoPc, FePc und MnPc auf der (111)-Oberfläche eines Nickel-Einkristalls untersucht. Dazu wurden die Moleküle schichtweise durch Molekularstrahlabscheidung auf das Substrat aufgebracht. Es wurde gezeigt, dass alle drei Moleküle unter UHV-Bedingungen unzersetzt verdampft werden können und die Photoelektronenspektren dicker Schichten mit den Spektren vergleichbarer Schichten aus der Literatur übereinstimmen.

Anhand der Absorptionsspektren der N K-Kante konnte gezeigt werden, dass sowohl CoPc als auch FePc auf der Substrat-Oberfläche eine flach liegende Molekülorientierung einnehmen. Aus den Photoelektronenspektren ist zu entnehmen, dass bei beiden Molekülen an der Grenzfläche zu Ni(111) eine Grenzflächenspezies auftritt, die einem Ladungstransfer vom Substrat zum jeweiligen Metall-Zentralatom zugeordnet werden kann. Dieser konnte anhand der Absorptionsspektren der Metall L-Kanten bestätigt werden und des Weiteren mit der Hybridisierung von d-Orbitalen des Zentralatoms mit Zuständen des Substrats in Verbindung gebracht werden.

Deutliche stärkere Wechselwirkungen mit dem Substrat zeigten die Photoelektronenspektren des MnPc. Die Spektren der C 1s- und N 1s-Regionen lassen auf eine teilweise Dissoziation des Phthalocyanin-Liganden an der Grenzfläche unter Bildung von Nickel-

nitriden schließen. Dies scheint einen starken Einfluss auf die Orientierung darauffolgender Schichten zu haben, die mit stehenden Molekülen nicht mit der Orientierung intakter Moleküle auf anderen Substraten übereinstimmt.

4.2. Graphen als Pufferschicht

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben lässt sich Graphen auf vielfältige Art und Weise herstellen. In dieser Arbeit wurde die Methode der katalytischen Zersetzung von Propen an einer heißen Nickel-Oberfläche angewandt, die bereits genauer in Kapitel 3.3.2 beschreiben wurde. Im Folgenden sollen die erhaltenen Graphenschichten charakterisiert und deren Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Phthalocyaninen und dem Nickel-Substrat dargestellt werden

4.2.1. Graphen-Charakterisierung

Graphen lässt sich anhand einer Vielzahl verschiedener Charakteristika eindeutig identifizieren. Bei den Merkmalen, die mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden nachgewiesen werden können, handelt es sich um

- A) die Form und die Bindungsenergie des C 1s-Signals in der XPS,
- B) die Schichtdicke, die aus den Photoelektronenspektren erhalten werden kann,
- C) das Auftreten eines charakteristischen Signals in der UPS, das dem Graphen- π -Band zugeordnet werden kann,
- D) die Verschiebung des π -Bandes in Abhängigkeit vom Emissionswinkel (Band-Dispersion)
- E) die Austrittsarbeit des Graphens, die ebenfalls mittels UPS bestimmt werden kann,
- F) das Auftreten charakteristischer Banden in den Ramanspektren.

In Abbildung 4.14 sind zwei Beispiele für die C 1s-Region des Photoelektronenspektrums von Graphen auf Ni(111) dargestellt. Die beiden Graphenschichten wurden unabhängig voneinander bei gleichen Parametern auf einem jeweils vorher durch mehrere Sputter- und Heiz-Zyklen gesäuberten Ni(111)-Einkristall erzeugt. Deutlich zu erkennen ist ein scharfes Signal G bei 284,7 eV, das eine leichte Asymmetrie in Richtung höherer Bindungsenergie aufweist.¹⁷⁹ Der aus dem Peakfit erhaltene Asymmetrie-Parameter α hat für beide Signale den Wert 0,13 und stimmt sehr gut mit Werten aus der Literatur überein.¹⁷⁹⁻

¹⁸⁰ Der Lorentz-Anteil der Halbwertsbreite der C1s-Signale beider Graphenschichten unterscheidet sich nur geringfügig mit 0,45 eV für das Signal im linken Spektrum und 0,54 eV für das Signal im Rechten. Die Lorentz-Halbwertsbreite wird in der Literatur für Graphen auf den Substraten Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium mit Werten von 0,13 eV bis 0,33 eV angegeben, wobei diese mit der Wechselwirkungsstärke zwischen Graphen und dem jeweiligen Substratmaterial zunimmt.¹⁸⁰ Da die Wechselwirkung zwischen Nickel und Graphen zu den stärksten in dieser Reihe zählt ist der für die in Abbildung 4.14 gezeigten C 1s-Signale nicht unwahrscheinlich, erscheint jedoch trotzdem sehr hoch. Des Weiteren hängt die Halbwertsbreite des Graphen vom Verhältnis der Gitterkonstanten von Graphen und dem Substrat ab. Bei inkommensurat wachsender Graphenschicht erfährt jedes Kohlenstoffatom eine andere Wechselwirkung mit dem Substrat und dadurch eine andere Elektronenverteilung am Atom selbst. Daraus folgt neben einer anderen chemischen Verschiebung auch andere Abschirmeffekte, die schlussendlich in einem breiteren Gesamtsignal resultieren.¹⁸¹ Für den hier aufgeführten Fall bedeutet dies eine möglicherweise nicht perfekt am Ni(111)-Substrat ausgerichtete Graphenschicht oder aber eine erhöhte Defektkonzentration (Leerstellen, Stufenkanten, etc.) auf der Ni(111)-Oberfläche.

Die Signale in Abbildung 4.14 lassen sich jedoch ohne die Berücksichtigung weiterer Signale nicht vollständig beschreiben. Zusätzlich zu den charakteristischen Graphensignalen wurden zwei weitere Signale in den Peakfit mit aufgenommen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die eingefügten Signale keinesfalls den Anspruch physikalischer Genauigkeit erfüllen sollen. Sie sollen lediglich veranschaulichen, dass an diesen Stellen Rest-Intensität vorhanden ist, die durch das Graphensignal allein nicht erklärt werden kann.

Das Signal S_1 bei höheren Bindungsenergien deutet auf das Vorhandensein von vereinzelt an Graphen-Kohlenstoffe gebundene H-Atome hin, beispielsweise an Defektstellen der Graphenschicht.¹⁸² Für das Signal S_2 bei kleineren Bindungsenergien (283,4 eV, bzw. 283,3 eV) sind unterschiedliche Ursachen möglich und so könnte es neben nicht reagiertem Propen auch durch die Bildung von Nickel-Carbiden oder Propen-Fragmenten erklärt werden.

Zur Entkräftung der Theorie von nicht reagiertem Propen wurde ein sauberer Ni(111)-Kristall nach denselben Parametern wie zur Graphensynthese behandelt mit der Ausnahme, dass der Einkristall dabei nicht geheizt wurde sondern Raumtemperatur besaß. Bei diesen Bedingungen wirkt die Nickeloberfläche nicht katalytisch und das Propen adsorbiert unzersetzt auf dem Einkristall. Das danach gemessene Photoelektronenspektrum der C 1s-Region zeigt ein einzelnes Signal bei 284,3 eV und somit fernab des fraglichen Signals S_2 in Abbildung 4.14. Ein ähnliches Experiment wurde von Grüneis et al. durchgeführt, die zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen.¹⁷⁹

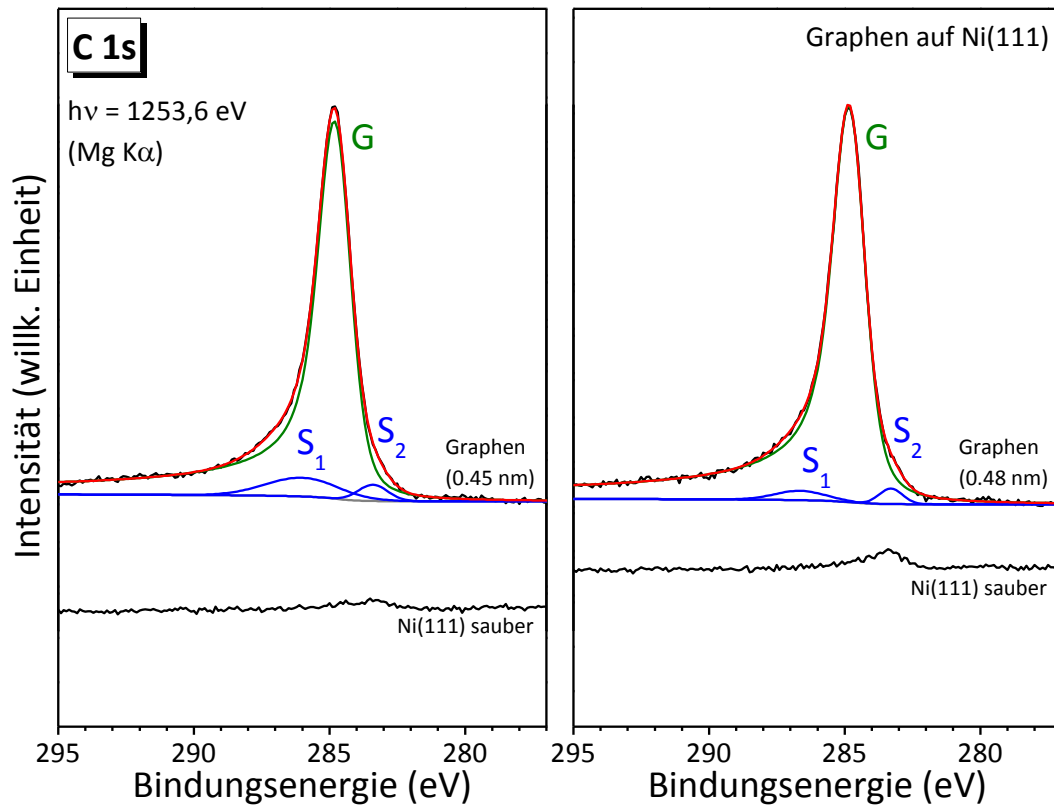


Abbildung 4.14 Photoelektronenspektrum der C 1s Signale zweier unabhängig voneinander nach gleichen Parametern präparierter Graphenschichten auf Ni(111). Die zusätzlichen Signale des Peakfits unter der Schulter bei kleinerer Bindungsenergie (blau) können auf Nickel-Carbide zurückgeführt werden.

Nickel-Carbid zeigt dagegen ein Signal bei 283,2 eV und würde dem gesuchten Signal sehr gut entsprechen.¹⁸³ Grüneis et al. konnten jedoch auch zeigen, dass das in Abbildung 4.14 gezeigte Signal S_2 bei längerem Heizen verschwindet, während das C 1s-Signal von Nickel-Carbid stabil ist. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die Intensität S_2 von der Substrattemperatur bei der Graphen-Präparation abhängt. Bei Temperaturen oberhalb 600°C ist in den Photoelektronenspektren kein Signal S_2 mehr zu beobachten und zeigt somit eine effektive Umwandlung von Propen-Fragmenten zu Graphen bei hohen Temperaturen, die als eigentliche Ursache für das Signal S_2 angesehen werden können.¹⁷⁹ Bei Temperaturen oberhalb von 650°C wird bereits die Zersetzung der Graphenschicht beobachtet.¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ Der in der Präparationskammer am BESSY II in Berlin verbaute Bornitrid-Heizer beschränkte die Präparation jedoch auf eine maximale Temperatur von 450°C, die zur Gewährleistung gleicher Präparationsbedingungen auch im Labor in Tübingen beibehalten wurde. Die geringe Intensität der beiden Signale S_1 und S_2 mit zusammen nur 8,9% beziehungsweise 3,9% der Gesamtintensität der beiden

Spektren in Abbildung 4.14 sollte jedoch keinen allzu großen Einfluss auf die Qualität des Graphens haben. Insgesamt entspricht das Spektrum der C 1s-Region jedoch den aus der Literatur bekannten Photoemissionsspektren für Graphen.

Für die Schichtdicke von Graphen wird im Allgemeinen der Abstand zweier Schichten im Graphit-Kristall angenommen. Der Schichtabstand in Graphit beträgt $0,335 \cdot 10^{-9}$ m (3,35 Å).¹⁸⁶⁻¹⁸⁷ Diese Annahme fließt auch durch die Verwendung der Dichte des Graphits in der Berechnung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Graphit nach Gleichung 2.1 in die Schichtdickenbestimmung des Graphen mit ein. Die Schichtdicke der beiden Schichten aus Abbildung 4.14 berechnet sich damit auf 4,5 Å beziehungsweise 4,8 Å. Für diese doch sehr starke Abweichung der Graphenschichtdicke vom Literaturwert gibt es mehrere mögliche Ursachen. Zum einen darf die Ungenauigkeit der Schichtdicken-Bestimmung nicht außer Acht gelassen werden (siehe Kapitel 2.4). Des Weiteren hängt die Schichtdicke stark von der Rauigkeit der Nickel-Oberfläche ab. So konnte gezeigt werden, dass eine ebene, einkristalline Substratfläche das Monolagen-Wachstum von Graphen begünstigt, während polykristalline Oberflächen zu mehrlagigem Wachstum führen.¹⁸⁸ Analog kann auch eine erhöhte Konzentrationen an Defekten der Ni(111)-Oberfläche in den hier vorgestellten Experimenten zu Abweichungen von idealem, einlagigem Graphen-Wachstum führen. Ein dritter Grund für eine Kohlenstoff-Schicht größer einer Monolage liegt in der hohen Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel, der nach dem Abkühlen des Kristalls nach aus diesem segregiert und sich zusätzlich zum Graphen an der Kristalloberfläche ablagert.¹⁸⁹ Die erhaltenen Schichtdicken bestätigen somit durchaus die erfolgte Präparation von Graphen. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass der Abstand zwischen zwei Graphit-Schichten, der hier der Graphenschichtdicke entspricht, nicht gleichzeitig als der Abstand zwischen der Graphenschicht und der Substrat-Oberfläche verstanden werden darf. Dieser hängt maßgeblich von der Wechselwirkungsstärke an dieser Grenzfläche ab und variiert je nach Substrat zwischen 2,0 Å und 3,9 Å an den Übergangsmetall-(111)-Einkristall-Oberflächen.¹⁹⁰⁻¹⁹²

Abbildung 4.15 zeigt die Valenzband-Region einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche und einer darauf erzeugten Graphenschicht. Das Spektrum der sauberen Nickel-Oberfläche zeigt neben dem strukturreichen Ni 3d-Signal im Bereich von 0,5 eV bis 2,5 eV auch einen charakteristischen Nickel-Satelliten bei 6,0 eV.¹⁹³⁻¹⁹⁴ Das dominante Signal in der Struktur des Ni 3d-Signals ist ein Zeichen für die hohe Reinheit der Ni(111)-Oberfläche.¹⁹⁵ Nach Erzeugen der Graphenschicht ist deutlich ein Signal bei 9,9 eV zu erkennen, das dem π -Band des Graphen an der Γ -Position bei Emission in Richtung der Substratnormalen zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 2.2).^{87-88, 181} Gleichzeitig ist eine Änderung in der Intensitätsverteilung der Strukturen des Ni 3d-Substratsignals festzustellen, die auf die Hybridisierung der dem Signal zugrunde liegenden Nickelzustände mit den π - und π^* -Zuständen des Graphen zurückzuführen sind.

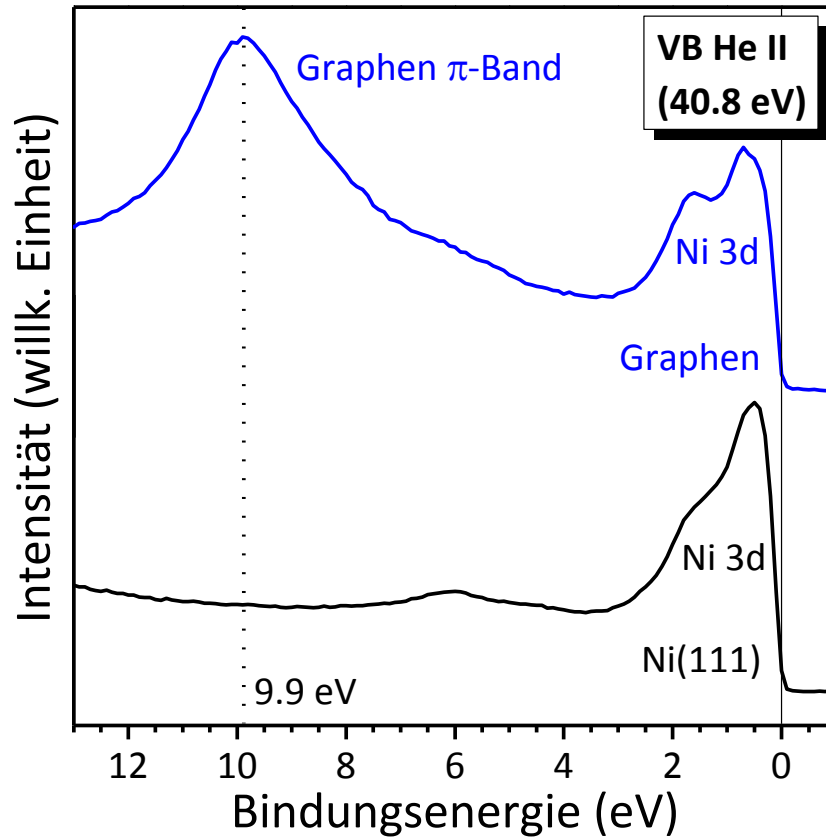


Abbildung 4.15 Photoelektronenspektrum des Valenzband-Bereiches einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche (unten, schwarz) und einer darauf erzeugten Graphenschicht (oben, blau), gemessen mit He II-Strahlung (40,8 eV). Deutlichste Änderung ist das Entstehen einer Bande bei 9,9 eV im Spektrum des Graphen, die den Graphen- π -Orbitalen zugeordnet werden kann.

Verkippt man die Probe relativ zum Analysator ist eine Verschiebung des π -Band-Signals in Abhängigkeit des Emissionswinkels zu beobachten. Nach den Bragg'schen Beugungsbedingungen ist der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung der Elektronen und der Gitterebene der Probe proportional zum Wellenvektor k , für den dann gilt:⁸⁷

$$\vec{k}_{\parallel} = \sin \phi \cdot \sqrt{\frac{2m_e \cdot E(\vec{k})}{\hbar^2}} \quad 4.1$$

Eine Auftragung der Bindungsenergie E_B gegen den Wellenvektor k , der in diesem Fall proportional zum Emissionswinkel ϕ ist, ergibt die Bandstruktur unserer Probe, wie in Abbildung 4.16 anschaulich dargestellt ist. Hierzu wurde das Valenzband der Graphenschicht auf Ni(111) bei verschiedenen Emissionswinkeln gemessen und deren Intensitäten übereinander gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die Position des Graphen- π -

Bandes wurde in jedem der Spektren mit einem roten Kreuz markiert. Der Verlauf dieser Markierungen gibt die Energie des π -Bandes relativ zum Fermi-Niveau wieder. Er stimmt mit dem aus der Literatur bekannten Verhalten sehr gut überein und weist somit ebenfalls auf eine erfolgreich präparierte Graphenschicht hin.⁸⁷

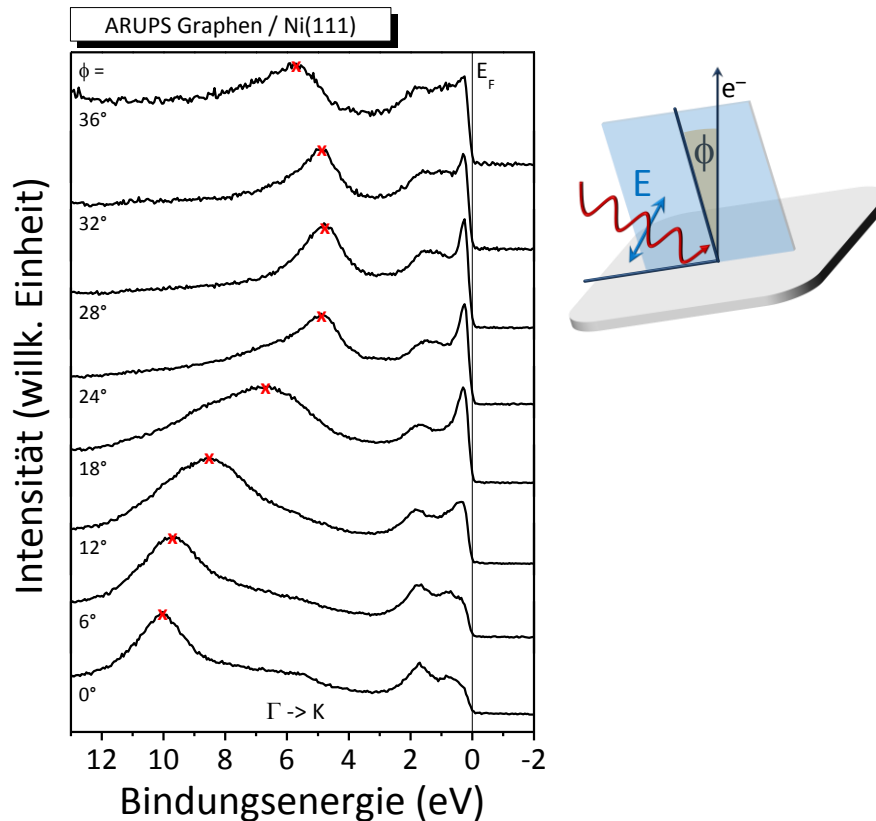


Abbildung 4.16 Photoelektronenspektren des Valenzband-Bereiches einer Graphenschicht auf Ni(111), gemessen mit Synchrotron-Strahlung mit $h\nu = 40,8$ eV, als Funktion des Emissionswinkels. Zu erkennen ist die Verschiebung des π -Bandes mit Zunahme des Winkels (rote Markierung).

Die Austrittsarbeit eines Stoffes wird von vielen Faktoren beeinflusst. Ein in diesem Fall wichtiger Faktor ist seine Oberfläche und deren Reinheit. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben spielt dabei die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen der Probe und dem Vakuum eine entscheidende Rolle. In einkristallinen Körpern hängt diese Größe von der Konzentration der positiven Atomrümpfe an der Oberfläche ab. So hat die (111)-Oberfläche eines Nickel-Einkristalls mit seinen hexagonal angeordneten Nickel-Atomen, der dichtest möglichen Anordnung von kugelförmigen Körpern auf einer Ebene, eine Austrittsarbeit von 5,35 eV.¹⁹⁶ Im Gegensatz dazu haben die weniger dicht gepackten (100)- und die (110)-Oberflächen von Nickel nur Austrittsarbeiten von 5,22 eV, beziehungsweise 5,04 eV.¹⁹⁶ Die Austrittsarbeit der Ni(111) ändert sich nach dem Aufbringen

einer Graphenschicht. Zum einen ist das durch den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Push-Back-Effekt zu erklären. Dieser bewirkt jedoch lediglich eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 0,3 eV bis maximal 0,6 eV. Die Austrittsarbeit von Graphen auf Ni(111) liegt mit 3,9 eV jedoch 1,45 eV unter der einer sauberen Ni(111)-Oberfläche und 0,7 eV unter der Austrittsarbeit, die für frei stehendes Graphen erwartet wird und nahezu gleich der Austrittsarbeit von hochorientiertem pyrolytischen Graphits ist (4,6 eV).¹⁸¹ Dies kann durch zusätzlich zum Push-Back-Effekt auftretende starke Wechselwirkungen zwischen dem π -Elektronensystem des Graphen und den unbesetzten d-Orbitalen des Nickels erklärt werden. Durch diese Wechselwirkungen an der Grenzfläche kommt es zu einer ungleichen Verteilung der Elektronendichte auf den dem Nickel zu- und abgewandten Seiten der Graphenschicht, wodurch ein Dipolmoment auftritt, das der Potentialdifferenz an der sauberen Ni(111)-Oberfläche entgegen wirkt. Dies soll in Abbildung 4.17 schematisch dargestellt werden.^{181, 197}

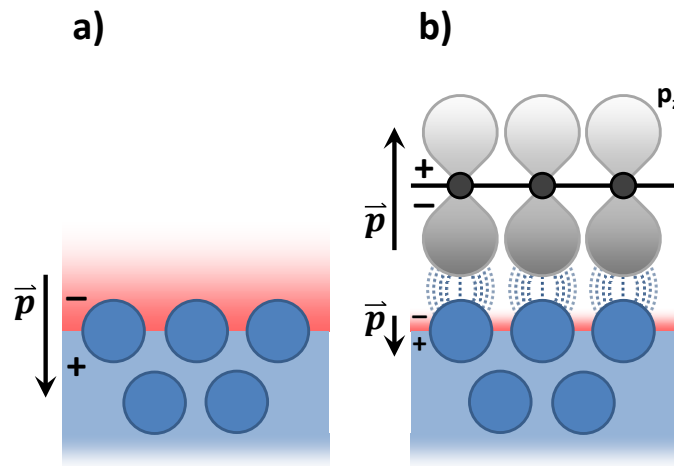


Abbildung 4.17 Schematische Darstellung der zur Austrittsarbeit beitragenden, an einer Ni(111)-Oberfläche auftretenden Potentiale ohne (a) und mit (b) einer darauf präparierten Graphenschicht.

Abbildung 4.18 zeigt die Valenzbandspektren einer gereinigten (111)-Oberfläche eines Nickel-Einkristalls vor und nach der Präparation von Graphen nach Anregung mit He-I-Strahlung. In beiden Spektren ist mit den eingezeichneten roten Linien neben dem Ansatz der Fermi-Kante auch die Kante der Sekundärelektronen konstruiert. Aus der jeweiligen Differenz dieser Werte ergibt sich die Breite der Spektren und daraus mit der Anregungsenergie nach Gleichung 2.21 die jeweilige Austrittsarbeit. Für die gereinigte Ni(111)-Oberfläche wird eine Austrittsarbeit von 5,3 eV ermittelt, die mit dem oben erwähnten Literaturwert sehr gut übereinstimmt und somit eine hohe Reinheit und Qualität der Oberfläche bestätigt.¹⁹⁶ Die Austrittsarbeit der Probe nach der Präparation der Graphenschicht unterscheidet sich mit 4,2 eV jedoch deutlich von dem erwarteten Wert für Gra-

phen auf Ni(111). Eine mögliche Erklärung dafür ist das Vorliegen von mehr als einer einzelnen Kohlenstofflage. Mit anwachsender Dicke der Kohlenstoffschicht nähern sich deren Eigenschaften, wie Austrittsarbeit oder Abstand der Kohlenstofflagen, der von Graphit immer weiter an.^{181, 198}

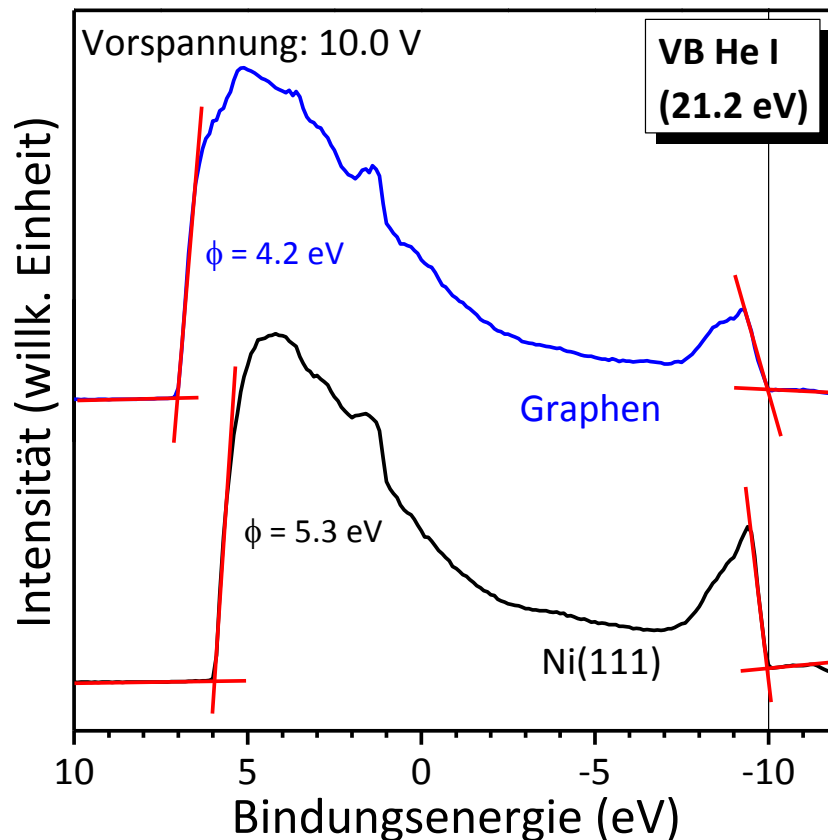


Abbildung 4.18 Photoelektronenspektren über den kompletten mit He I-Strahlung (21,2 eV) erfassbaren Valenzband-Bereich einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche (unten, schwarz) und einer darauf erzeugten Graphenschicht (oben, blau). Mit roten Linien sind jeweils der Ansatz der Sekundärelektronen und die Fermi-Energie konstruiert, woraus nach Gleichung 2.21 die angegebenen Austrittsarbeiten ϕ errechnet werden können.

Die Ramanspektren von Graphen zeigen drei charakteristische Signale die in dem in Abbildung 4.19 dargestellten Spektrum von auf Nickelfolie erzeugtem Graphen deutlich zu erkennen sind. Das Graphen auf Nickelfolie ist kommerziell erhältlich (*Graphene Laboratories Inc.*, Calverton, NY) und wurde freundlicherweise von Jan Rogalski (IPTC Universität Tübingen, AK Meixner) für eine Vergleichsmessung zur Verfügung gestellt. Das mit G gekennzeichnete Signal (für freistehendes Graphen bei 1582 cm^{-1}) ist dabei das einzige der drei Signale, dass durch einen klassischen Stokes-Streuprozess entsteht (vergleiche Kapitel 2.7). Durch die Anregung mit einem Nd:YAG Laser der Wellenlänge

$h\nu = 532 \text{ nm}$ wird ein Elektron vom π -Band in das π^* -Band des Graphen angeregt. Die Anregung findet dabei an einer Stelle des k-Raums statt, an der der Abstand zwischen π - und π^* -Band den Resonanzbedingungen entspricht (532 nm entspricht einer Energie von 2,33 eV, siehe Abbildung 4.20). Durch die während dieses Prozesses stattfindende inelastische Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit Phononen des Graphen-Gitters wird bei der anschließenden Relaxation des Elektrons Strahlung mit einer um 0,2 eV geringeren Energie emittiert. Diese Energiedifferenz entspricht der Energie der in der Ebene schwingenden transversal-optischen Phononen-Mode (iTO) des Graphen am Γ -Punkt.¹⁹⁹

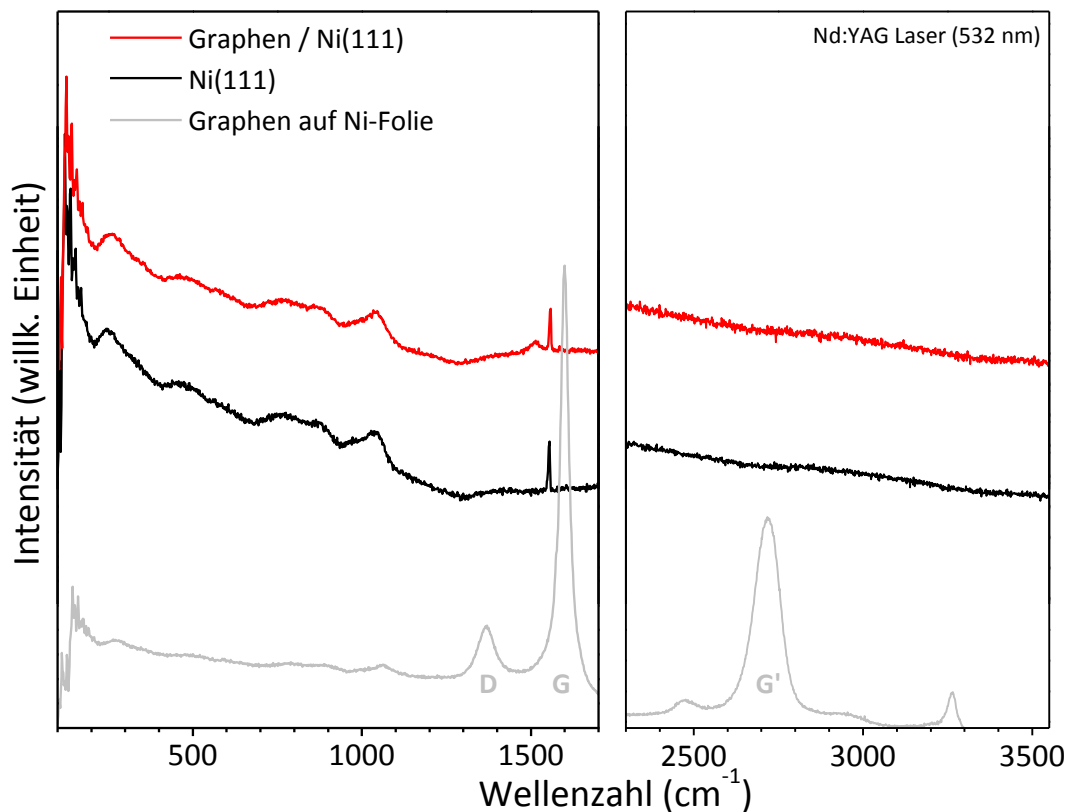


Abbildung 4.19 Ramanpektren einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche (schwarz) und einer darauf erzeugten Graphenschicht (rot), angeregt mit einem frequenzdoppelten Nd:YAG Laser mit der Wellenlänge 532,1 nm. Zum Vergleich ist das Spektrum einer auf Nickelfolie präparierten Graphenschicht dargestellt (grau).

Die Streuprozesse, die zu den Signalen D und G' führen, sind Doppelresonanzprozesse, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen und stattdessen auf die bereits genannte Literatur verwiesen wird.¹⁹⁹ Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass zu Signal D unter anderem die elastische Streuung an Defektstellen beiträgt und D dementsprechend erst mit Auftreten von Defekten im Graphen in den Spektren erscheint.

Neben dem Referenzspektrum des Graphen auf der Nickelfolie sind in Abbildung 4.19 die Ramanspektren eines Ni(111)-Einkristalls vor und nach der Präparation von Graphen dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist unterscheidet sich das Spektrum des Nickel-Kristalls nach der Graphen-Präparation kaum von dem Spektrum des sauberen Einkristalls, es unterscheidet sich aber deutlich von dem Referenzspektrum auf der Nickelfolie. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der charakteristischen Signale von Graphen für auf Ni(111) präpariertes Graphen ist in der bereits angesprochenen Dotierung des Graphen zu suchen und soll in Abbildung 4.20 anschaulich dargestellt werden. Bei der n-Dotierung des Graphen durch den Kontakt zur Ni(111)-Oberfläche werden vormals unbesetzte Zustände besetzt und stehen damit nicht mehr für den einleitenden Anregungsschritt zur Verfügung, da die Resonanzbedingungen nicht mehr gegeben sind.³¹

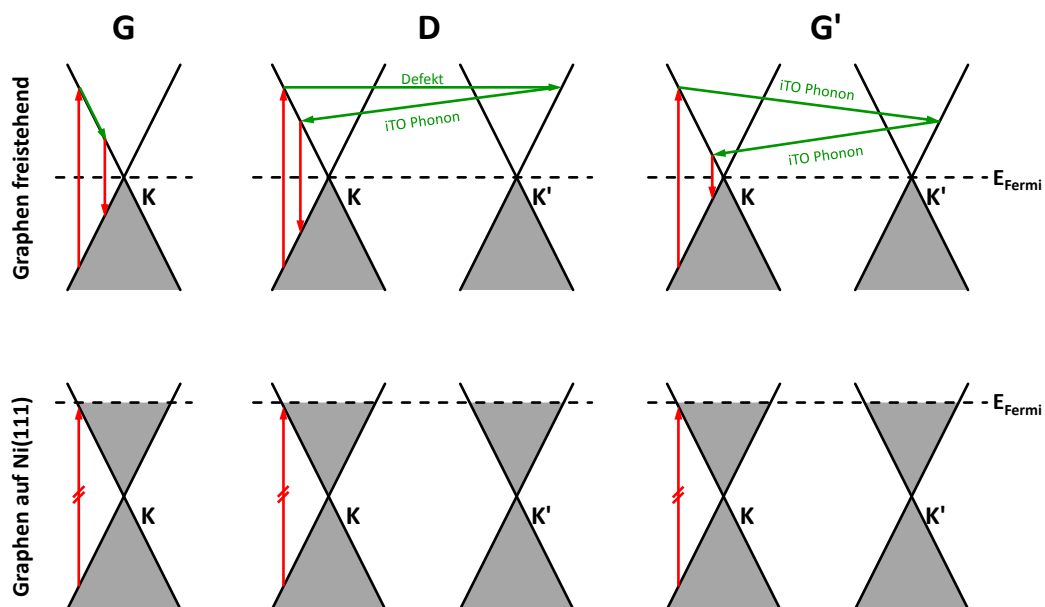


Abbildung 4.20 Schematische Darstellung der Entstehung der G-, D-, und G'-Signale in den Ramanspektren von freistehendem Graphen und Erklärung für das Ausbleiben derselben in den Spektren von Graphen auf Ni(111).

Nach dieser Erklärung erstaunt es jedoch, dass für Graphen auf Nickelfolie trotzdem Ramansignale auftreten. Anhand der Signalformen und des Intensitäts-Verhältnisses zwischen dem G- und dem G'-Signal des in Abbildung 4.19 gezeigten Spektrums kann darauf geschlossen werden, dass es sich bei dem Graphen auf Nickelfolie offensichtlich nicht um einlagiges, sondern mindestens zweilagiges Graphen handelt.²⁰⁰ Da die Wechselwirkungsstärke zwischen dem Nickelsubstrat und Graphen mit zunehmenden Schichten abnimmt, wie bereits weiter oben erklärt, könnte davon ausgegangen werden, dass auch der Dotierungsgrad dementsprechend reduziert ist und die Übergänge, die für das

Entstehen der Ramansignale nötig sind, weiter möglich sind. Des Weiteren könnte argumentiert werden, dass eine ungeordnete Nickelfolie bei weitem nicht so genau mit dem Graphen-Gitter übereinstimmt wie eine Ni(111)-Oberfläche. Diese Tatsache würde ebenfalls für eine geringere Wechselwirkungsstärke zwischen Graphen und Nickelfolie sprechen.

Aufgrund der Hinweise, dass das auf dem Ni(111)-Einkristall präparierte Graphen zu Teilen aus mehr als einer Lage Kohlenstoff besteht, wurden einige der präparierten Schichten zur Bestätigung ihrer Qualität mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht (engl. *scanning tunneling microscope*, STM).²⁰¹ Dazu wird eine metallisch leitende Spitze rasterförmig über die Probenoberfläche geführt. Anhand des dabei fließenden Tunnelstroms wird so die Elektronendichteverteilung auf der Probe abgebildet.

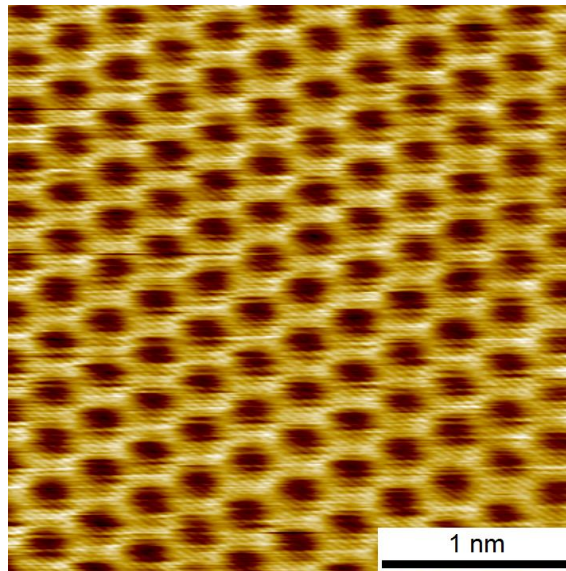


Abbildung 4.21 STM-Bild einer auf Ni(111) präparierten Graphenschicht. Die Abbildung zeigt eine Fläche von 3 nm x 3 nm und wurde mit einer an die Spitze angelegten Spannung von 1 mV und einem Tunnelstrom von 0,6 nA aufgenommen.²⁰¹

Die STM-Bilder zeigten an nahezu allen Messpunkten auf den Terrassen der Probenoberfläche die regelmäßige, hexagonale Struktur der Kohlenstoff-Atome des Graphens.²⁰² Abbildung 4.21 zeigt stellvertretend dafür einen 3 nm x 3 nm großen Ausschnitt der vermessenen Oberfläche. Die Untersuchung mit STM ergibt somit, dass die (111)-Oberfläche des Nickel-Einkristalls zu großen, zusammenhängenden Teilen mit Graphen bedeckt ist. Es kann dementsprechend davon ausgegangen werden, dass Defekte wie Fehlstellen oder Stufenkanten, sowie Stellen mit mehr als einlagiger Bedeckung nur selten vorkommen und die gewonnen Ergebnisse nur in geringem Maße beeinträchtigen.

4.2.2. Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Graphen/Ni(111)

Wie schon zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen den Phthalocyaninen und Ni(111) werden auch hier die organischen Moleküle schichtweise auf das auf Ni(111) erzeugte Graphen aufgebracht und mit den beschriebenen Methoden untersucht, um das Verhalten der Phthalocyanin-Moleküle an der Grenzfläche und in dickeren, vom Substrat unabhängigen Schichten aufzuzeigen.

4.2.2.1. Photoelektronenspektren

Die in Abbildung 4.22 dargestellten Photoelektronenspektren zeigen die C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen von CoPc-Schichten verschiedener Dicke, aufgebracht auf eine mit Graphen bedeckte Ni(111)-Oberfläche. Die Spektren sind nach steigender Schichtdicke angeordnet und das jeweils höchste Signal auf 1 normiert um den qualitativen Vergleich der spektralen Strukturen in den Vordergrund zu stellen.

Das unterste Spektrum der C 1s-Region in der linken Spalte von Abbildung 4.22 wurde vor dem Aufbringen von CoPc aufgenommen und zeigt lediglich ein einzelnes Signal bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV, das dem bereits auf der Ni(111)-Oberfläche erzeugten Graphen zugeordnet werden kann. Bindungsenergie und Form stimmen sehr gut mit den C 1s-Signalen von Graphen in Abbildung 4.14 überein. Auch hier ist die kleine Schulter bei geringeren Bindungsenergien zu erkennen, die Fragmenten des Propen aus der Graphensynthese zugeordnet werden kann, wie bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert. Mit zunehmender CoPc-Schichtdicke ändert sich diese Form. Am deutlichsten ist das an dem zusätzlichen Signal bei höheren Bindungsenergien zu erkennen, das von den C₂-Kohlenstoffen der Pyrrol-Ringe im Phthalocyanin stammt und mit steigender CoPc-Schichtdicke zunimmt. Das C₁-Signal der Benzol-Kohlenstoffe ist dem Graphensignal überlagert und trägt zu dem Signal höchster Intensität bei, wobei der Graphen-Anteil mit steigender Schichtdicke abnimmt. Auffällig ist dabei, dass dieses Signal nach und nach von der Bindungsenergie des Graphen bei 284,6 eV zu geringeren Energien verschiebt und für die dickste Schicht mit 0,9 nm Dicke bei 284,4 eV liegt. Die geringe Schichtdicke und das dem Wert von Phthalocyaninen nicht ganz entsprechende Intensitätsverhältnis von C₁ und C₂ legt den Schluss nahe, dass das Graphen noch zu dem Signal der Schicht mit 0,9 nm beiträgt und dieses Signal somit einer Überlagerung des Graphensignals bei 284,7 eV und dem aus der dicken Schicht CoPc auf Ni(111) (siehe Kapitel 4.1.1) bekannten C₁-Signal von CoPc bei 284,1 eV entspricht und somit in der beobachteten Bindungsenergie resultiert.

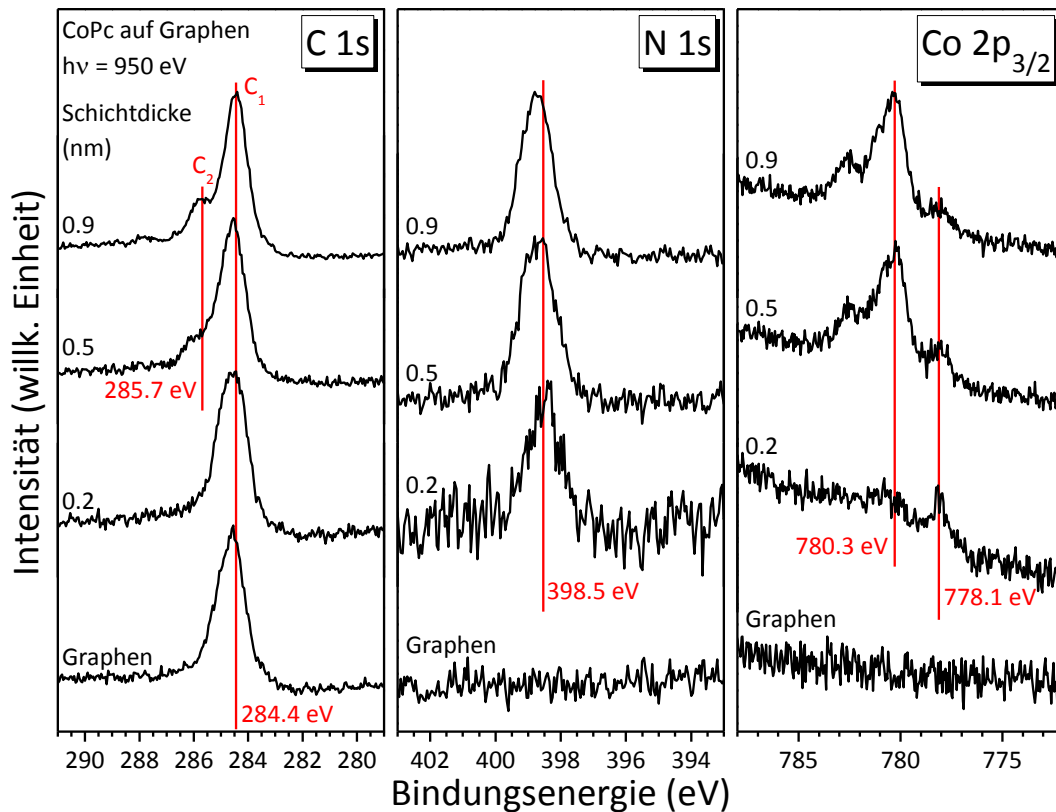


Abbildung 4.22 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten CoPc auf Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke. Auch nach dem Einfügen von Graphen ist deutlich eine Grenzflächenspezies in den Co 2p_{3/2}-Spektren zu erkennen, die mit steigender Schichtdicke abnimmt.

Die Spektren der N 1s-Region sind in der mittleren Spalte von Abbildung 4.22 dargestellt. Im untersten Spektrum vor dem Aufdampfen von CoPc ist erwartungsgemäß kein N 1s-Signal zu erwarten. Mit der ersten Schicht erscheint ein einzelnes Signal mit einer Bindungsenergie von 398,5 eV, wie es auch schon in den N 1s-Spektren von CoPc auf Ni(111) beobachtet wurde. Im Vergleich zur dickeren Schicht mit 0,9 nm ist das N 1s-Signal der CoPc-Schicht an der Grenzfläche um 0,2 eV zu geringeren Energien verschoben. Diese Tatsache lässt sich wiederum mit einer besseren Abschirmung aufgrund der besseren Polarisierbarkeit des Substrats erklären.

Auch in der Co 2p_{3/2}-Region ist im Spektrum vor dem Aufbringen von Graphen in der rechten Spalte von Abbildung 4.22 kein Signal zu erkennen. Für die dickste aufgebraute CoPc-Schicht mit 0,9 nm Dicke ist dagegen eine Gruppe von Signalen sichtbar, die der bereits beschriebenen Multiplettstruktur des Co²⁺ entspricht. Das Hauptsignal erscheint wie schon für CoPc auf Ni(111) bei einer Bindungsenergie von 780,3 eV mit einem weiteren Signal bei 782,5 eV als deutlichste Ausprägung der Multiplettstruktur. Auffällig

ist ein zusätzliches Signal, das verglichen mit dem Hauptsignal um 2,2 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist und mit abnehmender Schichtdicke intensiver wird, bis es schließlich das Spektrum der dünnsten CoPc-Schicht dominiert. Es verhält sich somit ähnlich dem Grenzflächensignal in den Spektren von CoPc auf Ni(111), das durch einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom des CoPc zustande kommt. Demnach scheint die Zwischenschicht aus Graphen den Übertritt von Ladungsträgern vom Substrat auf die CoPc-Moleküle nicht zu unterbinden.

Auf die Wechselwirkung zwischen FePc und Ni(111) scheint die Graphenzwischenschicht dagegen einen ganz anderen Einfluss zu haben. Die in Abbildung 4.23 dargestellten C 1s- und N 1s-Spektren von FePc-Schichten auf Graphen/Ni(111) unterscheiden sich dabei kaum von denen von CoPc auf demselben Substrat. Vor Aufbringen der FePc-Schichten ist ein einzelnes Signal bei 284,4 eV zu beobachten, das dem Graphen zugeordnet werden kann. Mit zunehmender FePc-Schichtdicke ändert sich die Form dieses Signals durch die Überlagerung mit dem C 1s-Spektrum des FePc. Das Signal der C₁-Kohlenstoffe erscheint dabei bei der nahezu gleichen Bindungsenergie wie das Graphensignal während das der C₂-Kohlenstoffe um 1,3 eV zu höheren Energien verschoben auftritt. Diese Werte stimmen dabei sehr gut mit den Werten von FePc auf Ni(111) überein. Die N 1s-Signale zeigen analog zu FePc auf Ni(111) ein einzelnes Signal bei 398,8 eV, das sich wie das N 1s-Signal von CoPc auf Graphen/Ni(111) auch mit steigender Schichtdicke weder in Form noch Energie verändert.

Ein deutlicher Unterschied ist dagegen in den Fe 2p_{3/2}-Spektren von FePc auf Graphen/Ni(111) zu beobachten. Im Spektrum der dicksten Schicht mit einer Dicke von 0,8 nm ist das bereits von FePc auf Ni(111) bekannte Spektrum des Fe²⁺ mit seiner reichen Multiplettstruktur zu erkennen, dessen Maximum bei einer Bindungsenergie von 708,4 eV zu erkennen ist (vergleiche Abbildung 4.9 in Kapitel 4.2.2.1). Hier zeigt sich jedoch mit abnehmender Schichtdicke kein zusätzliches Signal in der Nähe der Grenzfläche zum Graphen auf Ni(111). Der Ladungstransfer scheint hier durch die Zwischenschicht unterbunden zu werden. Diese Beobachtung ist überraschend, da sie den Beobachtungen in der Literatur nicht folgt. So konnte für die TMPcs durch Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *high resolution electron energy loss spectroscopy*, HREELS) eine Aufteilung in zwei Gruppen nach der Stärke ihrer Molekül-Substrat-Wechselwirkung vorgenommen werden.²⁰³ Für NiPc, CuPc und ZnPc wurde die Wechselwirkung zum Ni(111)-Substrat als relativ schwach beschrieben und konnte durch Einfügen einer Graphenschicht effektiv unterbunden werden. FePc und CoPc bilden dagegen eine Gruppe von Molekülen, deren Wechselwirkung zum Ni(111)-Substrat als wesentlich stärker beschrieben wird. Hier führt das Einfügen einer Graphenschicht maximal zum Unterbinden der Wechselwirkung zwischen den Benzolringen des Liganden mit dem Substrat. Über die Zentralatome Fe und Co besteht jedoch weiterhin eine starke Kopplung zum Substrat. Eine weitere Gemeinsamkeit, die in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen könnte, ist, dass ein Ladungstransfer zu FePc und

CoPc (Reduktion) in Orbitale mit überwiegend Metallcharakter geschieht, während bei NiPc, CuPc und ZnPc dagegen zuerst der organische Ligand reduziert wird.⁴² Beides deutet darauf hin, dass sich FePc und CoPc nach Einfügen der Graphenschicht sehr ähnlich verhalten sollten und erklären nicht, warum kein Grenzflächensignal im Spektrum der Fe $2p_{3/2}$ -Region auftritt.

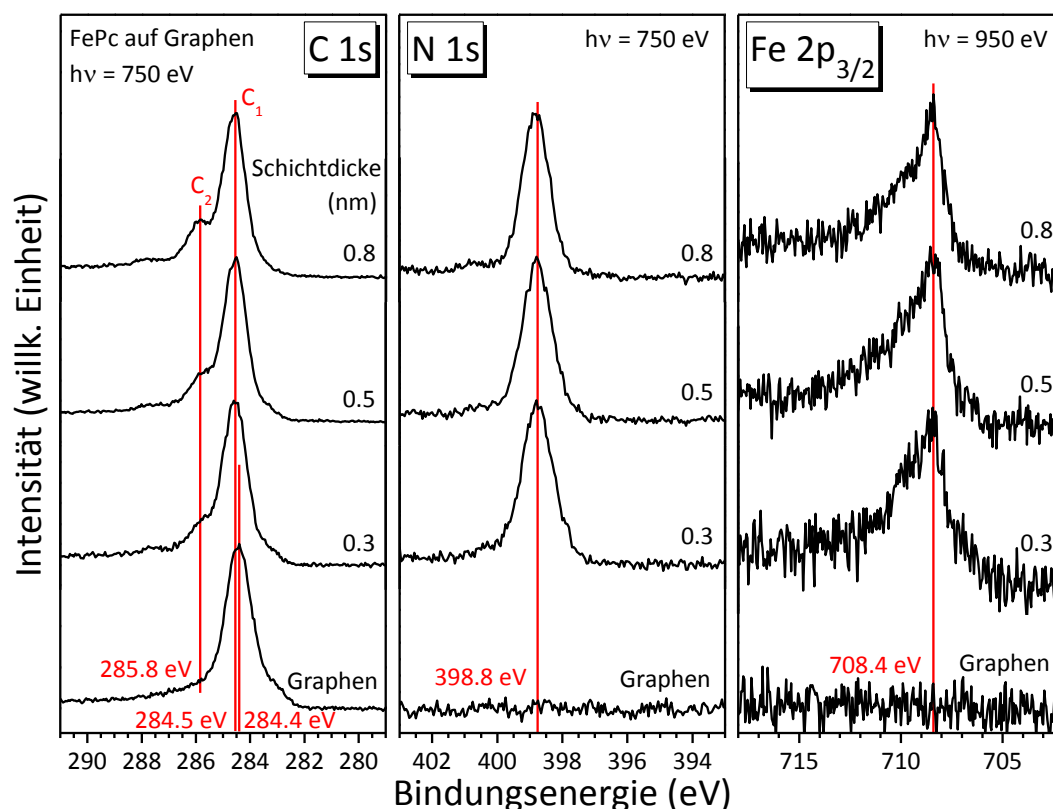


Abbildung 4.23 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Fe $2p_{3/2}$ -Regionen von verschiedenen Schichten FePc auf Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke. Für FePc auf ist nach dem Einfügen einer Graphenschicht keine Grenzflächenspezies mehr in den Fe $2p_{3/2}$ -Spektren zu erkennen.

Aufgrund der sehr deutlichen Ausprägung der Wechselwirkung zwischen MnPc und Ni(111) ist auch der Einfluss von Graphen auf diese Wechselwirkungen durch starke Veränderungen in den Photoelektronenspektren zu beobachten. Betrachtet man die Spektren der C 1s-Region verschieden dicker Schichten MnPc auf Graphen/Ni(111) in der linken Spalte von Abbildung 4.24, so scheinen sie zunächst nicht sehr verschieden von den C 1s-Spektren auf Ni(111). Im unteren Spektrum ist ein einzelnes Signal zu erkennen, dass sich mit zunehmender Schichtdicke der charakteristischen Signalforn eines Phthalocyanins annähert. Hier darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass zusätzlich zu den Signalen der aufgetragenen MnPc-Moleküle auch das Signal der Graphen-

Kohlenstoffe zu den Spektren beiträgt. So ist im unteren Spektrum dieser Reihe vor dem Aufdampfen von MnPc ein einzelnes Graphensignal bei 284,7 eV mit einer Schulter bei 1,3 eV niedrigerer Bindungsenergie zu beobachten, wie mit einem Peakfit angedeutet wurde. Das zusätzliche Signal unter der Schulter entspricht dabei den bereits in Kapitel 4.2.1 angesprochenen Komponenten aus der Graphensynthese. Mit zunehmender MnPc-Schichtdicke entsteht bei höherer Bindungsenergie eine mit C₂ bezeichnete Schulter, die den pyrrolischen Kohlenstoffen der Phthalocyanin-Moleküle zugeschrieben werden kann. Gleichzeitig verschiebt sich das Hauptsignal aufgrund einer Überlagerung der Signale von Graphen- und benzolischen Phthalocyanin-Kohlenstoffen zu geringeren Bindungsenergien. Diese Tatsache wird durch den an den Spektren durchgeführten Peakfit unterstrichen, in dem das Graphensignal aus dem untersten Spektrum in den darauffolgenden Spektren mit abnehmender Intensität fortgeführt und durch zwei weitere Signale ergänzt wird, deren Form gleich gehalten wurde und die entsprechend dem C₁:C₂-Intensitätsverhältnis ein Verhältnis von 1 : 0,33 aufweisen. Der Peakfit stimmt mit den Spektren überein unter der Annahme, dass mit steigender MnPc-Schichtdicke die Phthalocyanin-Signale zunehmen, während gleichzeitig die Intensität des Graphensignals abnimmt. Mit abnehmender Graphen-Intensität nimmt auch die Intensität des Signals der zusätzlichen Komponenten bei geringeren Energien ab. Es wurde in den folgenden Spektren nicht weiter berücksichtigt. Weiter ist zu erwähnen, dass ein zusätzliches Signal, das dem einzelnen Signal aus den Spektren der dünnsten MnPc-Schicht auf Ni(111) zuzuordnen wäre, zum Peakfit der Spektren von MnPc auf Graphen/Ni(111) nicht erforderlich ist. Es kann dementsprechend gefolgert werden, dass die starke Reaktion mit Bruch der C-N-Bindungen durch das Einfügen einer Graphenschicht unterbunden wird.

Dagegen zeigen die Spektren der N 1s-Region Gemeinsamkeiten mit den Spektren von MnPc auf Ni(111). Die mittlere Spalte von Abbildung 4.24 zeigt wie schon in Abbildung 4.10 ein einzelnes Signal bei 398,9 eV im Spektrum der dicksten Schicht mit 0,7 nm Dicke. Mit abnehmender Schichtdicke entsteht ähnlich wie in den Spektren ohne Zwischenschicht eine Schulter bei 0,7 eV geringerer Bindungsenergie, die im Spektrum einer nicht vollständigen Monolage MnPc (0,2 nm) die höchste Intensität besitzt und das Spektrum dominiert. Um dies zu verdeutlichen wurde auch hier versucht das Spektrum mit zwei Signalen anzufitten. Es wurde dabei darauf geachtet, sowohl das ursprüngliche Signal der dicksten Schicht als auch die zusätzliche Spezies bei geringerer Energie in Form und Position gleich zu halten und die Intensität entsprechend anzupassen um eine bestmögliche Übereinstimmung mit dem Spektrum zu erreichen. Da Ursprung und Zusammensetzung des neu entstehenden Signals unklar sind wurde keine dem Bulk-Signal entsprechende Signalform erzwungen. Hierbei wird offensichtlich, dass im Vergleich zu dem Grenzflächen-Signal in Abbildung 4.10 keine weiteren Signale (vergleichbar mit I₂ und I₃) notwendig sind um die Signalform anzunähern. Des Weiteren ist der Abstand des Grenzflächen-Signals zum Bulk-Signal mit 0,7 eV weitaus geringer als für MnPc auf Ni(111) ohne Graphenzwischenschicht (2,1 eV). Dieser geringere Abstand spricht dem-

nach nicht für eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche und die Entstehung von Nickelnitriden. Das Signal für die durch die Wechselwirkung mit Ni(111) entstehenden Nitride, wie sie in Kapitel 4.1.2.1 angenommen wurden, erscheint bei weit geringeren Bindungsenergien.¹⁵³ Für eine Signalverschiebung allein durch Polarisierungseffekte an der Substratoberfläche ist die Verschiebung jedoch wiederum zu groß.⁹⁵ Die wahrscheinlichste Ursache für das an der Grenzfläche entstehende Signal wäre dann ein Ladungstransfer vom Substrat auf die MnPc-Moleküle, wobei die Stickstoffatome sehr stark an der Wechselwirkung beteiligt zu sein scheinen.

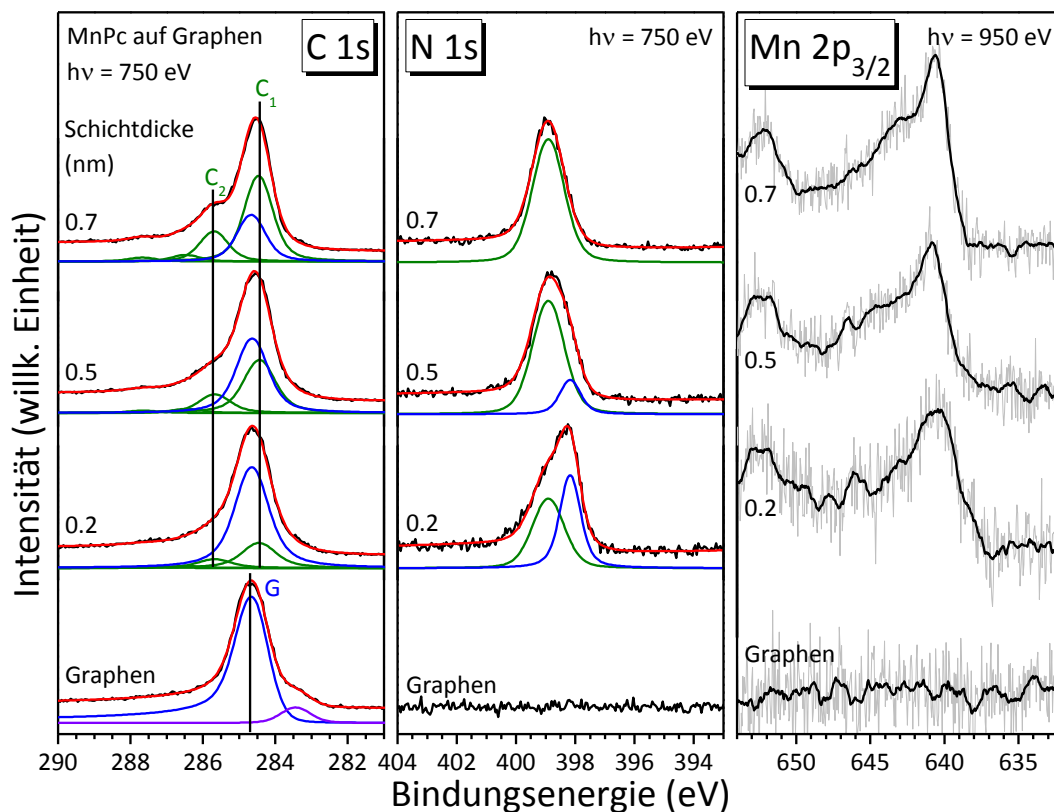


Abbildung 4.24 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Mn 2p_{3/2}-Regionen verschiedener Schichten MnPc auf Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke.

Wie schon für MnPc auf Ni(111) beeinträchtigt ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auch nach Einfügen einer Graphenzwischenschicht die Interpretation der Mn 2p_{3/2}-Spektren. Durch die Glättung der Spektren in Abbildung 4.24 wird jedoch deutlich, dass sich die Spektren der MnPc-Schichten aller Dicken kaum unterscheiden. Angefangen mit dem Spektrum der dicksten hier betrachteten Schicht (0,7 nm) zeigt sich eine breite Multiplettstruktur mit ihrem Maximum bei 640,6 eV in Übereinstimmung mit den Spektren bulkähnlicher MnPc-Schichten auf anderen Substraten.¹⁵⁵ Das Signal bei 652,1 eV kann dem Mn 2p_{1/2}-Signal zugeordnet werden. Diese Form wird auch mit

abnehmender Schichtdicke beibehalten, wobei sich lediglich die Breite der Signale geringfügig ändert. Eine kleine Schulter bei geringerer Bindungsenergie (638,8 eV) könnte in Spektrum der Schicht im Submonolagenbereich (0,2 nm) Hinweis auf einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Molekül geben, in diesem Fall zum Zentralatom Mangan. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass diese letzte Aussage aufgrund der Qualität der Spektren sehr spekulativ ist und durch weitere Messmethoden bestätigt werden muss.

4.2.2.2. Röntgenabsorptions-Spektren

Der Einfluss der Graphenschicht auf die Wechselwirkung zwischen Phthalocyaninen und dem Substrat äußert sich natürlich auch in den unbesetzten Zuständen der Systeme und zeigt sich somit auch in den jeweiligen Absorptionsspektren. Neben den elektronischen Zuständen beeinflusst eine derartige Modifikation des Substrats aber auch die Orientierung der Moleküle relativ zur Nickel-Oberfläche. Wie schon für die Phthalocyanine auf Ni(111) sollen auch hier die Stickstoff-K-Kanten zur Bestimmung der relativen Orientierung herangezogen werden. In Abbildung 4.25 sind die Absorptionsspektren von Schichten verschiedener Dicke aller drei Phthalocyanin-Moleküle für die aussagekräftigen Winkel streifenden und senkrechten Lichteinfalls dargestellt.

Beginnend mit den Spektren von CoPc in der linken Spalte von Abbildung 4.25 zeigt sich bereits eine deutliche Änderung im Vergleich zu den Spektren auf Ni(111). Deutlich zu erkennen ist die fein gegliederte Struktur, die für die N K-Kanten von CoPc charakteristisch ist und bereits aus den Spektren von Kapitel 4.1.2.2 sowie ähnlichen Systemen bekannt ist.¹⁴⁵ Im Vergleich zu CoPc auf dem Ni(111)-Substrat ist in den Spektren der dicksten Schicht mit 0,9 nm eine deutliche Winkelabhängigkeit zu erkennen. Bei streifend einfallendem Licht zeigen die Signale A - D der Übergänge senkrecht zur Molekülebene die höchste Intensität, während die Signale E und F der Übergänge in der Molekülebene bei senkrechtem Lichteinfall am intensivsten sind. Dieses Verhalten deutet auf eine weitaus ausgeprägtere Molekülorientierung und flach auf dem Substrat liegende CoPc-Moleküle hin, wie für Übergangsmetall-Phthalocyanine auf einkristallinen, metallischen Substraten üblich. Die verbleibende Intensität in der π^* -Region bei senkrecht einstrahlendem Licht wurde weiter oben bereits neben einer möglichen geringen Verkipfung gegenüber dem Substrat oder Unvollkommenheit der Molekülausrichtung hauptsächlich Übergängen parallel zur Moleküleben mit Anregungsenergien in diesem Bereich oder aber Anregungen zweiter Ordnung der Co L-Kante zugeordnet. Gleiches ist für die nächstdünnere Schicht mit einer Dicke von 0,5 nm zu beobachten. Die Struktur der Spektren ist dabei der der vorangegangenen Schicht nahezu identisch, die Anisotropie

noch stärker ausgeprägt und die verbleibende Intensität geringer Anregungsenergie in den Spektren senkrechten Lichteinfalls weniger stark ausgeprägt.

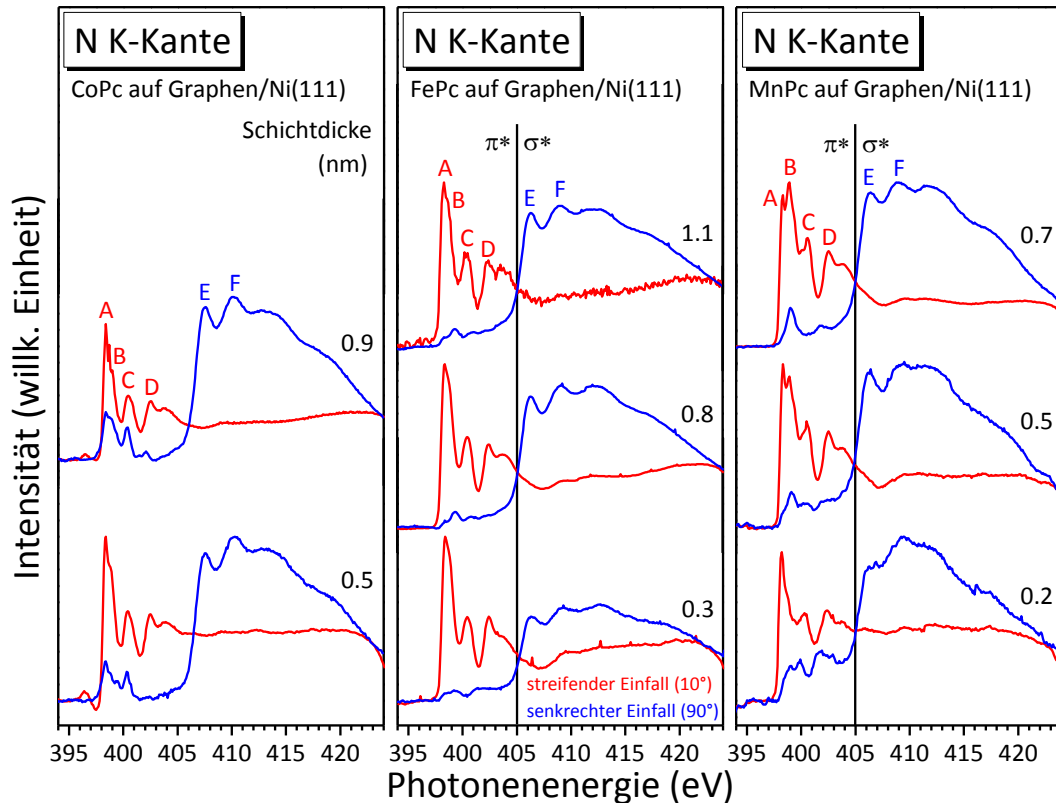


Abbildung 4.25 Röntgen-Absorptionsspektren der N K-Kante von CoPc, FePc und MnPc auf Graphen/Ni(111) für Schichten nahe der Grenzfläche und für Schichten von mehreren Nanometern Dicke. Es ist jeweils ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Alles in allem scheint die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche sehr ausgeprägt zu sein. Die Graphenzwischenschicht beeinflusst demnach maßgeblich die Orientierung von CoPc-Molekülen auf einer Ni(111)-Oberfläche. Eine mögliche Erklärung ist eine Abschwächung der attraktiven Wechselwirkung zwischen CoPc-Molekülen und Ni(111)-Substrat (Physisorption) nach Einführen der Graphenschicht, die es den Molekülen ermöglicht sich nachträglich umzuordnen und entlang des Substrates zu orientieren. Gleichzeitig scheint die Wechselwirkung mit dem Substrat jedoch noch größer zu sein als die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, die in stehenden Molekülen resultieren würde.

Die N K-Absorptionsspektren von FePc auf Ni(111) nach dem Einbringen einer Graphenzwischenschicht zeigen ebenfalls eine ausgeprägte Anisotropie die auf einen hohen Orientierungsgrad schließen lässt. Schon auf Ni(111) zeigte das FePc deutliche Hinweise

für flach auf dem Substrat liegende Moleküle. Auf Graphen/Ni(111) sind die dort auftretenden Resonanzen ebenfalls vertreten. Die Signale A - D der Übergänge in Orbitale mit senkrecht zur Molekülebene orientierter Ausrichtung zeigen maximale Intensität bei streifendem Einfall des p-polarisierten Lichts, die Signale E und F der Übergänge in der Ebene bei senkrechtem Lichteinfall. Erwähnenswert sind die in den Spektren der mittleren Spalte von Abbildung 4.25 kaum mehr zu erkennenden Intensitäten im Bereich der π^* -Übergänge bei senkrechtem Lichteinfall. Im Vergleich zu CoPc auf Graphen/Ni(111) fehlen hier natürlich die Resonanzen zweiter Ordnung der Co L-Kante, im Vergleich zu FePc auf Ni(111) sollten die Übergänge in der Molekülebene in diesem Energiebereich aber ebenfalls vorhanden sein. In diesem Fall bleibt als Erklärung folglich nur eine vollständigere Ausrichtung der Moleküle entlang der Substratebene und somit eine hochgeordnete flach liegende Orientierung. Diese Feststellung gilt für alle in Abbildung 4.25 dargestellten FePc-Schichten, sowohl in der dicksten Schicht mit 1,1 nm als auch für die Monolage (0,3 nm) direkt an der Grenzfläche. Spektrale Unterschiede mit Änderung der Schichtdicke sind in den Absorptionsspektren nicht zu beobachten.

Die N K-Absorptionsspektren von MnPc auf Ni(111) unterschieden sich nach Einfügen der Graphenschicht im Vergleich dazu deutlicher von denen in Abbildung 4.11. Die Spektren in der linken Spalte in Abbildung 4.25 zeigen allesamt eine deutliche Anisotropie. Kleine Unterschiede sind jedoch trotzdem auszumachen. Angefangen mit der dicksten Schicht (0,7 nm) sind alle Resonanzen, die wir aus dem Vergleich mit den Absorptionsspektren von MnPc auf anderen Substraten und der dicken Schicht auf Ni(111) erwarten, zu erkennen. Die Signale A - D zeigen maximale Intensität bei streifendem Lichteinfall, wobei Resonanz B bei MnPc im Gegensatz zu den anderen verwendeten Phthalocyaninen das Absorptionsspektrum hier dominiert. Im Spektrum senkrechten Lichteinfalls sind die Signale E und F der Übergänge in der Molekülebene maximal. Auch hier sind also wieder relativ zum Substrat flach liegende Moleküle zu erwarten. Gleichzeitig zeigt dieses Spektrum Intensitäten im π^* -Bereich, die verglichen mit den Intensitäten im entsprechenden Spektrum von MnPc auf Ni(111) sehr gering ausfallen. Es kann dementsprechend davon ausgegangen werden, dass die Moleküle nach Einfügen des Graphens zumindest in der dicken Schicht einen höheren Orientierungsgrad aufweisen. In der Nähe der Grenzfläche zu Ni(111) wies das N K-Absorptionsspektrum von MnPc ohne Zwischenschicht kaum Gemeinsamkeiten mit Spektren vergleichbarer Schichten auf anderen Substraten auf. Mit Graphen zeigt sich dagegen bei dünneren Schichten ebenfalls die bekannte Struktur. Es fällt jedoch auf, dass sowohl Intensität als auch strukturelle Komplexität der verbleibenden Intensitäten im Bereich der π^* -Übergänge bei senkrechtem Lichteinfall mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, das wiederum für eine Abnahme der gleichen Ausrichtung der Moleküle auf dem Substrat oder einem leichten Verkippen gegenüber der Substratnormalen spricht. Gleichzeitig ist mit abnehmender Schichtdicke eine Abnahme der Intensität von Resonanz B zu erkennen. Eine mögliche Erklärung scheint ein Ladungstransfer vom Substrat in die Molekül-

orbitale zu sein, in die die besagten Übergänge stattfinden. Das bestätigt auch die in Abbildung 4.24 beobachtete Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien im Mn 2p-Spektrum der Submonolage (0,2 nm).

Der Einfluss des Graphen als Pufferschicht zwischen den Phthalocyanin-Molekülen und dem Ni(111)-Substrat auf die elektronische Struktur der Zentralatome lässt sich im Vergleich der Absorptionsspektren an den Metall L-Kanten beobachten. Abbildung 4.26 zeigt die L-Kanten von allen drei TMPcs auf Ni(111) nach Einfügen der Graphenschicht für unterschiedliche Schichtdicken und die aussagekräftigen Winkel streifenden (10°) und senkrechten (90°) Einfalls des p-polarisierten Synchrotronlichts.

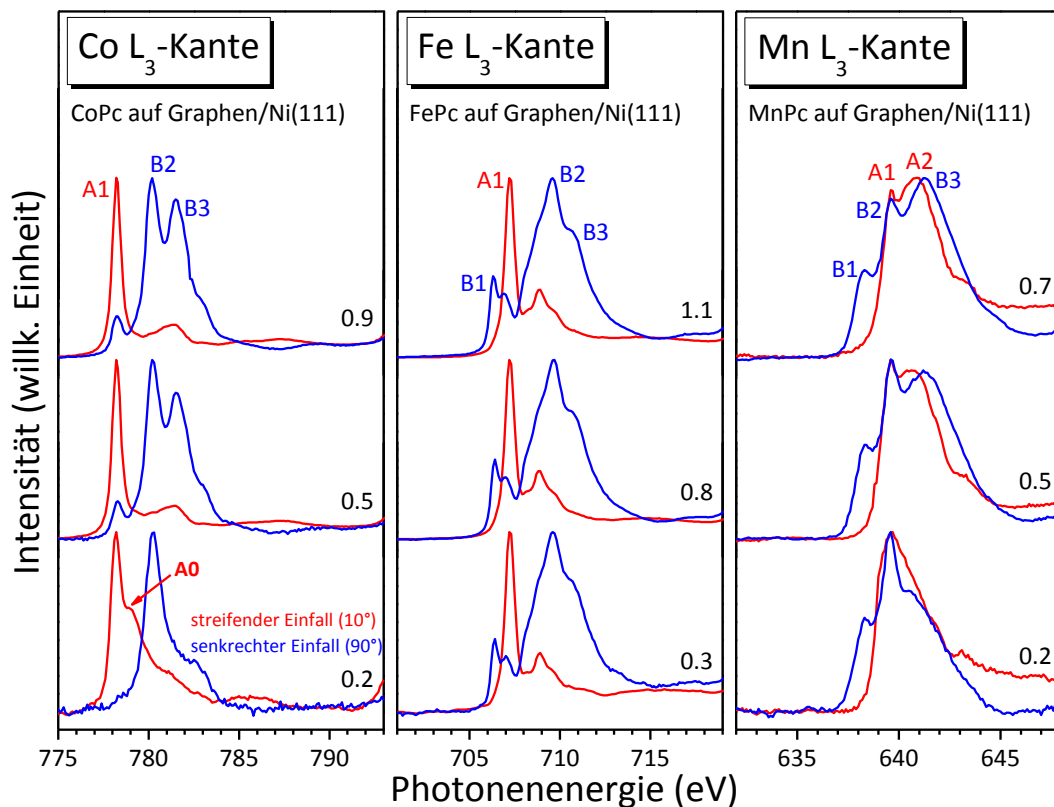


Abbildung 4.26 Röntgen-Absorptionsspektren der Metall L-Kanten von CoPc, FePc und MnPc auf Graphen/Ni(111) für unterschiedliche Schichten, jeweils aufgetragen nach ihrer Dicke. Es ist je ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Wie schon bei den Spektren der N K-Kante zeigen auch die Spektren der Co L_3 -Kante der dicksten CoPc-Schicht auf Graphen/Ni(111) eine stärkere Anisotropie als die entsprechenden Spektren ohne Zwischenschicht aus Graphen. Die Resonanz A1 zeigt dabei maximale Intensität im Spektrum streifenden Lichteinfalls, wie für auf der Substratoberfläche liegende Moleküle zu erwarten ist. Im Spektrum senkrechten Lichteinfalls ist A1

nur noch mit sehr geringer Intensität vertreten. Die Resonanzen B2 und B3 zeigen hier dagegen maximale Intensität. Mit abnehmender Schichtdicke bleibt diese Winkelabhängigkeit erhalten. Es fällt jedoch auf, dass, wie schon in den Spektren von CoPc auf Ni(111), die Intensität von B3 zusehends abnimmt bis sie im Spektrum der Schicht an der Grenzfläche vollständig verschwunden ist. Dies unterstreicht den bereits in Kapitel 4.2.2.1 gefundenen Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom des CoPc, der sich von der Graphenzwischenschicht unbeeindruckt zeigt. Im Gegensatz zu den Spektren der Submonolage auf Ni(111) ist die Resonanz A1 nach Einführen des Graphens im Spektrum streifenden Lichteinfalls der dünnsten Schicht immer noch als dominierendes Signal vorhanden. Lediglich eine Schulter in der Region des A0-Signals deutet auf eine Hybridisierung von CoPc-Zuständen mit dem Substrat, wie in Abbildung 4.13 dargestellt, hin. Diese Schulter erinnert stark an das schwache Auftreten der A0-Spezies im Co L-Absorptionsspektrum der 0,6 nm dicken Schicht CoPc auf Ni(111) und könnte somit auf eine fehlerhafte Berechnung der Schichtdicke von CoPc auf Graphen/Ni(111) hindeuten und diese somit in Wirklichkeit schon mehrere Monolagen dick ist. Diese Vermutung kann aber dadurch widerlegt werden, dass die Übergänge, die zum Signal B3 beitragen, vollständig ausbleiben. Somit muss ein Ladungsübertritt in die an diesen Übergängen beteiligten Orbitale stattfinden, der nur an der Grenzfläche zum Substrat, also bei Schichten in der Größenordnung einer Monolage oder dünner, stattfinden kann. Dementsprechend scheint trotz der Graphenschicht für einige wenige Moleküle eine Hybridisierung von CoPc-Zuständen mit Zuständen des Substrates stattzufinden. Da aber augenscheinlich nicht alle Co-Atome dieser Hybridisierung unterworfen sind ist es naheliegend, dass nur die Zentralatome der Moleküle mit dem Substrat eine solche Wechselwirkung eingehen, die auf speziellen Adsorptionsstellen zu liegen kommen.

In den Absorptionsspektren der Fe L-Kante von FePc ist der Einfluss des Graphen auf die Wechselwirkungen mit der Ni(111)-Oberfläche noch deutlicher zu sehen. Beginnend mit dem Spektrum der dicksten Schicht mit 1,1 nm in der mittleren Spalte von Abbildung 4.26 sind wiederum die charakteristischen Signale von FePc zu erkennen, die bereits in Kapitel 4.1.2.2 genauer beschrieben wurden. Das bei streifendem Lichteinfall aufgenommene Spektrum wird dominiert durch ein einzelnes, intensives Signal A1, angeregt mit einer Photonenenergie von 707,2 eV, das bei diesem Winkel maximale Intensität zeigt. Bei senkrechtem Lichteinfall sind die Signale B1 - B3 im Spektrum vertreten, wobei die Übergänge, die zu B1 beitragen wieder das bekannte Doppelsignal mit den Maxima bei 706,3 eV und 706,9 eV bilden. Im Gegensatz zu den Spektren der Co L-Kante verbindet sich das Signal B2 mit B3 wieder zu einem breiten Signal, dessen Maximum bei 709,6 eV den Übergängen unter B2 zugeordnet wird. B3 bildet lediglich eine Schulter an dessen Flanke zu höheren Energien bei 710,8 eV. Im Gegensatz zu den Spektren ohne Zwischenschicht bleibt hier das Signal B3 auch mit abnehmender Schichtdicke erhalten und bezeugt somit, dass der für FePc auf Ni(111) beschriebene Ladungstransfer vom Substrat nach Einfügen des Graphen ausbleibt. Neben diesem Hinweis auf eine veränder-

te Wechselwirkung an der Grenzfläche zu Ni(111) durch Einführen der Graphenschicht ist aus den Spektren streifenden Lichteinfalls in Abbildung 4.26 auch zu entnehmen, dass bei abnehmender Schichtdicke das von den Spektren auf Ni(111) bekannte A0-Grenzflächensignal ausbleibt und A1 stattdessen auch das Spektrum der Monolage FePc dominiert. Gleiches gilt für die Spektren senkrechten Lichteinfalls, in denen auf Ni(111) an der Grenzfläche ein Signal B0 entstand, während nach Einführen von Graphen das Signal B1 bestehen bleibt. Das Ausbleiben dieser Grenzflächensignale zeigt, dass die Graphenschicht sowohl den Ladungstransport über die Grenzfläche als auch die Hybridisierung von Molekül- und Substratzuständen an dieser unterbindet. Des Weiteren fällt das invertierte, relative Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzen unter dem Signal B1 gegenüber dem Verhältnis in den Spektren in Abbildung 4.12 ins Auge. Zeigt auf Ni(111) das höherenergetische Signal die größere Intensität, so ist es nach Einfügen der Graphen-zwischenschicht das niederenergetische Signal, das das Doppelsignal dominiert. Zurückgeführt werden kann diese Tatsache auf die höher orientierte Ausrichtung der FePc-Moleküle entlang der Substratoberfläche auf Graphen/Ni(111) und dem leichten Kippwinkel der Moleküle auf Ni(111). Dieser Unterschied wurde bereits anhand der jeweiligen N K-Absorptionsspektren diskutiert und führt dazu, dass bei senkrechtem Einfall des p-polarisierten Röntgenlichts die Übergänge, die zu der Resonanz A1 beitragen, in geringem Maße mit angeregt werden und sich die resultierende Intensität von A1 mit dem Signal B1 in den Spektren senkrechten Lichteinfalls von FePc auf Ni(111) in Abbildung 4.12 überlagert und zur Intensität des höherenergetischen Teils von B1 beiträgt. Das Fehlen dieses Molekül-Kippwinkels auf Graphen/Ni(111) bedingt auch das Fehlen dieser A1-Intensität bei senkrechtem Lichteinfall und dadurch die geringere Intensität in B1. Der Beitrag von A1 zu B1 erklärt außerdem die höhere Anregungsenergie des höherenergetischen Signals von B1 auf Ni(111) (707,1 eV) im Vergleich zu B1 von FePc auf Graphen/Ni(111), die sich dementsprechend aus den sich überlagernden Signalen unterschiedlicher Energie ergibt (B1: 706,9 eV und A1: 707,2 eV). Bei dieser Betrachtung darf jedoch nicht vernachlässigt werden, dass das d_{z^2} -Orbital durch seine Form ebenfalls eine Ausdehnung in der Molekülebene besitzt und somit auch bei perfekt liegender Orientierung Übergänge in dieses stattfinden können. Ein geringer Anteil der A1-Resonanz am B1-Signal ist also immer vorhanden.

Wie schon aus den Spektren der N K-Kanten bekannt, ist einer der deutlichsten Unterschiede in den Spektren der jeweils dicksten Schichten MnPc auf Ni(111) und Graphen/Ni(111) die gegenläufige Winkelabhängigkeit der Übergänge nach Einbringen der Graphenschicht, die hier auch in den Spektren der Mn L-Kanten sichtbar ist. Wie in den Spektren der 2,0 nm dicken Schicht auf Ni(111) zeigt auch die etwas dünnere 0,7 nm Schicht MnPc auf Graphen/Ni(111) die charakteristischen Signale A1 und A2 sowie B1 bis B3 von MnPc, jedoch jeweils bei einem anderen Winkel wie noch vor Einbringen der Zwischenschicht. A1 (639,7 eV) und A2 (640,9 eV) zeigen maximale Intensität im Spektrum streifenden Lichteinfalls, während B1 (638,3 eV), B2 (639,6 eV) und B3 (641,3 eV)

bei senkrechtem Lichteinfall am intensivsten sind. Auch in diesen Spektren sind die Signale der Mn L-Kante des MnPc aufgrund der zahlreichen möglichen Übergänge stark verbreitert und überlagern sich gegenseitig. Trotzdem scheinen die Signale nach Einfügen der Graphenschicht deutlich besser aufgelöst und es lässt sich eine hohe Übereinstimmung mit Spektren von MnPc auf anderen Substraten erkennen.^{145, 155} Die Winkelabhängigkeit der Signale spricht im Gegensatz zu MnPc auf Ni(111) für flach auf dem Substrat liegende Moleküle. Mit abnehmender Schichtdicke lassen sich zwei Veränderungen deutlich erkennen. In den Spektren beider Einstrahlwinkel ist eine deutliche Abnahme einzelner Signale zu erkennen. Im Spektrum streifenden Lichteinfalls nimmt die Intensität von A2 mit der Schichtdicke ab, bei senkrechtem Lichteinfall die von B3. In beiden Fällen kann auch hier von einem Ladungstransfer in Orbitale, die an den jeweiligen Übergängen beteiligt sind, ausgegangen werden. Dies deutet zum einen nicht nur darauf hin, dass trotz Graphenzwischenschicht ein Ladungstransfer zwischen Substrat und Molekül stattfindet, sondern dass zum Anderen sowohl die Stickstoff-Atome (wie aus Abbildung 4.25 ersichtlich ist) als auch die Mangan-Atome an diesem Prozess beteiligt sind. Wie dieser Prozess jedoch im Detail aussieht und ob die Ladungen dabei vom Substrat über das Mangan auf den Stickstoff wandern oder über den Stickstoff zum Mangan ist ohne theoretische Überlegungen und Rechnungen nicht eindeutig zu beantworten. Es kann jedoch gesagt werden, dass im Gegensatz zu den starken Wechselwirkungen mit Ni(111) nach Einführen der Graphenzwischenschicht eher eine Situation vorherrscht, die mit den Gegebenheiten auf weniger reaktiven Substraten wie Ag(111) und Au(100) vergleichbar ist.

4.2.3. Zusammenfassung von Kapitel 4.2

In Kapitel 4.2 wurde der Einfluss einer Graphenzwischenschicht auf die Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetall-Phthalocyaninen CoPc, FePc und MnPc und dem Ni(111)-Substrat untersucht. Dazu wurde Graphen durch katalytische Zersetzung von Propen auf der erhitzten Nickel-Oberfläche erzeugt und auf bekannte charakteristische Merkmale in PES und Raman-Spektroskopie untersucht.

Die anhand der Intensitäten in den Photoelektronenspektren errechnete Schichtdicke deutet auf eine Graphenschicht hin, die zumindest teilweise aus mehr als einer Monolage besteht. Diese Annahme wird durch eine Austrittsarbeit mit einem von einlagigem Graphen abweichenden Wert (4,2 eV) unterstützt. Darüber hinaus kann anhand der Signallage in UPS und XPS auf starke Wechselwirkungen des Graphen mit dem Substratmaterial geschlossen werden, die neben Dotierungseffekten auch eine Veränderung der gesamten elektronischen Struktur nicht ausschließt. In den Ramanspektren treten

aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat keine charakteristischen Graphensignale auf.

CoPc erfährt auch nach dem Einführen der Graphenschicht weiterhin einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom, während bei FePc diese Wechselwirkung ausbleibt. Bei MnPc verhindert die Graphenschicht die starke Wechselwirkung mit dem Substrat und sorgt für eine geordnete Moleküllorientierung. Diese ist im Vergleich zu den Molekülen auf Ni(111) auch für CoPc und FePc deutlich geordneter, wie aus den N K-Absorptionsspektren ersichtlich ist.

Die elektronische Struktur des Zentralatoms von CoPc weicht im Gegensatz zu den genannten Gemeinsamkeiten in den Photoelektronenspektren deutlich von der Situation auf Ni(111) ab. Die Grenzflächenresonanz A0 tritt nicht auf und lässt somit auf ein Ausbleiben der Hybridisierung zwischen d-Orbitalen des Zentralatoms und Zuständen des Substrats schließen. Die Hinweise auf einen Ladungstransfer vom Substrat durch das Verschwinden von Resonanzen an der Grenzfläche bleiben jedoch bestehen. Das Ausbleiben einer Hybridisierung gilt auch für FePc wobei hier zusätzlich in Übereinstimmung mit den Photoelektronenspektren auch die Hinweise auf einen Ladungstransfer ausbleiben. Dies ist für MnPc dagegen sowohl in den N K- als auch den Metall L-Absorptionsspektren der Fall und unterstützt die bereits in den Photoelektronenspektren gefundenen Hinweise auf einen Ladungstransfer.

4.3. „Quasi-freistehendes Graphen“ durch Interkalation

4.3.1. Charakterisierung von mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111)

Wie schon für die auf Ni(111) erzeugten Graphenschichten lässt sich auch der Einfluss der Interkalation mit Gold anhand eindeutiger Charakteristika in den Spektren der angewandten Methoden identifizieren.

Der Sinn der Interkalation liegt in der Entkopplung des Graphens vom Einfluss des Ni(111)-Substrates, das nachweislich Ladungsdichte auf das Graphen überträgt und dessen Bandstruktur beeinflusst und verändert.^{88, 181, 197} Durch die Dotierung verschiebt sich das Fermi-Niveau in der elektronischen Struktur des Graphen. Dies führt folglich zu einer Verschiebung aller Signale in den Photoelektronenspektren, deren Energie sich auf das Fermi-Niveau bezieht. Das Interkalieren des Graphen mit Gold führt dazu, dass der Transfer von Ladungsdichte unterbunden und das Fermi-Niveau dementsprechend nicht vom Substrat beeinflusst wird. Die energetische Position der Graphensignale in UPS und XPS unterscheiden sich infolgedessen deutlich vor und nach erfolgter Interkalation. In Abbildung 4.27 sind die Photoelektronenspektren des Valenzelektronenbereichs sowie der C 1s-Region im Verlauf der Substratpräparation dargestellt. Wie schon aus Abbildung 4.15 bekannt, ist in dem mit der Ziffer 1 gekennzeichneten Spektrum des Valenzbandbereichs einer sauberen Ni(111)-Oberfläche lediglich ein breites Signal mit einer Bindungsenergie von 0,5 eV zu beobachten, das den Ni 3d-Zuständen zugeordnet werden kann. Begleitet wird dieses Signal von dem charakteristischen Satelliten bei 6,0 eV. Ebenfalls bereits aus Kapitel 4.2.1 bekannt ist das Entstehen des breiten Signals bei 9,9 eV in Spektrum 2, dem Graphen π -Bandes am Γ -Punkt bei Detektion der senkrecht zur Substrat-Oberfläche emittierenden Elektronen. Auch hier ist die bereits beschriebene Änderung des Intensitätsverhältnisses in den Ni 3d-Signalen zu beobachten. Gleichzeitig dazu tritt im dazugehörigen Spektrum der zuvor strukturlosen C 1s-Region ein einzelnes Signal bei 284,8 eV auf, das eine leichte Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien aufweist. In den Spektren mit der Ziffer 3 ist die Situation nach Aufdampfen der rund 0,5 nm dicken Goldschicht (etwa eine Monolage) auf die auf Ni(111) erzeugte Graphenschicht dargestellt. In der Valenzbandregion treten zusätzliche Signale im Bereich zwi-

schen 2 eV und 8 eV auf, die von den Au 5d-Orbitalen stammen. Durch die zusätzliche Deckschicht ist eine deutliche Abschwächung des Graphen π -Bandes und der Ni 3d-Signale der darunter liegenden Schichten zu beobachten.

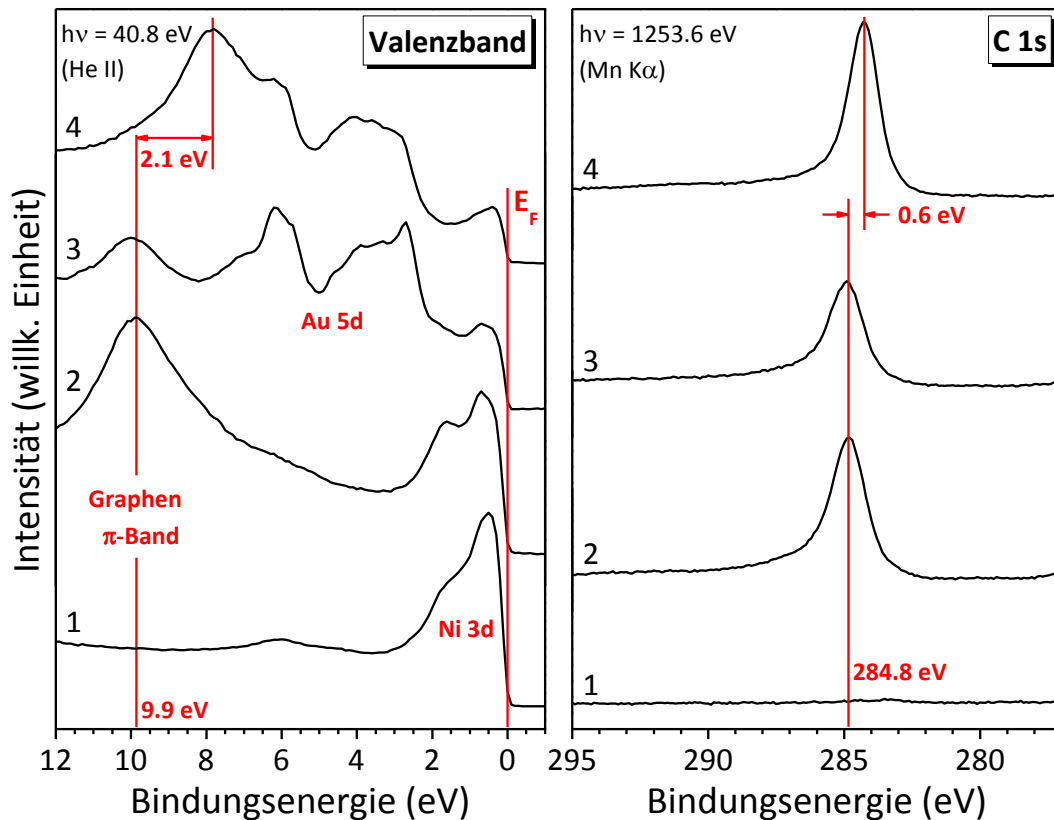


Abbildung 4.27 Photoelektronenspektren der Valenz- und C1s-Regionen im Verlauf der Präparation von mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) (1: saubere Ni(111)-Oberfläche; 2: Graphen auf Ni(111); 3: Gold auf Graphen aufgedampft; 4: Gold interkaliert unter Graphen durch Heizen).

Gleiches wird auch vom C 1s-Signal des Graphen erwartet und im zugehörigen Spektrum beobachtet. Die Spektren wurden jeweils durch die Anzahl der Messdurchläufe dividiert um eine einheitliche Intensitätsskala zu erlangen. Hier sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Signalintensität von vielen zusätzlichen Faktoren abhängt, wie der Positionen von Probe und Röntgenröhre. Diese wurden versucht nach jedem weiteren Präparationsschritt so exakt wie möglich einzustellen. Die Darstellung der C 1s-Spektren in Abbildung 4.27 soll dementsprechend lediglich qualitativ den Trend widerspiegeln. Nach dem Heizen der Probe ist im Valenzbandspektrum eine Verschiebung des nun wieder deutlich intensiver auftretenden Graphen π -Bandes um 2,1 eV zu geringeren Bindungsenergien zu erkennen.²⁰⁴ Die Au 5d-Signale zeigen in Spektrum 4 aufgrund der Interkalation unter das Graphen eine geringere Intensität. Ähnliches wird für die Ni 3d-Signale beobachtet, deren

Intensität jedoch von einer neuen Anordnung der darüber liegenden Deckschichten nicht weiter betroffen sein sollte. Dass die Nickel-Signale dennoch geschwächt aus dem Interkalationsprozess hervorgehen könnte ein Hinweis auf eine geschlosseneren Anordnung der Goldatome auf dem Ni(111)-Substrat verglichen mit der Anordnung auf Graphen sein. Durch die vollständigere Abdeckung des Substrates würde dessen Signal folglich besser geschwächt. Die Frage, ob diese Anordnung dabei allein durch das Erhitzen erreicht wird oder ob auch der Wechsel von Graphen zu Ni(111) als Substrat und dem damit zusammenhängende Unterschied in der Oberflächenenergie eine Rolle spielt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Eine Zunahme der Intensität der Graphensignale ist auch in den C 1s-Spektren sichtbar. Auch hier erscheint das Signal nach dem Interkalationsprozess wieder mit höherer Intensität. Analog zu π -Band-Signal im Valenzbereich ist auch das C 1s-Signal zu geringerer Bindungsenergie verschoben. Die Verschiebung ist mit 0,6 eV im Vergleich zu der des π -Bandes jedoch verhältnismäßig gering. Diese unterschiedliche Verschiebung der Rumpf- und Valenzniveaus macht auf eindruckliche Weise deutlich, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Substrat nicht allein um eine Dotierung des Graphen durch einen Ladungstransfer vom Substrat handelt, sondern dass durch diesen Kontakt die komplette elektronische Struktur des Graphen modifiziert wurde.⁸⁸ Von einer Verschiebung der Signale ist daher kaum zu sprechen, da sich eher um in Folge der Wechselwirkung neu entstandene Zustände handelt, die somit durchaus unterschiedliche energetische Abstände von ihren Ausgangsniveaus haben können.

Wie in Kapitel 4.2.1 bereits beschrieben kann die Austrittsarbeit des Graphen auf einer Ni(111)-Oberfläche durch eine Verschiebung der Elektronendichte der delokalisierten π -Elektronen des Graphen erklärt werden, wodurch senkrecht zur Graphen-Ebene ein Potential auftritt, das dem Oberflächenpotential des Ni(111)-Substrates entgegengerichtet ist (Abbildung 4.28 b). Diese Art der Wechselwirkung tritt bei Kontakt mit reaktiven Oberflächen auf und wurde neben Ni(111) auch auf TiC(111) beobachtet.¹⁸¹ Beim Kontakt mit inerten Oberflächen wird diese Wechselwirkung nicht beobachtet und die darauf befindliche Graphenschicht besitzt eine Austrittsarbeit, die der von freistehendem Graphen entspricht (4,6 eV). Genau dieses Verhalten wird für Graphen auf Ni(111) nach der Interkalation mit Gold beobachtet (Abbildung 4.28 c).

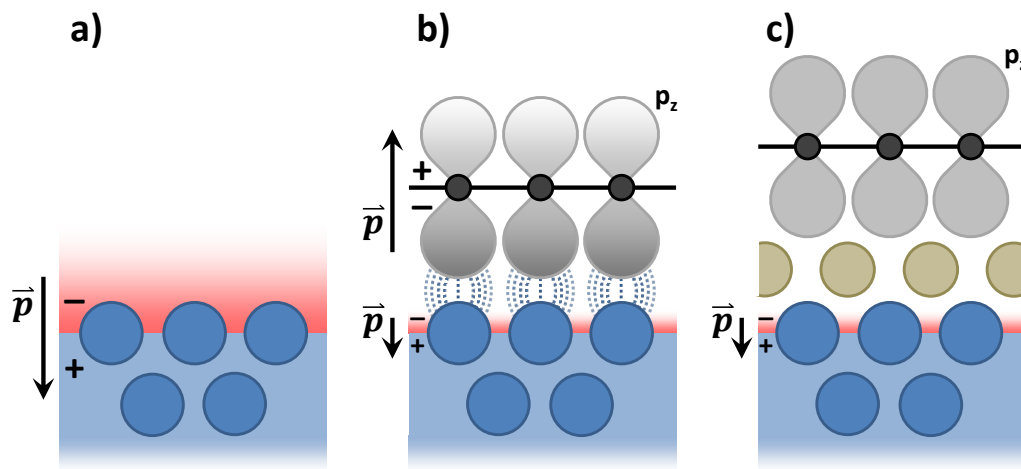


Abbildung 4.28 Schematische Darstellung der zur Austrittsarbeit beitragenden, an einer Ni(111)-Oberfläche auftretenden Potentiale ohne (a) und mit (b) einer darauf präparierten Graphenschicht, sowie nach der Interkalation mit Gold (c).

Die Spektren mit den Ziffern 1 und 2 in Abbildung 4.29 entsprechen den bereits aus Abbildung 4.18 bekannten Valenzbandspektren einer sauberen Ni(111)-Oberfläche mit einer Austrittsarbeit von 5,3 eV sowie einer darauf präparierten Graphenschicht mit einer Austrittsarbeit von 4,2 eV. Das darauf folgende Spektrum mit der Ziffer 3 zeigt das Valenzbandspektrum der Probe nach Aufdampfen einer 0,5 nm dicken Goldschicht. Die Austrittsarbeit von 5,0 eV entspricht dabei recht genau dem Wert für aufgedampft, polykristallines Gold.^{205, 206} Die Austrittsarbeit der (111)-Oberfläche eines Gold-Kristalls hätte dagegen einen Wert von 5,31 eV, sehr ähnlich dem von Ni(111).²⁰⁵ Daraus kann abgeleitet werden, dass Gold keine hexagonal geordnete Schicht auf der hexagonalen Graphenschicht bildet, was aufgrund des Verhältnisses der Gitterkonstanten von Graphen und Gold nicht weiter verwunderlich ist. Nach dem Heizen der Probe interkaliert das Gold unter das Graphen und es wird das in Abbildung 4.29 gezeigte Spektrum mit der Ziffer 4 erhalten. Die Austrittsarbeit beträgt nach diesem Präparationsschritt 4,8 eV und entspricht damit annähernd dem erwarteten Wert von freistehendem Graphen.¹⁸¹ Die interkalierte Goldschicht hat demnach das Graphen vom elektronischen Einfluss des Ni(111)-Substrats entkoppelt.

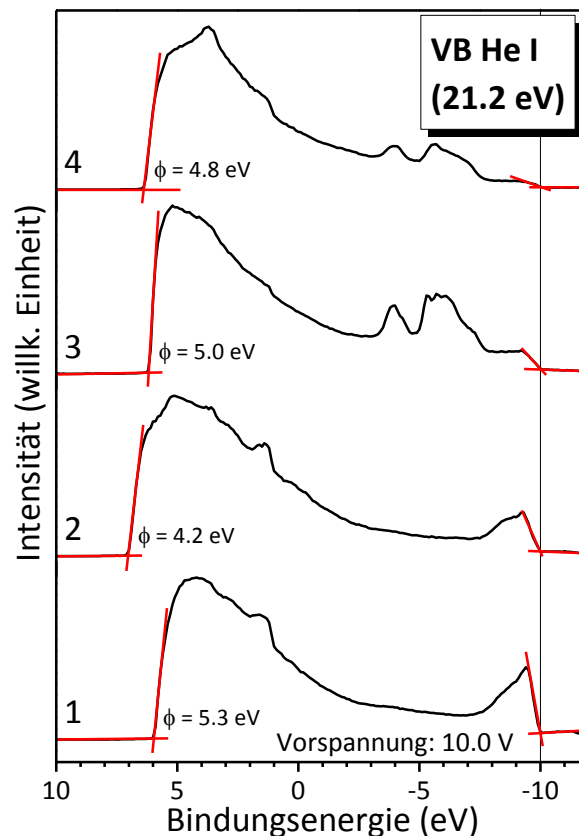


Abbildung 4.29 Photoelektronen-Spektren über den kompletten mit He I-Strahlung (21,2 eV) erfassbaren Valenzband-Bereich von 1. einer gereinigten Ni(111)-Oberfläche, 2. einer darauf erzeugten Graphenschicht, 3. nach Aufdampfen einer Goldschicht auf das Graphen und 4. Nach Interkalation des Goldes unter das Graphen. Mit roten Linien sind jeweils der Ansatz der Sekundärelektronen und die Fermi-Energie konstruiert, woraus nach Gleichung 2.21 die angegebenen Austrittsarbeiten ϕ errechnet werden können.

Diese Entkopplung des Graphen vom Einfluss des Ni(111)-Substrats durch die Gold-Interkalation hat auch deutliche Auswirkungen auf die Ramanspektren. Abbildung 4.30 zeigt das Spektrum des mit Gold interkalierten Graphen im Vergleich zu dem bereits bekannten Ramanspektrum der Graphenschicht auf Nickelfolie. In beiden Spektren sind deutlich die drei in Kapitel 4.2.1 diskutierten charakteristischen Signale D, G und G' zu erkennen. Die Interkalation mit Gold hat die Dotierung des Graphen durch das Ni(111)-Substrat aufgehoben und somit die durch die Dotierung verhinderten Übergänge (vergleiche Abbildung 4.20) wieder ermöglicht. Beim Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 4.30 fällt das unterschiedliche Intensitätsverhältnis zwischen den Signalen D und G auf. Da zu Signal D unter anderem die elastische Streuung an Defektstellen beiträgt lässt die höhere relative Intensität von D im Spektrum des interkalierten Graphen auf eine höhere Anzahl von Defekten schließen. Dass der Intensitätsunterschied nicht auf eine

möglicherweise andere Zahl der ebenfalls zu Signal D beitragenden iTO-Phononen schließen lässt kann durch das vergleichbare Intensitätsverhältnis von G und G' widerlegt werden. Zu G' tragen ausschließlich Streuprozesse an iTO-Phononen bei und das G / G'-Verhältnis ist in beiden Spektren nahezu gleich. Da in den Spektren des nicht interkalierten Graphen auf Ni(111) kein D-Signal, das Aussage über die Defektkonzentration gemacht hätte, zu beobachten ist kann keine Aussage darüber gemacht werden ob das Graphen schon vor der Interkalation eine hohe Zahl an Defekten aufgewiesen hat oder ob diese erst durch die Interkalation entstanden sind. Wie in Kapitel 4.2.1 schon erwähnt deutet das beobachtete G / G'-Verhältnis außerdem darauf hin, dass das Graphen auf Ni(111) auch vor der Interkalation möglicherweise nicht einlagig vorliegt. Damit schließt sich diese Beobachtung den Befunden aus Schichtdickenberechnung und der gefundenen Austrittsarbeit an.

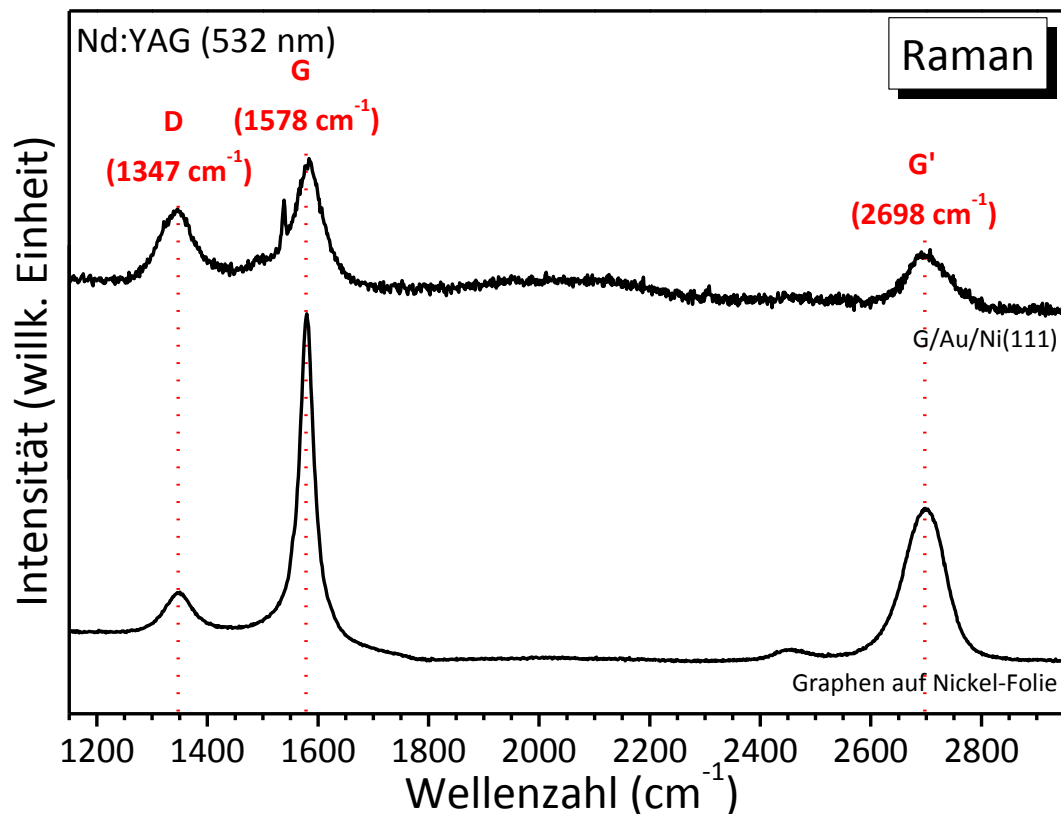


Abbildung 4.30 Ramanspektrum einer mit Gold interkalierten Graphenschicht, präpariert auf einer Ni(111)-Oberfläche, angeregt mit einem frequenzgedoppelten Nd:YAG Laser mit der Wellenlänge 532,1 nm. Darunter zum Vergleich das Spektrum einer auf Nickel-Folie präparierten Graphenschicht.

4.3.2. Verhalten der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu Graphen/Gold/Ni(111)

4.3.2.1. Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren der C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen von CoPc-Schichten unterschiedlicher Dicke sind in Abbildung 4.31 dargestellt und jeweils nach steigender CoPc-Schichtdicke aufgetragen. Wie in den vorangegangenen Abbildungen wird auch hier Wert auf den qualitativen Vergleich der spektralen Strukturen gelegt und diese dazu jeweils auf ihre maximale Intensität normiert.

Das unterste der C 1s-Spektren zeigt das Kohlenstoff-Signal der bereits mit Gold interkalierten Graphenschicht auf einer Ni(111)-Oberfläche, deutlich zu erkennen an der Verschiebung zu geringerer Bindungsenergie (284,2 eV) verglichen zu Graphen auf Ni(111). Auch hier ist die typische Asymmetrie des Signals zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Das in C 1s-Spektren von Graphen bekannte, als Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien auftretende Signal von Fragmenten des Propens ist im Spektrum des mit Gold interkalierten Graphens nicht zu beobachten. Woran das liegt kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass diese Propen-Fragmente durch eine möglicherweise stärkere Bindung zum Substrat von der Interkalation mit Gold nicht betroffen sind, somit auch nach erfolgter Interkalation unter dem Gold verbleiben und dadurch deutlich an ihrer sonst schon geringen Intensität einbüßen. Des Weiteren wäre es möglich, dass die Propen-Fragmente durch die Interkalation bei höherer Temperatur nachträglich zu Graphen umgewandelt werden, wie bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert wurde.¹⁷⁹ Mit zunehmender CoPc-Schicht ist analog zu den Spektren auf Graphen in Abbildung 4.22 eine Überlagerung des Graphensignals mit einem Signal der charakteristischen C 1s-Struktur der Phthalocyanine zu erkennen. Für die in Abbildung 4.31 zur Veranschaulichung dazu angestrebten Peakfits wurde die Form des Graphensignals aus dem unteren Spektrum für den Fit der weiteren Schichten übernommen und durch vier weitere Signale für die C₁- und C₂-Spezies und deren Satelliten des CoPc ergänzt, wobei die aus Kapitel 4.1.1 bekannten Vorgaben berücksichtigt wurden. Bei höherer Bindungsenergie (285,4 eV) wächst mit zunehmender Schichtdicke das Signal der C₂-Kohlenstoffe an, das Signal der C₁-Kohlenstoffe bei 284,0 eV überlagert sich dagegen mit dem Graphensignal. Mit zunehmender CoPc-Schichtdicke tritt außerdem das Satellitensignal der HOMO-LUMO-Anregung bei 287,4 eV auf. Wie aus den Peakfits in Abbildung 4.31 zu entnehmen ist trägt das Graphen auch bei der dicksten CoPc-Schicht noch zu dem Signal der C₁-Kohlenstoffe bei. Dies kann unter anderem mit einer Schichtdicke kleiner der Informationstiefe der XPS (3 λ ~ 6 nm) erklärt werden. Mit Änderung der Schichtdicke tritt keine energetische Verschiebung der C 1s-Signale der C₁- und C₂-Kohlenstoffe auf.

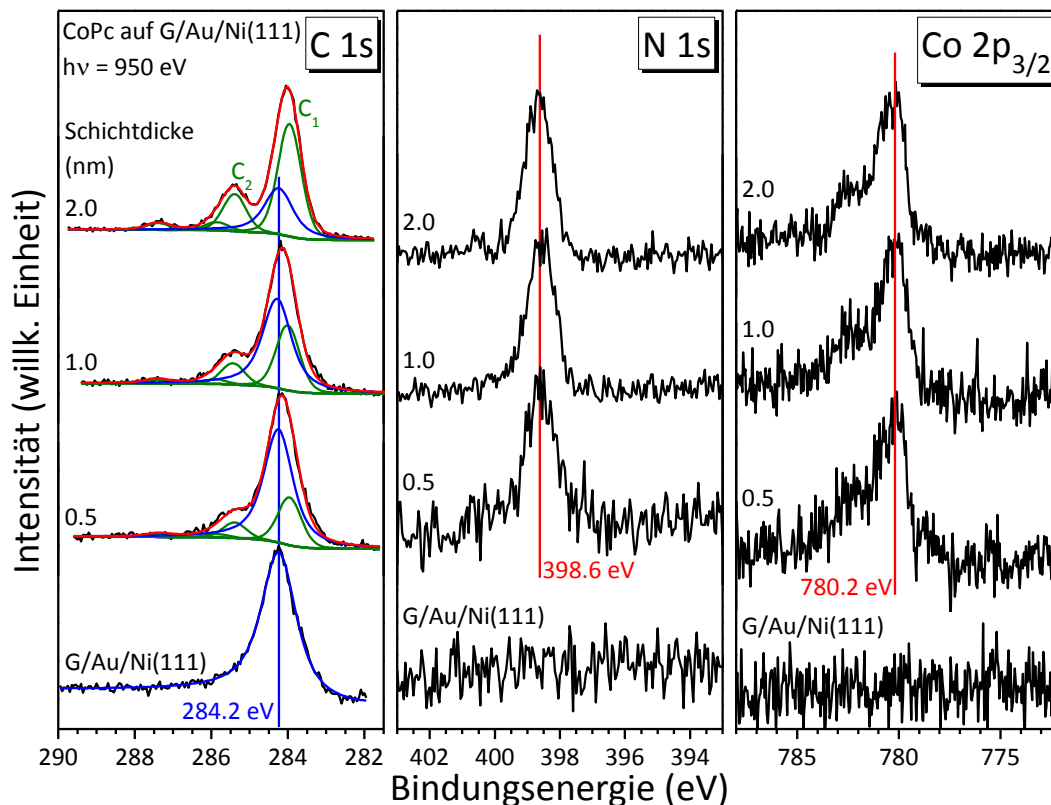


Abbildung 4.31 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Co 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten CoPc auf mit Gold interkaliertem Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke.

In den Spektren der N 1s-Regionen tritt mit dem Aufbringen der ersten CoPc-Schicht ein einzelnes Signal bei 398,6 eV auf. Dies entspricht ziemlich genau den bereits für CoPc auf Ni(111) wie auch auf Graphen/Ni(111) gefundenen Werten. Mit fortschreitender Schichtdicke ist für das N 1s-Signal keine Änderung zu beobachten. Gleiches ist für die Spektren der Co 2p_{3/2}-Region zu sagen. Mit Aufbringen der ersten CoPc-Schicht tritt hier das strukturreiche Signal des Co²⁺ auf, dessen Hauptsignal bei einer Bindungsenergie von 780,2 eV auftritt. Das ungünstige Verhältnis von Messsignal und Rauschen erschwert genaue Aussagen über die im Spektrum auftretenden Strukturen. Trotzdem ist wie für CoPc auf Ni(111) und Graphen/Ni(111) auch hier als deutlichste Ausprägung der Multiplettstruktur ein Signal bei 782,5 eV zu erkennen. Mit zunehmender Schichtdicke sind außer dem besseren Verhältnis zwischen Messsignal und Rauschen in den Spektren durch die steigende Anzahl der Emitter keine Veränderungen in Signallage oder Spektralform zu beobachten. Der Ansatz der niederenergetischen Seite des Signals der dünnsten Schicht (0,5 nm) könnte als Grenzflächenspezies interpretiert werden, weißt aber weder die energetische Verschiebung noch die dominierende Intensität des Grenzflächensignals in den entsprechenden Spektren von CoPc auf Ni(111) und Graphen/Ni(111) auf. Die

Qualität des Spektrums erlaubt jedoch auch dazu keine stichhaltigere Aussage. Als mögliche Ursache für das Auftreten einer schwachen Grenzflächenspezies wären die Wechselwirkung von CoPc mit Gold an Defektstellen des Graphen oder mit dem beim Interkalationsprozess auf dem Graphen verbleibendem Gold-Überschuss zu nennen. Wie bereits mehrfach erwähnt zeigt CoPc auf Goldsubstraten ebenfalls eine Grenzflächenspezies.²⁰⁷ Sollten solche Wechselwirkungen jedoch stattfinden würde man deren Einfluss, wie schon für CoPc auf Ni(111) und Graphen/Ni(111), auch in den Absorptionsspektren beobachten. Das ist jedoch nicht der Fall, wie in Kapitel 0 behandelt werden wird.

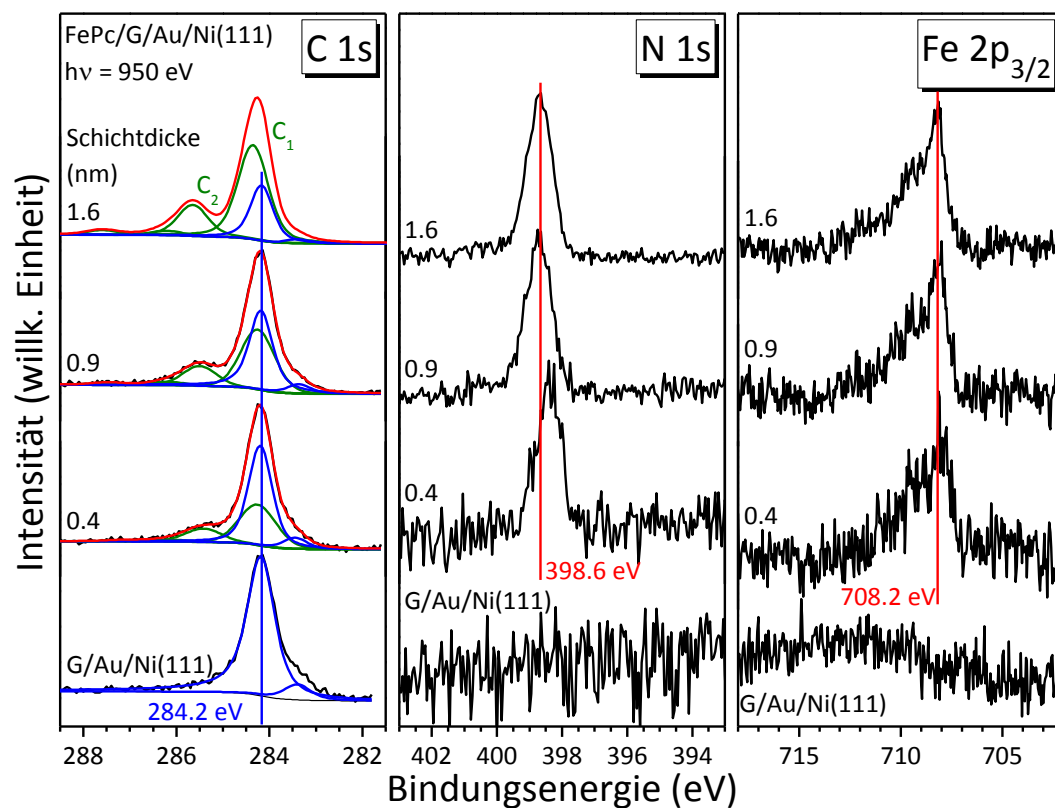


Abbildung 4.32 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Fe 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten FePc auf mit Gold interkaliertem Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke.

FePc zeigt auf dem Substrat von mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) ein dem CoPc sehr ähnliches Verhalten. Mit einer Bindungsenergie von 284,2 eV zeigt sich auch in den C 1s-Spektren in Abbildung 4.32 deutlich der Einfluss der Goldinterkalation auf das Graphen. Das einzelne Signal zeigt die bekannte Asymmetrie hin zu höheren Bindungsenergien. Zur vollständigen Beschreibung des Signals durch einen Peakfit ist auch hier ein zusätzliches Signal bei 283,4 eV durch Fragmente des Propens zu berücksichtigen. Wie bei CoPc, aber auch FePc auf Graphen/Ni(111), ist mit steigender FePc-Schichtdicke das Entstehen des Signals der C₂-Kohlenstoffe bei 285,4 eV und der Über-

gang des gesamten Signals in das C 1s-Spektrum des Eisen-Phthalocyanin zu erkennen. Mit dem Zunehmen der Schichtdicke verschiebt sich das Signal der C₂-Kohlenstoffe um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien während die Energie des C₁-Signals lediglich eine Verschiebung um 0,1 eV erfährt. Der energetische Abstand zwischen C₁ und C₂ ändert sich dementsprechend von 1,2 eV auf 1,3 eV, ein Verhalten, wie es bereits bei FePc auf Ni(111) beobachtet wurde. Im Fall der FePc -Moleküle auf der Ni(111)-Oberfläche wurde diese Verschiebung durch ein Verbiegen der Moleküle an der Substratoberfläche erklärt. Auch hier geht aus dem Peakfit der dicksten FePc-Schicht (1,6 nm) hervor, dass die Schicht noch nicht die Dicke erreicht hat um das Graphensignal vollständig zu unterdrücken und dieses dadurch weiterhin dem Signal der C 1s-Kohlenstoffe überlagert ist.

Das einzelne Signal der N 1s-Region tritt für die 1,6 nm dicke FePc-Schicht auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) bei einer Bindungsenergie von 398,6 eV auf. In der Schicht an der Grenzfläche (0,4 nm) verschiebt dieses Signal durch eine bessere Abschirmung aufgrund von Polarisierungseffekten um 0,2 eV zu geringeren Energien. Die Änderung der Schichtdicke hat keinen Einfluss auf die Form des N 1s-Signals. Die Schulter auf der höherenergetischen Seite des Signals der dünnsten Schicht mit 0,4 nm kann starkem Rauschen zugeordnet werden.

Die Form des strukturreichen Multiplet-Signals der Fe 2p_{3/2}-Region der dicksten FePc-Schicht mit seiner höchsten Intensität bei 708,2 eV stimmt mit den Spektren bereits bekannter Systeme überein. Wie für FePc auf Graphen/Ni(111) sind auch nach der Interkalation mit Gold keine eindeutigen Hinweise auf eine Grenzflächenspezies durch Ladungstransfer vom Substrat aus den Spektren geringerer Schichtdicke zu entnehmen. Die Spektren der Fe 2p-Region nach Aufbringen der FePc-Schichten wurden mit dem Untergrundspektrum korrigiert.

Für das System MnPc auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111) ergab sich keine Möglichkeit der Messung am Synchrotron. Aus diesem Grund sind die in Abbildung 4.33 dargestellten Photoelektronenspektren der C 1s-, N 1s- und Mn 2p_{3/2}-Regionen im Labor des Arbeitskreis Chassé mit einer von den bisher gezeigten Spektren verschiedenen Anregungsenergie (Mg K α -Strahlung mit 1253,6 eV) aufgenommen worden. Neben der anderen Anregungsenergie unterscheidet sich der Messaufbau im Tübinger Labor durch einen anderen Analysator, was sich in der geringeren Auflösung der Spektren und der größeren Halbwertsbreite der Signale bemerkbar macht. Deutlich zu sehen ist das in der Form des C 1s-Signals der 3,7 nm dicken FePc-Schicht auf interkaliertem Graphen. Über einen Peakfit lässt sich die Form des Spektrums durch die vier Signale der C₁- und C₂-Kohlenstoffe sowie deren Satelliten erklären. Das Intensitätsverhältnis von C₁ und C₂ inklusive ihrer Satelliten ergibt sich exakt zu dem erwarteten Verhältnis 1 : 0,33. Der im Vergleich zu anderen Schichten ähnlicher Dicke sehr geringe Abstand zwischen dem C₁- und dem C₂-Signal ist ebenfalls durch die geringe Auflösung bedingt. Während des Aufdampfens zeigen die C 1s-Spektren denselben Verlauf wie bereits die Spektren für

CoPc und FePc auf demselben Substrat. Das interkalierte Graphen zeigt ein einzelnes Signal bei 284,2 eV mit einer leichten Asymmetrie zu höherer Bindungsenergie. Für ein Signal von während der Graphensynthese zu Fragmenten zerfallenem Propen auf der niederenergetischen Seite des Signals gibt es keine Hinweise. Mit zunehmender Schichtdicke zeichnet sich an der Flanke bei größerer Bindungsenergie die den C₂-Kohlenstoffen zuzuordnende Schulter ab. Im Verlauf der Aufdampfschritte ist keine Verschiebung des Signalmaximums zu beobachten.

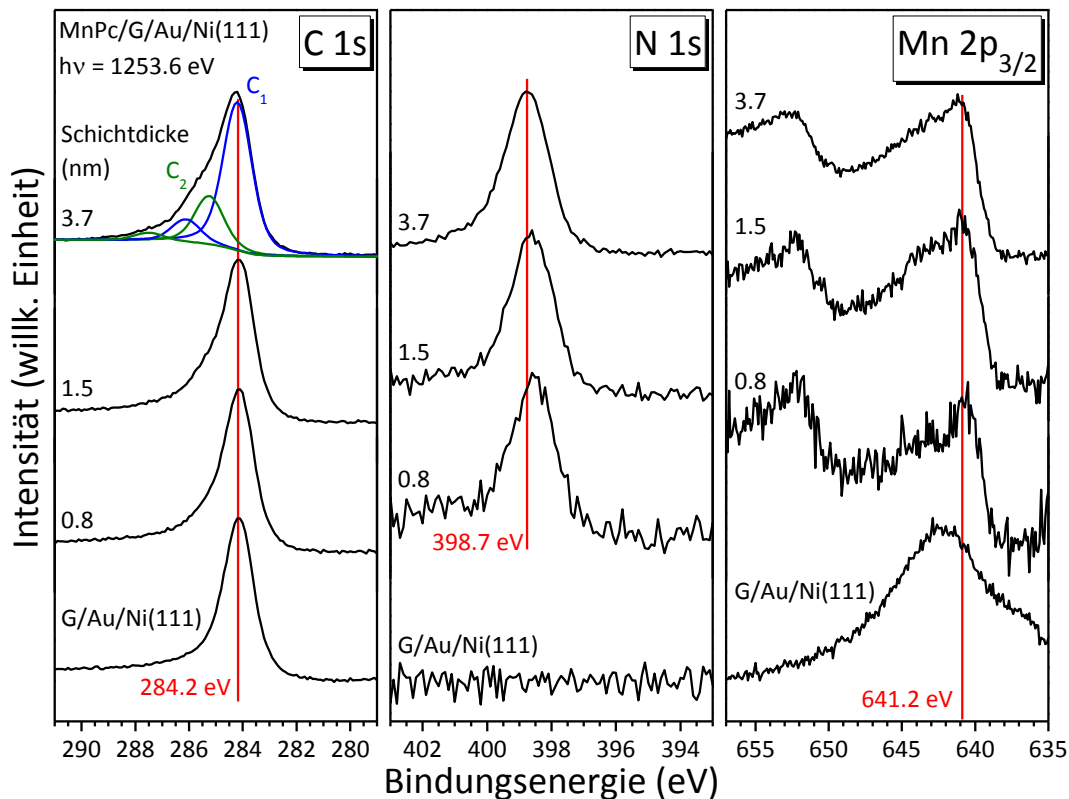


Abbildung 4.33 Detail-Spektren der C 1s-, N 1s- und Mn 2p_{3/2}-Regionen von verschiedenen Schichten MnPc auf mit Gold interkaliertem Graphen/Ni(111), aufgetragen nach steigender Schichtdicke.

Verglichen mit den N 1s-Spektren von MnPc auf Ni(111) und Graphen/Ni(111) erscheint nach der Interkalation in Abbildung 4.33 lediglich ein einzelnes Signal bei 398,7 eV in den Photoelektronenspektren aller Schichten. In der Form des Signals unterschieden sich diese nicht. Es ist lediglich die bereits für andere Systeme beschriebene Verschiebung an der Grenzfläche zu Graphen um 0,2 eV zu geringerer Bindungsenergie zu beobachten. Die fehlende Grenzflächenspezies in den N 1s-Spektren deutet dementsprechend auch auf ein Ausbleiben von Wechselwirkungen mit Ladungstransfer hin. Diese können ohne entsprechende Absorptionsspektren der N K-Kante jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Aussage der Mn $2p_{3/2}$ -Spektren in Bezug auf eine mögliche, durch Ladungstransfer bedingte Grenzflächenspezies ist ebenfalls begrenzt. Hier liegt das Problem bei dem zur Interkalation des Graphen benutzen Gold, das in der Mn $2p_{3/2}$ -Region ein intensives Au $4p_{1/2}$ -Signal hervorruft, wie im unteren Spektrum dieser Region in Abbildung 4.33 zu sehen ist und auch bereits von dem System MnPc auf Goldfolie bekannt ist.¹⁵⁵ In den Spektren der Mn $2p_{3/2}$ -Region nach Aufbringen der MnPc-Schichten wurde dieser durch Gold hervorgerufene Untergrund korrigiert, um den Anteil des Mn $2p_{3/2}$ -Signals an diesen Spektren sichtbar zu machen. Dabei wird deutlich, dass sich das Mn $2p_{3/2}$ -Signal mit zunehmender Schichtdicke kaum verändert. Das Signal erfährt im Kontakt mit dem Substrat eine geringe Verschiebung von 0,2 eV zu geringeren Bindungsenergien aufgrund von Polarisierungseffekten. Die Multiplettstruktur des Mn $2p_{3/2}$ -Signals zeigt geringe Unterschiede in Spektren unterschiedlicher Schichtdicke. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Zusammenhang mit der Untergrundkorrektur besteht. Bei 652,3 eV ist das zum Mn $2p_{3/2}$ -Signal gehörende Mn $2p_{1/2}$ -Signal zu erkennen.

4.3.2.2. Röntgenabsorptions-Spektren

Das Einführen einer Graphenschicht zwischen die Phthalocyanin-Schichten und das Substrat Ni(111) hatte einen großen Einfluss auf die Eigenschaften und Wechselwirkungen, die anhand der N K- und Metall L-Absorptionsspektren dieser Systeme beobachtet werden konnten. Dieser Einfluss reichte von Änderungen der Molekül-Orientierung bis zur Unterbindung von Ladungstransfers vom Substrat auf die Moleküle. In den vorangegangenen Kapiteln zeigte die Interkalation des Graphen mit Gold ebenfalls großen Einfluss, sowohl auf die Eigenschaften des Graphen in Form einer Aufhebung der Dotierung durch das Substrat und damit verbundenem Auftreten der charakteristischen Ramansignale und einer starken Änderung der Austrittsarbeit, als auch einen Einfluss auf die Wechselwirkung der Phthalocyanin-Schichten mit dem Substrat in den Photoelektronenspektren, insbesondere im Fall des CoPc. Ob sich dieser Einfluss auch in den Absorptionsspektren wiederfindet soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Beginnend mit den Absorptionsspektren der N K-Kante von CoPc auf interkaliertem Graphen, dargestellt in Abbildung 4.34, zeigt sich wie bei den entsprechenden Spektren von CoPc auf Graphen die deutlich ausgeprägtere Anisotropie der Resonanzsignale verglichen zu CoPc auf Ni(111). Die Spektren in der linken Spalte von Abbildung 4.34 zeigen beides Mal maximale Intensität der senkrecht zur Molekülebene stattfindenden Übergänge in die π^* -Orbitale bei streifend einfallendem p-polarisiertem Synchrotronlicht, wogegen in die in der Molekülebene liegenden σ^* -Orbitale Übergänge bei senkrechtem Lichteinfall stattfinden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Moleküle, wie schon auf Graphen, flach auf der Substratoberfläche liegen. Die Spektren bei streifendem Lichtein-

fall zeigen die scharfen Resonanzen A bis D, wobei B nur als Schulter an der Seite höherer Photonenergie von Resonanz A zu erkennen ist. Bei senkrechtem Lichteinfall treten dagegen die Resonanzen E und F auf, die im Vergleich zu den π^* -Übergängen deutlich breiter erscheinen. Insgesamt entsprechen die Spektren sehr gut den Spektren aus bereits betrachteten Systemen sowie CoPc auf Substraten wie Ag(111) oder Au(100). Die Spektren der 0,5 nm dicken Schicht zeigen einen unüblichen Anstieg zum höherenergetischen Ende hin. Dieser hängt mit den direkt an den gezeigten Energiebereich anschließenden Resonanzen zweiter Ordnung der Ni L-Kanten des Substrats zusammen, die insbesondere den Untergrundverlauf in den Spektren der dünnsten Schichten mit schwacher Signalintensität deutlich beeinflussen.

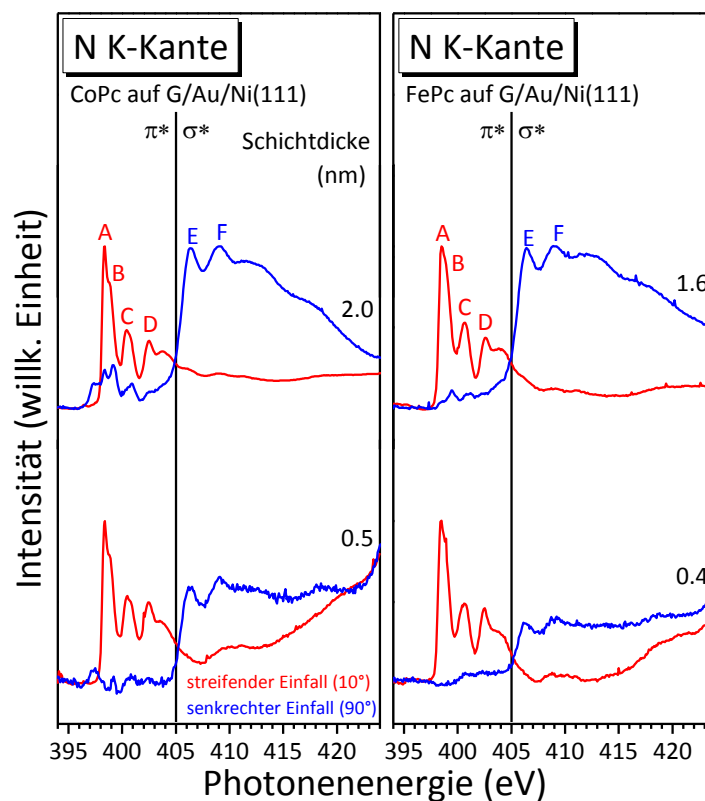


Abbildung 4.34 Röntgen-Absorptionsspektren der N K-Kante von CoPc und FePc auf mit Gold interkaliertem Graphen/Ni(111) für Schichten nahe der Grenzfläche und für Schichten von mehreren Nanometern Dicke. Es ist jeweils ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Die Spektren für streifenden und senkrechten Lichteinfall sind ansonsten nahezu unabhängig von der Schichtdicke. Der Kontakt zum Substrat scheint dementsprechend keinen Einfluss auf die Orientierung sowie die elektronische Struktur an den Stickstoffatomen des CoPc zu haben. Einen deutlicheren Unterschied zwischen der Schicht nahe der

Grenzfläche und der dickeren Schicht zeigt jedoch die verbleibende Intensität im Bereich der π^* -Resonanzen bei senkrecht einfallendem Licht. Diese Signale wurden weiter oben zum einen möglichen Übergängen in in der Molekülebene liegende Orbitale, deren Anregungsenergie im π^* -Bereich liegen, zum anderen aber einer nicht vollständig liegenden Molekülanordnung zugeordnet. Desweiteren liegen im Fall von CoPc Übergänge zweiter Ordnung der Co L_2 -Kante in dieser Energieregion, die durch die von der Schichtdicke abhängigen Anzahl von Absorptionszentren (Cobalt-Atome) die auftretende Signalintensität bedingen können.

Die N K-Absorptionsspektren von FePc zeigen ebenfalls einheitliche Verläufe für alle Schichtdicken. Mit maximaler Intensität der π^* -Übergänge bei streifendem und der σ^* -Übergänge bei senkrechtem Lichteinfall kann für beide FePc-Schichten auf interkaliertem Graphen von flach auf dem Substrat liegenden Molekülen ausgegangen werden. Die Spektren streifenden Lichteinfalls zeigen für beide Schichten die Signale A bis D, in den Spektren senkrechten Lichteinfalls treten die Signale E und F auf, in Übereinstimmung mit den Spektren von FePc auf anderen Substraten. Auch hier tritt vor allem im Spektrum geringer Schichtdicke der durch die Anregung zweiter Ordnung der Ni L-Kante entstehende Anstieg des Untergrundes am höherenergetischen Ende des Spektrums auf. Die für FePc auf Ni(111) sehr deutlich auftretenden und auf Graphen schon kaum mehr vorhandenen π^* -Intensitäten bei senkrecht einfallendem Licht sind nach der Interkalation ebenfalls sehr schwach ausgeprägt. Dies lässt wie schon für FePc auf Graphen auf eine hochgradig orientierte Ausrichtung der Moleküle schließen. Spektrale Unterschiede zwischen den Spektren der verschiedenen Schichten sind nicht zu beobachten. Eine Wechselwirkung mit dem Substrat mit Einfluss auf die elektronische Struktur an den Stickstoffatomen des FePc kann dementsprechend ausgeschlossen werden.

Wie sich die elektronische Struktur der Zentralatome der Phthalocyanine an der Grenzfläche zu dem mit Gold interkalierten Graphen verhält soll anhand der Spektren in Abbildung 4.35 untersucht werden. Die Abbildung zeigt die Absorptionsspektren der Metall L-Kanten von CoPc und FePc für streifenden und senkrechten Einfall des p-polarisierten Synchrotronlichts, aufgetragen nach der Schichtdicke.

Beginnend mit CoPc tritt in den Spektren streifenden Lichteinfalls der Co L_3 -Kante in Abbildung 4.35 wie schon in den dickeren Schichten von CoPc auf Graphen/Ni(111) ein einzelnes Signal bei 778,3 eV auf, das in den Spektren mit A1 gekennzeichnet ist und in den vorangegangenen Kapiteln Übergängen in d_{z^2} -Orbitale mit a_{1g} -Symmetrie zugeordnet werden konnte. In den Spektren senkrechten Lichteinfalls zeigen die zwei Signale B2 (780,2 eV) und B3 (781,6 eV) maximale Intensität, während A1 hier zwar auftritt, wie auch bei CoPc auf Graphen aber nur mit deutlich geringerer Intensität. Diese spektrale Form der Spektren beider Winkel bleibt für alle Schichtdicken erhalten. Eine Intensitätsabnahme von B3 mit abnehmender Schichtdicke, wie auf den beiden anderen bisher betrachteten Substraten tritt nach der Interkalation mit Gold nicht auf. Ebenso bleibt das

Auftreten einer zusätzlichen A0-Spezies in den Spektren streifenden Lichteinfalls aus. Beides unterstreicht das bereits beobachtete Fehlen einer so gearteten Wechselwirkung mit dem Substrat, die den Ladungstransfer vom Substrat auf die organischen Moleküle und somit eine Hybridisierung oder das Füllen der an den genannten Übergängen beteiligten Orbitale bewirkt. Im Gegensatz zum Einführen einer Graphenschicht wirkt sich die Interkalation derselben demnach sehr deutlich auf den Ladungstransfer zwischen Ni(111) und CoPc aus, wie auch schon anhand der Photoelektronenspektren in Kapitel 4.3.2.1 vermutet und hier nun bestätigt wurde.

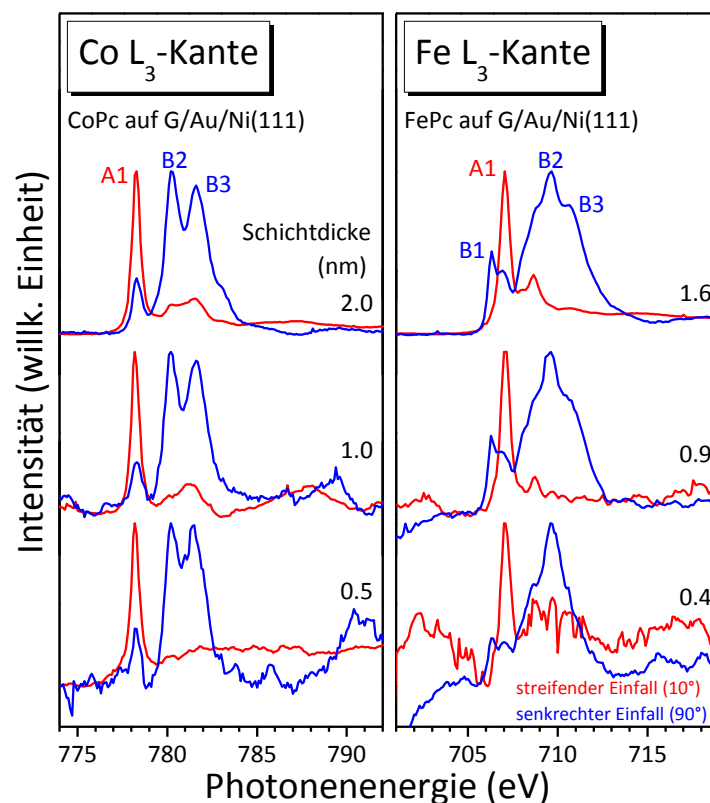


Abbildung 4.35 Röntgen-Absorptionsspektren der Metall L-Kanten von CoPc und FePc auf mit Gold interkaliertem Graphen/Ni(111) für unterschiedliche Schichten, jeweils aufgetragen nach ihrer Dicke. Es ist je ein Spektrum für die Extremfälle von streifendem (10° , rot) und senkrechtem Einfall (90° , blau) des p-polarisierten Synchrotron-Lichts dargestellt.

Die spektrale Form der Absorptionsspektren von FePc erfährt nach Interkalieren der Graphenschicht mit Gold kaum Änderungen zu den Spektren von FePc auf Graphen/Ni(111). Bei 707,1 eV zeigen die Spektren streifenden Lichteinfalls wie auch auf Ni(111) und auf Graphen/Ni(111) ein einzelnes Signal A1, das Übergängen in d_{z^2} -zugeordnet werden kann und bei diesem Winkel für flach auf dem Substrat liegende Moleküle maximale Intensität zeigt. In den Spektren senkrechten Lichteinfalls sind das

als B1 bezeichnete Doppelsignal mit seinen Maxima bei 706,3 eV und 707,0 eV sowie die Signale B2 und B3 zu erkennen, die wiederum zu einem breiten Signal verbunden sind, in dem die Übergänge von B2 das Maximum bei 709,6 eV darstellen während die Übergänge des B3 lediglich als Schulter an dessen Flanke bei 710,7 eV sichtbar werden. Wie schon auf Graphen ist auch hier mit abnehmender Schichtdicke kein A0-Signal an der Grenzfläche zu beobachten, das eine Hybridisierung von d-Zuständen der Eisenatome mit dem Substrat zur Ursache hätte. Stattdessen dominiert auch in der dünnsten Schicht weiterhin das A1-Signal das Spektrum streifenden Lichteinfalls. Lediglich das B3-Signal scheint im Spektrum senkrechten Lichteinfalls der dünnsten Schicht an Intensität verloren zu haben. Die Abnahme der Intensität dieser Resonanz kann mit dem Füllen der an diesen Übergängen beteiligten Orbitale erklärt werden, so dass ein Übergang in diese unmöglich wird. Gefüllt werden könnten die beteiligten Orbitale durch einen Ladungstransfer vom Substrat an der Grenzfläche. In diesem Fall deuten aber weder die Spektren der PES noch der NK-Absorption auf das Stattfinden eines solchen Transfers hin, wodurch die Abnahme der Intensität von B3 sehr ungewöhnlich ist. Die wahrscheinlichere Ursache ist ein Unterdrücken der B3-Resonanz der Spektren durch Überkompensation eines intensiven Untergrundsignals in dieser Energieregion bei der Untergrundkorrektur, die bei wenig intensiven Spektren wie dem hier betrachteten besonders zum Tragen kommt. Die Form des Doppelsignals B1 in den Absorptionsspektren senkrechten Lichteinfalls von FePc auf interkaliertem Graphen entspricht der des in Kapitel 4.2.2.2 auf Graphen gefundenen Signals, in dem das Maximum niedriger Energie dominiert und deutet im Gegensatz zu FePc auf Ni(111) auf eine ausgeprägtere liegende Orientierung der Moleküle auf dem Substrat hin.

4.3.3. Zusammenfassung von Kapitel 4.3

In Kapitel 4.3 wurde der Einfluss der Interkalation einer Graphenschicht mit Gold auf dessen Eigenschaften und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Wechselwirkung zwischen den Phthalocyaninen CoPc, FePc und MnPc untersucht.

Die Interkalation des Graphen mit Gold führt zu einer starken Verminderung der Wechselwirkungen zwischen der Graphenschicht und dem Substrat. Sichtbar wird dies durch eine Verschiebung der Signale in den Spektren von XPS und UPS, sowie dem Auftreten der charakteristischen Graphensignale in den Ramanspektren. Gleichzeitig nähert sich die Austrittsarbeit dem Wert von freistehendem Graphen an. Die Ramanspektren unterstützen die Annahme von Graphenschichten mit einer Dicke von mehr als einer Monolage.

Die Interkalation des Graphen mit Gold unterbindet jeglichen Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den darauf aufgebracht Molekülen CoPc, FePc und MnPc. In den Photoelektronenspektren sind keinerlei Grenzflächenspezies zu erkennen, die einen

eindeutigen Hinweis darauf gegeben hätten. Die für CoPc und FePc gemessenen Absorptionsspektren zeigen für beide weder Hinweise auf einen Ladungstransfer durch Verschwinden einzelner Resonanzen an der Grenzfläche noch für Hybridisierung durch das Entstehen von A0- oder B0-Resonanzen.

4.4. Bidirektionaler Ladungstransfer

Wie bereits für die Substratpräparation beschrieben kann auch für die aufgedampften Schichten der Übergangsmetallphthalocyanine die jeweilige Austrittsarbeit bestimmt werden. Damit lässt sich eine Aussage über die elektronische Situation an der Grenzfläche treffen, insbesondere im Hinblick auf die Energieniveausausrichtung und der möglichen Ausbildung eines damit einhergehenden Grenzflächendipols. In Abbildung 4.36 sind beispielhaft die Verläufe der Austrittsarbeit im während dem Aufbringen von CoPc auf die drei Substrate Ni(111), Graphen auf Ni(111) und mit Au interkaliertem Graphen auf Ni(111) als Funktion der Schichtdicke aufgetragen.

Auf dem Ni(111)-Substrat ist für CoPc eine Abnahme der Austrittsarbeit mit zunehmender Schichtdicke festzustellen. Dabei beginnt die Austrittsarbeit bei einem anfänglichen Wert von 5,3 eV für die saubere Ni(111)-Oberfläche und nähert sich für zunehmende CoPc-Schichtdicke einem Wert von 4,3 eV an, der sehr gut der Austrittsarbeit von CoPc auf verwandten Substraten wie Au(100) entspricht.²⁰⁷ Der Wert von 4,3 eV ist bereits bei einer Schichtdicke von etwa 1,6 nm erreicht. Die Differenz dieser beiden Werte ergibt an der Grenzfläche einen Dipol von -1,0 eV, der nicht allein durch eine einfache Reduktion der Austrittsarbeit des Substrates durch die Adsorption der organischen Moleküle (Push-Back-Effekt) erklärt werden kann. Das Ausmaß dieses Dipols ist nur durch einen zusätzlichen Beitrag zu erklären und deutet auf einen Elektronentransfer von der CoPc-Deckschicht zum Substrat hin.⁹⁶ Dies scheint jedoch den bereits gefundenen Beobachtungen aus den Co 2p-Photoelektronen- und Co L-Absorptionsspektren von CoPc auf Ni(111) in Kapitel 4.1.2 zu widersprechen, die auf einen Ladungstransfer vom Substrat zum Co-Atom zurückzuführen sind. Eine vergleichbare Situation ist für die Grenzfläche zwischen CoPc und einer Au(100)-Oberfläche bekannt.¹⁴⁹ Hier wird dem organischen Ringsystem des Phthalocyanin die Ausrichtung der Energieniveaus durch Ladungstransfer zum Substrat zugesprochen, während unabhängig davon eine Wechselwirkung zwischen dem Gold-Substrat und dem Cobalt-Zentralatom zu einem Ladungstransfer in entgegengesetzter Richtung vom Substrat auf das Zentralatom führt. Dass dieser zweite Ladungstransfer nur lokal am Cobalt-Atom wirkt konnte durch den Vergleich mit dem fluorierten F₁₆CoPc auf Au(100) gezeigt werden.¹⁴⁹ Die Rumpfelektronenniveaus des Phthalocyanin-Liganden erfahren darin durch die Fluorierung eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, während sich die Photoelektronenspektren der Co 2p-Region des F₁₆CoPc samt dem Grenzflächensignal nicht von dem des CoPc unterscheiden. Die

Wechselwirkung des Zentralatoms mit dem Substrat scheint demzufolge nicht von der Veränderung am Liganden beeinflusst zu werden.

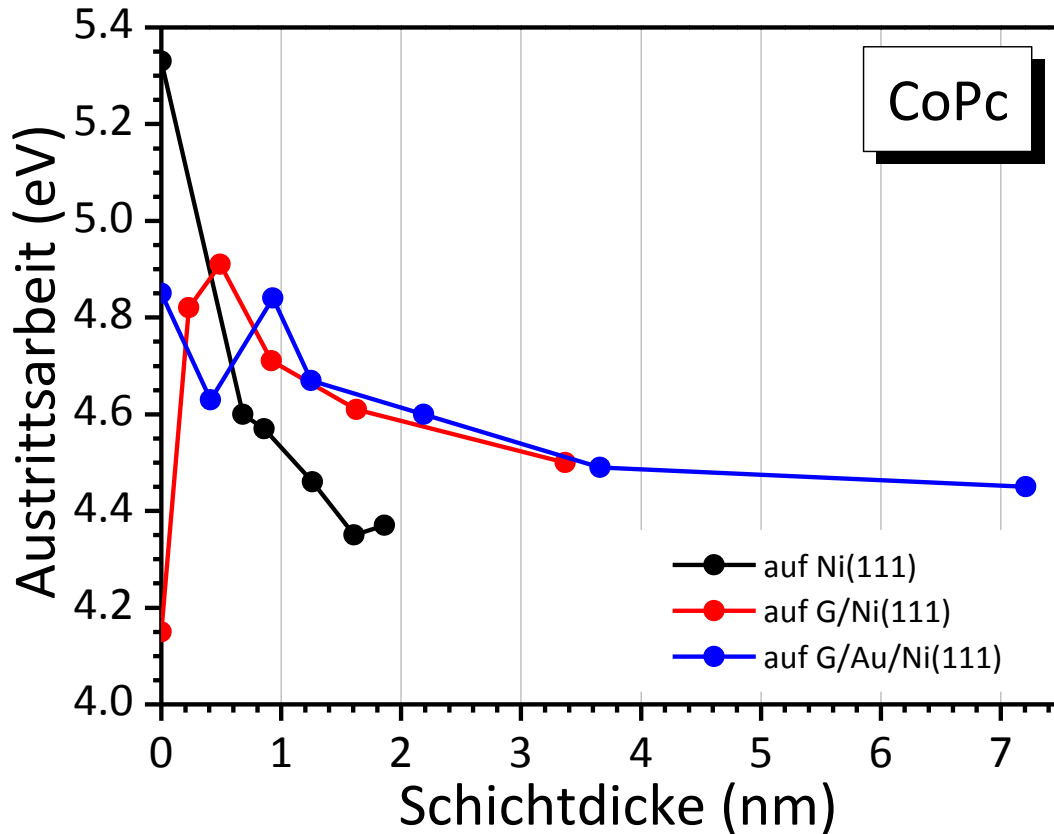


Abbildung 4.36 Verlauf der Austrittsarbeiten von CoPc auf Ni(111), Graphen und mit Gold interkaliertem Graphen als Funktion der Schichtdicke.

Auf Graphen unterscheidet sich der Verlauf der Austrittsarbeit mit zunehmender CoPc-Schicht in einigen Bereichen von dem auf Ni(111). Aufgrund der von Ni(111) verschiedenen Austrittsarbeit des Graphen startet der Verlauf in Abbildung 4.36 bei einem Wert von 4,2 eV und erfährt mit Ausbilden der ersten Monolage einen steilen Anstieg bis zu einem Maximum bei 4,9 eV. Dieser Anstieg kommt höchstwahrscheinlich durch das Aufheben ungleicher Ladungsverteilung in der Graphenschicht durch das Aufbringen der organischen Moleküle zustande. Ein vergleichbarer Effekt ist für zweilagiges Graphen bekannt, in dem die Austrittsarbeit gegenüber einlagigem Graphen deutlich höher ist.¹⁸¹ Die zusätzliche Schicht wirkt den polarisierenden Wechselwirkungen zum Substrat entgegen, wie in Abbildung 4.37 dargestellt. Im folgenden Verlauf nimmt die Austrittsarbeit wieder ab und nähert sich mit zunehmender CoPc-Schichtdicke einem Grenzwert an, der mit 4,4 eV nur wenig über der oben erwähnten Austrittsarbeit einer dicken CoPc-Schicht liegt. Der an dieser Grenzfläche entstehende finale Dipol wirkt mit einem Betrag von 0,2 eV in die dem an der CoPc/Ni(111)-Grenzfläche entstehenden Dipol entgegengerichte Richtung.

setzte Richtung und deutet damit auf einen Ladungstransfer vom Substrat auf das Cobaltphthalocyanin hin. Hier stellt sich nun die Frage, ob dieser Ladungstransfer dem auch nach dem Einführen der Graphenschicht noch stattfindenden und aus dem Photoelektronen- und Absorptionsspektren bekannten Ladungstransfer auf das Cobalt-Zentralatom entspricht, oder ob darüber hinaus ein weiterer Ladungstransfer auf den organischen Phthalocyanin-Liganden stattfindet. Entsprechend der Interpretation des Verlaufs der Austrittsarbeit von CoPc auf Ni(111) könnte auch hier davon ausgegangen werden, dass sich der Ligand für die Energieniveaueinstellung verantwortlich zeigt und demzufolge ebenfalls einen Ladungstransfer vom Substrat erfährt. Schon für CoPc auf Ni(111) scheint die Energieniveaueinstellung nicht durch einen Ladungstransfer auf das Zentralatom beeinflusst worden zu sein.

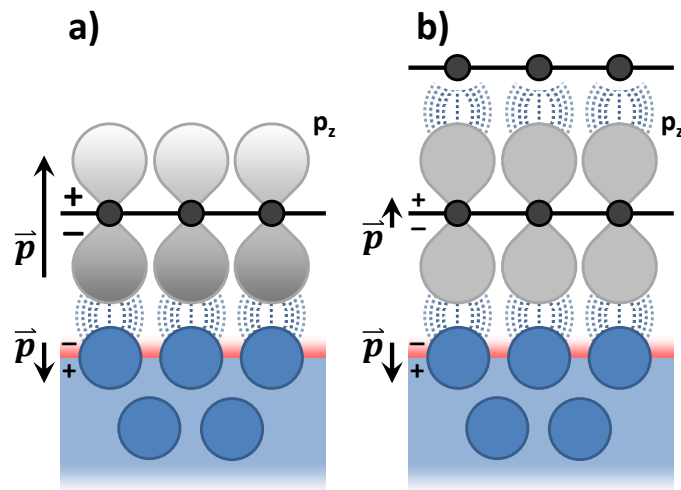


Abbildung 4.37 Schematische Darstellung der zur Austrittsarbeit beitragenden, an einer Ni(111)-Oberfläche auftretenden Potentiale für darauf präpariertes einlagiges (a) und zweilagiges (b) Graphen.

Nach Interkalieren der Graphenschicht mit Gold ändert sich der Verlauf der Austrittsarbeit erneut. Ausgehend von der Austrittsarbeit des nun (quasi-) freistehenden Graphens von 4,8 eV ähnelt der abnehmende Verlauf nach anfänglichen Schwankungen der Situation von CoPc auf Ni(111), wobei die Kurve weniger stark abnimmt und sich wieder dem von CoPc auf Graphen vor der Interkalation bekannten Wert 4,4 eV annähert. Dementsprechend tritt durch die nach der Interkalation vorliegende höhere Austrittsarbeit des Substrats aus undotiertem Graphen ein wiederum negativer Grenzflächendipol von -0,4 eV auf.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Zwischenschichten aus Graphen auf die Wechselwirkung zwischen den Phthalocyaninen CoPc, FePc und MnPc auf einer als Substrat dienenden Ni(111)-Oberfläche untersucht. Dazu wurden die genannten Phthalocyanine schichtweise mittels organischer Molekularstrahlabscheidung sowohl auf Ni(111) als auch auf eine auf Ni(111) präparierte Graphenschicht aufgebracht und mit den Methoden Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Ramanspektroskopie untersucht und charakterisiert. Im weiteren Verlauf wurde das auf der Ni(111)-Oberfläche präparierte Graphen durch Interkalation mit Gold modifiziert und der Einfluss dieser Modifikation auf die Eigenschaften des Graphen sowie den daraus resultierenden Einfluss auf die Wechselwirkung der Phthalocyanine mit dem Substrat untersucht.

Das auf Ni(111) erzeugte Graphen kann mit den genannten Methoden charakterisiert werden und zeigt einen starken Einfluss des Substrats der neben einer Dotierung auch zu einer Veränderung der kompletten elektronischen Struktur führt. Durch die Interkalation mit Gold kann das Graphen vom Einfluss der Ni(111) entkoppelt werden, was sich unter anderem in einer Verschiebung der Signale in den Photoelektronenspektren zeigt.

Die Moleküle lassen sich alle nach genannter Methode im Ultrahochvakuum zersetzungsfrei auf die jeweiligen Substrate aufbringen und zeigen im Allgemeinen eine flach auf dem Substrat liegende Orientierung, wobei einzelne Systeme je nach Stärke der Wechselwirkung von dieser Orientierung abweichen können.

CoPc zeigt auf Ni(111) deutliche Hinweise für einen Ladungstransfer vom Substrat auf das metallische Zentralatom des metall-organischen Moleküls in XPS und XAS. Deswei-

tern deutet das Entstehen einer zusätzlichen Spezies in den Absorptionsspektren der Metall-Kante auf eine Hybridisierung von senkrecht zur Molekülebene stehenden d_{z^2} -Orbitalen des Zentralatoms mit Zuständen des Substrates hin. Nach Einführen der Graphenschicht wird die Ausbildung dieser Hybridorbitale unterdrückt, der Ladungstransfer bleibt jedoch erhalten. Erst durch die Interkalation der Graphenschicht ist für CoPc kein Ladungstransfer vom Substrat mehr zu beobachten.

FePc verhält sich auf Ni(111) dem CoPc sehr ähnlich. Auch hier sind deutliche Anzeichen eines Ladungstrfers in XPS und XAS festzustellen. Eine Hybridisierung betrifft hier neben senkrecht zur Molekülebene stehenden, zum Substrat zeigenden Orbitalen auch solche, die in der Molekülebene liegen. Durch das Einführen einer Zwischenschicht wird diese Hybridisierung unterbunden und im Gegensatz zu Graphen auch jeder Ladungstransfer verhindert. Die Interkalation mit Gold führt in diesem Fall zu keinen weiteren Änderungen der Wechselwirkung zwischen FePc und dem Substrat.

MnPc erfährt eine starke Wechselwirkung mit der Ni(111)-Oberfläche mit Hinweisen auf den Bruch von Bindungen im organischen Liganden und der Bildung von Nickelnitriden an der Substratoberfläche. Im Zuge dieser Wechselwirkungen an der Grenzfläche sind darauffolgende Schichten abweichend zu obiger Aussage senkrecht auf dem Substrat stehend orientiert. Eine Graphenzwischenschicht unterbindet diese Wechselwirkung und sorgt für eine flach auf dem Substrat liegende Molekülorientierung. In XPS und XAS sind Hinweise auf einen Ladungstransfer zu erkennen, die nach Interkalation des Graphen mit Gold nicht mehr auftreten.

Insgesamt konnte gezeigt werden, auf welche Weise die Wechselwirkungen zwischen den Phthalocyaninen CoPc, FePc und MnPc und dem Substrat Ni(111) durch das Einführen von Zwischenschichten modifiziert werden können und dass der Ladungstransfer dabei in manchen Fällen trotzdem erhalten bleibt. Die Größe des Einflusses solcher Zwischenschichten variiert dabei je nach Zentralatom des Phthalocyanins, wobei kein eindeutiger Trend zu beobachten ist.

Ausgehend von den hier erhaltenen Ergebnissen bietet sich die Analyse weiterer Systeme an um beispielsweise die Wechselwirkung der genannten Phthalocyanine mit auf Pt(111) präpariertem Graphen zu untersuchen. Auf Pt(111) präpariertes Graphen wechselwirkt nur sehr schwach mit dem zugrundeliegenden Substrat und bedarf daher keiner Interkalation um es weiter von dessen Einfluss zu entkoppeln. Für einen genaueren Blick auf die Wechselwirkung zwischen Graphen und Nickel ist dann eine Interkalation des auf Pt(111) präparierten Graphen mit Nickel denkbar.

6. Anhang

Ausgenommen der absoluten Fläche [cps] und der relativen Fläche [%] sind alle Werte relativ zum Wert der ersten Peakfit-Komponente angegeben.

6.1. Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.1

Tabelle 6.1 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.2, Abbildung 4.5 und Abbildung 4.8.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	745517,3	0,79181	284,0714	0,18318	0	767612	71,17%
C2	0,31703	1	1,366	1	0	242982	22,35%
S1	0,0398242	1	1,8225	1	0	30503	2,83%
S2	0,0489862	1	3,3394	1	0	37485	3,48%

Tabelle 6.2 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 2,3 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.5.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N2	408689,2	0,78977	398,1958	0,1852	0	420186	48,53%
N1	1	1	0,41	1	0	420186	48,53%
S	0,0603463	1	1,9376	1	0	25367	2,93%

Tabelle 6.3 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 1,7 nm dicken FePc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.6.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	344281	0,64819	284,4074	0,20757	0	310535	71,16%
C2	0,28759	1	1,3179	1	0	89586	20,53%
S1	0,0725409	1	1,7778	1	0	22553	5,17%
S2	0,0439841	1	3,3173	1	0	13694	3,14%

Tabelle 6.4 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 1,7 nm dicken FePc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.6.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N2	82470	0,65693	398,632	0,22921	0	77159	48,54%
N1	1	1	0,3862	1	0	77162	48,54%
S	0,0601239	1	1,946	1	0	4640	2,92%

Tabelle 6.5 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.7.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	541567,4	0,79803	284,483	0,1488	0	540653	69,36%
C2	0,32177	1	1,2584	1	0	173840	22,30%
S1	0,0754791	1	2,0108	1	0	40768	5,23%
S2	0,0448941	1	3,2123	1	0	24235	3,11%

Tabelle 6.6 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.7.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N2	249457,4	0,65693	398,6858	0,54375	0	289811	49,66%
N1	1	1	0,4695	1	0	290002	49,69%
S	0,0129578	1	1,7845	1	0	3753	0,64%

Tabelle 6.7 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,2 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.8.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	79987	0,94579	284,0779	0,37428	0	111413	63,17%
C2	0,33	1	1,1	1	0	36750	20,84%
S1	0,13246	1	2,0389	1	0	14734	8,35%
S2	0,12149	1	3,9546	1	0	13478	7,64%

Tabelle 6.8 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,6 nm dicken CoPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.8.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	1059597,3	0,92398	284,0986	0,10096	0	1147255	64,07%
C2	0,33	1	1,1843	1	0	379088	21,17%
S1	0,15661	1	1,8941	1	0	179681	10,04%
S2	0,0737191	1	3,4541	1	0	84515	4,72%

Tabelle 6.9 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 0,6 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.10.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
B	49559,9	1,06743	498,9211	0,1	0	61179	15,84%
S_B	0,227	1	2,4557	1	0	13881	3,59%
I₁	4,11968	1	-1,05	1	0	252032	65,24%
I₃	0,42006	1	1,0384	1	0	25663	6,64%
I₂	0,5499	1	-1,978	1	0	33589	8,69%

Tabelle 6.10 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 0,8 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.10.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
B	116804,8	1,06743	398,9124	0,1	0	144046	31,46%
S_B	0,0840269	1	2,2786	1	0	12091	2,64%
I₁	1,73962	1	-1,05	1	0	250595	54,74%
I₃	0,17115	1	1,2354	1	0	24631	5,38%
I₂	0,18374	1	-2,0589	1	0	26449	5,78%

Tabelle 6.11 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 1,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.10.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
B	221606,8	1,06743	398,9051	0,1	0	273152	71,25%
S_B	0,0894415	1	1,3635	1	0	24456	6,38%
I₁	0,27351	1	-1,15	1	0	74704	19,49%
I₂	0,0404195	1	-1,9554	1	0	11037	2,88%

Tabelle 6.12 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 2,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.10.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
B	402518,5	1,06743	398,9324	0,1	0	469981	90,13%
S_B	0,0493652	1	1,3974	1	0	24520	4,45%
I₁	0,0601673	1	-1,4012	1	0	29887	5,42%

6.2. Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.2

Tabelle 6.13 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer Graphenschicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.14 links.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
G	42465,3	1,09427	284,7301	0,45214	0,13453	98964	91,09%
S1	0,0494492	2,88782	1,2881	0,1	0	7141	6,57%
S2	0,0432125	1,16515	-1,3288	0,1	0	2538	2,34%

Tabelle 6.14 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer Graphenschicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.14 rechts.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
G	22259,3	1,03626	284,7566	0,53873	0,13674	53342	96,05%
S1	0,023527	2,07143	1,8881	0,1	0	1236	2,23%
S2	0,0390055	0,96653	-1,4624	0,1	0	957,14	1,72%

Tabelle 6.15 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer Graphenschicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
G	568869,4	0,95369	284,5817	0,1	0,15156	961204	92,43%
S1	0,12291	0,86544	-1,1425	2,45775	0	78728	7,57%

Tabelle 6.16 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	103340,2	0,70591	284,452	0,66813	0	152913	18,20%
C2	0,35099	1	1,2312	1	0	53727	6,39%
S1	0,0754791	1	2,0108	1	0	11544	1,37%
S2	0,0448941	1	3,2123	1	0	6850	0,82%
G	4,02343	1	0,2	1	0	615338	73,22%

Tabelle 6.17 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,5 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	391800,9	0,71608	284,4401	0,53198	0	521659	34,76%
C2	0,35099	1	1,2312	1	0	183317	12,22%
S1	0,0754791	1	2,0108	1	0	39351	2,62%
S2	0,0448941	1	3,2123	1	0	23359	1,56%
G	1,40485	1	0,2	1	0	732938	48,84%

Tabelle 6.18 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,7 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	542881,9	0,70893	284,4665	0,38302	0	627919	49,64%
C2	0,35099	1	1,2312	1	0	220221	17,41%
S1	0,0754791	1	2,0108	1	0	47421	3,75%
S2	0,0448941	1	3,2123	1	0	28158	2,23%
G	0,54329	1	0,2	1	0	341169	26,97%

Tabelle 6.19 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 0,2 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N1	145727,3	1,10426	398,9112	0,29912	0	214423	51,80%
N2	1,32494	0,57786	-0,7373	1,1194	0	199532	48,20%

Tabelle 6.20 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 0,5 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N1	247653,5	1,10426	398,9121	0,29912	0	364388	82,56%
N2	0,30076	0,57786	-0,7373	1,1194	0	76973	17,44%

Tabelle 6.21 Parameter des Peakfits im N 1s-Spektrums einer 0,7 nm dicken MnPc-Schicht auf Graphen/Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.24.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
N1	286482,9	1,10426	398,9112	0,29912	0	421520	100,00%

6.3. Peakfit-Parameter der Spektren in Kapitel 4.3

Tabelle 6.22 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer mit Gold interkalierten Graphenschicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.31.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
G	0,43049	0,46929	284,1361	0,892	0	0,6379	100,00%

Tabelle 6.23 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer mit Gold interkalierten Graphenschicht auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.32.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
G	0,9764	0,41298	284,1724	0,43661	0,03254	0,9766	90,89%
S1	0,11136	1	-0,7746	1	0	0,097833	9,11%

Tabelle 6.24 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,4 nm dicken FePc-Schicht auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.32.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	0,28347	0,87623	284,15	0,1	0	0,2907	29,49%
C2	0,33	1	1,169	1	0	0,096192	9,76%
S1	0,0451716	1	1,9014	1	0	0,013141	1,33%
S2	0,0271738	1	2,861	1	0	0,007902	0,80%
G	2,4642	0,52299	-0,0548	2,50127	0	0,5207	52,83%
SG	0,27099	0,52256	-0,803	2,5028	0	0,056939	5,78%

Tabelle 6.25 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 0,9 nm dicken FePc-Schicht auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.32.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	0,41863	0,7994	284,4	0,1	0	0,3954	37,66%
C2	0,33	1	1,2465	1	0	0,1306	12,44%
S1	0,0560795	1	1,9276	1	0	0,022255	2,12%
S2	0,0351257	1	3,235	1	0	0,013893	1,32%
G	1,32431	0,45318	-0,0681	3,67383	0	0,4372	41,64%
SG	0,15497	0,45245	-0,8845	3,67526	0	0,050639	4,82%

Tabelle 6.26 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 1,6 nm dicken FePc-Schicht auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.32.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	0,66204	0,61377	284,3518	0,2672	0	0,6094	52,04%
C2	0,33	1	1,0939	1	0	0,2015	17,20%
S1	0,0465794	1	1,8469	1	0	0,028412	2,43%
S2	0,0491909	1	3,2451	1	0	0,029781	2,54%
G	0,58461	0,66545	-0,1858	1,03549	0	0,2816	24,05%
SG	0,0425383	0,66385	-0,9575	1,04371	0	0,020385	1,74%

Tabelle 6.27 Parameter des Peakfits im C 1s-Spektrums einer 3,7 nm dicken MnPc-Schicht auf mit Gold interkaliertem Graphen auf Ni(111), dargestellt in Abbildung 4.33.

	Peak Höhe	GP-FWHM	Position	LP-FWHM	Asymm.	abs. Fläche	rel. Fläche
C1	32693,2	1,01142	284,1933	0,46923	0	51067	65,22%
C2	0,32614	1	1,054	1	0	16722	21,35%
S1	0,15303	1	1,9215	1	0	7817	9,98%
S2	0,0529272	1	3,2987	1	0	2701	3,45%

7. Glossar

a	Monolagendicke
A	Ampere (Einheit der Stromstärke)
α	Asymmetrieparameter, aber auch: Polarisierbarkeit
AEY	Auger-Elektronenausbeute (engl. <i>auger electron yield</i>)
C 1s	1s-Orbital des Kohlenstoff
Co 2p	2p-Orbital des Cobalt
CoPc	Cobaltphthalocyanin
cps	Ereignisse pro Sekunde(engl. <i>counts per second</i>)
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
d_D	Dicke der Deckschicht
E_B	Bindungsenergie
E_F	Fermi-Energie
E_{kin}	kinetische Energie
eV	Elektronenvolt (Einheit der Energie)
ϕ	Austrittsarbeit
Fe 2p	2p-Orbital des Eisen
FePc	Eisenphthalocyanin

FY	Fluoreszenzausbeute (engl. <i>fluorescence yield</i>)
$h\nu$	Energie des Lichts mit der Frequenz ν
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>)
HOPG	hochorientiertes pyrolytisches Graphit
Hz	Hertz (Einheit der Frequenz)
I_D, I_S	Intensität der Deckschicht bzw. des Substrats
$I_{D, \infty}$	Intensität der Deckschicht mit Dicke d_D größer der Informationstiefe
$I_{S,0}$	Intensität des Substrats bei einer Dicke der Deckschicht von 0 nm
j	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
kV	Kilovolt (Einheit der Spannung)
l	Bahndrehimpulsquantenzahl
λ	mittlere freie Weglänge
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. <i>low energy electron diffraction</i>)
M	molare Masse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mbar	Millibar (Einheit des Druckes)
Min	Minute (Einheit der Zeit)
Mn 2p	2p-Orbital des Mangan
MnPc	Manganphthalocyanin
μ, μ_{ind}	Dipolmoment, induziertes Dipolmoment
μ_B	Bohrsches Magneton ($9,274\cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$)
N_A	Avogadro-Konstante ($6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N 1s	1s-Orbital des Stickstoff
nm	Nanometer (Einheit der Länge)
O 1s	1s-Orbital des Sauerstoff
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Lichtemittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaik
Pc	Phthalocyanin

PEY	Teilweise Elektronenausbeute (engl. <i>partial electron yield</i>)
θ	Austrittswinkel der Elektronen aus der Probe
ρ	Dichte in $\text{kg}\cdot\text{m}^3$
s	Spinquantenzahl
S	Gesamtspin
σ_D, σ_S	Empfindlichkeitsfaktoren von Deckschicht bzw. Substat
SECO	Sekundärelektronenkante (engl. <i>secondary electron cutoff</i>)
TEY	Gesamte Elektronenausbeute (engl. <i>total electron yield</i>)
TMPc	Übergangsmetallphthalocyanin (engl. <i>transition metal phthalocyanine</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
V	Volt (Einheit der Spannung)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
x_D, x_S	stöchiometrisches Verhältnis von Deckschicht bzw. Substrat

8. Literaturverzeichnis

1. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098-1101.
 2. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
 3. Bardeen, J.; Brattain, W. H., The Transistor, a Semi-Conductor Triode, *Physical Review* **1948**, *74*, 230-231.
 4. Clemens, W.; Fix, W.; Ficker, J.; Knobloch, A.; Ullmann, A., From Polymer Transistors toward Printed Electronics, *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 1963-1973.
 5. Forrest, S. R., Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1793-1896.
 6. Forrest, S. R., The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic, *Nature* **2004**, *428*, 911-918.
 7. Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P., High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science* **2000**, *290*, 2123-2126.
-

8. Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Makarov, S.; Suvora, O., Phthalocyanine, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 12-24.
 9. Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J., New Air-Stable N-Channel Organic Thin Film Transistors, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 207-208.
 10. Crone, B.; Dodabalapur, A.; Lin, Y. Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W., Large-Scale Complementary Integrated Circuits Based on Organic Transistors, *Nature* **2000**, *403*, 521-523.
 11. de la Torre, G.; Claessens, Christian G.; Torres, T., Phthalocyanines: The Need for Selective Synthetic Approaches, *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, *2000*, 2821-2830.
 12. Eberhardt, W.; Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkyl-Substituted Metal Phthalocyanines, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1760-1764.
 13. Lessard, B. H.; Al-Amar, M.; Grant, T. M.; White, R.; Lu, Z.-H.; Bender, T. P., From Chloro to Fluoro, Expanding the Role of Aluminum Phthalocyanine in Organic Photovoltaic Devices, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 5047-5053.
 14. Cao, W.; Xue, J., Recent Progress in Organic Photovoltaics: Device Architecture and Optical Design, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 2123-2144.
 15. Meiss, J.; Merten, A.; Hein, M.; Schuenemann, C.; Schäfer, S.; Tietze, M.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Riede, M., Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 405-414.
 16. Kong, X.; Zhang, X.; Gao, D.; Qi, D.; Chen, Y.; Jiang, J., Air-Stable Ambipolar Field-Effect Transistor Based on a Solution-Processed Octanaphthoxy-Substituted Tris(Phthalocyaninato) Europium Semiconductor with High and Balanced Carrier Mobilities, *Chemical Science* **2015**, *6*, 1967-1972.
 17. Gui, H.; Wei, B.; Wang, J., High Sensitivity and Air Stability in an Organic Transistor-Based Biosensor by Inserting a Cupc Layer, *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 2499-2502.
 18. de Boer, R. W. I.; Stassen, A. F.; Craciun, M. F.; Mulder, C. L.; Molinari, A.; Rogge, S.; Morpurgo, A. F., Ambipolar Cu- and Fe-Phthalocyanine Single-Crystal Field-Effect Transistors, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 262109.
 19. Leo, K.; Hummert, M., 3 - Doping Effects on Charge Transport in Organic Materials. In *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices*, Ostroverkhova, O., Ed. Woodhead Publishing: Cambridge CB22 3HJ, UK, **2013**; pp 102-142.
-

-
20. Deng, Z.; Lü, Z.; Chen, Y.; Yin, Y.; Zou, Y.; Xiao, J.; Wang, Y., Aluminum Phthalocyanine Chloride as a Hole Injection Enhancer in Organic Light-Emitting Diodes, *Solid-State Electronics* **2013**, *89*, 22-25.
 21. Liao, C.-H.; Lee, M.-T.; Tsai, C.-H.; Chen, C. H., Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Composite Hole Transport Layer, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 203507.
 22. Iacovita, C.; Rastei, M. V.; Heinrich, B. W.; Brumme, T.; Kortus, J.; Limot, L.; Bucher, J. P., Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 116602.
 23. Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W., Supramolecular Spin Valves, *Nature Materials* **2011**, *10*, 502-506.
 24. Warner, M.; Din, S.; Tupitsyn, I. S.; Morley, G. W.; Stoneham, A. M.; Gardener, J. A.; Wu, Z.; Fisher, A. J.; Heutz, S.; Kay, C. W. M.; et al., Potential for Spin-Based Information Processing in a Thin-Film Molecular Semiconductor, *Nature* **2013**, *503*, 504-508.
 25. Hanack, M.; Lang, M., Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, *Advanced Materials* **1994**, *6*, 819-833.
 26. Betti, M. G.; Gargiani, P.; Frisenda, R.; Biagi, R.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Mariani, C., Localized and Dispersive Electronic States at Ordered Fepc and Copc Chains on Au(110), *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 21638-21644.
 27. Gargiani, P.; Rossi, G.; Biagi, R.; Corradini, V.; Pedio, M.; Fortuna, S.; Calzolari, A.; Fabris, S.; Cezar, J. C.; Brookes, N. B.; et al., Spin and Orbital Configuration of Metal Phthalocyanine Chains Assembled on the Au(110) Surface, *Physical Review B* **2013**, *87*, 165407.
 28. Schmid, M.; Kaftan, A.; Steinruck, H. P.; Gottfried, J. M., The Electronic Structure of Cobalt(II) Phthalocyanine Adsorbed on Ag(111), *Surface Science* **2012**, *606*, 945-949.
 29. Zhao, A.; Li, Q.; Chen, L.; Xiang, H.; Wang, W.; Pan, S.; Wang, B.; Xiao, X.; Yang, J.; Hou, J. G.; et al., Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion through Its Chemical Bonding, *Science* **2005**, *309*, 1542-1544.
 30. Stepanow, S.; Miedema, P. S.; Mugarza, A.; Ceballos, G.; Moras, P.; Cezar, J. C.; Carbone, C.; de Groot, F. M. F.; Gambardella, P., Mixed-Valence Behavior and Strong Correlation Effects of Metal Phthalocyanines Adsorbed on Metals, *Physical Review B* **2011**, *83*, 220401.
-

31. Dahal, A.; Batzill, M., Graphene-Nickel Interfaces: A Review, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2548-2562.
 32. Shikin, A. M.; Prudnikova, G. V.; Adamchuk, V. K.; Moresco, F.; Rieder, K. H., Surface Intercalation of Gold Underneath a Graphite Monolayer on Ni(111) Studied by Angle-Resolved Photoemission and High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy, *Physical Review B* **2000**, *62*, 13202-13208.
 33. Gierz, I.; Suzuki, T.; Weitz, R. T.; Lee, D. S.; Krauss, B.; Riedl, C.; Starke, U.; Höchst, H.; Smet, J. H.; Ast, C. R.; et al., Electronic Decoupling of an Epitaxial Graphene Monolayer by Gold Intercalation, *Physical Review B* **2010**, *81*, 235408.
 34. Nobis, D.; Potenz, M.; Niesner, D.; Fauster, T., Image-Potential States of Graphene on Noble-Metal Surfaces, *Physical Review B* **2013**, *88*, 195435.
 35. Shikin, A. M.; Adamchuk, V. K.; Rieder, K. H., Formation of Quasi-Free Graphene on the Ni(111) Surface with Intercalated Cu, Ag, and Au Layers, *Physics of the Solid State* **2009**, *51*, 2390-2400.
 36. Varykhalov, A.; Sánchez-Barriga, J.; Shikin, A. M.; Biswas, C.; Vescovo, E.; Rybkin, A.; Marchenko, D.; Rader, O., Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 157601.
 37. Moss, G. P., Nomenclature of Tetrapyrroles (Recommendations 1986). In *Pure and Applied Chemistry*, 1987; Vol. 59, p 779.
 38. Kuz'min, M. D.; Hayn, R.; Oison, V., Ab Initio Calculated Xanes and Xmed Spectra of Fe(II) Phthalocyanine, *Physical Review B* **2009**, *79*, 024413.
 39. Brumboiu, I. E.; Totani, R.; de Simone, M.; Coreno, M.; Grazioli, C.; Lozzi, L.; Herper, H. C.; Sanyal, B.; Eriksson, O.; Puglia, C.; et al., Elucidating the 3d Electronic Configuration in Manganese Phthalocyanine, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 927-932.
 40. Kroll, T.; Aristov, V. Y.; Molodtsova, O. V.; Ossipyan, Y. A.; Vyalikh, D. V.; Büchner, B.; Knupfer, M., Spin and Orbital Ground State of Co in Cobalt Phthalocyanine, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 8917-8922.
 41. Kroll, T.; Kraus, R.; Schonfelder, R.; Aristov, V. Y.; Molodtsova, O. V.; Hoffmann, P.; Knupfer, M., Transition Metal Phthalocyanines: Insight into the Electronic Structure from Soft X-Ray Spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*.
 42. Liao, M.-S.; Scheiner, S., Electronic Structure and Bonding in Metal Phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 9780-9791.
-

-
43. Marom, N.; Kronik, L., Density Functional Theory of Transition Metal Phthalocyanines, I: Electronic Structure of Ni₂PC and Co₂PC-Self-Interaction Effects, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2009**, *95*, 159-163.
 44. Marom, N.; Kronik, L., Density Functional Theory of Transition Metal Phthalocyanines, II: Electronic Structure of Mn₂PC and Fe₂PC-Symmetry and Symmetry Breaking, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2009**, *95*, 165-172.
 45. Maslyuk, V. V.; Aristov, V. Y.; Molodtsova, O. V.; Vyalikh, D. V.; Zhilin, V. M.; Ossipyan, Y. A.; Bredow, T.; Mertig, I.; Knupfer, M., The Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2009**, *94*, 485-489.
 46. Reynolds, P. A.; Figgis, B. N., Metal Phthalocyanine Ground States: Covalence and Ab Initio Calculation of Spin and Charge Densities, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2294-2300.
 47. Arillo-Flores, O. I.; Fadlallah, M. M.; Schuster, C.; Eckern, U.; Romero, A. H., Magnetic, Electronic, and Vibrational Properties of Metal and Fluorinated Metal Phthalocyanines, *Physical Review B* **2013**, *87*, 165115.
 48. de Groot, F., Multiplet Effects in X-Ray Spectroscopy, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 31-63.
 49. Debye, P. S., P., Interferenzen an Regellos Orientierten Teilchen Im Röntgenlicht I, *Physikalische Zeitschrift* **1916**, *17*, 15.
 50. Hassel, O.; Mark, H., Über Die Kristallstruktur Des Graphits, *Zeitschrift für Physik* **1924**, *25*, 317-337.
 51. Ruess, G.; Vogt, F., Höchstlamellarer Kohlenstoff Aus Graphitoxhydroxyd, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1948**, *78*, 222-242.
 52. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S., The Structure of Suspended Graphene Sheets, *Nature* **2007**, *446*, 60-63.
 53. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The Rise of Graphene, *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-191.
 54. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
 55. Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite, *Physical Review* **1947**, *71*, 622-634.
-

56. Peierls, R., Bemerkungen Über Umwandlungstemperaturen, *Helvetica Physica Acta* **7**, 3.
 57. Geim, A. K., Graphene: Status and Prospects, *Science* **2009**, *324*, 1530-1534.
 58. Mermin, N. D., Crystalline Order in Two Dimensions, *Physical Review* **1968**, *176*, 250-254.
 59. Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P.; et al., Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids, *Nature Materials* **2014**, *13*, 624-630.
 60. Jayasena, B.; Subbiah, S., A Novel Mechanical Cleavage Method for Synthesizing Few-Layer Graphenes, *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 95.
 61. Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U., Dünnsche Kohlenstoff-Folien, *Zeitschrift für Naturforschung* **1962**, *17 b*, 4.
 62. Staudenmaier, L., Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481-1487.
 63. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339-1339.
 64. Hofmann, U.; König, E., Untersuchungen Über Graphitoxyd, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1937**, *234*, 311-336.
 65. Kohlschütter, V.; Haenni, P., Zur Kenntnis Des Graphitischen Kohlenstoffs Und Der Graphitsäure, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1919**, *105*, 121-144.
 66. Weiss, A., Die Innerkristalline Quellung Als Allgemeines Modell Für Quellungsvorgänge, *Chemische Berichte* **1958**, *91*, 487-502.
 67. Sutter, P., Epitaxial Graphene: How Silicon Leaves the Scene, *Nature Materials* **2009**, *8*, 171-172.
 68. Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S.-S., Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 113103.
 69. Sutter, P. W.; Flege, J.-I.; Sutter, E. A., Epitaxial Graphene on Ruthenium, *Nature Materials* **2008**, *7*, 406-411.
 70. N'Diaye, A. T.; Bleikamp, S.; Feibelman, P. J.; Michely, T., Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111), *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 215501.
-

-
71. Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C.; Comsa, G., Stm Investigation of Single Layer Graphite Structures Produced on Pt(111) by Hydrocarbon Decomposition, *Surface Science* **1992**, *264*, 261-270.
 72. Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J., Scanning Tunneling Microscopy of Graphene on Ru(0001), *Physical Review B* **2007**, *76*, 075429.
 73. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature* **2005**, *438*, 197-200.
 74. Neto, A. H. C.; Novoselov, K., New Directions in Science and Technology: Two-Dimensional Crystals, *Reports on Progress in Physics* **2011**, *74*, 082501.
 75. Chen, S.; Wu, Q.; Mishra, C.; Kang, J.; Zhang, H.; Cho, K.; Cai, W.; Balandin, A. A.; Ruoff, R. S., Thermal Conductivity of Isotopically Modified graphene, *Nature Materials* **2012**, *11*, 203-207.
 76. Rafiee, J.; Mi, X.; Gullapalli, H.; Thomas, A. V.; Yavari, F.; Shi, Y.; Ajayan, P. M.; Koratkar, N. A., Wetting Transparency of Graphene, *Nat Mater* **2012**, *11*, 217-222.
 77. Savage, N., Materials Science: Super Carbon, *Nature* **2012**, *483*, S30-S31.
 78. Pumarol, M. E.; Rosamond, M. C.; Tovee, P.; Petty, M. C.; Zeze, D. A.; Falko, V.; Kolosov, O. V., Direct Nanoscale Imaging of Ballistic and Diffusive Thermal Transport in Graphene Nanostructures, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2906-2911.
 79. Prasher, R., Graphene Spreads the Heat, *Science* **2010**, *328*, 185-186.
 80. Seol, J. H.; Jo, I.; Moore, A. L.; Lindsay, L.; Aitken, Z. H.; Pettes, M. T.; Li, X.; Yao, Z.; Huang, R.; Broido, D.; et al., Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene, *Science* **2010**, *328*, 213-216.
 81. Denis, P. A.; Iribarne, F., Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 19048-19055.
 82. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The Electronic Properties of Graphene, *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 109-162.
 83. Gierz, I.; Riedl, C.; Starke, U.; Ast, C. R.; Kern, K., Atomic Hole Doping of Graphene, *Nano Letters* **2008**, *8*, 4603-4607.
 84. Chen, W.; Chen, S.; Qi, D. C.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S., Surface Transfer P-Type Doping of Epitaxial Graphene, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10418-10422.
-

85. Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G., Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1752-1758.
 86. Romero, H. E.; Shen, N.; Joshi, P.; Gutierrez, H. R.; Tadigadapa, S. A.; Sofo, J. O.; Eklund, P. C., N-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO₂ Substrates, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2037-2044.
 87. Nagashima, A.; Tejima, N.; Oshima, C., Electronic States of the Pristine and Alkali-Metal-Intercalated Monolayer Graphite/Ni(111) Systems, *Physical Review B* **1994**, *50*, 17487-17495.
 88. Grüneis, A.; Vyalikh, D. V., Tunable Hybridization between Electronic States of Graphene and a Metal Surface, *Physical Review B* **2008**, *77*, 193401.
 89. Kolasinski, K. W., *Surface Science : Foundations of Catalysis and Nanoscience*; 2. ed.; Wiley; Chichester [u.a.], **2008**.
 90. Autumn, K.; Liang, Y. A.; Hsieh, S. T.; Zesch, W.; Chan, W. P.; Kenny, T. W.; Fearing, R.; Full, R. J., Adhesive Force of a Single Gecko Foot-Hair, *Nature* **2000**, *405*, 681-685.
 91. Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W., Sorptionspumpen. In *Theorie Und Praxis Der Vakuumtechnik*, Vieweg+Teubner Verlag: **1988**; pp 248-284.
 92. Zare, K.; Gupta, V.; Moradi, O.; Makhlof, A.; Sillanpää, M.; Nadagouda, M.; Sadegh, H.; Shahryari-ghoshekandi, R.; Pal, A.; Wang, Z.-j.; et al., A Comparative Study on the Basis of Adsorption Capacity between Cnts and Activated Carbon as Adsorbents for Removal of Noxious Synthetic Dyes: A Review, *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2015**, *5*, 227-236.
 93. Lang, N. D.; Kohn, W., Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential, *Physical Review B* **1973**, *7*, 3541-3550.
 94. Crispin, X.; Geskin, V.; Crispin, A.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Salaneck, W. R.; Brédas, J.-L., Characterization of the Interface Dipole at Organic/ Metal Interfaces, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8131-8141.
 95. Peisert, H.; Knupfer, M.; Fink, J., Energy Level Alignment at Organic/Metal Interfaces: Dipole and Ionization Potential, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 2400-2402.
 96. Vázquez, H.; Dappe, Y. J.; Ortega, J.; Flores, F., Energy Level Alignment at Metal/Organic Semiconductor Interfaces: "Pillow" Effect, Induced Density of Interface States, and Charge Neutrality Level, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, -.
-

-
97. Yamane, H.; Yoshimura, D.; Kawabe, E.; Sumii, R.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Ueno, N.; Seki, K., Electronic Structure at Highly Ordered Organic/Metal Interfaces: Pentacene on Cu(110), *Physical Review B* **2007**, *76*, 165436.
 98. Betti, M. G.; Kanjilal, A.; Mariani, C.; Vázquez, H.; Dappe, Y. J.; Ortega, J.; Flores, F., Barrier Formation at Organic Interfaces in a Cu(100)-Benzenethiolate-Pentacene Heterostructure, *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 027601.
 99. Witte, G.; Lukas, S.; Bagus, P. S.; Wöll, C., Vacuum Level Alignment at Organic/Metal Junctions: “Cushion” Effect and the Interface Dipole, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 263502.
 100. Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M., Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1450-1472.
 101. Schöll, A.; Zou, Y.; Schmidt, T.; Fink, R.; Umbach, E., High-Resolution Photoemission Study of Different Ntcda Monolayers on Ag(111): Bonding and Screening Influences on the Line Shapes, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14741-14748.
 102. Tsiper, E. V.; Soos, Z. G.; Gao, W.; Kahn, A., Electronic Polarization at Surfaces and Thin Films of Organic Molecular Crystals: Ptcda, *Chemical Physics Letters* **2002**, *360*, 47-52.
 103. Hill, I. G.; Mäkinen, A. J.; Kafafi, Z. H., Initial Stages of Metal/Organic Semiconductor Interface Formation, *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 889-895.
 104. Seah, M. P.; Dench, W. A., Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1*, 2-11.
 105. Scofield, J. H., Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 Ev, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129-137.
 106. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H., Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, *Surface and Interface Analysis* **1981**, *3*, 211-225.
 107. Yeh, J. J.; Lindau, I., Atomic Subshell Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters - 1 Less-Than-or-Equal-to Z Less-Than-or-Equal-to 103, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1-155.
-

108. Frank, F. C.; van der Merwe, J. H., One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory, *Proceedings of the Royal Society London Series A, Mathematical, Physical & Engineering Sciences* **1949**, 198, 205-216.
 109. Vollmer, M.; Weber, A., Keimbildung in Übersättigten Gebilden, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1926**, 119, 277-301.
 110. Stranski, I. N.; Krastanov, L., Zur Theorie Der Orientierten Ausscheidung Von Ionenkristallen Aufeinander, *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse Iib. Akademie der Wissenschaften Wien* **1938**, 146, 797-810.
 111. Becquerel, A. E., Mémoire Sur Les Effets Électriques Produits Sous L'influence Des Rayons Solaires, *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **1839**, 9, 561-567.
 112. Einstein, A., Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132-148.
 113. Göpel, W.; Ziegler, C., *Struktur Der Materie, Grundlagen, Mikroskopie Und Spektroskopie*; Vieweg+Teubner / Teubner; **1994**; p 672.
 114. Hesse, R.; Chassé, T.; Szargan, R., Peak Shape Analysis of Core Level Photoelectron Spectra Using Unifit for Windows, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365, 48-54.
 115. Hesse, R.; Streubel, P.; Szargan, R., Product or Sum: Comparative Tests of Voigt, and Product or Sum of Gaussian and Lorentzian Functions in the Fitting of Synthetic Voigt-Based X-Ray Photoelectron Spectra, *Surface and Interface Analysis* **2007**, 39, 381-391.
 116. Doniach, S.; Sunjic, M., Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, 3, 285.
 117. Stöhr, J., *Nexafs Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg; **1992**.
 118. Fermi, E.; Orear, J., *Nuclear Physics*; University of Chicago Press; **1950**.
 119. Stöhr, J.; Outka, D. A., Determination of Molecular Orientations on Surfaces from the Angular Dependence of near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectra, *Physical Review B* **1987**, 36, 7891-7905.
 120. Smekal, A., Zur Quantentheorie Der Dispersion, *Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873-875.
-

-
121. Kulkarni, S. K.; Thube, M. G.; Nigavekar, A. S., Electronic-Structure Study of Ni₈₁Cr₁₅B₄ Metallic Glass Using Photoemission Spectroscopy, *Physical Review B* **1988**, *37*, 6723-6730.
 122. McIntyre, N. S.; Chan, T. C.; Chen, C., Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy During Low Pressure Oxidation at 500–600°C, *Oxidation of Metals* **1990**, *33*, 457-479.
 123. Hüfner, S.; Yang, S. H.; Mun, B. S.; Fadley, C. S.; Schäfer, J.; Rotenberg, E.; Kevan, S. D., Observation of the Two-Hole Satellite in Cr and Fe Metal by Resonant Photoemission at the 2p Absorption Energy, *Physical Review B* **2000**, *61*, 12582-12585.
 124. Briggs, D.; Seah, M. P., *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd.; **1983**; Vol. 1, p 431.
 125. Savitzky, A.; Golay, M. J. E., Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1627-1639.
 126. *Origin 8g Sr2*, v8.0891; OriginLab Corporation: Northampton, MA 01060 USA, 2008.
 127. Hesse, R.; Denecke, R., Improved Tougaard Background Calculation by Introduction of Fittable Parameters for the Inelastic Electron Scattering Cross-Section in the Peak Fit of Photoelectron Spectra with Unifit 2011, *Surface and Interface Analysis* **2011**, *43*, 1514-1526.
 128. Levenberg, K., A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, *The Quarterly of Applied Mathematics* **1944**, *2*, 164-168.
 129. Marquardt, D., An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, *11*, 431-441.
 130. Bearden, J. A.; Burr, A. F., Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels, *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*, 125-142.
 131. Zhang, L.; Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Batchelor, D.; Chassé, T., Growth of Zinc Phthalocyanine onto ZnS Film Investigated by Synchrotron Radiation-Excited X-Ray Photoelectron and near-Edge Absorption Spectroscopy, *Surface Science* **2005**, *596*, 98-107.
 132. Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fuentes, G. G.; Olligs, D.; Fink, J.; Schmidt, T., Fluorination of Copper Phthalocyanines: Electronic Structure and Interface Properties, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 9683-9692.
 133. Dufour, G.; Poncey, C.; Rochet, F.; Roulet, H.; Sacchi, M.; De Santis, M.; De Crescenzi, M., 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* **1994**, *319*, 251-266.
134. Giovanelli, L.; Von Schenck, H.; Sinner-Hettenbach, M.; Papageorgiou, N.; Göthelid, M.; Le Lay, G., Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study of Pb-Pc Thin Films on Insb(1 0 0)-(4 × 2)/C(8 × 2), *Surface Science* **2001**, *486*, 55-64.
135. Ottaviano, L.; Lozzi, L.; Ramondo, F.; Picozzi, P.; Santucci, S., 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* **1999**, *105*, 145-154.
136. Brena, B.; Luo, Y.; Nyberg, M.; Carniato, S.; Nilson, K.; Alfredsson, Y.; Åhlund, J.; Mårtensson, N.; Siegbahn, H.; Puglia, C., Equivalent Core-Hole Time-Dependent Density Functional Theory Calculations of Carbon 1s Shake-up States of Phthalocyanine, *Physical Review B* **2004**, *70*, 195214.
137. Evangelista, F.; Ruocco, A.; Gotter, R.; Cossaro, A.; Floreano, L.; Morgante, A.; Crispoldi, F.; Betti, M. G.; Mariani, C., Electronic States of Cupc Chains on the Au(110) Surface, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 174710.
138. Papageorgiou, N.; Ferro, Y.; Salomon, E.; Allouche, A.; Layet, J. M.; Giovanelli, L.; Le Lay, G., Geometry and Electronic Structure of Lead Phthalocyanine: Quantum Calculations Via Density-Functional Theory and Photoemission Measurements, *Physical Review B* **2003**, *68*, 235105.
139. Papageorgiou, N.; Salomon, E.; Angot, T.; Layet, J.-M.; Giovanelli, L.; Lay, G. L., Physics of Ultra-Thin Phthalocyanine Films on Semiconductors, *Progress in Surface Science* **2004**, *77*, 139-170.
140. Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C., Resolving Surface Chemical States in Xps Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2717-2730.
141. Peisert, H.; Kolacyak, D.; Chasse, T., Site-Specific Charge-Transfer Screening at Organic/Metal Interfaces, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19244-19250.
142. Peisert, H.; Petershans, A.; Chasse, T., Charge Transfer and Polarization Screening at Organic/Metal Interfaces: Distinguishing between the First Layer and Thin Films, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 5703-5706.
143. Gerlach, A.; Schreiber, F.; Sellner, S.; Dosch, H.; Vartanyants, I. A.; Cowie, B. C. C.; Lee, T. L.; Zegenhagen, J., Adsorption-Induced Distortion of F16cupc on
-

-
- Cu(111) and Ag(111): An X-Ray Standing Wave Study, *Physical Review B* **2005**, *71*, 205425.
144. Gould, R. D., Structure and Electrical Conduction Properties of Phthalocyanine Thin Films, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *156*, 237-274.
145. Petraki, F.; Peisert, H.; Latteyer, F.; Aygul, U.; Vollmer, A.; Chasse, T., Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111), *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 21334-21340.
146. Petraki, F.; Peisert, H.; Biswas, I.; Aygul, U.; Latteyer, F.; Vollmer, A.; Chasse, T., Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold Studied by X-Ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3380-3384.
147. Yun, B.; Florian, B.; Ina, K.; Martin, S.; Florian, V.; Hans-Peter, S.; Hubertus, M.; Gottfried, J. M., Adsorption of Cobalt (Ii) Octaethylporphyrin and 2h-Octaethylporphyrin on Ag(111): New Insight into the Surface Coordinative Bond, *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 125004.
148. Bai, Y.; Sekita, M.; Schmid, M.; Bischof, T.; Steinruck, H. P.; Gottfried, J. M., Interfacial Coordination Interactions Studied on Cobalt Octaethylporphyrin and Cobalt Tetraphenylporphyrin Monolayers on Au(111), *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4336-4344.
149. Lindner, S.; Treske, U.; Knupfer, M., The Complex Nature of Phthalocyanine/Gold Interfaces, *Applied Surface Science* **2013**, *267*, 62-65.
150. Kolacyak, D.; Peisert, H.; Chassé, T., Charge Transfer and Polarization Screening in Organic Thin Films: Phthalocyanines on Au(100), *Applied Physics A* **2009**, *95*, 173-178.
151. Calabrese, A.; Floreano, L.; Verdini, A.; Mariani, C.; Betti, M. G., Filling Empty States in a Cupc Single Layer on the Au(110) Surface Via Electron Injection, *Physical Review B* **2009**, *79*, 115446.
152. Molodtsova, O. V.; Zhilin, V. M.; Vyalikh, D. V.; Aristov, V. Y.; Knupfer, M., Electronic Properties of Potassium-Doped Cupc, *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 093702.
153. Bébin, P.; Prud'homme, R. E., Comparative Xps Study of Copper, Nickel, and Aluminum Coatings on Polymer Surfaces, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 965-973.
154. Chen, J. J.; Winograd, N., The Adsorption and Decomposition of Methylamine on Pd{111}, *Surface Science* **1995**, *326*, 285-300.
-

155. Petraki, F.; Peisert, H.; Hoffmann, P.; Uihlein, J.; Knupfer, M.; Chasse, T., Modification of the 3d-Electronic Configuration of Manganese Phthalocyanine at the Interface to Gold, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5121-5127.
 156. Nesbitt, H. W.; Banerjee, D., Interpretation of Xps Mn(2p) Spectra of Mn Oxyhydroxides and Constraints on the Mechanism of MnO₂ Precipitation, **1998**, *American Mineralogist*, 305-315.
 157. Koch, E. E.; Jugnet, Y.; Himpsel, F. J., High-Resolution Soft X-Ray Excitation Spectra of 3d-Metal Phthalocyanines, *Chemical Physics Letters* **1985**, *116*, 7-11.
 158. Rocco, M. L. M.; Frank, K. H.; Yannoulis, P.; Koch, E. E., Unoccupied Electronic Structure of Phthalocyanine Films, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 6859-6864.
 159. Wang, Y. F.; Wu, K.; Kroger, J.; Berndt, R., Structures of Phthalocyanine Molecules on Surfaces Studied by Stm, *Aip Advances* **2012**, *2*.
 160. Peisert, H.; Schwieger, T.; Auerhammer, J. M.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Bressler, P. R.; Mast, M., Order on Disorder: Copper Phthalocyanine Thin Films on Technical Substrates, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 466-469.
 161. Bai, Y.; Buchner, F.; Kellner, I.; Schmid, M.; Vollnhals, F.; Steinrück, H.-P.; Marbach, H.; Gottfried, J. M., Adsorption of Cobalt (Ii) Octaethylporphyrin and 2h-Octaethylporphyrin on Ag(111): New Insight into the Surface Coordinative Bond, *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 125004.
 162. de Jong, M. P.; Friedlein, R.; Sorensen, S. L.; Öhrwall, G.; Osikowicz, W.; Tengsted, C.; Jönsson, S. K. M.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R., Orbital-Specific Dynamic Charge Transfer from Fe(Ii)-Tetraphenylporphyrin Molecules to Molybdenum Disulfide Substrates, *Physical Review B* **2005**, *72*, 035448.
 163. Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Chasse, T., Orientation and Electronic Properties of Phthalocyanines on Polycrystalline Substrates, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2009**, *246*, 1529-1545.
 164. Kera, S.; Casu, M. B.; Bauchspieß, K. R.; Batchelor, D.; Schmidt, T.; Umbach, E., Growth Mode and Molecular Orientation of Phthalocyanine Molecules on Metal Single Crystal Substrates: A Nexafs and Xps Study, *Surface Science* **2006**, *600*, 1077-1084.
 165. Floreano, L.; Cossaro, A.; Gotter, R.; Verdini, A.; Bavdek, G.; Evangelista, F.; Ruocco, A.; Morgante, A.; Cvetko, D., Periodic Arrays of Cu-Phthalocyanine Chains on Au(110), *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10794-10802.
 166. Holland, B. N.; Peltekis, N.; Farrelly, T.; Wilks, R. G.; Gavrilu, G.; Zahn, D. R. T.; McGuinness, C.; McGovern, I. T., Nexafs Studies of Copper Phthalocyanine on
-

-
- Ge(001)- 2×1 and Ge(111)-C(2×8) Surfaces, *physica status solidi (b)* **2009**, *246*, 1546-1551.
167. Willey, T. M.; Bagge-Hansen, M.; Lee, J. R. I.; Call, R.; Landt, L.; van Buuren, T.; Colesniuc, C.; Monton, C.; Valmianski, I.; Schuller, I. K., Electronic Structure Differences between H₂-, Fe-, Co-, and Cu-Phthalocyanine Highly Oriented Thin Films Observed Using Nexafs Spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 034701.
168. Rosa, A.; Baerends, E. J., Metal-Macrocycle Interaction in Phthalocyanines: Density Functional Calculations of Ground and Excited States, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 584-595.
169. Liao, M.-S.; Watts, J. D.; Huang, M.-J.; Gorun, S. M.; Kar, T.; Scheiner, S., Effects of Peripheral Substituents on the Electronic Structure and Properties of Unligated and Ligated Metal Phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Zn, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2005**, *1*, 1201-1210.
170. Rosa, A.; Baerends, E. J., Origin and Relevance of the Staggering in One-Dimensional Molecular Metals. A Density Functional Study of Metallophthalocyanine Model Dimers, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 4717-4726.
171. Bialek, B.; Gee Kim, I.; Lee, J. I., Density Functional Investigation of the Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine Monolayer, *Thin Solid Films* **2006**, *513*, 110-113.
172. Liang, X. L.; Flores, S.; Ellis, D. E.; Hoffman, B. M.; Musselman, R. L., Charge and Spin Transfer and Optical Properties in Conducting Porphyrin Compounds, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 403-417.
173. Anderson, P. W., Localized Magnetic States in Metals, *Physical Review* **1961**, *124*, 41-53.
174. Grimley, T. B., The Indirect Interaction between Atoms or Molecules Adsorbed on Metals, *Proceedings of the Physical Society* **1967**, *90*, 751.
175. Newns, D. M., Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption, *Physical Review* **1969**, *178*, 1123-1135.
176. Bartolomé, J.; Bartolomé, F.; García, L. M.; Filoti, G.; Gredig, T.; Colesniuc, C. N.; Schuller, I. K.; Cezar, J. C., Highly Unquenched Orbital Moment in Textured Fe-Phthalocyanine Thin Films, *Physical Review B* **2010**, *81*, 195405.
177. Stepanow, S.; Lodi Rizzini, A.; Krull, C.; Kavich, J.; Cezar, J. C.; Yakhou-Harris, F.; Sheverdyeva, P. M.; Moras, P.; Carbone, C.; Ceballos, G.; et al., Spin Tuning of Electron-Doped Metal-Phthalocyanine Layers, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5451-5459.
-

178. Johnson, P. S.; García-Lastra, J. M.; Kennedy, C. K.; Jersett, N. J.; Boukahil, I.; Himpfel, F. J.; Cook, P. L., Crystal Fields of Porphyrins and Phthalocyanines from Polarization-Dependent 2p-to-3d Multiplets, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 114706.
179. Grüneis, A.; Kummer, K.; Vyalikh, D. V., Dynamics of Graphene Growth on a Metal Surface: A Time-Dependent Photoemission Study, *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 073050.
180. Preobrajenski, A. B.; Ng, M. L.; Vinogradov, A. S.; Mårtensson, N., Controlling Graphene Corrugation on Lattice-Mismatched Substrates, *Physical Review B* **2008**, *78*, 073401.
181. Oshima, C.; Nagashima, A., Ultra-Thin Epitaxial Films of Graphite and Hexagonal Boron Nitride on Solid Surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9*, 1.
182. Haberer, D.; Giusca, C. E.; Wang, Y.; Sachdev, H.; Fedorov, A. V.; Farjam, M.; Jafari, S. A.; Vyalikh, D. V.; Usachov, D.; Liu, X.; et al., Evidence for a New Two-Dimensional C₄h-Type Polymer Based on Hydrogenated Graphene, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4497-4503.
183. Kovács, G. J.; Bertóti, I.; Radnóczy, G., X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Magnetron Sputtered Carbon–Nickel Composite Films, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7942-7946.
184. Addou, R.; Dahal, A.; Sutter, P.; Batzill, M., Monolayer Graphene Growth on Ni(111) by Low Temperature Chemical Vapor Deposition, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 021601.
185. Jayeeta, L.; Travis, S. M.; Andrew, J. R.; Lyudmyla, A.; Ivan, I. O.; Matthias, B., Graphene Growth and Stability at Nickel Surfaces, *New Journal of Physics* **2011**, *13*, 025001.
186. Chung, D. D. L., Review Graphite, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 1475-1489.
187. Partoens, B.; Peeters, F., From Graphene to Graphite: Electronic Structure around the K Point, *Physical Review B* **2006**, *74*, 075404.
188. Zhang, Y.; Gomez, L.; Ishikawa, F. N.; Madaria, A.; Ryu, K.; Wang, C. A.; Badmaev, A.; Zhou, C. W., Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3101-3107.
189. Massimi, L.; Lisi, S.; Pacilè, D.; Mariani, C.; Betti, M. G., Interaction of Iron Phthalocyanine with the Graphene/Ni(111) System, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 308-312.
-

-
190. Vanin, M.; Mortensen, J. J.; Kelkkanen, A. K.; Garcia-Lastra, J. M.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W., Graphene on Metals: A Van Der Waals Density Functional Study, *Physical Review B* **2010**, *81*, 081408.
 191. Bertoni, G.; Calmels, L.; Altibelli, A.; Serin, V., First-Principles Calculation of the Electronic Structure and EELS Spectra at the Graphene/Ni(111) Interface, *Physical Review B* **2005**, *71*, 075402.
 192. Sun, Z.; Hämäläinen, S. K.; Sainio, J.; Lahtinen, J.; Vanmaekelbergh, D.; Liljeroth, P., Topographic and Electronic Contrast of the Graphene Moiré on Ir(111) Probed by Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy, *Physical Review B* **2011**, *83*, 081415.
 193. Hüfner, S.; Wertheim, G. K., Multielectron Effects in the XPS Spectra of Nickel, *Physics Letters A* **1975**, *51*, 299-300.
 194. Baer, Y.; Hedén, P. F.; Hedman, J.; Klasson, M.; Nordling, C.; Siegbahn, K., Band Structure of Transition Metals Studied by ESCA, *Physica Scripta* **1970**, *1*, 55.
 195. Himpsel, F. J.; Eastman, D. E., Observation of a Λ_1 -Symmetry Surface State on Ni(111), *Physical Review Letters* **1978**, *41*, 507-511.
 196. Baker, B. G.; Johnson, B. B.; Maire, G. L. C., Photoelectric Work Function Measurements on Nickel Crystals and Films, *Surface Science* **1971**, *24*, 572-586.
 197. Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J., Doping Graphene with Metal Contacts, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 026803.
 198. Hibino, H.; Kageshima, H.; Kotsugi, M.; Maeda, F.; Guo, F. Z.; Watanabe, Y., Dependence of Electronic Properties of Epitaxial Few-Layer Graphene on the Number of Layers Investigated by Photoelectron Emission Microscopy, *Physical Review B* **2009**, *79*, 125437.
 199. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman Spectroscopy in Graphene, *Physics Reports* **2009**, *473*, 51-87.
 200. Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L., Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene, *Nano Letters* **2007**, *7*, 238-242.
 201. Personal Communication: Adler, H. (30.07.2015)
 202. Zhang, Y. F.; Gao, T.; Xie, S. B.; Dai, B. Y.; Fu, L.; Gao, Y. B.; Chen, Y. B.; Liu, M. X.; Liu, Z. F., Different Growth Behaviors of Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition Graphene on Ni(111) and Ni Films: A Scanning Tunneling Microscopy Study, *Nano Research* **2012**, *5*, 402-411.
-

203. Dou, W. D.; Huang, S. P.; Zhang, R. Q.; Lee, C. S., Molecule-Substrate Interaction Channels of Metal-Phthalocyanines on Graphene on Ni(111) Surface, *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 094705.
204. Generalov, A. V.; Dedkov, Y. S., Eels Study of the Epitaxial Graphene/Ni(1 1 1) and Graphene/Au/Ni(1 1 1) Systems, *Carbon* **2012**, *50*, 183-191.
205. Michaelson, H. B., The Work Function of the Elements and Its Periodicity, *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 4729-4733.
206. Eastman, D. E., Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals, *Physical Review B* **1970**, *2*, 1-2.
207. Petraki, F.; Peisert, H.; Biswas, I.; Chasse, T., Electronic Structure of Co-Phthalocyanine on Gold Investigated by Photoexcited Electron Spectroscopies: Indication of Co Ion-Metal Interaction, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 17638-17643.
-

9. Publikationsliste

Teile dieser Arbeit und Ergebnisse darüber hinaus wurden bereits in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht und/oder auf Konferenzen vorgestellt. Folgende Liste enthält alle eigenen Beiträge in aufsteigender chronologischer Reihenfolge.

9.1. Artikel in Fachzeitschriften

1. Petraki, F.; Peisert, H.; Hoffmann, P.; **Uihlein, J.**; Knupfer, M.; Chasse, T., Modification of the 3d-Electronic Configuration of Manganese Phthalocyanine at the Interface to Gold, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5121-5127.
 2. Petraki, F.; Peisert, H.; Aygul, U.; Latteyer, F.; **Uihlein, J.**; Vollmer, A.; Chasse, T., Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100), *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11110-11116.
 3. Bladt, H.; Schmid, J.; Kireeva, E. D.; Popovicheva, O. B.; Perseantseva, N. M.; Timofeev, M. A.; Heister, K.; **Uihlein, J.**; Ivleva, N. P.; Niessner, R., Impact of Fe Content in Laboratory-Produced Soot Aerosol on its Composition, Structure, and Thermo-Chemical Properties, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 1337-1348.
 4. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Glaser, M.; Polek, M.; Adler, H.; Petraki, F.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Chasse, T., Communication: Influence of Graphene Interlayers on
-

- the Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Ni(111), *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 081101.
5. Latteyer, F.; Peisert, H.; **Uihlein, J.**; Basova, T.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Chassé, T., Chloroaluminum phthalocyanine thin films: chemical reaction and molecular orientation, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 4895-4904.
 6. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Adler, H.; Glaser, M.; Polek, M.; Ovsyannikov, R.; Chassé, T., Interface between FePc and Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layers, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10106-10112.
 7. Petraki, F.; Peisert, H.; **Uihlein, J.**; Aygül, U.; Chassé, T., CoPc and CoPcF16 on gold: Site-specific charge-transfer processes, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 524-531.
 8. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Adler, H.; Glaser, M.; Polek, M.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Chassé, T., Strong Interaction of MnPc on Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layer, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28671-28678.
 9. Peisert, H.; **Uihlein, J.**; Petraki, F.; Chassé, T., Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, *published online*.
 10. Adler, H.; Paszkiewicz, M.; **Uihlein, J.**; Polek, M.; Ovsyannikov, R.; Basova, T. V.; Chassé, T.; Peisert, H., Interface Properties of VOPc on Ni(111) and Graphene/Ni(111): Orientation Dependent Charge Transfer, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8755-8762.
 11. **Uihlein, J.**; Polek, M.; Glaser, M.; Adler, H.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Ivanovic, M.; Preobrajenski, A. B.; Generalov, A. V.; Chassé, T.; Peisert, H., Influence of Graphene on Charge Transfer between CoPc and Metals: The Role of Graphene Doping, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15240-15247.
 12. Yuan, K.; Xu, Y.; **Uihlein, J.**; Brunklaus, G.; Shi, L.; Heiderhoff, R.; Que, M.; Chen, Y.; Scherf, U., Straightforward generation of pillared, microporous graphene frameworks for use in supercapacitors, *Adv. Mater.* **2015**, *submitted*.
-

9.2. Posterbeiträge auf Konferenzen

1. **Uihlein, J.**; Aygül, U.; Petraki, F.; Latteyer, F.; Hoffmann, P.; Vollmer, A.; Peisert, H.; Chassé, T., Impact of the 3d-electronic states of nickel and manganese phthalocyanines on electronic interface properties to metal substrates, *Frühjahrstagung der DPG 2012 Berlin*; 25.-30. März **2012**.
 2. Petraki, P.; **Uihlein, J.**; Aygül, U.; Latteyer, F.; Vollmer, A.; Chassé, T.; Peisert, H., Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100), *BESSY Nutzertreffen 2012 Berlin*; 13.-14. Dezember **2012**.
 3. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Glaser, M.; Polek, M.; Adler, H.; Petraki, F.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Chassé, T., Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111), *Frühjahrstagung der DPG 2013 Regensburg*; 10. - 15. März **2013**.
 4. Latteyer, F.; Peisert, H.; **Uihlein, J.**; Basova, T.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Chassé, T., Chloroaluminum phthalocyanine thin films: chemical reaction and molecular orientation, *ANKA Nutzertreffen 2013 Bruchsal*; 26. - 27. September **2013**.
 5. **Uihlein, J.**; Adler, H.; Polek, M.; Glaser, M.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Chassé, T.; Peisert, H., Influence of graphene interlayers on the interaction between CoPc and Ni(111), *BESSY Nutzertreffen 2013 Berlin*; 04. - 06. Dezember **2013**.
 6. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Adler, H.; Glaser, M.; Polek, M.; Chassé, T., FePc and CoPc on Ni(111) and graphene/Ni(111): Influence of the central metal atom, *Frühjahrstagung der DPG 2014 Dresden*; 30. März - 04. April **2014**.
 7. **Uihlein, J.**; Peisert, H.; Polek, M.; Adler, H.; Glaser, M.; Ovsyannikov, R.; Bauer, M.; Chassé, T., Strong Interaction of MnPc on Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layer, *Frühjahrstagung der DPG 2015 Berlin*; 15.-20. März **2015**.
-

Danksagungen

Auf dem Weg dieser Arbeit haben mich viele Menschen über lange oder auch nur kurze Strecken begleitet, deren Unterstützung mir vieles vereinfacht oder einfach nur angenehmer gemacht hat. Ich möchte die Gelegenheit nutzen, mich bei all jenen dafür zu bedanken:

bei **Prof. Dr. Thomas Chassé**, für die Bereitstellung dieses überaus interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die hilfreichen Diskussionen,

bei **PD Dr. Heiko Peisert**, für seine fortwährende Hilfestellung und seine unendliche Geduld bei der Diskussion zahlloser Fragen,

bei den **Mitarbeitern des BESSY II**, insbesondere Dr. Antje Vollmer, Dr. Stefan Krause, Dr. Ruslan Ovsyannikov und Maximilian Bauer, die uns vor und während den Messzeiten mit Rat und Tat zur Seite standen und für einen reibungslosen Ablauf sorgten,

bei **Hilmar Adler, Mathias Glaser, Dr. Florian Latteyer, Dr. Fotini Petraki**, und **Malgorzata Polek**, die mich auf zahlreichen Messreisen nach Karlsruhe, Berlin oder Lund begleitet und tatkräftig unterstützt haben,

beim gesamten **Arbeitskreis Chassé** (Bruno Gabriel Alves Leite Borges, Dr. Caroline Arantes da Silva, Dr. Umut Aygöl, David Balle, Dr. Indro Biswas, PD Dr. Benedetta Casu, Ulf Dettinger, Dr. Ines Dreiling, Martin Essig, Dr. Holger Hintz, Milutin Ivanović, Reza Kakavandi, Jiabi Ma, Dr. Christoph Raisch, Hasina Ramanitra, Hugo Santos Silva, Dr. Sabine Savu, Catharina Sessler, Aurelien Tournebize, Tanja Wolfer), für eine tolle Zeit, gute Kameradschaft und die oft notwendige Zerstreung,

bei **Wolfgang Neu**, ohne dessen technisches Wissen, Hilfsbereitschaft und Geduld meine experimentelle Arbeit oft zum Erliegen gekommen wäre,

bei **Elke Nadler**, für ihre freundliche Unterstützung und die netten Gespräche am REM,

bei meinen Eltern **Bernhard und Irene** und meinen Geschwistern **Georg, Barbara** und **Frank**, die bei allem zu mir gehalten und immer an mich geglaubt haben,

und bei meiner Verlobten **Kirstin**, die mich liebevoll und geduldig immer neu ermutigt hat und mir in dieser Zeit treu zur Seite stand.
