

Bedeckungs- und temperaturabhängige Strukturen von nicht kommensurablen, epitaktischen, organischen Dünnschichten

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Falko Sojka
geboren am 15.01.1987 in Gera

1. Gutachter: Prof. Dr. Torsten Fritz (*Friedrich-Schiller-Universität Jena*)
2. Gutachter: Prof. Dr. Moritz Sokolowski (*Universität Bonn*)
3. Gutachter: Prof. Dr. Michael Hietschold (*Technische Universität Chemnitz*)

Tag der Disputation: 10. November 2017

Wer die Geometrie begreift, vermag in dieser Welt alles zu verstehen.

Galileo Galilei

Kurzfassung

Organische Moleküle, welche einst lediglich als Farbstoffe dienten, sind längst etablierte Bestandteile in modernen elektronischen Geräten. Wegen des Trends hin zu immer kleineren und effizienteren Bauelementen spielen Grenz- und Oberflächeneffekte eine immer größere Rolle. Mit dem Ziel zu einem besseren Verständnis solcher Effekte beizutragen werden in dieser Arbeit Dünnschichten aus organischen Molekülen auf einkristallinen Oberflächen untersucht. Die dazu angewandten Methoden Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) bieten Einblicke in den Orts- und Frequenzraum der Oberflächenstrukturen. Zur Steigerung der Objektivität und Genauigkeit der LEED-Analyse wurde eigens das Programm *LEEDLab* entwickelt und implementiert, welches ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt wird. Bei einem der untersuchten Systeme handelt es sich um Naphthalin auf natürlichem Graphit. Naphthalin zeigt in diesem Fall einen enormen Polymorphismus. Es wurden sechs verschiedene Phasen identifiziert, von denen nur zwei bisher in der Literatur beschrieben wurden. Die komplexen Zusammenhänge zwischen Bedeckung, Temperatur und Struktur werden in einem detaillierten Phasendiagramm zusammengefasst. Als weiterer Vertreter der reinen Kohlenwasserstoffe wurde Coronen auf verschiedenen Substraten (Ag(111), Cu(111), Ag(100), KCl auf Ag(100) und epitaktisches Graphen auf SiC(0001)) abgeschieden und untersucht. Für alle Systeme findet eine umfassende Strukturaufklärung statt, wobei sich auf den Substraten Ag(111), Cu(111) und Graphen bei Raumtemperatur jeweils eine hochgeordnete aber inkommensurable Phase bildet, welche kontinuierlich ihre Gitterparameter in Abhängigkeit von der Bedeckung ändert. Die gleiche kontinuierliche Änderung dieser kristallinen Phase kann durch eine Variation der Temperatur hervorgerufen werden. Energetisch kann dieses Verhalten durch flexible Adsorbatgitter beschrieben werden. Hierzu wird in dieser Arbeit ein noch junges Modell (Meissner-Modell), welches insbesondere das Wachstum von inkommensurablen Strukturen erklären kann, erweitert und auf das System Coronen auf Graphen angewendet. Die resultierenden Übereinstimmungen sind bemerkenswert und geben generell Anlass dazu, die Vorstellung von starren Gittern gerade bei der Epitaxie von organischen Schichten zu überdenken. Das erweiterte Meissner-Modell ist prädestiniert dafür, zukünftig auf weitere solche Systeme angewendet zu werden.

Abstract

Organic molecules, which once served merely as dyes, have since long been established components in modern electronic devices. Because of the trend towards ever smaller and more efficient components, boundary and surface effects play an increasingly important role. In order to contribute to a better understanding of such effects, in this thesis thin films made of organic molecules are investigated on single crystal surfaces. The methods of scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED) provide insights into the real and reciprocal space of the surface structures. To increase the objectivity and accuracy of the LEED analysis, the program *LEEDLab* was developed and implemented, which is also presented in this thesis. One of the investigated systems is naphthalene on natural graphite. In this case, naphthalene shows an enormous polymorphism. In total, six different phases have been identified, of which only two have been described in the literature before. The complex relations between coverage, temperature and structure are summarized in a detailed phase diagram. As a further representative of pure hydrocarbons, coronene were deposited on various substrates (Ag(111), Cu(111), Ag(100), KCl on Ag(100) and epitaxial graphene on SiC(0001)). For all systems, comprehensive structure evaluations are carried out. On each of the substrates Ag(111), Cu(111) and graphene a highly ordered incommensurable phase forms at room temperature, which continuously changes their lattice parameters as a function of coverage. The same continuous change in this crystalline phase can be caused by a variation of the temperature as well. This behavior can be described energetically by flexible adsorbate lattices. To this end, a still young model (Meissner-model), which can explain especially the growth of incommensurable structures, is extended and applied to the system coronene on graphene. The resulting agreements are remarkable and give rise to rethink the assumption of rigid lattices, especially in the epitaxy of organic layers. The extended Meissner-model is predestined to be applied to such other systems in the future.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Materialien, Grundlagen und Methoden	5
2.1	Materialien	5
2.2	Epitaxietypen	7
2.3	Rastertunnelmikroskopie (STM)	12
2.4	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)	12
2.4.1	Allgemeines	12
2.4.2	Numerisch gestützte Auswertung	15
2.5	Experimentelle Voraussetzungen	25
3	Naphthalin auf natürlichem Graphit	27
3.1	Motivation	27
3.2	Strukturelle Analyse	28
3.2.1	Die bekannten Phasen	28
3.2.2	Die vier neuen Phasen	31
3.3	Phasendiagramm und Phasenumwandlungen	35
3.3.1	Isotherme Phasenumwandlungen	36
3.3.2	Phasenumwandlungen durch Temperaturvariation	43
3.4	Fazit	45
4	Coronen auf metallischen und isolierenden Substraten	47
4.1	Motivation	47
4.2	Coronen auf Ag(111)	48
4.3	Coronen auf Cu(111)	59
4.4	Coronen auf Ag(100) und KCl/Ag(100)	67
4.4.1	Coronen auf Ag(100)	67
4.4.2	Coronen auf KCl/Ag(100)	70
4.5	Fazit	73

5 Coronen auf Graphen	75
5.1 Motivation	75
5.2 Experimentelle Daten	76
5.3 Theoretische Daten	84
5.3.1 Das erweiterte Meissner-Modell	85
5.3.2 Vergleich von Experiment und Theorie	92
5.4 Fazit	98
6 Zusammenfassung und Ausblick	99
Anhang	101
A.I Numerisch gestützte LEED-Auswertung	101
A.I.1 Systematische Fehler und deren Korrekturen	101
A.I.2 Vermessung der Strukturen mittels LEEDLab	106
A.II Naphthalin auf natürlichem Graphit	109
A.III Coronen auf metallischen und isolierenden Substraten	109
A.IV Coronen auf Graphen	111
A.V Ausblick	115
Literaturverzeichnis	117
Publikationen	127
Artikel	127
Vorträge	128
Poster	129
Abkürzungen	131
Danksagung	133
Ehrenwörtliche Erklärung	135

1 Einleitung

Extrem leichte und flexible organische Solarzellen, welche sich in weniger als drei Monaten energetisch amortisiert haben [1, 2], farbenprächtige ultradünne OLED-Displays und die daraus entwickelten biegsamen Smartphones [3–5] gehören zu den vielen Anwendungen der organischen Dünnschichten, welche derzeit schon umgesetzt werden. Eine Charakteristik solcher Dünnschichten ist der Einfluss der Grenzflächen auf die physikalischen Eigenschaften. Diese Schichten sind so dünn, dass Grenzflächeneffekte nicht mehr vernachlässigt werden können. Im Gegenteil, die Weiterentwicklung von Technologien, wie etwa die Effizienzsteigerung organischer Solarzellen durch die Stapelung verschiedener extrem dünner Schichten aus organischen Molekülen [6] erfordert auch ein immer besseres Verständnis der physikalischen Effekte welche sich an den Grenzflächen solcher Schichten abspielen. Um diese Grenzflächeneffekte gezielt erforschen zu können, müssen Bedingungen geschaffen werden, die es ermöglichen Grenzflächen, ohne den Einfluss von anderen Effekten (Volumenstruktureffekte, Verunreinigungen, usw.) zu untersuchen. Die aufwendige (finanziell, technologisch, Wissensstand) Schaffung solcher Bedingungen mit der Zielsetzung das Wissen und Verständnis zu steigern, jedoch ohne das Versprechen, dass bspw. eine Effizienzsteigerung daraus resultiert, ist für einzelne Unternehmen meist nicht wirtschaftlich. An dieser Stelle nimmt sich die Grundlagenforschung dem Problem an. Ohne eine wirtschaftliche Orientierung, aber mit der Zielstellung die Grenzflächen organischer Dünnschichten besser verstehen zu können, werden hier die nötigen Bedingungen für die genaue Untersuchung geschaffen. So z. B. werden Monolagen, Submonolagen oder gar einzelne Molekülen auf verschiedenen Substraten im Ultrahochvakuum untersucht [7–10]. Es wird eine Vielzahl von verschiedenen sehr aufwendigen Methoden angewendet um die optischen, elektronischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften zu ergründen. Dabei stehen diese Eigenschaften in einem starken Zusammenhang miteinander. Allen voran besitzt die Struktur, also die Anordnung der Atome und Moleküle untereinander, einen maßgeblichen Einfluss auf die restlichen physikalischen Eigenschaften. Dies wird an dem Beispiel Kohlenstoff deutlich. Zwei natürliche Erscheinungsformen reinen Kohlenstoffs sind Diamant und Graphit. Diese könnten kaum unterschiedlicher sein. Graphit erscheint schwarz, während Diamant in reiner Form farblos, transparent ist. Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant übersteigt die von Graphit um ein Zehnfaches, wohingegen die fehlende

elektrische Leitfähigkeit Diamant zu einem Isolator macht, während Graphit elektrisch leitfähig ist. Diamant ist eines der härtesten natürlich vorkommenden Mineralien wohingegen sich die einzelnen Graphitlagen sehr leicht voneinander trennen lassen. Aufgrund dieser starken Struktur-Eigenschafts-Beziehung ist es wichtig gerade auch an Grenzflächen präzise Strukturaufklärung zu betreiben. Dies ist auch das Anliegen der hier vorgelegten Arbeit.

Die in dieser Arbeit als Adsorbate verwendeten organischen Moleküle Naphthalin und Coronen sind winzige Graphenausschnitte, deren offene Bindungen an den Rändern mit Wasserstoffatomen abgesättigt wurden. Sie gehören daher zu den reinen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Aufgrund ihrer einfachen und flachen Form und geringen Größe (Anzahl der Atome) sind die Rechenkosten für theoretische Betrachtungen nicht zu hoch, so dass sie geeignete Kandidaten für die Kombination von Experiment und Theorie darstellen. Die experimentelle Strukturaufklärung von Naphthalin- und Coronen-Schichten im Submonolagen und Monolagenbereich bietet demnach tendenziell die Möglichkeit eine Grundlage für das bessere Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Moleküle an Grenzflächen zu schaffen. Als Substrate werden in dieser Arbeit Graphit bzw. epitaktisches Graphen sowie Einkristallobereflächen aus Kupfer, Silber und Kaliumchlorid verwendet.

In dieser Arbeit wird eine präzise Strukturaufklärung mittels der Methoden niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM) durchgeführt. Zur Steigerung der Genauigkeit und der Objektivität wird für die Auswertung der Messdaten das selbst entwickelte und implementierte Programm *LEEDLab* verwendet, welches in dieser Arbeit ebenfalls vorgestellt wird. Bei der Auswertung zeigt sich, dass sowohl Naphthalin auf Graphit als auch Coronen auf den anderen Substraten viele verschiedene Phasen ausbilden. Das Auftreten der einzelnen Phasen ist dabei abhängig von der Temperatur und Bedeckung der Oberfläche des Substrates. Diese Abhängigkeiten werden hier detailliert untersucht und dargestellt. Außerdem zeigt sich, dass nicht alle auftretenden Phasen mit dem derzeit vorherrschenden Verständnis von epitaktischem Wachstum, welches den notwendigen Energiegewinn durch Koinzidenzen von starren Gittern beschreibt, erklärt werden können [11–14]. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit regen demnach zum Überdenken dieses Konzeptes an. Im letzten Kapitel wird eine alternative Erklärung, wie der notwendige Energiegewinn zustande kommt, dargelegt. Dafür wird ein flexibles Adsorbattgitter entsprechend dem Modell von Meissner et al. angenommen [A9]. Das Modell von Meissner et al. wird in dieser Arbeit um einen Parameter zur Beschreibung des Temperatureinflusses erweitert. Anhand des Beispiels Coronen auf Graphen werden die theoretischen Rechnungen mit den experimentellen Daten verglichen. Dabei wird sich herausstellen, dass das erweiterte Meissner-Modell nicht nur in der Lage ist inkommensurables Wachstum zu beschreiben, sondern auch die Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeiten.

2 Materialien, Grundlagen und Methoden

2.1 Materialien

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, engl.: **P**olycyclic **A**romatic **H**ydrocarbons) sind eine Klasse von organischen Molekülen, die sich durch mindestens zwei über eine Kante verbundene Benzenringe auszeichnen. Charakteristisch für diese Systeme sind die Mehrfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, welche sich aus starken σ -Bindungen und schwächeren π -Bindungen zusammensetzen. In der Molekülorbitaltheorie bilden sich die bindenden σ - und antibindende σ^* -Orbitale durch die Überlappung der in der Molekülebene ausgebildeten sp^2 -Hybridorbitale. Die ebenfalls in bindend (π) und antibindend (π^*) aufspaltenden π -Orbitale ergeben sich aus der Überlappung der senkrecht zur Bindungsebene und zueinander parallel stehenden p_z -Orbitalen (siehe Abb. 2.1a). In den π -Orbitalen sind die Elektronen über mehrere Atome hinweg delokalisiert. Da die Überlappung bei den σ -Bindungen größer ist als bei den π -Bindungen, spalten die dazugehörigen Zustände energetisch weiter auf. Im Grundzustand des Moleküls werden die einzelnen Orbitale nach den *Hundschen Regeln* mit Elektronen besetzt [17]. Das daraufhin energetisch höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) und das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) definieren die Größe der Energielücke des Moleküls. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle Naphthalin und Coronen besitzen beispielsweise Energielücken von 4,0 eV und 2,9 eV [18, 19].

Naphthalin $C_{10}H_8$

Naphthalin ist der kleinste Vertreter der PAH [20]. Es besteht aus zwei Benzenringen, welche sich gemeinsam zwei Kohlenstoffatome teilen und besitzt demnach die Summenformel $C_{10}H_8$. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck bildet es einen weißen, kristallinen Festkörper [21]. Abbildung 2.2a zeigt die Strukturformel mit Abmessungen eines Naphthalinmoleküls [22].

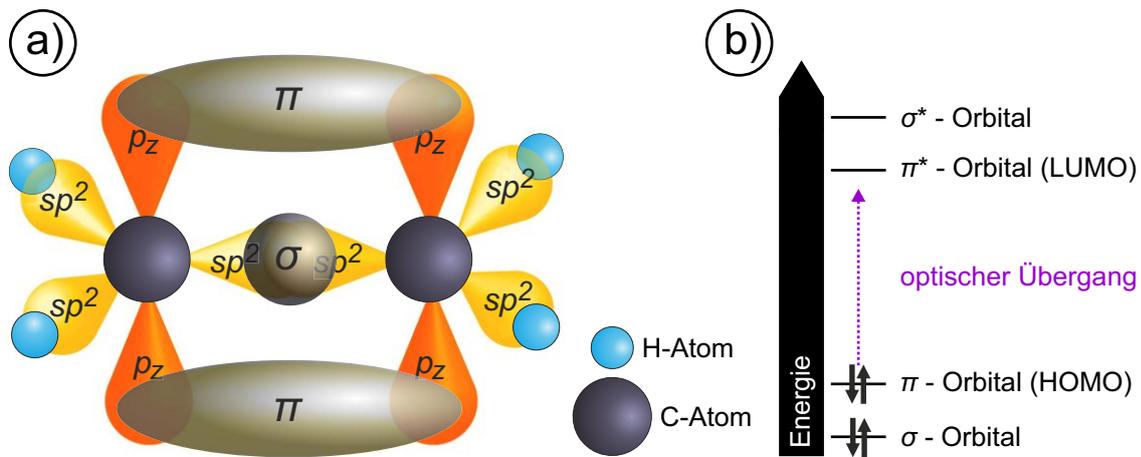


Abbildung 2.1: (a) Skizze der Orbitale von Ethen als Beispiel für σ - und π -Bindungen. (b) Qualitatives Energieniveauschema von Ethen. Die Darstellung wurde den Referenzen [15, 16] entnommen und adaptiert.

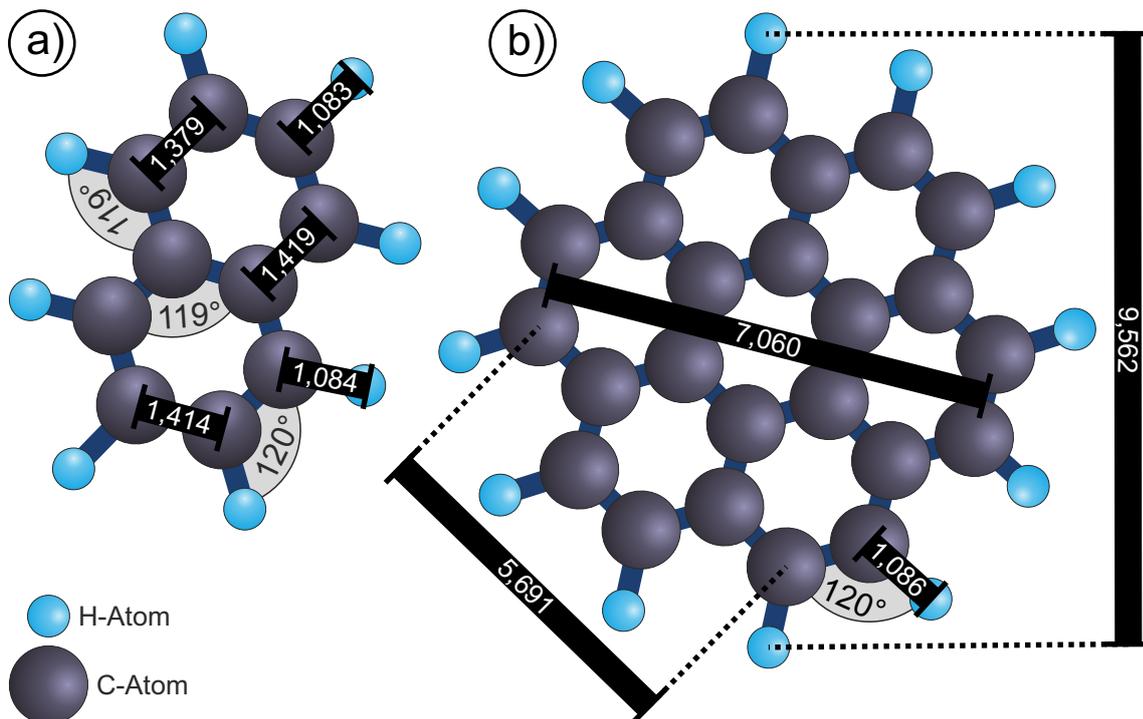


Abbildung 2.2: Geometrische Abmessungen der verwendeten Moleküle. Längenmaße sind in Ångström angegeben. (a) Naphthalin. Alle Maße sind der Referenz [22] entnommen. (b) Coronen. Die Maße wurden mit dem Programm Gaussian 09 (B3LYP Funktional, 6-31++G(d) Basissatz) berechnet [23].

Coronen $C_{24}H_{12}$

Coronen (Hexabenzobenzen) wurde 1932 von R. Scholl und K. Meyer nach dem lateinischen Wort „corona“ (Kranz) benannt [24]. Es besteht aus sechs anellierten Benzenringen, welche einen solchen Kranz bilden. Es ist daher auch der kleinste Graphenausschnitt, welcher eine sechszählige Symmetrie, bestehend aus reinen Kohlenstoffbindungen, ähnlich wie beim Graphen selbst aufweist. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck bildet es einen gelben kristallinen Festkörper [25]. Abbildung 2.2b zeigt einige mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Abmessungen eines freien Coronenmoleküls.

Substrate

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die hier angegebenen Symmetrien und Gitterparameter wurden den Auswertungen in den folgenden Kapiteln zu Grunde gelegt. Für die Interpretation der Ergebnisse wird auch auf die metallischen Eigenschaften einzelner Substrate eingegangen, weshalb diese hier ebenfalls kategorisiert werden.

Tabelle 2.1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Substrate und deren zweidimensionale Oberflächenstrukturen.

Substrat	2D-Bravais-Gitter	Gitterkonst.	Γ	Klassifizierung
Cu(111)	hexagonal	2,556 Å [26]	120°	Metall
Ag(111)	hexagonal	2,889 Å [27]	120°	Metall
Ag(100)	quadratisch	2,889 Å [27]	90°	Metall
KCl(100) auf Ag(100)	quadratisch	4,44(2) Å [28]	90°	Isolator
Graphit Graphen auf SiC(0001)	hexagonal	2,461 Å [29]	120°	Halbmetall, Nichtmetall [30]

2.2 Epitaxietypen

Epitaxie bezeichnet das geordnete Aufwachsen von Schichten auf einer Oberfläche. Unter der Einschränkung, dass sowohl das Substrat als auch das Adsorbat eine Kristallstruktur besitzen, wird zwischen verschiedenen Arten von Epitaxie unterschieden. Das Hauptunterscheidungskriterium ist dabei der rein geometrische Zusammenhang zwischen dem Substratgitter (definiert durch die Basisvektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_2) und dem Adsorbatgitter (definiert durch die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2). In dieser Arbeit erfolgt die Kategorisierung der Epitaxietypen nach dem Vorbild in Abbildung 2.3 [31]. Diese Übersicht enthält alle

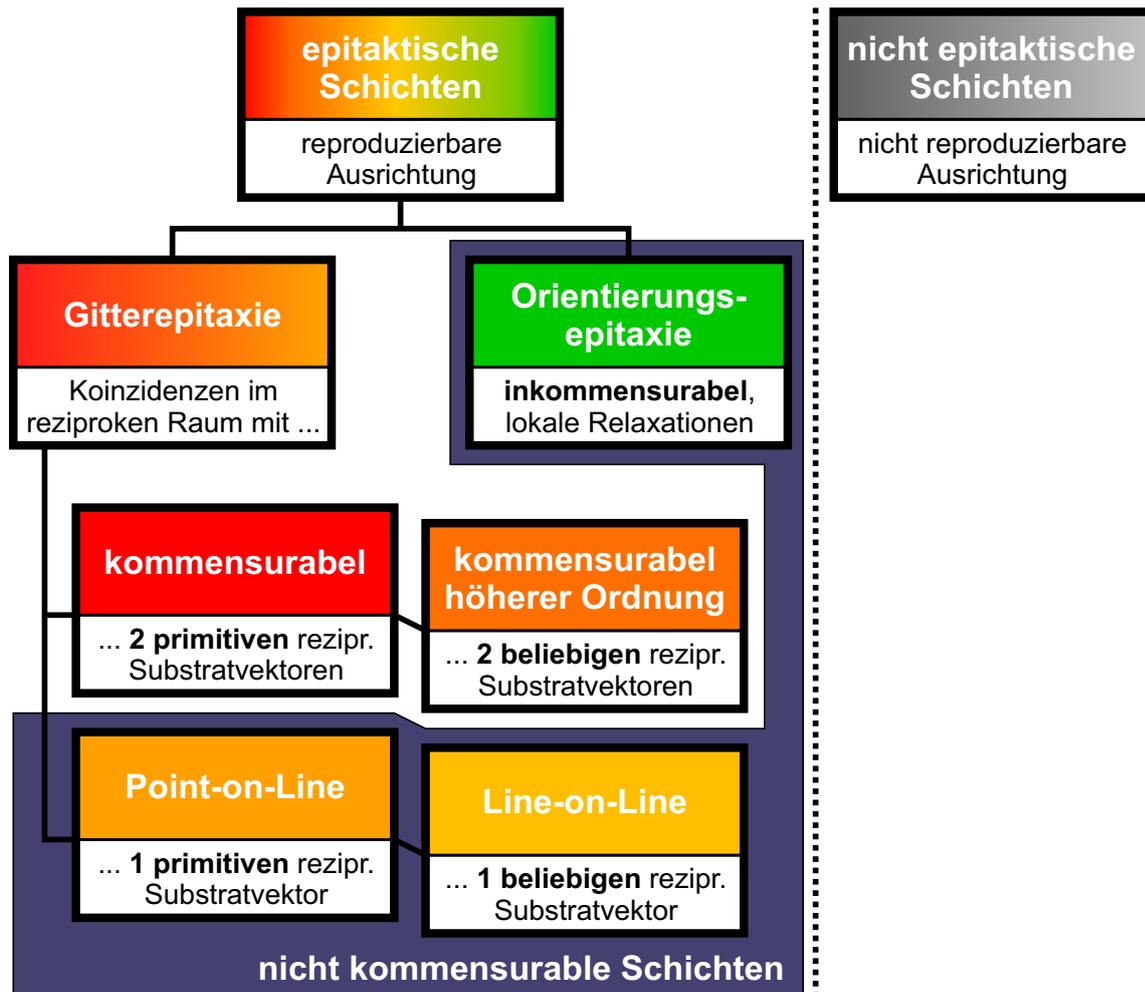


Abbildung 2.3: Übersicht der verschiedenen Formen von Epitaxie für ausgedehnte zwei-dimensionale Adsorbatschichten. Es wird klar unterschieden zwischen den Bezeichnungen „nicht epitaktisch“, „nicht kommensurabel“ und „inkommensurabel“. Alle Gitterepitaxietypen beruhen auf einer Koinzidenz von Adsorbat- und Substratgitter im reziproken Raum. Die Orientierungsepitaxie ist gerade durch das Fehlen einer solchen Koinzidenz gekennzeichnet. Die Darstellung wurde der Referenz [31] entnommen und adaptiert.

bekanntem Typen von Epitaxie für ausgedehnte zweidimensionale Schichten und unterscheidet strikt zwischen den Bezeichnungen „nicht epitaktisch“, „nicht kommensurabel“ und „inkommensurabel“, welche nicht synonym zu verwenden sind. Als epitaktische Schichten gelten hier Adsorbate mit einer festen Beziehung zum Substrat. Eine Möglichkeit der Darstellung dieser Beziehung ist die Epitaxiematrix E , welche wie folgt definiert ist^a:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{E} \begin{pmatrix} \vec{s}_1 \\ \vec{s}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{E}\mathbf{S} \quad (2.1)$$

^aDie Gitterkonstanten $|\vec{a}_1|$ und $|\vec{a}_2|$ beschreiben die mittleren Abstände der Moleküle zueinander entlang der Richtungen $\vec{a}_1/|\vec{a}_1|$ und $\vec{a}_2/|\vec{a}_2|$, wie sie mittels Beugungsexperimenten bestimmt werden können. Gleichung 2.1 kann daher auch zur Beschreibung flexibler Gitter (siehe Kapitel 5) angewendet werden.

Adsorbate, welche zwar hochgeordnet sind, jedoch beliebige Verdrehungen zum Substrat aufweisen, können nicht durch eine Epitaxiematrix charakterisiert werden und gelten als nicht epitaktisch. Im Laufe dieser Arbeit werde ich mich auf die Darstellungsart der epitaktischen Relation durch die Epitaxiematrix beschränken, um den Vergleich der später gezeigten Ergebnisse übersichtlich zu gestalten.

Bei den epitaktischen Schichten wird unterschieden zwischen Gitterepitaxie und Orientierungsepitaxie. Die Gitterepitaxie ist gekennzeichnet durch das periodische Aufeinanderfallen von Adsorbatgitterpunkten mit Substratgitterpunkten oder -linien im Realraum. Die Abbildung 2.4 dient der Veranschaulichung der Gitterepitaxietypen und zeigt jeweils ein konkretes hypothetisches Beispiel im Realraum, im reziproken Raum und als Epitaxiematrix. Die in der Literatur bisher bekannten Gitterepitaxietypen [12, 14, 32–34] können wie folgt gegliedert werden.

Kommensurable Adsorbatschichten besitzen die Eigenschaft, dass im Realraum jeder Gitterpunkt auf einen Gitterpunkt des Substratgitters fällt (vgl. Abb. 2.4a). Im reziproken Raum stellt sich dieser Zusammenhang als eine Koinzidenz von Adsorbatgittervektoren mit *beiden primitiven* Gittervektoren des Substrates dar. Tritt diese Koinzidenz nicht mit den primitiven, aber dennoch mit *zwei linear unabhängigen* Substratgittervektoren auf, so handelt es sich um **Kommensurabilität höherer Ordnung** (vgl. Abb. 2.4b). Die in dieser Auflistung nachfolgenden Epitaxiearten erfüllen die eben genannten Kriterien nicht und werden daher auch zusammenfassend als nicht kommensurabel bezeichnet.

Point-on-Line Koinzidenz bezeichnet den Fall, dass im Realraum die Gitterpunkte des Adsorbates auf Gitterlinien liegen, welche parallel zu den *primitiven* Gittervektoren des Substrates sind (vgl. Abb. 2.4c). Im reziproken Raum ist diese Koinzidenz dadurch gekennzeichnet, dass lediglich *ein primitiver* Gittervektor des Substrates durch einen Gittervektor des Adsorbates beschrieben werden kann.

Die **Line-on-Line Koinzidenz** unterscheidet sich von der Point-on-Line Koinzidenz dadurch, dass die Adsorbatgitterpunkte auf *beliebigen* Gitterlinien des Substrates liegen (vgl. Abb. 2.4d), sie stellt daher eine Erweiterung zur Point-on-Line Koinzidenz dar. Im reziproken Raum wird sie definiert durch das Aufeinanderfallen eines Gitterpunktes des Adsorbates mit *einem beliebigen* Gitterpunkt des Substrates.

Inkommensurables Wachstum ist dadurch gekennzeichnet, dass im reziproken Raum *keine* Adsorbatgitterpunkte mit Substratgitterpunkten zusammenfallen. Dennoch besitzen diese Schichten eine definierte Substrat-Adsorbat-Relation, welche durch eine konkrete Epitaxiematrix ausgedrückt werden kann. Die Adsorbatschicht besitzt in diesem Fall eine feste Orientierung zum Substrat, weshalb dieser Typ auch **Orientierungsepitaxie**

genannt wird. Bei dieser Art von Epitaxie ist besonders interessant, warum sich diese feste Beziehung einstellt und wie der dazu notwendige Energiegewinn gegenüber einer willkürlichen Verdrehung zum Substrat beschrieben werden kann. Dieser Aspekt wird später im Kapitel 5 untersucht und diskutiert.

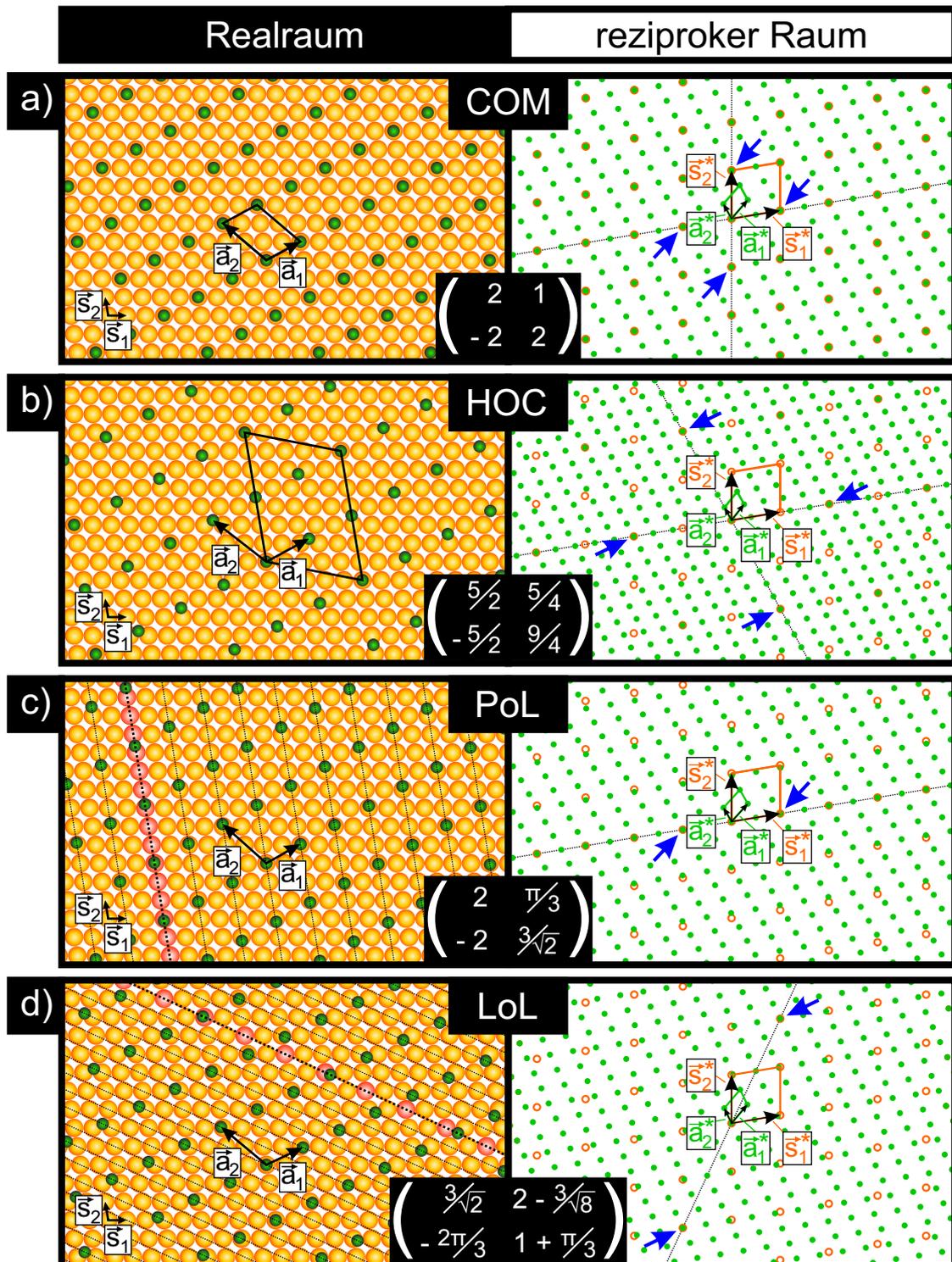


Abbildung 2.4: Darstellung der verschiedenen Typen von Gitterepitaxie im Realraum (linke Spalte), im reziproken Raum (rechte Spalte) und als Epitaxiematrix. Für jeden Typ ist stellvertretend ein Beispiel gewählt worden. Die Substratgitterpunkte sind orange dargestellt und die des Adsorbates grün. Die Vektoren \vec{s}_1 , \vec{s}_2 und \vec{a}_1 , \vec{a}_2 stellen die Basisvektoren des Substrates sowie des Adsorbates im Realraum dar. Die Vektoren \vec{s}_1^* , \vec{s}_2^* und \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* stellen die reziproken Basisvektoren von Substrat und Adsorbat dar. Die blauen Pfeile markieren die Koinzidenzen im reziproken Raum. Die schwarz gestrichelten Linien (c,d) markieren die Substratgitterlinien im Realraum, auf denen die Adsorbatgitterpunkte liegen. Die Darstellung wurde der Referenz [31] entnommen und adaptiert.

2.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (STM, engl.: **Scanning-Tunneling Microscopy**) ist eine Oberflächenuntersuchungsmethode, welche auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basiert [35]. Sie bietet die Möglichkeit Strukturen im *Realraum* zu untersuchen. Der Tunneleffekt ermöglicht es Elektronen eine endliche hohe Energiebarriere auch dann zu überwinden, wenn ihre Energie im klassischen Sinne dafür nicht ausreichend ist. Er tritt beispielsweise zwischen zwei sehr dicht ($\approx 0,1 \dots 1$ nm) beieinander befindlichen Elektroden (hier: Probe, STM-Spitze) auf. Dabei tunneln Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus den besetzten Zuständen der Metallspitze/Probe in die unbesetzten Zustände der Probe/Metallspitze. Eine zusätzlich angelegte Spannung U_{Bias} zwischen Spitze und Probe führt zu einem Ungleichgewicht der tunnelnden Elektronen und es kann ein Nettostrom I_{Tip} gemessen werden, welcher exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt. Zudem wird die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit I_{Tip} von der lokalen Elektronenzustandsdichte bestimmt [36]. Wird die STM-Spitze lateral (x, y) in einer konstanten Höhe z über die Probe bewegt, so stellt $I_{\text{Tip}}(x, y)$ ein Abbild der lokalen Elektronenzustandsdichte der Oberflächenstruktur dar. Ebenso ist es möglich den Strom I_{Tip} beim Abrastern konstant auf einem definierten Wert zu halten, wenn dafür die Höhe z variiert wird. Dann trägt $z(x, y)$ die bildgebende Information. Durch die Verwendung von Piezoaktoren bei der Rasterbewegung der Spitze relativ zur Probe werden sehr kleine Schrittweiten ($< \text{\AA}$) ermöglicht. Die starke Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms sorgt zusätzlich dafür, dass die Größe des Stroms I_{Tip} durch das vorderste Atom der Metallspitze dominiert wird. Beides trägt dazu bei, dass atomare Auflösungen erreicht werden können. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Modus konstanten Tunnelstroms (engl.: *constant current mode*) verwendet. Die Messdaten werden anschließend mit dem Programm Gwyddion [37] (Version 2.40) dargestellt und ausgewertet.

2.4 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

2.4.1 Allgemeines

Die Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED, engl.: **Low-Energy Electron Diffraction**) ist eine bei geeigneter Durchführung zerstörungsfreie, sehr oberflächensensitive Untersuchungsmethode. Mit dieser Methode ist es möglich ein Abbild des *reziproken Raums* einer zu untersuchenden Oberflächenstruktur zu erzeugen und Anhand dessen die Struktur hinsichtlich ihrer Gitterparameter und Ordnung sehr genau zu charakterisieren. Dabei wird

die Probenoberfläche mit Elektronen, welche eine definierte kinetische Energie im Bereich von wenigen eV bis ca. 500 eV besitzen, bestrahlt. Ein großer Teil der Elektronen wird beim Auftreffen elastisch an der Oberflächenstruktur gestreut. Die elastisch zurück gestreuten Elektronen können aufgrund ihres Wellencharakters miteinander interferieren [38]. Besitzt die streuende Oberfläche eine Translationssymmetrie, wie bspw. bei einer kristallinen Schicht, so tritt unter wohl definierten Streuwinkeln konstruktive Interferenz auf. Das so entstehende Beugungsmuster kann ausschnittsweise auf einem phosphoreszierenden Schirm sichtbar gemacht werden (C-LEED, engl.: **C**onventionel LEED, MCP-LEED, engl.: **M**icro-**C**hannel **P**late LEED). Es besteht auch die Möglichkeit einen Elektronendetektor zu nutzen und sowohl die primären als auch die zurückgestreuten Elektronen mit Hilfe eines Oktupolfeldes abzulenken, so dass die zurückgestreuten Elektronen auf die Detektorfläche treffen (SPA-LEED, engl.: **S**pot **P**rofile **A**nalysis LEED) [39–41]. In diesem Fall wird das Beugungsbild im Nachhinein rechnerisch erstellt. Die verschiedenen LEED-Gerätetypen sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Da nur die elastisch gestreuten Elektronen konstruktiv zum Beugungsbild beitragen, ergibt sich aus der geringen elastischen Eindring-/Austrittstiefe der Elektronen im angegebenen Energiebereich die hohe Oberflächensensitivität (wenige Monolagen) der Methode [42].

Die Varianten MCP-LEED und SPA-LEED besitzen gegenüber dem C-LEED den Vorteil, dass wesentlich geringere Strahlströme verwendet werden können. Beim SPA-LEED wird die Verstärkung durch den Detektor erreicht und beim MCP-LEED durch die vor dem phosphoreszierenden Schirm wirkenden Mikrokanalplatten (Verstärkung $\approx 10^6$). Das führt dazu, dass auch Isolatoren sowie *organische Dünnschichten*, welche in dieser Arbeit vor allem von Interesse sind, ohne Aufladung und zerstörungsfrei untersucht werden können.

Das Auftreten von konstruktiver Interferenz unter bestimmten Rückstreuwinkeln kann mit Hilfe der Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden (vgl. Abb. 2.5). Senkrecht auf der zweidimensionalen kristallinen Oberflächenstruktur stehen die dazugehörigen reziproken Gitterstäbe^b (Abb. 2.5, orange Linien). Ausgehend vom k -Vektor des einfallenden Elektronenstrahls werden die Elektronen unter den Winkeln zurückgestreut, bei denen die Ewaldkugel (Abb. 2.5, grauer Halbkreis) die reziproken Gitterstäbe schneidet. Die streuende Probenoberfläche liegt hierbei im Zentrum der Ewaldkugel. Daraus folgt, dass wenn die Elektronen auf einem sphärischen Schirm, dessen Krümmungszentrum ebenfalls auf der Probenoberfläche liegt (wie beim C-LEED), detektiert werden und die Beobachtungsrichtung parallel zu den reziproken Gitterstäben liegt, man ein ideales Abbild des

^bAus einer idealen zweidimensionalen, in der Höhe nicht ausgedehnten Realraumstruktur aus Gitterpunkten wird bei der Transformation in den reziproken Raum eine Struktur bestehend Gitterstäben, welche in der Höhe unendlich ausgedehnt sind.

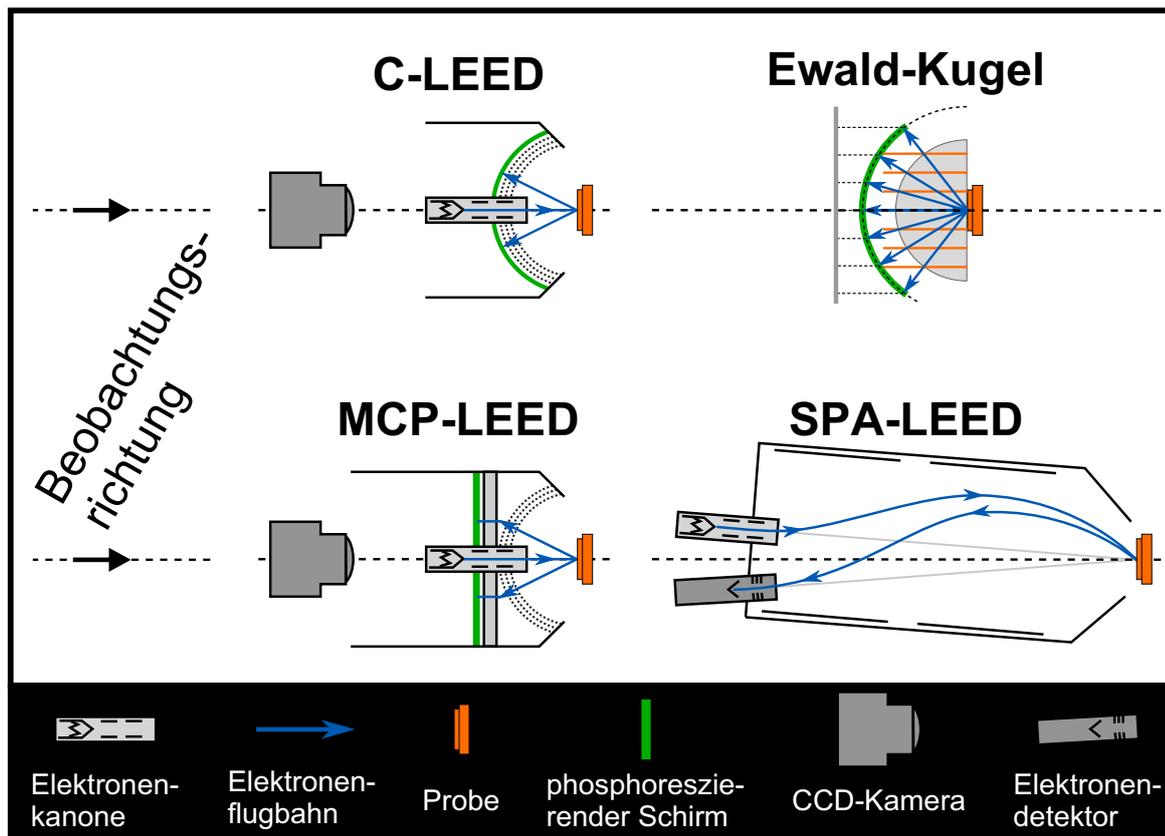


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung verschiedener Typen von LEED-Geräten. Die Beobachtungsrichtung, welche für die Bestimmung der axialsymmetrischen Verzeichnung von Bedeutung ist, ist angegeben. Unter der Überschrift Ewald-Kugel ist schematisch die Ewald-Konstruktion und die Abbildung der gebeugten Elektronen auf einem konzentrisch zur Ewald-Kugel befindlichen phosphoreszierenden Schirm dargestellt.

reziproken Raums der Oberflächenstruktur erhält.

Die niederenergetische Elektronenbeugung erlaubt es demnach Oberflächen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur zu untersuchen. Bei der rein geometrischen Auswertung der Lage der Reflexe können jedoch nur Rückschlüsse auf das Kristallgitter gezogen werden. Um Informationen über den Aufbau der Basis zu erhalten, ist eine präzise Auswertung der Intensitäten der Reflexe bei verschiedenen Primärelektronenenergien notwendig (bekannt aus der Literatur als *dynamische LEED-Theorie* und *LEED IV* [43, 44]). Die Auswertung ist numerisch so aufwendig, dass sie beim derzeitigen Stand der Wissenschaft für organische Moleküle, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, kaum durchführbar ist. Deshalb beschränke ich mich in den folgenden Kapiteln hauptsächlich auf die geometrische Auswertung und ziehe lediglich indirekte, dennoch gut begründete Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Basis (z. B. in Kombination mit STM).

2.4.2 Numerisch gestützte Auswertung

Systematische Fehler und deren Korrekturen

Die in diesem Unterabschnitt dargestellten Erkenntnisse sind bereits in den Referenzen [A2, A3] publiziert und stammen zu großen Teilen aus meiner Diplomarbeit [45]. Da sie aber bei der Auswertung der LEED-Daten in dieser Arbeit unmittelbar Anwendung finden, werden sie der Vollständigkeit halber im Folgenden zusammengefasst.

Neben systematischen Fehlerquellen, wie dem Abstand der Probenoberfläche zur LEED-Apparatur und den Fokusparametern der Elektronenkanone, welche durch den Experimentator eliminiert werden sollten, treten bei dieser Messmethode auch weitere nicht vermeidbare systematische Fehler auf. Diese Fehler sollten bei der Auswertung der Messungen in Betracht gezogen und korrigiert werden. Einen dieser Fehler stellt der energetische Offset da. Die Skalierung des Beugungsmusters wird durch die Energie der gestreuten Elektronen E_{Beam} und dem gerätespezifischen Kalibrierungsfaktor (CF, engl.: **C**alibration **F**aktor) bestimmt, wobei die Elektronen im Allgemeinen nicht exakt die Energie E_{set} besitzen, welche vom Experimentator eingestellt wurde. Ist die Abweichung der Energie E_{Beam} von E_{set} linear, so lässt sich diese Diskrepanz durch einen im Nachhinein in Betracht gezogenen energetischen Offset (E_{Offset}) korrigieren. Das heißt, dass sich die tatsächliche Energie der Elektronen E_{Beam} ergibt aus der eingestellten Energie E_{set} und dem gerätespezifischen E_{Offset} . Die Angaben der Primärelektronenenergien in dieser Arbeit sind hinsichtlich des Parameters E_{Offset} korrigiert.

Bei den anderen systematischen Fehlern, welche unbedingt zu berücksichtigen sind, handelt es sich um Verzeichnungen des Abbildes des reziproken Raumes. Dazu zählen Verzeichnungen, welche im Gerät durch zusätzliche elektromagnetische Felder entstehen, Verzeichnungen, die durch die Bauweise des Gerätes selbst entstehen sowie diejenigen, die durch die Aufnahmeoptik verursacht werden und Verzerrungen des Beugungsbildes, welche durch eine geneigte Probenoberfläche verursacht werden. Diese Verzeichnungen lassen einteilen in radialsymmetrisch (radials. Verz.), asymmetrisch (asym. Verz.) und axialsymmetrisch (axials. Verz.). Während die radials. Verz. und asym. Verz. gerätespezifisch sind, weshalb diese individuell analysiert und korrigiert werden müssen, ist die axials. Verz. analytisch beschreibbar und kann unter Kenntnis verschiedener Parameter einfach berechnet und somit auch korrigiert werden. Die Korrektur der Verzeichnungen muss dabei in umgekehrter chronologischer Reihenfolge ihrer Entstehung geschehen. Das heißt, zuerst wird die radials. Verz., dann die asym. Verz. und zuletzt die gegebenenfalls vorhandene axials. Verz. korrigiert.

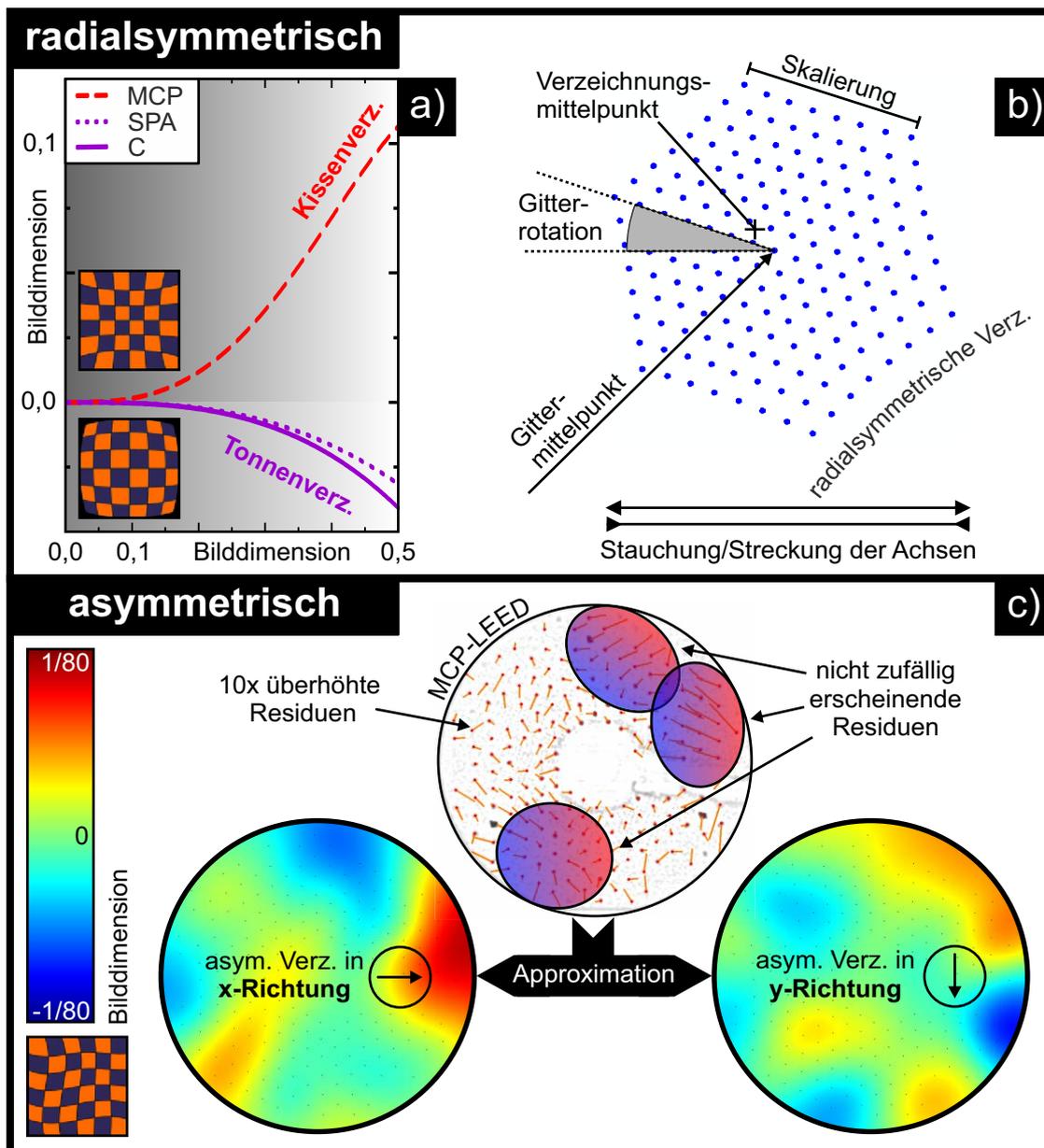


Abbildung 2.6: Grafische Zusammenfassung der radialsymmetrischen (a,b) und asymmetrischen (c) Verzeichnung. (a-c) Die karierten Quadrate deuten jeweils eine mögliche Erscheinungsform einer Verzeichnung an. (a) Mittels *LEEDCal* gemessene radialsymmetrische Verzeichnungen für jeweils ein Gerät jeden Typs. (b) Darstellung der neun Parameter für den Fit der radialsymmetrischen Verzeichnung, wobei die Mittelpunkte und die Verzeichnung durch jeweils zwei Parameter beschrieben werden. (c) Die invertierte LEED-Aufnahme wurde mit einem MCP-LEED erstellt und ist mit der Einzeichnung der zehnfach überhöhten Residuen (Abweichung der experimentellen Reflexpositionen zu den Positionen der angepassten Simulation mit radialsymmetrischer Verzeichnung) überlagert. Diese Residuen erscheinen nicht zufällig, wobei drei Bereiche markiert sind. Die bunten Karten stellen die mittels *LEEDCal* gemessene asymmetrische Verzeichnung des MCP-LEED-Gerätes dar.

Die Analyse der zwei gerätespezifischen Verzeichnungen erfolgt numerisch mit Hilfe des selbst entwickelten und implementierten Programms *LEEDCal 2013 (v 2.5)* (siehe Abb. A.1 im Anhang A.I.1). Ausgangspunkt ist hierbei die Referenzaufnahme einer bekannten Struktur. Die Reflexe des Beugungsmusters sollten dabei vielzählig (mehr als 200) und ausgewogen verteilt (ohne große freie Stellen) sein. Das Programm bestimmt die Positionen der Reflexe im Bild, indem an jeden Reflex mit Hilfe eines Fits^c ein Gaußprofil an die Intensitätsverteilung angepasst wird. Je nach Wahl kann zusätzlich eine schiefe Ebene zu der Beschreibung des Profils hinzuaddiert werden, welche einen linear ansteigenden Untergrund beschreibt. Den gefundenen Positionen werden, entsprechend der Beschreibung der bekannten Struktur, Beugungsordnungen zugeordnet, sodass das Programm im nächsten Schritt ein ideales Gitter mit einer zusätzlichen radials. Verz. an die Reflexe numerisch anpassen kann. Für diesen Fit werden insgesamt neun verschiedene Parameter optimiert (vgl. Abb. 2.6b). Dabei wird die radials. Verz. in radialer Richtung ausgehend vom Verzeichnungsmittelpunkt, welcher ebenfalls optimiert wird, durch ein Polynom fünften Grades beschrieben. Direkt aus dem Fitergebnis können die Kenngrößen der radials. Verz. und zudem der Kalibrierungsfaktor CF entnommen werden (siehe Abb. A.2 im Anhang A.I.1). Abbildung 2.6a zeigt exemplarisch die gemessenen radials. Verz. für jeweils ein Gerät jeden Typs. Die nach der Anpassung verbleibenden Abweichungen (Residuen) zwischen den gefundenen Reflexpositionen und den theoretisch beschriebenen Positionen (Gitter + radials. Verz.) setzen sich zusammen aus statistischen Abweichungen und einer eventuell auftretenden asym. Verz. Sind diese Residuen groß (im Mittel mehrere Pixel) und nicht statistisch verteilt, also wenn die asym. Verz. signifikant ist, dann dienen die Residuen im letzten Schritt der Analyse als Stützstellen für eine Approximation (vgl. Abb. 2.6c). In diesem Fall ist eine Approximation der Interpolation vorzuziehen, da die statistischen Abweichungen möglichst nicht in das Ergebnis einfließen sollen. Das Resultat der Approximation ist ein stetig differenzierbares 2D-Vektorfeld, welches die asym. Verz. beschreibt (siehe Abb. 2.6c und Abb. A.2 im Anhang A.I.1). Die aus dieser Analyse erhaltenen Abbildungsvorschriften (für die radials. Verz. und die asym. Verz.) werden von dem Programm abgespeichert, so dass diese jederzeit zur Korrektur von weiteren LEED-Aufnahmen (unbekannter Strukturen) genutzt werden können, welche unter den gleichen Bedingungen erstellt wurden.

Für die Korrektur der Bilder mit den gespeicherten Abbildungsvorschriften wird das selbst entwickelte und implementierte Programm *LEEDCal_corr 2013 (v 3.1)* verwendet (siehe Abb. A.4 und A.5 im Anhang A.I.1). Das Programm errechnet für jeden Bildpunkt des korrigierten Bildes mittels der Abbildungsvorschriften die Position des einzutragenden

^c Als Fit wird in dieser Arbeit die numerische Anpassung einer analytischen Funktion an eine diskrete Verteilung durch die Optimierung von einzelnen Kenngrößen (Parametern) der Funktion bezeichnet.

Bildwertes aus dem Originalbild. Das heißt, es wird eine leere Bildpunktete Karte (das korrigierte Bild) mit den richtigen Farbwerten gefüllt (vgl. Abb. A.6 im Anhang A.I.1). Da im Allgemeinen die verzeichneten Positionen nicht mittig auf den Bildpunkten im Originalbild liegen, wendet das Programm eine gewichtete Mittelung der Farbwerte der umliegenden Bildpunkte an. Bei dieser Art der Mittelung bleiben die Spotprofile erhalten und werden nicht artifiziell verändert.

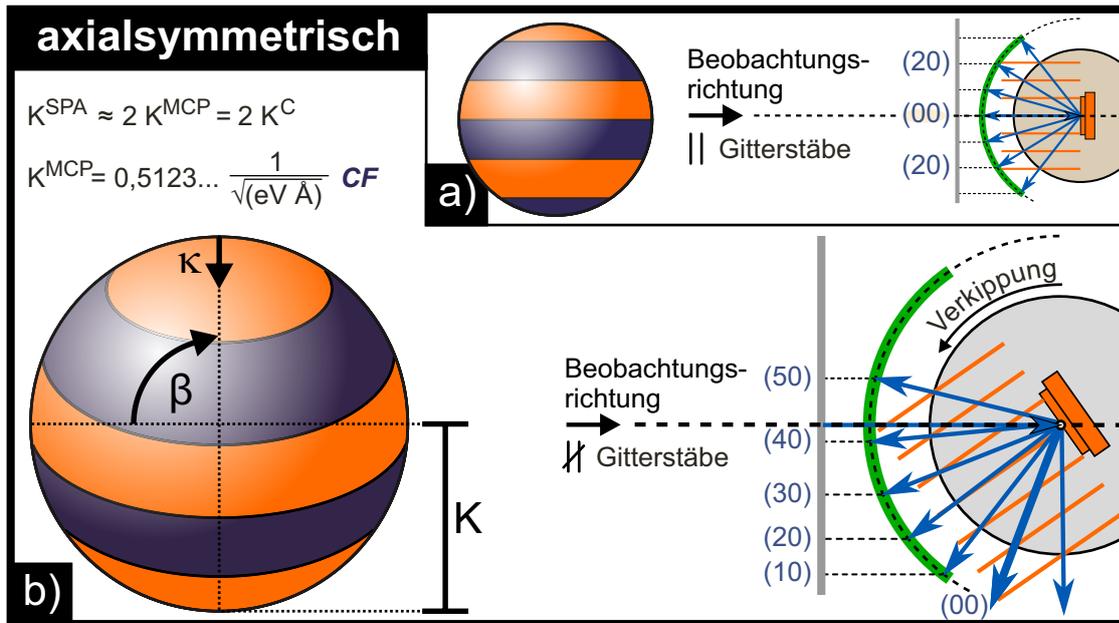


Abbildung 2.7: Grafische Zusammenfassung der axialsymmetrischen Verzeichnung. Qualitative Ewald-Konstruktion und die daraus folgenden Beugungswinkel für die Elektronen sowie die Projektion der auf dem phosphoreszierenden Schirm auftretenden Leuchterscheinungen auf die Bildebene für eine senkrecht (a) und nicht senkrecht (b) zur Beobachtungsrichtung stehende Probenoberfläche. Für den zweiten Fall (b) tritt zusätzlich die axialsymmetrische Verzeichnung auf. Die farbig gefüllten Kreise stellen jeweils die Projektion einer nichtverkippten (a) und einer verkippten (b) gestreiften Kugel auf eine Bildebene dar. Bei der verkippten Kugel (b) erscheinen die ursprünglich äquidistanten, geraden Streifen weder äquidistant noch gerade. Die für die mathematische Beschreibung der axialsymmetrischen Verzeichnung notwendigen Kenngrößen (K , β , κ) sind anhand der in (b) dargestellten Kugel gekennzeichnet. Die Formeln beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Kugelradius K und dem Kalibrierungsfaktor CF eines LEED-Gerätes.

Nach der Korrektur der LEED-Aufnahmen hinsichtlich der radials. Verz. und der asym. Verz. bleibt als letzte systematisch auftretende Verzeichnung die axialsymmetrische. Diese Art der Verzerrung des Abbildes entsteht durch das Neigen der Probenoberfläche zur Beobachtungsrichtung, so dass diese nicht mehr senkrecht zu einander stehen. Die axials. Verz. tritt demnach nicht immer und bedingt durch den Neigungswinkel unterschiedlich stark auf. Anzumerken ist, dass nicht der eventuell unter einem schiefen Winkel auf die Probe auftreffende Primärelektronenstrahl die Ursache für die Verzeichnung ist,

sondern die nicht mehr parallel zur Beobachtungsrichtung stehenden reziproken Gitterstäbe. Diese Verzeichnung lässt sich mit der Projektion einer quer zur Blickrichtung gestreiften Kugel, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, veranschaulichen. Beim Abbilden dieser Kugel auf eine flache Bildebene bleiben die Streifen äquidistant und gerade. Neigt man diese Kugel jedoch und bildet sie anschließend auf eine flache Ebene ab, so sind die Streifen weder äquidistant noch gerade. Sie sind symmetrisch zu einer parallel zur Bildebene verlaufenden Achse gebogen. Gleiches geschieht mit den LEED-Aufnahmen von geneigten Oberflächen. Dementsprechend existiert eine analytische Abbildungsvorschrift, welche das ungestörte Abbild des reziproken Raums in das axialsymmetrisch Verzeichnete überführt. Die für die mathematische Beschreibung der Abbildungsvorschrift notwendigen Kenngrößen sind in Abbildung 2.7 eingezeichnet. Es handelt sich um zwei Winkel und den Radius der virtuellen (verkippten) Kugel. Dieser Radius kann wie in Abbildung 2.7 aus dem CF des Gerätes berechnet werden. Hierbei ist anzumerken, dass der Kugelradius für den Typ SPA-LEED ca. doppelt^d so groß ist wie der Kugelradius für die anderen beiden Gerätetypen. Diese Abbildungsvorschrift kann ebenso wie zuvor beschrieben angewendet werden (hier mittels des selbst entwickelten und implementierten Programms *LEEDTiCo V4*) um das korrigierte Bild zu erstellen (siehe Abb. A.7 und A.8 im Anhang A.I.1).

Vermessung der Strukturen mittels *LEEDLab*

An dem Punkt an dem alle systematischen Verzeichnungen der LEED-Aufnahmen mit Hilfe numerischer Methoden analysiert und korrigiert wurden, erscheint die Idee naheliegend, auch die Analyse der Beugungsbilder numerisch gestützt objektiver zu gestalten. Mit genau diesem Ziel wurde von mir zu Beginn der hier vorgelegten Arbeit das Programm *LEEDLab* entwickelt und implementiert. *LEEDLab* bietet die Möglichkeit verzeichnungsfreie LEED-Aufnahmen präzise und objektiv auszuwerten. Dazu kann die geometrische Erscheinung von Beugungsbildern simuliert und anschließend durch numerische Optimierungsroutinen an das zu analysierende Beugungsmuster angepasst werden. Diese Methode bietet einige Vorteile gegenüber einer reinen manuellen Anpassung. Einer dieser Vorteile ist die gesteigerte Objektivität, was das Einbeziehen von signifikanten Symmetrien des Beugungsbildes betrifft. Dies ist darauf zurück zu führen, dass alle für die Analyse verwendeten Beugungsreflexe in einem Bild gleichzeitig und gleich gewichtet bei der Anpassung berücksichtigt werden, was bei einer manuellen Anpassung nicht möglich ist. Ein zweiter wesentlicher Vorteil ist die enorm gesteigerte Genauigkeit einschließlich der belastbaren statistischen Fehlerangaben. Die Fehlerangaben beschreiben die einfache Standardabweichung und ergeben sich direkt aus der numerischen Anpassung und nicht aus einer im Nachhinein erfolgten

^d $K^{\text{SPA}} = 2 \cdot \cos\left(\frac{\delta}{2}\right) \cdot K^{\text{MCP}}$, für $\delta \dots$ Winkel zwischen Detektor und Elektronenkanone.

subjektiven Abschätzung. Zu den Vorteilen lässt sich auch die erhebliche Zeitersparnis gegenüber einer manuellen und ähnlich präzisen Auswertung zählen, welche sich in der Vielzahl der ausgewerteten LEED-Daten in den noch folgenden Kapiteln widerspiegelt. In diesem Unterabschnitt wird die Arbeitsweise des Programms *LEEDLab* erläutert.

LEEDLab wurde, ebenso wie *LEEDCal*, in der Programmiersprache MATLAB (The MathWorks, Inc.) erstellt. Im Folgenden wird an einem Beispiel der Ablauf der Analyse mittels *LEEDLab* erläutert, wobei speziell auf die Besonderheiten der zur Verfügung stehenden Anpassungsfunktionen eingegangen wird.

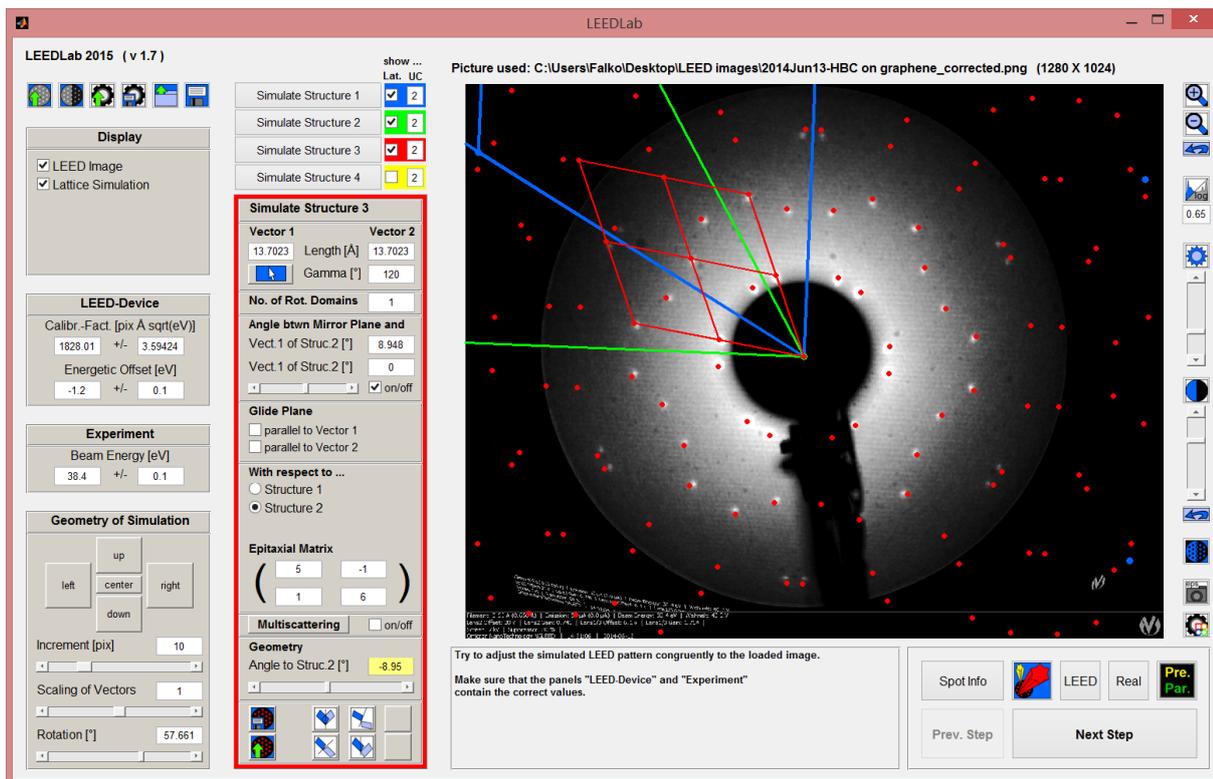


Abbildung 2.8: Screenshot [46] von dem Programm *LEEDLab 2015 (v 1.7)*, nach der manuellen Anpassung der Simulation (blau: SiC(0001), grün: Graphen, rot: HBC). Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$.

Die numerisch gestützte Analyse mittels *LEEDLab* erfolgt in vier Schritten. Der erste Schritt besteht im Erstellen der Simulation. Nach der Eingabe der gerätespezifischen Parameter CF und E_{Offset} sowie der verwendeten Primärelektronenenergie E_{Beam} wird eine Annahme für das zu beschreibende Gitter getroffen, welche in Realraumparametern ausgedrückt wird. Zusätzlich können Symmetrieeoperation wie Rotations- und Spiegel-domänen zur Vervollständigung der Beschreibung des Beugungsmusters genutzt werden. Auch Mehrfachstreuung kann in die Simulation mit einbezogen werden [47, 48]. Zu beachten ist, dass die Annahme so gut passen muss, dass die Zuordnung der simulierten

Reflexe zu den im Bild auftretenden eindeutig ist. Dieses Kriterium ist nicht immer für alle Reflexe (z. B. mehrere dicht beieinander liegende Reflexe) erfüllt. In einem solchen Fall sollten die entsprechenden Reflexe in den nachfolgenden Schritten von der Analyse ausgeschlossen werden. Als Beispiel habe ich eine Aufnahme einer Monolage von HBC (Hexa-*peri*-hexabenzocoronen, Summenformel: $C_{42}H_{18}$) [49] auf epitaktischem Graphen gewählt (siehe Abb. 2.8). Als Annahme wurde die in der Literatur berichtete kommensurable Relation $E_{\text{Lit}} = \begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 6 \end{pmatrix}$ gewählt [50, 51]. Die Abbildung 2.8 zeigt, dass bei diesem Beispiel jedem simulierten Reflex höchstens ein real auftretender Reflex zugeordnet werden kann.

Im nächsten Schritt werden die exakten Positionen der Reflexe, wie bei dem Programm *LEEDCal*, durch jeweils einen Fit bestimmt. Dies geschieht zunächst völlig automatisch, jedoch sollte das Ergebnis vor dem dritten Schritt der Analyse kritisch überprüft werden. Es ist wichtig, dass jede gefundene Reflexposition auch wirklich auf einen Reflex verweist und nicht etwa auf eine Intensitätserhöhung in der Nähe des Schattens der Elektronenkanone. Der Benutzer des Programms kann dazu Reflexpositionen löschen oder neu finden lassen. Außerdem sollten in diesem Schritt die Reflexpositionen eliminiert werden, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können, weil eventuell mehrere reale Reflexe für die Zuordnung in Frage kommen. In dem gewählten Beispiel wurden zunächst alle erkennbaren Reflexe gefunden und danach die Positionen, welche der Elektronenkanone zu nahe sind, von der Analyse ausgeschlossen (siehe Abb. 2.9). Dieser Ausschluss erfolgte, weil diese Reflexe eindeutig übersättigt und durch den Einfluss der Kanone verformt sind.

Der dritte Schritt besteht für den Benutzer darin, die richtige Anpassungsfunktion zu wählen. In der Version *LEEDLab 2015 (v 1.7)* stehen insgesamt zehn verschiedene Anpassungsfunktionen (CF1, L1, L2, L3, L4, E1, E2, E3, S1, S2) zur Auswahl (siehe Abb. A.9 im Anhang A.I.2). Die erste Routine CF1 dient zur Bestimmung des Kalibrierungsfaktors und sollte, wenn nötig, noch vor der eigentlichen Analyse benutzt werden. Hierbei werden nicht die Gitterparameter optimiert, sondern lediglich die Skalierung in Form des Kalibrierungsfaktors, die Gesamtdrehung der Simulation und der Mittelpunkt der Simulation. Letzterer wird bei jeder der möglichen Fitroutinen optimiert und wird daher im Folgenden nicht noch einmal genannt. Die letzten beiden Fitroutinen, S1 und S2, sind extra für die Analyse von Fourier-transformierten STM-Aufnahmen entwickelt worden. Da sie in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kommen, wird an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingegangen. Details zur Anwendung der Routinen S1 und S2 können den Referenzen [A7, A9, A12] entnommen werden. Die restlichen sieben Fitroutinen lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Routinen bei denen direkt die Gitterparameter optimiert werden (Li) und die bei denen die epitaktische Relation zum gewählten Substrat in Form der Epitaxiematrixelemente (Ei) optimiert wird. Der Grund für diese Unterteilung liegt darin,

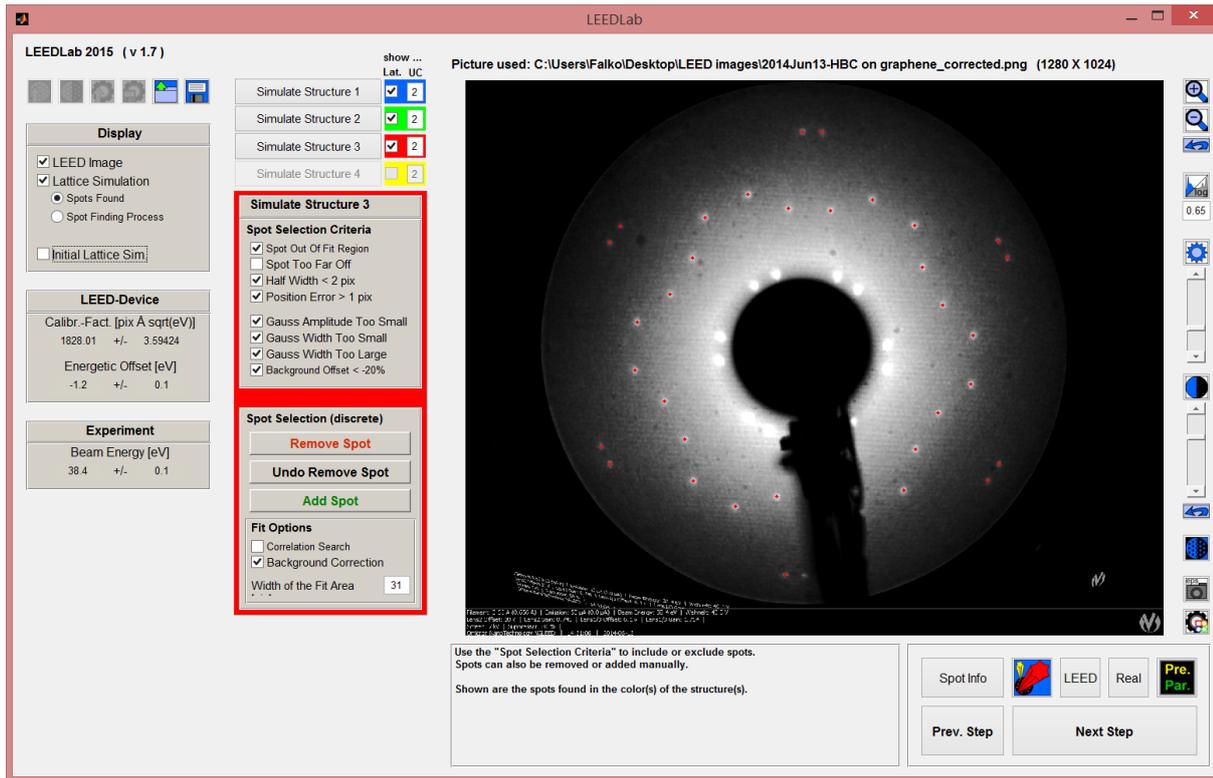


Abbildung 2.9: Screenshot von dem Programm *LEEDLab 2015 (v 1.7)*, nach dem die Positionen der Reflexe bestimmt worden. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$.

dass die Gitterparameter einer epitaktischen Schicht durch das Gleichungssystem (2.1) zwar direkt in die Epitaxiematrixelemente überführt werden können, jedoch die dabei anzuwendende Fehlerfortpflanzung zu unnatürlich großen Fehlern für die Matrixelemente führen würde. Um das zu vermeiden, werden genau die Parameter optimiert, an denen Interesse besteht, um für diese Parameter verlässliche statistische Fehler zu erhalten. Auch innerhalb der Fitroutinen wird dieses Prinzip angewendet. So wird zum Beispiel das gesuchte Gitter (bei L1, L2 und L3) nicht mittels zweier Basisvektoren mit je einer Länge und einem Winkel oder gar in kartesischen Koordinaten beschrieben. Stattdessen werden zwei Gitterkonstanten ($|\vec{a}_1|$ und $|\vec{a}_2|$), der von den Basisvektoren eingeschlossene Winkel Γ und der Rotationswinkel des gesamten Gitters θ (ggf. mit Bezug zum Substrat) zur Beschreibung genutzt, so dass diese auch direkt als Fitparameter zur Verfügung stehen. Bei beiden Kategorien von Fitroutinen (Li und Ei) gibt es die Möglichkeit einzig das zu analysierende Gitter anzupassen (L1 und E1), ohne dass die Beschreibungen der eventuell anderen Strukturen verändert wird. Es gibt aber auch die Möglichkeit zusätzlich die absolute Drehung des Substrates optimieren zu lassen (L2 und E2). Dafür müssen in die Analyse Reflexe, welche Spiegeldomänen oder Mehrfachstreuung zugeordnet sind,

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Analyse einer LEED-Aufnahme mittels *LEEBLab 2015 (v 1.7)* für verschiedene Fitroutinen und einbezogene Symmetrien. Bei der analysierten Aufnahme handelt es sich um das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$.

E2, L2	E2, L2	E3, L3
keine Rotationsdomänen ohne Mehrfachstreuung	drei Rotationsdomänen ohne Mehrfachstreuung	drei Rotationsdomänen mit Mehrfachstreuung
$\begin{pmatrix} 5,163(10) & -0,954(08) \\ 0,947(10) & 6,100(10) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,153(5) & -0,955(5) \\ 0,955(5) & 6,108(5) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4,992(7) & -1,010(6) \\ 1,010(6) & 6,002(8) \end{pmatrix}$
$ \vec{a}_1 : 14,03(12)$	$ \vec{a}_1 : 14,01(11)$	$ \vec{a}_1 : 13,70(12)$
$ \vec{a}_2 : 13,99(12)$	$ \vec{a}_2 : 14,01(11)$	$ \vec{a}_2 : 13,70(12)$
$\Gamma: 120,04(9)$	$\Gamma: 120,00(5)$	$\Gamma: 120,00(7)$
$\theta: -8,34(7)$	$\theta: -8,36(5)$	$\theta: -9,04(6)$

einbezogen werden. Um noch einen optimierbaren Parameter erweitert sind die Routinen L3 und E3, bei denen zu der Drehung auch die Skalierung des Substrates in Form des Kalibrierungsfaktors CF angepasst wird. Diese Routine konvergiert wiederum nur, wenn Reflexe, welche durch Mehrfachstreuung beschrieben werden, für den Fit zur Verfügung stehen. Die Fitroutine L4 bildet eine Ausnahme. Bei dieser Optimierung wird der angegebene Winkel zwischen den Basisvektoren und deren Längenverhältnis festgehalten. Bei dem hier gezeigten Beispiel von HBC auf Graphen sind die Spiegeldomänen gleichermaßen verteilt auf der Probe vorhanden. Das heißt alle symmetrieäquivalenten Reflexe erscheinen gleich intensiv in der Aufnahme. Reflexe, welche eindeutig durch Mehrfachstreuung beschrieben werden könnten, treten hier nicht auf. Demnach sollten für diese Analyse die Fitroutinen L2 und E2 gewählt werden. Die Ergebnisse aus dieser Analyse sind in der Tabelle 2.2 dargestellt. Die Epitaxiematrizen in der ersten und zweiten Spalte (der Unterschied wird im Folgenden noch erklärt) zeigen eindeutig, dass HBC auf Graphen inkommensurable wächst, wie es auch in Referenz [A9] berichtet wird. Das Fitergebnis in der dritten Spalte deutet jedoch auf eine kommensurable Relation. Dieses Ergebnis ist definitiv falsch und soll als Negativbeispiel für die Missachtung, dass die Beschreibung der Reflexe eindeutig sein muss dienen. Bei diesem Fit wurden die Routinen L3 und E3 verwendet, wobei der Beschreibung des Gitters Mehrfachstreureflexe hinzugefügt wurden. Wird in einem solchen Fall mit einer kommensurablen epitaktischen Relation gestartet, so fallen die durch die Mehrfachstreuung beschriebenen Reflexe exakt auf die schon durch die Einfachstreuung vorhandenen Reflexe. Durch diese Missachtung der eindeutigen Zuordnung wird der Fit

in diesem Beispiel zu einem kommensurablen Ergebnis gezwungen. Ein solches Ergebnis entbehrt der Objektivität, welche durch die Benutzung von *LEEDLab* eigentlich gesteigert werden soll. Ähnlich stellt sich der Sachverhalt dar, wenn man bei diesem Beispiel die Rotationsdomänen zu der Beschreibung hinzufügt. Wenn das Substrat und das Adsorbat die gleiche Rotationssymmetrie aufweisen, dann fallen bei der Beschreibung des Adsorbates die Reflexe der verschiedenen Rotationsdomänen aufeinander. Demzufolge wird bei der Anpassung der gesuchten Struktur diese Rotationssymmetrie erzwungen. Das Einbeziehen der Rotationsdomänen ist in diesem Fall jedoch nicht unbedingt ein Fehler. Wenn aufgrund der Abwesenheit von zusätzlichen Reflexen, welche durch Rotationsdomänen beschrieben werden könnten, die Schlussfolgerung naheliegt, dass die Rotationssymmetrie des Adsorbates gleich der des Substrates ist, dann kann diese Information entsprechend in dem Fit verarbeitet werden. Empfehlenswert ist die Vorgehensweise, zunächst den Fit ohne die Rotationsdomänen durchzuführen (vgl. Tabelle 2.2 erste Spalte) und sich anhand der Ergebnisse zu versichern, dass auch der Fit mit Rotationsdomänen (vgl. Tabelle 2.2 zweite Spalte) begründet erscheint. Vergleicht man die Ergebnisse in der Tabelle 2.2 (erste und zweite Spalte) so wird ersichtlich, dass auf diese Weise das Ergebnis präzisiert werden kann.

Der vierte Schritt ist die Evaluierung der Ergebnisse. Neben der einfachen Betrachtung der Ergebnisse und deren statischen Fehler bietet *LEEDLab* die Möglichkeit die Abweichung (Residuen) der optimierten Reflexpositionen zu den vorher gefundenen realen Reflexpositionen im Bild zu betrachten (siehe Abbildungen A.10 und A.11 im Anhang A.I.2). Diese Option sollte genutzt werden um systematische Abweichungen, welche durch einen Logikfehler in der Beschreibung entstehen können, von statistischen Abweichungen zu unterscheiden. Die Abbildung 2.10 zeigt die Residuen für die drei in der Tabelle aufgeführten Fitergebnisse. Der Vergleich der Abbildungen 2.10(a) und (b) verdeutlicht, dass zwischen den Ergebnissen der Beschreibungen ohne und mit Rotationsdomänen kein systematischer Unterschied zu erkennen ist, was eine weitere Legitimation des Fits mit Rotationsdomänen in diesem Fall darstellt. Die Residuen von dem gewählten Negativbeispiel (Abb 2.10c) hingegen weisen eine signifikante Systematik auf. Diese ist ein Hinweis darauf, dass der Fit zu einem unnatürlichen Ergebnis gezwungen wurde. Auch die Größe des Mittelwertes der Residuen (3,5 pixel) lässt diesen Schluss zu, wenn man mit denen der anderen beiden Ergebnisse (1,0 pixel und 1,1 pixel) vergleicht. Im Laufe dieser Arbeit wurde akribisch darauf geachtet solche Fehler bei der Auswertung der LEED-Aufnahmen zu vermeiden um somit die gesteigerte Objektivität und Genauigkeit durch die Nutzung von *LEEDLab* beizubehalten.

An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass die Einbeziehung von Mehrfachstreuung im Allgemeinen zur Steigerung der Objektivität und der Genauigkeit der Analyse

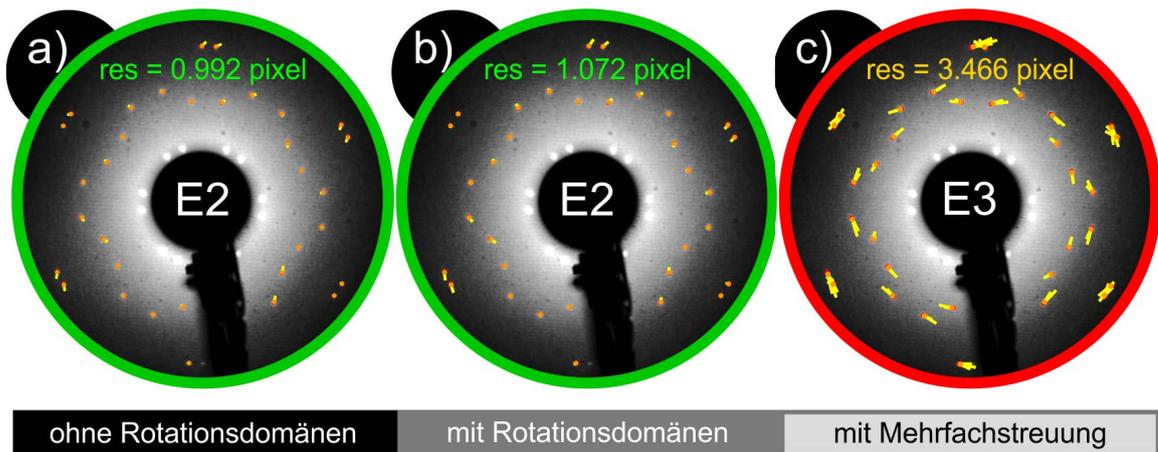


Abbildung 2.10: Residuen nach der Anpassung der Simulation für verschiedene Fitroutinen und einbezogene Symmetrien. Die Residuen (gelbe Striche) sind zehnfach überhöht dargestellt. Bei der analysierten Aufnahme handelt es sich um das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$. Der jeweils in pixel angegebene Wert „res“ entspricht dem Mittelwert der Beträge der Residuen. Verwendet wurden die Routinen E2 (a,b) und E3 (c). Dabei wurden einmal keine (a) und zweimal drei (b,c) Rotationsdomänen einbezogen. Für (c) wurde zusätzlich Mehrfachstreuung angenommen.

beträgt, wenn die Zuordnung der Reflexe richtig umgesetzt wird. So z. B. sind die meisten Ergebnisse in den Kapiteln 4 und 5 unter Einbeziehung von Mehrfachstreuung entstanden.

2.5 Experimentelle Voraussetzungen

Alle Experimente fanden im Ultrahochvakuum (UHV) (Basisdruck $p \approx 10^{-10}$ mbar) statt. Die Untersuchungen an dem System Naphthalin auf Graphit wurden in Osaka an zwei verschiedenen Kammern (*Kammer A* und *Kammer B*) durchgeführt. Die anderen in dieser Arbeit beschriebenen Experimente an Adsorbatschichten bestehend aus Coronen sind in Jena (*Kammer C*) durchgeführt worden. Es folgen drei kurze Beschreibungen der experimentellen Voraussetzungen an den einzelnen Kammern.

Kammer A

Für die Untersuchungen von Naphthalin auf Graphit mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (MCP-LEED, BDL600IR, OCI Vacuum Microengineering, Inc.) wurde natürliches Graphit (NG) (Michigan Technological University) als Substrat verwendet. Für die Aufnahme der Bilder wurde eine CCD-Kamera (WAT-902H2 ultimate von Watec) verwendet, wobei innerhalb von 10 s ca. 50 Aufnahmen erstellt und zu einem Bild (mittels ImageJ [52]) gemittelt wurden. Für die Probenpositionierung stand ein Vierachsenmanipulator (x, y, z, ϕ) zur Verfügung, welcher die Möglichkeiten bietet die Probe mit flüssigem

Stickstoff zu kühlen oder mit einem Wolframfilament und Elektronenstoßheizung zu heizen. Für die Umrechnung der angezeigten Temperatur in die tatsächliche Substrattemperatur wurde zuvor eine Kalibrierung von Dr. Roman Forker durchgeführt, welche bei der Auswertung der Daten konsequent angewandt wird. Das Naphthalin wurde gasförmig [53] mit einem gepulsten Dosierventil (Öffnungszeit 2 ms, Gasdruck 0,2 mbar) in die Kammer eingelassen um es auf der Probenoberfläche adsorbieren zu lassen. Detaillierte Beschreibungen zu allen Angaben können den Referenzen [A4, A10] entnommen werden.

Kammer B

Für die Untersuchungen von Naphthalin auf Graphit mittels STM (USM-1400S, UNISOKU, Co. Ltd.) wurde hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (HOPG) als Substrat verwendet. Das gasförmige Naphthalin (wie bei *Kammer A*) wurde auf einer konstant bei 150 K gehaltenen Probenoberfläche adsorbiert und anschließend im STM auf 80 K abgekühlt. Detaillierte Beschreibungen können den Referenzen [54, 55] entnommen werden.

Kammer C

Für die Untersuchungen an Coronen wurden verschiedene Substrate gewählt. Epitaktisches Graphen (EG) wurde auf SiC(0001) durch Heizen von 6H-SiC in Argonatmosphäre entsprechend den Angaben in Referenz [56] hergestellt. Die Metalleinkristalle (Cu(111), Ag(111), Ag(100)) wurden durch mehrere Zyklen von Argon-Ionenbeschuss ($p = 2 \times 10^{-6}$ mbar, $E_{\text{kin}} = 700$ eV) unter wechselndem Einfallswinkel zur Oberflächennormalen ($\pm 45^\circ$) und anschließendem Ausheilen bei ca. 730 K präpariert. Coronen (Sigma-Aldrich, Inc.) wurde aus einer Quarzglasverdampferzelle und KCl (pulverisierter Einkristall) aus einer Bornitridverdampferzelle evaporiert ($\approx 0,2$ Lagen/min). Die Präparation der KCl-Schichten auf Ag(100) erfolgte nach dem Vorbild in den Referenzen [28, 57]. Für die Probenpositionierung stand ein Vierachsenmanipulator (x, y, z, ϕ) zur Verfügung, welcher die Möglichkeiten bietet die Probe mit flüssigem Stickstoff oder Helium zu kühlen sowie mit einem Wolframfilament und Elektronenstoßheizung zu heizen. Für die Messung von tiefen Temperaturen ($10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) ist der Manipulator mit einer Siliziumdiode (Lake Shore Cryotronics, Inc.) ausgestattet. Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur (RT) konnten mit einem Thermoelement vom Typ K grob ($\pm 50 \text{ K}$) abgeschätzt werden. Die LEED-Messungen (MCP-LEED, BDL800IR, OCI Vacuum Microengineering, Inc.) wurden mit einer CCD-Kamera (DMK 23G445, The Imaging Source Europe GmbH) aufgenommen und einer arbeitsgruppeneigenen Software gemittelt. Die STM-Messungen wurden mit einem kommerziellen System (JT-STM/AFM mit KolibriSensor [58], SPECS Surface Nano Analysis GmbH) bei 1.1 K durchgeführt. Die Probe kann ohne Unterbrechung des Vakuums von der LEED-Apparatur in das STM und zurück transferiert werden. Detaillierte Beschreibungen können der Referenz [A6] entnommen werden.

3 Naphthalin auf natürlichem Graphit

3.1 Motivation

Für Naphthalin, $C_{10}H_8$, wurde 2012 die Existenz von Cooper-Paaren mittels Photoemission nachgewiesen [59], was dieses Molekül für Untersuchungen hinsichtlich der Eigenschaft Supraleitung interessant macht. Da der strukturelle Aufbau einer Molekül- bzw. Atom-schicht maßgeblich deren physikalischen Eigenschaften beeinflusst, ist es für Dünnschichten bestehend aus Naphthalin wichtig aufzuklären, wie diese sich aufbauen und unter welchen Bedingungen die auftretenden Phasen stabil sind. Einige frühere Studien behandeln das Wachstum von Naphthalin auf verschiedenen Metalloberflächen [55, 60–76] [A4] und auf Graphit [54, 77]. Aus diesen ist bekannt, dass Naphthalin als Dünnschicht viele verschiedene kristalline Phasen ausbilden kann. Forker *et al.* berichten zum Beispiel von fünf verschiedenen epitaktischen Strukturen auf einer Cu(111)-Oberfläche, welche nicht alle durch eine kommensurable Relation zum Substrat beschrieben werden können [A4]. Bardi *et al.* hingegen untersuchten das Wachstum von $C_{10}H_8$ auf Graphit mittels LEED und fanden zwei kommensurable Strukturen [77]. Diese Entdeckungen wurden von Yamada *et al.* durch STM-Untersuchungen bestätigt [54]. In beiden Studien wurde der Phasenübergang der steigenden Oberflächenbedeckung zugeschrieben. Spätere Untersuchungen von Yamada *et al.* mittels Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie (2PPE, two-photon photoemission) deuten an, dass es sich um ein komplexeres System handeln könnte, da in dieser Studie das energetische Spektrum mit steigender Bedeckung (ausgehend von dem unbedeckten Substrat) drei signifikanten Änderungen (statt nur zweien) unterliegt [78].

In dieser Arbeit wurde das System Naphthalin auf Graphit mittels LEED untersucht. Es wurden insgesamt sechs verschiedene Phasen gefunden, von denen zwei den schon zuvor berichteten entsprechen. Die anderen vier Phasen sind ihrerseits nicht kommensurabel. Im folgenden Kapitel wird sowohl die Bedeckungsgradabhängigkeit aller sechs Phasen als auch deren Temperaturabhängigkeit aufgeklärt. Die Ergebnisse werden in einem komplexen Phasendiagramm zusammengefasst. Sie basieren auf sehr umfangreichen LEED-Messreihen und lediglich wenigen STM-Messungen, aufgrund der beschränkten Möglichkeiten (nur wenige feste Temperaturen verfügbar) beim Einsatz dieser Methode. Es wird gezeigt,

dass nicht nur das Erreichen eines Zustandes mit definierten physikalischen Bedingungen (Bedeckung und Temperatur), sondern auch der Weg zu diesem entscheidend für das Wachstum bestimmter Phasen sein kann. Basierend auf den sehr genau vermessenen Phasenübergängen und dem daraus resultierenden sehr detaillierten Phasendiagramm, wird für jede einzelne Phase das Rezept für deren Herstellung angeboten.

Die LEED-Messungen wurden von Dr. Roman Forker und Dr. Matthias Meißner (Institut für Festkörperphysik, FSU Jena, Deutschland) in Osaka in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Toshiaki Munakata (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan) durchgeführt. Die STM Aufnahmen wurden von assist. Prof. Dr. Takashi Yamada ebenfalls in Osaka erstellt. Die Auswertung aller Messungen und deren Interpretation wurden von mir in Jena durchgeführt. Detaillierte Angaben zur Präparation der Proben können den Quellen [A4, A10] entnommen werden. Große Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in Referenz [A10] publiziert.

3.2 Strukturelle Analyse

Bevor in dem nachfolgenden Abschnitt auf das komplexe Phasendiagramm eingegangen wird, werden in diesem Abschnitt zunächst die strukturellen Eigenschaften der von uns beobachteten sechs verschiedenen Phasen von Naphthalin auf Graphit diskutiert. Die Ergebnisse der numerisch gestützten Strukturanalyse sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber sind die Werte nur in der Tabelle mit dem statistischen Fehlerintervall angegeben, die entsprechenden Werte im folgenden Text sind gerundet.

3.2.1 Die bekannten Phasen

Die erste in Tabelle 3.1 aufgeführte Phase (COM^e) wächst kommensurabel auf der Substratoberfläche auf und besitzt ebenso wie diese eine hexagonale Einheitszelle (siehe Abb. 3.1a,c). Die Relation von COM zum Substrat kann durch die Epitaxiematrix $E_{\text{COM}} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$ beschrieben werden, welche schon aus der Literatur bekannt ist [54, 77].

Die zweite in der Tabelle aufgeführte Struktur (HOC^f) ist kommensurabel in einer höheren Ordnung und wurde ebenfalls schon von Bardi *et al.* beschrieben. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der LEED Geräte zu der damaligen Zeit (d.h. ohne MCP-Verstärkung) konnten Bardi *et al.* ihrerseits nur Beugungsreflexe der ersten Ordnungen

^e COM ist abgeleitet vom englischen Wort "commensurate"

^f HOC ist abgeleitet vom englischen Ausdruck "higher order commensurate"

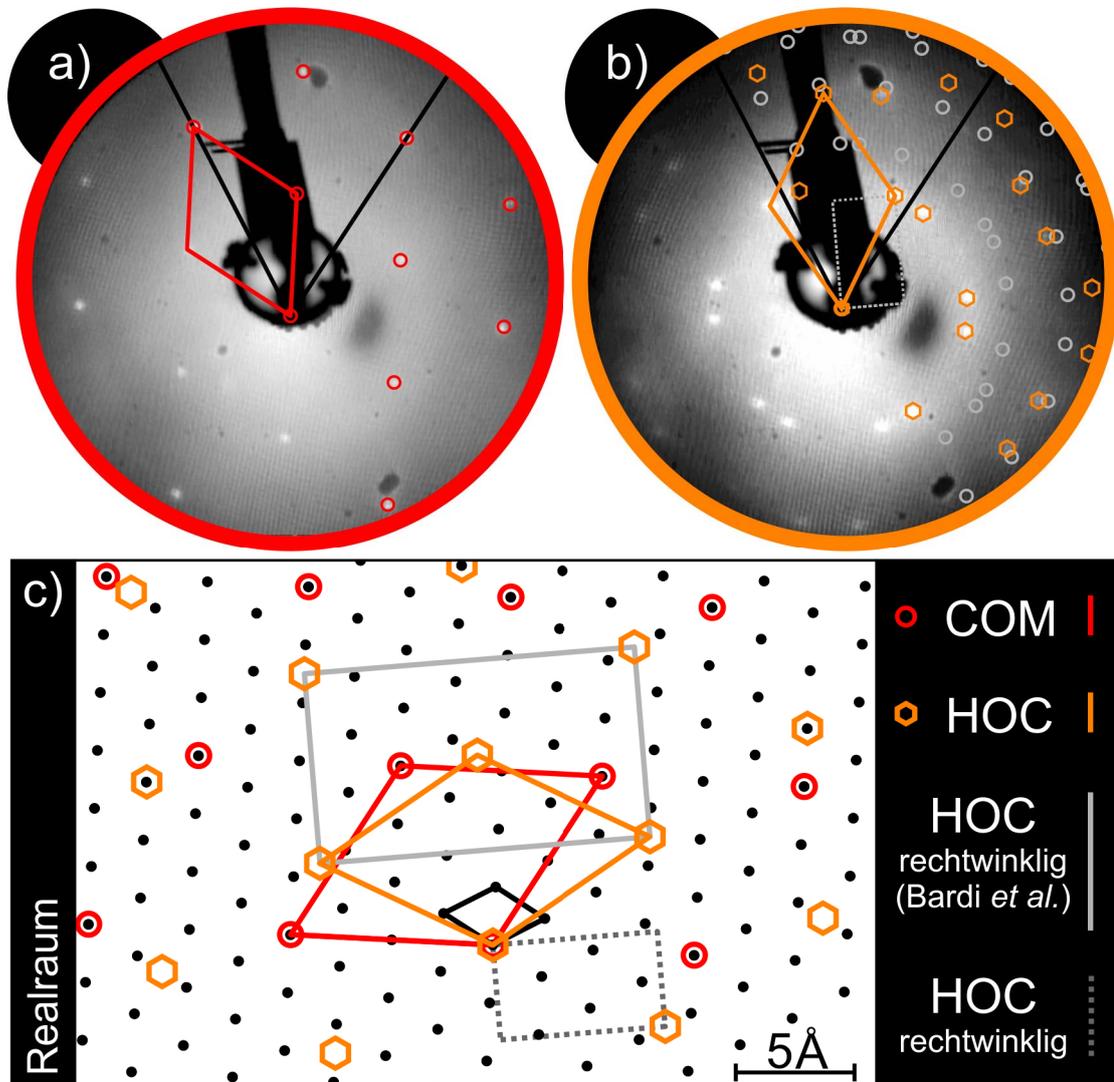


Abbildung 3.1: Darstellung der bekannten Phasen von $C_{10}H_8$ auf Graphit im reziproken und realen Raum. (a,b) Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit Simulationen der Beugungsmuster überlagert. $E_{\text{Beam}} = 50,9 \text{ eV}$. Die grauen Kreise in (b) markieren die Positionen, an denen Reflexe der HOC zu erwarten wären, wenn die alternative *rechtwinklige* Beschreibung von Bardi *et al.* zutreffen würde [77]. (c) Realraumdarstellung. Die schwarzen Punkte beschreiben das Graphitkristallgitter. Die hellgrau mit durchgezogenen Linien eingezeichnete Zelle zeigt die alternative rechtwinklige Beschreibung der HOC von Bardi *et al.* Die dunkelgrau gestrichelt eingezeichnete Zelle zeigt eine rechtwinklige Struktur, welche auf dem dreizähligen Substrat das (geometrisch) gleiche Beugungsmuster wie die hexagonale Beschreibung der HOC (orange) erzeugen würde (siehe auch Abb. A.12 im Anhang A.II).

Tabelle 3.1: Übersicht der sechs beobachteten Phasen von $C_{10}H_8$ auf Graphit und zweier ausgewählter $C_{10}H_8$ -Kristallebenen.

Phase	Epitaxiematrix	Gitterk. (Å)	Γ^a und θ^b (°)	ρ^c (nm ⁻²) und N^d
<i>COM</i>	$\begin{pmatrix} 4.00(1) & 2.00(1) \\ -2.00(1) & 2.00(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 8.52(5) $ \vec{a}_2 $: 8.52(5)	Γ : 120.0(1) θ : 30.0(1)	1.59 1
<i>HOC</i>	$\begin{pmatrix} 3.50(2) & 0.50(3) \\ -0.50(3) & 3.01(2) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 8.06(9) $ \vec{a}_2 $: 8.10(8)	Γ : 120.0(5) θ : 7.6(5)	1.77 1
<i>PoL1</i>	$\begin{pmatrix} 3.69(1) & 0.00(1) \\ -0.35(1) & 2.99(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 9.07(6) $ \vec{a}_2 $: 7.82(4)	Γ : 125.4(1) θ : 0.0(1)	1.73 1
<i>PoL2</i>	$\begin{pmatrix} 0.31(1) & -3.00(1) \\ 3.21(1) & 4.00(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 7.79(5) $ \vec{a}_2 $: 9.04(5)	Γ : 125.9(2) θ : -55.1(1)	3.51 2, Bilage
<i>PoL3</i>	$\begin{pmatrix} 3.00(2) & -0.14(2) \\ 4.01(3) & 5.13(3) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 7.56(9) $ \vec{a}_2 $: 11.5(2)	Γ : 74.3(5) θ : -2.3(3)	2.39 2
<i>REC</i>	$\begin{pmatrix} 2.64(1) & 0.83(1) \\ 0.71(1) & 3.22(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 5.75(4) $ \vec{a}_2 $: 7.21(5)	Γ : 90.0(2) θ : 18.0(1)	4.83 2
(010)-Ebene ^e		$ \vec{a} $: 8.1451 $ \vec{c} $: 8.6649	Γ : 124.189	3.43 2, Bilage
(001)-Ebene ^e		$ \vec{a} $: 8.1451 $ \vec{b} $: 5.9499	Γ : 90.00	4.17 2

^a Winkel zwischen den Gittervektoren des Adsorbates \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

^b Winkel zwischen dem ersten Substratgittervektor \vec{s}_1 und dem ersten Adsorbategittervektor \vec{a}_1 .

^c Molekulare Flächendichte unter Berücksichtigung der Anzahl N der Moleküle je Einheitszelle.

^d angenommene Anzahl der Moleküle je Einheitszelle.

^e Volumenkristalldaten aus Ref. 21 bei $T = 150$ K.

beobachten, was keinen eindeutigen Rückschluss auf die Einheitszelle zuließ. Dementsprechend haben die Autoren zwei Möglichkeiten für die Gestalt der Einheitszelle angegeben (siehe Abb. 3.1c), eine hexagonale (orange) und eine rechtwinklige (hellgrau). Die Abbildung 3.1b zeigt eine LEED-Aufnahme der HOC, wobei in unseren Experimenten auch Beugungsreflexe höherer Ordnungen beobachtet wurden. Die Aufnahme ist sowohl mit der Simulation für die hexagonale Struktur (orange) als auch der Simulation für die rechtwinklige (hellgrau) überlagert. Aufgrund des Fehlens der Reflexe, welche der rechtwinkligen Struktur zuzuordnen wären, wird geschlussfolgert, dass die hexagonale Einheitszelle in diesem Fall die richtige Beschreibung ist. Demnach wird die epitaktische Relation durch die Matrix $E_{\text{HOC}} = \begin{pmatrix} 3,5 & 0,5 \\ -0,5 & 3 \end{pmatrix}$ beschrieben, welche dem ersten der beiden Vorschläge von Bardi *et al.* entspricht.

An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass das Beugungsbild (geometrisch betrachtet), welches durch eine hexagonale Struktur auf einem *dreizähligen Substrat* erzeugt wird, exakt das gleiche ist, wie jenes das durch eine rechtwinklige Struktur auf dem *selben Substrat* beschrieben werden kann, wenn alle Rotationsdomänen einbezogen werden (Beispiel im Anhang: Abb.: A.12). Diese rechtwinklige Struktur ($\Gamma = 90^\circ$) ist dann über die Gleichung 3.1 mit der hexagonalen Struktur ($\Gamma = 120^\circ$) verknüpft.

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{rec},1} \\ \vec{a}_{\text{rec},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0,5 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{hex},1} \\ \vec{a}_{\text{hex},2} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Bei beiden bisher beschriebenen Phasen (COM und HOC) wird jedoch dennoch von einer hexagonalen Struktur ausgegangen. Die Fläche der Einheitszelle der rechtwinkligen Struktur wäre halb so groß wie die der äquivalenten hexagonalen (vergleiche Abb. 3.1c, orange und dunkelgrau gestrichelt). Die COM wurde von Yamada *et al.* mittels STM auch im Realraum beobachtet (vgl. Figure 1c in Referenz [54]). Den Daten aus Referenz [54] kann entnommen werden, dass die molekulare Dichte und auch die Anordnung der Moleküle der hexagonalen Beschreibung der COM entsprechen. Wie schon aus der Literatur bekannt, tritt die HOC auf, wenn die Bedeckungen noch erhöht wird, nachdem sich die COM gebildet hat. Da sich die HOC direkt aus der COM formt, worauf im Unterkapitel 3.3.1 noch eingegangen wird, und das Verhältnis der aufgedampften[§] Menge von Naphthalin vom Beginn der Umwandlung bis zum Ende sehr genau dem Verhältnis der Dichten der beiden *hexagonalen* Beschreibungen entspricht wird schlussfolgert, dass sich die HOC ebenso aus nahezu flachliegenden, hexagonal zueinander angeordneten Molekülen zusammensetzt wie die COM.

3.2.2 Die vier neuen Phasen

Zusätzlich zu den zwei schon bekannten Phasen (COM und HOC) wurden vier weitere Phasen von Naphthalin auf Graphit identifiziert, deren Struktur in diesem Unterabschnitt dargelegt wird.

Zwei dieser Phasen besitzen schiefwinklige Einheitszellen, welche jedoch nahezu den gleichen Flächeninhalt besitzen wie die Einheitszelle der HOC. Sie sind beide durch eine Point-on-Line Koinzidenz im Bezug zum Substrat gekennzeichnet [32]. Die erste der beiden Strukturen kann durch die Epitaxiematrix $E_{\text{PoL1}} = \begin{pmatrix} 3,69 & 0 \\ -0,35 & 3 \end{pmatrix}$ beschrieben werden und wird

[§]In dieser Arbeit wird zwischen der auf die Oberfläche aufgedampften/aufgebrachten Menge von Molekülen und der abgeschiedenen Menge von Molekülen strikt unterschieden. Da der Haftkoeffizient nicht in jedem Fall (vereinfachend) als konstant angenommen werden kann.

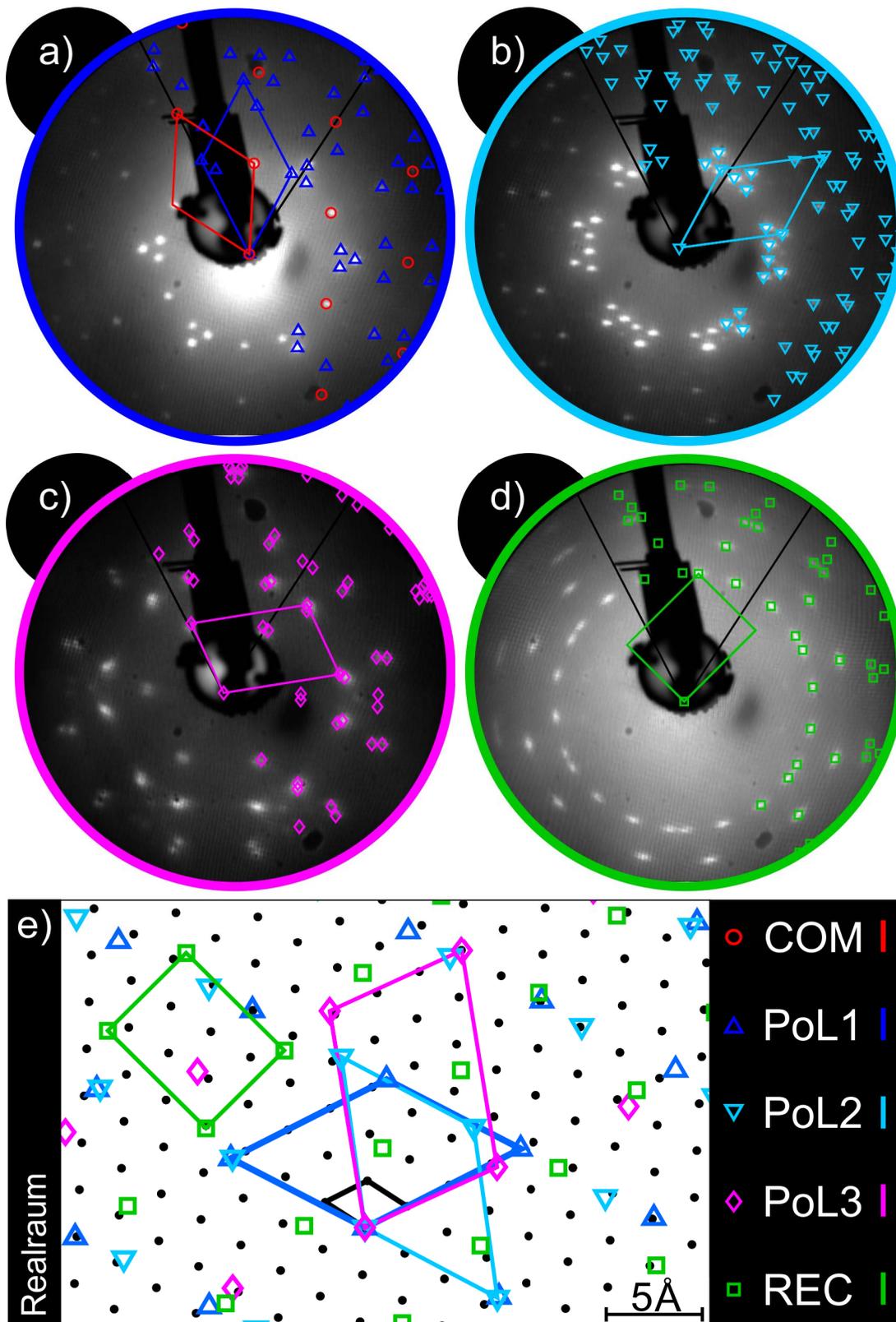


Abbildung 3.2: Darstellung der vier neuen Phasen von $C_{10}H_8$ auf Graphit im reziproken und realen Raum. (a-d) Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit Simulationen der Beugungsmuster überlagert. E_{Beam} : (a) 60,2 eV, (b) 64,2 eV, (c) 37,9 eV und (d) 76,3 eV. (e) Realraumdarstellung. Die schwarzen Punkte beschreiben das Graphitkristallgitter. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Ursprung des Kristallgitters der REC gegenüber den anderen versetzt. PoL1 und PoL2 sind keine Spiegeldomänen.

im Folgenden als PoL1 bezeichnet (siehe Abb. 3.2a). Die zweite, im Folgenden PoL2 genannt, besitzt die Epitaxiematrix $E_{\text{PoL2}} = \begin{pmatrix} 0,31 & -3 \\ 3,21 & 4 \end{pmatrix}$ (siehe Abb. 3.2b). Da beide Strukturen, trotz ihrer großen Ähnlichkeit (vergleiche Abb. 3.2e), zu verschiedenen Beugungserscheinungen (siehe Abb. 3.2a-b) führen handelt es sich bei diesen um zwei separate Kristallphasen.

Eine weitere Phase mit einer Point-on-Line Koinzidenz zum Substrat wird durch die Epitaxiematrix $E_{\text{PoL3}} = \begin{pmatrix} 3 & -0,14 \\ 4 & 5,13 \end{pmatrix}$ beschrieben. Sie wird in dieser Arbeit mit PoL3 abgekürzt (siehe Abb. 3.2c). Die PoL3 tritt bei tiefen Temperaturen und höheren Bedeckungen auf, nachdem sich schon die anderen PoL-Phasen gebildet haben. Die Einheitszelle der PoL3 ist jedoch ca. 45 Prozent größer als die Einheitszelle von PoL1 bzw. PoL2 (vergleiche Abb. 3.2e). Nimmt man für PoL3 ein Molekül je Einheitszelle an, so wäre die molekulare Flächendichte dieser Phase unverständlich klein im Vergleich zu den schon bei niedrigerer Bedeckung entstehenden anderen PoL-Phasen. Eine dichtere Struktur hingegen wäre bei einer höheren Bedeckung zu erwarten. Demnach wird für die PoL3 angenommen, dass es sich hier um eine Struktur mit mindestens zwei Molekülen je Einheitszelle handelt (die Angaben in Tabelle 3.1 beziehen sich auf genau zwei Moleküle je Einheitszelle). Eine Abschätzung der tatsächlichen Flächendichte über die aufdampfte Menge der Moleküle kann in diesem Fall nicht angegeben werden, da es möglich ist, dass die PoL3 schon in höheren Lagen wächst, ohne dass die erste Lage vollständig bedeckt ist, was wiederum bei dem zuvor erwähnten COM-HOC-Phasenübergang ausgeschlossen werden kann. Die Unterschiede dieser Phasenübergänge werden im Unterabschnitt 3.3.1 erklärt.

Die letzte in dieser Arbeit gefundene Phase von $C_{10}H_8$ auf Graphit besitzt eine rechtwinklige Einheitszelle und wird im Folgenden als REC^h bezeichnet. Die Struktur dieser Phase ist durch eine feste Relation zum Substrat ohne eine niedrig indizierte Koinzidenzⁱ mit dem selbigen gekennzeichnet. Demnach ergibt sich für die REC eine inkommensurable epitaktische Relation. An dieser Stelle soll betont werden, dass auch keine Superzelle mit einer sinnvollen Größe (sollte deutlich weniger als 100 Moleküle besitzen) eine solche Koinzidenz mit dem Substrat besitzt. Im Beugungsmuster der REC erscheinen die Reflexe der ersten Ordnungen sehr schwach bis gar nicht im gesamten beobachteten Energiebereich $43,6 \text{ eV} \leq E_{\text{Beam}} \leq 76,3 \text{ eV}$ (siehe Abb. 3.2d). Daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich um eine Struktur mit zwei Molekülen je Einheitszelle handelt, welche einer Gleitsymmetrie ähnlich angeordnet sind, was eine Abschwächung der Reflexintensitäten begründen würde [79, 80]. Da die Größe der gemessenen Einheitszelle ($0,41 \text{ nm}^2$) zu klein ist, um zwei flachliegende Moleküle zu beinhalten, welche mindestens eine Fläche von $2 \times 0,33 \text{ nm}^2 = 0,66 \text{ nm}^2$ bedecken würden [22], wird geschlossen, dass beide Moleküle signifikant zur Substratoberfläche gekippt sind (nicht flachliegend). Eine Anordnung der

^hREC ist abgeleitet vom englischen Wort "rectangular"

ⁱ Gemeint sind die Indizes h_s und k_s mit welcher ein reziproker Adsorbatgittervektor zusammenfällt [34].

Art, dass beide Moleküle unterschiedlich stark zur Substratausrichtung gekippt sind (z. B.: ein Molekül aufrecht und eines flachliegend), würde den zuvor beschriebenen Symmetrieforderungen widersprechen. Ich weise daraufhin, dass die zweidimensionale Einheitszelle in der (001)-Ebene eines Naphthalinkristalls ebenfalls rechtwinklig ist, vergleichbare Gitterkonstanten und eine Basis aus zwei Molekülen aufweist (vergleiche Tabelle 3.1). Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein Strukturvorschlag für die REC mit stehenden Molekülen, wobei deren kurze Seiten parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, vergleichbar mit der Orientierung der Moleküle in der (001)-Ebene des Volumenkristalls. Eine weitere Besonderheit dieser Struktur ist, dass die Reflexe des Beugungsmusters in azimuthaler Richtung länglich erscheinen. Dieses Merkmal trat ausschließlich bei der REC auf, dort allerdings bei verschiedenen Messungen in unterschiedlich starker Ausprägung. Das heißt, dass diese Phase lediglich eine bevorzugte jedoch keine eindeutig festgelegte Ausrichtung zum Substrat besitzt. Da die Domänenausrichtung maßgeblich durch die laterale Korrugation der Molekül-Substrat-Wechselwirkung bestimmt wird, kann geschlussfolgert werden, dass diese Wechselwirkung eine gemilderte Rolle bei der Bildung der REC spielt. Dies wiederum passt gut zu der Annahme, dass es sich hierbei um eine dem Volumenkristall ähnliche Struktur handelt, welche bei der Kondensation durch die Molekül-Molekül-Wechselwirkung dominiert wird. Weitere Untersuchungen zu dieser Phase haben gezeigt, dass die REC, nachdem sie sich einmal gebildet hat (bei ca. 160 K) sehr stabil bezüglich Temperaturänderungen ist. Sie ändert sowohl beim Abkühlen auf $T = 80$ K (tiefere Temperaturen konnten nicht erreicht werden) als auch beim Erwärmen bis hin zu $T = 220$ K nicht ihre Erscheinung. Übersteigt die Proben temperatur 220 K, löst sich die REC abrupt auf. Aufgrund dieser Temperaturstabilität kann die REC mittels Tieftemperatur-STM ($T_{\text{STM}} = 80$ K) im Realraum abgebildet werden. Abbildung 3.3 zeigt zwei STM-Aufnahmen der REC auf Graphit, wobei die Polarität der Spannung so gewählt wurde, dass von der Probe (aus den besetzten Zuständen) zur STM-Spitze getunnelt wurde. In Abb. 3.3a ist eine Einheitszelle (grün eingezeichnet) zu erkennen, welche zwei Moleküle beinhaltet. Ebenso deutet die Ausrichtung der Erhebungen (schwarze Markierungen) die zuvor vermutete Ähnlichkeit zu einer Gleitsymmetrie an. Abb. 3.3b zeigt den gleichen STM-Kontrast, wie die Aufnahmen aus einer früheren Studie von Yamada *et al.* [54]. Die Autoren haben damals zwei Erhebungen einem flach liegenden Molekül zugeordnet. Jedoch wird die Annahme, dass es sich um je ein Molekül pro Erhebung handelt, von der Beobachtung einer einzelnen fehlenden Erhebung in Abb. 3.3b (markiert durch einen schwarzen gestrichelten Kreis) gestützt. Unter der Berücksichtigung dieser neuen Erkenntnisse vermuten wir, dass es sich bei der Phase, welche in den Quellen [54, 78] durch die Epitaxiematrix $E_{\text{POL3}} = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ beschrieben wird, auch um die inkommensurable REC handelt. An dieser Stelle weise ich darauf hin, dass sich der STM-Kontrast deutlich ändert, wenn man die STM-Parameter

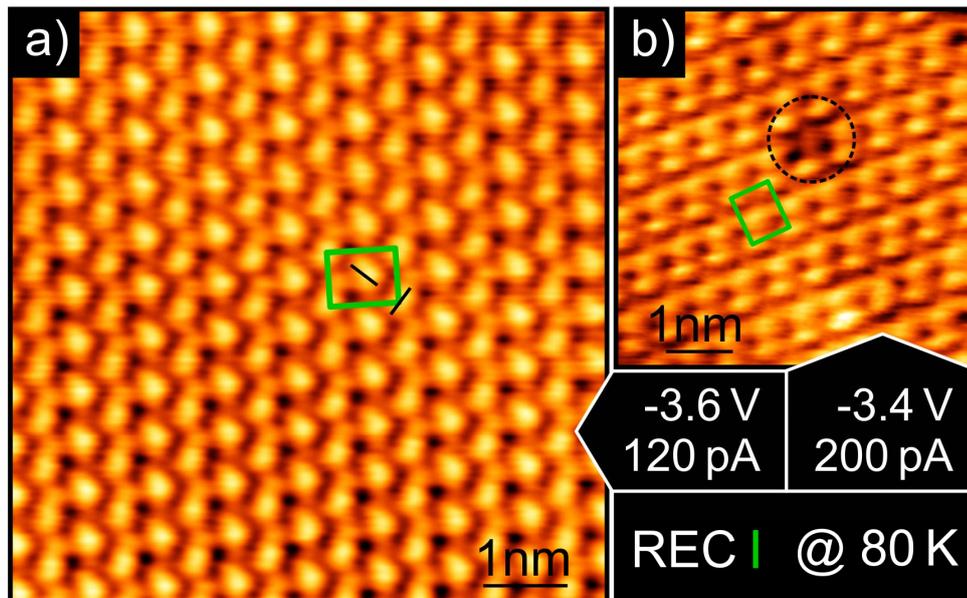


Abbildung 3.3: STM-Aufnahmen von $C_{10}H_8$ auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit mit molekularer Auflösung. $C_{10}H_8$ wurde bei $T = 150$ K abgeschieden. Nachdem sich die REC gebildet hat, wurde die Probe im STM auf $T = 80$ K abgekühlt. (a) $7\text{ nm} \times 7\text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = -3,6\text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 120\text{ pA}$. Die schwarzen Linien deuten, dem Strukturvorschlag (siehe Text) entsprechend, die Orientierung der auf den kurzen Seiten stehenden Moleküle an. (b) $5,4\text{ nm} \times 5,4\text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = -3,4\text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 200\text{ pA}$. Eine einzelne Vertiefung, welche die Schlussfolgerung stützt, dass es sich pro Erhebung um ein Molekül handelt, ist durch einen schwarz gestrichelten Kreis markiert. (a,b) Je eine Einheitszelle ist in grün eingezeichnet.

leicht variiert (vgl. Abb. 3.3a und Abb. 3.3b). Daher ist es nicht möglich, eine exakte Aussage zur Position und Lage der vermutlich aufrecht stehenden Moleküle, und somit zur Gleitsymmetrie der Struktur, zu treffen.

3.3 Phasendiagramm und Phasenumwandlungen

In diesem Kapitel werden das Auftreten und die Übergänge der einzelnen Phasen von Naphthalin auf Graphit diskutiert. Alle im vorhergehenden Kapitel strukturell aufgeklärten Phasen sind hier in einem Phasendiagramm zusammengefasst (siehe Abb. 3.4). Es wird zwischen der aufgetragenen Menge von Molekülen und der Proben­temperatur unterschieden. Jeder Datenpunkt in dem Diagramm entspricht mindestens einer LEED-Aufnahme. Da die tatsächliche Bedeckung nicht nur von der aufgetragenen Menge von Molekülen sondern auch vom Haftkoeffizient, der sich unter anderem mit der Temperatur ändern kann, abhängt und es uns nicht möglich ist, die Bedeckung der Substratoberfläche direkt zu messen, beziehen sich die im Folgenden angegebenen Werte (MLE, Monolagenäquivalent) auf die Menge des evaporierten Materials und nicht auf die reale Bedeckung der Oberfläche. Das

gesamte Phasendiagramm besteht aus zwei Datensätzen, welche sich in der Dosierung der Moleküle beim Aufbringen unterscheiden. Jeder Datensatz für sich selbst besteht aus mehreren LEED-Messreihen und ist durch eine konstante und für alle Messreihen gleiche Dosierung gekennzeichnet. Die Zuordnung der Messpunkte zu den zwei Datensätzen kann Abbildung 3.4b entnommen werden. Die Angleichung der zwei verschiedenen Datensätze hinsichtlich der Menge der abgeschiedenen Moleküle (MLE) sowie die hier angewandte Definition von einem Monolagenäquivalent (1 MLE) für das System Naphthalin auf Graphit wird im nachfolgenden Unterabschnitt detailliert erklärt.

3.3.1 Isotherme Phasenumwandlungen

In diesem Unterabschnitt wird zunächst auf die isothermen Phasenübergänge, mit variierender Bedeckung bei konstanter Temperatur, eingegangen.

Effektive Abstoßung

Naphthalin adsorbiert im Vakuum ($p \leq 10^{-9}$ mbar) auf kalten Graphitsubstraten mit einer Proben temperatur unter 220 K zunächst ungeordnet. Erst wenn 175 K unterschritten werden, treten hoch geordnete Strukturen auf, welche zu scharfen Beugungsmustern führen. In dem Temperaturbereich $125 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$ (siehe Abb. 3.4a, hellrot hinterlegter Bereich) verhalten sich die Moleküle während der Deposition, als würden sie sich gegenseitig abstoßen. Das Beugungsbild zeigt zunächst eine scheibenförmige Intensitätsverteilung (statistisch verteilte Moleküle mit einem Minimalabstand, vgl. Abb. 3.5a), welche bei höherer Bedeckung in eine Ringform (ein mittlerer Abstand, vgl. Abb. 3.5b) übergeht. Beim weiteren Aufbringen von Molekülen ändert sich die Anordnung dieser auf der Oberfläche bis eine geordnete Struktur entsteht, welche ein scharfes Beugungsmuster erzeugt (vgl. Abb. 3.5c). Diese Depositionsreihe wird in Abb. 3.4 entlang des Pfeils ① dargestellt. Das Resultat der sich ordnenden Moleküle, auf Grund der immer voller werdenden Oberfläche und dem daraus entstehenden Mangel an Platz, ist die zuvor beschriebene COM (vgl. Abb. 3.1a).

An dieser Stelle möchte ich für die nachfolgende Betrachtung vorwegnehmen, dass das effektiv abstoßende Verhalten der Moleküle untereinander für niedrige Temperaturen ($T \leq 125 \text{ K}$) auf Graphit nicht mehr beobachtet wurde, insofern dass die Moleküle dann schon bei niedrigen Bedeckungen zu hoch geordneten $2D$ -Inseln kondensieren. Da das scheinbar abstoßende Verhalten der Moleküle bei niedrigen Temperaturen nicht mehr dominant ist, handelt es sich offensichtlich um einen thermisch induzierten Effekt. Daraus kann

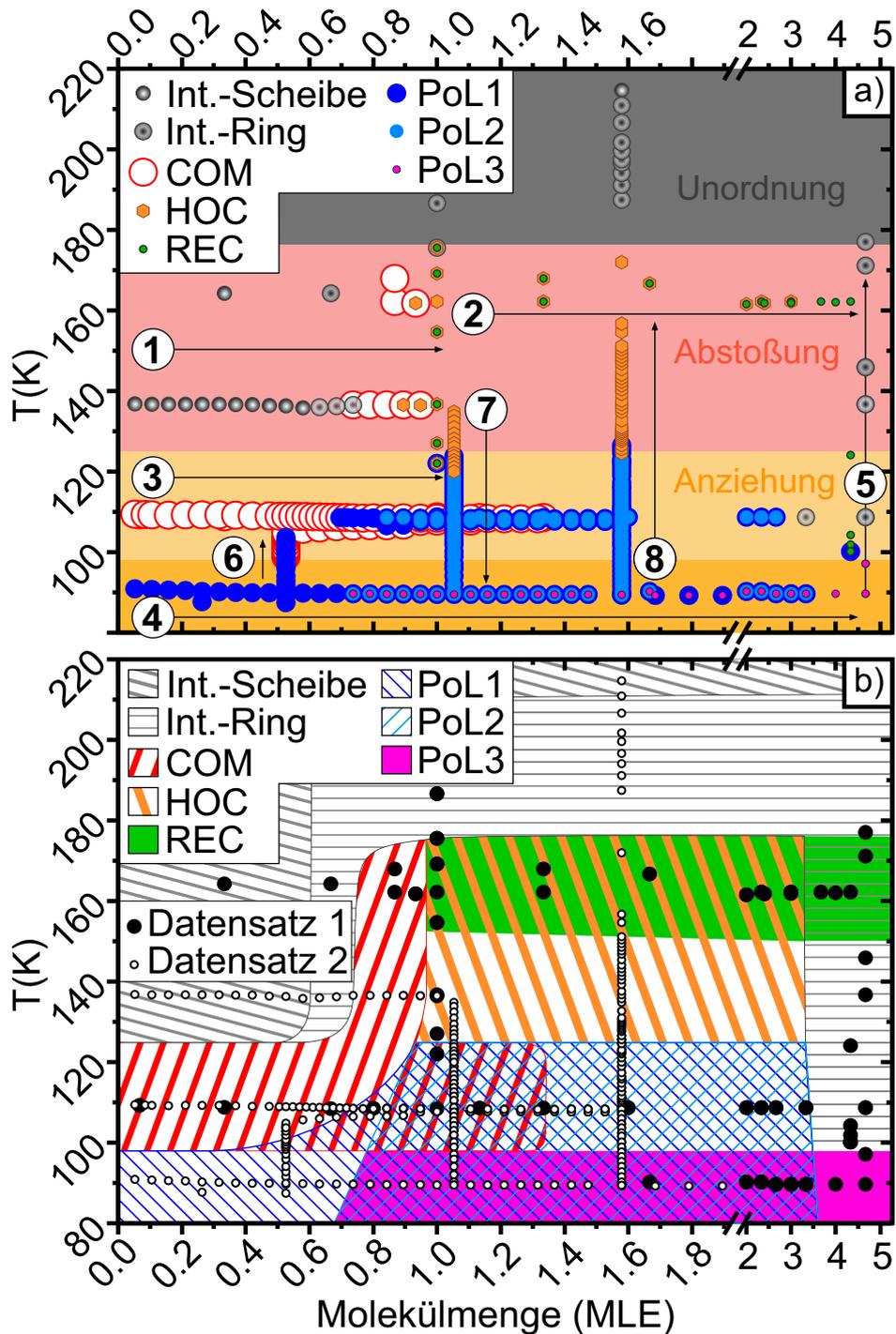


Abbildung 3.4: Phasendiagramm von $C_{10}H_8$ auf Graphit in zwei unterschiedlichen Darbietungen. Jeder Datenpunkt repräsentiert die Auswertung von mindestens einer LEED-Aufnahme. (a) Die verschiedenen Symbole kennzeichnen die unterschiedlichen Phasen. Der farbige Hintergrund markiert die Unterschiede der effektiven intermolekularen Wechselwirkung (Details im Text). Die nummerierten Pfeile sind visuelle Hilfen um den Erklärungen im Text besser folgen zu können. (b) Interpretation des bedeckungs- und temperaturabhängigen Auftretens der verschiedenen Phasen. Die selben Datenpunkte wie in (a) sind zur Unterscheidung der zwei Datensätze anderes farbcodiert. Die Phasen REC und PoL3 wurden nur beobachtet, wenn die Deposition der Moleküle jeweils in dem für die entsprechende Phase gekennzeichneten Temperaturbereich stattfand.

geschlussfolgert werden, dass es die thermische Bewegung der Moleküle ist, die im Temperaturbereich $125\text{ K} \leq T \leq 175\text{ K}$ dazu führt, dass die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte (zwischen den Molekülen) überwunden werden und sich die Moleküle statistisch auf der gesamten zur Verfügung stehenden Fläche verteilen. Dies führt effektiv zur Separation der Moleküle und verhindert die Ausbildung von Domänen. Eine abnehmende Separation der Moleküle auf der Oberfläche durch weiteres Aufbringen von neuen Molekülen während der Deposition (entpricht einer Erhöhung des durch die adsorbierenden Moleküle verursachten Drucks), wie hier für $T \geq 125\text{ K}$, wurde auch für andere Moleküle mittels STM-Messungen im Realraum beobachtet [81]. Das System Naphthalin auf einer Cu(111)-Oberfläche zeigt ebenfalls ein ähnliches Verhalten. Jedoch tritt das effektiv abstoßende Verhalten der Moleküle auch noch bei $T \leq 90\text{ K}$ auf [A4]. Während sich also die gleichen Moleküle auf Graphit bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 125\text{ K}$) nicht mehr aufgrund ihrer thermischen Bewegung separieren, wird auf dem Metallsubstrat (Cu(111)) die Kondensation von kleinen Domänen immer noch verhindert. Es kann angenommen werden, dass die Abschirmung der attraktiven London-Kräfte durch die vom Metallsubstrat induzierten Spiegelladungen [82] der hierfür verantwortliche Effekt ist, da das Auftreten dieses Effektes bei einem Graphitsubstrat nicht oder zumindest in deutlich geringerem Maße zu erwarten ist. Jedoch könnte auch ein Ladungsübertrag zwischen dem Metallsubstrat und jedem einzelnen Molekül und die dadurch gesteigerte Coulombabstoßung der Moleküle untereinander die bei tiefen Temperaturen auf der Kupferoberfläche anhaltende Abstoßung zwischen den Molekülen begründen. Eine definitive Aussage, welcher Effekt hier überwiegt, kann an dieser Stelle nicht getroffen werden.

Nachdem sich die COM gebildet hat, führt das weitere Aufbringen von Molekülen (bei $125\text{ K} \leq T \leq 175\text{ K}$) zur Bildung der HOC. Dieser Phasenübergang von COM zu HOC geschieht in einem kleinen Bereich abgeschiedenen Materials^j und ist mittels LEED gut beobachtbar (vgl. Abb. 3.5c-e). Zieht man in Betracht, dass die Moleküle sich in diesem Temperaturbereich effektiv abstoßen, dann wird die Bildung einer geordneten Struktur durch den zu Neige gehenden Platz auf der Oberfläche bedingt. Dementsprechend formt sich die HOC erst, wenn die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche schon mit dicht beieinanderliegenden, flachliegenden Molekülen der COM bedeckt ist. Dies wiederum heißt, dass für die exklusive Beobachtung des Beugungsmusters der HOC immer die gleiche Menge von abgeschiedenen Molekülen notwendig ist. Aus diesem Grund wird die COM-HOC-Umwandlung, welche in beiden Datensätzen dokumentiert ist, genutzt um diese Datensätze hinsichtlich der Menge der abgeschiedenen Moleküle aneinander anzupassen. Es soll noch einmal betont werden, dass jeder Datensatz (beinhaltet mehrere

^j Das Verhältnis der aufgebrauchten Molekülmengen zu Beginn der Umwandlung und zum Ende beträgt ca. 0,85.

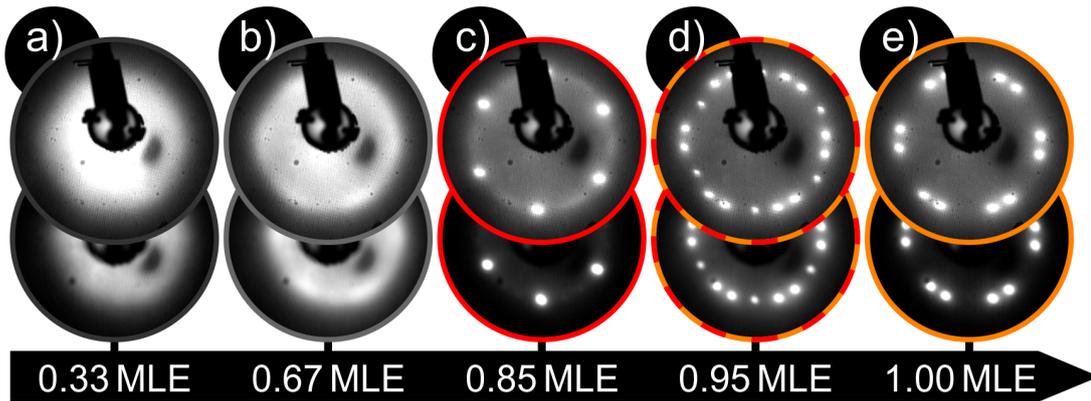


Abbildung 3.5: COM-HOC-Phasenübergang beobachtet mittels LEED. (a) Beugungsscheibe, (b) Beugungsring, (c) COM, (d) COM-HOC-Übergang und (e) HOC. Der dargestellte Phasenübergang dient der Angleichung der zwei verschiedenen Datensätze und der Definition von einem Monolagenäquivalent. Die oberen LEED-Aufnahmen sind ein Teil vom Datensatz 1 ($T = 163\text{ K}$, $E_{\text{Beam}} = 37,9\text{ eV}$). Die unteren LEED-Aufnahmen sind ein Teil vom Datensatz 2 ($T = 136\text{ K}$, $E_{\text{Beam}} = 35,1\text{ eV}$).

LEED-Serien, vgl. Abb. 3.4b) für sich genommen mit konstanten Verdampfungsparametern erstellt wurde und es somit möglich ist, die beiden Datensätze anhand zweier LEED-Serien (von jedem Datensatz eine) anzugleichen (siehe Abb. 3.5). Da es sich bei der HOC um die eine der drei dichtesten (zweidimensional) Phasen mit jeweils flachliegenden Molekülen ($\rho_{\text{HOC}} = 1,77\text{ nm}^{-2}$, $\rho_{\text{PoL1}} = 1,73\text{ nm}^{-2}$ und $\rho_{\text{PoL2,single-layer}} = 1,75\text{ nm}^{-2}$) handelt, deren Auftreten zudem durch einen definierten Wert der Bedeckung gekennzeichnet ist, wird die COM-HOC-Umwandlung hier für die Definition von einem Monolagenäquivalent verwendet.

Ich definiere für das System $C_{10}H_8$ auf Graphit ein **Monolagenäquivalent** (1 MLE) als die Menge von $C_{10}H_8$ Molekülen auf der Oberfläche, die notwendig ist, um bei $125\text{ K} \leq T \leq 175\text{ K}$ ein Beugungsbild mittels LEED zu erhalten, bei dem die Umwandlung von COM zu HOC gerade vollständig abgeschlossen ist, also direkt nachdem die COM nicht mehr beobachtet wird und nur noch die HOC auf der Oberfläche existiert (vgl. Abb. 3.5e).

Die höchste Temperatur, bei der die COM-HOC-Umwandlung beobachtet wurde, betrug ca. 170 K. Bei dieser Temperatur entsteht nicht nur die HOC, sondern es bildet sich auch nahezu zeitgleich die REC. Auch die weitere Abscheidung von Molekülen auf der Oberfläche bei $T \geq 150\text{ K}$, nachdem die COM-HOC-Umwandlung abgeschlossen wurde und die ganze Oberfläche mit HOC bedeckt ist, führt zur Entstehung der REC (siehe Abb. 3.4, Pfeil ②). Ab einer Menge von ca. 3 MLE erscheint nur noch das Beugungsbild der REC, und das schon zuvor mit steigender Bedeckung an Intensität verlierende Beugungsbild der HOC ist gänzlich verschwunden (vgl. Abb. 3.6). Die erste mögliche Erklärung ist eine weitere Phasenumwandlung von HOC zu REC. Eine zweite Möglichkeit wäre, dass an

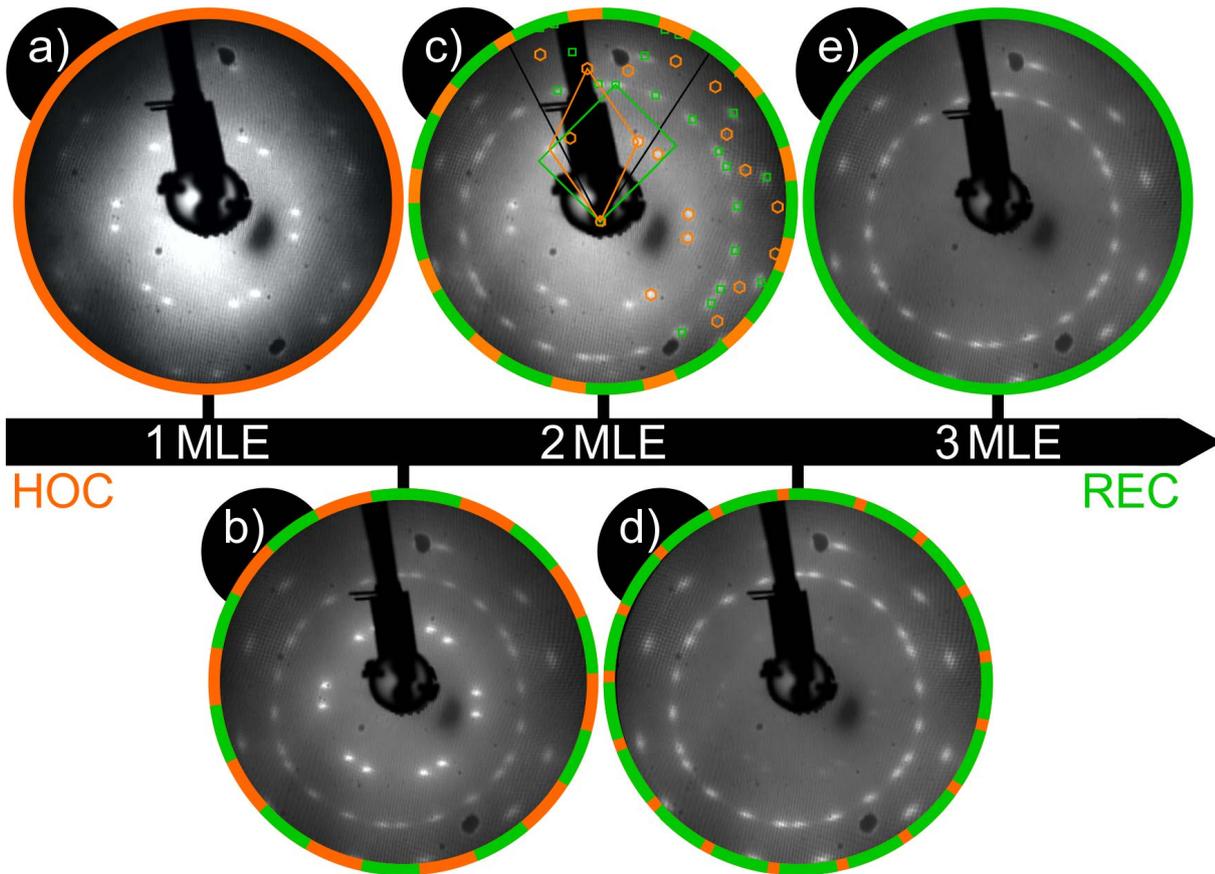


Abbildung 3.6: HOC-REC-Phasenübergang (bei $T \approx 165$ K) beobachtet mittels LEED. (a) HOC, (b-d) HOC-REC-Übergang und (e) REC. E_{Beam} : (a,b) 50,9 eV und (c-e) 55,4 eV.

diesem Punkt (bei 3 MLE aufgebracht) 2 MLE von Molekülen, welche als REC kondensieren, auf 1 MLE der HOC oben aufgewachsen sind. Dann jedoch bliebe rund ein Drittel der HOC-Monolage unbedeckt. Dies wiederum widerspräche dem Fakt, dass die HOC bei 3 MLE nicht mehr zu beobachten ist. Daher schlussfolgerte ich, dass hier, bei weiterer Abscheidung von Molekülen, eine Umwandlung der HOC in die REC stattfindet.

Effektive Anziehung

Während der Deposition von $C_{10}H_8$ bei Temperaturen $T < 125$ K (siehe Abb. 3.4a, orange hinterlegter Bereich) treten schon bei sehr niedrigen Bedeckungen (< 1 MLE) Beugungsmuster mit scharfen Reflexen auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Moleküle bei diesen Temperaturen schon bei Submonolagenbedeckungen zu zweidimensionalen Inseln auf der Oberfläche kondensieren. Demnach verhalten sich die Moleküle aufgrund der geringen thermischen Energie in der Summe aller Wechselwirkungen effektiv anziehend. Es kann jedoch noch feiner zwischen den effektiven Wechselwirkungen bei der Deposition

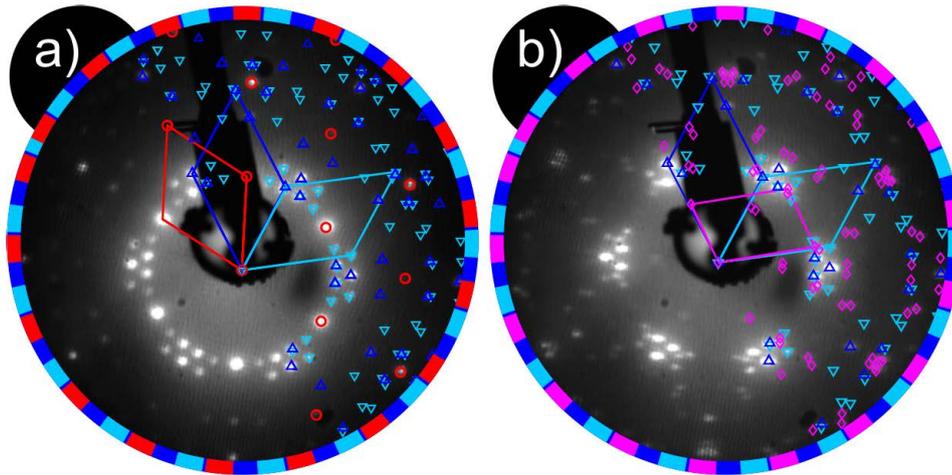


Abbildung 3.7: Gleichzeitige Beobachtung mehrerer Phasen bei verschiedenen Temperaturen. (a) COM, PoL1 und PoL2 bei einer Molekülmenge von 1,1 MLE und $T \approx 110$ K. (b) PoL1, PoL2 und PoL3 bei einer Molekülmenge von 2,0 MLE und $T \approx 110$ K. E_{Beam} : (a) 64,0 eV und (b) 61,0 eV.

im Temperaturbereich $T < 125$ K differenziert werden. Bei $T = 110$ K (vgl. Abb. 3.4, Pfeil ③) wird bis zu einer Menge von 0,7 MLE ausschließlich die COM beobachtet. Erst danach fängt die PoL1 an, sich zu bilden, bis schließlich bei 0,85 MLE auch die PoL2 (vgl. Abb. 3.7a) auftritt. Das heißt, dass in diesem Fall die thermische Energie nicht ausreicht, um die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu überwinden. Jedoch ist sie ausreichend, um den Gleichgewichtsabstand zwischen den Molekülen zu vergrößern, was dazu führt, dass die Moleküle bevorzugt in der COM kondensieren anstatt in einer der dichter gepackten PoL-Phasen. Geht man davon aus, dass die Ausbildung der PoL1 erst geschieht, wenn die Oberfläche keinen Platz mehr für weitere Teile der COM bietet^k, dann scheint es, als wäre eine komplette Bedeckung der Oberfläche, welche durch das Auftreten der PoL1 (bei 0,7 MLE) gekennzeichnet ist, schon erreicht bevor eine Menge von 0,9 MLE (erstes Auftreten der HOC) auf die Probe aufgebracht wurde. Eine mögliche Erklärung dafür würde der Anstieg des Haftkoeffizienten durch die niedrigere Temperatur liefern.

Das anfängliche Verhalten (< 1 MLE) des Systems während der Deposition bei $T = 90$ K (vgl. Abb. 3.4, Pfeil ④) ist ähnlich dem bei $T = 110$ K. Es ist jedoch gekennzeichnet durch einen kleineren Gleichgewichtsabstand zwischen den Molekülen aufgrund der niedrigeren thermischen Energie. Dies zeigt sich durch das initiale Auftreten der dichteren PoL1, gänzlich ohne dass die COM beobachtet wird. Bei größer werdender Menge von abgeschiedenen Molekülen, das heißt wenn der freie Platz auf der Oberfläche abnimmt, werden die Moleküle wieder (vgl. COM-HOC-Umwandlung und COM-PoL1-Übergang) zu einem kleineren intermolekularen Abstand gezwungen, was das Wachstum der sehr

^kWäre dem nicht so, dann müsste die PoL1 nahezu zeitgleich mit der COM auftreten.

viel dichter gepackten PoL3 begünstigt. Gleichzeitig mit der PoL3 bei 0,75 MLE beginnt sich auch die PoL2 zu bilden (vgl. Abb. 3.7b). Da sich die Einheitszellengrößen der PoL1 und PoL2 nur um etwa ein Prozent unterscheiden, die PoL2 jedoch immer erst auftritt, nachdem die PoL1 schon die Oberfläche bedeckt, schlussfolgere ich, dass es sich bei der PoL2 um eine Doppellagenstruktur handelt. Diese zweilagige Struktur wächst vermutlich nach dem Vorbild der (010)-Ebene der $C_{10}H_8$ -Volumenkristallstruktur (vgl. Tabelle 3.1). Dabei würden die Moleküle mit ihren langen Seiten parallel zur Substratoberfläche stehen. Ab einer aufgetragenen Materialmenge von etwa 4 MLE ist nur noch die PoL3 im Beugungsbild präsent. Die Bildung der PoL3 findet ausschließlich bei der Deposition von Molekülen im Temperaturbereich $T < 110$ K statt. Eine Abscheidung der Moleküle bei höheren Proben Temperaturen ($T > 110$ K) mit anschließendem Abkühlen auf $T < 110$ K führt nicht zum Auftreten der PoL3. Das Erwärmen des Systems bei 4,6 MLE führt zur Degradation der PoL3 bis hin zu einer ungeordneten Schicht, welche lediglich eine ringförmige Intensitätsverteilung als Beugungsbild zeigt. Das weitere Erwärmen bis hin zu dem Temperaturbereich ($150 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$), in dem zuvor die REC beobachtet wurde, führt nicht zur Ausbildung derselben. Somit gilt auch für die REC, dass sich diese nur bei der Deposition im besagten Temperaturbereich formiert und nicht durch ein nachträgliches Anpassen der Temperatur gebildet werden kann.

Abschließend soll im Rückblick auf die Ergebnisse eine Aussage zu den Wachstumsmodi in den verschiedenen Temperaturbereichen getroffen werden. Im Bereich der effektiven Abstoßung ($125 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$) liegt Frank-van-der-Merve-Wachstum (Schicht-für-Schicht-Wachstum) vor. Das heißt, dass die Moleküle aufgrund ihrer thermischen Mobilität jeglichen verbleibenden Platz je Monolage füllen können, jedoch im Mittel nicht die kinetische Energie besitzen, wieder in eine höhere Lage zu wechseln und demnach in der niedrigst möglichen Monolage verweilen. Im niedrigeren Temperaturbereich der effektiven Anziehung tritt Stranski-Krastanow-Wachstum auf. Es kann beobachtet werden, wie sich zunächst die erste Monolage mit einer exklusiv auftretenden Phase füllt, bevor weitere Phasen in Erscheinung treten. Jedoch kann nach dem Auftreten der zusätzlichen Phasen die initial exklusiv auftretende Phase noch weit über die aufgetragene Menge von 1 MLE mittels LEED beobachtet werden (im Gegensatz zur COM im Temperaturbereich $125 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$). Dies lässt den Schluss zu, dass, nachdem die erste Monolage gefüllt ist, die weiteren Lagen in 3D-Inseln wachsen. Würden die Schichten vom Beginn der Deposition an in 3D-Inseln wachsen, so wäre keine solch starke Bedeckungsabhängigkeit des Auftretens der Phasen im Bereich < 1 MLE zu erwarten, wie sie in allen Temperaturbereichen beobachtet wird. Somit kann Volmer-Weber-Wachstum (3D-Inselwachstum) ausgeschlossen werden.

3.3.2 Phasenumwandlungen durch Temperaturvariation

Die zuvor erwähnte Vergrößerung des Gleichgewichtsabstands zwischen den Molekülen bei steigender Proben­temperatur im Bereich $T \leq 125$ K konnte nicht nur indirekt geschluss­folgert sondern auch direkt im reziproken Raum beobachtet werden. Bei 90 K liegt eine Submonolage (ca. 0,5 MLE) $C_{10}H_8$ auf Graphit als PoL1 vor, wobei davon ausgegangen werden kann, dass es sich um zweidimensionale, inselförmige Domänen handelt (siehe Unterabschnitt 3.3.1). Beim Erwärmen einer solchen Submonolage $C_{10}H_8$ von 90 K zu 105 K findet eine Phasenumwandlung der Domänen von PoL1 zu COM statt (vgl. Abb. 3.4, Pfeil ⑥). Es kann beobachtet werden, wie das Beugungsbild der PoL1 an Intensität verliert während die Beugungsreflexe der COM zunächst erscheinen und an Intensität gewinnen, bis exklusiv das Beugungsbild der COM zu beobachten ist (vgl. Abb. 3.8). Diese Phasenumwandlung aufgrund des thermisch vergrößerten Gleichgewichtsabstandes tritt ab $T > 98$ K auf. 98 K ist auch die höchste Temperatur, bei der die PoL3 beobachtet werden konnte, bevor die Schicht in einen strukturell ungeordneten Zustand übergeht.

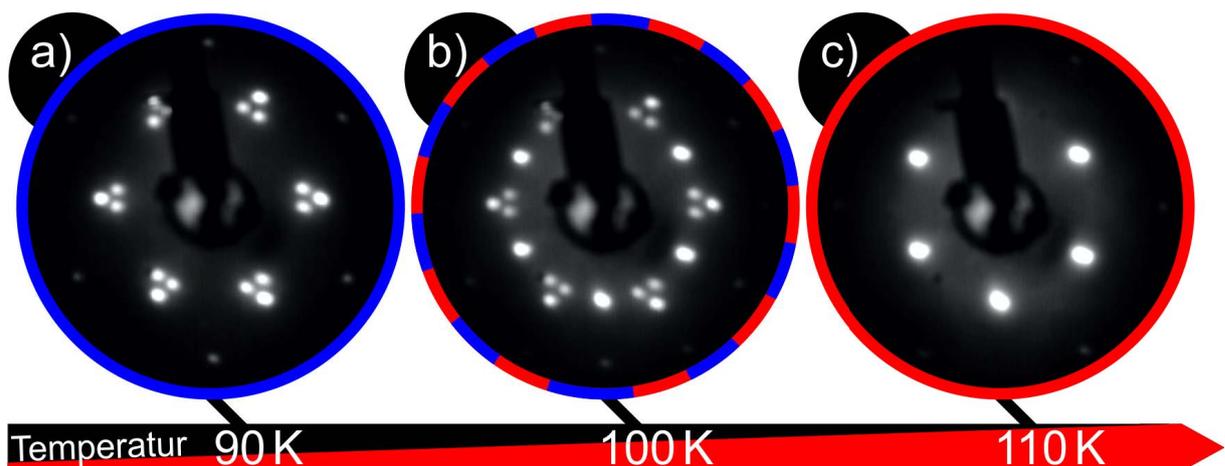


Abbildung 3.8: PoL1-COM-Phasenübergang (bei 0,53 MLE) beobachtet mittels LEED. (a) PoL1, (b) PoL1-COM-Übergang und (c) COM. $E_{\text{Beam}} = 35,1$ eV.

Eine weitere, reversible Phasenumwandlung kann bei $T = 125$ K beobachtet werden. Wird eine Schicht HOC abgekühlt, so beginnt bei $T = 125$ K eine Umwandlung (Abb. 3.4, Pfeil ⑦). Das Beugungsmuster der HOC verliert an Intensität während gleichzeitig die Beugungsreflexe der PoL1 und PoL2 zum Vorschein kommen (vgl. Abb. 3.9d-f). Umgekehrt (vgl. Abb. 3.9a-c), verringern sich die Anteile der PoL1 und PoL2 beim Erwärmen der Probe über $T = 125$ K hinaus und es bildet sich die HOC (Abb. 3.4, Pfeil ⑧). Diese Phasenumwandlungen können beide vollständig beobachtet werden, d.h. beim Erwärmen bis zur ausschließlichen Existenz der HOC und beim Abkühlen bis zur exklusiven Beobachtung der PoL1 und PoL2. Da im vorherigen Unterabschnitt geschluss­folgert wurde, dass sich

zwischen $T = 136\text{ K}$ (vgl. LEED-Messserie zu Pfeil ①) und $T = 110\text{ K}$ (vgl. LEED-Messserie zu Pfeil ③) das Verhalten der Moleküle von effektiv abstoßend (Abb. 3.4a, hellroter Hintergrund) zu effektiv anziehend (Abb. 3.4a, oranger Hintergrund) ändert, kann jetzt der Schluss gezogen werden, dass diese Änderung bei $T = 125\text{ K}$ geschieht. Das heißt, dass bei $T = 125\text{ K}$ die thermische Energie der Moleküle gerade groß genug ist, dass die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen überwunden werden kann.

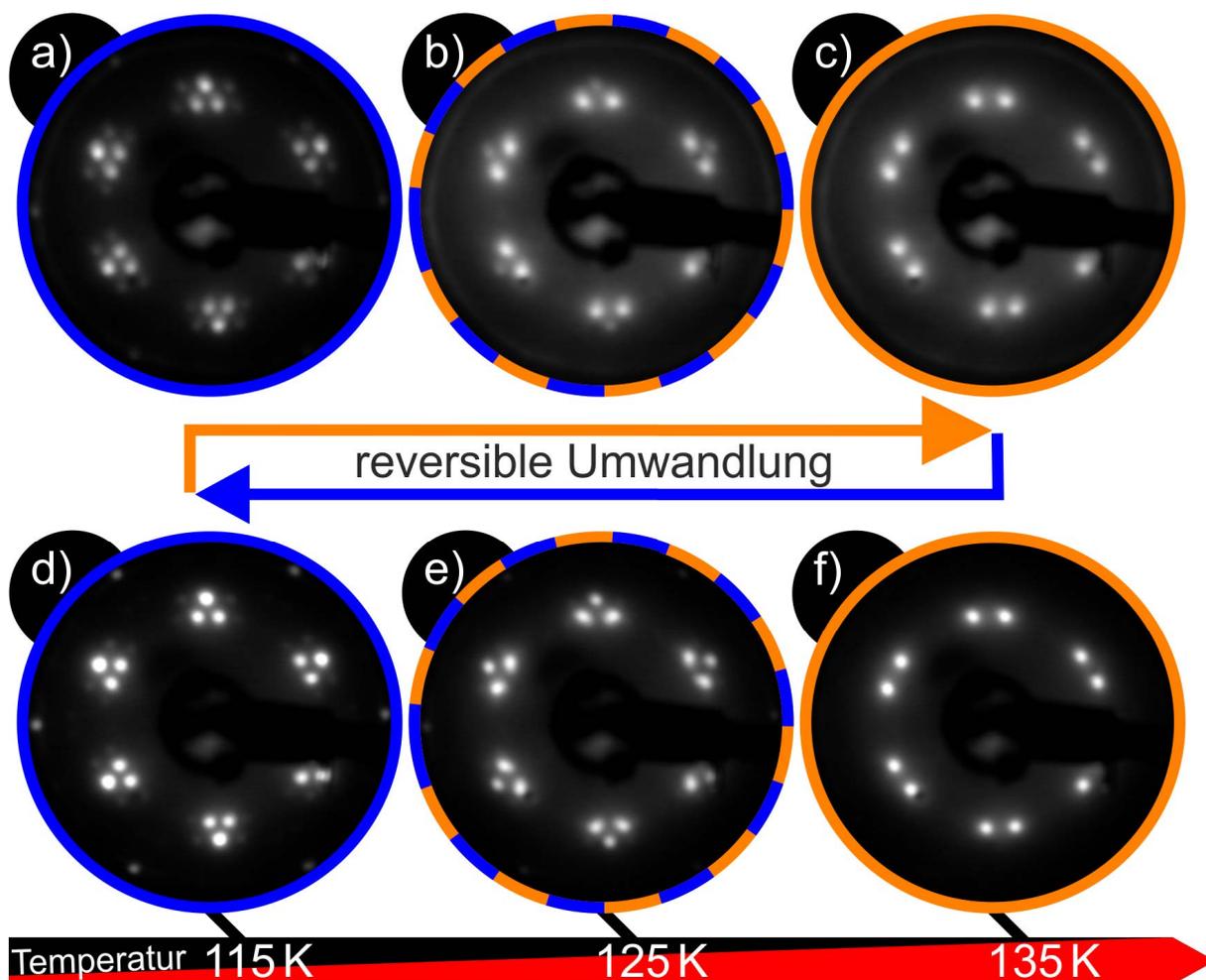


Abbildung 3.9: Reversible Phasenumwandlung von HOC zu PoL1 und PoL2 beobachtet mittels LEED für aufgebrauchte Molekülmengen größer als 1 MLE und kleiner als 3 MLE. (a)→(b)→(c) Umwandlung von PoL1 und PoL2 in HOC (bei 1,05 MLE) (f)→(e)→(d) Umwandlung von HOC in PoL1 und PoL2 (bei 1,58 MLE). $E_{\text{Beam}} = 35,1\text{ eV}$. Diese Phasenumwandlung aufgrund der Änderung der Temperatur scheint im gesamten Mengenbereich möglich zu sein in dem die HOC existiert.

Eine vollständige Umwandlung, wie die zwischen HOC und PoL1 sowie PoL2, konnte beim Abkühlen der REC nicht beobachtet werden. Nachdem sich die REC bei $T > 150\text{ K}$ gebildet hat, bleibt diese auch bei niedrigeren Temperaturen stabil (Abb. 3.4a, Pfeil ⑨).

Lediglich die PoL1 erscheint bei $T \approx 100$ K, während jedoch auch die Beugungsreflexe der REC aufgrund des temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktors an Intensität gewinnen. Eine Erklärung hierfür wäre, dass sich lediglich kleine ungeordnete Bereiche aufgrund der sinkenden Temperatur neu arrangieren, was zur Bildung der PoL1 führt, wobei jedoch die REC weiterhin stabil und vom Abkühlprozess unbeeinflusst bleibt.

3.4 Fazit

Das Wachstum des kleinsten Vertreters der PAHs auf Graphit ist weitaus komplexer, als es bisher bekannt war. Es hängt vor allem entscheidend von der Temperatur *und* von der Bedeckung der Oberfläche ab. In dieser Arbeit wurden, neben den zwei schon bekannten, vier neue Phasen identifiziert. Für alle sechs Phasen wurden die Gitterparameter und die epitaktischen Relationen zum Substrat sehr genau mittels LEED bestimmt. Um alle Phasen beschreiben zu können, reicht es nicht aus, sich auf kommensurable Epitaxierelationen zu beschränken. Drei der neu gefundenen Phasen sind durch Point-on-Line Koinzidenzen gekennzeichnet. Bei der REC konnte eine geometrische Koinzidenz (bei einer sinnvollen Einheitszellengröße) ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis erscheint umso bemerkenswerter, wenn man die thermische Stabilität dieser Phase in Betracht zieht. Nachdem sich die REC (bei $150 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$) gebildet hat, bleibt sie bis zum Erreichen der Desorptionstemperatur von $C_{10}H_8$ auf Graphit (220 K) unverändert und löst sich erst beim Überschreiten dieser auf. Der dabei entscheidende hohe Energiegewinn bei der Bildung der REC durch das Wechselspiel der Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkung kann nicht durch das einfache Aufeinanderfallen von Gitterpunkten oder Gitterlinien beschrieben werden. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass hier sehr kleine lokale Abweichungen der Molekülpositionen von den starren Gitterpositionen den für die feste Relation zum Substrat notwendigen Energiegewinn liefern. Diese sogenannten static distortion waves [83] [A9] konnten in unserem Fall jedoch nicht mittels STM (bei $T = 150$ K) beobachtet werden. Das Phasendiagramm für $C_{10}H_8$ auf Graphit ist durch zwei signifikante Änderungen in der effektiven intermolekularen Wechselwirkung gekennzeichnet. Bei $T = 125$ K ist die thermische Energie der Moleküle gerade so hoch, dass die attraktive Molekül-Molekül-Wechselwirkung überwunden werden kann und sich die Moleküle statistisch auf der Oberfläche verteilen, anstatt in geordneten Domänen zu kondensieren. Bei tieferen Temperaturen $T < 125$ K bilden sich geordnete 2D-Inseln. Hierbei konnte beobachtet werden, wie der Gleichgewichtsabstand zwischen den Molekülen durch Überschreiten einer Temperatur von $T = 98$ K derart vergrößert wird, dass eine Phasenumwandlung von PoL1 zu COM statt findet. Das System Naphthalin auf Graphit

trägt mit seiner enormen Komplexität maßgeblich zur Festigung des neuen Bildes der epitaktischen Ordnungen, einschließlich des inkommensurablen Wachstums mit dennoch fester Relation zum Substrat, bei.

4 Coronen auf metallischen und isolierenden Substraten

4.1 Motivation

Seitdem für $K_{[x]}$ -Coronen ($[x] = 2,5 \dots 3,5$, stöchiometrisches Verhältnis Kalium zu Coronen) supraleitende Eigenschaften berichtet wurden [84], ist das Interesse an dem organischen Molekül stark gestiegen. Es gibt Untersuchungen, welche mittels Photoemissionsspektroskopie (PES) durchgeführt wurden, die auf die Existenz von Cooper-Paaren in einzelnen Coronenmolekülen hindeuten [59]. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse von Mahns *et al.*, welche mittels PES keine Zustandsdichte am Fermi-Level messen konnten und somit auf einen nicht metallischen Grundzustand schließen [85]. Um das Wesen des Grundzustandes zu ergründen, wurden Berechnungen der Bandstruktur durchgeführt, welche jedoch sehr sensitiv auf die für die Berechnung angenommene Kristallstruktur sind [86]. Während die Frage, ob es sich um einen für Volumenkristalle reservierten Effekt handelt [87] oder zweidimensionale Strukturen der Schlüssel zur Supraleitung in der Organik sind [84, 88], noch nicht abschließend geklärt ist, herrscht jedoch Einigkeit darüber, dass die Anordnung der Moleküle eine wichtige Rolle spielt. Daraus erschließt sich die Notwendigkeit einer umfassenden strukturellen Aufklärung. Die Volumenkristallstruktur von Coronen wurde bereits mittels Röntgenbeugung (XRD, X-ray diffraction) an Pulverproben [84] und natürlichen Kristallen [25] sehr genau untersucht. Auch Coronendünnschichten sind bereits Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen. So wurden verschiedene Kristallphasen von Coronen auf $\text{MoS}_2(0001)$ [50, 89], Graphit(0001) [50, 89–91], $\text{Cu}(110)$ [92], $\text{Ag}(111)$ [91, 93], $\text{Ag}(110)$ [94, 95], $\text{Au}(110)$ und $\text{Au}(111)$ [94] identifiziert. Während auf dem $\text{Ag}(111)$ -Substrat lediglich eine Phase entdeckt wurde, welche zudem kommensurabel erscheint, wird auf dem geometrisch sehr ähnlichen $\text{Au}(111)$ -Substrat von einer bedeckungsabhängigen strukturellen Umordnung berichtet [91, 93, 94]. Dies ist ein Grund, auch das System Coronen auf $\text{Ag}(111)$ dahingehend präziser zu untersuchen. Kupfer hingegen ist ein häufig verwendetes Substrat für die Synthese großer PAH und auch für das epitaktische Wachstum von Graphen [96, 97]. Somit liegt es nahe, das Wachstum des kleinsten

graphenähnlichen Moleküls auch auf Cu(111) zu untersuchen, da dies einen wichtigen Ausgangspunkt für weitere solche Studien darstellt. Coronen auf Cu(110) wurde bereits 2010 von Zhang *et al.* untersucht [92]. Die Autoren beschreiben zwei Adsorbatstrukturen für die volle Monolage, welche temperaturabhängig auftreten. Eine der Phasen wurde als kommensurabel identifiziert, und die andere weist eine Kommensurabilität höherer Ordnung auf (von den Autoren als inkommensurabel bezeichnet). Für Coronen auf Cu(111) könnte man demnach auch verschiedene Phasen erwarten.

Im folgenden Kapitel wird das Wachstum von Coronen auf verschiedenen Metallsubstraten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten und Symmetrien (Cu(111), Ag(111), Ag(100)) sowie einer möglichen Passivierungsschicht (KCl(100) auf Ag(100)) dargestellt und diskutiert. Dabei wird sowohl auf die Bedeckungsabhängigkeit als auch auf die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Strukturen eingegangen. Für die Untersuchung der Bedeckungsabhängigkeiten wurden schrittweise Molekülmengen auf den Substraten abgeschieden und zwischen den Schritten LEED-Aufnahmen erstellt. Die Temperaturabhängigkeiten konnten durch Variation der Temperatur während der LEED-Messungen und durch den Vergleich der mittels STM (bei 1,2 K) gemessenen Strukturen untersucht werden.

Die KCl-Schichten auf Ag(100) als Substrat wurden von Tobias Hümpfner (Institute für Festkörperphysik, FSU Jena, Deutschland) in Jena hergestellt. Alle Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Tobias Hümpfner im Rahmen seiner von mir mit-betreuten Masterarbeit in Jena durchgeführt. Große Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in Referenz [A6] publiziert. Die Details zur Probenpräparation können ebenfalls dieser Referenz entnommen werden. Die zum Vergleich angeführten Ergebnisse aus DFT-Rechnungen in diesem Kapitel wurden in Kooperation mit der Gruppe von Assoc.-Prof. Dr. Peter Puschnig (Institut für Physik, Karl-Franzens-Universität Graz, Österreich) in Graz von Christian Kern und Dipl.-Ing. Daniel Lüftner erstellt und ausgewertet. Details zu den Rechnungen können der Referenz [A11] entnommen werden.

Die Einträge der im Text aufgeführten Epitaxiematrizen sind der Übersichtlichkeit halber gerundet. Die experimentellen Ergebnisse mit Fehlerangaben sind in Tabelle A.1 im Anhang A.III zusammengefasst.

4.2 Coronen auf Ag(111)

Das Wachstum von Coronen-Submonolagen auf Ag(111) wurde bereits in früheren Studien untersucht [91, 93]. Für eine Bedeckung von ca. 1,5 % der zur Verfügung stehenden

Substratoberfläche beschreiben Lackinger *et al.* eine statistische Verteilung der Moleküle. Sie berichteten weiter für geschlossene Monolagen eine kommensurable Phase, welche durch die Matrix $E = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ beschrieben werden kann [93]. Da diese Phase der dichtest gepackten Struktur entspricht, welche hier für Coronen auf Ag(111) beobachtet werden konnte, definiere ich für dieses System ein **Monolagenäquivalent** 1,0 MLE als die Menge an Molekülen die notwendig ist, um gerade die ganze Ag(111)-Oberfläche mit dieser Phase zu bedecken.

Im Folgenden wird genauer auf die Bedeckungsabhängigkeit der Strukturen eingegangen, welche Coronen auf Ag(111) bildet. Zu Beginn der Deposition tritt bei 0,71 MLE eine scheibenförmige Intensitätsverteilung auf, welche auf eine statistische Abstandsverteilung der Moleküle zueinander schließen lässt (vgl. Abbildung 4.1d, blau hinterlegt). LEED-Aufnahmen bei 0,35 MLE und 0,53 MLE zeigen keine signifikanten Beugungserscheinungen des Adsorbates (vgl. Abbildung 4.1d, grau hinterlegt). Bei 0,76 MLE zeigt sich in der Beugung eine Intensitätsscheibe, welche durch eine ringförmige Intensitätsverteilung berandet ist. Dieser Rand beschreibt eine zunehmend ungleiche Verteilung der Abstände der Moleküle zu kleineren Werten hin. Generell zeigt Coronen auf dem Silbersubstrat bei Raumtemperatur also ein effektiv abstoßendes Verhalten der Moleküle untereinander. Das Beugungsbild bei 0,82 MLE zeigt ebenfalls eine ringförmige Intensitätsverteilung und lediglich eine sehr schwache flächenfüllende (vgl. Abbildung 4.1a). Unter Berücksichtigung des geltenden Kalibrierungsfaktors kann dem Radius des Beugungsrings (r_{px} in pixel) eine reziproke Länge (r^* in \AA^{-1}) zugeordnet werden. Handelt es sich um eine eindimensionale Struktur, wie dem Ring, so ergibt sich die zugehörige reale Länge (r_{1D} in \AA) aus:

$$r_{1D} = \frac{2\pi}{r^*} . \quad (4.1)$$

Dem Beugungsring bei 0,82 MLE kann auf diese Weise ein mittlerer realer Molekül-Molekül-Abstand von $12,7(2) \text{\AA}$ zugeordnet werden. Bei einer aufgedampften Menge von 0,88 MLE zeigt sich im Beugungsbild ausschließlich eine ringförmige Intensitätsverteilung (vgl. Abbildung 4.1b), welcher nach Gleichung (4.1) ein mittlerer Abstand der Moleküle von $11,2(2) \text{\AA}$ zugeordnet werden könnte. Dieser Abstand der Moleküle untereinander wäre kleiner als die Gitterkonstante der kommensurablen Phase ($11,2(2) \text{\AA} \leq 11,54(8) \text{\AA}$), die sich erst bei noch höheren Bedeckungen bildet und als dichteste Phase von Coronen auf Ag(111) angenommen wird. Die Anwendung des eindimensionalen Falls und somit von Gleichung (4.1) ist an dieser Stelle also nicht korrekt. Tritt bei LEED eine ringförmige ohne eine zusätzliche scheibenförmige Intensitätsverteilung auf, so besitzen alle Moleküle auf der Oberfläche im Mittel den gleichen Nächsten-Nachbar-Abstand. Wenn dies der Fall ist, haben die Moleküle den auf der Oberfläche zur Verfügung stehenden Platz weitestgehend

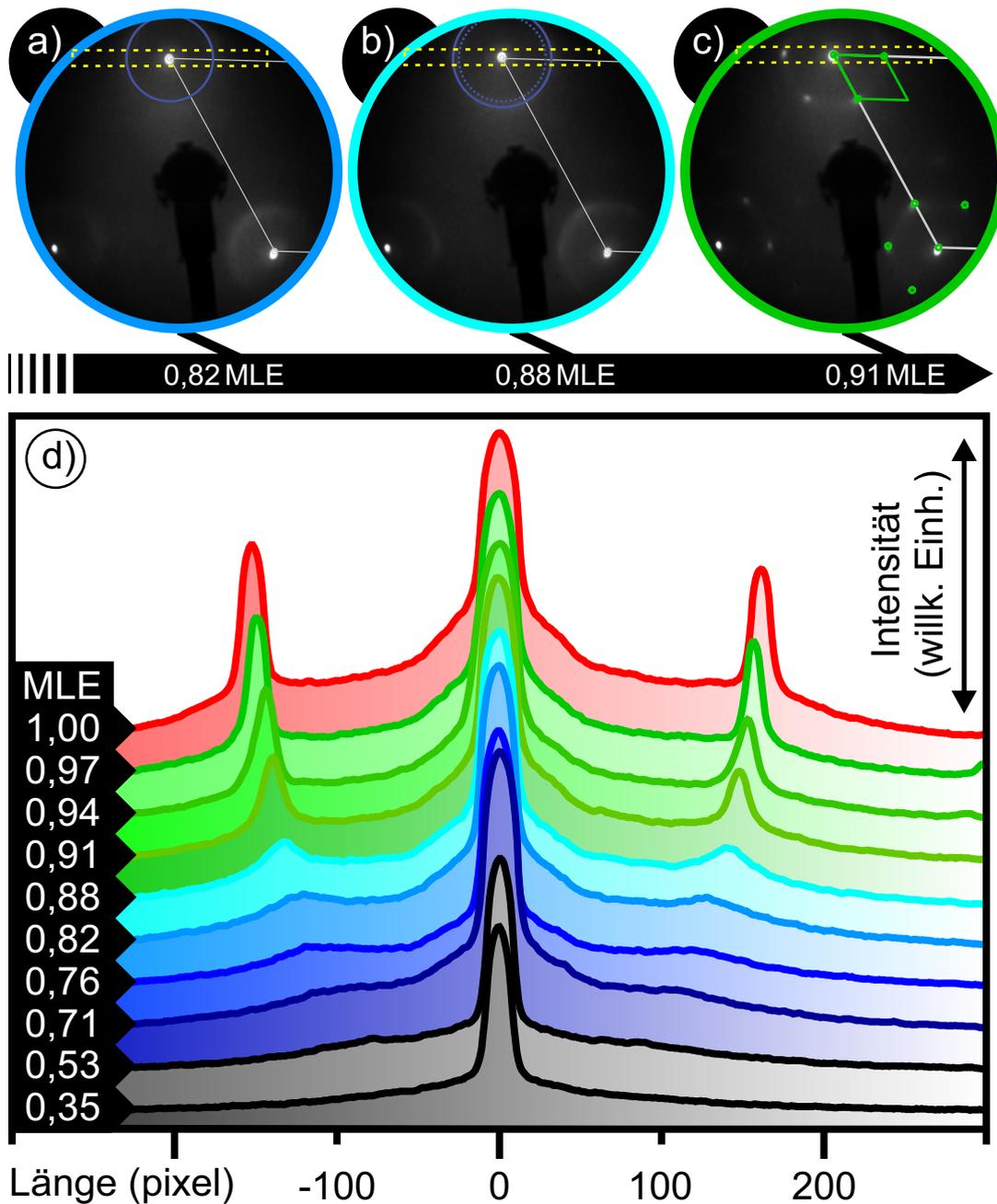


Abbildung 4.1: Coronen auf Ag(111), Deposition von 0,35 MLE bis 1,00 MLE. (a-c) LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur und 12° Verkipfung der Substratoberfläche zum Primärelektronenstrahl. $E_{\text{Beam}} = 39,8 \text{ eV}$. Die reziproke Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Das gelb gestrichelte Rechteck markiert den Bereich, den die Linienprofile in (d) darstellen. (a-b) Der blaue Kreis markiert die ringförmige Intensitätsverteilung. (b) Der blau gestrichelte Kreis dient dem Vergleich zwischen (a) und (b) und besitzt die Größe des Kreises in (a). (c) Die LEED-Aufnahme ist halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün) überlagert. (d) Linienprofile entlang einer primitiven Substratrichtung, zentriert auf den Spiegelreflex für alle mittels LEED gemessenen Bedeckungen. Die LEED-Aufnahmen zeigen mit steigender Bedeckung erst keine signifikanten Beugungsmerkmale (grau), dann scheiben- und ringförmige Intensitätsverteilungen (blau), dann scharfe Beugungsreflexe einer sich ändernden, inkommensurablen Phase (grün) und zuletzt das Beugungsmuster der kommensurablen Phase (rot).

ausgenutzt. Dabei geht bei der Anordnung der Moleküle aus sterischen Gründen immer mehr deren eigene zweidimensionale Symmetrie (parallel zur Substratoberfläche) mit ein. Demnach muss bei der Auswertung einer ringförmigen Intensitätsverteilung, welche exklusiv auftritt, die Form der Moleküle berücksichtigt werden. Coronen besitzt eine sechszählige Symmetrie und wird sich im dicht gepackten Fall tendenziell hexagonal anordnen (bis dahin ohne bevorzugte Ausrichtung zum Substrat). Somit ergibt sich für die Umrechnung der reziproken Länge r^* in eine reale Länge r_{2D} die Gleichung:

$$r_{2D} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{r^*} . \quad (4.2)$$

Für die Anordnung der Moleküle bei 0,88 MLE errechnet sich daraus ein mittlerer realer Molekül-Molekül-Abstand von 12,9(2) Å. An dieser Stelle möchte ich anmerken, dass Gleichung (4.1) auch für den zweidimensionalen rechtwinkligen Fall gilt, wodurch die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen eindimensional und zweidimensional für andere organische Moleküle (bspw.: PTCDA und SnPc) nicht gegeben ist.

Ab 0,91 MLE ergibt sich ein wohl definiertes hexagonales Beugungsmuster, dessen Reflexe erster Ordnung auf einem sehr schwachen Beugungsring liegen (vgl. Abbildung 4.1c). Dieses hexagonale Gitter besitzt eine Gitterkonstante von $(12,66 \pm 0,11)$ Å. Die drei bisher gemessenen Werte für Nächste-Nachbar-Abstände bzw. Gitterkonstanten sind unter der Berücksichtigung der Fehlertoleranz gleich groß. Das heißt, obwohl der Beugungsring, während er eine Intensitätsmodulation erfährt, größer wird, wird der reale Abstand zwischen den Molekülen nicht kleiner. Vielmehr kann geschlussfolgert werden, dass die Moleküle ab einem Abstand von ca. 12,7 Å, bei weiterer Abscheidung, gezwungen werden, sich hochgeordnet aneinander auszurichten, um den zur Verfügung stehenden Platz auf der Oberfläche besser ausnutzen zu können. Die Relation des Gitters zum Substrat bei 0,91 MLE kann durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 4,38 & 0 \\ 0 & 4,38 \end{pmatrix}$ beschrieben werden. Aufgrund der jeweils hexagonalen Symmetrie von Substrat und Adsorbat können Point-on-Line und Line-on-Line Wachstum ausgeschlossen werden, demnach ist diese Schicht inkommensurabel mit einer festen Ausrichtung zum Substrat.

Ab diesem Punkt kann bei größer werdender Bedeckung beobachtet werden, wie sich das Beugungsmuster vom Adsorbat ausdehnt, während die Ausrichtung entlang des Substrates erhalten bleibt (siehe Abbildung 4.2). Es konnten folgende Relationen zum Substrat gemessen werden: $E = \begin{pmatrix} 4,24 & 0 \\ 0 & 4,24 \end{pmatrix}$ bei 0,94 MLE, $E = \begin{pmatrix} 4,10 & 0 \\ 0 & 4,10 \end{pmatrix}$ bei 0,97 MLE und letztendlich $E = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ bei einer vollen Monolage (1,0 MLE). Um diese Ergebnisse besser zu visualisieren, wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich das Adsorbatgitter entlang der Hochsymmetrierichtung des Substratgitters ausrichtet, was dazu führt, dass der (20)-Reflex und ein zusätzlich am Substrat gestreuter $(\bar{2}0)_m$ -Reflex des Adsorbates stets auf

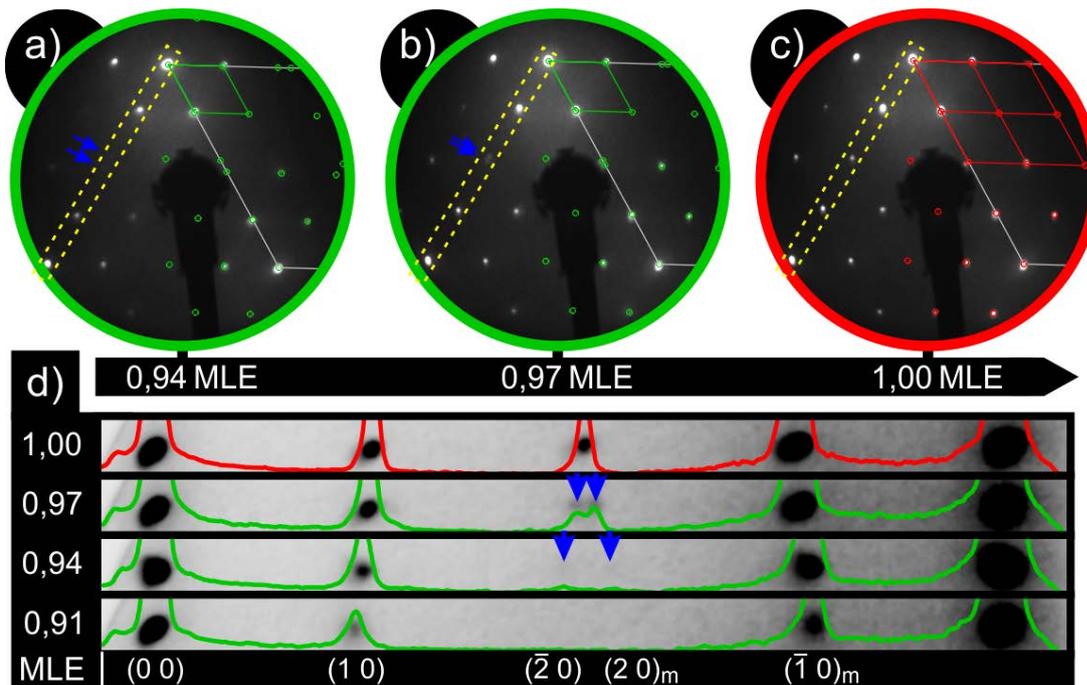


Abbildung 4.2: Coronen auf Ag(111), Deposition von 0,91 MLE bis 1,00 MLE, kontinuierliche Änderung des kristallinen Adsorbates im Detail. (a-c) LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur und 12° Verkippung der Substratoberfläche zum Primärelektronenstrahl. $E_{\text{Beam}} = 39,8 \text{ eV}$. Die reziproke Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Das gelb gestrichelte Rechteck markiert den Bereich, den die Linienprofile in (d) darstellen. Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün bzw. rot) überlagert. (d) Linienprofile entlang einer primitiven Substratrichtung, ausgehend vom Spiegelreflex für die Bedeckungen mit scharfen Beugungsreflexen, gemessen in den LEED-Aufnahmen (a-c) sowie für 0,91 MLE. Die LEED-Aufnahmen zeigen eine sich ändernde inkommensurable Phase (grün), welche in die kommensurable Phase (rot) übergeht. Die Inkommensurabilität (bei 0,94 MLE und 0,97 MLE) wird hier qualitativ durch das Nichtaufeinandertreffen vom $(2 0)$ -Reflex und $(\bar{2} 0)_m$ -Reflex nachgewiesen.

der Verbindungslinie vom $(0 0)$ -Reflex und dem $(1 0)$ -Reflex des Substrates liegen. Anhand der Linienprofile in Abbildung 4.2d ist zu erkennen, dass diese beiden Adsorbatreflexe $((2 0)$ und $(\bar{2} 0)_m)$ zunächst getrennt voneinander auftreten. Dies ist ein qualitativer Beweis dafür, dass es sich bei den Strukturen für 0,94 MLE und 0,97 MLE um inkommensurable Phasen von Coronen auf Ag(111) handelt (vgl. Abbildung 4.2a,b). Bei höherer Bedeckung kommen sich die beiden Reflexe immer näher, während zusätzlich alle Reflexe, welche dem Adsorbat zugeordnet werden können, an Intensität gewinnen. Beide Beobachtungen sprechen für eine mit höherer Bedeckung dichter werdende Struktur. Letztlich kommt es zur Überlagerung der beiden Reflexe $((2 0)$ und $(\bar{2} 0)_m)$, wie es für eine kommensurable Struktur zu erwarten ist (vgl. Abbildung 4.2c). Zwischen dem erstmaligen Auftreten eines wohldefinierten hexagonalen Beugungsmusters und der Ausbildung einer kommensurablen Adsorbatschicht kann also mit steigender Oberflächenbedeckung ein kontinuierliches

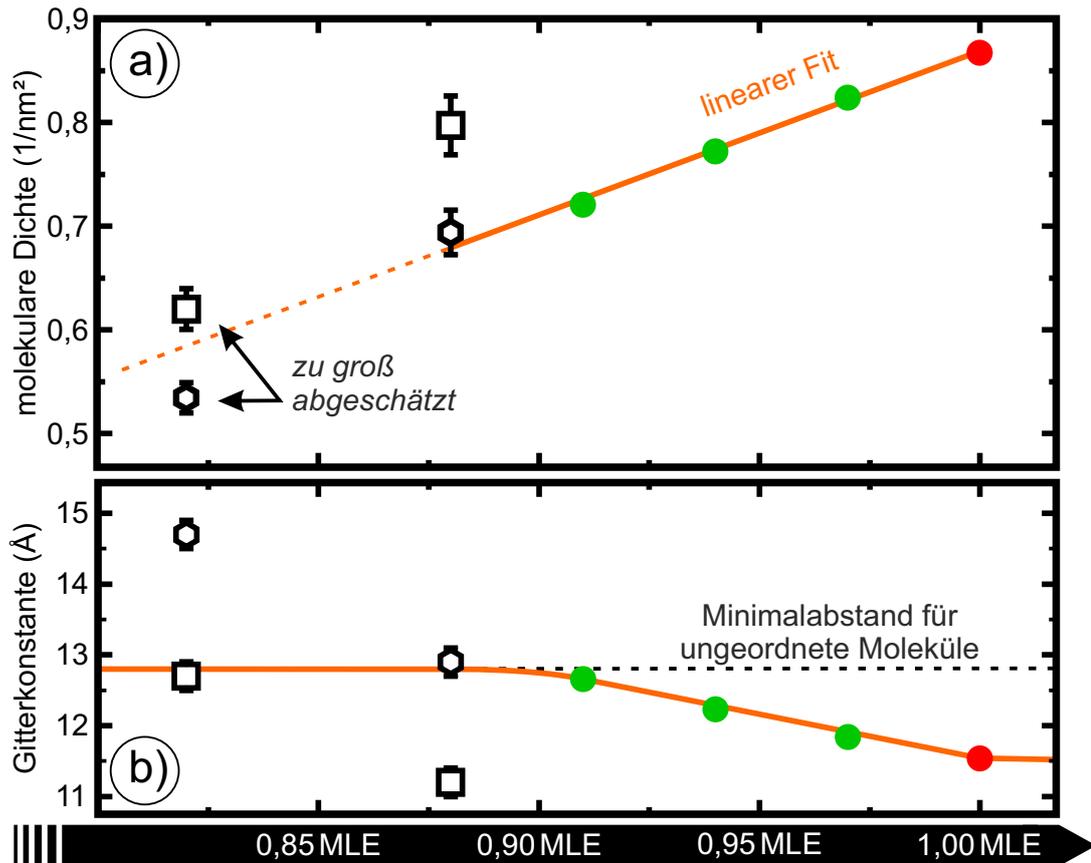


Abbildung 4.3: Coronen auf Ag(111), Deposition von 0,82 MLE bis 1,00 MLE, Abhängigkeit der molekularen Dichte (a) und der Gitterkonstante (b) von der aufgedampften Materialmenge. Die Datenpunkte für hohe Bedeckungen (rund, grün und rot) sind aus den gemessenen Strukturparametern der kristallinen Phasen berechnet (Die Fehlerbalken sind kleiner als die zur Darstellung verwendeten Symbole). Die Datenpunkte für niedrige Bedeckungen (schwarz) stellen jeweils ein Wertepaar da. Die Gitterkonstanten ergeben sich aus der Auswertung der ringförmigen Intensitätsverteilungen nach Gleichung (4.1) (Quadrate) und nach Gleichung (4.2) (Hexagone). Die Werte der Dichte ergeben sich darauffolgend unter der Annahme, dass eine quadratische (Quadrate) bzw. hexagonale (Hexagone) Konfiguration der Moleküle vorliegt. Da sich die Gitterkonstanten für 0,82 MLE aus der Vermessung des Beugungsringes ohne Berücksichtigung der Intensitätsscheibe ergeben, handelt es sich hierbei um den Minimalabstand der Moleküle in dieser ungeordneten Phase. Demzufolge sind die Werte der Dichte für 0,82 MLE systematisch zu groß abgeschätzt.

Schrumpfen der Einheitszelle (vgl. Abbildung 4.3b) geschlussfolgert werden. Bei der Deposition von Molekülen auf der Oberfläche nach dem Erreichen von 1,0 MLE findet keine weitere strukturelle Änderung mehr statt. Es zeigt sich, dass sich das Verhältnis von aufgebrachtem Material und der Flächendichte der jeweils beobachteten hochgeordneten Struktur bis zum Erreichen von 1,0 MLE linear verhält (siehe Abbildung 4.3a). Dieser Fakt ist insofern wichtig, als dass somit geschlussfolgert werden kann, dass keine Moleküle in höheren Lagen verbleiben, solange nicht die erste Lage vollständig mit der kommensurablen Struktur bedeckt ist. Dieses Verhalten ist nicht selbstverständlich, was an dem System

Coronen auf Graphen in einem späteren Kapitel deutlich wird.

Für die Berechnung der Werte der molekularen Flächendichte auf der Oberfläche bei 0,82 MLE und 0,88 MLE (jeweils ein Beugungsring) wurden zum Vergleich zwei verschiedene Ansätze gewählt. Die jeweils zwei Werte berechnen sich unter den Annahmen eines hexagonalen bzw. eines quadratischen Arrangements der Moleküle. Diese zwei Ansätze führen für idealisiert runde Moleküle, welche einander berühren sollen, zu einer Abschätzung der Dichte nach oben (quadratisch, 1D¹) und nach unten (hexagonal, 2D). Zum einen begründet dies, warum die Extrapolation der angepassten Geraden^m (linearer Fit an den Werten von 0,88 MLE bis 1,0 MLE) zwischen beiden Werten für 0,82 MLE verläuft (vgl. Abbildung 4.3a). Zum anderen muss in Betracht gezogen werden, dass bei 0,82 MLE auch noch eine schwache scheibenförmige Intensitätsverteilung zu beobachten ist und beide Dichtewerte demnach zu hoch abgeschätzt sind. Somit liegt der eindimensional bzw. quadratisch abgeschätzte Wert näher an dem linearen Verlauf der Flächendichte über der Menge als der zweidimensional (hexagonal) abgeschätzte. Dies bekräftigt die Annahme, dass die ringförmige Intensitätsverteilung bei 0,82 MLE eindimensional zu vermessen ist. Bei 0,88 MLE reiht sich der zweidimensional hexagonal berechnete Wert sehr gut in den linearen Verlauf ein (vgl. Abbildung 4.3a), wohingegen der andere Wert deutlich zu groß ist. Dies wiederum bestätigt die zuvor getroffene Entscheidung, die ringförmige Intensitätsverteilung bei 0,88 MLE zweidimensional zu vermessen. Beide Arten der Auswertung (eindimensional, zweidimensional) einer ringförmigen Intensitätsverteilung sind demnach für den im Experiment angetroffenen Spezialfall gültig, und es sollte sinnvoll zwischen ihnen gewählt werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die detaillierte Erläuterung verzichtet und lediglich die Art der Auswertung angegeben.

Seidel *et al.* berichten ebenfalls von einer $\begin{pmatrix} 4,3 & 0 \\ 0 & 4,3 \end{pmatrix}$ -Struktur für eine Submonolage von Coronen auf einer Au(111)-Oberfläche (nahezu gleiche Gitterkonstante wie bei Ag(111)) bevor sich bei voller Bedeckung eine kommensurable $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase bildet. Sie berichten außerdem auch von einer kontinuierlichen Veränderung des Beugungsbildes [94]. Coronen zeigt auf Au(111) und auf Ag(111) bei Raumtemperatur also ein vergleichbares, in der Summe der Kräfte abstoßendes Verhalten der Moleküle untereinander. Der minimal zu erreichende Molekül-Molekül-Abstand, welcher der kommensurablen Struktur zugeordnet werden kann, wird nur bei der maximal gefüllten Monolage erreicht, während sich das

¹ Da der Ansatz mit einem quadratischen Arrangement der Moleküle bei einem gegebenen Beugungsring zu einer Abschätzung der Dichte nach oben führt steht das Ergebnis stellvertretend für die eindimensionale Auswertung (ungeordnet vorliegende Moleküle) der Beugungserscheinung.

^m Ein Vergleich der Daten für niedrige Bedeckungen mit dem linearen Verlauf der Daten für hohe Bedeckungen ist dadurch begründet, dass gerade für niedrige Bedeckungen ein linearer Zusammenhang zwischen Flächendichte und aufgedampfter Materialmenge zu erwarten ist und somit ein Abweichen von einem linearen Verlauf, der für höhere Bedeckungen gilt, wenn vorhanden, nicht zu erwarten ist.

Molekülgitter bei Submonolagenbedeckungen im Vergleich dazu ausdehnt.

Das System Coronen auf Ag(111) wurde auch bei sehr niedrigen Temperaturen (1,2 K) mittels STM im Realraum untersucht. Für eine geringe Bedeckung ($< 0,60$ MLE) sind statistisch verteilte, flachliegende Moleküle auf der Substratoberfläche zu beobachten (siehe Abbildung 4.4a,b), in Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen aus den LEED-Messungen bei Raumtemperatur. Demnach überwiegen auch bei niedrigen Temperaturen (1,2 K) die abstoßenden Kräfte zwischen den Molekülen. Dafür verantwortlich könnte ein Ladungstransfer zwischen den Molekülen und dem Metallsubstrat sein, wie er von Sauer *et al.* für das gleiche System berichtet wird [98]. Eine zusätzlich aufgenommene Ladung je Molekül würde die abstoßenden Coulomb-Kräfte steigern und könnte somit zur Separation der Moleküle beitragen. Wagner *et al.* schließen eine solche Ladung nicht aus, berichten jedoch am Beispiel HBC auf Au(111), dass ein solcher partieller Ladungstransfer nicht ausreicht, um eine in der Summe abstoßende Wechselwirkung der Moleküle zu begründen. In ihrer Arbeit gehen die Autoren davon aus, dass der Hauptgrund für die beobachtbare Separation eine Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte durch an der Substratoberfläche induzierte Spiegelladungen ist [82]. Beide Effekte können auf dem Silbersubstrat auftreten und tragen somit zur intermolekularen Wechselwirkung bei.

Bei einer vollen Monolage von Coronen auf Ag(111) können mittels STM ausgedehnte, hochgeordnete Domänen der kommensurablen $(\frac{4}{0} \frac{0}{4})$ -Phase beobachtet werden (siehe Abbildung 4.4e,f). Auch hier decken sich die Ergebnisse bei sehr niedrigen Temperaturen (1,2 K) mit denen bei Raumtemperatur. Unterschiede sind jedoch bei der Untersuchung einer beinahe vollen Monolage (0,94 MLE) festzustellen. Während mittels LEED bei Raumtemperatur genau eine hochgeordnete, nicht kommensurable Struktur gemessen werden kann, zeigen die STM-Messungen, dass ein Teil der Moleküle beim Abkühlen in der dichteren kommensurablen Phase kondensiert und die verbleibenden Moleküle den zusätzlichen freien Platz nutzen, um sich nahezu statistisch zu verteilen (siehe Abbildung 4.4c). Dass es sich um die kommensurable Phase handelt, wurde anhand mehrerer Abstandsmessungen im Realraum und der Auswertung der FFT des STM-Bildes (siehe Abbildung 4.4d) verifiziert.

Es scheint so, dass die Moleküle beim Annähern aneinander eine kleine energetische Barriere überwinden müssen, bevor sie einen Energiegewinn erfahren und in der $(\frac{4}{0} \frac{0}{4})$ -Phase kondensieren. Das energetische Minimum, in dem sich die Moleküle nach der Kondensation befinden, scheint so flach zu sein, dass die Moleküle bei Raumtemperatur stets die nötige Energie aufbringen können, um dieses zu verlassen, wodurch die Kondensation verhindert wird. Die kleine energetische Barriere sorgt dafür, dass bei 0,94 MLE und $T = 1,2$ K nur ein Teil der Moleküle in der kommensurablen Phase kondensiert. Für diese Barriere gibt

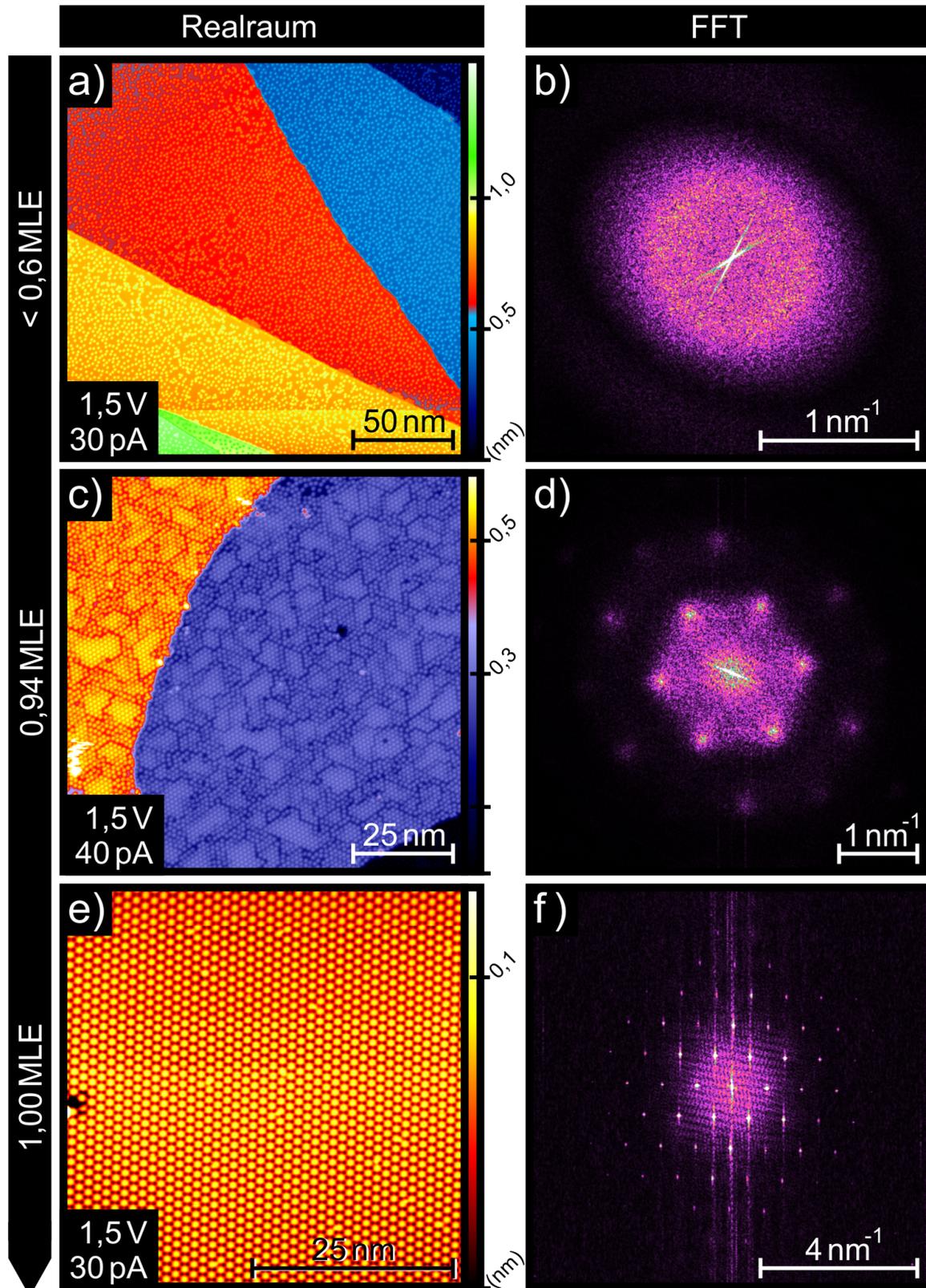


Abbildung 4.4: Coronen auf Ag(111), STM-Aufnahmen und deren Fourier-Transformierte bei verschiedenen Bedeckungen. $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ wurde bei Raumtemperatur abgeschieden und im STM auf $T = 1,2 \text{ K}$ abgekühlt. (a,b) $< 0,6 \text{ MLE}$, $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 30 \text{ pA}$. (c,d) $0,94 \text{ MLE}$, $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 40 \text{ pA}$. (e,f) $1,00 \text{ MLE}$, $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 30 \text{ pA}$.

es zwei mögliche Erklärungen. Beide Erklärungen zielen auf die Wechselwirkung mit dem Substrat ab, welche ihrerseits die Molekül-Molekül-Wechselwirkung beeinflusst. Wie schon zuvor erwähnt, findet auf dem Metallsubstrat eine Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte statt, gleichzeitig ist es möglich, dass die Moleküle durch das Substrat partiell geladen werden. Beide Effekte tragen zum abstoßenden Teil der Molekül-Molekül-Wechselwirkung bei und würden abgeschwächt werden, wenn sich die Moleküle verkippeln anstatt komplett flach auf dem Substrat zu liegen. Da die Moleküle während der Deposition ab einem Abstand von ca. $12,7 \text{ \AA}$ zunächst anfangen sich zu ordnen anstatt noch weiter ihren Abstand zu verringern, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich diese leicht ineinander schieben müssen, um ihren Abstand weiter verringern zu können. Dies wiederum würde eine Verkippung der Moleküle zur Oberfläche begründen. Eine solche erzwungene Verkippung der Moleküle aufgrund der immer voller werdenden Oberfläche führt zur Abschwächung des vom Substrat induzierten abstoßenden Teils der Molekül-Molekül-Wechselwirkung. Dies wiederum führt dazu, dass die Moleküle ab einem bestimmten Abstand eine in der Summe attraktive Wechselwirkung zwischen einander verspüren und sich zusammen finden. Für die benachbarten Moleküle wiederum entsteht dann mehr Platz auf der Oberfläche, so dass sich diese wieder flachliegend statistisch verteilen können. Eine Verkippung der Moleküle wurde bereits von Yannoulis *et al.* mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS, engl.: **N**ear **E**dge **X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) für mehrere Lagen von Coronen auf Ag(111) gemessen. Sie bestimmten den Verkippungswinkel zu $16 \pm 10^\circ$ [99]. Während die Angabe selbst mit einem großen Fehler behaftet ist, ist die Erkenntnis der Verkippung selbst jedoch signifikant. Dennoch bleibt ungewiss ob diese Verkippung auch für eine einzelne Monolage auftritt. Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergaben bspw. eine flachliegende Konfiguration der Moleküle in der kommensurablen Einheitszelle [A11]. Insofern könnte es sich statt einer Verkippung auch um eine Art Verformung (mit dem dazu nötigen Energieaufwand) der Moleküle handeln.

Das Beugungsbild bei 1,5 MLE und Raumtemperatur (Abb.: 4.5a) zeigt die kommensurable Phase mit jedoch abgeschwächten Reflexintensitäten aufgrund der diffus in der zweiten Lage vorliegenden Moleküle. Die Möglichkeit, dass die Moleküle in der zweiten Lage dreidimensionale Inseln bilden (Stranski-Krastanow-Wachstum [100]) und somit zur Aufrauung der Oberfläche beitragen, wodurch ebenfalls die Reflexintensitäten gegenüber dem Streuuntergrund abgeschwächt werden können, wird an dieser Stelle ausgeschlossen, da durch das Aufbringen von weiteren 0,5 MLE (Füllung der zweiten Lage) das Reflex-Untergrund-Intensitätsverhältnis wieder gesteigert werden kann. Nach dem Aufbringen von ca. 1,5 MLE Coronen auf der Ag(111)-Oberfläche wurde die Probe geheizt ($RT \leq T \leq 400 \text{ K}$), wobei die strukturellen Änderungen *in situ* mittels LEED untersucht werden konnten. Zu Beginn des Heizvorgangs nimmt die Intensität der Reflexe zu, während

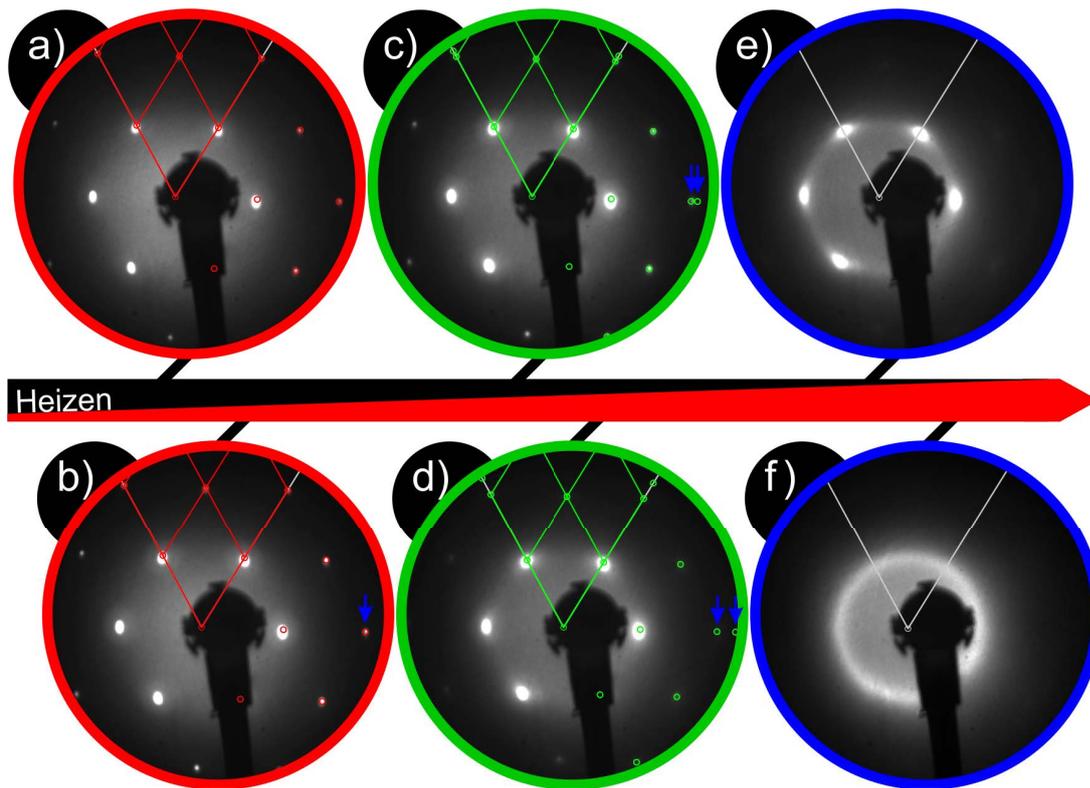


Abbildung 4.5: Coronen auf Ag(111), beim Heizen ($RT \leq T \leq 400$ K) nach der Deposition von 1,5 MLE. $E_{\text{Beam}} = 20,8$ eV. Die reziproke Substrateinheit zelle ist weiß eingezeichnet. Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (rot: kommensurabel bzw; grün: inkommensurabel) überlagert. Die blauen Pfeile markieren die aufeinander fallenden Reflexe (b), welche dann bei den inkommensurablen Strukturen aufspalten (c) und (d).

die des diffusen Untergrundes abnimmt (siehe Abbildung 4.5a,b). Daraus kann abgeleitet werden, dass zunächst die Moleküle der zweiten Lage von der Oberfläche desorbieren oder 3D-Molekülcluster bilden. Beides würde mit einer Erweiterung der Fläche, welche ausschließlich von der ersten Monolage bedeckt ist, einhergehen und die beschriebene Intensitätsveränderungen erklären. Bei weiterer Wärmezufuhr kann beobachtet werden, wie das hexagonale Beugungsmuster kontinuierlich schrumpft, wobei die Ausrichtung entlang der primitiven Substratrichtung erhalten bleibt (siehe Abbildung 4.5c,d). Demzufolge vergrößert sich die Einheitszelle des Adsorbates im Realraum als Resultat des Heizens. Es kann weiter beobachtet werden, wie ein Ring im Beugungsmuster erscheint, während die Reflexe zunehmend an Intensität verlieren, bis nur noch der Beugungsring existiert (siehe Abbildung 4.5e,f). Der gesamte Prozess findet umgekehrt zu dem Verhalten bei der Deposition der Moleküle bei Raumtemperatur statt. Daher wird geschlossen, dass während des Heizens die Moleküle desorbieren oder Cluster bilden, wodurch sie effektiv nicht mehr für die Ausbildung der Schicht zur Verfügung stehen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur das ringförmige

Beugungsbild erhalten bleibt. Wäre die Anzahl der effektiv für das Schichtwachstum zur Verfügung stehenden Moleküle unverändert (keine Desorption, keine Clusterbildung), würde man die Ausbildung der bereits beobachteten geordneten Phasen erwarten.

4.3 Coronen auf Cu(111)

Coronen zeigt auf Cu(111), wie auch schon auf Ag(111), bei Raumtemperatur eine effektiv abstoßende intermolekulare Wechselwirkung. Zu Beginn der Abscheidung kann mittels LEED beobachtet werden, wie der diffuse Streuuntergrund zunimmt. Allerdings ist noch kein Beugungsbild erkennbar, welches auf eine geordnete Struktur schließen lässt. Ab einer Menge von 0,78 MLEⁿ zeigt sich ein definierter Ring im Beugungsbild, welcher auf einen mittleren Abstand^o der Moleküle von ca. 12,5(2) Å schließen lässt (vgl. Abbildung 4.6a). Nach dem Aufbringen von 0,89 MLE erscheint auf dem Beugungsring eine sechszählige Kontrastmodulation mit den Intensitätsmaxima auf den primitiven Substratrichtungen (vgl. Abbildung 4.6b). Wertet man diese Beugungserscheinung zweidimensional unter der Annahme von nahezu hexagonal zueinander angeordneten Molekülen aus, so erhält man ebenfalls einen mittleren Abstand der Moleküle zueinander von 12,5(2) Å. Folglich tritt auf dem Cu(111)-Substrat ebenso der Effekt auf, dass sich die Moleküle ab dem Erreichen eines kritischen Molekül-Molekül-Abstandes zunächst aneinander ausrichten, bevor sie den intermolekularen Abstand weiter verringern. Es ist bemerkenswert, dass dieser kritische Molekül-Molekül-Abstand auf Cu(111) (12,5(2) Å, $a_{textCu(111)} = 2,556$ Å) nahezu gleich dem auf Ag(111) (12,7(2) Å, $a_{textAg(111)} = 2,889$ Å) ist. Im Verlauf der weiteren Deposition spalten die zuvor an Intensität gewinnenden Beugungsreflexe auf den primitiven Substratrichtungen in azimuthaler Richtung auf (vgl. Abbildung 4.6c). Es entstehen jeweils zwei separate Beugungsreflexe. Diese Änderung im Beugungsbild beschreibt eine Verdrehung der Moleküldomänen in Bezug zum Substrat, wobei die Ausbildung von Spiegeldomänen der Grund für das Auftreten von zwei Reflexen sind. Bei 0,96 MLE erscheinen die Reflexe vollständig voneinander getrennt und können in Folge dessen beide bei der numerischen Bestimmung der Strukturparameter berücksichtigt werden. Zusätzlich können bei dieser Bedeckung auch Reflexe der zweiten Beugungsordnung beobachtet werden, was auf eine höhere strukturelle Ordnung der Schicht als zuvor schließen lässt (vgl. Abbildung 4.6d). Die epitaktische Relation dieser Submonolagenstruktur kann durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 5,06 & 0,99 \\ -0,99 & 4,07 \end{pmatrix}$ beschrieben werden. Es handelt sich demnach um eine inkommensurable Phase von Coronen auf Cu(111). Dieses Verhalten ähnelt dem der

ⁿDie für Cu(111) spezifisch getroffene Definition des Monolagenäquivalents (MLE) folgt später im Text, wird jedoch der Übersichtlichkeit halber schon angewendet.

^oeindimensional gemessen, vgl. Abschnitt 4.2

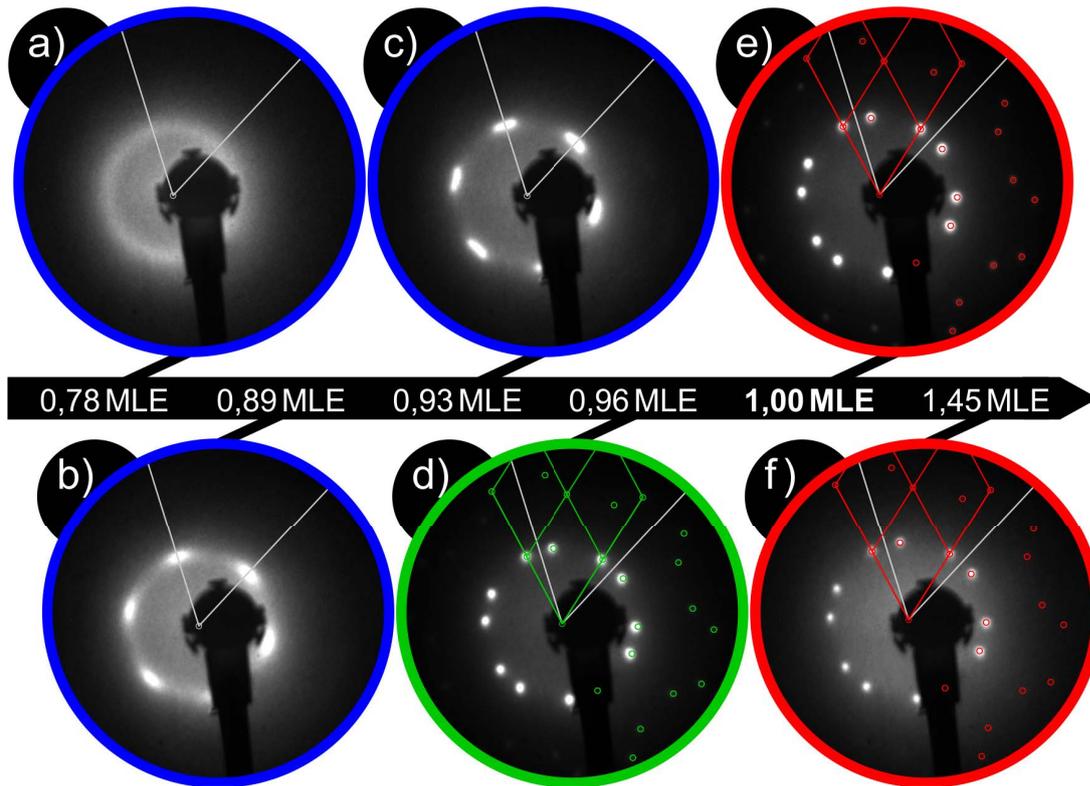


Abbildung 4.6: Coronen auf Cu(111), Deposition von 0.78 MLE bis 1.45 MLE, kontinuierliche Änderung der Adsorbatstruktur. LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur. $E_{\text{Beam}} = 22,8 \text{ eV}$. Die Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün bzw. rot) überlagert. Die LEED-Aufnahmen zeigen eine sich ändernde inkommensurable Phase (grün), welche in die kommensurable Phase (rot) übergeht.

Submonolagenphasen auf Ag(111) bei Raumtemperatur, jedoch findet auf Ag(111) keine Verdrehung Moleküldomänen bezüglich des Substrates in Abhängigkeit von der Bedeckung statt. Die weitere Abscheidung von Molekülen auf der Oberfläche führt letztlich zu der Ausbildung einer kommensurablen Phase, welche durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 4.6e). Diese ist die dichtest gepackte Struktur, die von Coronen auf Cu(111) beobachtet wurde, und dient deshalb als Referenz für 1,0 MLE. Ich definiere ein **Monolagenäquivalent** (1,0 MLE) als die Menge Coronen, die notwendig ist, um gerade die ganze Cu(111)-Oberfläche mit einer Monolage der $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase zu bedecken.

Nachdem 1,0 MLE auf der Substratoberfläche aufgedampft wurde und sich die kommensurable Phase gebildet hat, findet keine strukturelle Änderung mehr in Folge der Adsorption weiterer Moleküle auf der Oberfläche statt. Es kann jedoch beobachtet werden, wie der diffuse Streuuntergrund gegenüber den Beugungsreflexen an Intensität gewinnt (vgl. Abbildung 4.6f). Durch das weitere Aufdampfen von Molekülen bis zum Erreichen von

2.0 MLE kann das Reflex-Untergrund-Intensitätsverhältnis wieder gesteigert werden. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich um eine Art Frank-van-der-Merwe-Wachstum [101–103] handelt (vgl. Abschnitt 4.2). Auch bei dem System Coronen auf Cu(111) gilt, dass die Flächendichte der beobachteten Strukturen linear mit der aufgebrauchten Menge an Coronen zunimmt.

Zusammengefasst ist die intermolekulare Wechselwirkung auf dem Cu(111)-Substrat, wie auch schon auf Ag(111), bei Raumtemperatur effektiv abstoßend. Als treibende Kräfte kommen hier wieder die Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte durch das Metallsubstrat, ein Ladungstransfer zwischen dem Metallsubstrat und den Adsorbatmolekülen, sowie die molekulare Bewegung infolge der Temperatur in Frage. Andererseits wird angenommen, dass für die Moleküle in der zweiten Lage vor allem deren thermische Energie zur Separation führt, da die Wechselwirkung mit dem Substrat durch die darunterliegende geschlossene erste Lage stark abgeschwächt ist.

Ergänzend zu den Beugungsexperimenten wurde die Probe bei einer Bedeckung von 1,0 MLE mittels STM untersucht. Die Aufnahmen zeigen eine hochgeordnete Struktur, teilweise mit submolekularer Auflösung (siehe Abbildung 4.7). Die Ergebnisse dieser Realraumuntersuchung decken sich mit den zuvor mittels LEED bestimmten Gitterparametern der $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase. In Abbildung 4.7a sind große Domänen zu sehen, welche alle die gleiche Orientierung zu Substrat ausweisen, was auch anhand der Fouriertransformierten in Abbildung 4.7b geschlussfolgert werden kann. Hier treten Spots von lediglich einer möglichen Orientierung der $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase auf. Die Abbildungen 4.7c-f zeigen submolekulare Auflösungen. In Abbildung 4.7c sind zum Vergleich vier Coronenmoleküle maßstabsgerecht (vgl. Abbildung 2.2b) eingezeichnet, welche die Eckpunkte der Einheitszelle markieren. Die in dieser Aufnahme auftretenden Gitterdefekte (markiert durch graue Pfeile) untermauern die Annahme, dass es sich bei den abgebildeten Erhebungen (stellvertretend ist eine grün markiert) um die Positionen von jeweils einem Molekül handelt. Die STM-Aufnahmen, welche in den Abbildungen 4.7e-f dargestellt sind, bilden alle drei den selben Bereich ab. Sie wurden in direkter Abfolge (d,e,f) nacheinander aufgenommen und unterscheiden sich nur durch die langsame Scanrichtung, welche durch die schwarzen Pfeile angedeutet ist. In Abbildung 4.7d erscheint jedes einzelne Molekül auf der rechten Seite heller als auf der linken Seite. Dieser Kontrast zeigt, dass die Moleküle nicht absolut flach auf der Oberfläche liegen, sondern leicht verkippt zur Schichtebene angeordnet sind. Die Möglichkeiten, dass dieser Kontrast durch einen geometrischen STM-Spitzeneffekt oder durch einen lateral nicht symmetrisch zum Substratgitter liegenden Adsorptionsplatz hervorgerufen wird, können anhand der Abbildungen 4.7e-f ausgeschlossen werden. Würde es sich um einen Spitzeneffekt handeln, so müssten alle Moleküle in allen Scans den gleichen Kontrast aufweisen. Ähnliches gilt für die Möglichkeit, dass dieser Kontrast durch die laterale

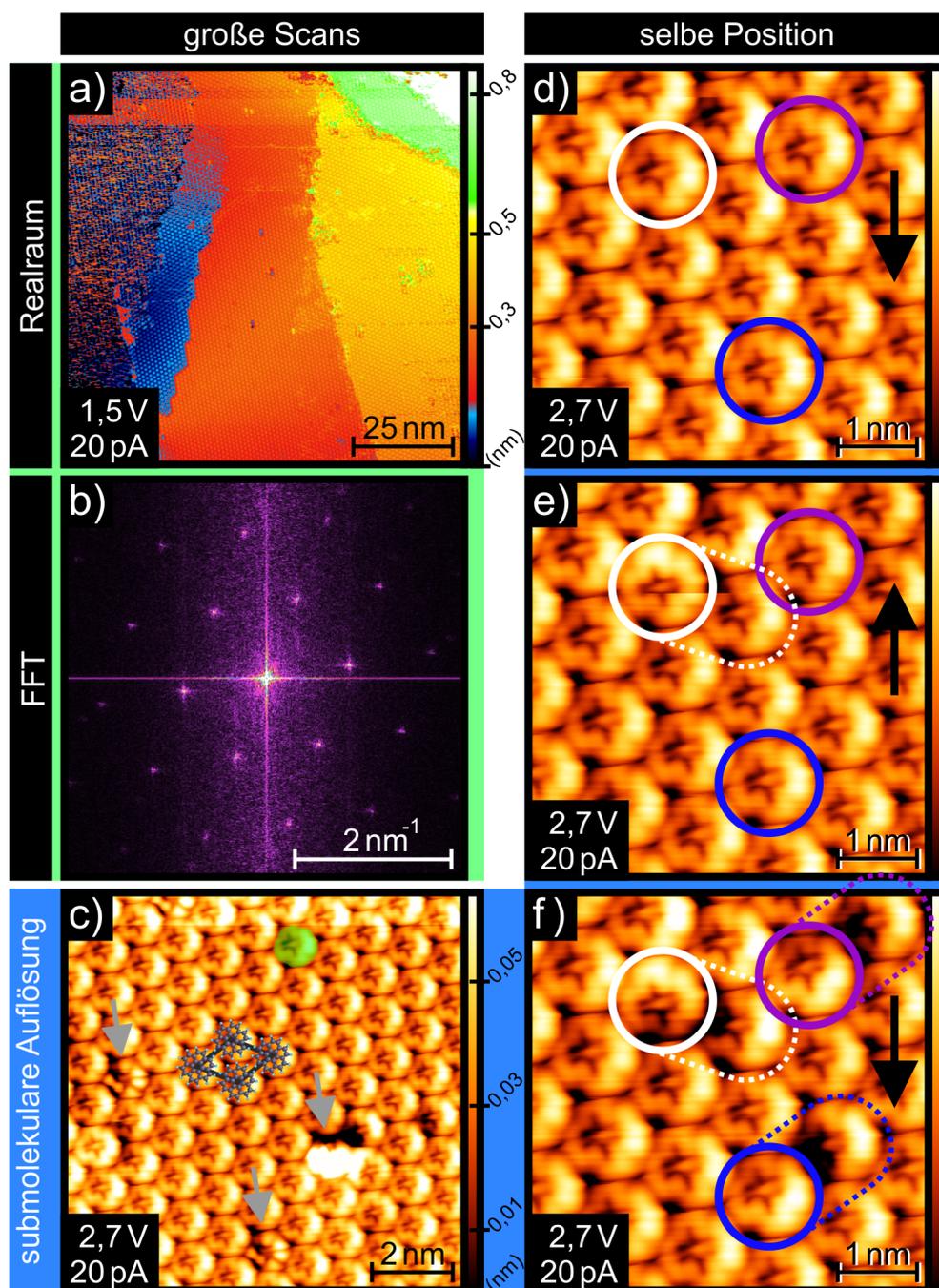


Abbildung 4.7: Coronen auf Cu(111), STM-Aufnahmen von 1 MLE und deren Fourier-transformierte. $C_{24}H_{12}$ wurde bei Raumtemperatur abgeschieden und im STM auf $T = 1,2\text{K}$ abgekühlt. (a,b) $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5\text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 20\text{ pA}$. (c-f) Die Aufnahmen zeigen submolekulare Auflösungen. Die grüne, transparente Maske, die grauen Pfeile, die farbigen Kreise und gestrichelten Markierungen dienen der visuellen Hervorhebung und werden im Text erklärt. (c) $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 2,7\text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 20\text{ pA}$. Eine Einheitszelle mit maßstabgerechten Molekülen ist eingezeichnet. (d-f) $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 2,7\text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 20\text{ pA}$. Die Bilder zeigen den selben Ausschnitt und wurden direkt nacheinander aufgenommen. Die schwarzen Pfeile deuten jeweils die langsame Scanrichtung an ((d,f) down, (e) up). (c-f) besitzen gleiche Höhenfarbskalen.

Symmetrie des Adsorptionsplatzes hervorgerufen wird, wenn die Moleküle ihre laterale Position nicht ändern. Dem steht entgegen, dass in Abbildung 4.7e ein Molekül (weißer Kreis) und in Abbildung 4.7f zwei weitere (blauer und lila Kreis) ihre Verkippung bezüglich des Substrates und somit ihren Kontrast geändert haben ohne jedoch ihre laterale Position zu verlassen. Dass sich beispielsweise das weiß markierte Molekül *während* des Scanvorgangs der STM-Aufnahme in Abb 4.7e neu orientiert hat, kann anhand der scheinbaren Zweiteilung in dem Ausschnitt, welcher durch den weißen Kreis in Abb 4.7e berandet ist, geschlussfolgert werden. Der untere Teil (in der Chronologie des Scans vor dem oberen) des Ausschnittes zeigt den gleichen Kontrast wie in Abb 4.7d und der obere den Gleichen wie in Abb 4.7f. Das heißt auch, dass sich nach dem Ende des Scans in Abb. 4.7e die Verkippung des weiß markierten Moleküls *nicht* geändert hat, was bei einem flüchtigen Vergleich von Abb. 4.7e und f hätte vermutet werden können. Wahrscheinlich wird die Änderung der Verkippung durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe während des Scanvorgangs hervorgerufen. Dafür würde zum einen sprechen, dass sich die Moleküle, welche ihre Verkippung geändert haben, jeweils entgegen der langsamen Scanrichtung kippen. Zum anderen wird auch jeweils ein benachbartes Molekül beeinflusst (vgl. Abb 4.7e,f, gestrichelte Umrandungen), welches daraufhin den Kippwinkel zur Substratoberfläche vergrößert. Bei diesen benachbarten Molekülen handelt es sich in allen drei Fällen um den Nachbarn, welcher entgegen der langsamen Scanrichtung am nächsten an dem primär beeinflussten Molekül liegt. Diese Beobachtung spricht auch für die Abhängigkeit der Verkippung zur vorherrschenden Scanrichtung, was wiederum die Vermutung bestärkt, dass sie durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe hervorgerufen wird [104, 105]. Da die Moleküle auf Cu(111) verkippt liegen, scheint eine solche Verkippung auf Ag(111) nicht abwegig zu sein. Auch für das System Coronen auf Cu(111) wurden DFT-Rechnungen erstellt. Das sich nach der Optimierung ergebende Arrangement der Moleküle auf der Oberfläche ist Abb. 4.8 dargestellt. Die Moleküle liegen flach auf der Oberfläche und ihre Ausrichtung zur dieser ergibt eine dreizählige Rotationssymmetrie (blaue Pfeile). Wiederum stehen hier die theoretischen Ergebnisse im Kontrast zu den Experimentellen befunden. Dennoch ist die gemessene Verkippung, wie in Abb. 4.7 dargestellt, signifikant. Eine quantitative Aussage zum Verkippungswinkel kann anhand der Messungen nicht getroffen werden, da bei der Tunnelmikroskopie die lokale Elektronenzustandsdichte abgebildet wird, welche in einem nichtlinearen Zusammenhang zur Neigung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche stehen kann. Die mittels STM gemessenen nominellen Höhenunterschiede entsprechen daher nicht unbedingt den tatsächlichen und sind deshalb für eine Umrechnung in einen Neigungswinkel nicht hinreichend belastbar.

Die Temperaturabhängigkeit von Coronen auf Cu(111) wurde im Bereich $298\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$ untersucht. Dazu wurden 2MLE Coronen nach der Deposition bei Raum-

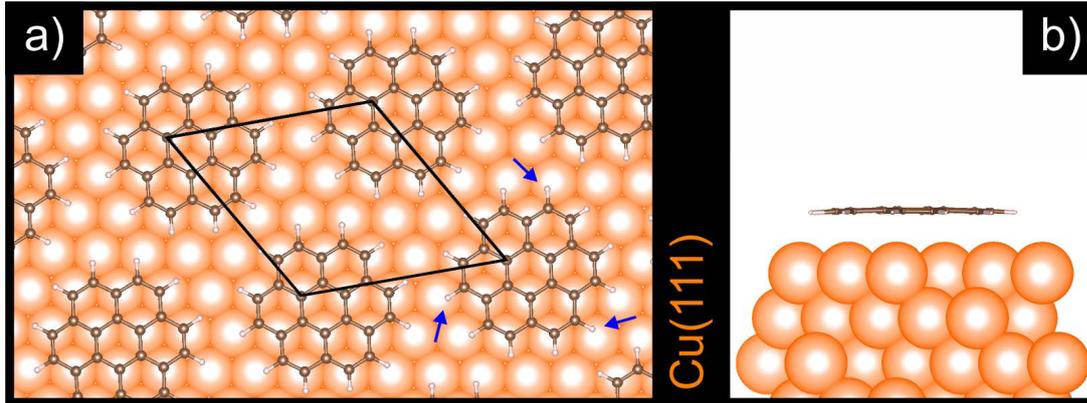


Abbildung 4.8: Geometrische Anordnung der kommensurablen Phase von Coronen auf Cu(111) als Ergebnis aus DFT-Rechnungen. (a) Draufsicht. Schwarz eingezeichnet ist die zur Berechnung verwendete Einheitszelle. Die blauen Pfeile markieren äquivalent liegende Wasserstoffatome zur Verdeutlichung der dreizähligen Rotationsymmetrie der Ausrichtung der Coronenmoleküle zum Substrat. (b) Seitenansicht. Die Coronenmoleküle liegen laut der Rechnung flach auf dem Substrat.

temperatur bis zu einer Temperatur von ca. 400 K geheizt und währenddessen *in situ* mittels LEED vermessen. Zunächst kann die Abnahme des diffusen Streuuntergrundes im Beugungsbild beobachtet werden, während gleichzeitig die zuvor nicht sichtbaren Reflexe höherer Ordnungen an Intensität gewinnen (siehe Abbildung 4.9a,b). Dies lässt darauf schließen, dass in der zweiten Moleküllage eine Entnetzung der Oberfläche stattfindet. Das heißt, die Moleküle, welche in der zweiten Lage nur statistisch verteilt vorlagen und somit nur zum Streuuntergrund beigetragen haben, sind desorbiert oder haben sich in Clustern zusammengefunden, so dass effektiv mehr Fläche mit lediglich der hochgeordneten ersten Moleküllage für die Beugung der Elektronen zur Verfügung steht. Die weitere Zufuhr von Wärme führt zur Abschwächung der höheren Beugungsordnungen, während die Struktur gleichzeitig einen kontinuierlichen Wandel vollzieht. Ausgehend von der kommensurablen $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase dehnt sich die Struktur aus, ohne von der hexagonalen Symmetrie abzuweichen. Eine ständige Anpassung des Gitters an das Substrat führt zu einer Rotation der Adsorbatstruktur auf dem Substrat. Beide Änderungen (Domänenwinkel θ und Gittervektorlänge $a_0 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$) der Gitterparameter resultieren in einer sich kontinuierlich verändernden, inkommensurablen Phase (siehe Abbildung 4.9c,d). Ab einer Gitterkonstante von 12,9(3) Å kann beobachtet werden, wie sich der Domänenwinkel weiter verringert, ohne dass der Abstand der Moleküle zueinander zunimmt. Während sich einige noch geordnete Domänen entlang der primitiven Substratrichtungen anordnen, erscheint gleichzeitig ein Beugungsring, welcher darauf hinweist, dass an diesem Punkt auch schon ungeordnete Bereiche mit lediglich einem bevorzugten mittleren Abstand der Moleküle zueinander existieren (siehe Abbildung 4.9e). Ab dem Erreichen von ca. 400 K ist nur noch ein Beugungsring zu beobachten, und auch die sechszählige Intensitätsmodulation ist

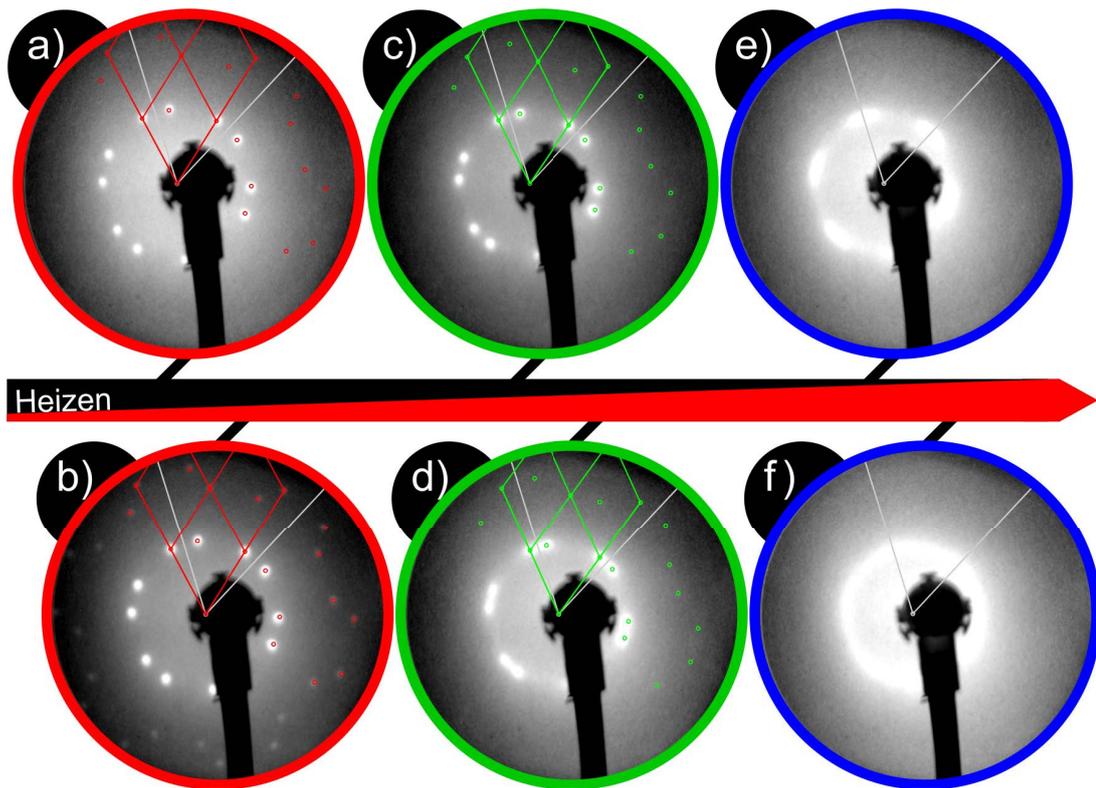


Abbildung 4.9: Coronen auf Cu(111), beim Heizen ($RT \leq T \leq 400$ K) nach der Deposition von 2 MLE bei Raumtemperatur, kontinuierliche Änderung der Adsorbatstruktur. $E_{\text{Beam}} = 22,8$ eV. Die reziproke Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün bzw. rot) überlagert und zeigen eine sich ändernde inkommensurable Phase (grün), deren Ausgangspunkt die kommensurable Phase (rot) ist.

verschwunden (siehe Abbildung 4.9f). Das gesamte Verhalten beim Heizen spiegelt invers die strukturellen Veränderungen beim Aufbringen der Moleküle auf die Oberfläche wider, wie es auch schon auf dem Ag(111)-Substrat der Fall war. Diese Beobachtungen untermauern die Schlussfolgerung, dass die hohe Ordnung der Coronen Molekülschichten bei Raumtemperatur und hoher Bedeckung (0,8 ... 1 MLE) maßgeblich durch den verringerten Platz auf der Oberfläche erzwungen wird. Anders ausgedrückt, wird das 2D-Molekülgas durch die Erhöhung des von den Molekülen innerhalb des 2D-Gases erzeugten Drucks bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen zur Kristallisation gezwungen.

Im Anschluss an das Heizen wurde die selbe Probe bis zu einer Temperatur von ca. 80 K gekühlt und ebenfalls währenddessen *in situ* mittels LEED untersucht. Beim Abkühlen der Probe arrangieren sich die Moleküle, sodass sich die Ordnung erhöht. So kann bei Raumtemperatur beobachtet werden, dass auf dem bestehenden Beugungsring eine sechszählige Intensitätsmodulation auftritt (siehe Abbildung 4.10a). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass zumindest nicht alle Moleküle, welche zuvor beim Heizen

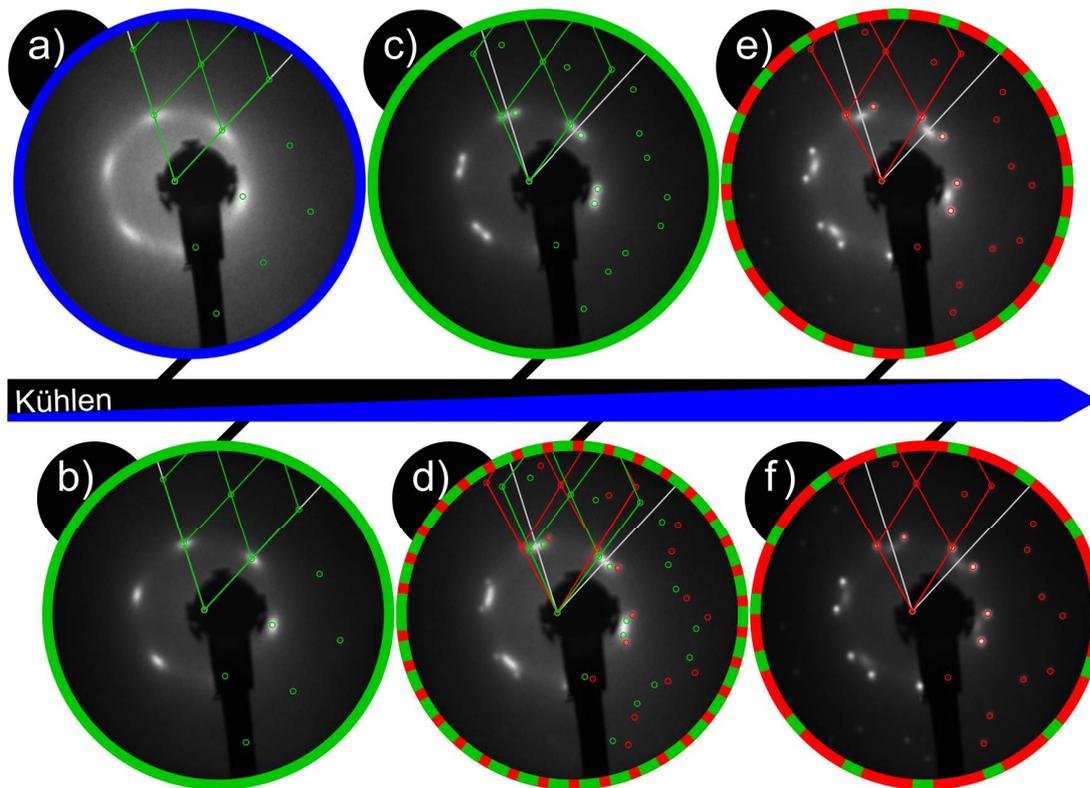


Abbildung 4.10: Coronen auf Cu(111), beim Abkühlen ($400\text{ K} \geq T \geq 80\text{ K}$) nach dem Heizen von 2 MLE, kontinuierliche und abrupte Änderung der Adsorbatstruktur. $E_{\text{Beam}} = 22,8\text{ eV}$. Die Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün bzw. rot) überlagert. Die LEED-Aufnahmen zeigen eine sich zunächst kontinuierlich ändernde, inkommensurable Phase (grün), welche teilweise abrupt in die kommensurable Phase (rot) übergeht.

an der Entnetzung der Oberfläche beteiligt waren, die Probenoberfläche vollständig verlassen haben. Die weitere Reduktion der thermischen Energie führt dazu, dass sich die Moleküle zusammenfinden. So treten bei ca. 170 K scharfe Beugungsreflexe entlang der primitiven Substratrichtungen auf (siehe Abbildung 4.10b). Die Gitterkonstante dieser Struktur beträgt $12,7(2)\text{ \AA}$, was den schon zuvor gemessenen Abständen ($12,5\text{...}12,7\text{ \AA}$) entspricht, bei denen die Coronenmoleküle beginnen, sich aneinander auszurichten. Weiteres Abkühlen führt zum kontinuierlichen Aufspalten der Reflexe, was durch die Rotation der Moleküldomänen zum Substrat hervorgerufen wird (siehe Abbildung 4.10c). Diese Rotation der Domänen geht einher mit einer immer dichter werdenden Struktur, da sich der Gleichgewichtsabstand der Moleküle immer mehr dem Wert bei $T = 0\text{ K}$ annähert. Bei ca. 130 K, einem maximalen Drehwinkel der Moleküleinheitszelle zum Substrat von $\theta = 5,7(5)^\circ$ und einer Gitterkonstante von $12,5(2)\text{ \AA}$ fangen die Domänen an, sich zurück zur primitiven Substratrichtung zu drehen. Gleichzeitig tritt das wohl definierte Beugungsmuster der kommensurablen $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase auf (siehe Abbildung 4.10d). Beim fortlaufenden Kühlprozess kann lediglich beobachtet werden, dass die Intensität des Beugungsmusters der

kommensurablen Phase zunimmt, während das entlang der Substratrichtung ausgerichtete an Intensität verliert (siehe Abbildung 4.10e,f). Demnach ordnen sich immer mehr Moleküle in der kommensurablen Struktur an. Das abrupte Auftauchen der kommensurablen Phase und die sich zurückbildende Ordnung (Rückrotation, größer werdender Gitterabstand) der zuvor bestehenden Domänen gehen miteinander einher. Das heißt, während einige Moleküle durch thermische Fluktuation und/oder Druck von den benachbarten Molekülen jeweils eine energetische Barriere überwinden, um danach in einem lokalen energetischen Minimum bei einem geringeren Abstand zu einem benachbarten Molekül zu verweilen, bleibt für die anderen Moleküle letztendlich mehr Platz auf der Oberfläche übrig. Dieser freigewordene Platz wird genutzt, um wiederum den Molekül-Molekül-Abstand zu vergrößern, was eine erneute Anpassung (Rotation) an das Substrat erfordert. Dieses Wechselspiel kann nur bei einer Temperatur beobachtet werden, die gering genug ist, dass die Moleküle, welche in der kommensurablen Phase kondensieren (also die Moleküle, die den Platz frei machen, weil sie dichter zusammen rücken) dieses lokale energetische Minimum nicht aufgrund ihrer thermischen Energie wieder verlassen können. Dieses Verhalten entspricht auch dem von Coronen auf der Ag(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen, wobei im vorhergehenden Kapitel die gleichen Schlüsse aus der Kombination von STM- und LEED-Messungen gezogen wurden. Es ist zum Teil auch zu erwarten, dass Coronen auf verschiedenen Metallsubstraten, auch mit unterschiedlichen Gitterkonstanten, ein ähnliches thermisches Verhalten zeigt, was hier an zwei Beispielen gezeigt wurde. Generell scheint die kommensurable Phase bei tiefen Temperaturen die energetisch bevorzugte zu sein, so dass die Moleküle, die einmal ihren Platz in der kommensurablen Struktur eingenommen haben, diesen auch nicht wieder verlassen, obwohl in dem Beispiel hier (nach dem Heizen) nicht die gesamte Oberfläche vollständig bedeckt zu sein scheint. Nachdem diese Probe wieder auf Raumtemperatur erwärmt wurde, ist wie zuvor lediglich ein Beugungsring mit einer sechszähligen Intensitätsmodulation zu beobachten, was die Annahme einer nicht voll bedeckten Oberfläche bestätigt. Außerdem konnte durch weiteres Aufheizen die Beobachtung gemacht werden, dass das Temperaturverhalten dieses Systems im beschriebenen Bereich reversibel ist, ausgenommen die Desorption und Clusterbildung.

4.4 Coronen auf Ag(100) und KCl/Ag(100)

4.4.1 Coronen auf Ag(100)

Ag(100) besitzt im Gegensatz zu den bisher besprochenen Substraten eine quadratische Oberflächeneinheit zelle. Auch auf diesem Substrat besteht ein effektiv abstoßendes Ver-

halten der Moleküle untereinander. Auf der Ag(100)-Oberfläche weist das Beugungsbild (LEED) bei Raumtemperatur und 0,6 MLE^P eine ringförmige Intensitätsverteilung auf (vgl. Abbildung 4.11a). Der dazugehörige mittlere Abstand zwischen den noch ungeordnet auf der Probe liegenden Molekülen beträgt 15,8 Å, wenn eine hexagonale Anordnung der Moleküle zueinander angenommen wird (vgl. Abschnitt 4.2). Auch bei einer Temperatur von $T = 1,1$ K konnte mittels STM das gleiche Verhalten beobachtet werden. Abbildung 4.11b zeigt eine STM-Aufnahme dieser Probe. Der mittlere Abstand der Moleküle zueinander stimmt sehr gut mit dem in der Elektronenbeugung gemessenen Abstand überein, und zuvor getroffene Annahme einer nahezu hexagonalen Anordnung der Moleküle wird ebenfalls durch die STM-Messungen bestätigt. Betrachtet man die Lage der Moleküle entlang einer der gedachten hexagonalen Richtungen, so fällt auf, dass diese nicht hoch geordnet entlang einer Linie positioniert sind. Dies spiegelt sich auch in der Fourier-Transformierten der STM-Aufnahme wider (vgl. Abbildung 4.11c). Anstatt scharf abgegrenzter Spot-Profile sind diese hier azimuthal verbreitert. Abbildung 4.11d zeigt eine weitere STM-Aufnahme dieser Probe, wobei hier zwei verschiedene Domänen zu erkennen sind. Diese Domänen sind ca. 25° zueinander verdreht (vgl. Abbildung 4.11e). Anders verdrehte Domänen wurden nicht beobachtet (die beschriebenen jedoch mehrmals), was die Vermutung nahelegt, dass es sich hierbei nicht um willkürlich verdrehte Domänen sondern symmetrieäquivalente Domänen handelt. Die Diskrepanz, dass mittels STM Domänen mit einer festen Orientierung zum Substrat beobachtet wurden, jedoch mittels LEED eine solche Orientierung nicht festgestellt werden konnte, lässt sich durch den Temperaturunterschied erklären. Es ist denkbar, dass ein Einrasten der Domänen in einen definierten Winkel zum Substrat durch die thermische Energie der Moleküle bei Raumtemperatur teilweise oder ganz verhindert werden kann, was zu einer Unschärfe und demzufolge zu einem Ring im Beugungsbild führen würde. Ebenso ist es denkbar, dass die Bildung von Domänen erst bei niedrigen Temperaturen stattfindet und die Moleküle zuvor zwar wenig Platz auf der Oberfläche besitzen aber ihre Mobilität groß genug ist, um eine Kondensation zu verhindern.

Bei einer Bedeckung von 1,0 MLE weist das Beugungsbild scharfe Reflexe auf, die durch eine hochgeordnete Struktur hervorgerufen werden (siehe Abbildung 4.11f). Diese Struktur lässt sich mit der Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ -3 & 3 \end{pmatrix}$ beschreiben. Es handelt sich demnach um eine kommensurable Phase. Eine dichtere Phase als diese konnte auf der Ag(100)-Oberfläche nicht beobachtet werden, weshalb sie als Referenz für ein **Monolagenäquivalent** (1,0 MLE) auf Ag(100) genutzt wird.

Abbildung 4.11g zeigt eine STM-Aufnahme dieser kommensurablen Struktur bei $T = 1,1$ K. Zunächst soll erwähnt werden, dass die Gitterparameter der beobachteten Struktur

^PDie für Ag(100) spezifisch getroffene Definition des Monolagenäquivalents (MLE) folgt später im Text, wird jedoch der Übersichtlichkeit halber schon angewendet.

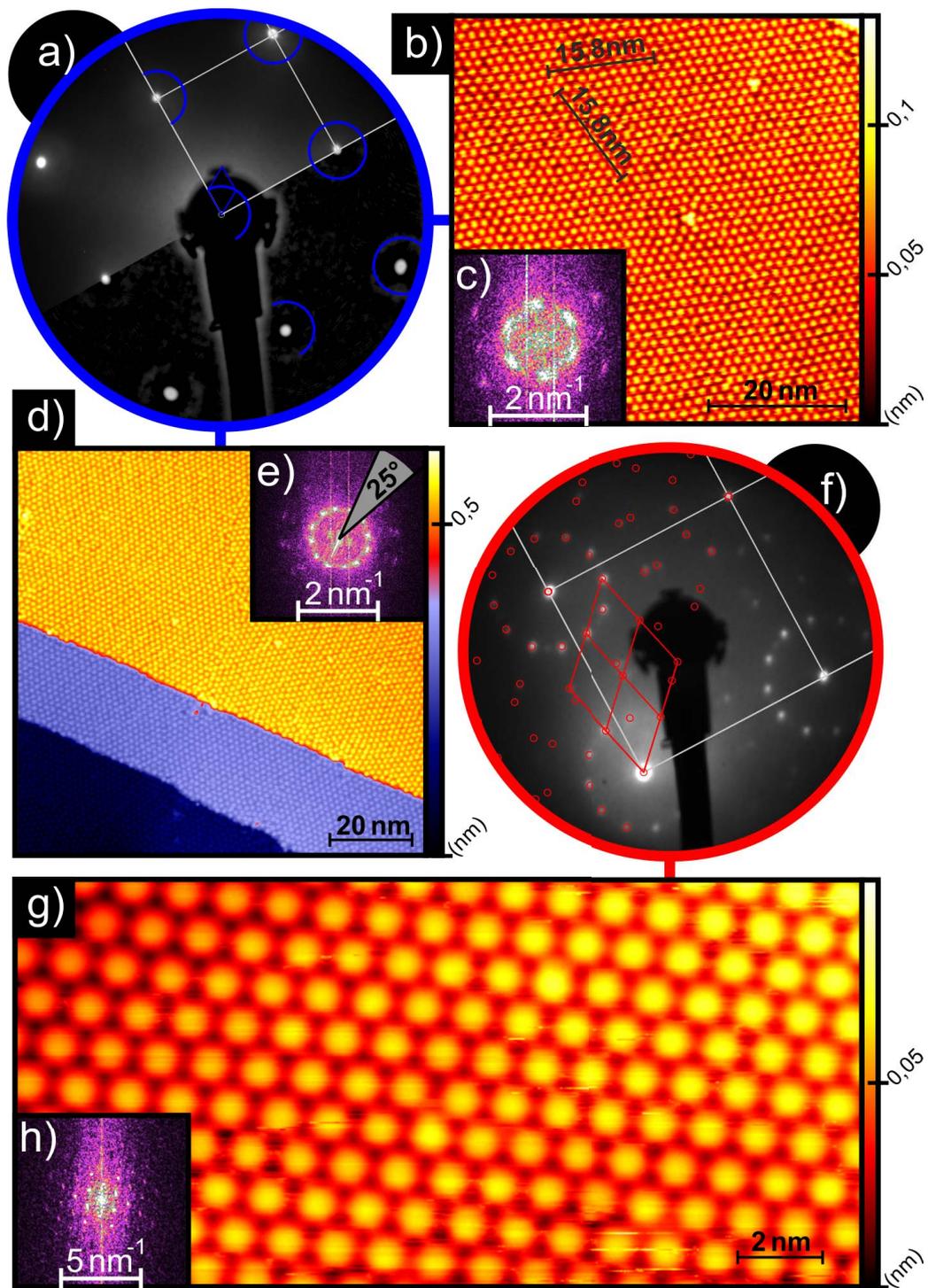


Abbildung 4.11: Coronen auf Ag(100), LEED- und STM-Aufnahmen bei sowie deren Fouriertransformierten. $C_{24}H_{12}$ wurde bei Raumtemperatur abgeschieden und mittels LEED untersucht und im STM auf $T = 1,1$ K abgekühlt. (a-e) 0,6 MLE. (f-h) 1,0 MLE. (a,f) Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters überlagert. Die Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. (a) $E_{\text{Beam}} = 140,3$ eV, (f) $E_{\text{Beam}} = 56,5$ eV. (b,c) $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 50 \text{ pA}$. (d,e) $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 50 \text{ pA}$. (g,h) $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 1,5 \text{ V}$, $I_{\text{Tip}} = 10 \text{ pA}$. (c,e,g,h) zeigen Ausschnitte.

im STM die gleichen sind, wie die zuvor mittels LEED ermittelten. Das heißt, wir können davon ausgehen, dass diese kommensurable Phase vom Abkühlprozess unbeeinflusst bleibt. Vergleicht man die STM-Messungen beider Strukturen, so fällt auf, dass die Moleküle bei der dichteren kommensurablen Phase nicht von ihren festen Gitterplätzen, wie sie durch die Gitterstruktur beschrieben werden, abweichen (vgl. Abbildung 4.11h, scharfe Spots), wohingegen die Anordnung der Moleküle in der Submonolagenphase eher flexibel erscheint. Die beiden Gitterparameter der kommensurablen Phase weichen von einer exakt hexagonalen Anordnung ab. Die Gittervektoren unterscheiden sich um etwa 3% im Betrag und schließen einen Winkel von $121,0(3)^\circ$ ein. Zudem ist diese Phase wesentlich dichter gepackt als die Molekülschicht bei einer Bedeckung von 0,6 MLE, was darauf schließen lässt, dass für die Bildung dieser Phase die höhere Bedeckung eine wichtige Rolle spielt. Da die Moleküle erst durch zusätzlichen Druck von außen, d.h. das Aufbringen von noch mehr Molekülen, zur Bildung dieser hochgeordneten Struktur gezwungen werden können, kann geschlussfolgert werden, dass es sich um eine in der Summe nicht attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen handelt. Wie auch auf Ag(111) und Cu(111) spielt hier die Wechselwirkung mit dem Substrat eine entscheidende Rolle (partielle Ladung, Abschirmung der Van-der-Waals-Kräfte).

4.4.2 Coronen auf KCl/Ag(100)

Abbildung 4.12a zeigt das Beugungsbild einer mit einer (ca. zwei Lagen) dünnen KCl-Schicht passivierten Ag(100)-Oberfläche. Die KCl-Schicht weist eine inkommensurable Relation zum Substrat auf, welche durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 1,53(1) & 0 \\ 0 & 1,53(1) \end{pmatrix}$ beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 4.12a). Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Studien anderer Autoren überein, so haben Müller *et al.* die gleiche Relation für KCl-Schichtdicken von 1 ML bis 10 ML gemessen [28].

Während die Proben temperatur $T = 80$ K betrug, wurde die gleiche Menge Coronen auf die Probe aufgedampft, wie sie zur Bildung der Monolagenstruktur bei Raumtemperatur auf der blanken Ag(100)-Oberfläche nötig ist (1,0 MLE im Bezug zu Ag(100)). Abbildung 4.12b zeigt eine LEED-Aufnahme der hochgeordneten Struktur, die sich daraufhin gebildet hat. Bei dieser Struktur handelt es sich um eine zur KCl-Oberfläche kommensurable Phase, welche durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ beschrieben werden kann. Einer der Gittervektoren ($a_1 = 4,42(7) \text{ \AA}$) dieser rechtwinkligen Struktur ist wesentlich kleiner als es die Dimensionen (Einhüllende der Van-der-Waals-Radien, vgl. Abbildung 2.2b) eines flachliegenden Coronenmoleküls zulassen würden. Es wird daher angenommen, dass es sich hierbei um nahezu senkrecht zur Substratoberfläche stehende Moleküle handelt, ganz im Gegensatz zu den flachliegenden Molekülen auf dem blanken Silbersubstrat. Im

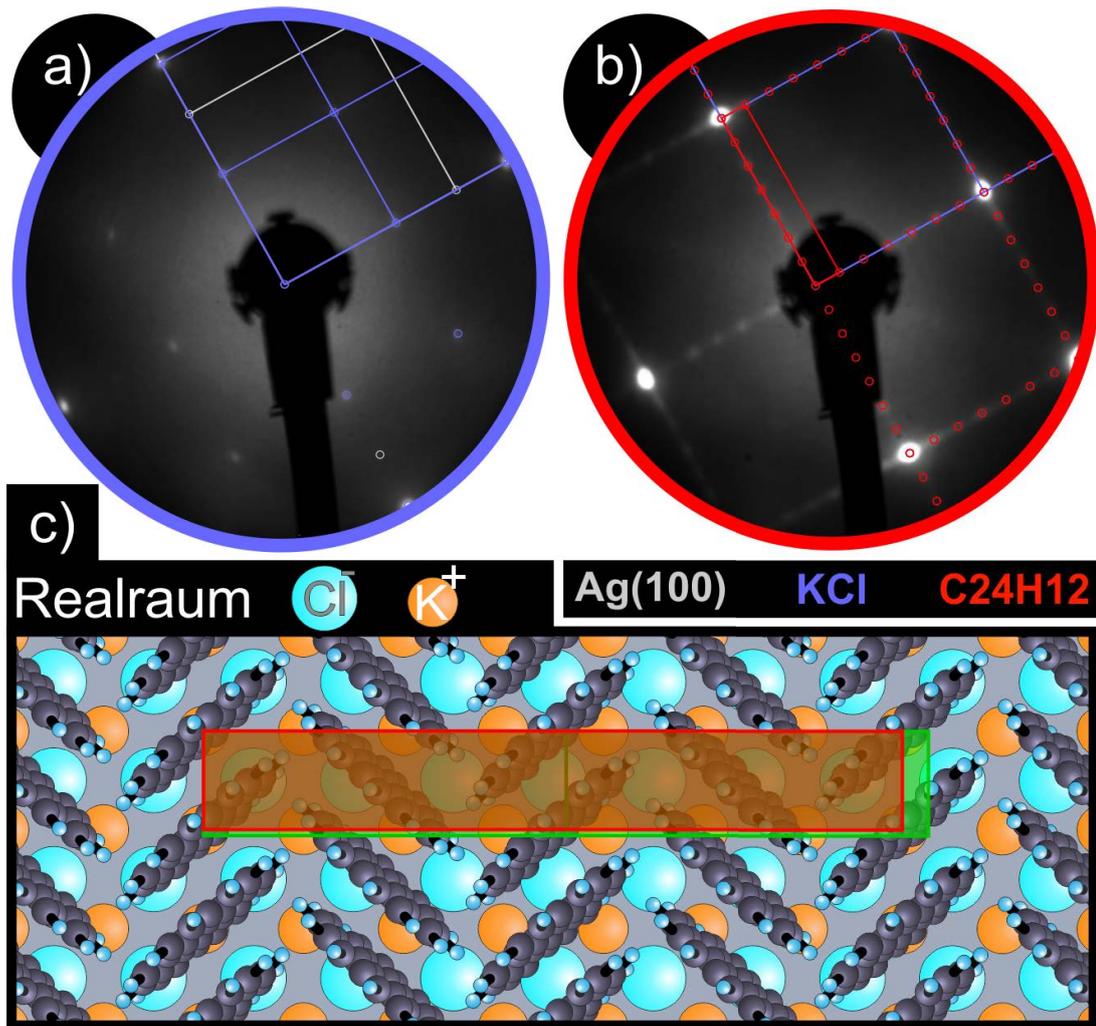


Abbildung 4.12: Coronen auf KCl/Ag(100). C₂₄H₁₂ wurde bei 80 K abgeschieden und untersucht. (a,b) Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit einer Simulation überlagert. (a) $E_{\text{Beam}} = 104,3 \text{ eV}$, (b) $E_{\text{Beam}} = 45,3 \text{ eV}$. (a) KCl auf Ag(100) bei RT. (b) Coronen auf KCl/Ag(100). (c) Realraumstrukturvorschlag. Die Rotation der Moleküle und deren Anordnung zueinander sind der Volumenkristallstruktur entlang der (001)-Ebene aus Referenz [25] nachempfunden. Die Adsorptionsplätze sind frei gewählt. Die mittels LEED gemessene Einheitszelle ist rot eingezeichnet und die doppelte Volumenkristalleinheitszelle in der (001)-Ebene ist zum Vergleich grün eingezeichnet.

Vergleich dazu adsorbiert *3,4,9,10*-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf einer solchen KCl-Oberfläche in Schichten mit flachliegend Molekülen [28]. Dafür können zwei Ursachen aufgeführt werden: Zum einen ist die Molekül-Molekül-Wechselwirkung bei PTCDA besonders durch das vorhandene Quadrupolmoment gekennzeichnet, was zu einem effektiv anziehenden Verhalten mit bevorzugt flachliegenden Molekülen führt. Zum anderen ist auch die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen den elektronegativen Anhydridgruppen und den positiven Kaliumionen bei einer kommensurablen epitaktischen Relation ein Grund dafür [28, 106]. Coronen hingegen besitzt keine dieser beiden

Eigenschaften. Jedoch ähneln die Parameter dieser Phase von Coronen sehr der Volumenkristallstruktur entlang der (001)-Ebene [25]. In dieser Ebene stehen die Coronenmoleküle nahezu⁹ senkrecht, ebenso wie es hier für die $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ -Phase auf der KCl-Oberfläche vermutet wird. In Abbildung 4.12c ist der resultierende Strukturvorschlag für diese Phase dargestellt. Zum Vergleich ist maßstabsgerecht die Volumenkristalleinheitszelle der (001)-Ebene mit eingezeichnet. Die Drehung und die Lage der Moleküle zueinander sind den Kristalldaten aus Quelle [25] nachempfunden, die Adsorptionsplätze sind frei gewählt. Die gemessene Einheitszelle besitzt zwar fast die doppelte Größe wie die Einheitszelle in der (001)-Ebene, jedoch ist in ihr auch die doppelte Anzahl von Molekülen enthalten. Dass trotz der dicht gepackten Coronenstruktur, welche mathematisch auch durch eine halb so große Einheitszelle beschrieben werden könnte, die größere Einheitszelle mittels LEED beobachtet wurde, kann auf die verschiedenen Adsorptionsplätze der Coronenmoleküle auf der KCl-Oberfläche zurückgeführt werden. Die angegebene Epitaxiematrix beschreibt demnach die kleinste zum Substrat kommensurable Superzelle. Die gemessenen Gittervektoren sind etwas kleiner als die in der (001)-Ebene des Volumenkristalls ($\frac{a_1}{(2a_{\text{bulk}})} = 0,96$ und $\frac{a_2}{(c_{\text{bulk}})} = 0,94$), was durch die Wechselwirkung mit dem Substrat begründet werden kann (vgl. Abbildung 4.12c, rote und grüne Einheitszellen). Hierbei wird der Energieverlust, induziert durch die sich näher kommenden Moleküle, mit den Energiegewinn bei der Anpassung der Periodizität an das Substrat kompensiert.

Eine geordnete Phase von Coronen konnte nur auf einem gekühlten KCl-Substrat beobachtet werden. Beim Erwärmen der Probe nach der Deposition (bei 80 K) wurde beobachtet, dass ab einer Temperatur von 260 K das Beugungsmuster der geordneten Coronenphase verschwindet. Gleichzeitig gewinnen die KCl-Beugungsreflexe an Intensität. Also findet sowohl die Auflösung der $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ -Phase als auch eine Entnetzung der Substratoberfläche statt. Einerseits kann eine Desorption der Moleküle von der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden, andererseits findet die hier beobachtete Entnetzung bei einer viel niedrigeren Temperatur als der zur Sublimation verwendeten ($T = 450$ K) statt. Daher ist die wahrscheinlichste Erklärung für das Verschwinden der Coronenstruktur und die Steigerung der KCl-Reflexintensitäten eine Entnetzung der Substratoberfläche durch Clusterbildung. Beide Erklärungen führen zu der Schlussfolgerung, dass die Moleküle nur schwach an das Substrat gebunden sind. Im Gegensatz dazu sind die auf dem blanken Ag(100)-Substrat gefundenen Strukturen auch bei Raumtemperatur stabil. Bemerkenswert ist auch, dass die gleiche Menge von Molekülen, welche auf der blanken Ag(100)-Oberfläche genau eine Monolage ausmacht, auf dem KCl-Substrat nur ca. 27 % der Oberfläche bedeckt, wenn es zur Ausbildung der kommensurablen Phase mit nahezu senkrecht stehenden Molekülen kommt. Das wiederum heißt, dass die Molekül-Molekül-Wechselwirkung auf dem mit KCl

⁹Laut Echigo *et al.* stehen die Moleküle senkrecht zur (105)-Ebene des Volumenkristalls [25].

passivierten Silbersubstrat bei 80 K effektiv anziehend ist, da sich ansonsten noch keine geordneten Domänen ausgebildet hätten. Es wird angenommen, dass die KCl-Schicht die Wechselwirkung der Coronenmoleküle mit dem Metallsubstrat so stark reduziert, dass es infolge dessen den Molekülen möglich ist, auch eine nicht flachliegende Konfiguration auf dem Substrat einzunehmen. Einerseits wird durch die stehende Konfiguration und durch die KCl-Schicht sowohl die Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte als auch ein möglicher Ladungsübertrag vom Substrat zu den Molekülen teilweise oder ganz unterbunden. Andererseits besitzt Coronen einen positiven Ladungsschwerpunkt im Molekülzentrum und ein dazu negativ geladenen Molekülrand (berechnet mit dem Programm Gaussian 09 [23]), so dass die stehenden Moleküle in der Fischgrätenstruktur eine attraktive Coulombwechselwirkung untereinander erfahren.

4.5 Fazit

Der Vergleich von Coronen auf einer reinen Ag(100)-Oberfläche und auf einer mit KCl passivierten Ag(100)-Oberfläche zeigt zum einen, dass die Stärke der Molekül-Substrat-Wechselwirkung eine wichtige Rolle für die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche spielt und zum anderen die Korrugation dieser Wechselwirkung separat betrachtet ebenfalls einen entscheidenden Teil dazu beiträgt. Dabei sind die Amplitude der Korrugation und die Stärke der Molekül-Substrat-Wechselwirkung nicht zwingend proportional zueinander. So ist auf Ag(100) die Anziehung zum Substrat so groß, dass sich die Moleküle flachliegend auf dem Substrat arrangieren. Auf der KCl-Oberfläche hingegen ordnen sich die Moleküle nahezu senkrecht stehend an. Unerwarteterweise finden sich die Moleküle auf der Salzoberfläche nicht nur gleich (auch bei niedriger Bedeckung) zu 2D-Inseln zusammen, sondern werden auch durch die Korrugation der Molekül-Substrat-Wechselwirkung in eine kommensurable Struktur gezwungen, welche dadurch dichter ist als die vergleichbare Anordnung der Moleküle in der (001)-Ebene der Volumenkristallphase von Coronen. Auf dem reinen Silbersubstrat wiederum ist die Wechselwirkung der Moleküle untereinander effektiv abstoßend. Auch bei sehr tiefen Temperaturen ordnen sich die Moleküle auf dem Ag(100)-Substrat nicht in einer kommensurablen Struktur an, bevor sie nicht durch äußeren Druck (weitere Abscheidung von Molekülen) dazu gezwungen werden. Das heißt, dass im Vergleich zum System Coronen auf KCl auf Ag(100) der Einfluss der lateralen Korrugation der Molekül-Substrat-Wechselwirkung auf das Schichtwachstum beim System Coronen auf Ag(100) wesentlich kleiner zu sein scheint, obwohl die anziehende Substrat-Molekül-Wechselwirkung auf dem blanken Silbersubstrat stärker ist.

Coronen agiert auf Ag(111) und auf Cu(111) sehr ähnlich. Bei Raumtemperatur ist

das Verhalten der Moleküle untereinander in der Summe effektiv abstoßend. Anteile daran haben zum einen die thermische Bewegung (Fluktuation) und zum anderen der Effekt der Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte durch das jeweilige Metallsubstrat sowie ein möglicher Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den Molekülen und die daraufhin wirkende Coulombabstoßung. Sowohl auf Kupfer als auch auf Silber konnte festgestellt werden, dass auch bei sehr tiefen Temperaturen einige Moleküle als 2D-Molekülgas vorliegen, wobei andere wiederum in einer kommensurablen Phase kondensieren. Um so zu kondensieren scheint es für die Moleküle notwendig zu sein, eine energetische Barriere zu überwinden, bevor sie das kommensurable Minimum einnehmen können. Diese energetische Barriere kann durch thermische Fluktuation überwunden werden, aber auch durch den Druck der benachbarten Moleküle bei einer hohen Bedeckung. Folglich findet diese Kondensation sowohl bei niedriger Bedeckung, jedoch vermehrt bei hoher Bedeckung statt. Beim Heizen einer vollen Monolage über Raumtemperatur zeigen beide Systeme eine effektive Entnetzung der Substratoberfläche durch Desorption oder Clusterbildung, was auf eine schwache Bindung zum Substrat, auch in der ersten Monolage, schließen lässt. Im Vergleich dazu ist zum Beispiel die erste Monolage von PTCDA auf Silber wesentlich stärker gebunden als die höheren Lagen [107]. Ein signifikanter Unterschied der beiden Systeme (Coronen auf Ag(111) und Cu(111)) besteht in der Ausrichtung der Molekülomänen zum Substrat. Die inkommensurablen Phasen sind auf Ag(111) immer entlang der primitiven Substratrichtung angeordnet, während sie auf Cu(111) kontinuierlich in Abhängigkeit von ihrer Gitterkonstante den Drehwinkel zum Substrat ändern. Für die Ausrichtung einer Domäne auf einem Substrat ist im Wesentlichen die Korrugation der Molekül-Substrat-Wechselwirkung verantwortlich. Demnach ist für das Wachstum der Coronenschichten auf Ag(111) und auf Cu(111) das Zusammenspiel der Periodizitäten von Substrat und Adsorbat entscheidend, wobei hier in der Mehrheit der Fälle eine inkommensurable Relation vorliegt. Die Ergebnisse dieser ausführlichen strukturellen Untersuchungen zeigen, dass gerade die Voraussetzung von periodischen Randbedingungen bei der theoretischen Beschreibung solcher Schichten ein großer Nachteil von Methoden wie z. B. DFT-Rechnungen sind. Die hier gezeigten Beispiele für inkommensurables Wachstum mit einer definierten Orientierung zum Substrat belegen, dass neben den häufig beobachteten Epitaxieformen der Kommensurabilität bzw. der on-line Koinzidenzen auch scheinbar beliebige Inkommensurabilitäten auftreten können. Letztere lassen sich im vereinfachten Bild der Epitaxie ausgedehnter, translationssymmetrischer, starrer Gitter nicht verstehen [34]. Ein möglicher Schlüssel zum Verständnis der Inkommensurabilität liegt in der Behandlung von nicht exakt translationssymmetrischen Gittern, d.h. in der Einbeziehung einer gewissen Flexibilität. Dies wird im folgenden Kapitel ausführlicher betrachtet.

5 Coronen auf Graphen

5.1 Motivation

Graphen besitzt einige herausragende Eigenschaften. Es existiert als echter zweidimensionaler Kristall, besitzt eine lineare Dispersionsrelation am K-Punkt, zeigt den Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur, ist durch eine sehr schwache Spin-Bahn-Kopplung hochinteressant für die Spintronik, zeichnet sich durch eine bemerkenswerte hohe Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur aus und ist Rekordhalter bei der Zugfestigkeit in der Fläche [108–113]. Coronen und HBC bilden jeweils den kleinsten und den zweitkleinsten Graphenausschnitt, welcher eine sechszählige Symmetrie bestehend aus reinen Kohlenstoffbindungen ähnlich wie beim Graphen selbst aufweisen. Für beide Vertreter der PAHs wurde in früheren Studien zum Schichtwachstum auf Graphit ausschließlich eine jeweils kommensurable epitaktische Relation geschlussfolgert [50, 51, 89, 90]. Meissner *et al.* haben jedoch gezeigt, dass HBC auf Graphit und auf Graphen mit der gleichen inkommensurablen Relation zum Substrat aufwächst. Zudem wurde mittels theoretischer Rechnungen gezeigt, dass auch eine geordnete inkommensurable Adsorbatschicht einen Energiegewinn erzielen kann [A9]. Diese neuen Erkenntnisse gaben Anlass dazu auch das System Coronen auf Graphen zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen. Im folgenden werde ich zeigen, dass Coronen unter vielen Bedingungen und vor allem bei Raumtemperatur bevorzugt inkommensurabel auf Graphen aufwächst. Die ausführlichen experimentellen Ergebnisse werden zusätzlich durch theoretische Betrachtungen gestützt, welche zum einen den Energiegewinn und zum anderen das temperaturabhängige Verhalten der Adsorbatschicht begründen. In zwei früheren Studien wurde die Annahme bekräftigt, dass sich das Wachstum von organischen Schichten auf epitaktischem Graphen nicht vom Wachstum auf natürlichem Graphit unterscheidet [A1, A9]. Daher beschränken sich die folgenden Untersuchungen auf das Wachstum auf epitaktischem Graphen.

Das epitaktische Graphen (EG) auf SiC(0001) als Substrat wurde von Dr. Bernd Schröter (Institut für Festkörperphysik, FSU Jena, Deutschland) in Jena hergestellt. Die LEED-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Tobias Hümpfner (Institut für Festkörperphysik, FSU Jena, Deutschland) im Rahmen seiner von mir mit-betreuten Masterarbeit

in Jena durchgeführt. Die STM-Messungen und die Auswertung aller Messungen sind von mir durchgeführt worden. Die Anteile an den theoretischen Betrachtungen werden nach der Erklärung des Modells im Abschnitt 5.3 aufgeschlüsselt.

5.2 Experimentelle Daten

Coronen zeigt auf Graphen wie auch auf den zuvor diskutierten Metallsubstraten bei Raumtemperatur eine effektiv abstoßende Wechselwirkung. Während der Abscheidung von Coronen auf Graphen bei Raumtemperatur kann beobachtet werden, wie sich zunächst ein Beugungsring (siehe Abb. 5.1a) und erst bei höherer Bedeckung eine geordnete Struktur bildet (siehe Abb. 5.1b,c). Diese geordnete Struktur besitzt eine hexagonale Einheitszelle und weist zunächst eine inkommensurable Relation zum Substrat auf (siehe Abb. 5.1b-e). Die Inkommensurabilität der in Abbildung 5.1b-e gezeigten Phasen wird sowohl durch die quantitative Auswertung der LEED-Aufnahmen bestätigt als auch durch das Nichtaufeinandertreffen vom $(0\bar{3})$ -Reflex und dem am Graphen gestreuten $(11)_m$ -Reflex qualitativ nachgewiesen (siehe Abb. 5.1c-e, vergrößerte Ausschnitte). An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass auch andere Reflexpaare bei den inkommensurablen Phasen getrennt von einander beobachtbar sind, welche bei der kommensurablen Phase aufeinander fallen. Das zuvor erwähnte Reflexpaar $((0\bar{3})$ und $(11)_m$) dient daher stellvertretend der Veranschaulichung. Werden weiter Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht, so verdichtet sich die stets hexagonale Struktur, und sie verändert kontinuierlich ihre Ausrichtung zum Substrat abhängig von ihrer Gitterkonstante (siehe Abb. 5.1c-f). Die dichteste beobachtete Phase ist kommensurabel und wird durch die Epitaxiematrix $E = \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ beschrieben (siehe Abb. 5.1f). Von dieser kommensurablen Phase haben erstmals Zimmermann und Karl berichtet [50]. Weitere Studien, welche diese Phase beschreiben, stützten sich auf die zuvor berichteten Ergebnisse und erreichten aufgrund der experimentellen Methodik (STM bei Raumtemperatur) nicht die nötige Genauigkeit, um zwischen den inkommensurablen und kommensurablen Phasen unterscheiden zu können [89, 90].

Es ist bemerkenswert, dass die kommensurable $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Phase die gleiche epitaktische Relation wie die kommensurable Phase von Coronen auf Cu(111) besitzt. Jedoch ist die Gitterkonstante von Cu(111) um etwa 4% größer als die vom Graphen, das heißt, dass die Moleküle auf dem Graphen wesentlich dichter zusammen rücken müssen, um die kommensurable Phase zu bilden. Dass die Moleküle auf dem Graphen dazu in der Lage sind, lässt sich dadurch erklären, dass die Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte, wie sie auf dem Kupfersubstrat stattfindet, hier nicht auftritt. Und auch eine partielle Ladung der Moleküle, wie es auf Metallsubstraten erwartet werden könnte, tritt

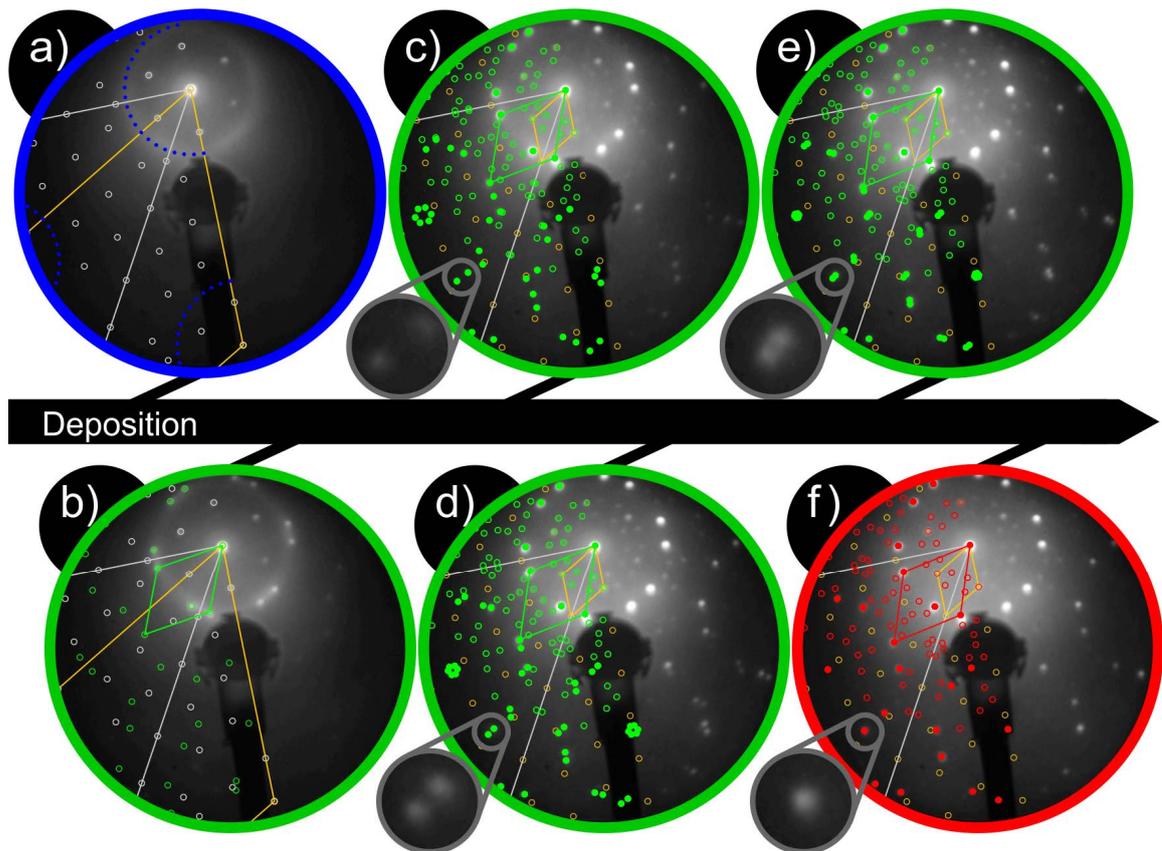


Abbildung 5.1: Coronen auf Graphen/SiC(0001), Deposition, kontinuierliche Änderung der Adsorbatstruktur. LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur. $E_{\text{Beam}} = 30,8 \text{ eV}$. Die Verkippung der Probenoberfläche zur Beobachtungsrichtung beträgt 10° . Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit einer Simulation überlagert. Die Grapheneinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Die Adsorbatstruktur ist blau (a, ungeordnet), grün (b-e, geordnet, inkommensurabel) bzw. rot (f, geordnet, kommensurabel) eingezeichnet. (a,b) Die Einheitszelle von SiC(0001) ist gelb eingezeichnet. Die weißen Kreise simulieren Beugungsreflexe von Graphen unter der Einbeziehung von Mehrfachstreuung am SiC(0001). (c-f) Die Einheitszelle und die simulierten Beugungsreflexe der (6×6) -Überstruktur von SiC(0001) sind gelb eingezeichnet. Die Simulation der Adsorbatbeugungsreflexe ergibt sich unter der Einbeziehung von Mehrfachstreuung am Graphengitter (gefüllte Kreise) und an der (6×6) -Überstruktur von SiC(0001) (leere Kreise). Die LEED-Aufnahmen zeigen eine sich ändernde, inkommensurable Phase (grün), welche in die kommensurable Phase (rot) übergeht. (c-e) Die Inkommensurabilität wird hier qualitativ durch das Nichtaufeinandertreffen vom $(0 \bar{3})$ -Reflex und $(1 1)_m$ -Reflex nachgewiesen. (c-f) Der $(0 \bar{3})$ -Reflex und der $(1 1)_m$ -Reflex sind durch die vergrößerten Ausschnitte hervorgehoben.

hier nicht oder zumindest stark vermindert auf. Daraus folgt, dass nicht nur der Gleichgewichtsabstand zwischen den Molekülen sondern auch die Reichweite der abstoßenden Wechselwirkung kleiner ist. Das wiederum zeigt sich auch im Vergleich der experimentellen Daten. Während die Moleküle auf dem Kupfersubstrat schon ab einem mittleren Abstand von $12,5 \text{ \AA}$ anfangen sich zu ordnen, kann dies auf dem Graphen erst ab einem Abstand von $11,9 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Da das Selbstarrangement der Moleküle in diesem Fall durch die Summe der *radial gerichteten* abstoßenden Kräfte der Moleküle untereinander

hervorgerufen wird, kann somit geschlussfolgert werden, dass diese Kräfte auf dem Kupfersubstrat langreichweitiger sind als auf Graphen. Diese Beobachtung würde meiner Meinung nach für eine Ladung der Moleküle auf dem Kupfer sprechen, da die Abschirmung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte nicht direkt zu einer langreichweitigeren abstoßenden Wechselwirkung führt.

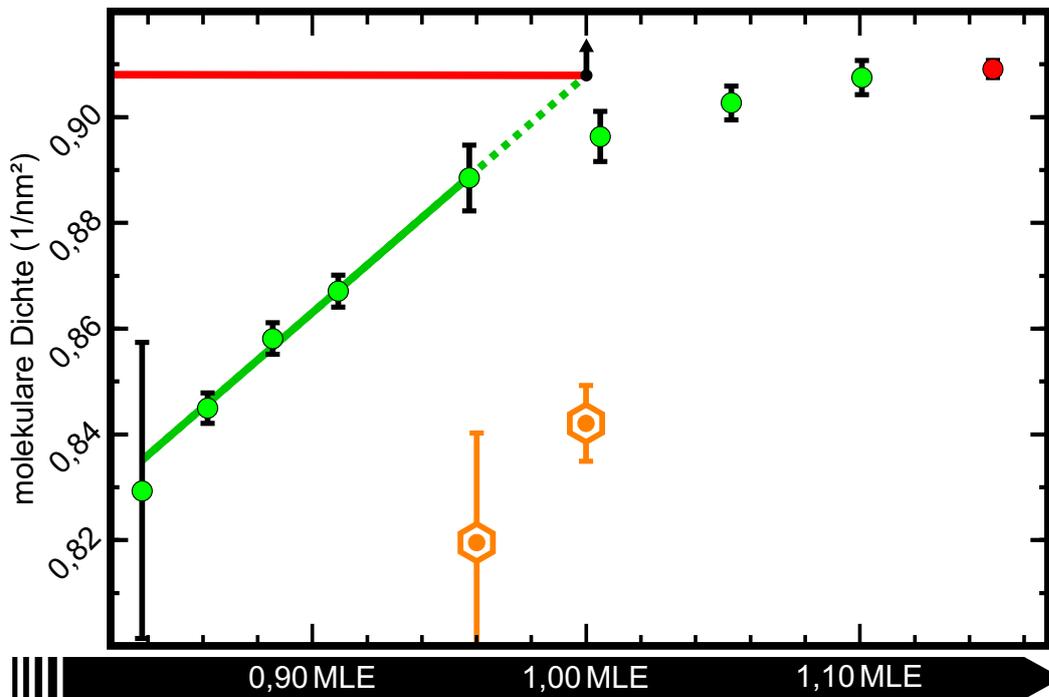


Abbildung 5.2: Definition: 1 MLE Coronen auf Graphen. Aufgetragen sind die molekulare Flächendichten (nm^{-2}) der mittels LEED beobachteten Strukturen. Der Zusammenhang zeigt nicht im gesamten Bereich einen linearen Verlauf. Die grünen Datenpunkte repräsentieren die inkommensurablen Phasen, der rote Datenpunkt die kommensurable und dichtest gepackte Phase. Ein Monolagenäquivalent wird hier definiert als die Menge, die notwendig wäre um die gesamte Oberfläche mit genau einer Lage der kommensurablen Phase zu bedecken, welche an dem Punkt erreicht ist an dem die grüne Linie die rote schneidet (siehe Erklärung im Text). Die orangen Datenpunkte (Hexagone) zeigen zum Vergleich die Werte für Coronen auf Cu(111) (man beachte, dass für diese beiden Werte die Definition von 1 MLE Coronen auf Cu(111) gilt, welche sich von der auf Graphen unterscheidet).

Abbildung 5.2 stellt die molekulare Flächendichte der gemessenen geordneten Strukturen über der aufgedampften Menge an Material dar. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Substraten (Ag(100), Ag(111), Cu(111)) zeigt die molekulare Flächendichte auf Graphen bei Raumtemperatur nicht im gesamten Mengenbereich einen linearen Verlauf. Bis zur molekularen Dichte von $0,889(6) \text{ nm}^{-2}$ ($a_0 = (11,40 \pm 0,04) \text{ \AA}$) führt die zusätzlich auf die Oberfläche aufgebraachte Menge von Molekülen direkt zur Verdichtung der Struktur (linearer Teil). Für höhere Bedeckungen sinkt der Anstieg der Kurve stetig, und sie konvergiert gegen den Dichtewert der kommensurablen Phase. Das heißt, für

höhere Bedeckungen tragen nicht mehr alle ankommenden Moleküle zur Verdichtung der Struktur bei (nichtlinearer Teil), sondern sind immer mehr bestrebt, auch einen Platz in der zweiten Lage einzunehmen. Dieses Verhalten lässt schon vermuten, dass es sich bei der kommensurablen Phase nicht um die energetisch bevorzugte Phase bei Raumtemperatur handelt. An dieser Stelle soll auch das Monolagenäquivalent von Coronen auf Graphen definiert werden. Ein **Monolagenäquivalent** entspricht der Menge an Coronenmolekülen, die notwendig ist, um genau eine komplette Lage mit Coronen in der kommensurablen Phase, beschrieben durch $E = \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$, zu bilden. Demnach ist 1,0 MLE bereits erreicht, noch bevor sich bei Raumtemperatur die kommensurable Phase gebildet hat, da viele Moleküle schon in der zweiten Lage vorliegen. Um dem Monolagenäquivalent die korrekte Aufdampfzeitspanne zuzuordnen, wurde eine Gerade (grüne Linie in Abb. 5.2) an den linearen Teil des Kurvenverlaufs angepasst. Durch eine anschließende Extrapolation konnte der molekulare Flächendichte der kommensurablen Phase ($0,9079 \text{ nm}^{-2}$, rote Linie^r in Abb. 5.2) eine Aufdampfzeitspanne zugeordnet werden, welche der Menge von 1,0 MLE entspricht. Diese Umrechnung wird im Folgenden konsequent angewendet.

Wie bereits erwähnt, scheint die kommensurable Phase von Coronen auf Graphen bei Raumtemperatur energetisch nicht bevorzugt zu sein. Um dies zu untersuchen, wurde das System nach dem Aufbringen von 1,15 MLE sich selbst überlassen und in den Abständen, wie sie in Abbildung 5.3 dargestellten sind, die strukturellen Änderungen mittels LEED gemessen. Abbildung 5.3a zeigt Ausschnitte der LEED-Bilder, in denen die Änderung qualitativ anhand der Bewegung der Spots nachvollzogen werden kann. Die Ausschnitte zeigen jeweils zwei Reflexpaare, bestehend aus dem $(\bar{3}0)$ -Reflex und dem am Graphen gestreuten $(2\bar{1})_{m(\bar{1}1)}$ -Reflex sowie dem $(\bar{2}3)$ -Reflex und dem am Graphen gestreuten $(2\bar{2})_{m(\bar{1}1)}$ -Reflex. Die quantitativen Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.3b dargestellt. Aus der vormals kommensurablen Phase (nur zwei Reflexe im Ausschnitt zu sehen durch das Aufeinanderfallen der Reflexpartner, Abb. 5.3a, rot umrandet) hat sich schon nach 3 h eine eindeutig inkommensurable Adsorbatstruktur (vier Reflexe im Ausschnitt zu sehen, durch das Nichtaufeinanderfallen der Reflexpartner, Abb. 5.3a, grün umrandet) entwickelt. Innerhalb der ersten 20 h sind die größten Änderungen zu erkennen. In dieser Zeit entspannt sich die Monolage aus Coronen. Die Gitterkonstante vergrößert sich, während der Rotationswinkel der Struktur zum Substrat immer entsprechend angepasst wird. Nach etwa 50 h sind keine signifikanten Änderungen mehr zu beobachten. Die Coronenlage ist vollständig relaxiert und hat das globale energetische Minimum bei Raumtemperatur erreicht. Die Temperaturschwankungen während der gesamten Messzeit betragen im Maximum 2 K und korrelieren nicht mit den strukturellen Änderungen des

^r Die hier angegebene Flächendichte berechnet sich aus der in Tabelle 2.1 angegebenen Gitterkonstanten für Graphen und der kommensurablen Relation $E = \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$.

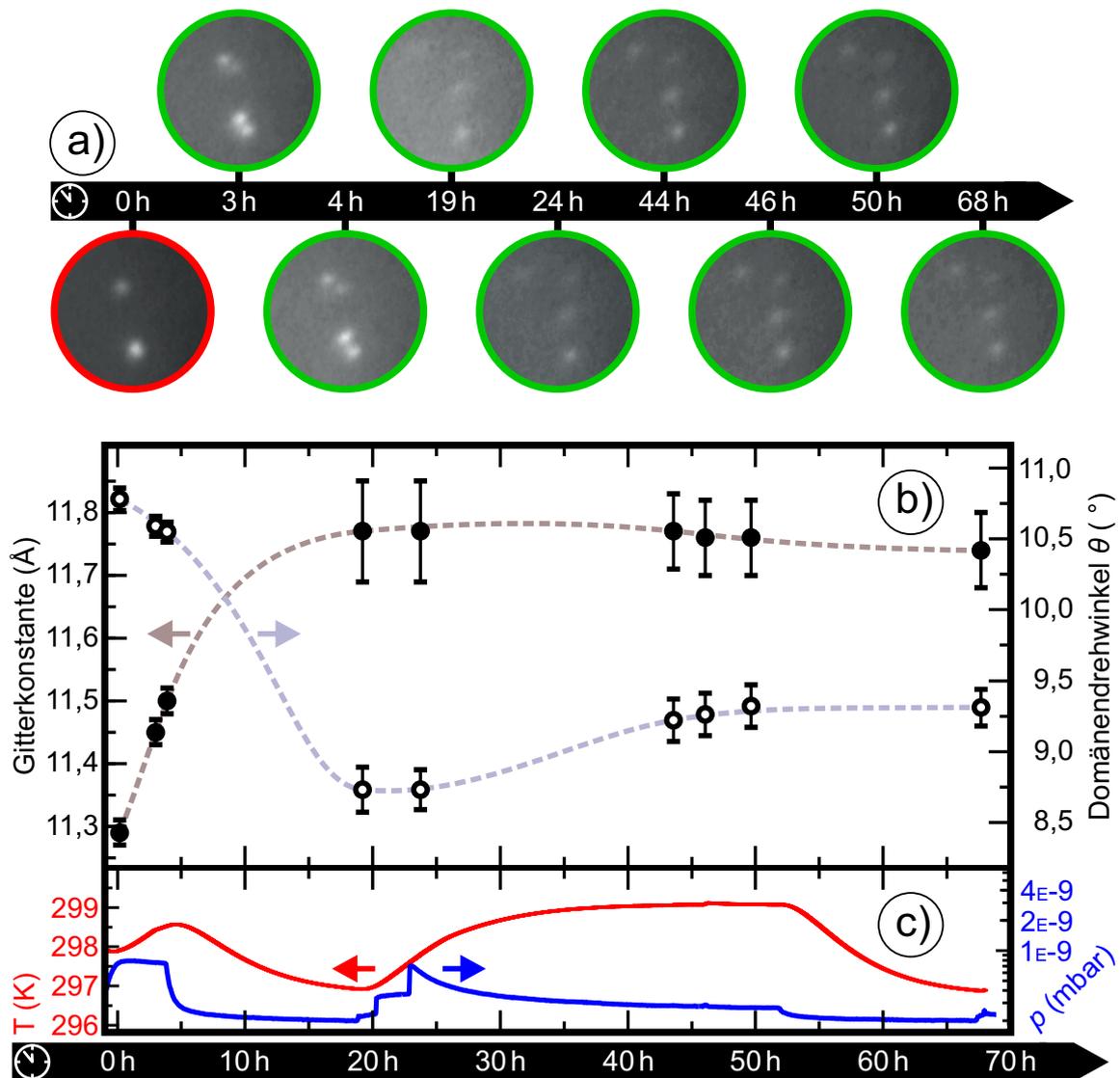


Abbildung 5.3: Coronen auf Graphen/SiC(0001), Relaxation nach der Deposition von 1,15 MLE, kontinuierliche Änderung der Adsorbatstruktur. Es ist dargestellt, wie die zunächst kommensurable Phase über 50 h hinweg relaxiert, bis sie eine bei Raumtemperatur stabile inkommensurable Struktur annimmt. (a) Ausschnitte von LEED-Aufnahmen bei Raumtemperatur. $E_{\text{Beam}} = 30,8 \text{ eV}$. Die Verkippung der Probenoberfläche zur Beobachtungsrichtung beträgt 10° . Die Ausschnitte zeigen jeweils zwei Reflexpaare, bestehend aus dem $(\bar{3}0)$ -Reflex und dem am Graphen gestreuten $(2\bar{1})_{m(\bar{1}1)}$ -Reflex sowie dem $(\bar{2}3)$ -Reflex und dem am Graphen gestreuten $(2\bar{2})_{m(\bar{1}1)}$ -Reflex. Fallen die Reflexpartner aufeinander (rot) so ist die Struktur kommensurabel, anderenfalls ist sie inkommensurabel (grün). (b) Gitterkonstante (linke Skala) und Domänendrehwinkel (rechte Skala) aufgetragen über der Relaxationszeit. Die gestrichelten Linien dienen der visuellen Führung. (c) Probestemperatur (linke Skala) und Druck im Rezipienten (rechte Skala) während der Messzeit. Es ist keine Korrelation mit den in (b) dargestellten Größen erkennbar.

Adsorbates (vgl. Abb. 5.3c). Auch der Druck ist stets kleiner als $8 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. Beide Parameter (Temperatur und Druck) können für die Messung als konstant angesehen

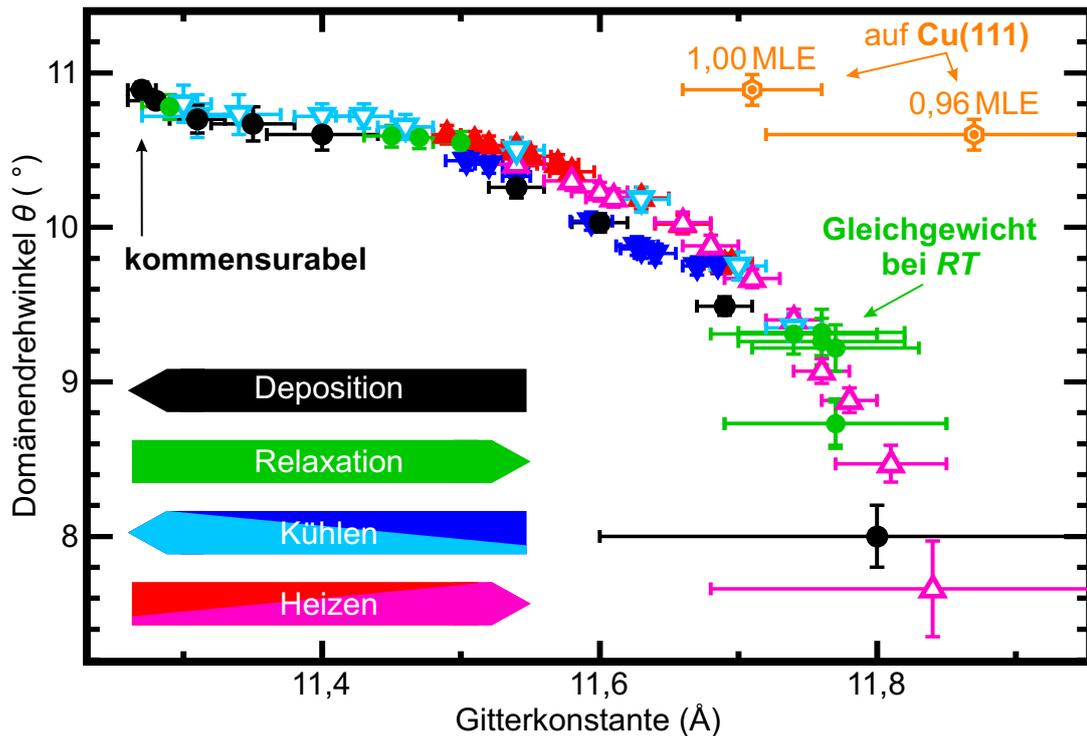


Abbildung 5.4: Coronen auf Graphen/SiC(0001), Domänenwinkel θ über Gitterkonstante a_0 , kontinuierliche Änderung der Adsorbatstruktur. Dargestellt sind die Daten aus mehreren LEED-Messreihen. Zum Vergleich sind zusätzlich zwei Datenpunkte von Coronen auf Cu(111) bei Raumtemperatur dargestellt. Die Datenpunkte der Deposition (schwarz) und der Relaxation (grün) beschreiben das System bei Raumtemperatur. Die Ansammlung der grünen Datenpunkte bei ca. 11,75 Å markiert den Gleichgewichtszustand des Systems bei Raumtemperatur. Jeder Datenpunkt ergibt sich aus der Auswertung einer LEED-Aufnahme. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den statistischen Fehlern des jeweiligen Fits (mittels *LEEDLab*). Allgemein zeigt sich ein konkreter Zusammenhang zwischen dem Domänenwinkel θ und der Gitterkonstante a_0 unabhängig von der Art der äußeren Einflüsse (Temperatur, molekularer Druck infolge erhöhter Materialmenge in der Monolage).

werden.

Dass sich die Ausrichtung der Einheitszelle des Adsorbates zum Substrat kontinuierlich in Abhängigkeit von der Adsorbatgitterkonstante ändert, wurde bereits mehrfach erwähnt. Abbildung 5.4 zeigt nun den Zusammenhang dieser beiden Gitterparameter. In dieser Abbildung sind die Daten verschiedener Messreihen zusammengetragen. Außer den zum Vergleich eingetragenen zwei Datenpunkten, welche dem System Coronen auf Cu(111) zuzuordnen sind (orangefarbene Hexagone), beziehen sich alle Messpunkte auf die kontinuierlich veränderliche inkommensurable Phase von Coronen auf Graphen, welche im dichtesten Fall in die kommensurable Phase übergeht. Diese Phase besitzt stets eine hexagonale Einheitszelle und wird im Folgenden als *ICC* (engl.: Incommensurate Continuously Changing) bezeichnet. Die *ICC* kann das erste Mal nach dem Aufbringen

von ca. 0,84 MLE mittels LEED beobachtet werden (schwarzer Datenpunkt bei 11,8 Å). Infolge der weiteren Abscheidung von Molekülen (schwarze Datenpunkte, Deposition) verdichtet sich die Struktur, bis die kommensurable Relation zum Substrat erreicht ist. Eine dichtere Phase konnte nicht beobachtet werden. Nach der Deposition entspannt sich die Schicht über einen Zeitraum von 50 h (grüne Datenpunkte, Relaxation). Dabei wird höchstwahrscheinlich ein Teil der Moleküle in die zweite Lage verdrängt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass diese eventuell auch 3D-Cluster bilden. In der Summe findet eine Entnetzung der Oberfläche statt, so dass die in der ersten Lage verbleibenden Moleküle mehr Platz zur Verfügung haben und die *ICC* ihre Gitterkonstante vergrößern kann. Der Gleichgewichtsabstand bei Raumtemperatur ist in Abbildung 5.4 durch die Ansammlung der Datenpunkte der Relaxation bei ca. 11,75 Å (und einem Domänenendrehwinkel zum Substrat von $9,3^\circ$) gekennzeichnet. Beim Vergleich mit den Datenpunkten, welche zu dem System Coronen auf Cu(111) gehören, fällt auf, dass die kommensurable Phase auf Cu(111) (bei 1 MLE) ähnlich dicht gepackt ist wie die Gleichgewichtsphase von Coronen auf Graphen bei Raumtemperatur. Somit bedeutet es einen wesentlich größeren energetischen Aufwand für die Adsorbatschicht, wenn sie auf Graphen die kommensurable Phase einnehmen soll als auf dem Cu(111)-Substrat, obwohl es sich um die selbe epitaktische Relation handelt. Dies wiederum begründet die unterschiedliche thermische Stabilität der zwei Systeme. Wird das System Coronen auf Graphen ausgehend von der über 70 h hinweg relaxierten Adsorbatschicht gekühlt (hellblaue Datenpunkte, Kühlen), so kann eine genau gegenläufige Entwicklung beobachtet werden. Bei dieser Messung betrug der Temperaturgradient $\Delta T = -1 \text{ K/min}$, so dass die Adsorbatstruktur stets als im quasi-stationären Gleichgewicht befindlich angesehen werden kann. Die abkühlende *ICC* wird kontinuierlich dichter und ändert ihre Orientierung hin zu größeren Winkeln θ , dabei zeigt sich der gleiche Zusammenhang zwischen Gitterkonstante a_0 und Rotationwinkel θ wie auch schon bei der Deposition und bei der Relaxation der Schicht. Eine signifikante Abweichung von diesem Zusammenhang konnte auch bei weiteren Heiz- und Kühlexperimenten ($|\Delta T| \leq 10 \text{ K/min}$) mittels in situ LEED und einer neu präparierten Probe nicht beobachtet werden (blaue Datenpunkte, Kühlen und rote/pinke Datenpunkte, Heizen). Demzufolge kann jeder Gitterkonstanten a_0 eine konkrete Ausrichtung θ zum Substrat zugeordnet werden, obwohl sich die Adsorbatschicht, mit lediglich einer Ausnahme, inkommensurabel zum Substrat anordnet.

Es existiert demnach ein Effekt, welcher einen Energiegewinn für eine definierte Ausrichtung der Adsorbatschicht zum Substrat im Vergleich zu einer beliebigen, anderen Orientierung begründet. Aufgrund der kontinuierlichen und reversiblen Veränderung der Adsorbatschicht, können Effekte welche eine (geringe) endliche laterale Ausdehnung der Domänen voraussetzen (bekannt aus der Literatur als *finite-size effects* [114]) bzw. den

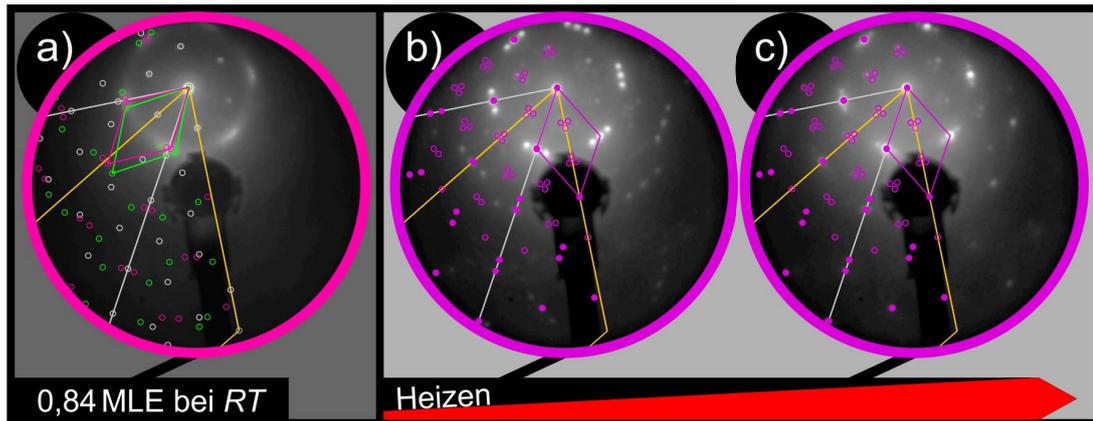


Abbildung 5.5: Coronen auf Graphen/SiC(0001), zwei weitere inkommensurable Phasen. LEED-Aufnahmen: $E_{\text{Beam}} = 30,8 \text{ eV}$. Die Verkippung der Probenoberfläche zur Beobachtungsrichtung beträgt 10° . Die LEED-Aufnahmen sind halbseitig mit einer Simulation überlagert. Die Einheitszelle von Graphen ist weiß eingezeichnet. Die Einheitszelle von SiC(0001) ist gelb eingezeichnet. (a) LEED-Aufnahme bei Raumtemperatur. Die weißen Kreise simulieren Beugungsreflexe von Graphen unter der Einbeziehung von Mehrfachstreuung an SiC(0001). Die noch nicht ganz ausgebildete ICC ist grün und die neue Phase (*HEX1*) ist pink dargestellt. (b,c) LEED-Aufnahme bei Heizen ($T > 350 \text{ K}$). Die Simulation der neuen Phase (*HEX2*) ist lila dargestellt und ergibt sich unter der Einbeziehung von Mehrfachstreuung am Graphengitter (gefüllte Kreise) und an der (6×6) -Überstruktur von SiC(0001) (leere Kreise). Von (b) zu (c) werden die Intensitäten der Beugungsreflexe der ICC (hier nicht simuliert) stark abgeschwächt, während jene der *HEX2* zunehmen.

Einfluss der Randmoleküle für die Ausrichtung der Domänen verantwortlich machen ausgeschlossen werden. Anderenfalls müssten alle Domänen zu jedem Zeitpunkt die gleiche laterale Ausdehnung haben, was wiederum ausgeschlossen werden kann, wenn eine kontinuierliche Änderung dieser Ausdehnung geschieht, da das überschüssige/fehlende Material durch die benachbarten Domänen ausgeglichen werden müsste, was dann der Gleichheit der Ausdehnungen widerspräche. Zusätzliche STM-Messungen (siehe Abb. A.13 im Anhang A.IV)) bekräftigen die Vermutung, dass es sich um ausgedehnte Domänen handelt, wobei hier aufgrund der tiefen Temperaturen ($T = 1,2 \text{ K}$) nur die kommensurable Phase abgebildet werden konnte. Der Energiegewinn, welcher die definierte Ausrichtung der inkommensurablen Schicht begründet, kann demnach nicht durch die Betrachtung zweier starrer Gitter erklärt werden. In Referenz [A9] wird gezeigt, dass ein solcher Energiegewinn möglich ist, wenn zugelassen wird, dass die Molekülpositionen geringfügig von den translationssymmetrischen Gitterplätzen abweichen. Im letzten Unterkapitel wird diese theoretische Betrachtung durch den Einfluss der Temperatur erweitert und auf das System Coronen auf Graphen angewandt.

Zuvor soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass für Coronen auf Graphen zwei weitere, in der Literatur noch unbekannt, Phasen mittels LEED beobachtet wurden.

Beide Phasen besitzen, wie auch die *ICC*, eine hexagonale Einheitszelle (siehe Abbildung 5.5). Die erste Phase (*HEX1*) tritt während der Deposition bei Raumtemperatur bei niedrigen Bedeckungen (ca. 0,84 MLE, siehe Abb. 5.5a) nahezu gleichzeitig mit der *ICC* auf, also zum Beginn der strukturellen Anordnung der Moleküle. Sie besitzt eine Gitterkonstante von 11,9(2) Å und ist 2,5(5)° zum Substrat verdreht. Auch für diese Gitterparameter ergibt sich eine inkommensurable Relation zum Substrat. Bei höheren Bedeckungen verschwindet die sich strukturell nicht verändernde *HEX1* während die *ICC* ihre Gitterparameter anpasst. Bei der zweiten Struktur handelt es sich um eine Hochtemperaturphase *HEX2*, welche auftritt kurz bevor die *ICC* beim Heizen ($T > 350$ K) verschwindet. Die Abbildungen 5.5b,c zeigen, dass die Coronenmoleküle direkt von der *ICC*-Anordnung in die *HEX2*-Anordnung übergehen. Während die Beugungsreflexe der *ICC* mit steigender Temperatur an Intensität verlieren, werden die Reflexe der *HEX2* zunächst intensiver. Bei noch höheren Temperaturen verschwindet auch die *HEX2*, so dass dann als Beugungsbild ein Ring beobachtet wird. Die Gittervektoren der *HEX2* zeigen entlang der primitiven Substratrichtungen ($\theta = 0^\circ$) und besitzen eine Länge von 11,9(1) Å. Dementsprechend ergibt sich auch für diese Phase eine inkommensurable Relation zu Substrat.

5.3 Theoretische Daten

Die zuvor besprochenen Systeme (Coronen auf Ag(111), Cu(111) und Graphen) zeigen, dass inkommensurables Wachstum mit einer festen Relation zum Substrat möglich ist. Dabei kann der Winkel zwischen der Adsorbatstruktur und der Substratstruktur abhängig von der Gitterkonstante (auf Cu(111) und Graphen) oder auch konstant (auf Ag(111)) sein [A6]. Auch in der Literatur wurde von solchen Systemen berichtet [115–117]. In jedem Fall existiert ein Energiegewinn, der die definierte Ausrichtung des Adsorbates zum Substrat begründet. Da sich dieser Energiegewinn aufgrund der inkommensurablen Relationen, nicht durch die Betrachtung zweier ausgedehnter starrer Gitter erklären lässt und begrenzte Domänengrößen als Effekt ausgeschlossen wurden, nehmen wir an, dass es sich um flexible Gitter handeln muss.

Novaco und McTague verfolgten ebenfalls einen solchen Ansatz, als sie die Ausbildung von sogenannten „static distortion waves“ (SDW) als energiegewinnbringend für das epitaktische Wachstum von inkommensurablen Adsorbaten beschrieben [83, 118–120]. Meissner *et al.* haben am Beispiel von HBC auf Graphen gezeigt, dass diese SDW mittels STM unter bestimmten Bedingungen beobachtet werden können [A9]. Für die eindeutige Identifikation der SDW wurde hierbei eine von mir spezifisch modifizierte Version des

Programms *LEEDCal 2013 (v 2.5)* verwendet, die präzise Auswertung der mittels STM gemessenen Struktur wurde mit der Software *LEEDLab 2015 (v 1.6)* realisiert. Zu den experimentellen Ergebnissen von HBC auf Graphen wurde ein Modell für die theoretische Beschreibung entwickelt, welches zum einen den Energiegewinn aufzeigt, den das Adsorbat durch die Abweichung von einem starren Gitter erfährt und zum anderen den Orientierungswinkel zwischen Adsorbat- und Substratstruktur vorhersagt, der auch experimentell gefunden wurde. Durch die Berechnungen konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall von Epitaxie die SDW allein den notwendigen Energiegewinn für die definierte Orientierung der Schicht liefern. Die Grundidee besteht darin, dass jedes Molekül einer inkommensurablen Adsorbatschicht einen anderen Aufsetzpunkt bezüglich der Substrateinheit zelle besitzt und somit einen jeweils individuellen Gradienten der Molekül-Substrat-Wechselwirkung verspürt. Die Moleküle sind bestrebt, diesem Gradienten $\vec{\nabla}E_{mol-sub}(\vec{r})$ zu folgen und von der Anordnung im translationssymmetrischen (starren) Gitter abzuweichen um ihre Position bezüglich des Substrates zu optimieren. Dieser Kraft steht die Molekül-Molekül-Wechselwirkung $\vec{\nabla}E_{mol-mol}(\vec{r})$ entgegen. Die resultierenden sehr kleinen Abweichungen ($< 1 \text{ \AA}$) der Molekülpositionen vom starren Gitter ergeben sich aus der Optimierung der Gesamtenergie $E_{total}(\vec{r}) = E_{mol-sub}(\vec{r}) + E_{mol-mol}(\vec{r})$ [A9]. Dieser Ansatz basiert auf dem Frenkel-Kontorova-Modell, wobei hier jedoch die wirkenden Kräfte realistischer abgeschätzt und nicht vereinfacht durch harmonische Federn beschrieben werden [121–123].

Das von Meissner *et al.* entwickelte Modell wird in diesem Unterkapitel erweitert und auf das System Coronen auf Graphen angewandt. Abschließend werden die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen. Die im Folgenden erwähnten DFT-Rechnungen wurden von Dr. Lars Matthes (Institut für Festkörpertheorie und -optik, FSU Jena, Deutschland) erstellt und die Force-Field-Rechnungen wurden mit Hilfe von Dr. Matthias Meissner (Institute für Festkörperphysik, FSU Jena, Deutschland) durchgeführt. Für die Anwendung des Modells auf das System Coronen auf Graphen wurde die Implementation (via MatLab R2016a) von Herrn Meissner durch mich erweitert. Details zum ursprünglichen Modell und den Rechnungen (Force-Field, DFT) wurden in Referenz [A9] veröffentlicht.

5.3.1 Das erweiterte Meissner-Modell

Im Modell von Meissner *et al.* wird für die Moleküle eine flachliegende Konfiguration angenommen. Zu Gunsten des Rechenaufwandes wird diese Annahme hier für die Coronenmoleküle ebenfalls getroffen. Sie kann damit begründet werden, dass die Moleküle zunächst (niedrige Bedeckung bei RT) flach auf der Substratoberfläche liegen und bei höherer Bedeckung auch nicht oder nur sehr leicht geneigt sind, so dass die hauptsächlich

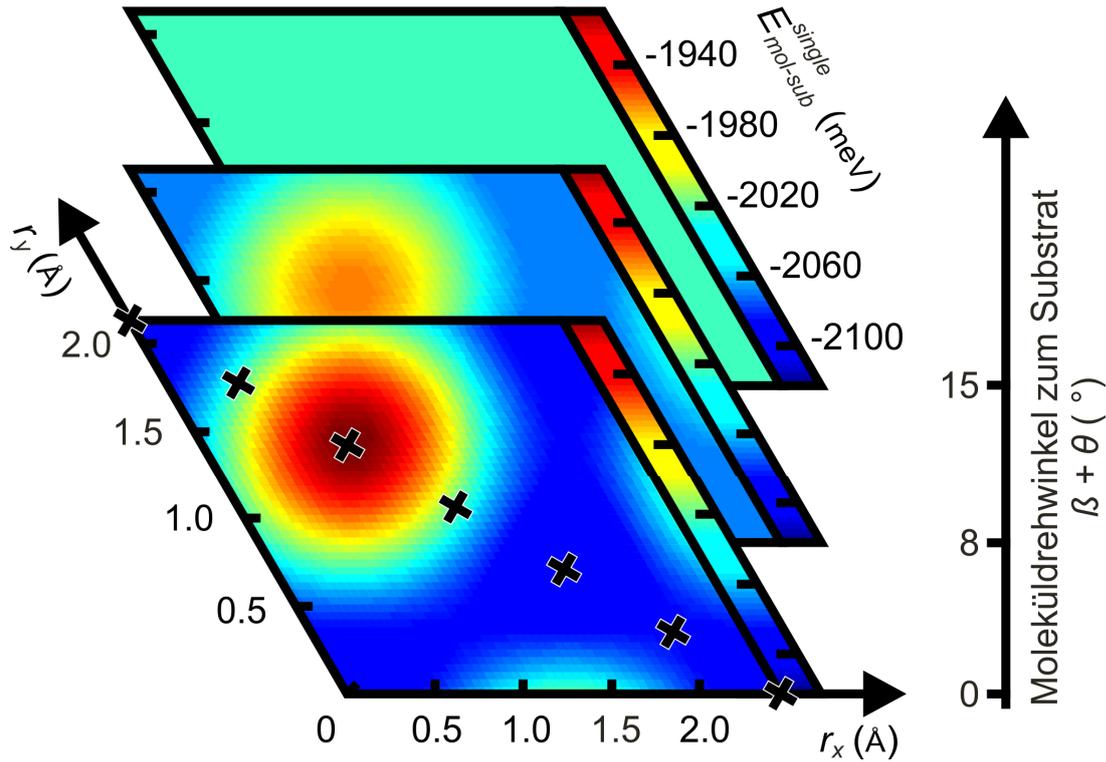


Abbildung 5.6: Coronen auf Graphen, $E_{mol-sub}^{single}$. Stellvertretend für den gesamten mittels Force-Field berechneten Energiekartensatz $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r}, \alpha)$ sind die mittels DFT-Rechnungen skalierten Energiekarten $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r}, \alpha = 0^\circ, 8^\circ, 15^\circ)$ dargestellt. Die schwarzen Kreuze in der Energiekarte $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r}, \alpha = 0^\circ)$ markieren die mittels DFT berechneten Werte für den Vergleich der beiden Methoden. Der ermittelte Skalierungsfaktor beträgt 12,92. Eine detaillierte Erklärung wird im Text gegeben.

auftretenden Wechselwirkungen gut durch flachliegende Moleküle beschrieben werden können. Da die intermolekulare Wechselwirkung $E_{mol-mol}(\vec{r})$ kurzreichweitig ist, werden für die Berechnung dieser nur die Beiträge der nächsten Nachbarn einbezogen. Es wird davon ausgegangen, dass für die Rotation der einzelnen Moleküle die Hauptursache die Molekül-Molekül-Wechselwirkung ist. Zur Vereinfachung des Modells wird daher angenommen, dass die Rotation der Moleküle bezüglich der Adsorbateinheit (zelle) (β) stets beibehalten wird und der bevorzugten Rotation zweier freier, benachbarter, flachliegender Coronenmoleküle entspricht. Die Minimierung der Gesamtenergie der Domäne $\sum_{n=1}^N E_{total}(\vec{r}_n) = \sum_{n=1}^N (E_{mol-sub}(\vec{r}_n) + E_{mol-mol}(\vec{r}_n))$ für einen bestimmten Parametersatz (Domänendrehwinkel θ , Gitterkonstante $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$) geschieht iterativ. Hierbei wird in jedem Iterationschritt jedem Molekül n erlaubt, seine Position \vec{r}_n geringfügig zu ändern, indem es dem individuellen Gradienten $\vec{\nabla} E_{total}(\vec{r}_n)$ folgt. Letztendlich konvergiert der Wert der Gesamtenergie der Domäne. Die Anzahl der optimierten Molekülpositionen beträgt hier $N > 10^4$ (wie auch in Ref. [A9]), so dass der Einfluss der am Rand liegenden Moleküle vernachlässigbar klein ist.

Zur Beschreibung der Molekül-Substrat-Wechselwirkung für verschiedene Aufsetzpunkte eines flachliegenden Coronenmoleküls innerhalb der Substrateinheitszelle werden Force-Field Rechnungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.6). Im Speziellen wird das *Merck molecular force field* (mmff94) [124] mit der Rastermethode von Mannsfeld *et al.* verwendet [33]. Für die Berechnung des Energiekartensatzes $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r},\alpha)$ wird ein Coronenmolekül, welches semi-empirisch mit der PM7-Parametrisierung strukturell optimiert wurde, über die Einheitszelle vom Graphen verschoben und rotiert. Die laterale Auflösung beträgt dabei (51×51) Punkte, während die Winkelauflösung $\Delta\alpha = 0,1^\circ$ entspricht. Das Graphen wird mit einer Dicke von zwei Lagen in der Bernal-Stapelung (ABAB) beschrieben. Für jede zu berechnenden Konfigurationen (\vec{r},α) wird die Höhe des Coronenmoleküls über der Substratoberfläche optimiert. Insofern entspricht das Ergebnis der nachfolgenden Relaxation einer effektiv dreidimensionalen Anpassung der Molekülpositionen. Wegen der jedoch sehr kleinen Adsorptionshöhenunterschiede ($< 0.2 \text{ \AA}$), kann der Effekt dieser auf die intermolekulare Wechselwirkung vernachlässigt werden.

Wegen der bekannten Unterschätzung der Korrugation der Energien auf Graphen bei Force-Field-Rechnungen [125], wird der Energiekartensatz $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r},\alpha)$ mittels der Ergebnisse aus DFT-Rechnungen im Offset und der Skalierung angepasst. Die Energiekarte $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r},\alpha = 0^\circ)$ schließt den niedrigsten und höchsten Wert für $E_{mol-sub}^{single}$ ein. Diese entsprechen der AB-Stapelung ($-1558,5 \text{ meV}$ via Force-Field) bzw. der AA-Stapelung ($-1541,8 \text{ meV}$ via Force-Field) des Coronenmoleküls auf Graphen (vgl. Abbildung 5.6, schwarze Kreuze). Diese Konfigurationen werden auch mittels DFT berechnet (AB: $-2121,4 \text{ meV}$, AA: $-1905,8 \text{ meV}$). Der Vergleich der Ergebnisse für diese zwei Extremfälle liefert einen Skalierungsfaktor von 12,92. Dieser Wert stimmt gut mit früheren Ergebnissen überein [125] [A9].

Die intermolekulare Wechselwirkung $E_{mol-mol}(\vec{r})$ wird ebenfalls durch Ergebnisse aus DFT-Rechnungen beschrieben. Für alle DFT-Rechnungen wird die Implementation im Vienna *ab initio* simulation package (VASP) genutzt [126,127]. Nach dem Vorbild von Klimes *et al.* [128,129] wird das Austausch-Korrelations-Potential optB86b [130] in Verbindung mit der Gradientennäherung (generalized gradient approximation, GGA) [131] genutzt. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnungen kann der Referenz [A9] entnommen werden.

Die Ergebnisse für ein freies Coronenmolekül resultieren aus der Optimierung des Moleküls innerhalb einer sich wiederholenden Zelle der Größe $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$, mit dem Abbruchkriterium, dass die Hellmann-Feynman Kräfte den Wert 1 meV/\AA unterschreiten. Für die Vergleichswerte zur Skalierung der Force-Field-Rechnungen wird ein einzelnes Coronenmolekül auf einer 8×8 Superzelle einer Doppellage Graphen berechnet, wobei die Positionen der Substratome festgehalten werden. Die Energiekarte der intermolekularen

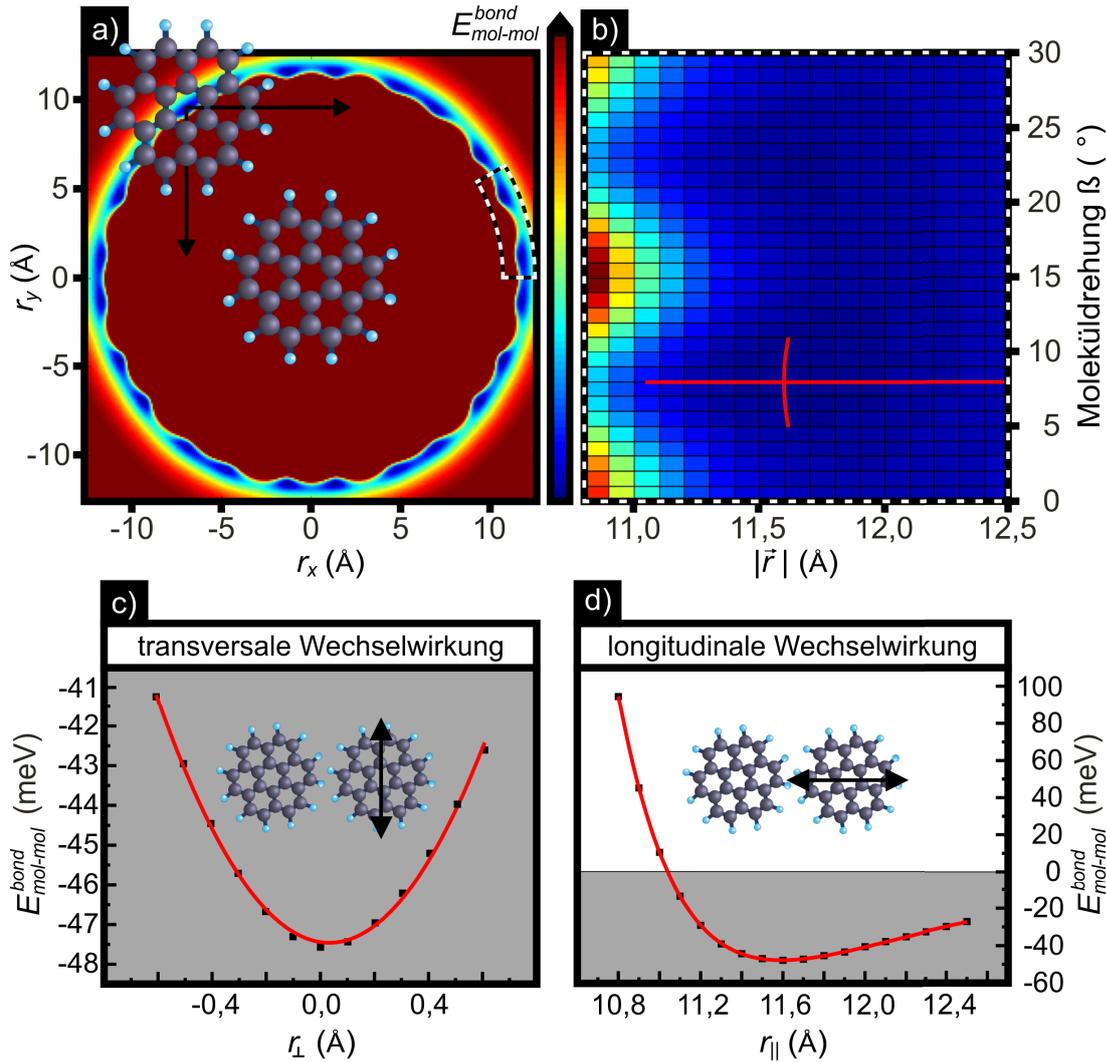


Abbildung 5.7: Coronen auf Graphen, $E_{mol-mol}^{bond}$. Berechnete Wechselwirkungsenergie zwischen zwei flach liegenden Coronenmolekülen auf der gleichen Höhe. (a) Force-Field Rechnung, $E_{mol-mol}^{bond}(r_x, r_y)$. Der schwarz-weiß gestrichelte Rahmen markiert den in (b) dargestellten Bereich. (b) DFT-Rechnung, $E_{mol-mol}^{bond}(|\vec{r}|, \beta)$. Die roten Linien markieren die in (c) (senkrecht) und (d) (waagrecht) dargestellten Datenpunkte. (c,d) Aus (b) extrahierte Datenpunkte für die Anpassung der Funktionen 5.1 (d) und 5.2 (c), hier stellvertretend für $|\vec{r}| = 11,6 \text{ \AA}$ und $\beta = 8^\circ$ dargestellt.

Wechselwirkung, speziell für eine Bindung $E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})$, wird berechnet, indem zwei freie flachliegende Coronenmoleküle lateral gegeneinander verschoben und gedreht werden (siehe Abbildung 5.7a,b).

Die Bildung des Gradienten $\vec{\nabla} E_{mol-sub}^{single}(\vec{r})$ für einen bestimmten Winkel α erfolgt numerisch in zwei Dimensionen. Dies ist durch die ausreichende Auflösung des Kartensatzes $E_{mol-sub}^{single}(\vec{r}, \alpha)$ möglich. Die Gradientenbildung für die intermolekulare Wechselwirkung kann aufgrund der geringen Auflösung der Energiekarte nicht numerisch gelöst werden. Jedoch kann der Verlauf $E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})$ an einer definierten Position \vec{r}_0 in zwei Anteile

zerlegt werden, einen parallelen ($E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(r_{\parallel})$) und einen senkrechten ($E_{mol-mol,\perp}^{bond}(r_{\perp})$) zur Bindungsrichtung der Moleküle (siehe Abbildung 5.7c,d). Die zwei Komponenten können durch die Funktionen:

$$E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(r_{\parallel}) = \left(\frac{C_1}{r_{\parallel}}\right)^m - \left(\frac{C_2}{r_{\parallel}}\right)^n \quad (5.1)$$

und

$$E_{mol-mol,\perp}^{bond}(r_{\perp}) = E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(\vec{r}_0) + C_3 \cdot r_{\perp}^2 \quad (5.2)$$

beschrieben werden, so dass eine numerische Anpassung die Parameter zur analytischen Beschreibung des Energieverlaufs in dem betrachteten Bereich liefert.

Die Kraft parallel zur Bindung der Moleküle

Für die Parametrisierung von $E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(r_{\parallel})$ soll gelten $\beta = 8,0^\circ$ (vgl. Abbildung 5.7d), da davon ausgegangen wird, dass die Moleküle stets den optimalen, mittels DFT bestimmten Drehwinkel der Molekülachsen zur Verbindungslinie der Moleküle besitzen. Die Ergebnisse aus der Anpassung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und in Abbildung 5.7d (rote Linie) dargestellt. Die absolute Lage des Minimums ($a_{min,DFT}$) der intermolekularen Wechsel-

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Parametrisierung von $E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(r_{\parallel})$ beschrieben durch Gleichung 5.1.

C_1	C_2	m	n
13,22(4)	16,07(5)	28,8(3)	13,8(2)

wirkung, welches sich aus der DFT-Rechnung ergibt, kann vom wahren Wert abweichen ($\approx 2\%$) [132]. Hier ergibt sich die erste notwendige Erweiterung des ursprünglichen Modells: Da das System Coronen auf Graphen, im Gegensatz zu HBC auf Graphen, eine bedeckungs- und temperaturabhängige mittlere Gitterkonstante $a_{exp}(\rho, T)$ aufweist, kann nicht davon ausgegangen werden, dass das Minimum der intermolekularen Wechselwirkung jeweils der experimentell gemessenen Gitterkonstanten entspricht. Vielmehr wird angenommen, dass ein definiertes a_{min} mit $E_{mol-mol,\perp}^{bond}(a_{min}) = \min(E_{mol-mol,\perp}^{bond}(a))$ existiert, was nicht dem mittleren Molekülabstand entsprechen muss. Das heißt, bei der Berechnung der Relaxation einer Coronenschicht mit einer beliebigen mittleren Gitterkonstante $a_{exp}(\rho, T)$ befinden sich die Moleküle zu Beginn nicht zwangsläufig im Minimum von $E_{mol-mol}^{bond}$. Für die Anwendung des Modells wird die Funktion 5.1 dementsprechend erweitert. Es gilt:

$$E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(\Delta r_{\parallel}) = \left(\frac{C_1}{\Delta r_{\parallel} + r_{\parallel}}\right)^m - \left(\frac{C_2}{\Delta r_{\parallel} + r_{\parallel}}\right)^n \quad (5.3)$$

$$r_{\parallel} = a_{exp} + a_{min,DFT} - a_{min,set}$$

wobei Δr_{\parallel} die kleine Verschiebung des Moleküls aus der festen Gitterposition heraus darstellt und für jedes Molekül während der Rechnung optimiert wird. Die mittlere Gitterkonstante der aktuell betrachteten Coronenphase wird durch a_{exp} repräsentiert. Der Parameter $a_{min,DFT}$ ergibt sich aus den Ergebnissen der Anpassung und sorgt mit $a_{min,set}$ dafür, dass die Lage des Minimums auf die Position $a_{min,set}$ festgelegt wird. Der Parameter $a_{min,set}$ bleibt zunächst unbestimmt und kann in einem sinnvollen Bereich (Unsicherheit der DFT-Ergebnisse) gewählt werden. Im nachfolgenden Unterabschnitt wird darauf näher eingegangen.

Die Kraft senkrecht zur Bindung der Moleküle

Bei der Parametrisierung von $E_{mol-mol,\perp}^{bond}(r_{\perp})$ muss ebenfalls als Erweiterung zum ursprünglichen Modell, beachtet werden, dass die Krümmung $C_3(r_{\parallel})$ der Parabel abhängig von der gewählten Position $r_{\parallel} = a_{exp} + a_{min,DFT} - a_{min,set}$ ist (vergleiche Abbildung 5.8a). Diese Abhängigkeit kann durch ein einfaches Polynom:

$$C_3(r_{\parallel}) = A_0 + A_1 \cdot r_{\parallel} + A_2 \cdot (r_{\parallel})^2 + A_3 \cdot (r_{\parallel})^3 + A_4 \cdot (r_{\parallel})^4 \quad (5.4)$$

beschrieben werden (siehe Abbildung 5.8b). Die Ergebnisse der Anpassung dieses Polynoms an die DFT-Daten sind in Tabelle 5.2 dargestellt. In Gleichung 5.2 wird bewusst auf einen

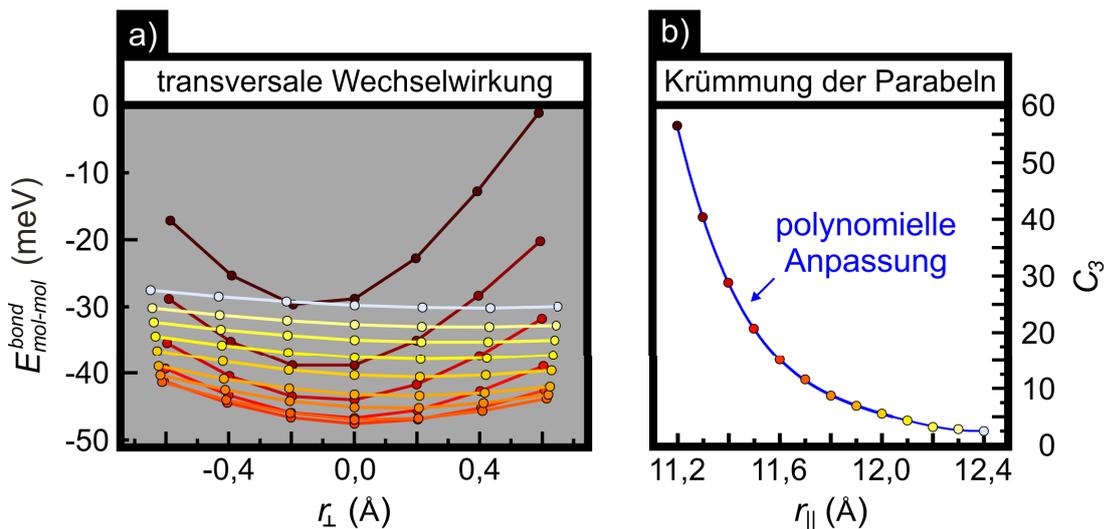


Abbildung 5.8: Coronen auf Graphen, Parametrisierung von $E_{mol-mol,\perp}^{bond}(r_{\perp})$. (a) Daten aus der DFT-Rechnung für verschiedene Aufsetzpunkte r_{\parallel} der Parabeln. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen der visuellen Führung. (b) Durch numerische Anpassung ermittelte Krümmung $C_3(r_{\parallel})$ der Parabeln. Die blaue Linie zeigt das Ergebnis der numerischen Anpassung nach Gleichung 5.4.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Parametrisierung von $C_3(r_{\parallel})$ beschrieben durch Gleichung 5.4.

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
$1,29(5) \cdot 10^6$	$-0,43(2) \cdot 10^6$	$0,053(2) \cdot 10^6$	$-2,9(1) \cdot 10^3$	$61(3)$

linearen Term, der eine Verschiebung der Parabel aus der Nulllage heraus beschreiben würde, verzichtet. Dies ist durch die Annahme begründet, dass sich die Moleküle durch ihre Drehung zunächst stets im Minimum der Parabel befinden. Außerdem wird im Nachhinein der Beitrag von $E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(\vec{r}_0)$ in Gleichung 5.2 gleich Null gesetzt da das existierende Offset schon durch $E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(\Delta r_{\parallel} = 0)$ beschrieben wird. Durch die erfolgte Parametrisierung kann der Gradient $\vec{\nabla} E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})$ nun analytisch gebildet werden.

Die Temperatur als Parameter

Die bisher erfolgten Rechnungen (DFT, Force-Field) beschreiben jeweils das System im Grundzustand, das heißt ohne Anregung ($T = 0$). Eine Anregung, etwa durch einen Ladungsübertrag, wird bei dem durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden Coronen auf Graphen nicht erwartet, jedoch eine Anregung durch die Temperatur. Dass die Temperatur, im Gegensatz zum System HBC auf Graphen, einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Struktur der Coronenschicht hat, zeigen die zuvor diskutierten experimentellen Ergebnisse. Die Auswirkung der Temperatur in Form von fluktuierender Teilchenbewegung sowie der Einfluss der Entropie^s kann im Rahmen des Modells nicht erfasst werden. Vielmehr soll an dieser Stelle das Modell um einen Parameter erweitert werden, der in grober Näherung den Einfluss der Temperatur beschreibt. Signifikant wird der Einfluss der Temperatur vor allem bei der intermolekularen Wechselwirkung. So konnte zum Beispiel beobachtet werden, dass die Temperatur einen Wechsel von einem effektiv anziehenden zu einem effektiv abstoßenden Verhalten der Moleküle untereinander hervorrufen kann. Dieser Einfluss kann durch eine konstante Energie E_{Temp} beschrieben werden, welche eine Grenze im Potenzialverlauf von $E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})$ darstellt, so dass gilt:

$$E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r}) = \begin{cases} E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r}) & ; E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r}) > E_{Temp} + \min(E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})) \\ E_{Temp} + \min(E_{mol-mol}^{bond}(\vec{r})) & ; \text{sonst} \end{cases} \quad (5.5)$$

Diese Grenze senkt effektiv die Korrugation der intermolekularen Wechselwirkung. Aufgrund des asymmetrischen Verlaufs von $E_{mol-mol,\parallel}^{bond}(r_{\parallel})$, ausgehend von dessen Minimum,

^s Außerdem wird wegen der kontinuierlichen Veränderung der Struktur in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur vermutet, dass es sich nicht um einen Entropie getriebenen [133] Vorgang handelt.

führt die Anwendung der energetischen Grenze auch zu einer Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen den Molekülen. Wendet man das Äquipartitionstheorem auf die Bindung zweier Moleküle an, welche in unserem Fall zwei Freiheitsgrade (Δr_{\parallel} , Δr_{\perp}) aufweist, so müsste $E_{\text{Temp}} = k_B T$ gelten. Demnach ergibt sich für die Betrachtung des Systems bei Raumtemperatur als Richtwert $E_{\text{Temp}} = 25 \text{ meV}$. Bei einem Minimum von $\min(E_{\text{mol-mol}}^{\text{bond}}(\vec{r})) = -47,6 \text{ meV}$ ist ein deutlicher Einfluss auf das Ergebnis der Relaxationsrechnung zu erwarten. Anders ist das bei der Substrat-Molekül-Wechselwirkung, deren Maximum und Minimum um $215,5 \text{ meV}$ voneinander abweichen. Da zudem der Potenzialverlauf der Substrat-Molekül-Wechselwirkung zu dessen Minimum punktsymmetrisch ist, wird hier kein signifikanter Einfluss erwartet. Zur Vereinfachung des Modells bleibt $E_{\text{mol-sub}}$ daher unverändert.

5.3.2 Vergleich von Experiment und Theorie

In diesem Unterabschnitt wird gezeigt, dass das erweiterte Meissner-Modell das Verhalten von Coronen auf Graphen beschreiben kann. Zuerst werden Rechnungen im Grundzustand ($T = 0 \text{ K}$) besprochen. Es wird erwartet, dass sie die experimentellen Ergebnisse von Coronen auf Graphen bei tiefen Temperaturen widerspiegeln. Da diese Phase von Coronen kommensurabel ist und der Energiegewinn somit auch durch die Betrachtung zweier starrer Gitter erklärt werden kann, werden die Ergebnisse mit und ohne Relaxation der Molekülpositionen miteinander verglichen.

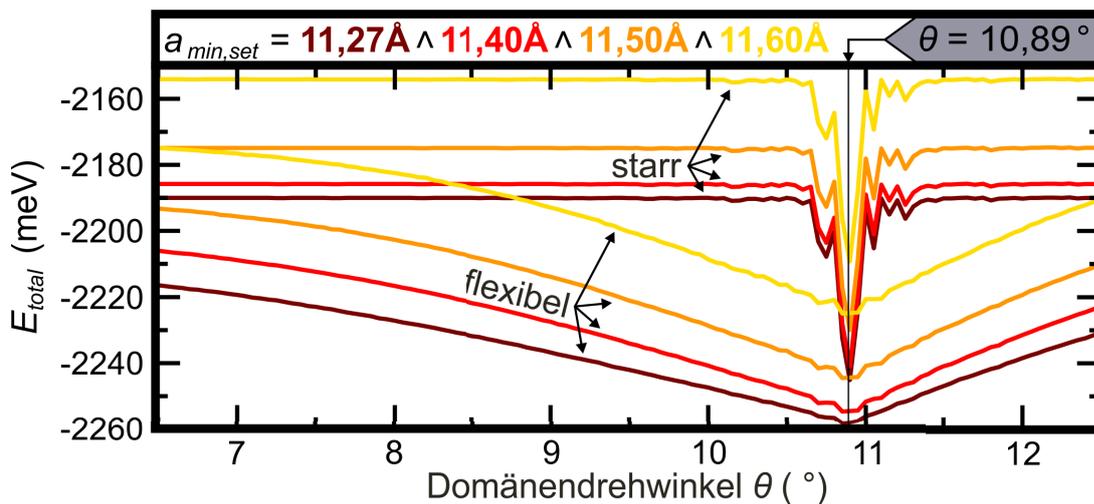


Abbildung 5.9: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} bei $E_{\text{Temp}} = 0 \text{ meV}$ $a_{\text{exp}} = 11,27 \text{ \AA}$ für verschiedene $a_{\text{min,set}}$. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänenendrehwinkel θ ohne (starres Gitter) und mit (flexibles Gitter) Relaxation der Molekülpositionen. Bei allen Berechnungen ergibt sich ein Minimum um den kommensurablen Drehwinkel $\theta = 10,89^\circ$ (schwarze Linie).

In Abbildung 5.9 ist der Gesamtenergiegewinn für eine Schicht mit der Gitterkonstanten $a_{exp} = 11,27 \text{ \AA}$ über dem Domänendrehwinkel $6,5^\circ \leq \theta \leq 12,5^\circ$ dargestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich in der Wahl des Parameters $a_{min,set}$ ($11,27 \text{ \AA} \wedge 11,40 \text{ \AA} \wedge 11,50 \text{ \AA} \wedge 11,60 \text{ \AA}$). Die jeweils zwei Kurven zeigen den Energiegewinn vor der Relaxation der Molekülpositionen (starres Gitter) und nach dem die Moleküle ihre Position optimiert haben (flexibles Gitter). Die Kurve für $a_{min,set} = 11,27 \text{ \AA}$ repräsentiert das ursprüngliche Meissner-Modell mit $a_{min,set} = a_{exp}$. Für alle Kurven ergibt sich jeweils ein Minimum bei ca. $\theta = 10,89^\circ$, was dem kommensurablen Winkel entspricht, der auch experimentell beobachtet wurde. Das Modell ist demnach an dieser Stelle (kommensurable Gitterkonstante, $T = 0 \text{ K}$) gegenüber einer Änderung des Parameters $a_{min,set}$ sehr robust. Generell ergibt sich für die relaxierten Schichten ein größerer Energiegewinn, was ebenso zu erwarten war wie der Trend, dass sich für größere $a_{min,set}$ der Gesamtenergiegewinn verringert, da die Moleküle umso mehr von ihrem Gleichgewichtsabstand abweichen müssen, um die kommensurable Struktur einnehmen zu können. Die Ergebnisse für starre Gitter unterscheiden sich voneinander nur in einem Offset, welches durch die intermolekulare Wechselwirkung bestimmt wird. Der Vergleich der Ergebnisse für flexible und starre Gitter zeigt, dass das Modell mit dem bisherigen Verständnis von epitaktischem Energiegewinn durch Koinzidenzen vereinbar ist. Das Modell steht der Beschreibung von epitaktischen Schichten durch starre Gitter nicht entgegen; es stellt vielmehr eine Erweiterung dar, die es ermöglicht, auch für inkommensurable epitaktische Schichten einen Energiegewinn zu beschreiben.

Bei den folgenden Betrachtungen werde ich mich auf den Parameterbereich $11,40 \text{ \AA} \leq a_{min,set} \leq 11,60 \text{ \AA}$ konzentrieren. Der Wert $11,60 \text{ \AA}$ entspricht dem mittels DFT berechneten Minimum $a_{min,DFT}$ und stellt für unsere Betrachtungen zunächst eine Obergrenze dar, da von einer Überschätzung des Gleichgewichtsabstandes ähnlich wie beim System HBC auf Graphit ausgegangen wird [A9]. Der Wert $a_{min,set} = 11,40 \text{ \AA}$ liegt noch in der erwarteten Unsicherheit der DFT-Rechnungen und wird zunächst als Untergrenze dienen [132]. Die folgenden Rechnungen beschreiben den experimentell beobachteten Fall, dass eine existierende Coronenschicht abgekühlt wird. Abbildung 5.10 zeigt den Energiegewinn aufgetragen über dem Domänendrehwinkel θ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} bei $E_{Temp} = 0 \text{ meV}$. Die Abbildungen 5.10a-d unterscheiden sich hauptsächlich in der Wahl des Parameters $a_{min,set}$. Abbildungen 5.10d wurde außerdem mit einer erhöhten Diskretisierung erstellt. Abbildungen 5.10a, für $a_{min,set} = 11,27 \text{ \AA}$, ist der Vollständigkeit halber dargestellt. Die Energiekarten für $a_{min,set} = 11,40 \text{ \AA}$ und $a_{min,set} = 11,50 \text{ \AA}$ weisen jeweils ein Minimum bei den kommensurablen Gitterparametern ($a_{exp} = 11,27 \text{ \AA}$, $\theta = 10,89^\circ$) auf (weiße gestrichelte Linien). Diese Ergebnisse decken sich mit der experimentellen Beobachtung, dass eine Coronenschicht bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < 100 \text{ K}$)

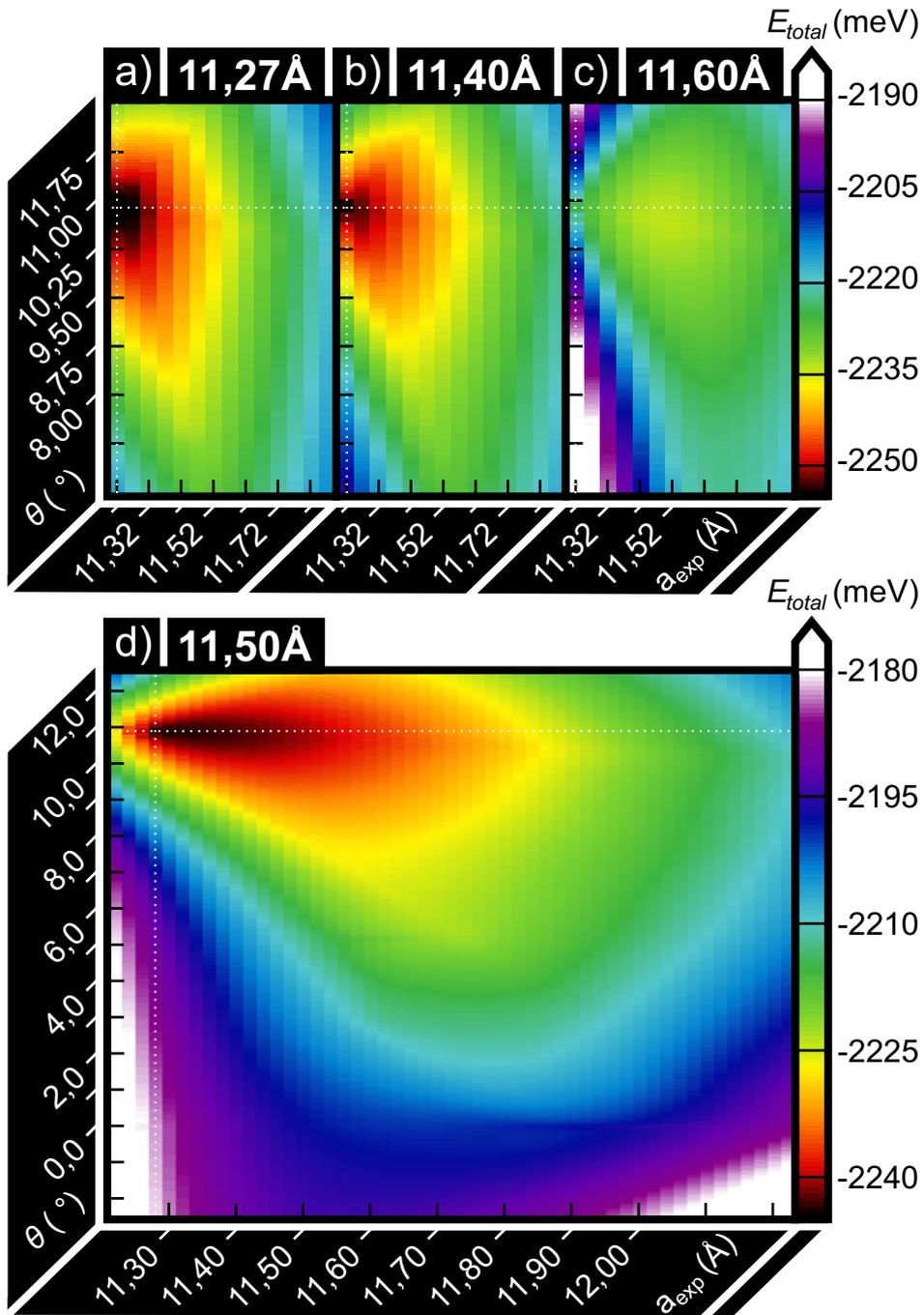


Abbildung 5.10: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} nach dem erweiterten Meissner-Modell bei $E_{Temp} = 0 \text{ meV}$ für verschiedene $a_{min,set}$. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänenrehwinkel θ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} . Die kommensurablen Gitterparameter ($a_{exp} = 11,27 \text{ \AA}$, $\theta = 10,89 \text{ \AA}$) sind durch die weißen gestrichelten Linien markiert. Der gewählte Parameter $a_{min,set}$ beträgt: (a) $11,27 \text{ \AA}$, (b) $11,40 \text{ \AA}$, (c) $11,60 \text{ \AA}$, (d) $11,50 \text{ \AA}$. Die Diskretisierung und der dargestellte Bereich in (d) sind größer.

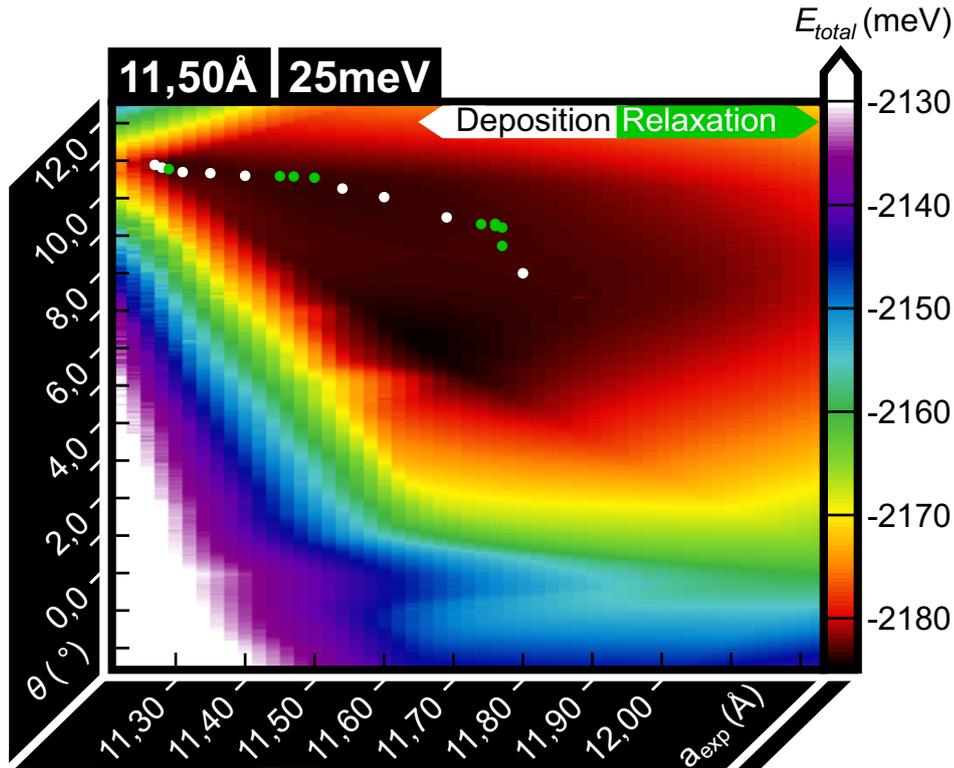


Abbildung 5.11: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} nach dem erweiterten Meissner-Modell bei $E_{Temp} = 25 \text{ meV}$ für $a_{min,set} = 11,50 \text{ \AA}$. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänendrehwinkel θ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} . Die weißen Punkte entsprechen den experimentellen Daten bei der Deposition und die grünen den experimentellen Daten bei der Relaxation (vgl. Abb. 5.4).

in die kommensurable Phase übergeht. Im Gegensatz dazu weist Abbildung 5.10c ein Minimum bei anderen Gitterparametern auf, die unter diesen Bedingungen experimentell nicht beobachtet wurden. Dies bestätigt die zuvor getroffene Annahme, dass der Gleichgewichtsabstand zwischen den Molekülen mit $a_{min,DFT} = 11,60 \text{ \AA}$ zu groß abgeschätzt ist. Aus den hier vorliegenden Daten kann $a_{min,DFT} = 11,50 \text{ \AA}$ als passendste Wahl angenommen werden. $a_{min,DFT} = 11,50 \text{ \AA}$ ist der größte Wert bei dem sich gerade noch ein Minimum bei den kommensurablen Gitterparametern ergibt. Deshalb wurden für Abbildung 5.10d die Diskretisierung und der dargestellte Bereich größer gewählt. Der Vollständigkeit halber wurden zusätzlich Rechnungen durchgeführt, die bestätigen, dass im gesamten Winkelbereich $0^\circ \leq \theta \leq 360^\circ$ nur bei Symmetrieäquivalenten (aller 60°) Minima auftreten (vgl. Abb. A.15 und Abb. A.14 im Anhang A.IV).

Ab hier wird die Temperatur in die Betrachtungen aufgenommen. Es soll der Fall beschrieben werden, dass eine Coronenschicht bei Raumtemperatur aufgebracht wird und anschließend über einen größeren Zeitraum ($> 50 \text{ h}$) relaxiert. Abbildung 5.11 zeigt die Energiekarte für $a_{min,set} = 11,50 \text{ \AA}$ und $E_{Temp} = 25 \text{ meV}$. Für diese Karte ergibt sich kein

scharfes Minimum bei den kommensurablen Gitterparametern wie zuvor für $E_{\text{Temp}} = 0$ meV. Es erstreckt sich eine energetische Senke ausgehend von der kommensurablen Gitterkonstante über größere hinweg, welche die experimentellen Daten einschließt. Zudem krümmt sich diese Senke für größere a_{exp} hin zu kleineren θ , was auch den Verlauf der Datenpunkte beschreibt. Insofern passen die theoretischen Ergebnisse sehr gut zu den experimentellen Befunden. Lediglich die Lage der tiefsten Energie innerhalb der Rinne stimmt nicht mit den Gitterparametern der über 50 h hinweg bei Raumtemperatur relaxierten Schicht überein. Jedoch unterscheiden sich die Energien innerhalb der Senke um weniger als 1 meV wobei die energetische Spanne im dargestellten Bereich ($11,22 \text{ \AA} \leq a_{exp} \leq 12,22 \text{ \AA}$, $-2,0^\circ \leq \theta \leq 12,0^\circ$) über 60 meV beträgt. Das heißt, dass diese feinen Unterschiede der Einfachheit des Modells geschuldet sind und keine signifikante Rolle bei der Interpretation spielen sollten.

Zusätzlich zu der energetische Senke ergibt sich ein signifikantes lokales Minimum im Bereich um $a_{exp} = 11,65 \text{ \AA}$ und $\theta = 6,5^\circ$. Dieses Minimum erscheint artifiziell, da es durch keinerlei experimentelle Daten belegt ist. Hier stößt das erweiterte Meissner-Modell an seine Grenzen. Sowohl die energetische Senke als auch das lokale Minimum sind sehr flach und lediglich durch eine sehr geringe energetische Barriere voneinander getrennt. Im angewendeten Modell ist es den Molekülen nicht erlaubt, ihren Drehwinkel bezüglich ihrer Einheitszelle zu ändern, weder gemeinschaftlich noch individuell. Im Sinne der Energieoptimierung durch flexible Gitter wäre genau das jedoch zu erwarten. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine solche Anpassung der individuellen Drehwinkel zur Energieoptimierung lediglich eine geringe Änderungen (ca. $|\Delta\beta| \leq 1^\circ$) zulässt. Folglich wäre keine signifikante Änderung in der generellen Erscheinung der Energiekarte zu erwarten. Jedoch wäre es möglich, dass sich die Höhe der energetischen Senke im Vergleich zum lokalen Minimum ändert, was begründen könnte, dass dieses Minimum im Experiment nicht bestätigt werden konnte. Eine solche Erweiterung des Modells würde jedoch eine immense Erhöhung des Rechenaufwandes bedeuten, weshalb diese zu diesem Zeitpunkt noch nicht umgesetzt wurde.

Allein durch die geringe Vergrößerung des Parameters $a_{min,set}$ von $11,50 \text{ \AA}$ zu $11,55 \text{ \AA}$ kann der energetischen Senke die Form einer Rinne gegeben werden, welche noch genauer die Lage der experimentellen Datenpunkt eingrenzt (siehe Abb. 5.12). Der Verlauf der Potentialrinne spiegelt wider, wie sich die Rotation θ der Schicht gegenüber dem Substrat ändert, wenn immer mehr Material aufgedampft wird (siehe Abb. 5.12, Deposition). Auch die Ausbildung der kommensurablen Phase bei sehr hoher Bedeckungen kann an ihm abgelesen werden (wie auch in Abb. 5.11 für $a_{min,set} = 11,50 \text{ \AA}$).

In beiden Karten (für $a_{min,set} = 11,50 \text{ \AA}$ und $a_{min,set} = 11,55 \text{ \AA}$) tritt eine energetisch

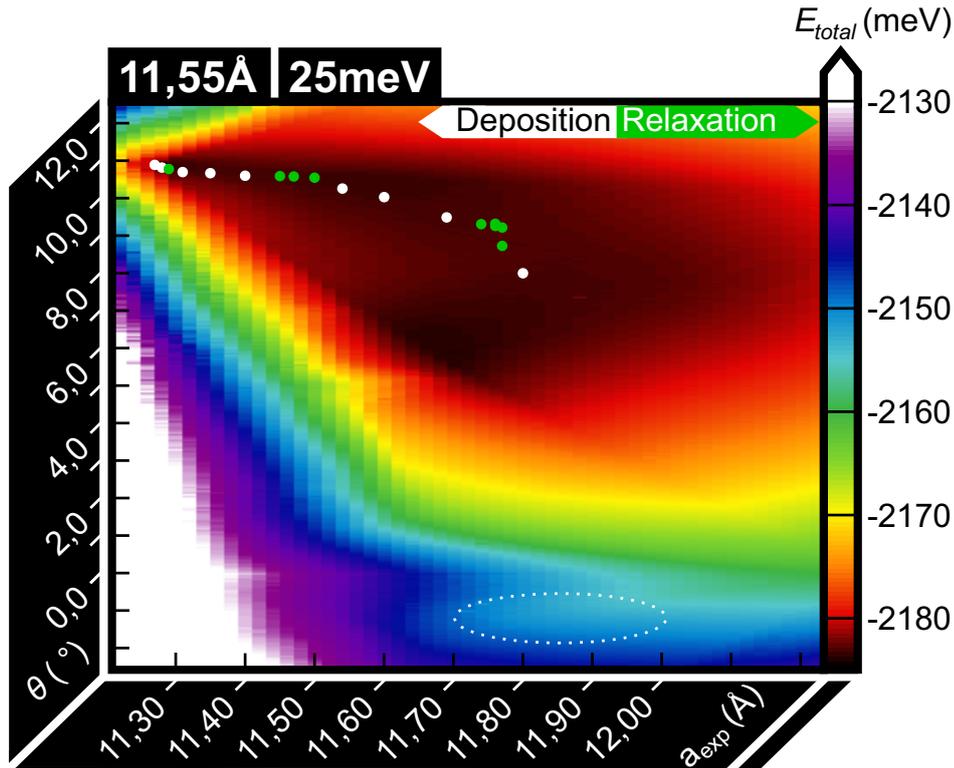


Abbildung 5.12: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} nach dem erweiterten Meissner-Modell bei $E_{Temp} = 25 \text{ meV}$ für $a_{min,set} = 11,55 \text{ \AA}$. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänendrehwinkel θ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} . Die weißen Punkte entsprechen den experimentellen Daten bei der Deposition und die grünen den experimentellen Daten bei der Relaxation (vgl. Abb. 5.4). Die weiße gestrichelte Ellipse markiert ein energetisches Plateau, welches mit der beobachteten *HEX1* während der Deposition korreliert werden kann.

wesentlich höher gelegene Potentialrinne bei einem Winkel von $\theta \approx -1^\circ$ und im Gitterkonstantenbereich von $11,7 \text{ \AA} \leq a_{exp} \leq 12,0 \text{ \AA}$ auf (vgl. Abb. 5.12, weiße gestrichelte Ellipse). Dieses Plateau (lokales Minimum) mit einer kleinen energetischen Barriere zum benachbarten, wesentlich tieferen Minimum kann mit der beobachteten *HEX1* während der Deposition korreliert werden. Die Gitterparameter der *HEX1* ($a_0 = 11,9(2) \text{ \AA}$ und $\theta = 2,5(5)^\circ$) sind der Position des Plateaus sehr ähnlich (wobei für den Vergleich eine Spiegeldomäne mit $\theta = -2,5(5)^\circ$ angenommen wird), und experimentell wurde die *HEX1* auch nur als metastabil eingeschätzt.

Die generelle Übereinstimmung der hier dargestellten Theorie mit dem Experiment ist gerade wegen des nicht trivialen Polmorphismus von Coronen auf Graphen sehr bemerkenswert.

5.4 Fazit

Coronen wächst auf Graphen bei tiefen Temperaturen kommensurabel. Bei Raumtemperatur hingegen zeigt Coronen als Adsorbatschicht viele verschiedene inkommensurable Phasen, welche kontinuierlich ineinander übergehen. Die Inkommensurabilität konnte sowohl durch eine numerisch gestützte quantitative als auch durch eine qualitative Auswertung von LEED-Messungen nachgewiesen werden. Es ergibt sich ein fester Zusammenhang zwischen dem Domänendrehwinkel und der Gitterkonstante der Adsorbatschicht. Das erweiterte Meissner-Modell angewendet auf das System Coronen auf Graphen konnte nicht nur den Energiegewinn für die inkommensurablen Phasen gegenüber einer ungeordneten Schicht erklären, sondern beschreibt auch in guter Übereinstimmung den experimentell beobachteten Zusammenhang von Domänendrehwinkel und Gitterkonstante. Eine Besonderheit an dem hier erweiterten Meissner-Modell ist die Möglichkeit, Adsorbatschichten mit von Null verschiedenen Temperaturen beschreiben zu können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit ist es zum besseren Verständnis vom Wachstum organischer Schichten auf kristallinen Substraten beizutragen. Dazu wurden umfangreiche experimentelle Daten gewonnen und analysiert sowie eine noch junge Theorie, welche besonders das Wachstum von inkommensurablen Strukturen erklären kann, erweitert und auf eines der hier untersuchten Systeme erfolgreich angewendet. Für die präzise und objektive Analyse der LEED-Messungen wurde eigens das Programm *LEEDLab* entwickelt und implementiert.

Die Ergebnisse des Systems Naphthalin auf Graphit zeigen, dass gerade Schichten aus organischen Molekülen in der Lage sind einen Polymorphismus mit einer Vielzahl von verschiedenen Phasen zu entwickeln. Speziell wurden mittels LEED sechs Phasen von Naphthalin auf Graphit identifiziert von denen nur zwei bisher in der Literatur bekannt waren. Drei von den bisweilen unbekannt Phasen (PoL1, PoL2 und PoL3) besitzen eine Point-on-Line Koinzidenz zum Substrat während die letzte (REC) der Orientierungsepitaxie zugeordnet werden kann. Dass gerade die REC die höchste Temperaturstabilität der beobachteten sechs Phasen aufweist gibt Anlass dazu das Konzept von starren Gittern bei der Beschreibung des Energiegewinns beim Wachstum solcher Schichten zu überdenken. Das temperatur- und bedeckungsabhängige Auftreten aller sechs beobachteten Phasen wurde detailliert dokumentiert und in einem komplexen Phasendiagramm zusammengefasst.

Coronen zeigt auf den Metallsubstraten Cu(111), Ag(111) und Ag(100) bei Raumtemperatur jeweils ein effektiv abstoßendes Verhalten der Moleküle untereinander. Zusammen mit der scheinbar niedrigen Korrugation der Molekül-Substrat-Wechselwirkung führt dies zur Ausbildung von hochgeordneten inkommensurablen Monolagenstrukturen, welche kontinuierlich ihre Gitterparameter je nach Bedeckungsgrad und Temperatur anpassen. Die STM-Untersuchungen auf den Substraten Ag(111) und Ag(100) ergaben, dass die Coronenmoleküle auch bei tiefen Temperaturen ($T \leq 1,2$ K) nicht immer in der dichtesten, kommensurablen Struktur kondensieren. Dies spricht für die Existenz einer energetischen Barriere, welche zunächst verhindert, dass die Moleküle ihren Abstand soweit verringern, wie es zur Bildung der kommensurablen Phasen notwendig ist. Auf Cu(111) konnte mittels STM festgestellt werden, dass die Moleküle in der kommensurablen Phase verkippt zur Substratoberfläche liegen. Da die Gitterkonstante der kommensurablen Phase auf Ag(111)

noch kleiner ist als auf Cu(111) wurde die Vermutung angestellt, dass die Moleküle auf diesem Substrat auch verkippt vorliegen, so dass der Wechsel von flachliegenden Molekülen (inkommensurable Phasen) zu vekippten Molekülen eine mögliche Erklärung für die energetische Barriere darstellt.

Ein Unterschied zwischen den kontinuierlich veränderbaren Phasen von Coronen auf Ag(111) und Cu(111) besteht in der für die Klassifizierung als Orientierungsepitaxie wichtigen Ausrichtung zum Substrat. Während die Strukturen auf beiden Substraten stets eine hexagonale Einheitszelle aufweisen, bleibt die Adsorbatausrichtung auf Ag(111) immer parallel zur Substratausrichtung, wohingegen die Ausrichtung der Adsorbateinheitszelle auf Cu(111) sich in Abhängigkeit von der Gitterkonstante ändert. Das zeigt, dass das Zusammenspiel der Gitterparameter von Adsorbat und Substrat trotz der inkommensurablen Relationen eine wichtige Rolle für das Wachstum solcher Schichten spielt.

Von dem System Coronen auf Graphen wurde in der Literatur bisher nur eine hochgeordnete, kommensurable Phase berichtet. In dieser Arbeit konnte selbige durch das Aufbringen von Molekülmengen größer als einem Monolagenäquivalent während der Deposition gebildet werden, jedoch relaxiert diese Struktur gleich nach Beendigung der Deposition und bildet letztendlich eine stabile inkommensurable Phase. Bei tiefen Temperaturen (< 100 K) wiederum ist die kommensurable Phase energetisch stabil. Unabhängig von der Art des äußeren Einflusses (Temperatur, Bedeckung) konnte ein fester Zusammenhang zwischen der kontinuierlich veränderbaren Adsorbatgitterkonstante und dem Domänendrehwinkel beobachtet werden. Eine (nicht nur qualitative) energetische Begründung konnte durch das erweiterte Meissner-Modell gegeben werden. Das in dieser Arbeit aufgegriffene und anschließend erweiterte Modell von Meissner *et al.* ist in der Lage den Energiegewinn für die inkommensurablen Strukturen von Coronen auf Graphen und auch das Verhalten bei Raumtemperatur (während der Deposition und Relaxation) zu beschreiben. Für $T = 0$ K sagt es die Bildung der kommensurablen Phase voraus. Es steht demnach nicht im Widerspruch zu den etablierten energetischen Betrachtungen, welche von starren Gitter ausgehen, sondern stellt vielmehr eine Erweiterung dar.

Perspektivisch würde ich erwarten, dass das erweiterte Meissner-Modell, angewendet auf die Systeme Coronen/Cu(111) und Coronen/Ag(111), die hier beobachteten unterschiedlichen Zusammenhänge von Gitterkonstante und Drehwinkel (bedeckungs- und temperaturabhängig) erklären kann. Auch weitere in dieser Arbeit nicht erwähnte Systeme bedürfen einer solchen Aufklärung. So z. B. zeigt eine vertikale Heterolage aus Coronen auf HBC auf dem Substrat EG in ersten Messungen (vgl. Abb. A.16 im Anhang A.V) ebenfalls eine zum Substrat inkommensurable Relation, wohingegen die zweite Lage aus Coronen kommensurabel zur ersten Lage aus HBC wächst.

Anhang

A.I Numerisch gestützte LEED-Auswertung

A.I.1 Systematische Fehler und deren Korrekturen

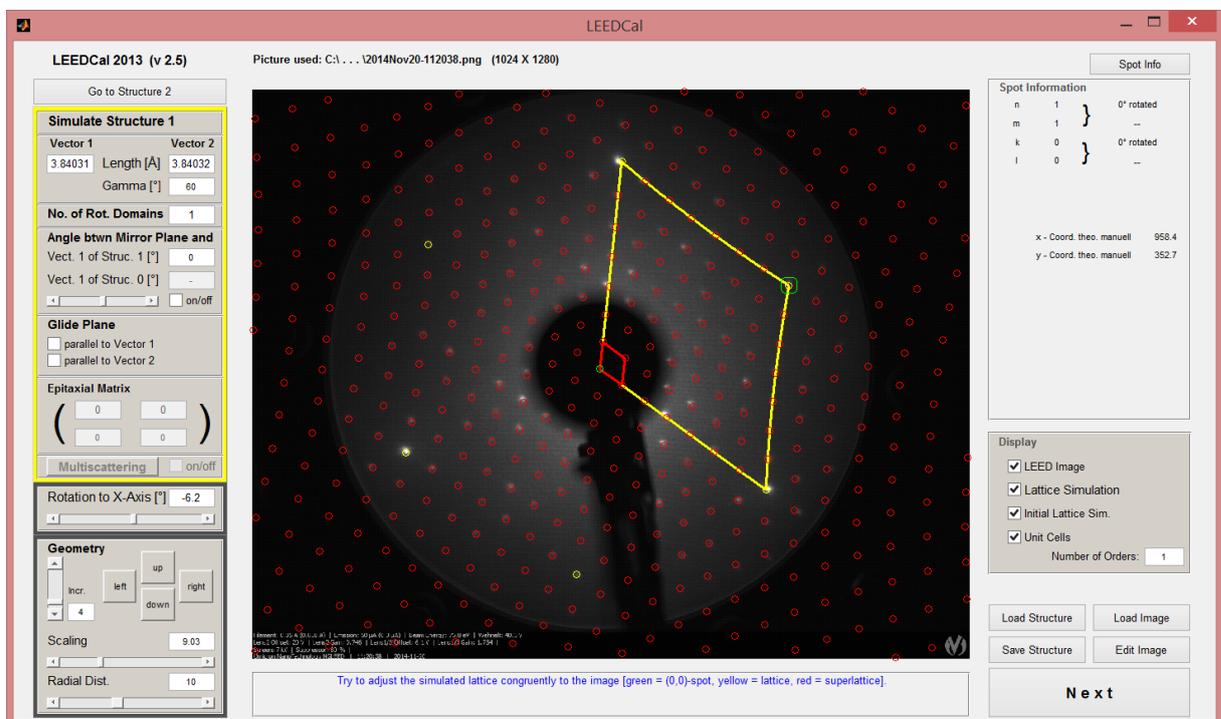


Abbildung A.1: Screenshot [46] von dem Programm *LEEDCal 2013 (v 2.5)*, nach der manuellen Anpassung der Simulation der bekannten Struktur einschließlich einer Kissenverzeichnung. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer Si(111)-7 × 7-Oberfläche bei $E_{\text{Beam}} = 75,6$ eV.

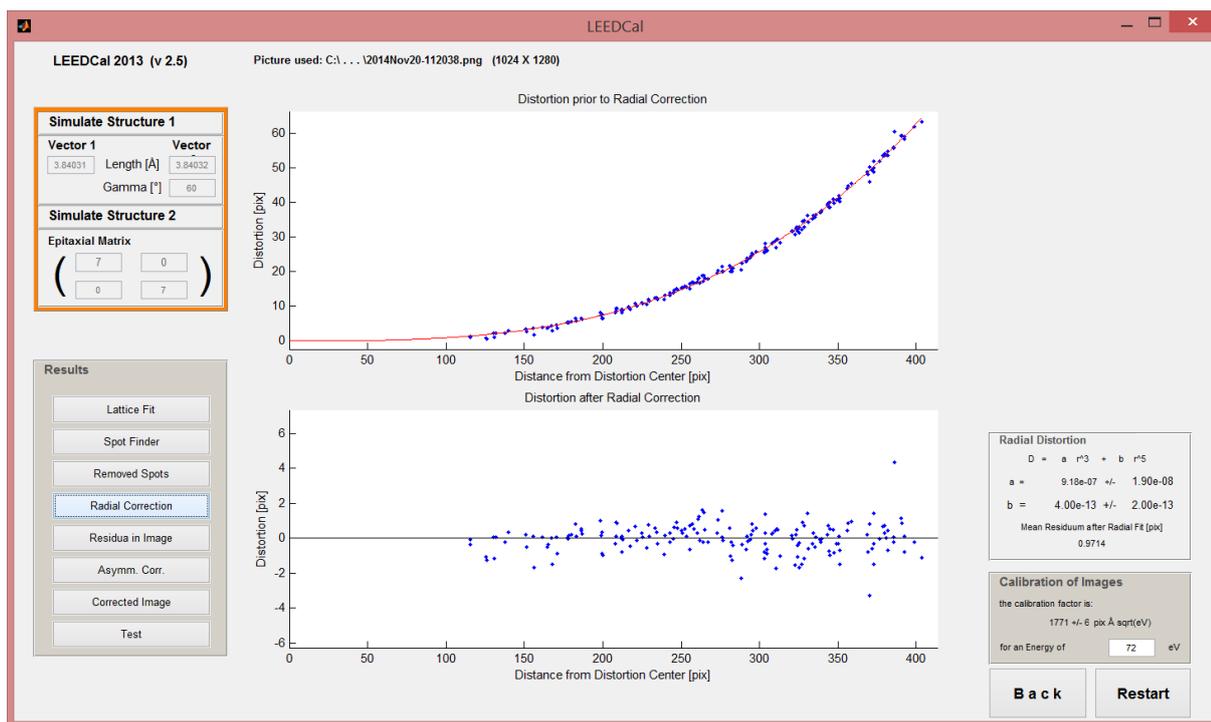


Abbildung A.2: Screenshot von dem Programm *LEEDCal 2013 (v 2.5)*, nach Analyse der Referenzaufnahme. Der Nutzer kann die Ergebnisse in diesem Schritt evaluieren. Gezeigt ist die Anzeigeoption für das Ergebnis der radialsymmetrischen Verzeichnung.

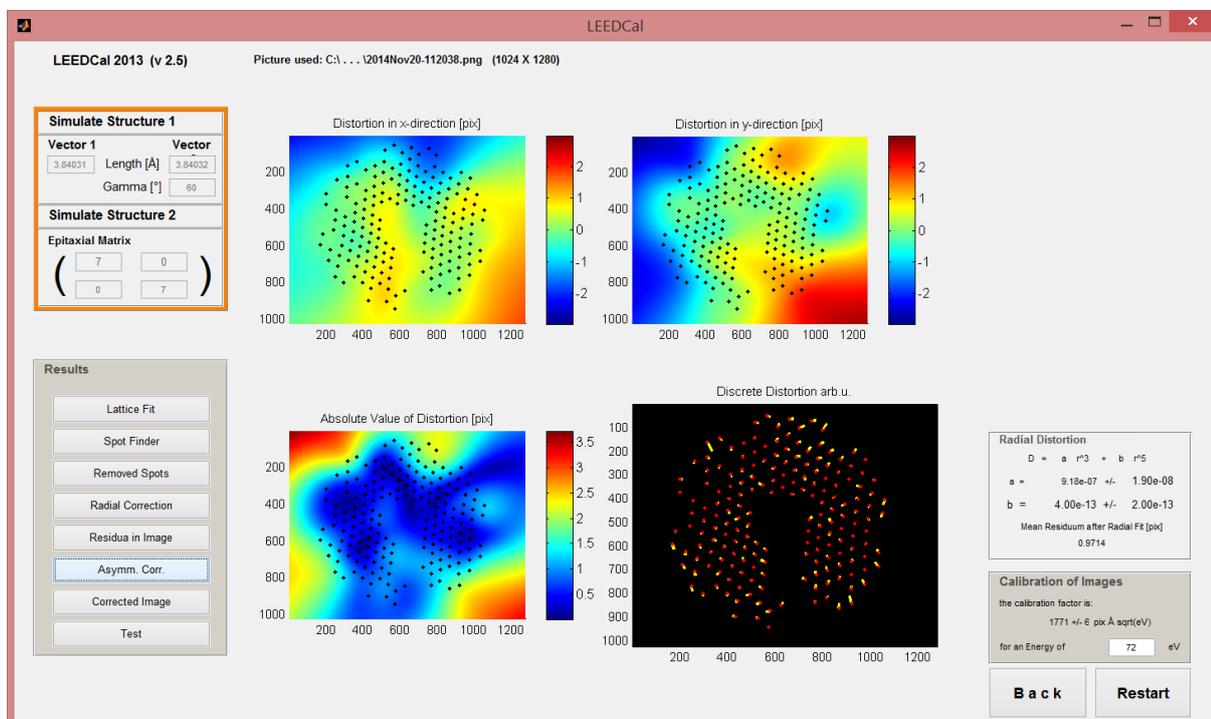


Abbildung A.3: Screenshot von dem Programm *LEEDCal 2013 (v 2.5)*, nach Analyse der Referenzaufnahme. Der Nutzer kann die Ergebnisse in diesem Schritt evaluieren. Gezeigt ist die Anzeigeoption für das Ergebnis der asymmetrischen Verzeichnung.

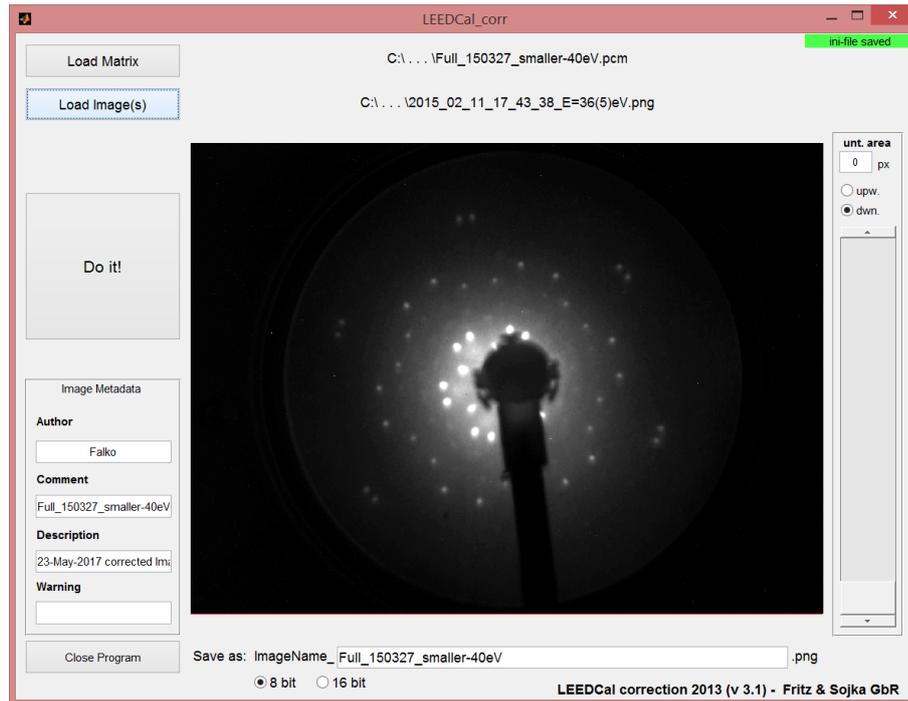


Abbildung A.4: Screenshot von dem Programm *LEEDCal_corr 2013 (v 3.1)* vor der Korrektur des ausgewählten Bildes. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 35,8 \text{ eV}$.

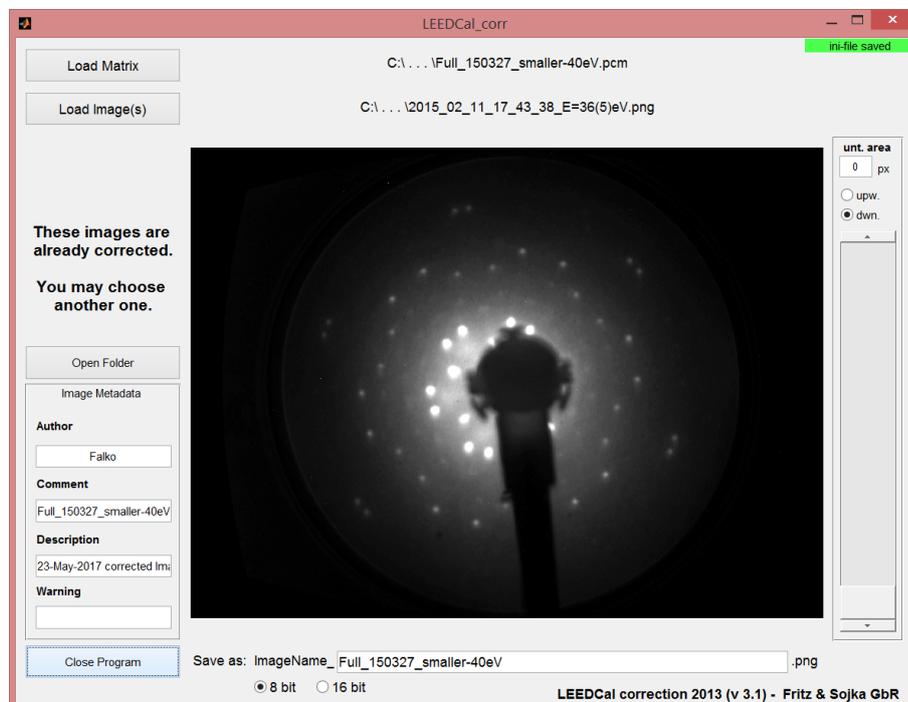


Abbildung A.5: Screenshot von dem Programm *LEEDCal_corr 2013 (v 3.1)* nach der Korrektur des ausgewählten Bildes. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 35,8 \text{ eV}$.

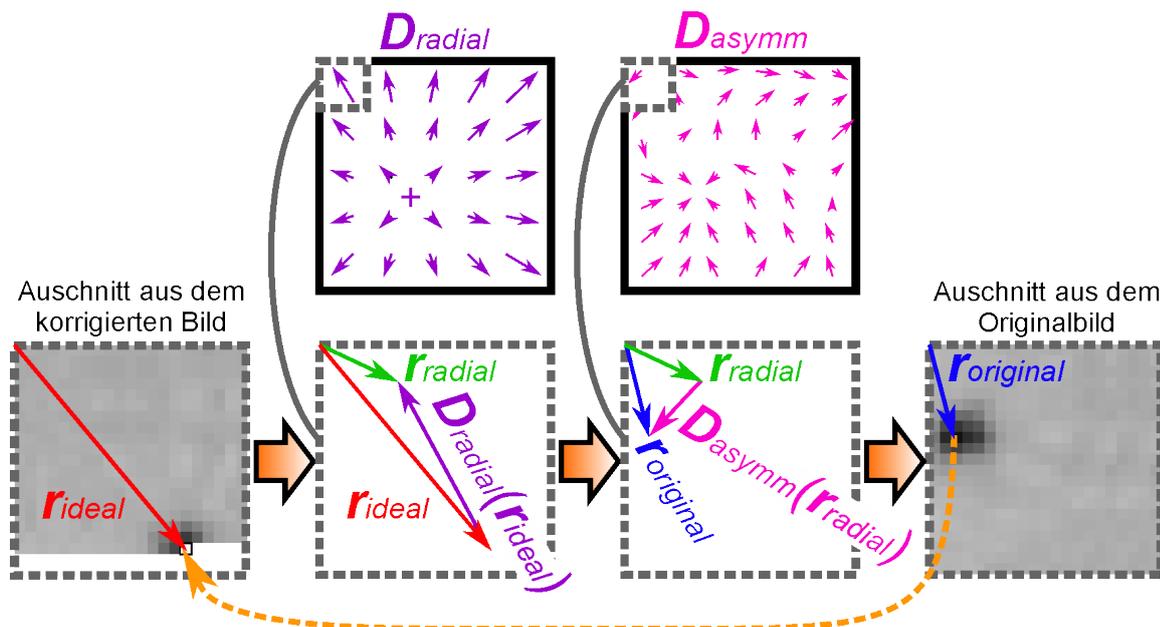


Abbildung A.6: Schematische Darstellung der Erstellung des korrigierten Bildes aus den Grauwerten des original Bildes und den mittels *LEEDCal* bestimmten Abbildungsvorschriften für die radials. Verz. $D_{radial}(\vec{r})$ und die asym. Verz. $D_{asymm}(\vec{r})$. Die Darstellung wurde der Referenz [A2] entnommen und adaptiert.

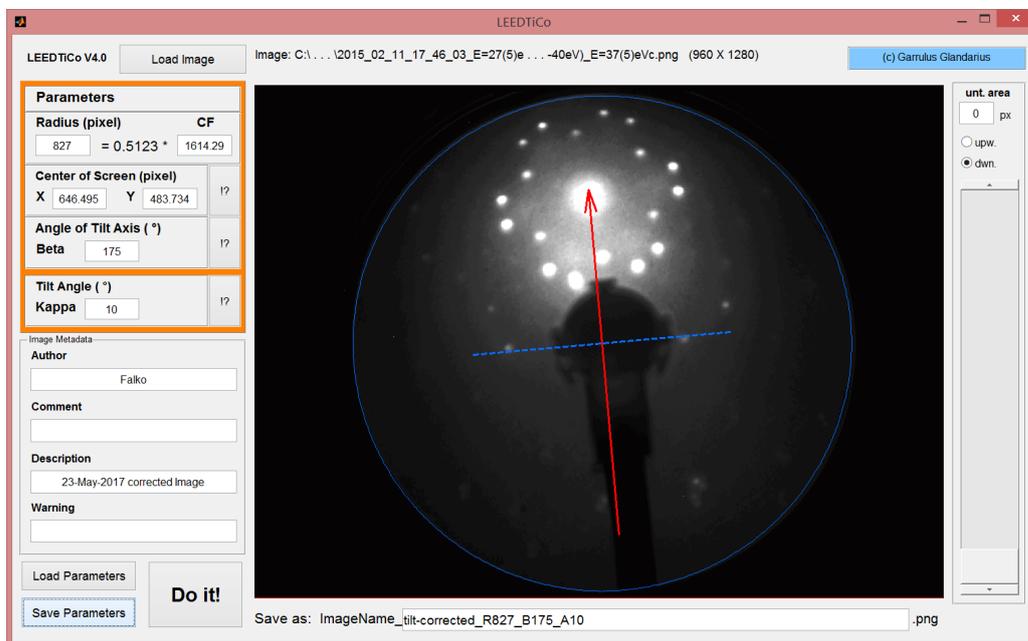


Abbildung A.7: Screenshot von dem Programm *LEEDTiCo V4* vor der Korrektur des ausgewählten Bildes. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 26,8 \text{ eV}$ und 10° Verkippung. Die Aufnahme wurde zuvor hinsichtlich der radials. Verz. und der asym. Verz. korrigiert.

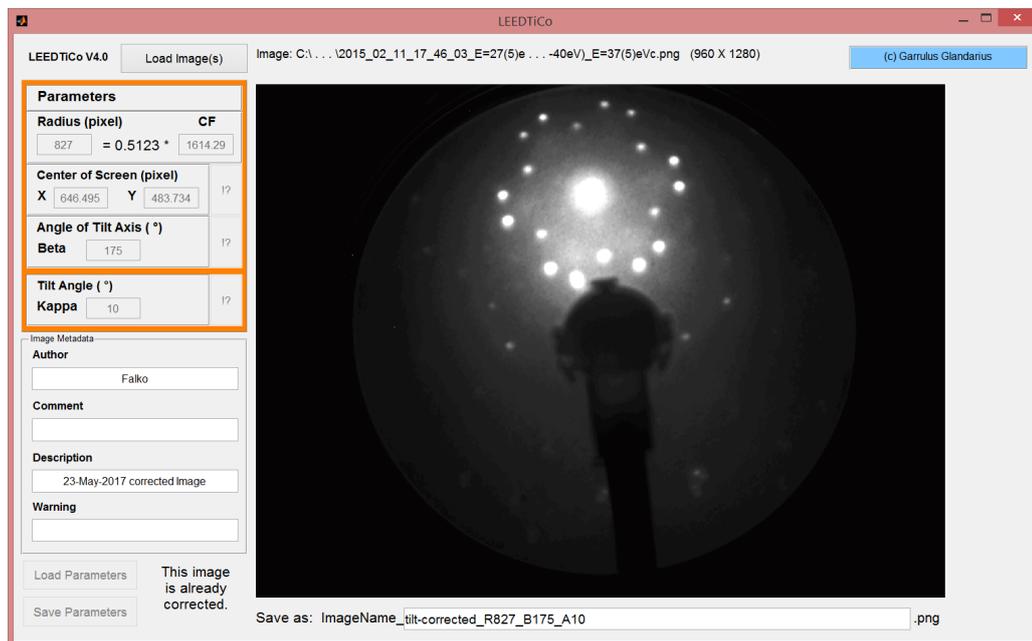


Abbildung A.8: Screenshot von dem Programm *LEEDTiCo V4* nach der Korrektur des ausgewählten Bildes. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 26,8 \text{ eV}$ und 10° Verkippung. Die Aufnahme wurde zuvor hinsichtlich der radials. Verz. und der asym. Verz. korrigiert.

A.1.2 Vermessung der Strukturen mittels LEEDLab

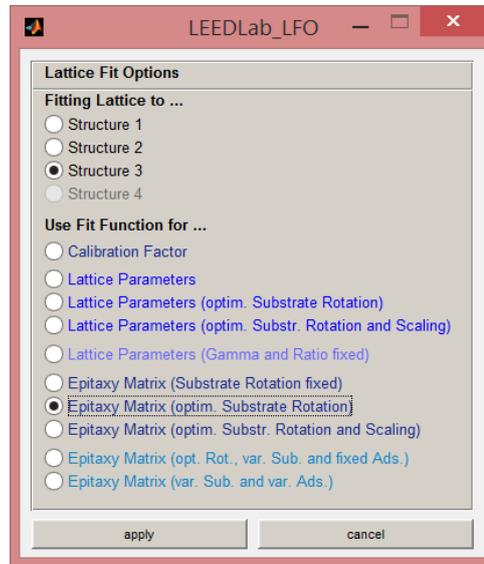


Abbildung A.9: Screenshot von dem Programm *LEEDLab 2015 (v 1.7)*. Angezeigt wird die Auswahl der möglichen Optimierungsroutinen für die Anpassung der Simulation an die gefundenen Reflexpositionen. Unter der Überschrift „Use Fit Function for ...“ sind von oben nach unten die Fitroutinen CF1, L1, L2, L3, L4, E1, E2, E3, S1 und S2 aufgelistet (siehe Erklärung im Text im Unterabschnitt 2.4.2).

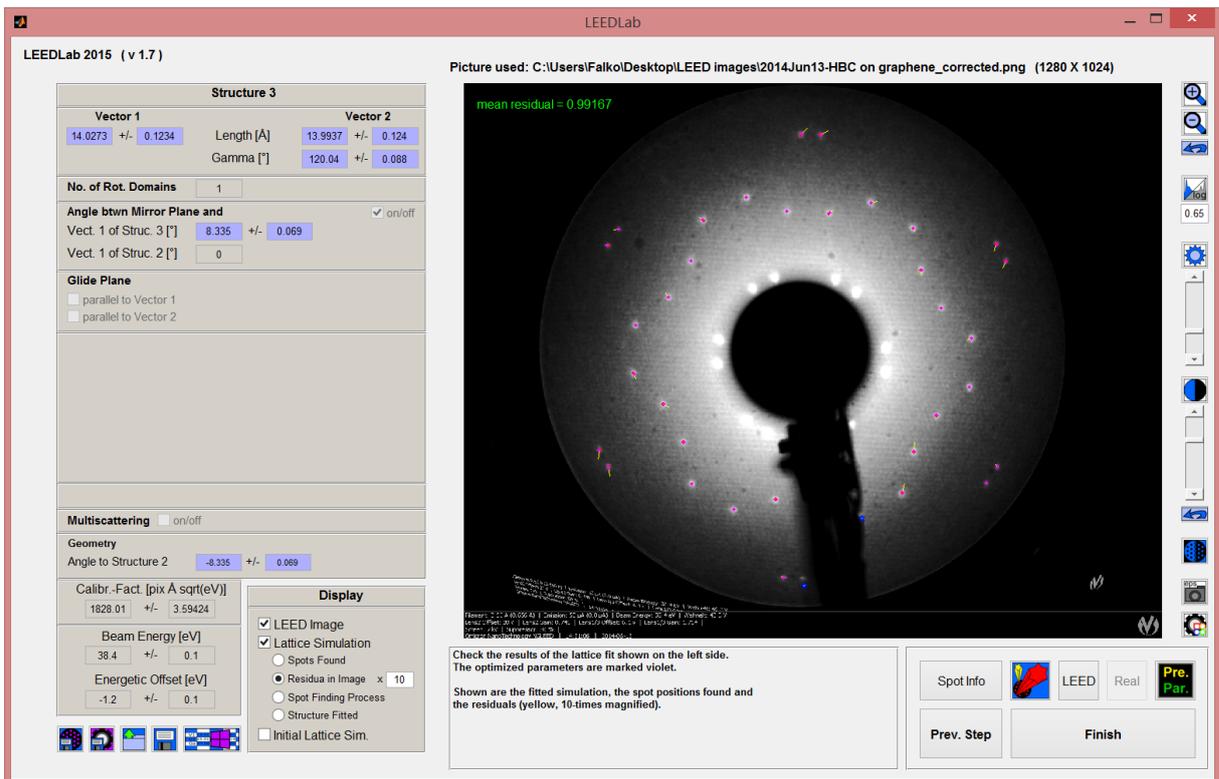


Abbildung A.10: Screenshot von dem Programm *LEEDLab 2015 (v 1.7)* nach dem die Simulation mittels der Routine L2 (keine Rotationsdomänen) angepasst wurde. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$.

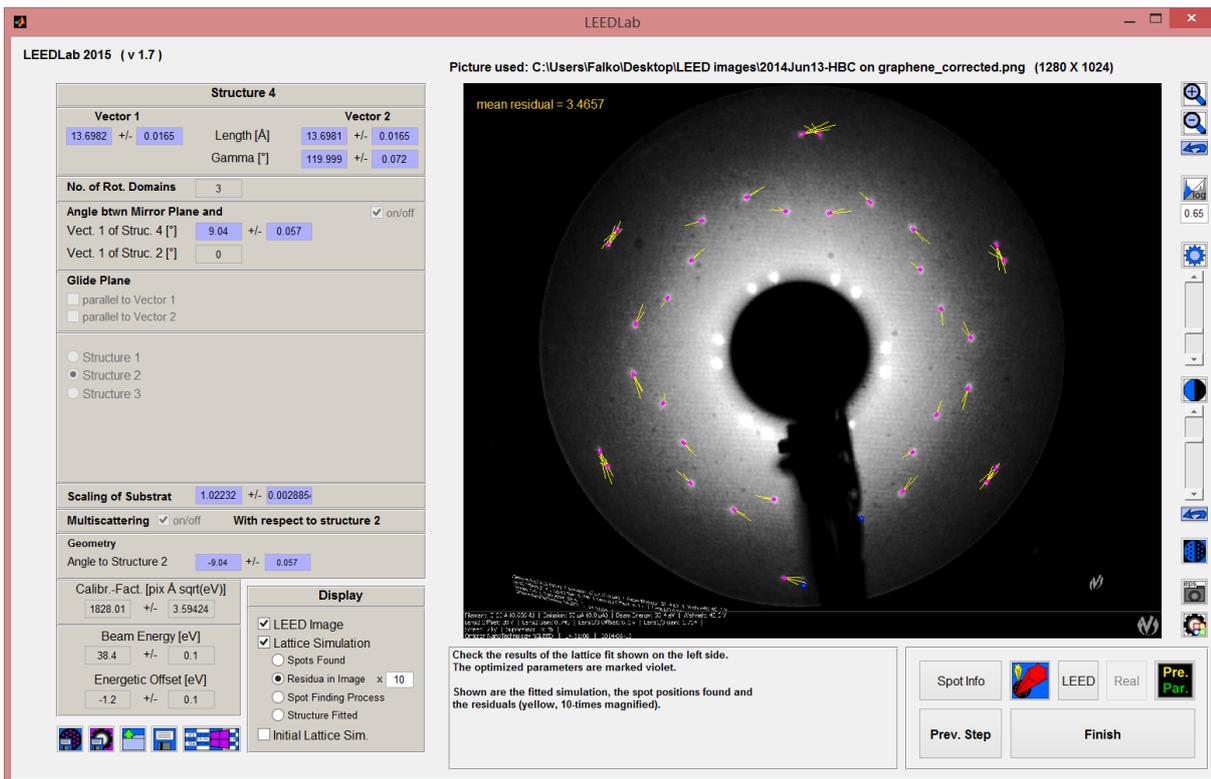


Abbildung A.11: Screenshot von dem Programm *LEEDLab 2015 (v 1.7)* nach dem die Simulation mittels der Routine L3 (drei Rotationsdomänen und Mehrfachstreuung) angepasst wurde. Die geladene LEED-Aufnahme stammt von einem MCP-LEED und zeigt das Beugungsbild einer HBC-Monolage auf epitaktischem Graphen bei $E_{\text{Beam}} = 37,2 \text{ eV}$.

A.II Naphthalin auf natürlichem Graphit

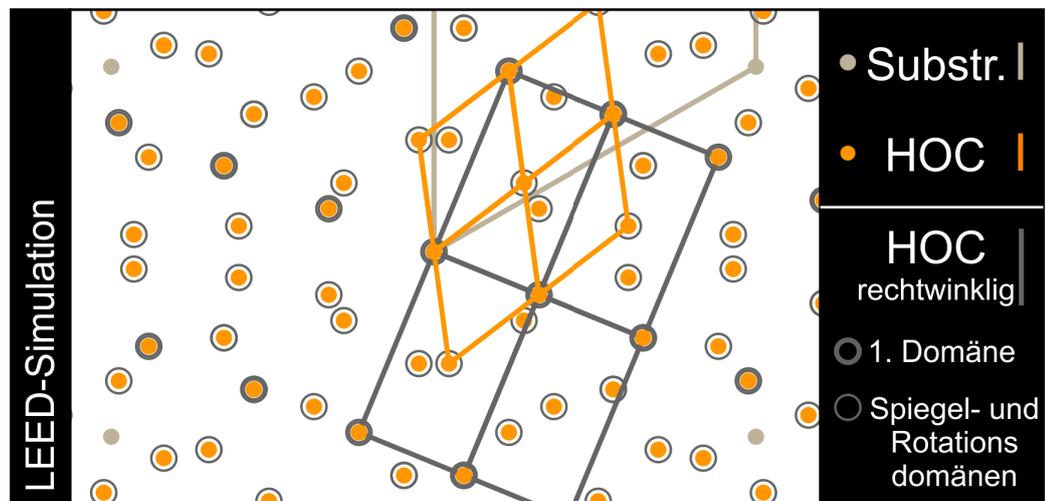


Abbildung A.12: LEED-Simulation der HOC als hexagonale (orange) und als rechteckige (dunkelgrau) Struktur. Der Zusammenhang zwischen den beiden Strukturen wird durch Gleichung 3.1 beschrieben. Eine solche rechteckige Struktur erzeugt auf einem dreizähligen Substrat das (geometrisch) gleiche Beugungsmuster wie die hexagonale Struktur auf dem gleichen Substrat, wenn alle Spiegel- und Rotationsdomänen auftreten.

A.III Coronen auf metallischen und isolierenden Substraten

Tabelle A.1: Übersicht der beobachteten Phasen von Coronen ($C_{24}H_{12}$) auf den Substraten Ag(111), Cu(111), Ag(100) und KCl/Ag(100) sowie einer ausgewählten Volumenkristallebene. Die Definitionen der Menge von einem Monolagenäquivalent (1 MLE) sind für die verschiedenen Substrate unterschiedlich und können dem Text entnommen werden.

Substrat/ Menge	Epitaxiematrix	Gitterk. (Å)	Γ^a und θ^b (°)	ρ^c (nm ⁻²) und N^d
Ag(111) 0,82 MLE	<i>Ring</i>	d^{1D} : 12,7(2)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Ag(111) 0,88 MLE	<i>Ring</i>	d^{2D} : 12,9(2)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Ag(111) 0,91 MLE	$\begin{pmatrix} 4,38(4) & 0 \\ 0 & 4,38(4) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 12,66(11) $ \vec{a}_2 $: 12,66(11)	Γ : 120,0 θ : 0,0	0,72 1
Ag(111) 0,94 MLE	$\begin{pmatrix} 4,24(2) & 0 \\ 0 & 4,24(2) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 12,23(7) $ \vec{a}_2 $: 12,23(7)	Γ : 120,0 θ : 0,0	0,77 1
Ag(111) 0,97 MLE	$\begin{pmatrix} 4,10(2) & 0 \\ 0 & 4,10(2) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 11,84(5) $ \vec{a}_2 $: 11,84(5)	Γ : 120,0 θ : 0,0	0,82 1
Ag(111) ≥ 1 MLE	$\begin{pmatrix} 4,01(1) & 0 \\ 0 & 4,01(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 11,54(8) $ \vec{a}_2 $: 11,54(8)	Γ : 120,0 θ : 0,0	0,87 1
Cu(111) 0,78 MLE	<i>Ring</i>	d^{1D} : 12,5(2)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Cu(111) 0,89 MLE	<i>Ring</i>	d^{2D} : 12,5(2)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Cu(111) 0,96 MLE	$\begin{pmatrix} 5,056(8) & 0,985(8) \\ -0,985(8) & 4,072(8) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 11,87(15) $ \vec{a}_2 $: 11,87(15)	Γ : 120,0 θ : 10,6(1)	0,82 1
Cu(111) ≥ 1 MLE	$\begin{pmatrix} 5,004(7) & 0,999(7) \\ -0,999(7) & 4,006(7) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 11,71(5) $ \vec{a}_2 $: 11,71(5)	Γ : 120,0 θ : 10,7(1)	0,84 1
Ag(100) 0,6 MLE	<i>Ring</i>	d^{2D} : 15,8(2)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Ag(100) 1 MLE	$\begin{pmatrix} 4,00(2) & 1,00(2) \\ -3,01(1) & 3,01(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 11,92(5) $ \vec{a}_2 $: 12,29(3)	Γ : 121,03(26) θ : 13,97(25)	0,80 1
KCl(100) 1 MLE* <i>bei 80 K</i>	$\begin{pmatrix} 7,00(1) & 0,00(1) \\ 0,00(1) & 1,00(1) \end{pmatrix}$	$ \vec{a}_1 $: 31,0(5) $ \vec{a}_2 $: 4,42(7)	Γ : 90,0 θ : 0,0	3,07 4
(001)- Ebene ^e		$ \vec{a} $: 16,094 $ \vec{b} $: 4,690	Γ : 90,0	2,65 2

^a Winkel zwischen den Gittervektoren des Adsorbates \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

^b Winkel zwischen dem ersten Substratgittervektor \vec{s}_1 und dem ersten Adsorbategittervektor \vec{a}_1 .

^c Molekulare Flächendichte unter Berücksichtigung der Anzahl N der Moleküle je Einheitszelle.

^d angenommene Anzahl der Moleküle je Einheitszelle.

^e Volumenkristalldaten aus Ref. 25 bei $T = 293$ K.

^{1D} eindimensional berechneter realer Abstand (vgl. Abschnitt 4.2).

^{2D} zweidimensional berechneter realer Abstand (vgl. Abschnitt 4.2).

* ein Monolagenäquivalent nach der Definition wie auf dem Ag(100)-Substrat.

A.IV Coronen auf Graphen

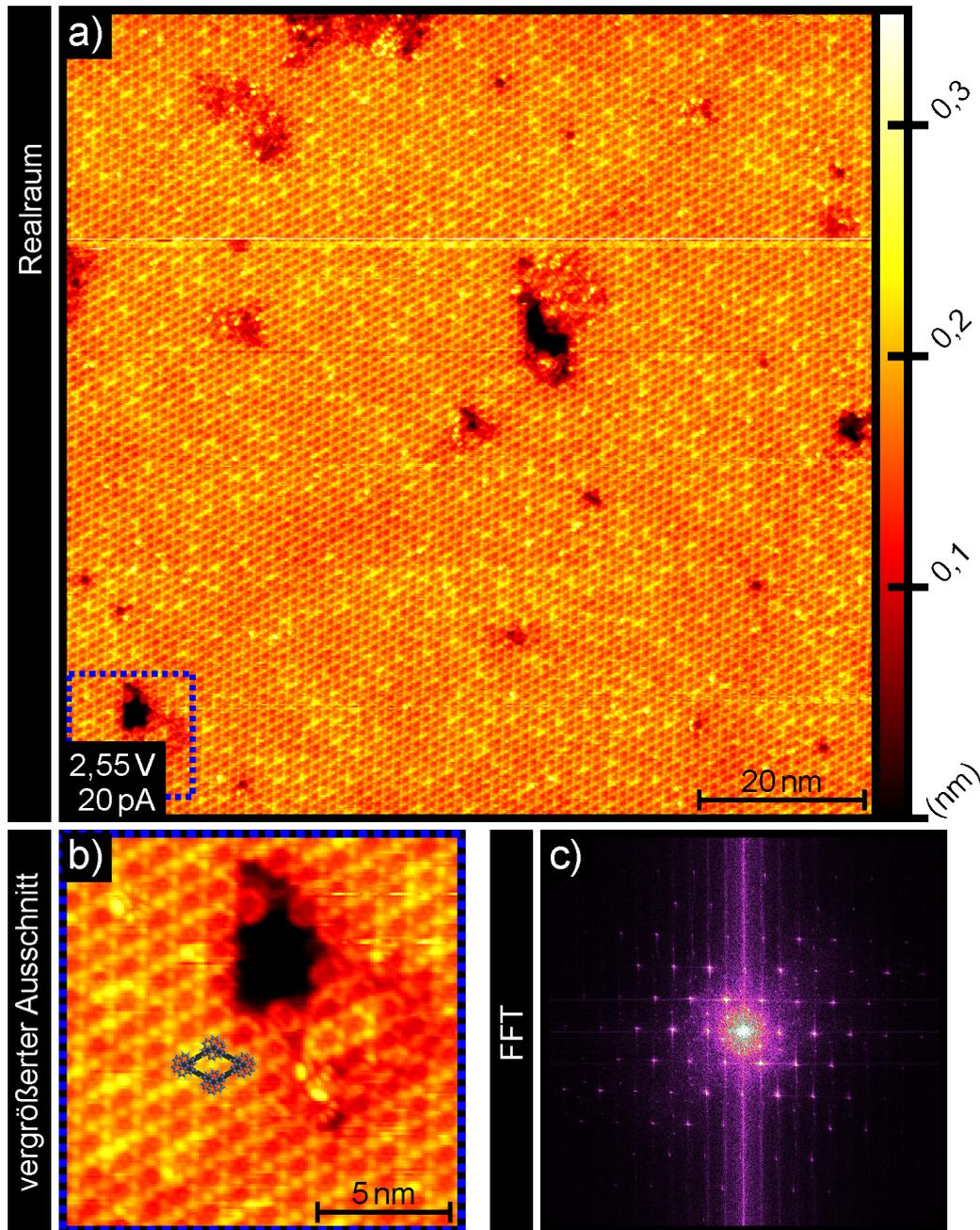


Abbildung A.13: Coronen auf Graphen/SiC(0001), STM-Aufnahme von $< 0,8$ MLE und deren Fouriertransformierte. $C_{24}H_{12}$ wurde bei Raumtemperatur abgeschieden und im STM auf $T = 1,2$ K abgekühlt. Die Aufnahmen zeigen submolekulare Auflösungen. (a) $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, $U_{bias} = 2,55 \text{ V}$, $I_t = 20 \text{ pA}$. Das gestrichelte blaue Quadrat markiert den in (b) vergrößert dargestellten Ausschnitt. (b) Vergrößertes Ausschnitt. Eine Einheitszelle mit maßstabgerechten Molekülen ist eingezeichnet. (c) Fouriertransformierte von der in (a) dargestellten Aufnahme. Die Reflexe können der kommensurablen Phase vom Coronen auf Graphen und der (6×6) -Überstruktur von SiC(0001) sowie deren gemeinsamen Moiré-Kontrast zugeordnet werden.

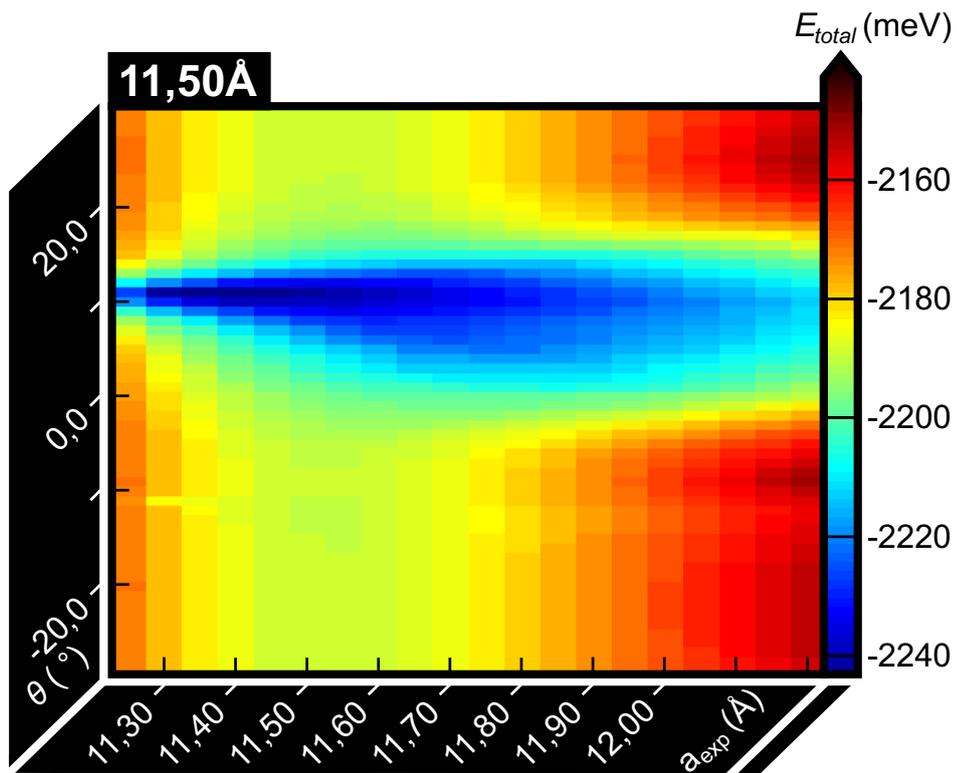


Abbildung A.14: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} nach dem erweiterten Meissner-Modell bei $E_{Temp} = 0$ meV für $a_{min,set} = 11,50$ Å. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänendrehwinkel $-30^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} .

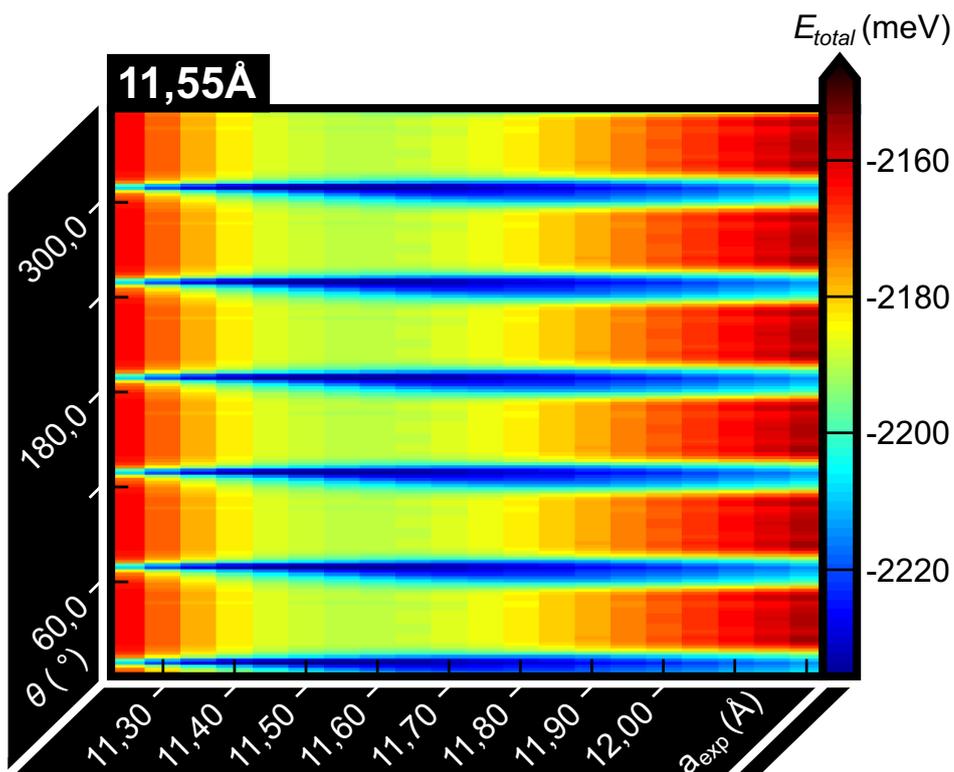


Abbildung A.15: Coronen auf Graphen, berechneter Energiegewinn E_{total} nach dem erweiterten Meissner-Modell bei $E_{Temp} = 0$ meV für $a_{min,set} = 11,55$ Å. Dargestellt ist der Energiegewinn E_{total} über dem Domänendrehwinkel $0^\circ \leq \theta \leq 360^\circ$ und der mittleren Gitterkonstanten a_{exp} .

A.V Ausblick

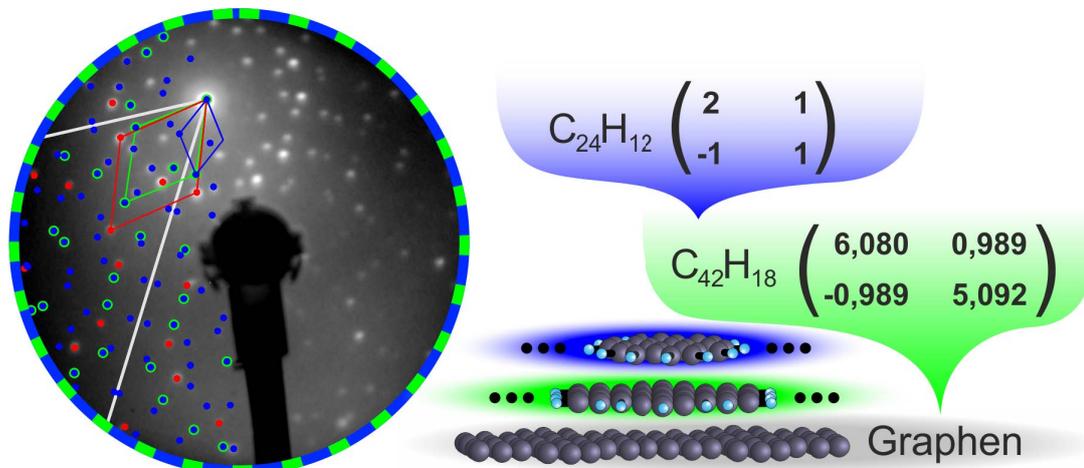


Abbildung A.16: Coronen auf HBC auf EG. Strukturanalyse mittels LEED bei $T = 80\text{ K}$. $E_{\text{Beam}} = 30,5\text{ eV}$. Die Probenoberfläche wurde 10° zur Beobachtungsrichtung verkippt. Die Substrateinheitszelle ist weiß eingezeichnet. Die LEED-Aufnahme ist halbseitig mit der Simulation des Adsorbatbeugungsmusters (grün: inkommensurable Phase von HBC auf EG, rot: kommensurable Phase von Coronen auf EG, blau: kommensurable Phase von Coronen auf HBC) überlagert. Die rechts in der Abbildung angegebenen Epitaxiematrizen beschreiben jeweils die Relation zur direkt darunter liegenden Schicht (Coronen \rightarrow HBC, HBC \rightarrow EG).

Literaturverzeichnis

- [1] *Technologie on Heliatek online*. URL: <http://www.heliatek.com/de/heliafilm/technologie> (2017-06-13).
- [2] *Einzigartig on Heliatek online*. URL: <http://www.heliatek.com/de/heliafilm/unique> (2017-06-13).
- [3] J. La, Y. Bae, Y. Kim, J. Ryu, Y. Park, A. Lim, K. Jeong, and Y. Choi: *Foldable device and method of controlling the same* (2016). US Patent App. 14/953,670.
- [4] J. Franklin, S. Myers, B. Rappoport, S. Lynch, J. Ternus, and J. Wodrich: *Flexible electronic devices* (2015). US Patent 8,929,085.
- [5] S. Youn, H. Yang, S. Kwak, Y. Cho, S. Kwon, S. Lee, S. Jo, D. Kim, and A. Ha: *Flexible display substrate with wire in curved bending area* (2016). US Patent 9,318,427.
- [6] *Pressemitteilungen on Heliatek online*. URL: <http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132> (2017-06-13).
- [7] S. R. Forrest: *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*. Chem. Rev. **97**, 1793–1896 (1997).
- [8] M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada, and A. F. Garito: *Epitaxial Growth of Organic Thin Films by Organic Molecular Beam Epitaxy*. JJAP **28**, L306 (1989).
- [9] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher: *Properties of large organic molecules on metal surfaces*. Prog. Surf. Sci. **71**, 95–146 (2003).
- [10] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski: *Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111)*. Surf. Sci. **573**, 359–378 (2004).
- [11] N. Karl and C. Günther: *Structure and Ordering Principles of Ultrathin Organic Molecular Films on Surfaces of Layered Semiconductors Organic-on-Inorganic MBE*. Cryst. Res. Technol. **34**, 243–254 (1999).
- [12] D. E. Hooks, T. Fritz, and M. D. Ward: *Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates*. Adv. Mater. **13**, 227–241 (2001).
- [13] S. Barlow and R. Raval: *Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality*. Surface Science Reports **50**, 201–341 (2003).

- [14] S. C. B. Mannsfeld and T. Fritz: *Analysis of the substrate influence on the ordering of epitaxial molecular layers: The special case of point-on-line coincidence*. Phys. Rev. B **69**, 075416 (2004).
- [15] W. Brütting: *Physics of organic semiconductors*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. (2005).
- [16] M. Gruenewald: *Templated Epitaxial Growth and Doping of Organic Thin Films*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2016).
- [17] J. W. Verhoeven: *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure and Applied Chemistry (2009).
- [18] N. Nijegorodov, R. Mabbs, and W. Downey: *Evolution of absorption, fluorescence, laser and chemical properties in the series of compounds perylene, benzo(ghi)perylene and coronene*. Spectrochim. Acta, Part A **57**, 2673–2685 (2001).
- [19] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson: *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. Organic Electronics **10**, 515 – 520 (2009).
- [20] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, and K. Müllen: *Big Is Beautiful—“Aromaticity” Revisited from the Viewpoint of Macromolecular and Supramolecular Benzene Chemistry*. Chem. Rev. **101**, 1267–1300 (2001).
- [21] S. C. Capelli, A. Albinati, S. A. Mason, and B. T. M. Willis: *Molecular Motion in Crystalline Naphthalene: Analysis of Multi-Temperature X-Ray and Neutron Diffraction Data*. J. Phys. Chem. A **110**, 11695–11703 (2006).
- [22] M. Baba, Y. Kowaka, U. Nagashima, T. Ishimoto, H. Goto, and N. Nakayama: *Geometrical structure of benzene and naphthalene: Ultrahigh-resolution laser spectroscopy and ab initio calculation*. J. Chem. Phys. **135**, 054305 (2011).
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox: *Gaussian 09 Revision A.02* (2009). Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [24] R. Scholl and K. Meyer: *Synthese des anti-diperi-Dibenz-coronens und dessen Abbau zum Coronen (Hexabenzobenzol)*. Eur. J. Inorg. Chem **65**, 902–915 (1932).

- [25] T. Echigo, M. Kimata, and T. Maruoka: *Crystal-chemical and carbon-isotopic characteristics of karpatite $C_{24}H_{12}$ from the Picacho Peak Area, San Benito County, California: Evidences for the hydrothermal formation*. Am. Mineral. **92**, 1262–1269 (2007).
- [26] X.-G. Lu and Q. Chen: *A CALPHAD Helmholtz energy approach to calculate thermodynamic and thermophysical properties of fcc Cu*. Philos. Mag. **89**, 2167–2194 (2009).
- [27] L. Liu and W. A. Bassett: *Compression of Ag and phase transformation of NaCl* **44**, 1475–1479 (1973).
- [28] M. Müller, J. Ikononov, and M. Sokolowski: *Structure of Epitaxial Layers of KCl on Ag(100)*. Surf. Sci. **605**, 1090–1094 (2011).
- [29] R. W. Lynch and H. G. Drickamer: *Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride*. J. Chem. Phys. **44**, 181 (1966).
- [30] H. Strunz and E. H. Nickel: *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-structural Mineral Classification System*, vol. 9 (2001).
- [31] M. Meissner: *Non-Commensurate Epitaxy of Organic Layers*. Dissertation (2016).
- [32] S. C. B. Mannsfeld, K. Leo, and T. Fritz: *Line-on-Line Coincidence: A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers*. Phys. Rev. Lett. **94**, 056104 (2005).
- [33] S. C. B. Mannsfeld and T. Fritz: *Advanced Modelling of Epitaxial Ordering of Organic Layers on Crystalline Surfaces*. Mod. Phys. Lett. B **20**, 585–605 (2006).
- [34] R. Forker, M. Meissner, and T. Fritz: *Classification of epitaxy in reciprocal and real space: rigid versus flexible lattices*. Soft Matter **13**, 1748–1758 (2017).
- [35] G. Binnig and H. Rohrer: *Scanning Tunneling Microscopy*. Surf. Sci. **126**, 236–244 (1983).
- [36] J. Li, W.-D. Schneider, and R. Berndt: *Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)*. Phys. Rev. B **56**, 7656–7659 (1997).
- [37] D. Nečas and P. Klapetek: *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Cent. Eur. J. Phys. **10**, 181–188 (2012).
- [38] C. Davisson and L. H. Germer: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev. **30**, 705–740 (1927).
- [39] M. A. Van Hove: *Surface Crystallography with Low-Energy Electron Diffraction*. Proceedings: Mathematical and Physical Sciences **442**, 61–72 (1993).
- [40] U. Scheithauer, G. Meyer, and M. Henzler: *A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis*. Surf. Sci. **178**, 441–451 (1986).
- [41] P. Zahl and M. Horn-von Hoegen: *Third-generation conical spot profile analyzing low-energy electron diffraction*. Rev. Sci. Instrum. **73**, 2958–2962 (2002).

- [42] M. P. Seah and W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).
- [43] M. A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P. J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, and G. A. Somorjai: *Automated determination of complex surface structures by LEED*. Surf. Sci. Rep. **19**, 191–229 (1993).
- [44] J. Giergiel, A. W. Pang, H. Hopster, X. Guo, S. Y. Tong, and D. Weller: *Surface structure of epitaxial Gd(0001) films on W(110) studied by quantitative LEED analysis*. Phys. Rev. B **51**, 10201–10204 (1995).
- [45] F. Sojka: *Quantifizierung von LEED-Aufnahmen für Untersuchungen an organischen Dünnschichten*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2011).
- [46] „Screenshot“ on Duden online. URL: <http://www.duden.de/node/801983/revisions/1087271/view> (2017-05-23).
- [47] E. Bauer: *Multiple scattering versus superstructures in low energy electron diffraction*. Surf. Sci. **7**, 351 – 364 (1967).
- [48] F. Jona, R. F. Lever, and J. B. Gunn: *Comments on multiple scattering versus superstructures in low energy electron diffraction by E. Bauer*. Surf. Sci. **9**, 468 (1968).
- [49] W. Hendel, Z. H. Khan, and W. Schmidt: *Hexa-peri-benzocoronene, A Candidate for the Origin of the Diffuse Interstellar Visible Absorption Bands?* Tetrahedron **42**, 1127–1134 (1986).
- [50] U. Zimmermann and N. Karl: *Epitaxial growth of coronene and hexa-peri-benzocoronene on MoS₂(0001) and graphite (0001): a LEED study of molecular size effects*. Surf. Sci. **268**, 296–306 (1992).
- [51] T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, C. Kübel, K. Müllen, and K. Leo: *Direct observation of organic–organic heteroepitaxy: perylene-tetracarboxylic-dianhydride on hexa-peri-benzocoronene on highly ordered pyrolytic graphite*. Surf. Sci. **445**, 358–367 (2000).
- [52] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri: *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. Nat. Methods **9**, 671–675 (2012).
- [53] K. Růžička, M. Fulem, and V. Růžička: *Recommended Vapor Pressure of Solid Naphthalene*. J. Chem. Eng. Data **50**, 1956–1970 (2005).
- [54] T. Yamada, Y. Takano, M. Isobe, K. Miyakubo, and T. Munakata: *Growth and adsorption geometry of naphthalene overlayers on HOPG studied by low-temperature scanning tunneling microscopy*. Chem. Phys. Lett. **546**, 136–140 (2012).
- [55] T. Yamada, M. Shibuta, Y. Ami, Y. Takano, A. Nonaka, K. Miyakubo, and T. Munakata: *Novel Growth of Naphthalene Overlayer on Cu(111) Studied by STM, LEED, and 2PPE*. J. Phys. Chem. C **114**, 13334–13339 (2010).

- [56] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller: *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nat. Mater. **8**, 203–207 (2009).
- [57] Q. Guo, A. Paulheim, M. Sokolowski, H. Aldahhak, E. Rauls, and W. G. Schmidt: *Adsorption of PTCDA on Terraces and at Steps Sites of the KCl(100) Surface*. J. Phys. Chem. C **118**, 29911–29918 (2014).
- [58] S. Torbrügge, O. Schaff, and J. Rychen: *Application of the KolibriSensor to combined atomic-resolution scanning tunneling microscopy and noncontact atomic-force microscopy imaging*. J. Vac. Sci. Technol. B **28**, C4E12–C4E20 (2010).
- [59] R. Wehlitz, P. N. Juranić, K. Collins, B. Reilly, E. Makoutz, T. Hartman, N. Appathurai, and S. B. Whitfield: *Photoemission of Cooper Pairs from Aromatic Hydrocarbons*. Phys. Rev. Lett. **109**, 193001 (2012).
- [60] J. L. Gland and G. A. Somorjai: *Low energy electron diffraction and work function studies of benzene, naphthalene and pyridine adsorbed on Pt(111) and Pt(100) single crystal surfaces*. Surf. Sci. **38**, 157–186 (1973).
- [61] L. E. Firment and G. A. Somorjai: *The surface structures of vapor-grown ice and naphthalene crystals studied by low-energy electron diffraction*. Surf. Sci. **55**, 413–426 (1976).
- [62] L. E. Firment and G. A. Somorjai: *Low energy electron diffraction studies of the surfaces of molecular crystals (ice, ammonia, naphthalene, benzene)*. Surf. Sci. **84**, 275–294 (1979).
- [63] D. Dahlgren and J. C. Hemminger: *Symmetry extinction of LEED beams for naphthalene adsorbed on Pt(111)*. Surf. Sci. **109**, L513–L518 (1981).
- [64] R. F. Lin, R. J. Koestner, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai: *The adsorption of benzene and naphthalene on the Rh(111) surface: A LEED, AES and TDS study*. Surf. Sci. **134**, 161–183 (1983).
- [65] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. K. Brown, and C. Wöll: *Real-Space Imaging of the Molecular Organization of Naphthalene on Pt(111)*. Phys. Rev. Lett. **66**, 48–51 (1991).
- [66] V. M. Hallmark, S. Chiang, and C. Wöll: *Molecular imaging of ordered and disordered naphthalene on Pt(111)*. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1111–1114 (1991).
- [67] L.-J. Wan and K. Itaya: *In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Benzene, Naphthalene, and Anthracene Adsorbed on Cu(111) in Solution*. Langmuir **13**, 7173–7179 (1997).
- [68] S.-L. Yau, Y.-G. Kim, and K. Itaya: *High-Resolution Imaging of Aromatic Molecules Adsorbed on Rh(111) and Pt(111) in Hydrofluoric Acid Solution: In Situ STM Study*. J. Phys. Chem. B **101**, 3547–3553 (1997).

- [69] S. Lukas, S. Vollmer, G. Witte, and C. Wöll: *Adsorption of acenes on flat and vicinal Cu(111) surfaces: Step induced formation of lateral order*. J. Chem. Phys. **114**, 10123–10130 (2001).
- [70] W. Zhao, W. Wei, and J. M. White: *Two-photon photoemission spectroscopy: naphthalene on Cu(111)*. Surf. Sci. **547**, 374–384 (2003).
- [71] W. X. Huang and J. M. White: *Growth and Orientation of Naphthalene Films on Ag(111)*. J. Phys. Chem. B **108**, 5060–5065 (2004).
- [72] C. Morin, D. Simon, and P. Sautet: *Trends in the Chemisorption of Aromatic Molecules on a Pt(111) Surface: Benzene, Naphthalene, and Anthracene from First Principles Calculations*. J. Phys. Chem. B **108**, 12084–12091 (2004).
- [73] J. Inukai, M. Wakisaka, and K. Itaya: *Adlayer of Naphthalene on Rh(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy*. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4554–4556 (2004).
- [74] J. M. Gottfried, E. K. Vestergaard, P. Bera, and C. T. Campbell: *Heat of Adsorption of Naphthalene on Pt(111) Measured by Adsorption Calorimetry*. J. Phys. Chem. B **110**, 17539–17545 (2006).
- [75] G. Tzvetkov, N. Schmidt, T. Strunskus, C. Wöll, and R. Fink: *Molecular adsorption and growth of naphthalene films on Ag(100)*. Surf. Sci. **601**, 2089–2094 (2007).
- [76] T. Rockey and H.-L. Dai: *Adsorbate-substrate bonding and the growth of naphthalene thin films on Ag(111)*. Surf. Sci. **601**, 2307–2314 (2007).
- [77] U. Bardi, S. Magnanelli, and G. Rovida: *LEED Study of Benzene and Naphthalene Monolayers Adsorbed on the Basal Plane of Graphite*. Langmuir **3**, 159–163 (1987).
- [78] T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato, and T. Munakata: *Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale: Naphthalene Overlayers on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Studied by Combination of Scanning Tunneling Microscopy and Two-Photon Photoemission*. J. Phys. Chem. C **118**, 1035–1041 (2014).
- [79] B. W. Holland and D. P. Woodruff: *Missing spots in low energy electron diffraction*. Surf. Sci. **36**, 488–493 (1973).
- [80] W. S. Yang and F. Jona: *Missing spots in low-energy electron-diffraction patterns*. Phys. Rev. B **29**, 899–906 (1984).
- [81] F. Bischoff, K. Seufert, W. Auwärter, S. Joshi, S. Vijayaraghavan, D. Écija, K. Diller, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, F. Allegretti, D. A. Duncan, F. Klappenberger, F. Blobner, R. Han, and J. V. Barth: *How Surface Bonding and Repulsive Interactions Cause Phase Transformations: Ordering of a Prototype Macrocyclic Compound on Ag(111)*. ACS Nano **7**, 3139–3149 (2013).
- [82] C. Wagner, D. Kasemann, C. Golnik, R. Forker, M. Esslinger, K. Müllen, and T. Fritz: *Repulsion between molecules on a metal: Monolayers and submonolayers of hexa-peri-hexabenzocoronene on Au(111)*. Phys. Rev. B **81**, 035423 (2010).

- [83] A. D. Novaco and J. P. McTague: *Orientational Epitaxy - the Orientational Ordering of Incommensurate Structures*. Phys. Rev. Lett. **38**, 1286–1289 (1977).
- [84] Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi, and H. Aoki: *Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 16476–16493 (2011).
- [85] B. Mahns, F. Roth, and M. Knupfer: *Absence of photoemission from the Fermi level in potassium intercalated picene and coronene films: Structure, polaron, or correlation physics?* J. Chem. Phys. **136**, 134503 (2012).
- [86] T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki: *Ab initio electronic structure of solid coronene: Differences from and commonalities to picene*. Phys. Rev. B **84**, 020507(R) (2011).
- [87] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, and Y. Kubozono: *Superconductivity in alkali-metal-doped picene*. Nature **464**, 76–79 (2010).
- [88] G. A. Artioli and L. Malavasi: *Superconductivity in metal-intercalated aromatic hydrocarbons*. J. Mater. Chem. C **2**, 1577–1584 (2014).
- [89] K. Walzer, M. Sternberg, and M. Hietschold: *Formation and characterization of coronene monolayers on HOPG(0001) and MoS₂(0001): a combined STM/STS and tight-binding study*. Surf. Sci. **415**, 376–384 (1998).
- [90] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, and M. Hietschold: *STM and STS of coronene on HOPG(0001) in UHV - adsorption of the smallest possible graphite flakes on graphite*. Anal. Bioanal. Chem. **374**, 685–687 (2002).
- [91] M. Hietschold, M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, T. G. Gopakumar, and G. W. Flynn: *Molecular structures on crystalline metallic surfaces - From STM images to molecular electronics*. Microelectron. Eng. **82**, 207–214 (2005).
- [92] L. Zhang, D. Shi, S. Du, L. Chi, H. Fuchs, and H.-J. Gao: *Structural Transition and Thermal Stability of a Coronene Molecular Monolayer on Cu(110)*. J. Phys. Chem. C **114**, 11180–11184 (2010).
- [93] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, and M. Hietschold: *Coronene on Ag(111) Investigated by LEED and STM in UHV*. J. Phys. Chem. B **106**, 4482–4485 (2002).
- [94] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross, and H. Fuchs: *Structural transitions of perylene and coronene on silver and gold surfaces: A molecular-beam epitaxy LEED study*. Phys. Rev. B **64**, 195418 (2001).
- [95] D. Shi, W. Ji, B. Yang, H. Cun, S. Du, L. Chi, H. Fuchs, W. A. Hofer, and H.-J. Gao: *Alternating the Crystalline Structural Transition of Coronene Molecular Overlayers on Ag(110) through Temperature Increase*. J. Phys. Chem. C **113**, 17643–17647 (2009).

- [96] M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, and R. Fasel: *Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes*. *Nature Chemistry* **3**, 61–67 (2010).
- [97] S. Gottardi, K. Müller, L. Bignardi, J. C. Moreno-López, T. A. Pham, O. Ivashenko, M. Yablonskikh, A. Barinov, J. Björk, P. Rudolf, and M. Stöhr: *Comparing Graphene Growth on Cu(111) versus Oxidized Cu(111)*. *Nano Letters* **15**, 917–922 (2015).
- [98] C. Sauer, M. Wießner, A. Schöll, and F. Reinert: *Observation of a molecule-metal interface charge transfer related feature by resonant photoelectron spectroscopy*. *New J. Phys.* **17**, 043016 (2015).
- [99] P. Yannoulis, R. Dudde, K. H. Frank, and E. E. Koch: *Orientation of aromatic hydrocarbons on metal surfaces as determined by NEXAFS*. *Surf. Sci.* **189-190**, 519–528 (1987).
- [100] I. N. Stranski and L. Krastanow: *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. *Monatsh. Chem.* **71**, 351–364 (1938).
- [101] F. C. Frank and J. H. van der Merwe: *One-dimensional dislocations. I. Static theory*. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, 205–216 (1949).
- [102] F. C. Frank and J. H. van der Merwe: *One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, 216–225 (1949).
- [103] F. C. Frank and J. H. van der Merwe: *One-dimensional dislocations. III. Influence of the second harmonic term in the potential representation, on the properties of the model*. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **200**, 125–134 (1949).
- [104] F. Stevens, D. Buehner, and T. P. Beebe Jr.: *Ordering of Adsorbed Organic Monolayers Confined in Molecule Corrals during Scanning Tunneling Microscopy Observation*. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6491–6496 (1997).
- [105] L. Liu, S. Liu, X. Chen, C. Li, J. Ling, X. Liu, Y. Cai, and L. Wang: *Switching Molecular Orientation of Individual Fullerene at Room Temperature*. *Sci. Rep.* **3**, 3062 (2013).
- [106] T. Dienel, C. Loppacher, S. C. B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz: *Growth-Mode-Induced Narrowing of Optical Spectra of an Organic Adlayer*. *Adv. Mater.* **20**, 959–963 (2008).
- [107] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach: *Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states*. *Surf. Sci.* **600**, 1240–1251 (2006).
- [108] P. R. Wallace: *The Band Theory of Graphite*. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [109] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. *Nature* **438**, 197–200 (2005).

- [110] C. L. Kane and E. J. Mele: *Quantum Spin Hall Effect in Graphene*. Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- [111] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, and A. H. MacDonald: *Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets*. Phys. Rev. B **74**, 165310 (2006).
- [112] A. K. Geim and K. S. Novoselov: *The rise of graphene*. Nat. Mater. **6**, 183–191 (2007).
- [113] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone: *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science **321**, 385–388 (2008).
- [114] F. Grey and J. Bohr: *A Symmetry Principle for Epitaxial Rotation*. Europhys. Lett. **18**, 717–722 (1992).
- [115] C. G. Shaw, S. C. Fain, and M. D. Chinn: *Observation of Orientational Ordering of Incommensurate Argon Monolayers on Graphite*. Phys. Rev. Lett. **41**, 955–957 (1978).
- [116] L. Kilian, U. Stahl, I. Kossev, M. Sokolowski, R. Fink, and E. Umbach: *The commensurate-to-incommensurate phase transition of an organic monolayer: A high resolution LEED analysis of the superstructures of NTCDA on Ag(111)*. Surf. Sci. **602**, 2427–2434 (2008).
- [117] S. Gärtner, B. Fiedler, O. Bauer, A. Marele, and M. M. Sokolowski: *Lateral ordering of PTCDA on the clean and the oxygen pre-covered Cu(100) surface investigated by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction*. Beilstein J. Org. Chem. **10**, 2055–2064 (2014).
- [118] A. D. Novaco: *Theory of orientational epitaxy in the self-consistent phonon approximation*. Phys. Rev. B **19**, 6493–6501 (1979).
- [119] J. P. McTague and A. D. Novaco: *Substrate-induced strain and orientational ordering in adsorbed monolayers*. Phys. Rev. B **19**, 5299–5306 (1979).
- [120] A. D. Novaco: *Theory of the structure and lattice dynamics of incommensurate solids: A classical treatment*. Phys. Rev. B **22**, 1645–1659 (1980).
- [121] J. A. Snyman and J. H. van der Merwe: *Computed epitaxial monolayer structures: II. Two-dimensional model: Equilibrium monolayer structures in the case of rectangular interfacial symmetry*. Surf. Sci. **45**, 619–639 (1974).
- [122] J. A. Snyman and H. C. Snyman: *Computed epitaxial monolayer structures: III. Two-dimensional model: zero average strain monolayer structures in the case of hexagonal interfacial symmetry*. Surf. Sci. **105**, 357–376 (1981).
- [123] O. M. Braun and Y. S. Kivshar: *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications*. Springer Berlin (2004).
- [124] T. A. Halgren: *Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions*. J. Comput. Chem. **17**, 520–552 (1996).

- [125] A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi: *Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems*. Phys. Rev. B **71**, 235415 (2005).
- [126] G. Kresse and J. Furthmüller: *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996).
- [127] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist: *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- [128] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides: *Chemical accuracy for the van der Waals density functional*. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 022201 (2010).
- [129] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides: *Van der Waals density functionals applied to solids*. Phys. Rev. B **83**, 195131 (2011).
- [130] A. D. Becke: *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. J. Chem. Phys. **140**, 18A301 (2014).
- [131] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).
- [132] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha: *Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals*. Phys. Rev. B **79**, 085104 (2009).
- [133] D. Frenkel: *Entropy-driven phase transitions*. Physica A **263**, 26–38 (1999).

Publikationen

Artikel

- [A1] M. Meissner, M. Gruenewald, F. Sojka, C. Udhardt, R. Forker, and T. Fritz: *Highly ordered growth of PTCDA on epitaxial bilayer graphene*. Surf. Sci. **606**, 1709–1715 (2012).
- [A2] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, and T. Fritz: *Determination and correction of distortions and systematic errors in low-energy electron diffraction*. Rev. Sci. Instrum. **84**, 015111 (2013).
- [A3] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, M. Vyshnepolsky, C. Klein, M. Horn-von Hoegen, and T. Fritz: *To tilt or not to tilt: Correction of the distortion caused by inclined sample surfaces in low-energy electron diffraction*. Ultramicroscopy **133**, 35–40 (2013).
- [A4] R. Forker, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, T. Ueba, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, and T. Fritz: *The Complex Polymorphism and Thermodynamic Behavior of a Seemingly Simple System: Naphthalene on Cu(111)*. Langmuir **30**, 14163–14170 (2014).
- [A5] M. Gruenewald, C. Sauer, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, A. Schöll, F. Reinert, R. Forker, and T. Fritz: *Commensurism at electronically weakly interacting phthalocyanine/PTCDA heterointerfaces*. Phys. Rev. B **91**, 155432 (2015).
- [A6] T. Huempfer, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Growth of coronene on (100)- and (111)-surfaces of fcc-crystals*. Surf. Sci. **639**, 80–88 (2015).
- [A7] M. Gruenewald, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Impact of a molecular wetting layer on the structural and optical properties of tin(II)-phthalocyanine multilayers on Ag(111)*. Phys. Rev. B **93**, 115418 (2016).
- [A8] T. Kirchhübel, M. Gruenewald, F. Sojka, S. Kera, F. Bussolotti, T. Ueba, N. Ueno, G. Rouillé, R. Forker, and T. Fritz: *Self-Assembly of Tetrphenyldibenzoperiflanthene (DBP) Films on Ag(111) in the Monolayer Regime*. Langmuir **32**, 1981–1987 (2016).
- [A9] M. Meissner, F. Sojka, L. Matthes, F. Bechstedt, X. Feng, K. Müllen, S. C. B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz: *Flexible 2D Crystals of Polycyclic Aromatics Stabilized by Static Distortion Waves*. ACS Nano **10**, 6474–6483 (2016).

- [A10] F. Sojka, M. Meissner, T. Yamada, T. Munakata, R. Forker, and T. Fritz: *Naphthalene's Six Shades on Graphite: A Detailed Study on the Polymorphism of an Apparently Simple System*. J. Phys. Chem. C **120**, 22972–22978 (2016).
- [A11] C. Udhardt, F. Otto, C. Kern, D. Lüftner, T. Huempfer, T. Kirchhübel, F. Sojka, M. Meissner, B. Schröter, R. Forker, P. Puschnig, and T. Fritz: *Influence of Film and Substrate Structure on Photoelectron Momentum Maps of Coronene Thin Films on Ag(111)*. J. Phys. Chem. C **121**, 12285–12293 (2017).
- [A12] A. Mehler, T. Kirchhübel, N. Néel, F. Sojka, R. Forker, T. Fritz, and J. Kröger: *Ordered Superstructures of a Molecular Electron Donor on Au(111)*. Langmuir **33**, 6978–6984 (2017).

Vorträge

- [T1] M. Gruenewald, K. Wachter, F. Sojka, M. Meissner, R. Forker, and T. Fritz: *Organic heteroepitaxy of PTCDA and SnPc on single crystalline silver*. DPG Frühjahrstagung, 25-30 March 2012 in Berlin, Germany.
- [T2] M. Meissner, F. Sojka, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Quantification of LEED measurements. II. Application to epitaxial organic film*. DPG Frühjahrstagung, 25-30 March 2012 in Berlin, Germany.
- [T3] M. Meissner, F. Sojka, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Quantification of LEED Measurements on Epitaxial Organic Films*. **Invited talk** at group seminar, AFKO, June 18 2012 TU Chemnitz, Germany.
- [T4] F. Sojka, M. Meissner, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Quantification of LEED measurements. I. Systematic Errors*. DPG Frühjahrstagung, 25-30 March 2012 in Berlin, Germany.
- [T5] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Determination and Correction of Systematic Errors in LEED*. **Invited talk** at group seminar, AFKO, June 18 2012 TU Chemnitz, Germany.
- [T6] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, and T. Fritz: *Determination and Correction of Systematic Errors in LEED*. **Invited talk** at group seminar, Chemisches Institut, October 11 2012 Otto-von-Guericke-university Magdeburg, Germany.
- [T7] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, and T. Fritz: *Quantification of LEED Measurements*. **Invited talk** at seminar, Sonderforschungsbereich 616, October 30 2012 University of Duisburg-Essen, Germany.
- [T8] M. Meissner, F. Sojka, M. Grosch, T. Dienel, and T. Fritz: *On the similarity of multiple scattering and the Moiré Effect in reciprocal space and how to make use of it in LEED*. DPG Frühjahrstagung, 10-15 March 2013 in Regensburg, Germany.
- [T9] F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Compensating geometric distortions, not only in CCD images, for enhanced quantitative analysis - shown by the example of LEED images*. 3rd DoKDoK, 6-10 October 2013 in Suhl, Germany.

- [T10] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, M. Vyshnepolsky, C. Klein, M. H. von Hoegen, and T. Fritz: *Compensating geometric distortions in LEED images for enhanced quantitative analysis*. **Invited talk** at SPA-LEED Workshop, 26-27 September 2013 University of Bonn, Germany.
- [T11] R. Forker, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, T. Ueba, T. Yamada, T. Munakata, and T. Fritz: *The complex polymorphism and thermodynamic behavior of a seemingly simple system: naphthalene on Cu(111)*. DPG Frühjahrstagung, 30 March - 4 April 2014 in Dresden, Germany.
- [T12] F. Sojka, J. Peuker, T. Huempfer, M. Meissner, R. Forker, and T. Fritz: *High-precision LEED measurements of organic monolayers*. DPG Frühjahrstagung, 30 March - 4 April 2014 in Dresden, Germany.
- [T13] M. Gruenewald, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Structural and optical investigation of weakly interacting commensurate organic-organic interfaces in SnPc/PTCDA heterolayers on Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 15-20 March 2015 in Berlin, Germany.
- [T14] T. Huempfer, F. Sojka, R. Forker, , and T. Fritz: *Potassium doping of ultrathin layers of coronene on Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 15-20 March 2015 in Berlin, Germany.
- [T15] M. Meissner, F. Sojka, L. Matthes, F. Bechstedt, X. Feng, K. Müllen, S. C. B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz: *Flexible 2D crystals of polycyclic aromatics stabilized by static distortion waves*. DPG Frühjahrstagung, 6-11 March 2016 in Regensburg, Germany.

Poster

- [P1] R. Forker, M. Gruenewald, K. Wachter, F. Sojka, and T. Fritz: *Organic Heteroepitaxy of PTCDA and SnPc on Single Crystalline Metals*. CMD-24, 3 - 7 September 2012 in Edinburgh, UK.
- [P2] K. Wachter, M. Gruenewald, M. Meissner, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Optical and structural properties of organic heterostructures: PTCDA and SnPc on Au(111)*. DPG Frühjahrstagung, 25-30 March 2012 in Berlin, Germany.
- [P3] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, and T. Fritz: *Determination and correction of distortions and systematic errors in low-energy electron diffraction*. DPG Frühjahrstagung, 10-15 March 2013 in Regensburg, Germany.
- [P4] T. Huempfer, F. Sojka, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Growth of coronene-layers on reactive and inert substrates*. DPG Frühjahrstagung, 30 March - 4 April 2014 in Dresden, Germany.
- [P5] J. Peuker, F. Sojka, M. Meissner, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz: *Structural and optical investigations of organic-organic heterosystems*. DPG Frühjahrstagung, 30 March - 4 April 2014 in Dresden, Germany.

- [P6] T. Kirchhübel, M. Gruenewald, F. Sojka, S. Kera, F. Bussolotti, T. Ueba, N. Ueno, G. Rouillé, R. Forker, and T. Fritz: *Thin epitaxial films of tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) on Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 15-20 March 2015 in Berlin, Germany.
- [P7] F. Sojka, T. Huempfer, C. Zwick, R. Forker, and T. Fritz: *First steps on the way to a superconductive organic layer*. DPG Frühjahrstagung, 15-20 March 2015 in Berlin, Germany.
- [P8] F. Sojka, M. Meissner, T. Huempfer, R. Forker, and T. Fritz: *Ordered growth of hexagonal molecules on hexagonal surfaces: a new type of epitaxy?* DPG Frühjahrstagung, 15-20 March 2015 in Berlin, Germany.
- [P9] T. Kirchhübel, M. Gruenewald, F. Sojka, S. Kera, F. Bussolotti, T. Ueba, N. Ueno, G. Rouillé, R. Forker, and T. Fritz: *Thin epitaxial films of tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) on Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 6-11 March 2016 in Regensburg, Germany.
- [P10] F. Sojka, M. Meissner, T. Yamada, T. Munakata, R. Forker, and T. Fritz: *Naphthalenes six shades on graphite*. DPG Frühjahrstagung, 6-11 March 2016 in Regensburg, Germany.
- [P11] C. Udhardt, F. Otto, T. Kirchhübel, F. Sojka, T. Hümpfer, B. Schröter, R. Forker, and T. Fritz: *Investigation of Coronene Thin-Films on Ag(111) Using Photoelectron Spectroscopy*. DPG Frühjahrstagung, 6-11 March 2016 in Regensburg, Germany.
- [P12] M. Meissner, F. Sojka, L. Matthes, F. Bechstedt, X. Feng, K. Müllen, S. C. B. Mannsfeld, R. Forker, and T. Fritz: *Epitaxy of Flexible 2D Crystals*. DPG Frühjahrstagung, 19-24 March 2017 in Dresden, Germany.
- [P13] P. Mueller, M. Gruenewald, J. Peuker, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz: *Comparison of tin(II)- and lead(II)-phthalocyanine layers adsorbed on 1 ML PTC-DA/Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 19-24 March 2017 in Dresden, Germany.
- [P14] F. Sojka, M. Meissner, T. Huempfer, L. Matthes, R. Forker, and T. Fritz: *Continuously changing incommensurate adlayer: Coronene on Graphene*. DPG Frühjahrstagung, 19-24 March 2017 in Dresden, Germany.
- [P15] C. Udhardt, F. Otto, T. Kirchhübel, F. Sojka, T. Hümpfer, M. Meißner, C. Kern, D. Lüftner, P. Puschnig, B. Schröter, R. Forker, and T. Fritz: *Influence of the Surface Structure on Photoelectron Momentum Maps Measured for Coronene Monolayers on Ag(111)*. DPG Frühjahrstagung, 19-24 March 2017 in Dresden, Germany.

Abkürzungen

CF	Kalibrierungsfaktor
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EG	epitaktisches Graphen
HBC	Hexa-peri-hexabenzocoronene (Summenformel: $C_{42}H_{18}$)
HOPG	hochgeordnetes pyrolytisches Graphit
LEED	niederenergetische Elektronenbeugung
<i>LEEDCal</i>	Programm zur Analyse der radials. und asym. Verz.
<i>LEEDCal_corr</i>	Programm zur Entzerrung der radials. und asym. Verz.
<i>LEEDLab</i>	Simulations- und Auswerteprogramm für LEED-Aufnahmen
<i>LEEDTiCo</i>	Programm zur Entzerrung der axials. Verz.
MCP	Mikrokanalplatte
NG	natürliches Graphit
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
RT	Raumtemperatur
SDW	static distortion waves
SPA	Spotprofilanalyse
STM	Rastertunnelmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
asym. Verz.	asymmetrische Verzeichnung
axials. Verz.	axialsymmetrische Verzeichnung
radials. Verz.	radialsymmetrische Verzeichnung

Nomenklatur

a_0	Gitterkonstante für zwei gleich lange Gittervektoren
E_{Beam}	Primärelektronenenergie
E_{Offset}	energetisches Offset
I_{Tip}	Tunnelstrom
U_{Bias}	zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung

Danksagung

Ein Satz um Ihnen zu danken,
jenen die mir vor und zur Seite standen,

allen voran Prof. Dr. Torsten Fritz,
welcher mir nicht nur Betreuer, sondern auch Freund gewesen ist,

Dr. Roman Forker für allseits guten Rat
und immer sehr sorgfältig getätigte Tat,

Dr. Bernd Schröter, der meine Anfänge begleitete
und mir den Weg zur Oberflächenphysik bereitete,

Helga Rudolph, Uwe Eberhardt, Silke Frunzke, Holger Mühlig und Stefan Prass
für die viele technische Unterstützung und den einen oder anderen Spaß,

nicht zu vergessen den aktuellen und ehemaligen Doktoranden,
die hoffentlich auch zukünftig 13 Uhr mit mir nach Kaffee fahnden,

insbesondere Dr. Matthias Meißner für die enge Zusammenarbeit,
die vielen Bugreports und seine Streitbarkeit,

Tobias Hümpfner und Christian Zwick,
für Ehre der Betreuung und euer außerordentliches Geschick,

meiner Familie, meinen Freunden und Kameraden,
die meine teils körperliche, teils geistige Abwesenheit erduldet haben,

besonders meinen Eltern, für das mich Machen,
die immerwährende Unterstützung und die vielen anderen Sachen,

zu guter Letzt meiner Nancy und unseren zwei kleinen, Pete und Rico,
ihr schenkt mir immer wieder Freude, ihr macht mich einfach froh!

Danke!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Dr. Matthias Meissner und Dr. Roman Forker haben die in Kapitel 3 besprochenen LEED-Messungen durchgeführt.
- Assist. Prof. Dr. Takashi Yamada hat die in Kapitel 3 besprochenen STM-Messungen durchgeführt.
- Tobias Hümpfner hat die in Kapitel 4 verwendeten KCl-Schichten auf Ag(100) hergestellt. Im Rahmen seiner von mir mit-betreuten Masterarbeit wurden Zusammenarbeit mit mir die in Kapitel 4 besprochenen STM- und LEED-Messungen und die in Kapitel 5 besprochenen LEED-Messungen erstellt.
- Christian Kern und Daniel Lüftner haben die in Kapitel 4 aufgeführten DFT-Berechnungen durchgeführt.
- Dr. Bernd Schröter hat die in Kapitel 5 verwendeten Substrate (EG auf SiC(0001)) hergestellt.
- Dr. Lars Matthes hat die DFT-Berechnungen, die für die Anwendung des Relaxationsmodells in Kapitel 5 verwendet werden, erstellt.
- Dr. Matthias Meissner hat in Zusammenarbeit mit mir die Force-Field-Rechnungen, die für die Anwendung des Relaxationsmodells in Kapitel 5 verwendet werden, erstellt.
- Prof. Dr. Torsten Fritz und Dr. Roman Forker waren an der Interpretation der Daten als betreuender Hochschullehrer und betreuender Gruppenleiter beteiligt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 13.11.2017

.....