

# Röntgenspektroskopie an *Spin-Crossover-Molekülen* auf Metalloberflächen

Diplomarbeit

David Klaus Ball

Betreuer: Prof. Dr. Wolfgang Kuch

Freie Universität  Berlin

---

vorgelegt am Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin

am

15. Oktober 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kuch

2. Gutachter: .....

Tag der Abgabe: 15. Oktober 2008

Für Mirjam und Joshua

---

*„Ganz neue Zusammenhänge entdeckt nicht das Auge, das über ein Werkstück gebeugt ist, sondern das Auge, das in Muße den Horizont absucht.“*

Carl Friedrich von Weizsäcker

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Substrat - Adsorbat . . . . .	5
2.1.1. Adsorption und Desorption . . . . .	5
2.2. <i>Spin-Crossover</i> -Moleküle . . . . .	10
2.2.1. Klassifizierung . . . . .	10
2.2.2. Ligandenfeldtheorie . . . . .	12
2.3. Röntgenstrahlung . . . . .	16
2.3.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	16
2.3.2. Synchrotronstrahlung . . . . .	17
2.3.3. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie . . . . .	20
<b>3. Experimentelle Details</b>	<b>27</b>
3.1. Experimenteller Aufbau . . . . .	27
3.1.1. Ultrahochvakuumkammer . . . . .	27
3.1.2. Molekülverdampfer . . . . .	31
3.2. Probenpräparation . . . . .	35
3.2.1. Substrate . . . . .	35
3.3. Messmethoden . . . . .	38
3.3.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie . . . . .	38
3.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	44
3.3.3. Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen . . . . .	47
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1. Eisen(II)-Phenanthrolin- und Bipyridin-Komplexe . . . . .	52
4.1.1. Absorptionsspektren der Volumenproben . . . . .	53
4.1.1.1. Vergleich anhand der Eisen- $L_{3,2}$ - Kanten . . . . .	53
4.1.1.2. Vergleich anhand der Stickstoff- $K$ - Kante . . . . .	57
4.1.2. Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf drei unterschiedlichen Substraten . . . . .	58
4.1.2.1. Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf Au(111) . . . . .	58
4.1.2.2. Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf NaCl/Cu(311) . . . . .	62

4.1.2.3.	Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf voroxidiertem Cu(100) . . . . .	69
4.2.	Eisen(II)-Bispyridylpyrrolat-Komplex . . . . .	77
4.2.1.	Vergleich zwischen Volumenprobe und Multilage . . . . .	77
4.2.2.	Temperaturabhängiges Absorptionsspektrum von Fe(II)Bp auf Au(111) . . . . .	78
4.2.3.	Winkelabhängiges Absorptionsspektrum von Fe(II)Bp auf Au(111) . . . . .	79
4.3.	Eisen(II)-Bispyrazolpyridin-Komplexe . . . . .	81
4.3.1.	Absorptionsspektren der Volumenproben . . . . .	82
4.3.1.1.	Absorptionsspektrum von [Fe(II)(Bppt) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	82
4.3.1.2.	Absorptionsspektrum von [Fe(II)(Bppmc) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	83
4.3.2.	Absorptionsspektren der zwei SAM-Proben . . . . .	84
4.3.2.1.	Absorptionsspektrum von [Fe(II)(Bppt) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	84
4.3.2.2.	Absorptionsspektren von [Fe(II)(Bppmc) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	88
4.3.3.	Schwefel XPS-Spektren der drei SAM-Proben . . . . .	92
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>A.</b>	<b>Appendix</b>	<b>101</b>
A.1.	Datenanalyse Mathematica-Code . . . . .	101
A.2.	Abkürzungen und physikalische Konstanten . . . . .	104
A.2.1.	Abkürzungen . . . . .	104
A.2.2.	Physikalische Konstanten und SI-Einheiten . . . . .	106
<b>B.</b>	<b>Danksagung</b>	<b>107</b>
<b>C.</b>	<b>Erklärung</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>117</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>119</b>
	<b>Index</b>	<b>121</b>

# 1. Einleitung

Der Nobelpreisträger von 1965, Richard Feynman<sup>1</sup>, hielt am 29. Dezember 1959 auf dem Jahrestreffen der *American Physical Society* am California Institute of Technology (Caltech) einen Vortrag über die Möglichkeiten der Nanotechnologie, in dem er auch über die Vorteile einer Miniaturisierung von Computern sprach, die zu dieser Zeit noch ganze Räume füllten. Seither setzte eine rapide fortschreitende Verkleinerung von elektronischen Bauelementen ein, die die Grundlage für die über viele Jahrzehnte anhaltende Effizienzsteigerung bildet. Es ist eine der großen Herausforderungen an die Wissenschaft die Grenze des Machbaren weiter zu verschieben. Mit Hilfe von Molekularen Schaltern ließe sich eine Miniaturisierung von funktionellen Einheiten im Bereich weniger Nanometer realisieren. Deshalb könnten sie eine Schlüsselfunktion als Bauelemente einer zukünftigen Elektronik übernehmen [1]. So wird seit einigen Jahren intensiv auf dem Gebiet der molekularen Elektronik in den unterschiedlichsten Disziplinen geforscht. Das Augenmerk des Sonderforschungsbereichs SFB 658<sup>2</sup> der Freien Universität Berlin, der Technischen Universität Berlin, der Humboldt Universität Berlin und der Universität Potsdam liegt auf der Erforschung von Elementarprozessen in molekularen Schaltern an Oberflächen. Das Teilprojekt der AG Kuch ist hierbei die Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionspektroskopie an schaltbaren Moleküle. Voraussetzung für anwendbare Schalter ist eine kontrollierte Anordnung der Moleküle auf einer Oberfläche [2,3], in Abhängigkeit von der Funktion, die diese übernehmen sollen. Weiterhin muss die Reversibilität des Schaltprozesses erreicht werden. Denkbare Anwendung könnten sowohl in der Datenspeicherung liegen, als auch als Regel- und Steuerelemente in einer molekularen Elektronik.

Oktaedrische *Spin-Crossover*-Komplexe besitzen, durch die Liganden hervorgerufen, zwei unterschiedliche Elektronenanordnungen des Zentralions, was durch die Ligan-denfeldtheorie verstanden werden kann. Der experimentelle Nachweis durch Änderung von Temperatur, Druck [4] oder durch Einstrahlung von Licht zwischen den beiden Zuständen [5] „schalten“ zu können, war Startschuss für eine weite Erforschung dieser Klasse von Molekülen. Bisher konnten Schaltprozesse an Volumenproben induziert werden. Damit aber der *Spin*-Übergang für technische Anwendungen zugänglich

---

<sup>1</sup>Richard Phillips Feynman (1918-1988) US-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger des Jahres 1965.

<sup>2</sup>Der SFB 658 wird durch die Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) gefördert.

wird, sind Grundlagen zu schaffen, mit denen die Komplexe auf Oberflächen geordnet aufgebracht werden können. An dieser Aufgabe wird zur Zeit mit großer Anstrengung gearbeitet, dabei stehen insbesondere die Einflüsse der Grenzfläche zwischen Substrat und Adsorbat im Vordergrund. Die bisherigen Forschungsergebnisse wurden mit Messmethoden erzielt, wie z.B. NMR<sup>3</sup>, Mößbauerspektroskopie<sup>4</sup> und *SQUID*<sup>5</sup>, die für die geschilderte Fragestellungen nicht genügend Oberflächensensitivität bieten. Man benötigt nun Methoden der Oberflächenphysik, mit denen bestimmt werden kann, welche Abläufe sich bei der Adsorption vollziehen und wie sich die Moleküle auf der Oberfläche anordnen. *NEXAFS*<sup>6</sup> ist hierfür besonders geeignet, da es neben der hohen Sensitivität die elektronische Struktur der Moleküle elementspezifisch detektiert. Hierdurch läßt sich die elektronische Änderung am Zentralion beim *Spin-Crossover*-Übergang direkt beobachten.

In dieser Diplomarbeit werden sechs verschiedene *Spin-Crossover*-Moleküle experimentell auf einen temperaturinduzierten *Spin-Crossover*-Übergang und die Orientierung der adsorbierten Komplexe hin untersucht. Außerdem wurden Messungen durchgeführt, mit deren Hilfe sich eine Bindung der Schwefel enthaltenden Komplexe nachweisen lassen. Die Experimente wurden an zwei unterschiedlichen Probenklassen durchgeführt. Die erste Klasse bilden Komplexe, die durch Sublimation auf verschiedenen Substraten abgeschieden wurden. Die zweite bilden nasschemisch präparierte *SAM*<sup>7</sup>-Proben. Für die Fragestellungen in dieser Diplomarbeit erwiesen sich als besonders vorteilhaft die beiden oberflächensensitiven Rumpfniveauspektroskopiemethoden *NEXAFS* und *XPS*<sup>8</sup>. Mit *NEXAFS* lassen sich elementspezifisch die unbesetzten Energieniveaus abfragen. An den Fe-*L*<sub>3,2</sub> - Kanten liefert dies Informationen über die elektronische Besetzung der *d*-Orbitale und kann benutzt werden, um einen Übergang zwischen *High*- und *Low-Spin*-Zustand zu detektieren. Weiterhin kann anhand von winkelabhängigen Messungen an der *K* - bzw. *C* - Kante bestimmt werden, ob eine Ordnung der Moleküle vorliegt. *XPS* wurde für die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse des Schwefels herangezogen. Das Messverfahren *LEED* wurde für die Charakterisierung der Präparationsgüte eines der drei Substrate verwendet. Die Diplomarbeit gliedert sich im Wesentlichen in fünf Teile. Der erste Teil stellt alle benötigten theoretischen Grundlagen vor. Anschließend werden die verwendeten experimentellen Techniken für die Messungen beschrieben und im dritten Teil werden die

---

<sup>3</sup>NMR = Kernresonanzspektroskopie, [engl.] nuclear magnetic resonance)

<sup>4</sup>Rudolf Ludwig Mößbauer (1929) deutscher Physiker und Entdecker des Mößbauer-Effekts, Nobelpreis 1961

<sup>5</sup>*SQUID* = Supraleitende Quanteninterferenzeinheit, [engl.] *Superconducting Quantum Interference Device*

<sup>6</sup>*NEXAFS* = Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie, *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*

<sup>7</sup>*SAM* = Self-Assembled Monolayer, Selbstanordnende Monolagen

<sup>8</sup>*XPS* = Röntgenphotoelektronenspektroskopie, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

---

experimentellen Ergebnisse ausgewertet und interpretiert. Der vierte Teil ist die Zusammenfassung der Ergebnisse und abschließend sind im fünften Teil die verwendeten Mathematica<sup>9</sup>-Routinen, sowie alle Abkürzungen und relevanten Größen und Werte aufgeführt.

---

<sup>9</sup>© 2008 Wolfram Research, Inc.



## 2. Theoretische Grundlagen

Das Ziel in dieser Arbeit ist die Erforschung von Metalloberflächen mit adsorbierten Molekülen. Als Adsorbat wurden *Spin-Crossover*-Moleküle verwendet, die auf unterschiedliche Substrate, wie Au(111), Cu(100) mit Sauerstoffschicht oder hochreines Natriumchlorid (NaCl) in wenigen Monolagen<sup>1</sup> auf Cu(311), abgeschieden wurden. Alle wichtigen Details werden in Kapitel 3.2 unter Probenpräparation erklärt. In Abschnitt 2.1.1 werden Adsorption und Desorption ausführlich diskutiert.

Das Abschnitt 2.2 beschreibt, was *Spin-Crossover*-Moleküle sind und erläutert, warum gerade sie für das Forschungsgebiet der molekularen Schalter verwendet werden.

In Abschnitt 2.3 werden zuerst die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie sowie die Synchrotronstrahlung diskutiert und danach die angewendeten Messmethoden sowie deren besonderen Vorteile für unsere Fragestellung beschrieben.

### 2.1. Substrat - Adsorbat

In diesem Abschnitt wird erläutert, welche Prozesse an Oberflächen ablaufen, wenn Atome oder Moleküle dort auftreffen. Es wird insbesondere auf die Temperaturabhängigkeit eingegangen und auf die daraus resultierenden Schwierigkeiten und Nutzen hingewiesen. Weiterhin wird beschrieben, was bei der Desorption abläuft und wie man diesen Prozess mathematisch darstellt.

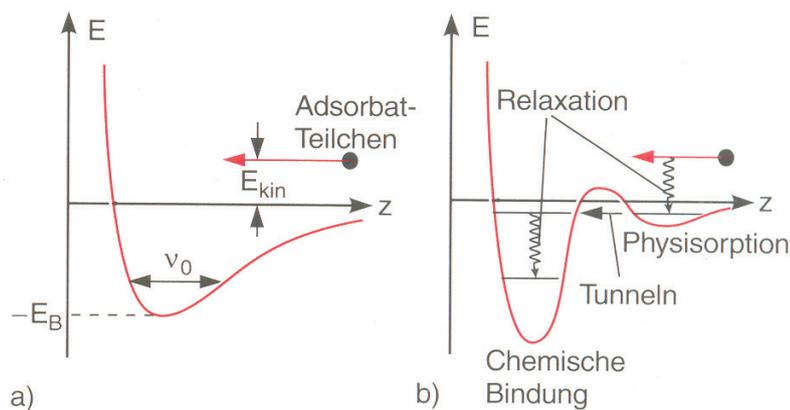
#### 2.1.1. Adsorption und Desorption

Treffen Atome bzw. Moleküle auf eine Oberfläche, so kommt es zu einer Streuung, die entweder elastisch oder inelastisch erfolgen kann. Bei einer inelastischen Streuung wird ein Teil der kinetischen Energie  $\Delta E$  an das Substrat<sup>2</sup> abgegeben. Dabei kommt es in Abhängigkeit von  $\Delta E$  zu einer elektronischen Anregung oder der Anregung von Photonen. Die auftreffenden Teilchen bleiben genau dann auf der Oberfläche haften,

---

<sup>1</sup>Abkürzung: Monolage  $\hat{=}$  ML

<sup>2</sup>Substrat = Grundlage, Unterlage; hier Trägermaterial



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der Potentialverläufe von a) Physisorption und b) Chemisorption nach [8].  $z$  ist der Abstand zur Oberfläche.

wenn der Energieverlust  $\Delta E$  so groß ist, dass anziehende Kräfte überwiegen. Diese können zum Beispiel bei Edelgasatomen die van-der-Waals<sup>3</sup>-Kraft, bei chemisch gebundenen Atomen Valenzbindungen oder bei geladenen Teilchen die Coloumb-Bildkraft sein. Der Prozess der Teilchen die auf einer Oberfläche haften bleiben wird Adsorption<sup>4</sup> genannt. Man spricht von einer Monolage bei einem Adsorbat, wenn die Oberfläche gerade vollständig mit einer Lage Adsorbat bedeckt ist.

Bei einer Adsorption von Teilchen wird in Abhängigkeit von der Bindungsstärke und der Änderung der chemischen Eigenschaften zwischen der Physisorption und der Chemisorption unterschieden (siehe [6]). Bei der Physisorption ist das Adsorbat nur leicht, z.B. durch van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche gebunden. Die van-der-Waals-Kraft beschreibt die relativ schwachen nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen, deren Wechselwirkungsenergie mit etwa der sechsten Potenz des Abstandes abfällt. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Chemisorption zu starken Valenzbindungen oder ionischen Bindungen. Zusätzlich spricht man von einer Chemisorption bei einer chemischen Änderung des Adsorbats. Oft ist die Physisorption eine Vorstufe der Chemisorption, die auch teilweise nicht reversibel ist. Eine ungefähre Einteilung der beiden Prozesse erfolgt nach [6] und [7] anhand der Bindungsenergie:

**Physisorption**  $E_B \leq 50 \text{ kJ/mol}$

**Chemisorption**  $E_B \geq 50 \text{ kJ/mol}$

Die schematischen Potentialverläufe sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

<sup>3</sup>Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) niederländischer Physiker.

<sup>4</sup>[lat.] Anlagerung von Stoffen (Adsorbat) an der Oberfläche fester Körper (Adsorbens).

Des Weiteren kann die Bindung zur Oberfläche auch eine Dissoziation<sup>5</sup> der Moleküle anregen. Dies ist der Fall, wenn die Bindungsenergie zur Oberfläche für die Atome größer ist als innerhalb des Moleküls.

Von Desorption<sup>6</sup> spricht man, wenn adsorbierte Teilchen die Oberfläche wieder verlassen. Die Desorptionswahrscheinlichkeit bei Physisorption kann man berechnen, wie im folgenden beschrieben wird. Sie hängt von der Potentialtiefe  $E_B$  und der Temperatur der Oberfläche ab.

Da sich die Adsorbateilchen im Potential der Oberfläche befinden, benötigen sie zur Desorption einen Energieübertrag durch die Oberflächenatome. Diese kann zum Beispiel durch Schwingung senkrecht zur Oberfläche aufgebracht werden. Die Kopplung zwischen adsorbierten Teilchen und der Oberfläche überträgt die Schwingung mit der Frequenz  $\nu$  in z-Richtung. Der Boltzmann-Faktor<sup>7</sup>  $e^{-\frac{E_B}{kT}}$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ausreichend Energie vorhanden ist um das Potential zu überwinden. Innerhalb des Exponenten beschreiben  $T$  die Temperatur und  $k$  ist die Boltzmannkonstante mit dem Wert  $k = 1,3806504(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617343(15) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ . Daraus ergibt sich eine Formel für die Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_D$  pro Zeiteinheit:

$$P_D = \nu \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}}. \quad (2.1)$$

Mit Formel (2.1) ergibt sich für die mittlere Aufenthaltsdauer  $\tau_a$  für ein adsobiertes Teilchen:

$$\tau_a = \frac{1}{P_D} = \tau \cdot e^{\frac{E_B}{kT}} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{1}{\nu}. \quad (2.2)$$

Aus den Formeln ist zu erkennen, dass die Dauer, die ein Teilchen auf der Oberfläche bleibt, vom Boltzmann-Faktor und somit von der Temperatur abhängig ist. Folglich lässt sich eine Oberfläche durch Erhitzen nicht nur glätten<sup>8</sup>, sondern auch reinigen. Anzumerken ist das ein Reinigen der Oberfläche nur bei Moleküladsorption möglich ist.

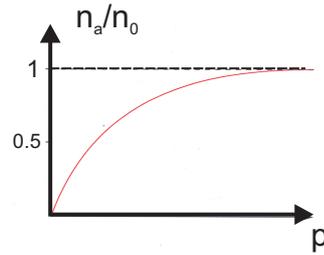
Im Gleichgewicht, bei sehr geringem Druck, ist das Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption fast eins. Mit der Anzahl der adsobierten Teilchen pro Fläche  $n_a$  ergibt sich mit Formel (2.2) die Desorptionsrate  $R_D$  pro Flächeneinheit:

<sup>5</sup>v. lat. *disassociare* „trennen, scheiden“

<sup>6</sup>[lat.] die Ablösung eines adsorbierten Stoffes vom Adsorbens (Desorption)

<sup>7</sup>Ludwig Boltzmann (1844-1906) österreichischer Physiker und Philosoph.

<sup>8</sup>das sogenannte „Annealen“, siehe Abschnitt 3.2



**Abbildung 2.2.:** Darstellung der relativen Oberflächenbedeckung als Funktion des Drucks nach dem Langmuir-Modell nach [8].

$$R_D = \frac{n_a}{\tau_a}. \quad (2.3)$$

Die Adsorptionsrate  $R_A$  für Teilchen der Masse  $m$ , bei einem Druck  $p$  und einer Temperatur  $T$  ergibt sich mit

$$R_A = n \cdot \frac{\bar{v}}{4}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{und} \quad n = \frac{p}{kT} \quad (2.4)$$

zu:

$$R_A = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2.5)$$

Aus dem Gleichgewichtsfall  $R_A = R_D$  folgt die Belegungsdichte (Teilchen pro Flächeneinheit) für das Adsorbat  $n_a$  zu

$$n_a = \frac{p \cdot \tau}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}}. \quad (2.6)$$

Eine genauere Modellierung liefert das Langmuir-Modell. Es berücksichtigt die Tatsache, dass Moleküle, die auf bereits bedeckte Flächen treffen, mit geringerer Wahrscheinlichkeit adsorbiert werden. Dazu ändert man Formel (2.6) für das stationäre Gleichgewicht folgendermaßen:

$$n_a = R_A \cdot \tau_a \cdot \left(1 - \frac{n_a}{n_0}\right), \quad (2.7)$$

wobei  $n_0$  die Oberflächenatome pro Quadratmeter bezeichnet, so dass sich  $n_a$  zu

$$n_a = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0}{R_A \cdot \tau_a}} \quad (2.8)$$

ergibt. Ein linearer Zusammenhang  $n_a \propto p$  ergibt sich bei sehr geringem Druck aus den Formeln (2.8) und (2.5), da das Verhältnis  $n_a/n_0 \ll 1$  wird. Bei steigendem Druck steigt das Verhältnis von  $n_a/n_0$  (relativer Bedeckungsgrad) asymptotisch gegen 1, wie man in Abbildung 2.2 sehen kann.

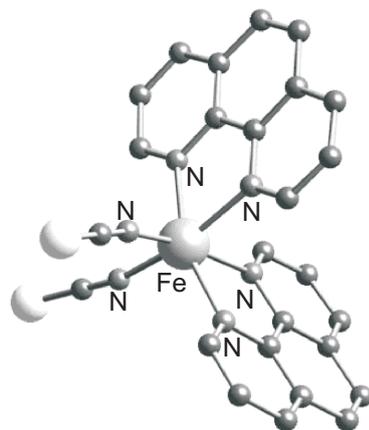


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Moleküls  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  nach [9].

## 2.2. Spin-Crossover-Moleküle

Zunächst werden hier die wichtigsten Klassifizierungen der untersuchten *Spin-Crossover*-Komplexe [1] vorgestellt. Dann folgt eine Einführung in die Ligandenfeldtheorie, welche die Grundlage für das Verständnis des Schaltmechanismus der *Spin-Crossover*-Moleküle darstellt.

### 2.2.1. Klassifizierung

*Spin-Crossover*-Moleküle<sup>9</sup> gehören zur Klasse der Komplexe oder Koordinationsverbindungen. Ein Komplex setzt sich aus dem Koordinationszentrum und der Ligandenhülle zusammen. Ist das Koordinationszentrum ein Zentralion, nennt man diese auch einkernige Komplexe. In allen für diese Arbeit ausgeführten Experimenten wurden Komplexe mit einem  $\text{Fe}^{2+}$  Zentralion genutzt<sup>10</sup>.

Liganden sind organische Moleküle oder Ionen. Graphische Darstellungen der verwendeten Liganden finden sich in Abbildung 2.5. Um die Liganden zu klassifizieren, nutzt man die Anzahl der Koordinationsstellen. Mit Koordinationsstellen sind die Bindungen zu dem Zentralion gemeint. Ein Ligand, der nur eine Koordinationsstelle besetzt, heißt einzähniger Ligand. Beispiel hierfür ist das Isothiocyanat NCS. Werden mehrere Stellen besetzt, nennt man die Liganden mehrzähnig [10]. Sie werden auch Chelatliganden<sup>11</sup> genannt, und zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe thermische und kinetische Stabilität aus.

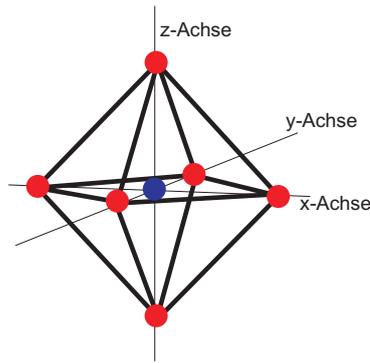
Die Koordinationszahl ist die Summe der Koordinationsstellen, also die Anzahl der

---

<sup>9</sup>Abkürzung für *Spin-Crossover*: *SCO*

<sup>10</sup>siehe Tabelle 2.1

<sup>11</sup>chelate, griech.: Krepsschere

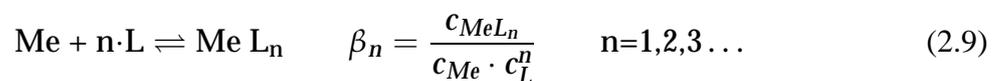


**Abbildung 2.4.:** Oktaedrische Geometrie: blau repräsentiert das Zentralteilchen und rot die Liganden.

an das Zentralteilchen chemisch gebundenen Liganden. Komplexe werden immer in rechteckige Klammern gesetzt.

Die für uns wichtige räumliche Struktur ist die oktaedrische (siehe Abbildung 2.4). Sie findet sich sehr häufig bei Komplexen der Koordinationszahl 6. Die von uns verwendeten *SCO*-Moleküle sind approximativ oktaedrisch.

Die Komplexe werden durch Gleichgewichtsreaktionen gebildet, auf die das Massenwirkungsgesetz <sup>12</sup>anwendbar ist. Wichtig für die Beurteilung der Stabilität ist folgende chemische Formel:

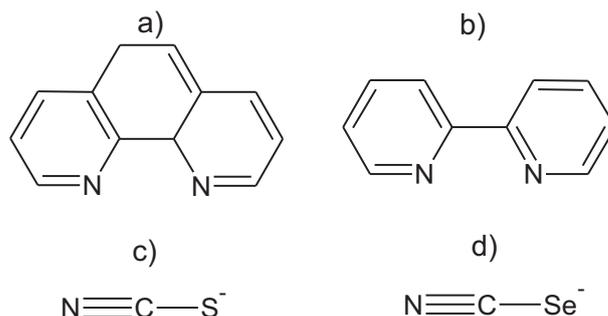


Dabei bezeichnet Me das Zentraleisenion, n die Anzahl der Liganden und L die Liganden. Außerdem  $c_{\text{MeL}_n}$ ,  $c_{\text{Me}}$  und  $c_{\text{L}}^n$  stehen für die jeweiligen Konzentrationen der Komponenten bei der Bildung der Komplexe. Diese Bildung stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar. Die Konstante  $\beta$  wird Bruttokomplexbildungskonstante genannt. Je höher ihr Wert ist, desto stärker ist die Stabilität des Komplexes. Ihre Werte werden üblicherweise mit  $\lg \beta$  angegeben und liegen zwischen 1 und 50 (siehe [11]). Besonders hohe

<sup>12</sup>Abkürzung Massenwirkungsgesetz: MWG

Koordinationszentrum	Liganden	Komplex	Koordinationszahl
$\text{Fe}^{2+}$	1,10'-Phenanthrolin, NCS	$\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$	6
$\text{Fe}^{2+}$	1,10'-Phenanthrolin, NCSe	$\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$	6
$\text{Fe}^{2+}$	2,2'-Bipyridin, NCSe	$\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$	6

**Tabelle 2.1.:** Beispiele für *Spin-Crossover*-Komplexe.



**Abbildung 2.5.:** Liganden:

a) 1,10'-Phenantrolin und b) 2,2'-Bipyridin c) Thiocyanat d) Selenocyanat; Die Zahlen vor dem Namen bei a) und b) spezifizieren die Anordnung der Stickstoffatome im Liganden, da verschiedene Isomere existieren.

Werte haben *Chelatkomplexe*. In dieser Arbeit werden Komplexe mit vier Liganden verwendet. Die beiden wichtigsten zweizähligen Liganden und das einzählige Isothiocyanat sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die verwendeten Moleküle sind als Skizze im Kapitel 4 dargestellt.

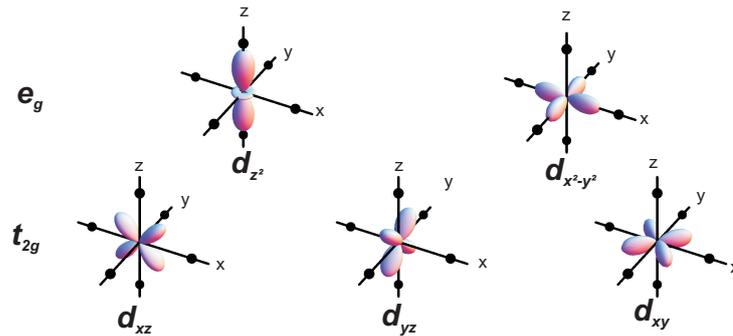
Das Zentralatom bildet mit den Liganden kovalente Bindungen aus. Diese Bindung entsteht durch Überlappung eines Ligandenorbitals mit einem Orbital des Zentralions. Aus dem Hybridisierungstypus (Hybridisierung siehe [11] und [8]) der Orbitale des Zentralatoms lässt sich die räumliche Anordnung der Liganden erklären. Für die hier vorgestellten Koordinationsverbindungen ist der Hybridisierungstyp  $d^2sp^3$  wichtig, da er eine oktaedrische Geometrie zur Folge hat. Aus der Valenzbindungstheorie lassen sich die Geometrie und die magnetischen Eigenschaften, wie Para- bzw. Diamagnetismus beschreiben. Jedoch benötigt man die Ligandenfeldtheorie für die Erklärung weiterer experimenteller Beobachtungen.

### 2.2.2. Ligandenfeldtheorie

Viele Koordinationsverbindungen werden von Ionen der Übergangsmetalle gebildet. Die Ligandenfeldtheorie<sup>13</sup> (LFT siehe [12] und [13]) beschreibt wichtige Eigenschaften der Komplexe wie Absorptionsspektren, magnetisches Verhalten, bevorzugte Oxidationszahlen und Koordination einiger Übergangsmetalle durch die Wechselwirkung der *d*-Elektronen im elektrostatischen Feld der Liganden.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, handelt es sich bei den hier vorgestellten *Spin-Crossover*-Molekülen um Komplexe mit annähernd oktaedrischer Raumstruktur. Das Zentralion  $Fe^{2+}$  hat fünf *d*-Orbitale. Bei einem isolierten Ion wären alle *d*-Orbitale ener-

<sup>13</sup>Abkürzung Ligandenfeldtheorie: LFT



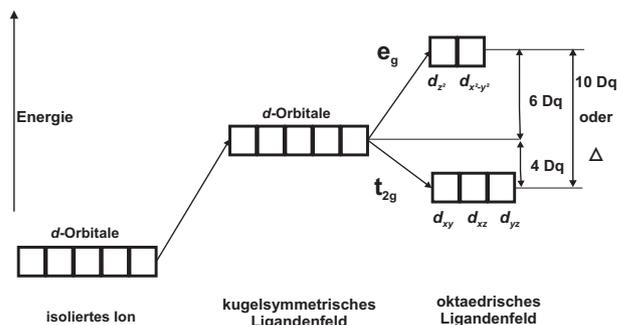
**Abbildung 2.6.:** Darstellung der  $d$ -Orbitale und ihre räumliche Annäherung an die Elektronen auf den Symmetrieachsen (schwarz dargestellt)

getisch entartet. Dies würde auch bei einem hypothetischen kugelsymmetrischen Ligandenfeld gelten. Nun existiert aber zwischen den  $d$ -Elektronen des Ions und den sechs oktaedrisch angeordneten Liganden eine von der räumlichen Struktur der Orbitale abhängige unterschiedliche Abstoßung.

Die Elektronen der  $d_{z^2}$  und der  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale liegen auf den Achsen des Oktaeders, was energetisch ungünstiger ist, im Gegensatz zu den  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitalen (vgl. die Abbildungen 2.6 und 2.7). Daraus folgt eine Aufhebung der Entartung, wodurch es zu einer Aufspaltung in zwei Orbitalgruppen unterschiedlicher Energie kommt. Schematisch wird dies in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Bezeichnungen  $e_g$  für die energetisch höheren Orbitale sowie  $t_{2g}$  für die energetisch niedriger liegenden Orbitale kommen aus der Gruppentheorie. Den Abstand der beiden Energieniveaus bezeichnet man mit  $\Delta$  bzw.  $10Dq$ .  $10Dq$  ist eine willkürliche Aufteilung der Aufspaltung um die Asymmetrie der Aufspaltung einteilen zu können. Wie man in der Abbildung 2.7 sehen kann, ist die Aufspaltung nicht symmetrisch. Das höhere Energieniveau ist bezüglich der mittleren Energie der  $d$ -Orbitale um  $6Dq$  nach oben, und das niedrigere Energieniveau um  $4Dq$  nach unten verschoben. Dadurch wird der Schwerpunktsatz erfüllt. Er besagt, dass beim Übergang vom kugelsymmetrischen in das oktaedrische Ligandenfeld der energetische Schwerpunkt der  $d$ -Orbitale erhalten bleibt (siehe [14]).

Die Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen erfolgt bei *High-Spin*-Zuständen nach dem Prinzip der Hundschen Regel, d.h. dass zuerst alle Orbitale gleicher Energie mit einem Elektron gleichen Spins besetzt werden. Bei größerer Aufspaltung, d.h. bei *Low-Spin*-Zuständen gilt das Aufbauprinzip und es werden zuerst die  $t_{2g}$ -Orbitale doppelt besetzt

Daraus folgt für ein  $\text{Fe}^{2+}$  Ion mit 6  $d$ -Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld, dass zwei Elektronenanordnungen möglich sind. Diese beiden Anordnungen sind schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Der *Low-Spin*-Zustand ist durch die geringstmög-



**Abbildung 2.7.:** Schematische Darstellung der Aufhebung der Entartung im oktaedrischen Ligandenfeld nach [11].

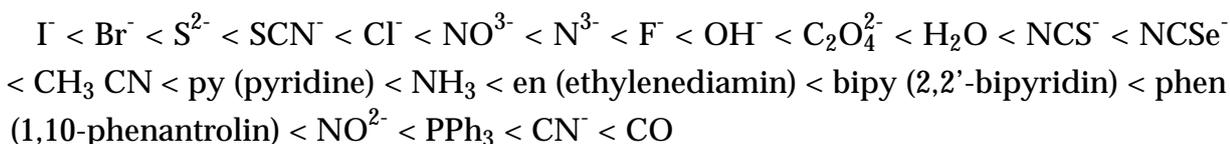
liche Anzahl ungepaarter Elektronen gekennzeichnet, im Gegensatz zum *High-Spin*-Zustand, der sich durch ein Maximum an ungepaarten Elektronen auszeichnet.

Diese beiden metastabilen Elektronenkonfigurationen bilden die Grundlage für die Überlegung, *Spin-Crossover*-Moleküle als molekulare Schalter zu nutzen. Das Schalten zwischen diesen beiden Zuständen ist durch Temperatur, Druck oder Licht (*LIESST*-Effekt<sup>14</sup>) möglich. Anzumerken ist, dass neben dem elektronischen Übergang auch eine konforme räumliche Änderung des Moleküls stattfindet, d.h. das beim Übergang vom *High-Spin*-Zustand hin zum *Low-Spin*-Zustand die Liganden sich an das Zentralteilchen annähern ohne dabei ihre Winkel zu einander wesentlich zu verändern (siehe Abbildung 2.9).

In Abbildung 2.8 sind beide metastabilen Zustände schematisch dargestellt. Man sieht die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale und den resultierenden Gesamtspin. Dabei ist die Besetzung der Orbitale abhängig von der Ligandenfeldstärke und der elektronischen Abstoßungsenergie, die hier mit P bezeichnet (siehe [16]).

Die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  ist ausschlaggebend dafür, ob ein *High-Spin*- oder ein *Low-Spin*-Komplex energetisch günstiger ist, d.h. dass starke Liganden die Bildung von *Low-Spin*-Komplexe fördern. Sie ist abhängig von Ladung und Ordnungszahl des Metallkerns sowie von den Eigenschaften der Liganden, entsprechend der spektrochemischen Reihe :

Liganden:



<sup>14</sup>*LIESST*  $\hat{=}$  *Light Induced Excited Spin State Trapping*, [englisch]: Lichtinduzierter Spinübergang, [5,15]

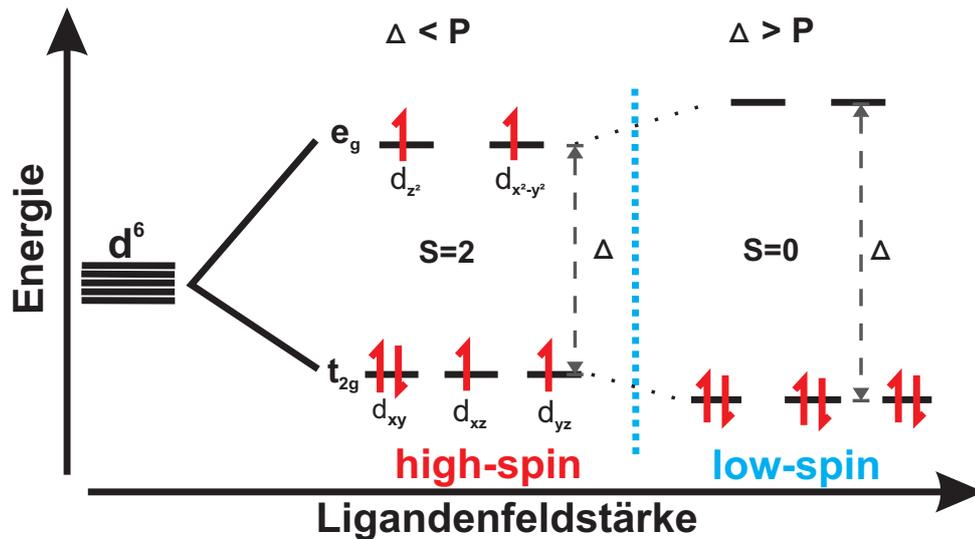
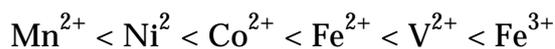


Abbildung 2.8.: High-Spin- und Low-Spin-Diagramm von Fe<sup>2+</sup> nach [16] und [18].

Metallionen:



Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt für beide Reihen von links nach rechts zu. Abhängig von der Anordnung der Elektronen ergeben sich die magnetischen Eigenschaften. Ionen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch, wohingegen Ionen ohne ungepaarte Elektronen diamagnetisch sind. Daraus folgt, dass man zwischen *High-Spin*- und *Low-Spin*-Zuständen mittels magnetischer Messung unterscheiden kann [17]. Des Weiteren hat die Ligandenfeldaufspaltung Einfluss auf die Farbe der Moleküle und die Ionenradien. Mit dem Schaltvorgang geht eine konforme Geometrieänderung einher. Diese vollzieht sich aber sehr viel langsamer als der elektronische Übergang. Schematisch ist dieser Prozess in Abbildung 2.9

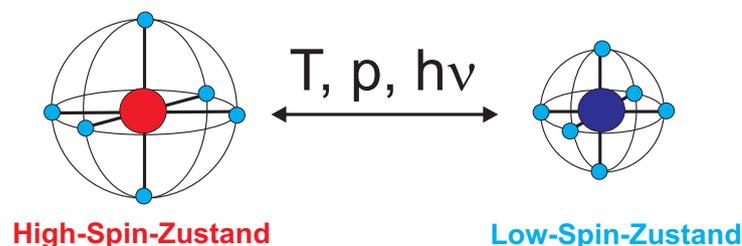


Abbildung 2.9.: Konforme Änderung der räumlichen Geometrie von SCO-Molekülen

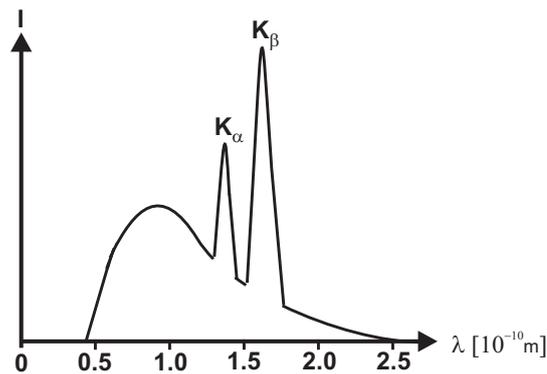


Abbildung 2.10.: Skizze eines Röntgenspektrums einer Molybdän-Anode.

### 2.3. Röntgenstrahlung

Der erste Teil dieses Abschnitts beschreibt die Erzeugung von Röntgenstrahlung. Danach folgt in 2.3.2 eine Einführung in die Grundlagen der Synchrotronstrahlung [19]. Im dritten Abschnitt 2.3.3 wird die für die durchgeführten Experimente wichtige Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie beschrieben.

#### 2.3.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die im Jahre 1895 durch den Nobelpreisträger von 1903 Wilhelm Conrad Röntgen entdeckte Röntgenstrahlung findet in vielen Bereichen Anwendung, beispielsweise in der Materialforschung und Medizin.

Röntgenstrahlung besteht aus elektromagnetischen Wellen mit einer Photonenenergie im Bereich von 100 bis 250 keV und Wellenlängen zwischen  $10^{-8}$  m und  $10^{-12}$  m. Dieser Bereich befindet sich zwischen dem ultravioletten Licht und der Gammastrahlung. Die erste Quelle für Röntgenstrahlung waren Röntgenröhren. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wird unter 2.3.2 vorgestellt.

Der Aufbau einer Röntgenröhre wird hier kurz beschrieben. Die Röntgenröhre ist evakuiert. Durch Glühemission aus einer Kathode werden Elektronen mittels Hochspannung  $U_a$  auf eine Anode hin beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode wird ein Teil ihrer Energie  $E_{\text{Elektron}} = e \cdot U_a$  (Elementarladung  $e \approx 1,6022 \cdot 10^{-19}$  C) in Röntgenstrahlung umgewandelt.

Das in Abbildung 2.10 gezeigte Röntgenspektrum beinhaltet zwei Komponenten.

Die erste Komponente ist die Bremsstrahlung. Sie entsteht durch die Abbremsung energiereicher Elektronen (im Bereich von keV bis hin zu MeV). Dabei entsteht eine kontinuierliche spektrale Intensitätsverteilung  $I(\lambda)$ . Die minimale Wellenlänge ( $\lambda_{\text{min}}$ )

des Spektrums ergibt sich aus folgender Formel (Plancksches Wirkungsquantum  $h \approx 6,62 \cdot 10^{-34}$  Js,  $\nu$  = Frequenz in Hertz)

$$h \cdot \frac{c_0}{\lambda} \leq h \cdot \frac{c_0}{\lambda_{min}} = e \cdot U_a \quad \implies \quad \lambda \geq \lambda_{min} = \frac{h \cdot c_0}{e \cdot U_a} \quad (2.10)$$

Die zweite Komponente ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Sie ist in Abbildung 2.10 zu sehen als zwei Peaks. Sie entsteht durch Elektronenübergänge aus höheren Energiezuständen  $E_i$  in freie Plätze der tiefen Energieschalen mit Energien  $E_k$ . Sie bestehen aus diskreten Photonenenergien  $\Delta E = h \cdot \nu = E_i - E_k$ . Die Nomenklatur der Linien gibt den Endzustand an. Sie werden mit  $K$ ,  $L$ ,  $M$ , usw. bezeichnet und entsprechen der Hauptquantenzahl  $n$ . Ihr Index bezieht sich auf den Drehimpuls.

### 2.3.2. Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung bietet gegenüber der konventionellen Röntgenröhre aus dem vorangehenden Abschnitt 2.3.1 einige Eigenschaften, die für die Forschung viele Vorteile bietet. Dazu gehören die Polarisation und die scharfe Bündelung der Strahlung sowie ein kontinuierliches Spektrum mit hoher Intensität. Die Röntgenröhre erzeugt hingegen Röntgenstrahlung mit sehr viel geringerem Aufwand und ist mobil.

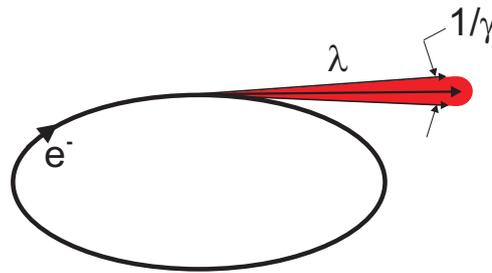
Beim Elektronensynchrotron erzeugt eine Glühkathoden-Elektronenquelle freie Elektronen, die über eine elektrostatische Beschleunigungsstrecke in einen Linearbeschleuniger, ein Mikrotron oder in einen ersten Beschleunigungsring geleitet werden. In diesem werden die Elektronen bis zu ihrer Endenergie elektrodynamisch beschleunigt und dann – im Fall einer Speicherringanlage – im Elektronenspeicherring gespeichert.

Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung müssen Elektronen mit sehr großer kinetischer Energie (im Bereich: MeV - GeV) durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Für ein Kreissegment mit Radius  $R$  ist dies dann der Fall, wenn die Lorentz-Kraft<sup>15</sup>  $F_L = e \cdot v \cdot B$  eines Teilchens senkrecht zum Magnetfeld und die Zentripetalkraft  $F_Z = \frac{m \cdot v^2}{R}$  gleich groß sind. Die hohe kinetische Energie bedeutet, dass sich die Elektronen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit<sup>16</sup>  $c$  bewegen ( $v \approx 0.99999 \cdot c_0$ ).

Auf der vorgegebenen Kreisbahn laufen die Elektronen mit konstantem Geschwindigkeitsbetrag  $v = \left( \frac{e}{m(v)} \right) \cdot B \cdot R$ . Hierbei ist anzumerken, dass die Masse  $m(v)$  der relativistischen Masse  $m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$  entspricht. Die zugehörige Zentripetalbeschleunigung ist  $a = \frac{v^2}{R}$  und die abgestrahlte Leistung ist proportional zu  $a^2$ . Die räumliche

<sup>15</sup>Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) niederländischer Mathematiker und Physiker.

<sup>16</sup>Lichtgeschwindigkeit  $c_0 = 299792458$  m/s, Formelzeichen  $c$  von lat. celeritas: „Schnelligkeit“



**Abbildung 2.11.:** Zeichnung eines Strahlkegels der Synchrotronstrahlung (exemplarisch für einen Dipolmagneten) nach [20].

Verteilung der abgestrahlten Leistung ist im Bezugssystem der Elektronen axialsymmetrisch zum Beschleunigungsvektor. Aufgrund der relativistischen Energie der Elektronen (siehe oben) wird die emittierte Strahlung auf einen kleinen Raumwinkel  $\Delta\Theta$  um die Tangente der Bahn hin begrenzt. Dies wird durch die Formel

$$\Delta\theta \propto \frac{1}{\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \quad (2.11)$$

beschrieben.

Um die Güte einer Synchrotronquelle zu beurteilen, wird die Brillanz angegeben. Sie wird wie folgt definiert:

$$\text{Brillanz} = \frac{\text{Photonen / Sekunde}}{\Delta\Theta \cdot \text{Fläche der Strahlungsquelle} \cdot 0.1\% \text{ Bandbreite}} \quad (2.12)$$

Dabei bezieht sich die Bandbreite auf die Auflösung des Monochromators, die definiert wird durch  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ .  $\Delta\Theta$  charakterisiert die Kollimierung des Strahls.

In den Anfängen der Synchrotronstrahlung kamen Dipolmagneten zur Anwendung. Die heutigen Synchrotronstrahler<sup>17</sup> sind mit so genannten Undulatoren<sup>18</sup>, zu sehen in Abbildung 2.12, oder Wigglern<sup>19</sup> ausgerüstet.

Ihr Aufbau (siehe Abbildung 2.12) besteht aus periodisch angeordneten, sich in zwei Reihen gegenüberliegenden Dipolmagneten. Sie werden mit abwechselnder Magnetisierungsrichtung hintereinander angeordnet. Dieser Aufbau zwingt die durchfliegenden Elektronen auf eine periodische Bahn. Ihre sinusförmige Bahn ist von der gegenläufigen Verschiebung der beiden Magnetreihen abhängig. Der Unterschied der beiden Technologien liegt in der abgegebenen Strahlungscharakteristik.

<sup>17</sup>3. Generation der Synchrotronstrahler

<sup>18</sup>[engl.] to undulate = sich schlängeln, wellenförmig bewegen

<sup>19</sup>[engl.] to wiggle = wackeln

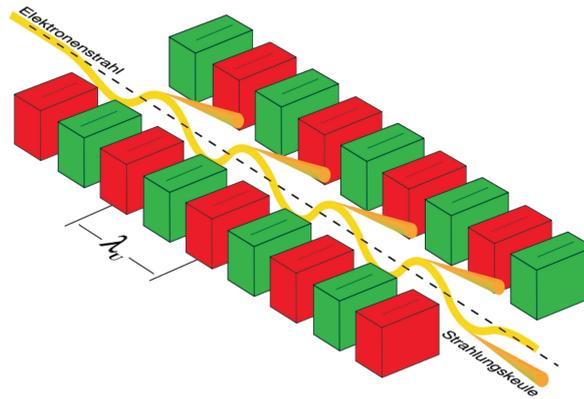


Abbildung 2.12.: Schematischer Aufbau eines Undulators nach [21].

Wiggler bewirken eine starke Auslenkung aufgrund starker Magnetfelder. Damit können hohe Photonenenergien erreicht werden. Das abgegebene Strahlungsspektrum ist kontinuierlich, da die Strahlungskeulen nicht interferieren. Dies liegt am großen Auslenkungswinkel, der keine Überlagerung zulässt.

Der Undulator hingegen ist so konstruiert, dass die Interferenz aller Strahlungskeulen ermöglicht wird. Dazu nutzt man kleinere Magnetfelder, die den Elektronenstrahl weniger auslenken. Dies erzeugt eine höhere Brillianz, ein diskretes Spektrum und verkleinert den Öffnungswinkel  $\Delta\Theta$ .

Die Intensität der Strahlung bei beiden Methoden ist proportional zur Anzahl der Elektronen und Auslenkperioden. Hingegen ist der Raumwinkel des Strahlkegels  $\Delta\Theta$  unterschiedlich, für ihn gilt für:

$$1) \quad \Delta\Theta = \frac{1}{\gamma} \quad \text{für Wiggler} \quad (2.13)$$

$$2) \quad \Delta\Theta = \frac{1}{\gamma\sqrt{N}} \quad \text{für Undulatoren.} \quad (2.14)$$

$N$  steht hierbei für die Anzahl der Magnete. Man sieht an der Formel (2.14), dass der Strahlkegel eines Undulators sehr viel schärfer gebündelt ist als der eines Wignlers. Deshalb sind bei Synchrotronstrahlern der 3. Generation fast ausschließlich Undulatoren in Betrieb. Spezifiziert wird ein Undulator durch den dimensionslosen  $K$ -Parameter oder Undulatorparameter (siehe [19])

$$K = \frac{eB\lambda_u}{2\pi m_e c}. \quad (2.15)$$

In der Formel steht  $e$  für die Elementarladung,  $B$  für die Magnetfeldstärke,  $\lambda_u$  die Undulatorperiode<sup>20</sup>,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Der Pa-

<sup>20</sup>Die Undulatorperiode ist die Strecke, nach der das Magnetfeld wieder seinen ursprünglichen Wert annimmt.

parameter  $K$  gibt an, wie stark die Auslenkung der Elektronen ist.

Weiterhin kann man mit dem  $K$ -Parameter zwischen Wiggler und Undulator unterscheiden. Für  $K < 1$  folgt eine kleine Auslenkung. Dies spezifiziert einen Undulator. Hingegen für  $K > 1$  folgt eine große Auslenkung, was wiederum einen Wiggler spezifiziert.

Verlängert man einen Undulator auf einige hundert Meter, so erzeugt dieser eine genau definierte Mikrostrukturierung des ihn durchquerenden Elektronenpaketes. Dies entspricht dem Prinzip eines Freien-Elektronen-Lasers<sup>21</sup>. Die Mikrostrukturierung wird durch die Wechselwirkung der Elektronen und mit ihrem eigenen Strahlungsfeld hervorgerufen. Die Vorteile, die die Technologie des FEL liefert, sind eine zuvor unerreichte Brillianz und Intensität proportional zum Quadrat der Elektronenanzahl.

### 2.3.3. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie

Die von uns verwendeten Messmethoden *XPS* und *NEXAFS*<sup>22</sup> nutzen die Wechselwirkungsmechanismen von Materie und Röntgenstrahlung. Wenn Röntgenstrahlung auf Materie trifft, so ergibt sich die Formel für die Absorption und Streuung aus  $dP = P - P_0 = -\mu \cdot P dx$ . Daraus folgt, dass die Intensität der Strahlung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz folgendermaßen abnimmt:

$$P(x) = P_0 \cdot e^{-\mu x}. \quad (2.16)$$

Wie man aus der Formel (2.16) erkennt, nimmt die Strahlungsleistung  $P$  exponentiell ab, wobei  $\mu$  der so genannte Abschwächungskoeffizient ist und  $x$  die Weglänge der Strahlung durch das Material beschreibt. Dies ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

Der Abschwächungskoeffizient  $\mu$  aus Formel 2.16 setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen

$$\mu = \mu_s + \alpha. \quad (2.17)$$

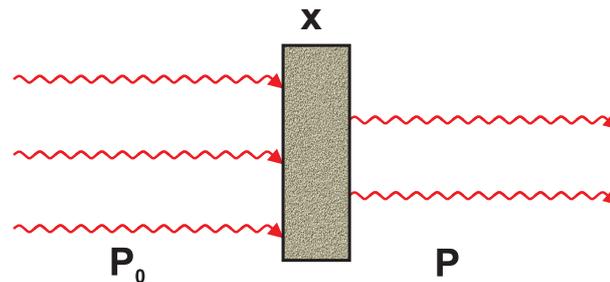
Hierbei ist  $\mu_s$  der Streukoeffizient und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.

Solange die Wellenlänge  $\lambda$  groß ist gegen den Durchmesser der streuenden Teilchen, steigt die Streuwahrscheinlichkeit proportional mit  $\omega^4$  bzw. mit  $\frac{1}{\lambda^4}$ . Andernfalls wird

---

<sup>21</sup>Abkürzung: Freier-Elektronen-Laser = FEL

<sup>22</sup>siehe für *XPS* Abschnitt 3.3.2 und für *NEXAFS* Abschnitt 3.3.1



**Abbildung 2.13.:** . Es kommt zu einer Abschwächung beim Durchgang durch eine Schicht der Dicke  $x$ .  
Grafik nach [8].

die Abhängigkeit stark abgeschwächt. Hierbei muss man beachten, dass bei Röntgenstrahlung der Streuquerschnitt weitaus größer ist als bei Licht im sichtbaren Bereich.

Neben den elastischen treten auch inelastische Streuprozesse auf. Beim *Compton-Effekt*<sup>23</sup> überträgt das eintreffende Röntgenphoton während des Stoßes mit einem fast freien Elektron in einer weit außen liegenden Schale nur einen Teil seiner kinetischen Energie auf das Elektron. Dieses gestreute Quant kann danach durch den Photoeffekt absorbiert werden.

Bei der Absorption wird ein Röntgenphoton vom Atom absorbiert, d.h. die gesamte Energie wird aufgenommen, und dabei ein Elektron aus einer tieferen Schale entweder frei gesetzt (*Photoeffekt*) oder in ein freies Niveau angeregt.

Ist die Energie des Röntgenphotons größer als 1 MeV, so kann ein Röntgenphoton im Material ein Elektron-Positron-Paar (beide haben die gleiche Masse und Energie wegen der Impulserhaltung) erzeugen und man spricht von einer Paarbildung.

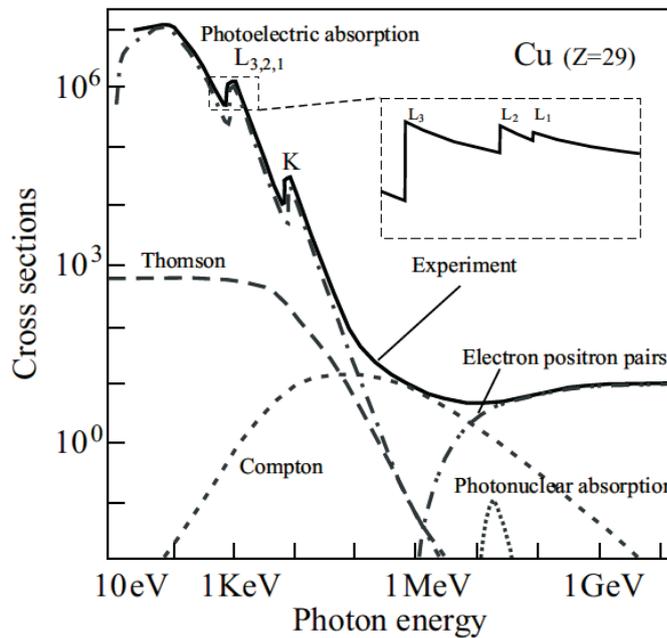
Um zu zeigen, wann welcher der drei Prozesse dominant ist, sind in Abbildung 2.14 die jeweiligen Wirkungsquerschnitte gegen die einstrahlende Energie aufgetragen, woraus sofort abzulesen ist, dass unterhalb von 500 keV die Absorption dominiert.

Der Absorptionskoeffizient aus Formel (2.17) wird folgendermaßen definiert:

$$\alpha = n \cdot \sigma_s. \quad (2.18)$$

Das Produkt setzt sich aus der Teilchenzahldichte  $n$  und dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_s$  zusammen. Üblicherweise wird eine Massenabhängigkeit bei der Absorption angegeben und man muss in Formel (2.16) den Exponenten mit der Massendichte  $\rho$  modifizieren.

<sup>23</sup>Arthur Holly Compton (1892-1962) US-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger 1927



**Abbildung 2.14.:** Vergleich der Wirkungsquerschnitte von Absorption, elastischer und inelastischer Streuung am Beispiel von Kupfer. Die Grafik ist doppeltlogarithmisch aufgetragen. Außerdem ist an den charakteristischen Absorptionskanten durch Anregung kernnaher Elektronen die Feinstrukturaufspaltung am Beispiel der *L*-Kanten vergrößert dargestellt, aus [22].

$$e^{-\alpha x} = e^{-\frac{\alpha}{\rho} \cdot \rho \cdot x} = e^{-\kappa_a \cdot \rho \cdot x}. \quad (2.19)$$

Somit gibt  $\rho \cdot x$  die durchstrahlte Masse pro Flächeneinheit an, woraus sich folgende Definition für den *Massenabsorptionskoeffizienten* ergibt

$$\kappa_a = \frac{\alpha}{\rho}. \quad (2.20)$$

Er lässt sich noch mit Hilfe von Formel (2.18) und  $\rho = n \cdot m_{Atom}$  in eine praktikablere Form bringen:

$$\kappa_a = \frac{\sigma_s}{m_{Atom}}. \quad (2.21)$$

Experimentell ergibt sich für den Absorptionsquerschnitt, dass dieser von der Wellenlänge  $\lambda$ , einer materialabhängige Konstanten  $C$  und der Kernladungszahl  $Z$  abhängt:

$$\sigma_a = C \cdot Z^4 \cdot \lambda^3. \quad (2.22)$$

Dazu ist zu ergänzen, dass die Materialkonstante  $C$  von der Packungsdichte abhängt. Bei molekularen Proben wird der Absorptionsquerschnitt der Elemente aufsummiert.

Bei Messungen in einem größeren Wellenlängenbereich treten Sprünge im Absorptionsspektrum auf, die Absorptionskanten genannt werden. Die Wellenlänge  $\lambda_k$  dieser Absorptionskanten ist für die Elemente des absorbierenden Materials charakteristisch.

Die Sprünge im Absorptionsquerschnitt sind folgendermaßen zu verstehen. Solange die eingestrahlte Wellenlänge  $\lambda$  kleiner als die Wellenlänge  $\lambda_K$  an der Absorptionskante ist, ist die Energie der Röntgenphotonen ausreichend, um das Atom zu ionisieren oder kernnahe Elektronen in unbesetzte höhere Niveaus anzuregen. Daraus folgt, dass für  $\lambda < \lambda_K$  mehr Elektronen zur Absorption beitragen als für  $\lambda > \lambda_K$ . Außerdem ergibt sich daraus, für  $\lambda = \lambda_K$ , eine sprunghafte Verminderung des Absorptionskoeffizienten. Diese Sprünge sind die Absorptionskanten. Aus Formel 2.22 folgt, dass bis zur Absorptionskante der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge ansteigt.

Bei Röntgenabsorption von schweren Atomen entstehen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgrund der unterschiedlichen inneren Schalen mehrere Kanten:

Bei Anregung der Elektronen aus der K-Schale eine K-Kante und bei Anregung von Elektronen aus der L-Schale eine L-Kante, die eine Feinstrukturaufspaltung wie in Abbildung 2.14 aufweist. Dies ist eine Folge der gleichen Hauptquantenzahl  $n$ , aber unterschiedlicher Bahndrehimpulszahlen  $L$ . Nur in einem reinen Coulombpotential<sup>24</sup> besteht die Energieentartung. Meist werden aber Mehrelektronenatome betrachtet, hierbei kommt es zur Aufhebung der Entartung. Die Terme mit  $L \geq 1$  und  $S \geq \frac{1}{2}$  spalten auf, da hier die Spin-Bahn-Kopplung wirkt und die unterschiedlichen Feinstrukturterme mit dem Gesamtdrehimpuls  $J = L + S$  ebenso. Für die L-Schale mit Hauptquantenzahl  $n = 2$  existieren drei energetisch unterschiedliche Unterniveaus:

1.  $n = 2 \quad l = 0$
2.  $n = 2 \quad l = 1 \quad j = \frac{1}{2};$
3.  $n = 2 \quad l = 1 \quad j = \frac{3}{2};$

Die Feinstrukturaufspaltung wächst proportional zu  $Z^4$  an. Die Aufspaltung für schwere Elemente kann einige keV betragen. Die Feinstrukturaufspaltung ist in Abbildung 2.14 für Kupfer dargestellt.

Die zeitabhängigen Störungstheorie [23,24] beschreibt Prozesse, die durch Anregung mit Röntgenstrahlung hervorgerufen werden. Insbesondere liefert sie alle grundlegenden mathematischen Beschreibungen für die zwei angewendeten Messmethoden:

<sup>24</sup>Charles Augustin de Coulomb (1736–1806) französischer Physiker

Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie<sup>25</sup> und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>26</sup>. Der Wirkungsquerschnitt wird folgendermaßen definiert:

$$\sigma_a(E) = \frac{\mu(E)}{\rho} = \frac{\Gamma_{n \rightarrow m}}{I_{\text{Photon}}}. \quad (2.23)$$

$\Gamma_{n \rightarrow m}$  ist die *Übergangsrate* und  $I_{\text{Photon}} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c}$  ist der Röntgenphotonenfluss. Hierbei lassen sich die wichtigsten Grundlagen anhand *Fermis Goldener Regel*<sup>27</sup> (siehe [25]) darstellen

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho(E_m) \cdot \overline{|\langle m | \hat{V}(t) | n \rangle|^2}. \quad (2.24)$$

$\Gamma_{n \rightarrow m}$  beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem besetzten Anfangszustand  $|n\rangle$  in einen unbesetzten Endzustand  $|m\rangle$ . Der Störoperator  $V(t) = \hat{V}(t) \Theta(t)$ <sup>28</sup> des Hamiltonoperators  $H(t) = H_0 + V(t)$  mit  $\hat{V}(t) := \hat{V}_0 e^{-i\omega t}$  soll eine kleine Störung sein, d.h. die Matrixelemente sollen betragsmäßig  $\ll 1$  sein. Die Dichte der Endzustände repräsentiert  $\rho(E_m)$ .

Die Störung in unseren beiden Messmethoden *NEXAFS* und *XPS* sind Röntgenstrahlen, die mit den kernnahen Elektronen wechselwirken. Zur Auswertung wird die Dipolnäherung genutzt. Sie darf angewendet werden, da die Wellenlänge  $\lambda_R$  der Röntgenstrahlung wesentlich größer als die räumliche Ausdehnung  $d$  der kernnahen Elektronenorbitale ist, d.h.  $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ . Für diese Approximation sind folgende Definitionen wichtig:

$$\hat{V}(t)_{\text{Dipol}} = -\frac{e}{2mc} \cdot \vec{A}(\vec{x}, t) \cdot \vec{p} \quad \text{ist der Störoperator der Dipolnäherung und} \quad (2.25)$$

$$\vec{A}(\vec{x}, t) \approx A_0 \cdot \vec{e} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{ist das Vektorpotential.} \quad (2.26)$$

Durch Einsetzen von (2.25) in (2.24) ergibt sich daraus (siehe [26])

$$\Gamma_{n \rightarrow m} \approx \frac{\pi (eA_0 E)^2}{2\hbar^3 c^2} \cdot \rho(E_m) \cdot \overline{|\langle m | \vec{e} \cdot \vec{r} | n \rangle|^2}, \quad (2.27)$$

und Formel (2.23) kann dann umgeformt werden zu

---

<sup>25</sup>Abkürzung: *NEXAFS*, siehe Kapitel 2: Abschnitt 3.3.1

<sup>26</sup>Abkürzung: *XPS*, siehe Kapitel 2: Abschnitt 3.3.2

<sup>27</sup>Enrico Fermi (1901 - 1954), italienischer Physiker

<sup>28</sup>die Störung wird mit einer Heaviside-Sprungfunktion adiabatisch modelliert

$$\sigma_a(E) = \frac{4(\pi e)^2 E}{\hbar c} \cdot \rho(E_m) \cdot \overline{|\langle m | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | n \rangle|^2}. \quad (2.28)$$

Aus der Dipolnäherung lassen sich durch Auswertung der Drehimpulsquantenzahlen die so genannten Auswahlregeln bestimmen. Die wichtigsten für die verwendeten Messmethoden sind die für die Quantenzahlen  $\Delta l$ ,  $\Delta m_l$  und  $\Delta m_s$  bzgl. der Quantisierungsachse  $z$ . Die Dipolauswahlregeln sind:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.29)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (2.30)$$

$$\Delta m_s = 0 \quad (2.31)$$

Daraus folgt, dass folgende Übergänge möglich sind:

**K-Kante:**  $s \rightarrow p$

**L<sub>3,2</sub>-Kante:**  $p \rightarrow s$  oder  $p \rightarrow d$

Wie man sieht, existieren zwei erlaubte Übergänge für die L<sub>3,2</sub>-Kante. Nun gilt für das Verhältnis dieser beiden Matrixelemente nach [27]:

$$\frac{|\langle s | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | p \rangle|^2}{2 \cdot |\langle d | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | p \rangle|^2} = 0.02, \quad (2.32)$$

also ist der  $p \rightarrow s$  Übergang fünfundzwanzig mal seltener als der  $p \rightarrow d$  Übergang.



## 3. Experimentelle Details

Die Experimente wurden am BESSY II<sup>1</sup> an den Strahlrohren<sup>2</sup> PM 3 (Dipolstrahler) und UE56/2 - PGM-1 (Undulator) durchgeführt. Die *Beamline* PM 3 stellt weiche Röntgenstrahlung im Bereich von 20 eV bis 1900 eV zur Verfügung und die *Beamline* UE56/2 - PGM-1 im Bereich von 60 eV bis 1300 eV, die es uns ermöglicht mit den *Spin-Crossover*-Molekülen zu experimentieren.

Dieses Kapitel ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil 3.1 wird der experimentelle Aufbau im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, der aus der Ultrahochvakuumkammer inklusive ihrer Komponenten besteht. Im Anschluß wird im Abschnitt 3.1.2 der Aufbau eines Molekülverdampfers vorgestellt, da dieser selbst gefertigt wurde. Der zweite Teil 3.2 behandelt die Probenpräparation. Der dritte Teil 3.3 stellt die Messmethoden Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Beugung nieder energetischer Elektronen an Oberflächen vor, sowie die Datenanalyse der gewonnenen Daten durch Verfahren und Software.

### 3.1. Experimenteller Aufbau

Der Abschnitt beginnt mit der Beschreibung der UHV-Kammer und den Komponenten. Im nächsten Abschnitt wird dann der Aufbau unseres Molekülverdampfers vorgestellt und wie die Temperatur innerhalb des Tiegels ermittelt wurde um exakte Temperaturangabe beim Verdampfen der *SCO*-Komplexe zu erhalten.

#### 3.1.1. Ultrahochvakuumkammer

Man spricht von einem Ultrahochvakuum (UHV<sup>3</sup>) in einem Druckbereich von ( $10^{-7}$  bis  $10^{-12}$  mbar) mit  $10^4$  -  $10^9$  Molekülen pro Kubikzentimeter ( $cm^3$ ) mit einer mittleren freien Weglänge von  $1 - 10^5$  km. Als theoretische Grundlage für diesen Abschnitt dienen die beiden Monographien [28] und [6], sowie die Unterlagen aus [29].

---

<sup>1</sup>Berliner Elektronenspeicherung - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.

<sup>2</sup>[engl.] *Beamlines* bezeichnet

<sup>3</sup>UHV  $\hat{=}$  Ultrahochvakuum

Alle Messungen wurden in einer UHV-Kammer durchgeführt. Schematisch dargestellt wird diese in einer Seitenansicht in Abbildung 3.1 und einer Ansicht von oben in Abbildung 3.2. Zum einen ist ein Vakuum wichtig um die Reinheit der Probe zu garantieren: Bei einem Druck von  $10^{-6}$  mbar und einem Adsorptionskoeffizient von 1 befindet sich innerhalb einer Sekunde eine Monolage Restgas auf der Probe, man spricht dabei von einem *Langmuir*<sup>4</sup>. Je niedriger der Druck ist desto länger bleibt eine Probe rein, da es unwahrscheinlicher ist, dass ein Molekül auf die Oberfläche der Probe trifft. Bei einem Druck von  $10^{10}$  mbar dauert es 8 Stunden bis zu einer Kontamination von einer Monolage. Zweitens kann weiche Röntgenstrahlung nur im Vakuum genutzt werden, da sich aus der mittleren freien Weglänge erklären lässt, warum bei weicher Röntgenstrahlung unter UHV-Bedingungen gearbeitet werden muss. Die Photonen weicher Röntgenstrahlung werden stark absorbiert unter *ex-situ*-Bedingungen<sup>5</sup>, wie im Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde.

Für die Erzeugung des UHVs kommen verschiedene Pumpentypen zum Einsatz. Zunächst erfolgt das Auspumpen mit einer Turbomolekularpumpe<sup>6</sup> (TMP) und einer Scrollpumpe<sup>7</sup> (SP). Die Scrollpumpe erzeugt das Vorvakuum für die TMP, da diese erst ab einem Druck von  $10^{-3}$  mbar effizient arbeiten kann.

So lässt sich ein Druck von etwa  $10^{-8}$  mbar erzeugen. Das Restgas besteht hauptsächlich aus Wasser, da es sich bei Raumtemperatur an den Wänden der UHV-Kammer absetzt und deshalb nicht ausreichend von der Turbomolekularpumpe abgesaugt werden kann. Aus diesem Grund wird der Rezipient (= Kammer) bei ungefähr  $150^{\circ}\text{C}$  für 24 Stunden „ausgebacken“, d.h. man erhitzt die gesamte Kammer um das Wasser zu verdampfen.

Nach dem Ausbacken sollte ein Druck von  $10^{-10}$  mbar erreicht sein. Zusätzlich ist eine Ionengetterpumpe<sup>8</sup> (IGP), eine Titansublimationspumpe<sup>9</sup> (TSP) und eine Kryopumpe

---

<sup>4</sup>Dr. Irving Langmuir (1881 -1957) US-amerikanischer Chemiker und Physiker.

<sup>5</sup>*ex-situ*  $\hat{=}$  außerhalb des Vakuums, Normaler Luftdruck

<sup>6</sup>Eine TMP hat mehrere turbinenartige statische Schaufelräder (Statoren) die an die beweglichen Rotoren montiert sind. Sie drehen sich mit sehr hoher Drehzahl in der Größenordnung der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Die Pumpwirkung beruht darauf, dass den Atomen und Teilchen ein zusätzlicher Impuls aus dem System Stator-Rotorscheibe hinaus zugeführt wird. Von der Atomsorte hängt es ab, ob dieser zusätzliche Impuls zum Verlassen des Rezipienten (= Versuchskammer) ausreicht.

<sup>7</sup>Die SP besteht aus zwei ineinander liegenden Spiralen, wobei eine fest und die andere sich exzentrisch dreht. So entstehen immer kleiner werdende Hohlräume, dadurch wird von außen abgepumpt, nach innen verdichtet und in der Mitte über einen Anschluß absaugt.

<sup>8</sup>Die IGP ionisiert durch Elektronenstoß die Moleküle des Restgase und durch ein elektrisches Feld werden die Ionen auf einer Oberfläche hin beschleunigt, wo sie dort chemisch gebunden oder implantiert werden.

<sup>9</sup>Eine TSP ist eine Vakuumpumpe, bei der Gasmoleküle mit Hilfe verdampfenden Titans chemisch gebunden werden und auf diese Weise dem Inneren der Pumpe entzogen werden.

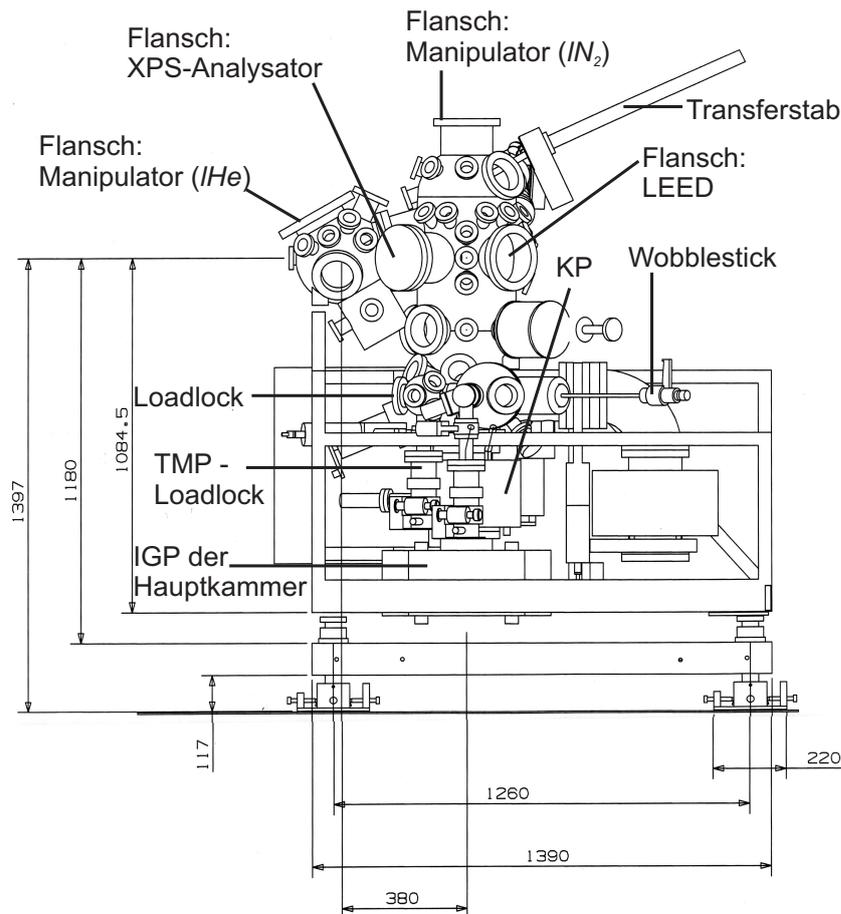


Abbildung 3.1.: Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer (von der Seite).

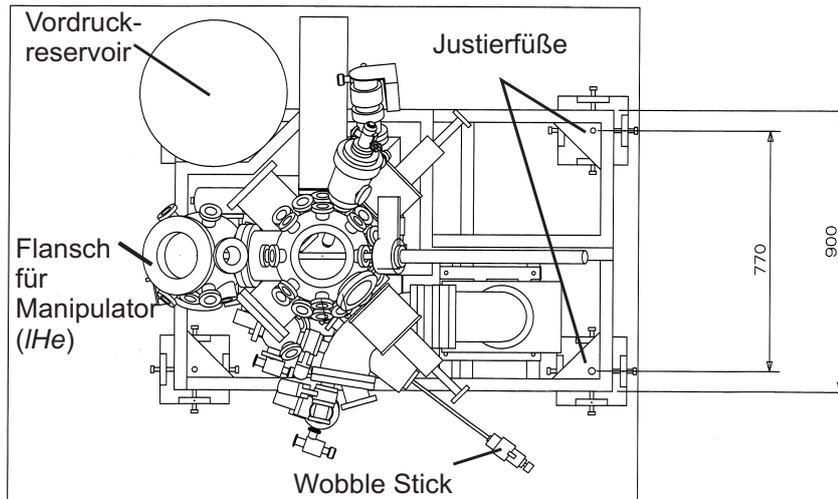
$pe^{10}$  (KP) an der Kammer in Betrieb um den Druck auch langfristig aufrecht zu erhalten. Die Kryopumpe fängt speziell große Moleküle ein.

Um Proben und Kristalle zu lagern, sowie um einen Austausch der Proben ohne Belüftung der gesamten Kammer zu ermöglichen, befindet sich im unteren Bereich der Kammer ein *Loadlock*<sup>11</sup>. Der Druck innerhalb der Kammer wird mit einer *Ion Gauge* bestimmt. Dabei handelt es sich um eine Heißkathode und einem unter Hochspannung gesetzten zylindrisch geformten Käfig. Das verwendete Material ist Wolfram. Durch Ionisation werden die Moleküle des Restgases zum Käfig hin beschleunigt. Die eingefangenen Ionen erzeugen einen Strom, der proportional zum Druck ist. Des Weiteren lässt sich die Zusammensetzung des Restgases im Rezipienten mit einem Quadruplmassenspektrometer (QMS) bestimmen.

Die Kammer wird an ein Strahlrohr am BESSY II angeflanscht, so dass NEXAFS-

<sup>10</sup>Die KP funktioniert durch Auskondensieren der Gase an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche, daher wird diese Pumpe auch „Kondensationspumpe“ genannt

<sup>11</sup>*Loadlock*  $\hat{=}$  abtrennbarer Bereich *in-situ*



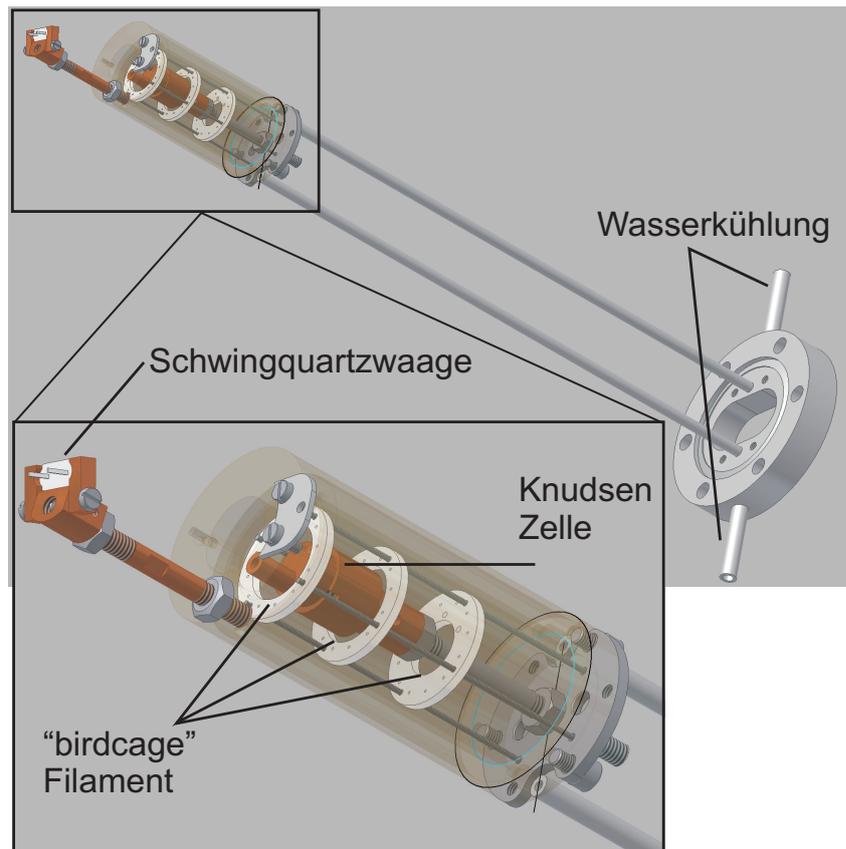
**Abbildung 3.2.:** Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer (von oben).

oder *XPS*-Messungen durchgeführt werden können, wobei für *XPS*-Experimente im Institutslabor eine Röntgenkanone zur Verfügung steht. Zur Probencharakterisierung stehen außerdem noch eine *LEED*-Apparatur zur Verfügung. Diese Methoden werden im dritten Teil 3.3 des Kapitels eingehend vorgestellt. Für die Messungen stehen zwei Manipulatoren zur Verfügung. Der eine wird senkrecht oben auf die Kammer montiert und kann mit flüssigem Stickstoff ( $IN_2$ ) die Probe kühlen. Er kann durch drei Motoren Proben senkrecht, azimuthal und winkelgenau um seine Symmetrieachse bewegen. Zusätzlich lassen sich manuell  $x$ - und  $y$ -Position einstellen. Der lange Hub des Manipulators (800 mm) ist für den Probenwechsel im unteren Bereich der Kammer und die *Sputterposition* im oberen wichtig. Der zweite Manipulator ist schräg (Winkel  $\approx 60^\circ$ ) zur Horizontalen angeflanscht. Er kann die Proben manuell mit ihrer Symmetrieachse drehen und die  $y$ -Position ist einstellbar. Sein Vorteil gegenüber dem ersten Manipulator liegt in der Kühlung. Er kann die Probe mit flüssigem Helium ( $IHe = \text{liquid Helium}$ )<sup>12</sup> kühlen.

Um die Einflüsse von außen einwirkender Magnetfelder zu minimieren, wird ein Käfig um die Kammer aufgebaut und mit Kompensationspulen bestückt. Mit Hilfe einer *Hallsonde*<sup>13</sup> möglichst nahe am Mittelpunkt des Aufbaus wird das zu kompensierende Magnetfeld ermittelt und über eine dynamische Schaltung minimiert. Die Minimierung des äußeren Magnetfeldes wird für die *XPS*-Messungen benötigt. Die aus der Probe austretenden Elektronen könnten durch Ablenkung durch das Feld, das Signal beeinträchtigen.

<sup>12</sup>Siedetemperaturen:  $IN_2 = 77 \text{ K}$  und  $IHe = 4.2 \text{ K}$

<sup>13</sup>Edwin Herbert Hall (1855-1939) amerikanischer Physiker



**Abbildung 3.3.:** Dreidimensionale Konstruktionszeichnung des Molekülverdampfers. Zeichnung von Dipl.-Ing. Uwe Lipowski.

### 3.1.2. Molekülverdampfer

Für die unterschiedlichen Proben wurden mehrere Verdampfer benötigt. Diese wurden von uns selbst gefertigt, damit sie für die gewünschten Anwendungen optimal angepasst werden können.

Grundbaustein ist eine *Knudsen*-Zelle, wie sie in der Abbildung 3.3 dargestellt ist. Zu sehen ist ein mit Molekülen gefüllter Tiegel, der durch Erhitzung mittels Heizwendel (*Filament*) die Moleküle verdampft. So werden diese auf eine vorher präparierte Oberfläche aufgebracht. Die Präparation der Oberflächen wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Zuerst wurde ein sogenannter *Birdcage* gefertigt. Dieser besteht aus Tantaldraht (Stärke 0.25 mm), der durch eine zylindrisch geformte Konstruktion aus Edelstahlbrahtstangen und Macor<sup>14</sup>-Ringen (Innendurchmesser der Bohrungen 0.3 mm) (siehe Abbildung 3.3) hindurch gefädelt wird. In diesen Aufbau kann ein Glas- oder Tantaliegel eingebracht werden, der durch Wärmestrahlung sehr homogen erhitzt werden kann. Der *Birdcage* wird mit einer Tantalblechummantelung in die vorgefertigte zylindrische Hal-

<sup>14</sup>Glaskeramik



Abbildung 3.4.: Photographie des Molekülverdampfers mit Linear Motion.

terung montiert. Die Drähte und die Kabel werden punktgeschweißt. Danach wird direkt oberhalb des *Birdcage* eine Halterung aus Kupfer für die Schwingquartzwaa-ge in die vorbereiteten Bohrungen festgeschraubt. Die Schwingquartzwaa-ge, auch *Microbalance*<sup>15</sup> genannt, ist ein handelsüblicher Industriequartz, dessen Metalleinfassung zuerst entfernt wurde, und der danach in die Halterung offen direkt oberhalb der Tie-gelöffnung angebracht wird. Er wird mit einem Frequenzgenerator (Frequenz  $\nu \approx 6$  Megahertz (MHz)) gespeist.

Die Idee dieser Konstruktion liegt in der sich veränderten Frequenz des Schwing-quartzes bei Adsorption von Probenmaterial auf seiner Oberfläche und der damit ein-hergehenden Massenänderung. Somit kann man experimentell ermitteln, wie viel Ma-terial gerade verdampft wird ( $\hat{=}$  Verdampfungsrate). Ausgelesen wird diese Verdamp-fungsrate direkt über einen angeschlossenen Frequenzzähler, der mit dem Rechner ver-bunden ist. Auf dem Rechner existiert ein LabView-Programm<sup>16</sup> (programmiert von Marten Piantek), mit dem sich die Frequenz- und die Temperaturänderung ablesen lassen. Ebenfalls am oberen Teil des Rahmens wird ein *Shutter* angebracht, eine aus Tantalblech gefertigte Kreisscheibe, die an einer Edelstahlstange angeschraubt ist. Er dient dazu, den Verdampfungsprozess zeitlich genau zu kontrollieren. Damit man zu-erst die Probe vor dem Molekülverdampfer positionieren kann, während der Tiegel auf die gewünschte Temperatur geheizt wird, ohne dass vorher die Moleküle aus dem Tiegel in Richtung Substrat entweichen können. Zuletzt wird noch ein Thermoelement, auch als *Thermocouple* bezeichnet, durch die Halterung geführt.

Ein *Thermocouple* ist ein Temperatursensor, bestehend aus dem Kontakt zweier Kabel unterschiedlicher Materialien, mit dem die geeichte thermische Spannungsänderung

---

<sup>15</sup>Microbalance, [engl.] Mikrowaage

<sup>16</sup>LabView ©National Instruments Version 8

mittels *Controller* in eine ablesbare Temperaturanzeige umgewandelt wird.

Aufgrund der Bauweise des Verdampfers kann das *Thermocouple* nicht die Temperatur direkt im Tiegel auslesen, wie nachfolgend beschrieben, sondern nur außerhalb. Um genaue Temperaturangaben machen zu können, wurde eine Referenzmessung durchgeführt, so dass nun durch Vergleich von der abgelesenen Temperatur mit der Kalibrierkurve der Referenzmessung die Temperatur im Tiegel ermittelt werden kann.

Die Kalibrierkurve zur Ermittlung der tatsächlichen Tiegelinnentemperatur ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Um die Innentemperatur auszulesen, wurde ein *Thermocouple* vom Typ K (*Chromel*<sup>17</sup>-*Alumel*<sup>18</sup>) in den Tiegel eingebracht. Die aus der Referenzmessungen erhaltenen *Thermocouple*-Spannungen mußten mit folgender Formel in die zugehörigen Zahlenwerte in Kelvin umgerechnet werden:

$$T_C / K = 293.15 K + (U_{TC} \cdot 25000) K \quad (3.1)$$

Dabei steht  $T_C$  für die Tiegeltemperatur<sup>19</sup>. Die Temperatur 293.15 K steht für die Referenzraumtemperatur von 20 °C. Sie ist nötig, da alle *Thermocouple*temperaturen bzgl. der Raumtemperatur gemessen werden. Die 25 K sind der Referenztablette für *Thermocouple* Typ K (aus [30]) entnommen. Der Faktor tausend wurde für die, in Millivolt gemessene Thermospannung  $U_{TC}$ , eingeführt.. So erhält man die Punkte für eine Kalibrierkurve. Der Fehler der Messungen wird mit einer Stelle und drei Prozent des Messwertes angegeben und in der Abbildung 3.5 blau eingezeichnet.

Nachdem alle Komponenten am oberen Teil montiert wurden und die Kabel an dem Verbindungsgestänge zwischen der Halterung aller Elemente und dem Verbindungstück zu den Durchführungen vorbei geführt wurden, wurden die Durchführungen verbunden. Bei den Schwingquartzkabeln ist darauf zu achten, dass zwischen ihnen keine Induktionswechselwirkungen die Messergebnisse verändern. Dazu führt man sie so weit wie möglich voneinander entfernt an jeweils einer der beiden Verbindungsstangen entlang.

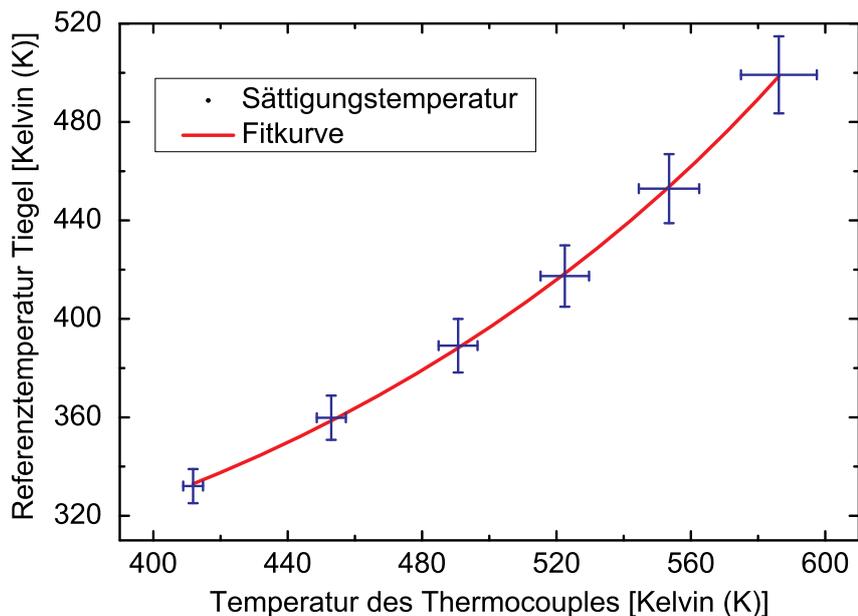
Die Enden der Kabel für *Thermocouple* und Heizstromzufuhr werden mit einer der beiden dafür vorgesehenen Durchführungen verbunden. Eine um die Kabelenden durchgefädelt Kaptonfolie<sup>20</sup> isoliert diese zusätzlich. Die Kabel für die Schwingquartzwaage haben eine eigene Durchführung. Am vorgefertigten Bauteil befindet sich außerdem eine integrierte Wasserkühlung, die mit einer Wasserpumpe verbunden

<sup>17</sup>Legierung  $\approx$  90% Chrom und 10% Nickel

<sup>18</sup>Legierung  $\approx$  95% Nickel, 2% Mangan, 2% Aluminium and 1% Silikon

<sup>19</sup>*crucible*: [engl.] Tiegel

<sup>20</sup>© DuPont



**Abbildung 3.5.:** Die Kalibrierkurve aus der Referenzmessung ermittelten Temperatursättigungstemperaturen.

wird und eine Überhitzung der *Microbalance* verhindert. In der Mitte der Durchführungen befindet sich ein manueller Drehgriff, der mit der Edelstahlstange des *Shutters* verschraubt wird.

Zuletzt werden die einzelnen Bauelemente miteinander verschraubt und in eine *Linear Motion* eingebaut. Die *Linear Motion* lässt sich an die UHV-Kammer anflanschen und ermöglicht ein lineares Verfahren des Verdampfers.

Nachdem der Aufbau durchgeführt ist, muss das Bauteil noch einen Lecktest mit Helium bestehen. Dazu wird evakuiert und dann werden alle Flansche und Durchführungen mit Helium durch Beobachtung von Druckänderung auf Dichtigkeit hin überprüft. Zuletzt wird die Verdampfereinheit durch langsames Erhitzen ausgegast, dabei werden alle Verunreinigungen aus den Komponenten entfernt und abgesaugt.

## 3.2. Probenpräparation

### 3.2.1. Substrate

Es wurden drei verschiedene Proben-Typen untersucht. Erstens auf das präparierte Substrat abgeschiedene Monolagen<sup>21</sup> (ML) der *SCO*-Moleküle, zweitens *SAM*-Proben<sup>22</sup>, die im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Berlin (AG Grohmann) nasschemisch hergestellt wurden und drittens die Präparation von Volumenproben, im Englischen als *Bulk* bezeichnet.

Für die Präparationen mit den Molekülverdampfern wurden Einkristalle als Substrat verwendet. Einkristalle sind ideale Festkörper, in dem die Atome in einer perfekten Gitterstruktur angeordnet sind. Diese Ordnung wird mathematisch durch die Basisvektoren dargestellt. Es existieren vierzehn sogenannte Bravaisgitter<sup>23</sup>. Zur Anwendung kamen folgende Kristalle :

- Au(111)<sup>24</sup>
- Cu(311)<sup>25</sup>
- Cu(100)

Alle drei haben eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur. Die Zahlen, die jeweils hinter dem Element angegeben werden, sind die sogenannten Millerindizes. Sie beschreiben die Netzebene, in der der Kristalloberfläche orientiert ist.

Als Netzebene wird eine beliebige Ebene im Kristallgitter bezeichnet. Eine Ebene wird durch drei Punkte, die nicht alle auf einer Geraden liegen, eindeutig bestimmt. Zur Definition der Netzebene werden die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen verwendet (siehe [31]).

Die Netzebenen (111), entlang einer Diagonalen, und (100), entlang einer Seitenfläche, besitzen eine sehr gleichmäßig glatte Oberfläche, wohingegen die Cu(311) Oberfläche eine „schuppenartige“ Oberfläche besitzt. Diese wurde gewählt, da sich in den Vertiefungen bei genau definierte *epitaktischem* Wachstum von Natriumchlorid eine glatte Oberfläche erzeugen lässt, wie weiter unten genauer erläutert wird.

Volumenproben können sehr schnell hergestellt werden, da sie nur einen Arbeitsplatz unter einem Abzug benötigen. Man verwendet als Substrat eine Indiumfolie, die

---

<sup>21</sup>[engl.] *Monolayer*

<sup>22</sup>SAM  $\hat{=}$  Self-Assembled Monolayer, [engl.] Selbstanordnende Monolagen

<sup>23</sup>Auguste Bravais (1811-1863) französischer Physiker

<sup>24</sup>Aurum, [lat.] Gold

<sup>25</sup>Cuprum, [lat.] Kupfer

sich durch ihre im Vergleich zu anderen Metallen weiche Konsistenz auszeichnet. Diese Eigenschaft erleichtert das Aufbringen der *SCO*-Moleküle, die in Pulverform vorliegen. Man „verschmiert“ eine kleine Menge auf ca. 1 cm<sup>2</sup> Indiumfolie mit einem abgerundeten Glasstab. Dabei drückt man das Material leicht in die Folie hinein. Die Größe der Folie von ca. 1 cm<sup>2</sup> ist an den Probenhalter angepasst.

Bei allen präparierten Einkristallen wurde Au(111) immer rein verwendet, hingegen Cu(100) immer mit einer Oxidschicht und Cu(311) immer mit einer Salzsicht vorpräpariert, wie nachfolgend beschrieben.

Für die Präparation der Monolagenproben muss zuerst das Substrat von Kontaminationen befreit werden. Die Reinigung wurde durch Ionenstrahlputtern<sup>26</sup> durchgeführt. Die Apparatur nennt man *Sputtergun*. Ein Vorteil dieser Technik ist gezielt schmalbandige Einstellungsmöglichkeit der Teilchenenergien. Hierzu werden bei einem Argon-Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar Ar<sup>+</sup>-Ionen mittels Hochspannung, für Gold betrug diese 0.8 kV und für Kupfer 1 kV, in Richtung der Proben beschleunigt. Die Ionen schlagen mit hoher Energie auf der Oberfläche auf und tragen so Verunreinigungen ab. Durch anschließendes Tempern<sup>27</sup> bei ca. 800 K werden die durch den Ionenbeschuss hervorgerufenen Oberflächenkrater wieder geglättet. Somit wäre der Goldeinkristall bereit um die *SCO*-Moleküle aufzudampfen, beziehungsweise der Kupfereinkristall um weitere Präparationsschritte durchzuführen.

Auf den Cu(311)-Kristall werden Monolagen hoch reines NaCl abgeschieden, um eine Isolationsschicht zwischen dem Kupfer und den *Spin-Crossover*-Molekülen einzufügen, um so die Einflüsse des leitenden Substrats auf die *SCO*-Moleküle zu minimieren. Diese Kombination liefert den zusätzlichen Vorteil einer besonders glatten Oberfläche, da das Salz in die durch den Kristall vorgegebenen Vertiefungen eindringt und sie minimiert. Dies liegt an der *Epitaxie*<sup>28</sup> des Salzes unter Beachtung der einzustellenden Parameter, wie die Substrattemperatur und die Salzverdampfungsrate. Das epitaktische Wachstum des Natriumchlorids kann mittels *LEED* nach dem Aufdampfen kontrolliert werden. Nach dem Tempern des Kupferkristalls wird dieser bis auf 415 K herunter gekühlt und bei dieser Temperatur gehalten. Nun wird der Kristall in Verdampferposition gefahren und das Salz auf 750 K erhitzt. Der *Shutter* wird geöffnet, und durch die Dauer des Prozesses kann die Schichtdicke eingestellt werden.

Das zweite präparierte Substrat ist voroxidiertes Cu(100). Der Zweck dieser Sauerstoffschicht ebenfalls: eine Isolationsschicht zwischen Substrat und Adsorbat zu schaffen. Hierfür wurde der Kristall zunächst durch Tempern gereinigt. Nach dem Abküh-

---

<sup>26</sup>Ionenstrahlputtern: [engl.] *ion beam sputter deposition*, Abkürzung *IBSD*

<sup>27</sup>[engl.] *to anneal*

<sup>28</sup>Epitaxie [griech.] „epi“ - „auf“, „über“ und „taxis“ im Sinne von „ordnen“ bzw. „ausrichten“

len auf 500 K wird Sauerstoff bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar für ca. 15 min dosiert, entsprechend der gewünschten Bedeckung<sup>29</sup>.

Dann kann mit dem Molekülverdampfen begonnen werden, das ähnlich dem Salzverdampfen durchgeführt wird. Man befüllt dazu den Tiegel mit dem Molekulpulver, flanscht den Verdampfer danach an die UHV-Kammer an und pumpt dann mit einer TMP ab. Im Anschluß wird ein Lecktest mit *He* und dem QMF durchgeführt. Anschließend backt man mindestens für 8 Stunden aus. Nun heizt man wieder auf die gewünschte Temperatur und positioniert den Verdampfer vor das Substrat. Dann kann durch Einstellen der Verdampfungsrate und -zeit die Schichtdicke vorgegeben werden. Das Substrat wird entweder auf Raumtemperatur gehalten oder gekühlt, damit eine mögliche Desorption des Adsorbats minimiert wird.

---

<sup>29</sup>gemessen in *Langmuir*

### 3.3. Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit kamen folgende drei Messmethoden zur Anwendung:

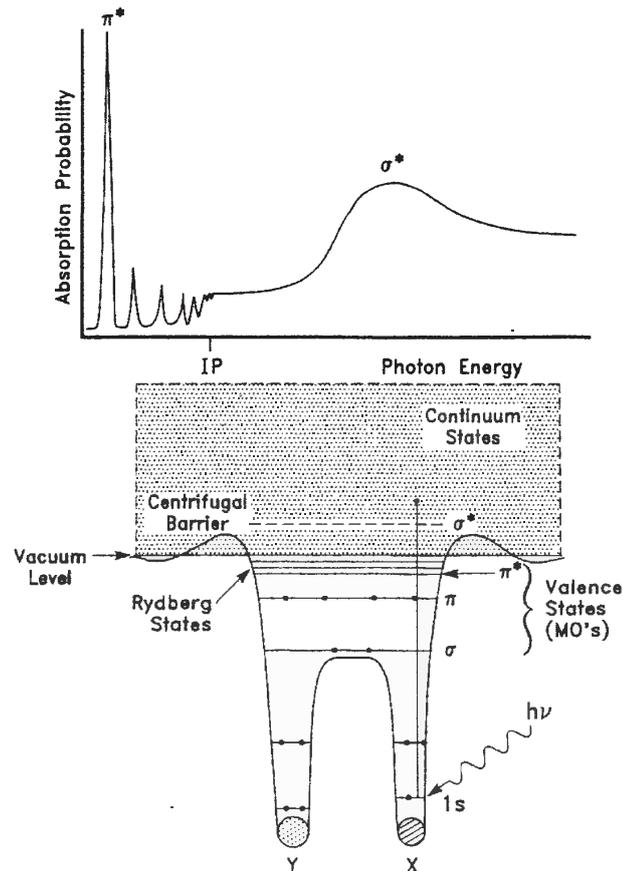
1. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*NEXAFS*, *XANES*)
2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*RPES*, *XPS*, *ESCA*)
3. Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (*LEED*)

Die Kombination der drei Methoden liefert Informationen über Zusammensetzung, laterale Ordnung, Orientierung, elektronische Struktur, Oberflächenbedeckung und Präparationsgüte der Proben.

#### 3.3.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie wird auch *NEXAFS* genannt, was für *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* steht, oder *XANES*, was für *X-ray Absorption Near Edge Structure* steht. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet sich in [26,32] und dem *Review* [33]. Es handelt sich um eine oberflächensensitive und elementspezifische Messmethode zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften und der Oberflächenbedeckung eines Adsorbats. Durch winkelabhängige Messungen liefert sie die Orientierung von unbesetzten Molekülorbitalen relativ zur Oberfläche eines Substrats. Für die Messungen benötigt man eine monochromatische, über einen Wellenlängenbereich durchstimmbare Röntgenstrahlungsquelle. Hier kam weiche Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von 100 nm bis 1000 nm, wie sie am BESSY II zur Verfügung steht, zum Einsatz. Die Experimente können nur unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden, da die Röntgenstrahlung durch Luft absorbiert, bzw. bei unseren Energien zu einem geringeren Teil gestreut würden. Der vermessene Bereich um eine Absorptionskante beträgt ca. 50 eV und für die Messung nutzen wir linear polarisierte Röntgenstrahlung.

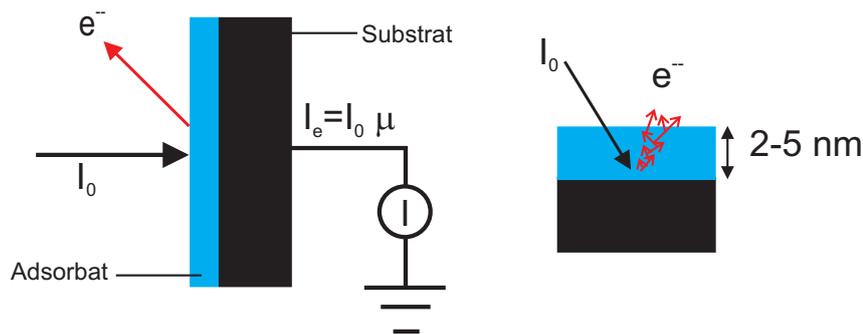
Das Prinzip der *NEXAFS*-Methode beruht auf der Anregung stark gebundener, kernnaher Elektronen in einen unbesetzten Zustand (siehe Abbildung 3.6). Wird gerade die für den Übergang erforderliche Anregungsenergie eingestrahlt, so tritt ein schlagartiger Anstieg der Röntgenabsorption des Materials auf. Bei größerer Anregungsenergie werden die Rumpfelektronen in Kontinuumszustände angeregt, wobei die Absorptionsintensität an der Kante maximal ist. Im Bereich der Absorptionskante hängt die Absorption von der energetischen Verteilung der unbesetzten Zustände ab. In Abschnitt 2.3.3 wurde mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben, dass der Absorptionsquerschnitt proportional zur Dichte der unbesetzten Zustände ist. Weiter-



**Abbildung 3.6.:** Schematische Skizze: Anregungsprozeß mit dem dazugehörigem *NEXAFS*-Spektrum für ein zweiatomiges Molekül nach [26].

hin sind die Dipolauswahlregeln zu beachten. Die *K*-Kante steht für den Übergang  $1s \rightarrow 2p$  und die  $L_{3,2}$ -Kanten für  $2p \rightarrow 3d$ . Die Indizes kennzeichnen die Feinstruktur.

Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Vorgänge während des Messprozesses am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls sowie das dazugehörige Absorptionsspektrum. Aufgetragen ist die Absorptionswahrscheinlichkeit gegen die Photonenenergie. Die niederenergetischen *Peaks* sind diskret. *IP* steht für Ionisationspotential, d.h. ab dieser Anregungsenergie können die Elektronen das Potential des Moleküls überwinden. Ab diesem Punkt bildet sich ein kontinuierliches Spektrum aus. Die beiden Symbole  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  bezeichnen die zu den *Peaks* zugehörigen Molekülorbitale. Die untere Skizze zeigt den Anregungsprozess. Das Molekül bildet auf beiden Seiten einen Potentialwall aus, der über das Vakuumniveau hinausragt. Unterhalb des Vakuumniveaus liegen die Valenzzustände der Molekülorbitale und oberhalb die Kontinuumszustände. Detaillierte Beschreibungen der Molekülorbitale der *SCO*-Moleküle finden sich in [34]. Zu den Valenzzuständen gehören die antibindenden Molekülorbitale  $\pi^*$  und  $\sigma^*$ . Darüber liegen die Rydbergzustände. Bindende und antibindende Molekülorbitale werden detailliert in [8] erklärt. Man sieht unten rechts die eingestrahelte Röntgenstrahlung ( $h\nu$ ),



**Abbildung 3.7.:** Meßmethode: *Total Electron Yield* (TEY) (links) und Oberflächensensitivität (rechts).

die ein Elektron im Rumpfniveaustand  $1s$  in einen Kontinuumszustand anregt.

Zur Detektion des Signals kann der zwischen Erde und Probe fließende Strom verwendet werden (Probenstrom), der aufgrund der die Probe verlassenden Elektronen auftritt (siehe Abbildung 3.7). Diese Methode ist sehr viel einfacher zu realisieren als die direkte Detektion der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch das Material. Diese Detektionsmethode ist unter dem Namen Gesamtelektronenausbeute oder unter dem englischen Namen *Total Electron Yield* (TEY) [35] bekannt. Das bedeutet, dass auch das Substrat leitend sein muss. Die TEY-Methode detektiert alle Elektronen, die die Probe verlassen, dazu zählen neben den Photoelektronen auch die Augerelektronen<sup>30</sup> sowie weitere Sekundärelektronen. Schematisch ist diese Methode in Abbildung 3.7 dargestellt. Die linke Seite der Graphik zeigt die eingestrahelte Intensität  $I_0$ , die auf der Probe auftrifft. Man sieht die austretenden Elektronen  $e^-$ , und dass die Probe geerdet ist. Mit diesem Aufbau wird der in die Probe nachfließende Strom gemessen. Das gemessene Signal liegt in der Größenordnung von Picoampère (pA), weshalb die Probe im Gigaohmbereich isoliert sein muss. Für unsere Messungen verwenden wir Picoampèremeter der Firma Keithley<sup>31</sup>. Die gemessene Signalstärke  $I_e$  steht in folgender empirischen Relation zu  $I_0$

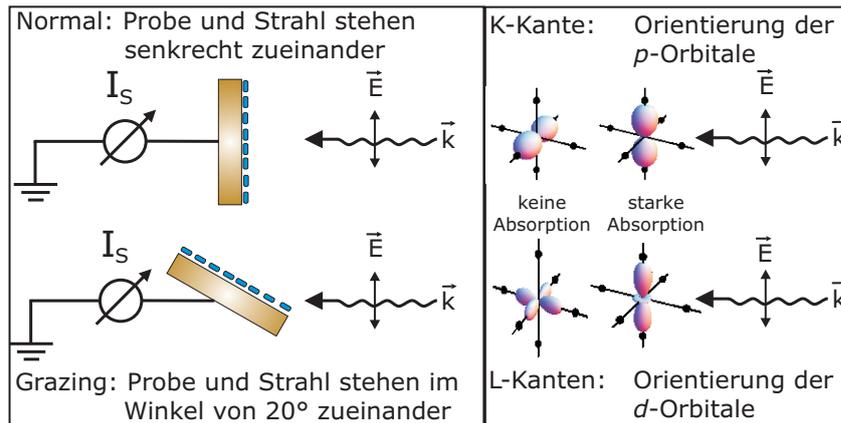
$$I_e = I_0 \cdot \mu \cdot \alpha. \quad (3.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu$  ist der in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Röntgenabsorptionskoeffizient und  $\alpha$  beschreibt die weiter mit eingehenden Parameter, wie z.B. die Oberflächenbeschaffenheit und Austrittsarbeit. Diese Formel zeigt einen linearen Zusammenhang im Gegensatz zu dem Lambert-Beerschen-Gesetz in Formel (2.16), in dem eine exponentiell abfallende Relation vorliegt.

Die rechte Seite in Abbildung 3.7 zeigt eine Vergrößerung der linken Skizze. Im Ge-

<sup>30</sup>Pierre Victor Auger (1899 - 1993) französischer Physiker

<sup>31</sup>© Keithley Instruments, Inc.

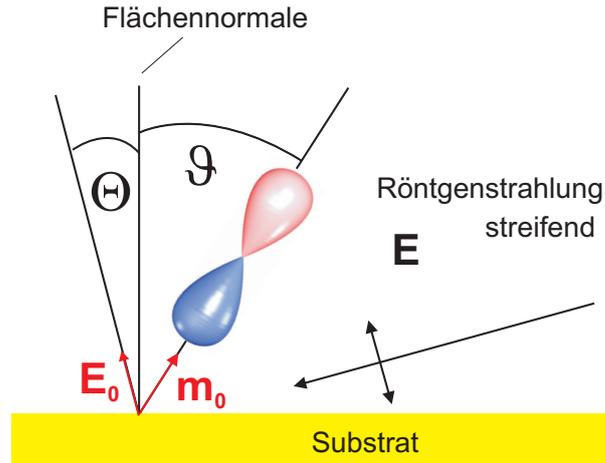


**Abbildung 3.8.:** Links: Für die winkelabhängigen NEXAFS-Messungen wird in zwei Positionen gemessen: Senkrecht und Streifend. Rechts: Zusammenhang zwischen Einstrahlwinkel und der Absorption der Orbitale.

gensatz zur Röntgenstrahlung, die sehr tief in die Probe eindringen kann, können nur Elektronen aus einer Tiefe von 2 – 5 nm die Probe verlassen. Dies liegt an der mittleren freien Weglänge der Elektronen, was die Oberflächensensitivität der Methode erklärt.

Aus den Spektren der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten werden bei unseren Experimenten die *Spin*-Zustand [36,37], sowie der Bedeckungsgrad der Proben ermittelt. Der Oxidationszustand des Eisenions hat Einfluss auf die *Peak*position, was als *Core-Level-Shift* bezeichnet wird. Für eine hohe Elektronendichte am Ion wird das bei der Absorption erzeugte Rumpfniveauloch stark abgeschirmt, so dass die Resonanz bei niedrigerer Photonenenergie auftritt. Befindet sich das Molekül im *High-Spin*-Zustand, können Elektronen in zwei ( $e_g$  und  $t_g$ ) teilweise unbesetzte Energieniveaus angeregt werden können (vgl. 2.2.2). Hingegen in einem *Low-Spin*-Zustand ist nur das  $e_g$ -Level unbesetzt. Deshalb verschiebt sich der *Peak* der  $L_3$  - Kante zur höheren Energie. In der Fe- $L_2$  - Kante treten Änderungen in der Form auf. Der *HS*-Zustand zeigt eine *Dreifachpeak*-Struktur, während im *LS*-Zustand nur ein schmalerer *Peak* zu beobachten ist [38,39]. Aus der Signalstärke kann der Bedeckungsgrad der Probe ermittelt werden.

Wie in der Einleitung schon beschrieben wurde, kann man durch winkelabhängige Messungen Informationen über die räumliche Ausrichtung der adsorbierten Moleküle erhalten. In Abbildung 3.8 ist das Prinzip schematisch dargestellt. Die linke Seite der Graphik zeigt die beiden Winkel, unter denen die Messungen durchgeführt werden. Der erste wird als *Senkrecht* bezeichnet. Dabei steht die Probe senkrecht zum auftreffenden  $\vec{k}$ -Vektor der Röntgenstrahlung. Die zweite Position ist *Streifend*. Der Winkel zwischen Probe und Strahl wird zwischen Flächennormale und Strahl angegeben, was 70° Grad entspricht. Auf der rechten Seite der Graphik sieht man die Abhängigkeit



**Abbildung 3.9.:** Schematische Skizze der Winkel für die Berechnung der Orientierung der Orbitale.

der Absorption von der Geometrie der Orbitale für die beiden Messpositionen. Oben sind zwei  $d$ -Orbitale dargestellt, unten zwei  $p$ -Orbitale. Wenn Orbitale und  $\vec{E}$ -Vektor parallel stehen, so zeigt sich eine starke Absorption, wenn sie senkrecht zueinander stehen, wird keine Absorption beobachtet. Da experimentell die Probe nicht parallel zum Strahl vermessen werden kann, behilft man sich durch Messungen unter streifen- dem Einfallswinkel. Gemessen werden, wie oben beschrieben, Elektronenintensitäten und für die Winkelabhängigkeit wird deren Verhältnis berechnet. Um aus den Spektren die Winkel zwischen den Molekülen und der Oberfläche zu erhalten, leitet man eine Formel für den Winkel zwischen der Symmetrieachse des  $p$ -Orbitals und der Flächennormale der Probe her (siehe [26]). Für diese Rechnung sind zwei Annahmen entscheidend und zwar, dass die Ausrichtung aller Orbitale azimuthal ( $\varphi$ ) gleich verteilt ist und dass die Winkel  $\vartheta$  zwischen Flächennormale und Symmetrieachse identisch sind. Man betrachtet nun den  $\vec{E}$ -Vektor der Röntgenstrahlung relativ zur Flächennormalen, dessen Winkel mit  $\Theta$  beschrieben wird. Aus den Einheitsvektoren der Symmetrieachse des Orbitals  $\vec{m}_0$  und dem des  $\vec{E}_0$ -Vektor in Kugelkoordinaten, wobei aufgrund der Rotationssymmetrie der Azimutwinkel des  $\vec{E}_0$ -Vektors  $\phi = 0$  ist und somit  $\cos \phi = 1$  folgt, erhält man die Intensität durch Integration über den Azimutwinkel des  $\vec{m}_0$   $\varphi$  (siehe Abbildung 3.9):

$$I(\Theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_{m_0} [\vec{m}_0 \cdot \vec{E}_0]^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \left[ \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \Theta \cos \varphi \\ \sin \Theta \sin \varphi \\ \cos \Theta \end{pmatrix} \right]^2. \quad (3.3)$$

Das Ergebnis der Integration der Formel (3.3) kann benutzt werden, um aus dem Intensitätsverhältnis ( $R$ ) zweier Messungen mit  $\Theta_1 = 0^\circ$  (streifend) und  $\Theta_2 = \Theta$  (senk-

recht) die Orientierung der Orbitale relativ zur Flächennormalen zu bestimmen.

$$R = \frac{I(\Theta)}{I(0^\circ)} = \sin^2(\Theta) + 2 \cdot \frac{\cos^2(\Theta)}{\tan^2(\vartheta)}. \quad (3.4)$$

Einschränkend ist anzumerken, dass diese Herleitung der Formel nur für planare Orbitale gültig ist. Für weitere Orbitale muss diese Formel modifiziert werden. Da an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten sich mehrere  $d$ -Orbitale überlagern ist eine quantitative Auswertung nicht sinnvoll.

Abschließend wird nun die Auswertung der Spektren beschrieben. Um die Spektren möglichst zeitnah verfügbar zu machen, wurden für die Normierung der Spektren Mathematica<sup>32</sup> - Routinen (programmiert von Dipl. Phys. Matthias Bernien und David Ball) eingesetzt, die von uns selbst programmiert wurden.

Für die Normierung der Spektren benötigt man zwei Messungen. Zuerst nimmt man das saubere Substrat auf und dann die präparierten Proben. Bei jeder Messung wird in den Strahlengang noch ein Goldgitter eingebracht, dessen Signal  $I(G)$  mit aufgenommen wird, um die Transmissionsfunktion der *Beamline* herauszunormieren. Man verwendet Gold, da es ein inertes<sup>33</sup> Reinelement ist, d.h. es reagiert mit anderen Substanzen unter den gegebenen Bedingungen nicht, und da es sich einfach aufdampfen lässt. Das Signal der Probe  $I(A + S)$  setzt sich aus den Komponenten des Adsorbats- $I(A)$  und Substratsignals  $I(S)$  zusammen. Wir normieren folgendermaßen:

1. Man teilt das Signal der Probe durch das des Gitters:

$$\rightarrow \frac{I(A+S)}{I(G)} = \frac{A}{G} + \frac{S}{G}.$$

2. Weiterhin teilt man das Signal des sauberen Substrats durch das des Gitters:

$$\rightarrow \frac{I(S)}{I(G)} = \frac{S}{G}.$$

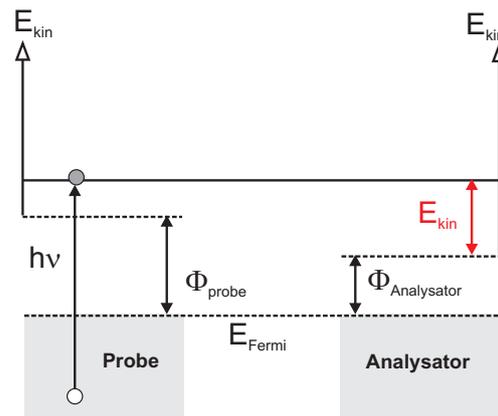
3. Nun wird das Probensignal auf das Substrat normiert:

$$\rightarrow \frac{\frac{A+S}{G}}{\frac{S}{G}} = \frac{A}{S} + 1.$$

Auf diese Weise erhält man ein Spektrum, dessen Signal sich aus dem Quotienten des Proben- und des Substratsignals zusammensetzt. In dem schmalen Energiebereich unsere Messung ist das Signal des Substrat approximativ eine Gerade. Durch die Normierung treten die *Peaks* der Probe hervor, d.h. Beiträge des Substrats werden herausnormiert.

<sup>32</sup>Mathematica 6.0 ©Wolfram Research, Inc.

<sup>33</sup>inert, [lat.] für untätig, unbeteiligt, träge



**Abbildung 3.10.:** Darstellung des Funktionsprinzips einer XPS-Anlage. Die Probe und der Analysator sind leitend verbunden, so dass sie die gleiche Fermienergie haben. Dadurch kann man die gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$ , der Energie der Röntgenstrahlung  $h\nu$  und der bekannten Analysatoraustrittsarbeit  $\Phi_{Analysator}$  mit Formel (3.5) die Bindungsenergie  $E_B$  berechnen.

### 3.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (RPES) ist eine Messmethode, deren Prinzip auf dem äußeren Photoeffekt beruht. Dabei werden Elektronen durch elektromagnetische Strahlung über das Ionisationspotential angeregt. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird im Englischen mit *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) oder *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA) bezeichnet [29]. Durch Messen der kinetischen Energie der Photoelektronen erhält man Informationen über die chemische Zusammensetzung, Bindungsverhältnisse, Häufigkeit und elektronische Beschaffenheit der Probe. Auch RPES-Experimente können, wie XANES-Messungen, nur unter Ultrahochvakuum durchgeführt. Als Literatur wurden die Monographien [40–42] verwendet.

Elektronen besitzen in Atomen eine definierte Bindungsenergie. Sie ergibt sich aus der Lösung der Schrödingergleichung<sup>34</sup> (siehe [25]). Die Energieverteilung der Elektronen setzt sich aus der Kernladungszahl  $Z$ , und der Hauptquantenzahl  $n$  der Energiezustände zusammen. Daraus ist zu folgern, dass sie charakteristisch für die Elemente ist. Dies gilt sowohl für Festkörper als auch für Moleküle, da bei Bindungen zwischen Atomen nur die äußeren Elektronen beteiligt sind. Dagegen werden bei XPS die kernnahen Elektronen angeregt. XPS wird ebenso wie NEXAFS allgemeiner als Rumpfniveauspektroskopie oder im Englischen als *Core-level-spectroscopy* klassifiziert [43]. Im

<sup>34</sup>Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 - 1961) österreichischer Physiker und Wissenschaftstheoretiker.

Unterschied zu *NEXAFS* misst *XPS* die besetzten Zustände.

Damit die Elektronen die Probe verlassen können, muss die Anregungsenergie der Röntgenquelle größer als die Austrittsarbeit<sup>35</sup>  $\Phi_{Probe}$  sein, die die Differenz aus Vakuumenergie  $E_V$  und Fermienergie  $E_F$  ist (siehe Abbildung 3.10). Die die Probe verlassenden Elektronen werden in einem Analysator (wird weiter unten detailliert vorgestellt) detektiert. Die Linienbreite des gemessenen Signals hängt neben der natürlichen Linienbreite, die einer endlichen Lebensdauer eines Zustandes entspricht, von der thermischen und statistischen Streuung der Bindungsenergie ab. Außerdem geht die Linienbreite der Strahlungsquelle und die Energieauflösung des Analysators mit ein. Die Spektren erhält man durch Auftragen der Zählrate gegen die kinetische Energie der Elektronen  $E_{kin}$ . Zu beachten ist dabei, dass sich die gesamte Energie aus der kinetischen Energie und der Austrittsarbeit des Analysators zusammensetzt. Die genaue Lage des Vakuumniveaus der Probe ist unbekannt, und deshalb werden die Bindungsenergien auf die Lage der Fermienergie bezogen (siehe Abbildung 3.10). Bei Metallen entspricht die Fermienergie dem höchsten besetzten Energiezustand (für  $T = 0$  K). Die Lage der Fermienergie ist bei Metallen daher als Fermikante in den Photoelektronenspektren sichtbar. Die Berechnung der Bindungsenergie  $E_B$  erfolgt durch folgende Formel:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Analysator} \quad (3.5)$$

Die *Peak-Position* charakterisiert ein Element. Verschiebt sich diese, so nennt man dieses chemische Verschiebung<sup>36</sup>. Aus dieser Verschiebung lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungen des Elements zu anderen Atomen oder Molekülen ziehen [23].

In Abbildung 3.11 ist das Prinzip einer *XPS*-Apparatur schematisch dargestellt. Sie zeigt auf der linken Seite die Einstrahlung von Röntgenstrahlen auf die Probe. Als Röntgenquelle standen uns sowohl eine an die Kammer montierte, Röntgenkanone<sup>37</sup> (Doppelanode: Mg und Al), als auch, während der Messzeiten am BESSY II, Synchrotronstrahlung zur Verfügung. Für *XPS* benötigt man eine Röntgenquelle mit einer Anregungsenergie zwischen  $h\nu = 0.1 - 1.5$  keV. Die Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber der Röntgenkanone besteht in der variabel einstellbaren Anregungsenergie und ebenso in der besseren Auflösung, die insbesondere bei geringeren Anregungsenergien zum Tragen kommt, da dann zusätzlich zu höheren Auflösungen auch höhere Intensitäten gemessen werden können. Durch die eingestrahlte Energie  $h\nu$  werden auf-

<sup>35</sup>[engl.] *Workfunction*

<sup>36</sup>im Englischen als *Chemical shift* bezeichnet

<sup>37</sup>[engl.] *x-ray gun*

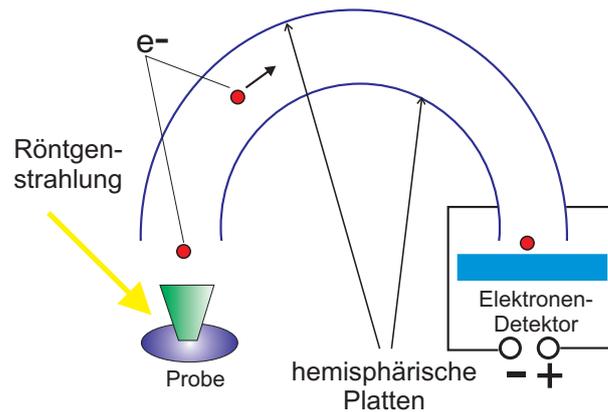


Abbildung 3.11.: Schematische Skizze einer XPS-Apparatur.

grund des äußeren Photoeffekts Elektronen aus der Probe herausgeschlagen und können vom hemisphärischen Energieanalysator ([engl.] *Concentric hemispherical Analyzer (CHA)*) detektiert werden. Der von uns verwendete Analysator (Phibos 100) stammt von der Firma SPECS GmbH. Er besteht aus zwei hemisphärischen Platten, an die ein Potential angelegt ist. Zusätzlich werden die Elektronen beim Eintritt in den Analysator durch ein variables Potential abgebremst. Aufgrund dieses Potentials können nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie  $E_{kin}$  den Analysator „passieren“, die dann vom Elektronendetektor gezählt werden. In unserer Apparatur wird eine Mikrokanalplatte, gebräuchlicher ist der englische Ausdruck *microchannel plate* oder abgekürzt *MCP*, verwendet. Es handelt sich dabei um eine Halbleiterplatte (Dicke ca. 0.2 mm) mit vielen mikroskopisch kleinen Löchern (Abstand  $10 \mu m$ , Durchmesser ca.  $6 - 8 \mu m$ ), die in einem Winkel von  $10^\circ$  gegen die Flächennormale verkippt sind, um so zu garantieren, dass die ankommenden Elektronen mehrfach auf die Wände der Löcher treffen. Diese Löcher sind Sekundärelektronenvervielfacher. Hinter dem *MCP* ist das Signal ungefähr 1000 mal verstärkt worden und wird mit einer Nachbeschleunigungsspannung auf den eigentlichen Detektor, einem Fluoreszenzschirm gelenkt und eine Kamera dient der Signalaufnahme. Das aufgenommene Signal ist proportional zu den Elektronen mit der Energie  $E_{kin}$  und wird im Spektrum auf der  $y$ -Achse als *CPS* (= *Counts per second*) gegen die Bindungsenergie in  $eV$  auf der  $x$ -Achse aufgetragen.

Die Informationstiefe liegt im Bereich von  $5 - 30 \text{ \AA}$ <sup>38</sup> ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ), was in etwa einer Schichtdicke von 2 bis 15 Monolagen entspricht. Für die Aufnahme der Spektren, wurde die mit dem Analysator mitgelieferte Software *Specs-Lab2*<sup>39</sup> verwendet. Danach wurden die Daten in ASCII - Datensätze konvertiert und

<sup>38</sup>Anders Jonas Ångström (1814-1874) schwedischer Astronom und Physiker

<sup>39</sup>© SPECS GmbH

mit der Software Fitt.exe<sup>40</sup> ausgewertet. Sie bietet aufgrund ihrer einfachen Handhabung die Möglichkeit, sich schnell in die XPS-Auswertung einzuarbeiten.

Wie oben beschrieben ist die XPS-Methode für uns insbesondere dadurch vorteilhaft, da wir mit ihr Bedeckungsbestimmungen unsere Proben durchführen können, in dem wir mit mehreren hintereinander ausgeführten Messungen bei gleicher Anregungsenergie und Temperatur während des Beschichtungsprozesses den Verlauf der Intensitäten vergleichen. Weiterhin ermitteln wir aus der chemischen Verschiebung am *S 2p*-Peak, ob der Schwefel an der Oberfläche physisorbiert oder chemisorbiert ist, bzw. können wir herausfinden ob fragmentierte Moleküle vorkommen. Eine weitere Möglichkeit bietet diese Methode dadurch das man mit einem Übersichtsspektrum<sup>41</sup> über alle Bindungsenergien die Güte unserer Substrate zu überprüfen, d.h. wir können Verunreinigungen der Materialien an darin enthaltenen Peaks erkennen.

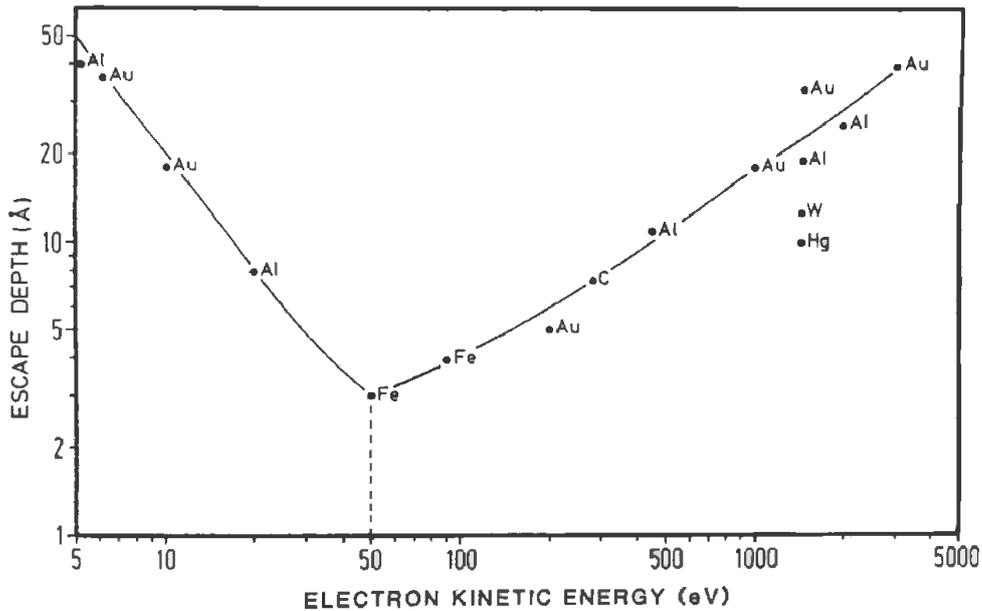
### 3.3.3. Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen

Zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen ist die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen besonders geeignet. Abgekürzt wird sie *LEED* genannt und steht für *Low Energy Electron Diffraction*. Beschrieben wird *LEED* besonders empfehlenswert in [44] und in [6]. Sie kann direkte Aufnahmen des reziproken Gitters in zwei Dimensionen liefern. Das reziproke Gitter ist die Fouriertransformierte der geometrischen Struktur der Oberfläche (siehe [31]). Diese Messmethode kam bei der Präparation von Cu(311) mit aufgedampften Natriumchlorid zum Einsatz um direkt die (*Epitaxie*) des Salzes zu kontrollieren und mit dem gewünschten Ergebnis vergleichen zu können.

In Abbildung 3.13 ist das Prinzip einer *LEED*-Apparatur dargestellt. Es werden monoenergetische Elektronen niedriger Energie (50 bis 500 eV) mit einer Elektronenkanone als paralleler Strahl auf die Probe beschleunigt. Die Elektronenkanone ist eine Glühkathode, bei der die austretenden Elektronen mittels elektrostatischem Linsensystem parallel fokussiert werden. Aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie dringen die Elektronen nur zwischen 0.5 nm und 1 nm in die Probe ein (siehe Abbildung 3.12). Somit werden sie an den Oberflächenatomen gestreut bzw. an der periodischen Oberflächenstruktur gebeugt. Als Detektor wird ein Fluoreszenzschirm verwendet. Eine angelegte Gegenspannung im zweiten und dritten Gitter, *Suppressor* genannt (siehe Abbildung 3.13), verhindert die Detektion von inelastisch gestreuten Elektronen.

<sup>40</sup>Freeware: Programmiert von Hyun-Jo Kim, (berd@escalab.snu.ac.kr), 25-209, Department of Physics, Seoul National University, Seoul, Korea, 151-742

<sup>41</sup>[engl.] *Survey*



**Abbildung 3.12.:** Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie für verschiedene Metalle, nach [45].

Die *de-Broglie*-Relation ordnet den Teilchen entsprechend ihrer Energie eine Wellenlänge zu und wird mit der Formel

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_e}} \quad (3.6)$$

berechnet. Dabei sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $p$  der Impuls,  $m_e$  die Masse,  $v$  die Geschwindigkeit und  $E_e$  die Energie des Elektrons. Elektronen mit einer kinetischen Energie von  $E_{kin} = 100 \text{ eV}$  haben eine *de-Broglie*-Wellenlänge<sup>42</sup>  $\lambda_{dB} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Diese *de-Broglie*-Wellenlänge bedeutet, dass ihre Wellenlänge etwas kleiner als der Atomabstand ist, somit ist die Elektronenwellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände des Kristallgitters und bei konstruktiver Interferenz treten Beugungsmaxima auf. Die Punkte, an denen konstruktive Interferenz auftritt, können durch die Konstruktion einer Ewald-Kugel (im Dreidimensionalen) ermittelt werden (siehe [31]). Die Intensitätsverteilung kann mit einer Kamera aufgenommen werden. Die Fouriertransformation<sup>43</sup> der Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen gibt die geometrische Struktur der Oberfläche wieder. Aufgrund der geringen Eindringtiefe wird die Beugungsstruktur fast ausschließlich durch die Oberflächenatome beeinflusst.

Es lassen sich nicht nur die Oberflächenstruktur des Substrats, sondern auch die re-

<sup>42</sup>Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987) französischer Physiker.

<sup>43</sup>Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) französischer Mathematiker und Physiker

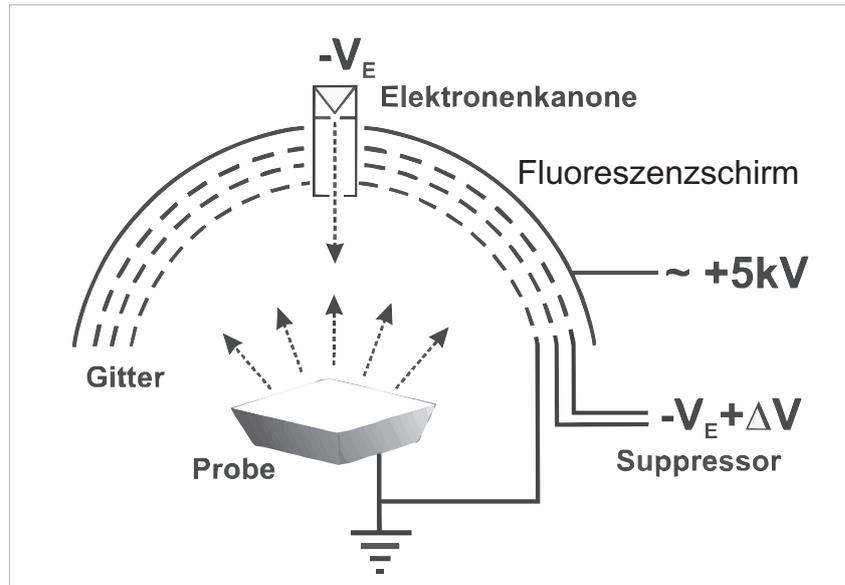


Abbildung 3.13.: Schematischer Aufbau einer *LEED*-Aparatur nach [46].

lativen Abstände von periodisch angeordneten Atomen, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, ermitteln. Sie können aufgrund ihrer Intensitätsunterschiede bzgl. der regulären Oberflächenatome erkannt werden. Dies liegt an dem unterschiedlichen Rückstreuvermögen.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messungen an verschiedenen *SCO*-Eisen(II)-Komplexen [18] analysiert und interpretiert. Es wurden systematisch Proben ausgewählt, die unterschiedlich starke Ligandenfelder aufweisen, Liganden mit unterschiedlicher Koordinationszahl besitzen. Es handelt sich dabei um neutrale oder geladene Komplexe mit angehängten Ausgleichsionen. Diskutiert wird bei allen vorgestellten Proben der *Spin-Crossover*-Übergang und welche äußeren Parameter ihn beeinflussen.

Begonnen in Teil 4.1 mit den Eisen(II)-Phenanthrolin- bzw. Bipyridin-Komplexen. Die Ergebnisse der Volumenproben<sup>1</sup> [9,16,47] sind für  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  vielversprechender, als die von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  beziehungsweise von  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$ , deshalb wurden an diesem Molekül, in weiteren Experimenten die Abhängigkeit vom Substrat untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche Substrate präpariert, worauf der Komplex abgeschieden wurde. Die aus den Messungen gewonnenen Resultate werden im Abschnitt 4.1.2 diskutiert. Für die Auswertung der einzelnen Messungen auf den drei Substraten werden zuerst die *NEXAFS*-Spektren an den beiden Eisenkanten gezeigt. Diese geben Auskunft, ob ein temperaturinduzierter Spinübergang verifizierbar ist. Im Anschluß werden winkelabhängige Messungen vorgestellt, die über die Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche Auskunft geben. Für die letzten beiden Substrate sind zur Charakterisierung der Schwefelbindung zur Oberfläche temperaturabhängige *XPS*-Messungen an jeweils einer Probe durchgeführt worden.

Der zweite Teil stellt die Ergebnisse der Experimente an  $\text{Fe(II)Bp}$  vor. Bei diesem Molekül war der Vergleich der Volumenprobe mit einer Multilagenmessung von Interesse, sowie die temperaturabhängige Messung an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten. Abschliessend wird die Orientierung der Komplexe auf der Oberfläche noch experimentell bestimmt.

Der dritte Teil 4.3 behandelt die Resultate an den Beiden *SAM*<sup>2</sup>-Proben  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  und  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$ . Einleitend werden hier die Ergebnisse der Volumenproben vorgestellt und anschließend die *NEXAFS*-Messungen der vorpräparierten Proben. Ausgewertet wurden auch hier wieder die Spektren an den Eisen-, Stickstoff- und Kohlenstoffkanten. Für die Charakterisierung der Bindung zur Oberfläche über den Schwefel in der funktionellen Gruppe werden anschließend die *S*

---

<sup>1</sup>[engl.] *Bulk*

<sup>2</sup>*SAM = Self-Assembled Monolayer = Selbstanordnende Monolagen*

2p XPS-Spektren diskutiert.

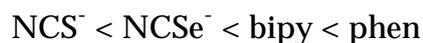
#### 4.1. Eisen(II)-Phenanthrolin- und Bipyridin-Komplexe

Dieser Abschnitt befasst sich mit den drei folgenden Neutralkomplexen :

1.  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  = Eisen(II) 1,10-Bis-Phenanthrolin-Bis-Thiocyanat;
2.  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  = Eisen(II) 1,10-Bis-Phenanthrolin-Bis-Selenocyanat;
3.  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$  = Eisen(II) 2,2'-Bis-Bipyridin-Bis-Selenocyanat;

Im ersten Kapitel ist in Abbildung 2.3 eine schematische Darstellung von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  zu finden. Die hier vorgestellten Komplexe [48] bestehen aus drei wesentlichen Teilen. Erstens dem zweifach geladenen Zentralion  $\text{Fe}^{2+}$ , zweitens den beiden Liganden Phenanthrolin oder Bipyridin und drittens den Liganden Thiocyanat oder Selenocyanat. Der Begriff Neutralkomplex bezieht sich auf den Ausgleich der zweifach positiven Ladungen des Zentralions durch die zwei einfach negativ geladenen Liganden.

Das Thiocyanat  $\text{NCS}^-$  und das Selenocyanat  $\text{NCSe}^-$  sind einzähnige Liganden, d.h. sie bilden genau eine Bindung zum Zentralion aus. Eine Bindung des Moleküls zur Oberfläche des Substrats kann über das Schwefel- (S) oder Selenatom (Se) der einzähnigen Liganden erfolgen. Bei allen Liganden bilden die Stickstoffatome die Bindung zum  $\text{Fe}^{2+}$  aus. Für im Text folgende Diskussionen ist die spektrochemische Reihe für die vorkommenden Liganden von Interesse:



Sie zeigt, von links nach rechts aufsteigend, den Beitrag zum Ligandenfeld.

Phenanthrolin (phen) und Bipyridin (bipy) sind zweizähnig, d.h. sie bilden zwei Bindungen zum Zentralion aus. Diese Koordination gibt den Komplexen den Namen Chelatkomplexe (siehe Abschnitt 2.2.1), da diese Art der Bindungen an eine Krepsschere erinnert. Chelatkomplexe zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus, die für das Verdampfen der Moleküle unabdingbar ist. Die beiden Liganden setzen sich aus hexagonalen Kohlenstoffringen<sup>3</sup> (siehe Abbildung 2.5) zusammen, wobei zwei Kohlenstoff durch Stickstoffatome (N) ersetzt sind. Die beiden Zahlen vor dem Ligandennamen geben deren Position in den Ringen an.

---

<sup>3</sup>Carbon, [lat.] Kohlenstoff (C)

#### 4.1.1. Absorptionsspektren der Volumenproben

Im folgenden Abschnitt werden NEXAFS-Spektren [38,49] von den Volumenproben der oben beschriebenen drei Komplexe bei verschiedenen Temperaturen verglichen, um den *Spin-Crossover*-Übergang zu verifizieren und um die Güte der verwendeten Komplexe zu überprüfen.

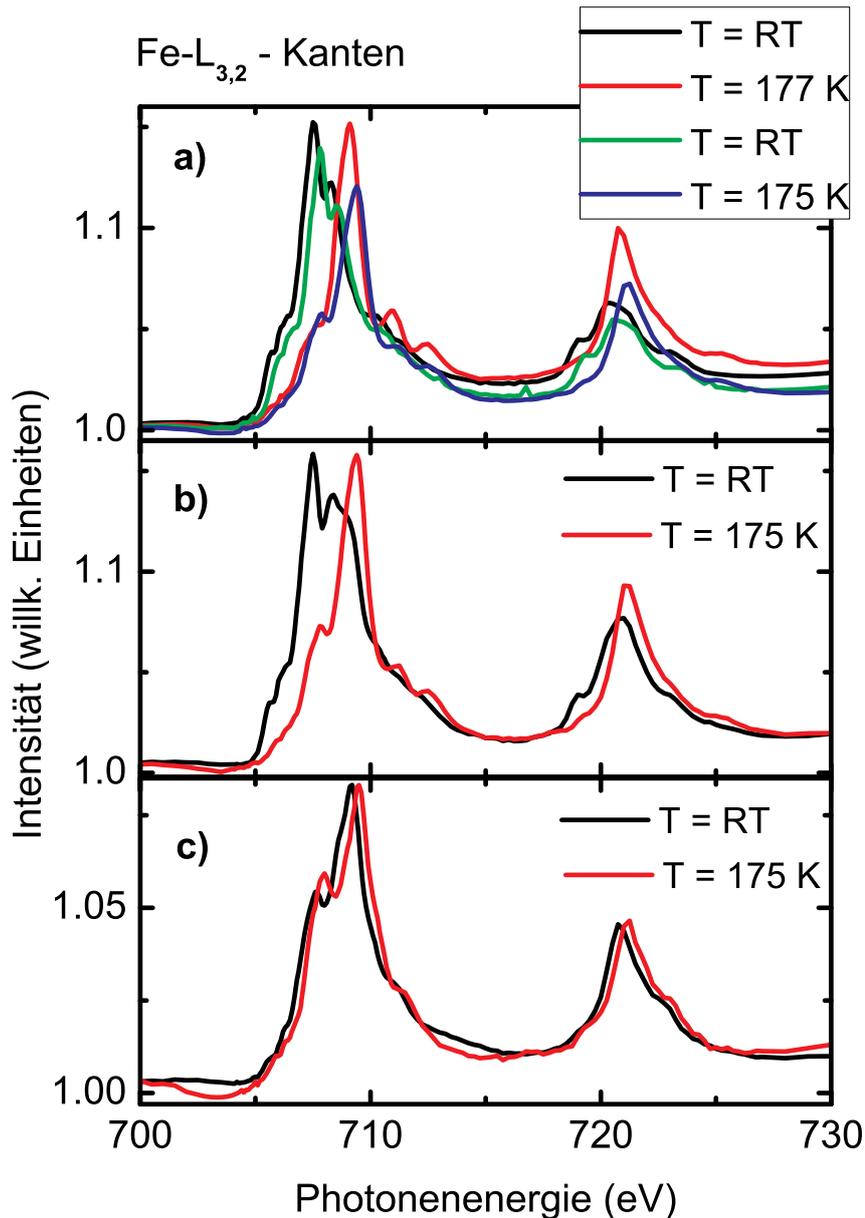
##### 4.1.1.1. Vergleich anhand der Eisen- $L_{3,2}$ - Kanten

Für diese Messungen wurde der Manipulator verwendet, der senkrecht an die UHV-Kammer angeflanscht wird (siehe Grafik 3.1) und dessen Probenhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann. Die Volumenproben werden nur in senkrechter Geometrie vermessen, da sie keine ausgezeichnete Raumrichtung besitzen. Die Angaben der energetischen Position der Hauptpeaks im Spektrum dient späteren Vergleichen.

Abbildung 4.1 zeigt einen Vergleich von drei temperaturabhängigen NEXAFS-Messungen der Volumenproben  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  und  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$ .

In a) sind vier Spektren der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  dargestellt. Die Proben wurden zunächst bei Raumtemperatur (RT) ( $(293 \pm 3)$  K) gemessen (schwarz), dann auf  $(177 \pm 5)$  K gekühlt (rot), anschließend auf RT erwärmt (grün) und danach noch einmal auf  $(175 \pm 5)$  K gekühlt (blau). Die schwarze und grüne, sowie die rote und blaue Kurve stimmen in ihrem Verlauf überein. Die Hauptpeaks der Fe- $L_3$  - Kante liegen für RT bei  $(707.6 \pm 0.2)$  eV und für die tiefen Temperaturen bei  $(709.2 \pm 0.2)$  eV. Die Unsicherheit der Energiepositionen ist durch eine Fehlfunktion des Monochromators am PM 3 begründet. Die  $L_2$  - Kante liegt für RT bei  $(720.5 \pm 0.2)$  eV und für die heruntergekühlte Probe bei  $(721.0 \pm 0.2)$  eV. Deutlich zu sehen ist, dass bei den beiden bei Raumtemperatur gemessenen Kurven die Fe- $L_3$  - Kante bei niedriger Energie liegt, als bei den herunter gekühlten Proben. Weiterhin ist beim schwarzen und grünen Spektrum eine Doppelpeak-Struktur zu sehen. Auch die Fe- $L_2$  - Kante zeigt klar unterschiedliche Merkmale im Kurvenverlauf. Ihrer Intensität bei RT ist wesentlich schwächer als die bei  $(177 \pm 5)$  K. Außerdem sind die Peaks der herunter gekühlten Proben schärfer und haben bei ca.  $(725.5 \pm 0.2)$  eV einen kleineren zweiten Peak. Die Fe- $L_2$  - Kante der schwarzen und grünen Kurve ist breiter und weist auf beiden Seiten jeweils einen Peak im Abstand von  $(1 - 2)$  eV auf, wobei der Rechte etwas intensitätsstärker als der Linke ist. Die Änderung in den Spektren, abhängig von der Temperatur, ist erkennbar reversibel.

Das schwarze und blaue Spektrum sind charakteristisch für einen *High-Spin*-Zustand



**Abbildung 4.1.:** Volumenproben: Temperaturabhängige Messung der Fe- $L_{3,2}$  Kanten von a) Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>, b) Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub> und c) Fe(II)(bipy)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>. Die Reihenfolge der Messungen verlief sukzessive entsprechend den Legenden.

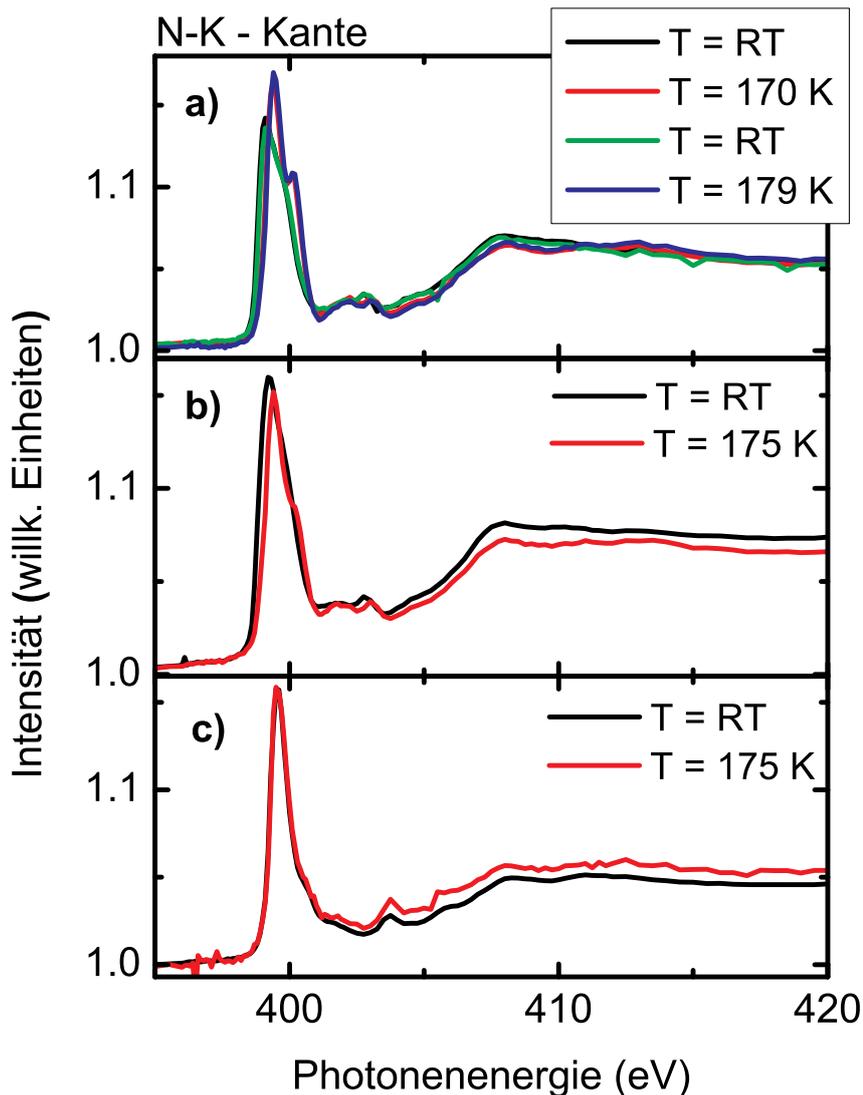
(HS) [38]. Die zwei *Peaks* der  $L_3$  - Kante bei  $(707.6 \pm 0.2)$  eV und  $(708.3 \pm 0.2)$  eV sind zu erklären, durch die unbesetzten Orbitale. Es können Übergänge zu den Energieniveaus  $e_g$  und  $t_{2g}$  detektiert werden. Das rote und blaue Spektrum repräsentieren einen *Low-Spin*-Zustand (LS) [38]. Dies ist erkennbar durch die Verschiebung zu höheren Photonenergien von ca.  $(709.2 \pm 0.2)$  eV, da nur in dem energetisch höher liegenden  $e_g$  Niveau unbesetzte Orbitale existieren. Daraus folgt auch der schärfere Peak. Die Intensitätsunterschiede, bei den Messungen bei gleicher Temperatur, lassen sich mit der Inhomogenität der Probe erklären. Der Temperatur induzierte *Spin-Crossover*-Übergang

von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  konnte somit nachgewiesen werden und verläuft von *HS* bei RT zu *LS* bei Abkühlung.

Graph b) zeigt die  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten des *SCO*-Moleküls  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$ . Bei dieser Messung wurde einmal von Raumtemperatur auf  $(175 \pm 5)$  K herunter gekühlt. Das schwarze Spektrum repräsentiert die Messung bei RT und das rote die bei  $(175 \pm 5)$  K. Die schwarze Kurve hat an der  $\text{Fe-L}_3$  - Kante ihren ersten *Peak* bei  $(707.5 \pm 0.2)$  eV. Auf der rechten Flanke schließen sich zwei sichtbare *Peaks* an, die sehr nah beieinander liegen, wobei der rechte etwas intensitätsschwächer als der linke ist. Der *Peak* der  $\text{L}_3$  - Kante der roten Linie ist wiederum zu höherer Photonenenergie verschoben und liegt bei etwa  $(709.4 \pm 0.2)$  eV. Er ist deutlich schmaler, und in der linken Flanke ist ein Neben*peak* sowie auf der rechten Seite zwei weitere zu sehen, die aber erkennbar kleiner sind. Der *Peak* an der  $\text{Fe-L}_3$  - Kante weist in beiden Messungen die gleiche Intensität auf. Dagegen zeigt sich in der  $\text{Fe-L}_2$  - Kante ein klarer Intensitätsunterschied. Der *Peak* für RT liegt bei  $(721.0 \pm 0.2)$  eV, der für die heruntergekühlte Probe bei  $721.2 \pm 0.2$  eV. Außerdem ist der *Peak* der RT-Messung breiter verglichen mit dem Signal bei  $(170 \pm 5)$  K und es sind auf beiden Seiten intensitätsschwächere Neben*peaks* zu sehen.

Im schwarzen Spektrum sind die Charakteristika eines *High-Spin*-Zustandes zu sehen: die Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Photonenenergien, sowie die Doppel*peak*-Struktur der  $\text{L}_3$  - Kante. Die Schulter bei höheren Photonenenergien könnte ein Hinweis auf Mischzustände sein, d.h. einige Moleküle befinden sich im *HS*- und andere im *LS*-Zustand. Anhand der Intensitätsunterschiede zeigt sich, dass die Signaturen des *High-Spin*-Zustands überwiegen. Auch die  $\text{Fe-L}_2$  - Kante deutet auf einen *HS*-Zustand hin. Diese Mischzustände können ihre Ursache in der höheren Ligandenfeldaufspaltung des Selenocyanats haben, wie in der oben gezeigten spektrochemischen Reihe zu sehen ist. Das Spektrum der herunter gekühlten Probe ist zu höherer Photonenenergie verschoben und weist eine schärfere  $\text{L}_3$  - Kante im Vergleich zu der bei RT gemessenen auf. Dies deutet auf einen *Low-Spin*-Zustand hin. Somit konnte auch bei diesem Molekül ein temperaturabhängiger *Spin-Crossover*-Übergang nachgewiesen werden, der jedoch nicht so deutlich hervortritt wie bei  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  im zuvor diskutierten Fall.

In c) sind die  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Spektren der Volumenprobe von  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$  [50] bei zwei Temperaturen dargestellt. Das schwarze Spektrum ist bei RT gemessen worden und das rote bei  $(175 \pm 5)$  K. Der Verlauf der Spektren bei beiden Temperaturen ist fast identisch. Beide Spektren besitzen zwei *Peaks* an der  $\text{Fe-L}_3$  - Kante, wobei der erste *Peak* bei  $(707.8 \pm 0.2)$  eV eine um etwa ein Drittel geringere Intensität als der zweite bei  $(709.4 \pm 0.2)$  eV aufweist. Die  $\text{Fe-L}_2$  - Kante zeigt ebenfalls den gleichen Verlauf in



**Abbildung 4.2.:** Volumenproben: Temperaturabhängige Messung der N-K Kante von a)  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , b)  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  und c)  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$ . Die Reihenfolge der Messungen verlief sukzessive entsprechend den Legenden.

beiden Kurven. Der Hauptpeak der  $L_2$  - Kante liegt bei etwa  $(720.8 \pm 0.2)$  eV.

Der Vergleich mit den beiden oberen Graphen deutet hier auf einen *Low-Spin*-Zustand mit etwas *High-Spin*-Anteil hin. Ein *Spin-Crossover*-Übergang ließ sich nicht nachweisen. Die stärkere Ausprägung der Proben, nicht nachweisen. Die stärkere Ausprägung der Signatur zu einem *Low-Spin*-Signatur im Spektrum bei RT, widerspricht der Erwartung die man aus der spektrochemischen Reihe ableiten könnte, da Bipyridin eine geringere Ligandenfeldaufspaltung bedingen sollte als Phenanthrolin.

#### 4.1.1.2. Vergleich anhand der Stickstoff-K - Kante

Der im Folgenden vorgestellte Vergleich der NEXAFS-Messungen an der N-K - Kante in Abbildung 4.2 zeigt, dass die Änderung der elektronischen Struktur bei einem *Spin-Crossover*-Übergang nicht nur an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten, sondern auch an der Stickstoffkante nachweisbar ist. Die Messungen sind bezüglich der Proben und Temperaturen identisch denen in Abschnitt 4.1.

In Graph a) sieht man die Stickstoffspektren von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , die bei vier Temperaturen aufgenommen wurden. Die schwarze und die grüne Kurve sind bei Raumtemperatur vermessen worden, die rote Kurve wurde bei  $(170 \pm 5)$  K und die blaue Kurve bei  $(179 \pm 5)$  K gemessen. Die Absorptionsmessungen wurden gemäß der Reihenfolge in der Legende durchgeführt. Wie man sehen kann, ist der Verlauf der Spektren bei Raumtemperatur nahezu identisch, ebenso wie bei den Spektren bei tiefen Temperaturen. Deutlich sichtbar ist auch, dass der *Peak* der roten und blauen Kurve im Gegensatz zu den Kurven der RT-Messung einen zweiten Neben*peak* auf der rechten Seite besitzt, der aber eine geringere Intensität aufweist. Bei der schwarzen und grünen Kurve scheint auch ein zweiter intensitätsschwächerer *Peak* in der rechten Flanke zu sein. Dieser ist jedoch geringer ausgeprägt und liegt näher am ersten, so dass es wie eine Verbreiterung aussieht. Weiterhin erkennt man eine Energieverschiebung zwischen den Kurven der unterschiedlichen Temperaturen. Für die RT-Spektren liegt der  $\pi^*$  - *Peak* bei etwa  $(399.4 \pm 0.2)$  eV und für die Spektren der herunter gekühlten Probe bei  $(399.1 \pm 0.2)$  eV. Dieser *Peak* stellt die zum unbesetzten  $\pi^*$ -Molekülorbital gehörende Resonanz dar.

Es ist klar ersichtlich, dass der bei dieser Probe der stattfindende *Spin-Crossover*-Übergang auch hier zu sehen ist. Die Änderung ist klar temperaturabhängig. Der identische Verlauf der Kurven beweist die Reversibilität des Vorgangs. Die Verschiebung der *Peaks* könnte entweder mit der Besetzungsänderung der Fe *d*-Orbitale oder mit der mit der konformereren Geometrieänderung des Moleküls bei einem *Spin*-Übergang zusammenhängen.

In Graph b) sind die Spektren von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  bei RT und bei  $(175 \pm 5)$  K dargestellt. Die schwarze Kurve ist um ca. 0.5 eV zu geringeren Photonenenergien hin verschoben und zeigt nur einen deutlich zu erkennenden *Peak* an der N-K-Kante. Im Gegensatz dazu sieht man beim roten Spektrum einen zweiten *Peak* auf der rechten Seite mit halber Intensität. Die energetische Position des  $\pi^*$ -Resonanz ist  $(399.3 \pm 0.2)$  eV.

Auch hier ist der *Spin-Crossover*-Übergang durch den Vergleich der beiden Spektren bei unterschiedlicher Temperatur zu erkennen. Jedoch sind die Unterschiede bei den Messungen hier deutlich geringer als bei  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , was auf den Einfluss

des Selenocyanats zurückzuführen sein könnte (spektrochemische Reihe) [51].

Die Abbildung 4.2 c) zeigt die beiden temperaturabhängigen Messungen von  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$ . Die schwarze Kurve ist bei RT gemessen worden und die rote bei  $(175 \pm 5)$  K. Die bei Raumtemperatur gemessene Kurve zeigt die gleiche Intensität und den gleichen Verlauf wie die rote Kurve in der N-K-Kante. Der Photonenenergiewert des  $\pi^*$ -Peaks beträgt  $(399.5 \pm 0.2)$  eV.

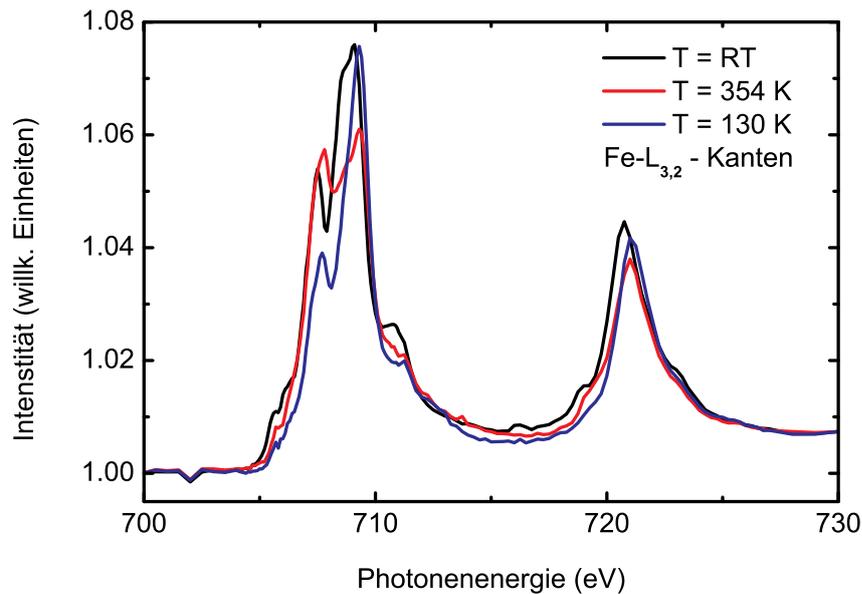
Dies entspricht den Erwartungen, da sich auch an der Fe- $L_{3,2}$  - Kante kein Schalten nachweisen ließ.

#### 4.1.2. $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf drei unterschiedlichen Substraten

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Experimente an  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf Au(111), NaCl/Cu(311) und O/Cu(100). Es wurden NEXAFS-Messungen durchgeführt und außerdem temperaturabhängige  $S\ 2p$  XPS-Messungen bei den Experimenten auf NaCl/Cu(311) und O/Cu(100) [9,52,53]. Aus den Absorptionsspektren sollte ermittelt werden ob ein temperaturinduzierter *Spin*-Übergang nachweisbar ist, ob eine Orientierung der Komplexe gefunden werden kann und wie der Bedeckungsgrad der Proben ist. Die  $S\ 2p$  XPS-Messungen sollten Aufschluss über die Bindung des Schwefels zur Oberfläche liefern. Bei den winkelabhängigen Messungen gibt es einige Vorüberlegungen bezüglich der erwartbaren Orientierung. Hätte das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion nur drei zweizählige phen-Liganden, so wären in jeder Raumrichtung je zwei  $\pi^*$ - Orbitale senkrecht zu einander orientiert und es ergäbe sich keine Winkelabhängigkeit. Das  $\pi^*$ -Orbital des Thiocyanats ist rotationssymmetrisch bezüglich der Achse des Liganden. Ersetzt man nun einen der zweizähligen Liganden durch zwei Thiocyanat-Liganden, so erhält man bei einer vorzugsweisen Orientierung der Moleküle durch eine Bindung des Schwefels an die Oberfläche eine Erhöhung der  $\pi^*$ -Resonanz für senkrechten Einfall. Wird die  $\pi^*$ -Resonanz durch fragmentierte phen-Liganden hervorgerufen, die flach auf der Oberfläche liegen, so ist die  $\pi^*$ -Resonanz in streifender Messgeometrie größer.

##### 4.1.2.1. $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf Au(111)

Die nun folgenden Abschnitte beschreiben die Experimente an  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , das auf einen Goldeinkristall aufgedampft wurde. Das Substrat Au(111) wurde ausgewählt, da es ein inertes Edelmetall ist und nur mit dem Schwefel eine Bindung ausbildet [54], was für die Präparation einen entscheidenden Vorteil darstellt. Aus den folgenden NEXAFS-Spektren soll ermittelt werden, ob durch Änderung der Temperatur ein *Spin-Crossover*-Übergang induziert werden kann. Außerdem gibt die Signalstärke

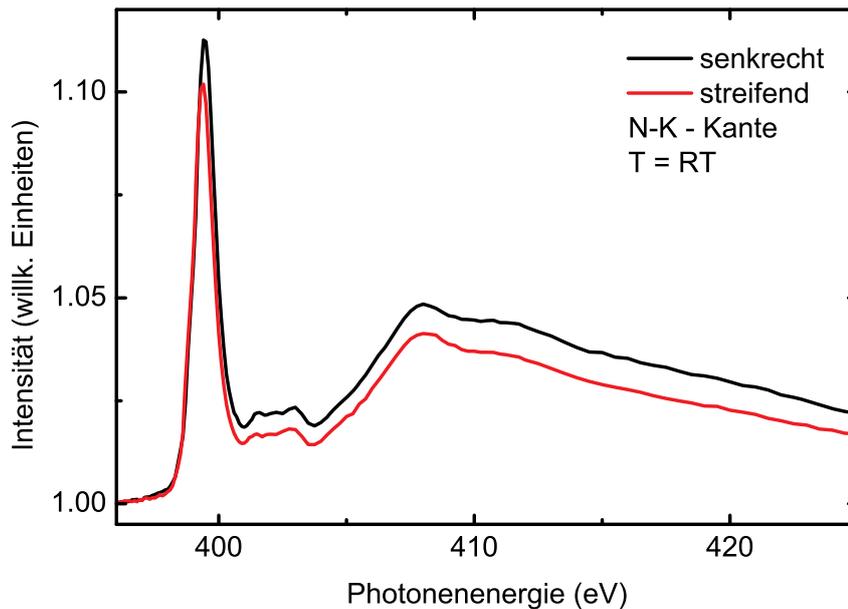


**Abbildung 4.3.:** Temperaturabhängiges NEXAFS-Spektrum der Fe- $L_{3,2}$ -Kanten von Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  auf Au(111).

Auskunft über die Molekülbedeckung des Substrats und weiterhin werden an Hand der winkelabhängigen Messungen die Orientierung relativ zur Oberfläche mit Formel (3.4) berechnet.

Abbildung 4.3 zeigt das Absorptionsspektrum der temperaturabhängigen Messung der Fe- $L_{3,2}$ -Kanten von Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  auf Au(111). Alle drei Spektren wurden bei einem senkrechten Winkel zwischen Röntgenstrahl und Probe aufgenommen. Begonnen wurde bei RT, was durch die schwarze Kurve repräsentiert wird. Danach wurde die Probe hoch geheizt auf  $(354 \pm 5)$  K (rote Kurve) und anschließend auf  $(130 \pm 5)$  K herunter gekühlt (blaue Kurve). Bei Raumtemperatur weist die  $L_3$ -Kante im Wesentlichen eine *Tripelpeak*-Struktur auf, wobei anzumerken ist, dass im Hauptpeak dieser Kante eine Schulter auf der linken Seite erkennbar ist. Beim Hochheizen sinkt die Intensität des Hauptpeaks annähernd auf das gleiche Niveau des linken Nebenpeaks. Durch das Herunterkühlen der Probe steigt die Intensität an der Fe- $L_3$ -Kante wieder an, erreicht, aber nicht mehr das gleiche Niveau in den beiden Nebenpeaks, wie bei der RT-Kurve. Es ist eine schwach ausgeprägte Dreifachpeak-Struktur zu erkennen. Die Schichtdicke der Probe ist  $(7 \pm 2)$  Monolagen.

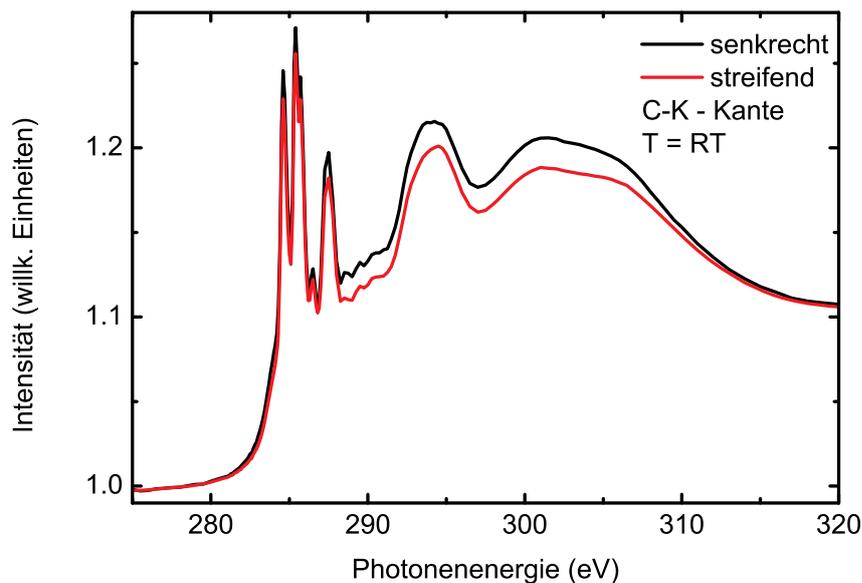
Die Signatur der  $L_3$ -Kante deutet auf einen Mischzustand hin. Insbesondere die breite Dreifachpeak-Struktur und die Schulter auf der linken Seite der  $L_3$ -Kante lassen diesen Schluss zu, wobei der Hauptpeak der  $L_3$ -Kante auf eine größere Anzahl von Molekülen im *Low-Spin*-Zustand hindeutet. Ebenso lässt die Signatur der  $L_2$ -Kante auf Mischzustände schließen, da sie zum einen sehr schmal erscheint und andererseits



**Abbildung 4.4.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der N-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf Au(111).

eine schwach ausgeprägte *Tripelpeak*-Struktur aufweist. Es ist eine deutliche Änderung beim Hochheizen zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass einige der Moleküle in den *High-Spin*-Zustand übergegangen sind, was die spektrale Form der Kante nahelegt. Auch hier kann aufgrund der  $L_2$  - Kante keine vollständige Eingliederung zu einem der beiden Zustände erfolgen. Auch beim erneuten Herunterkühlen zeigt sich eine Veränderung im *Peak*verlauf. Die Signatur ist der bei RT ähnlich, jedoch intensitätsschwächer in den Neben*peaks*. Dieses lässt darauf schließen, dass vermehrt Moleküle in den *Low-Spin*-Zustand übergegangen sind. Somit ließ sich nachweisen, dass ein *Spin-Crossover*-Übergang bei einem Teil der adsorbierten Moleküle stattgefunden hat. Die gleichbleibende Signalstärke ist ein Indiz dafür, dass bei den Temperaturänderungen keine Moleküle vom Substrat desorbiert sind.

Abbildung 4.4 zeigt die NEXAFS-Spektren der N-K - Kante bei zwei Winkeln von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf Au(111) bei Raumtemperatur. Bei der ersten sind Probe und Strahl senkrecht zueinander orientiert, bei der zweiten ist die Probe um  $70^\circ$  gekippt, so dass der Strahl streifend auf die Probe fällt. Aus den Intensitätsunterschied der beiden  $\pi^*$ -*Peaks* kann die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche bestimmt werden. Die  $\pi^*$ -Resonanz liegen sehr genau übereinander und auch ihre Breite stimmt überein. Das Verhältnis der Intensitäten beträgt bei  $\pi^* = (0.905 \pm 0.001)$ . Es werden nur die Signalstärken des *Peaks* der  $\pi^*$ -Resonanz für die Berechnung herangezogen, da diese klar von Kontinuumsbeiträgen trennbar ist. Die Winkel werden mit der Formel (3.4) berechnet. Es ergibt sich folgendes Ergebnis:



**Abbildung 4.5.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der C-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf Au(111).

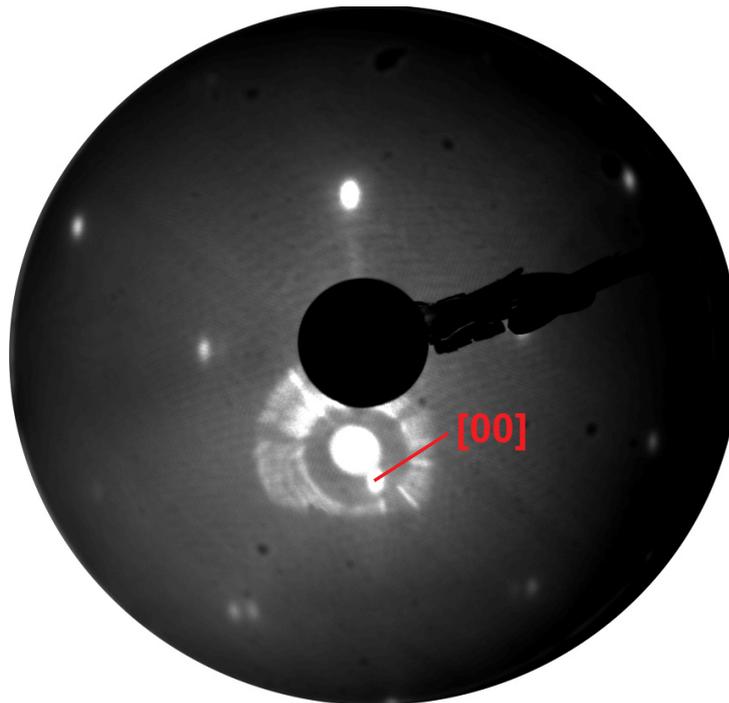
$$R_{\pi^*} = (0.905 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (56.26 \pm 0.03)^\circ.$$

Der berechnete Winkel  $(56.26 \pm 0.03)^\circ$  ist nahe am *Magic Angle* ( $\Theta_m = \arctan \sqrt{2} \approx 54.7^\circ$ ). Bei Orbitalen die nahe dem *Magic Angle* orientiert sind, führen diese zu gleichen Intensitäten für die beiden Messgeometrien, woraus folgt, dass der Nachweis einer Ordnung so nicht zu erbringen ist.

In der Abbildung 4.5 sind die winkelabhängigen Absorptionsspektren der Messungen an der C-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf einem Goldeinkristall (111) bei Raumtemperatur dargestellt. Die schwarze Kurve repräsentiert die Messung bei senkrechter Orientierung von Probe und Strahl, die rote Kurve den streifenden Einfall. Wie zu erkennen ist ist der Intensitätsunterschied bei dem  $\sigma^*$ -Peak größer im Vergleich zu dem  $\pi^*$ -Peak. Das Intensitätsverhältnis ist  $R_{\pi^*} = (0.932 \pm 0.001)$  und daraus folgt mit Formel (3.4) der Winkel:

$$R_{\pi^*} = (0.932 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (55.81 \pm 0.03)^\circ.$$

$(55.81 \pm 0.03)^\circ$  liegt in der Nähe des *Magic Angles*, was an den im Spektrum beobachteten geringen Signalstärkeunterschieden liegt. Es ist daher wie an der Stickstoffkante keine Orientierung nachweisbar. Wie oben angesprochen, könnten die Moleküle daher auch ungeordnet auf der Oberfläche liegen.



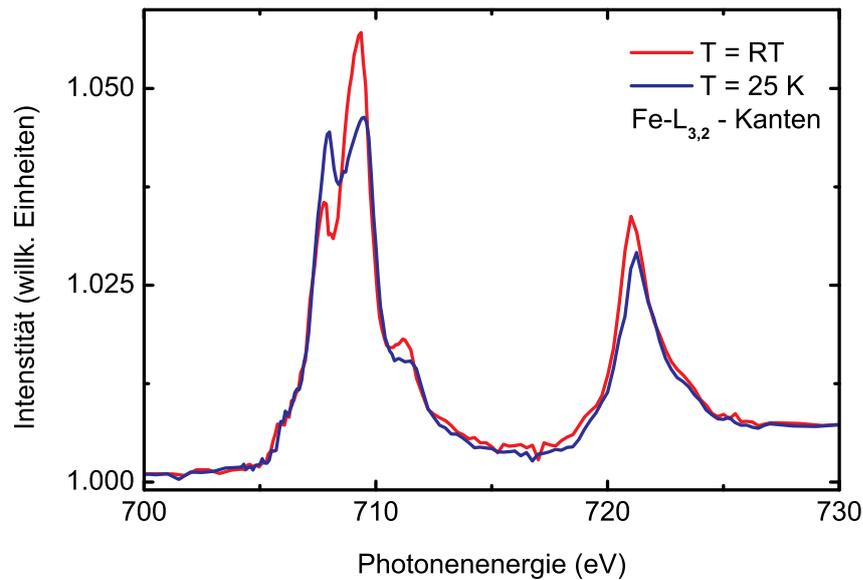
**Abbildung 4.6.:** *LEED* - Aufnahme ( $E_{kin,e^-} = 55 \text{ eV}$ ) von aufgedampftem NaCl [30 min] auf Cu(311). Die deutlich sichtbaren hellen Stellen um den [00]-Strahl sind Reflexionen des Filaments.

#### 4.1.2.2. $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf NaCl/Cu(311)

##### Präparation des Substrats

Die Idee Natriumchlorid auf einen Kupfereinkristall (311) abzuscheiden, bestand darin, eine Isolationsschicht zwischen Metall und Molekül einzubringen um so die Komplexe von der leitenden Oberfläche zu entkoppeln. Der Vorteil der Kombination von Salz und Cu(311) besteht darin, dass die Stufenbreite der Cu-Oberfläche etwa der Periodenlänge der NaCl-Einheitszelle entspricht. Nach der Präparation des Substrats durch einen Vergleich von *LEED*-Aufnahmen mit den Ergebnissen aus [55], konnte die Epitaxie des Salzes überprüft werden. Ein typisches *LEED*-Bild wird in Abbildung 4.6 dargestellt. Es wurde von einer Probe aufgenommen, auf die 1 ML pro 10 Minuten abgeschieden wurde, so dass nach einer halben Stunde der Kupfereinkristall mit 3 ML bedeckt war. Das Experiment wurde bei einer Energie von 55 eV durchgeführt. Die Horizontale ist die  $(01\bar{1})$ - und die Vertikale die  $(\bar{2}33)$ -Richtung.

Wie in [55] und [56] gezeigt wurde, koexistieren bei monomolekularem Natriumchlorid auf Cu(311) zwei Konfigurationen. Die erste Konfiguration ist durch eine  $c(2 \times 2)$ -Symmetrie charakterisiert, während die zweite Konfiguration eine  $p(1 \times 1)$ -Symmetrie aufweist. Bei Konfiguration I besetzen die  $\text{Cl}^-$ -Ionen abwechselnd gleichartige Positio-

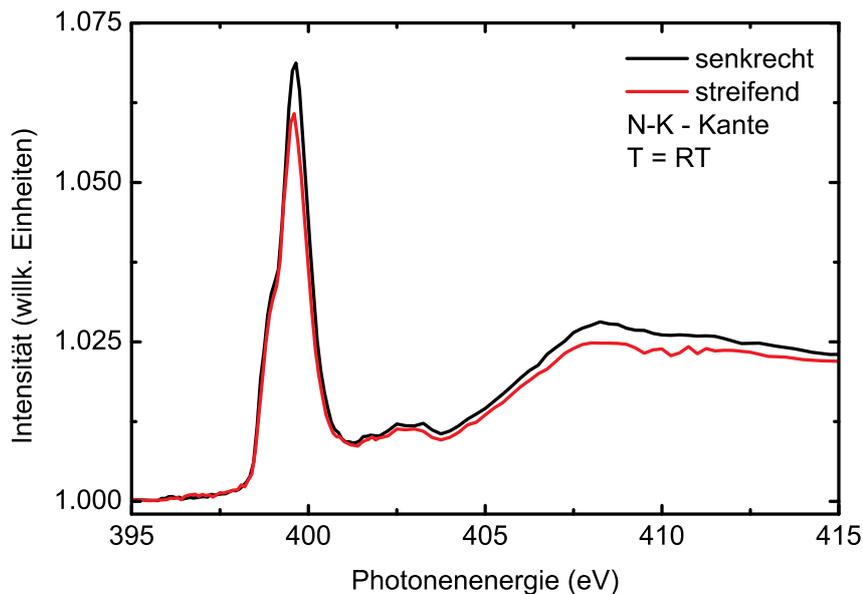


**Abbildung 4.7.:** Temperaturabhängige Messung der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  auf NaCl/Cu(311).

nen, wohingegen bei der Konfiguration II diese immer an gleichartigen Position sind. Diese beiden Konfigurationen führen zu einer periodischen Struktur von abwechselnden Domänen entlang der Richtung der Kupferstufen, wo gleichartige, nebeneinander liegende Domänen um die Hälfte der  $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle verschoben sind. Durch die gegenphasige Domänenanordnung kommt es zu einer *Spot*-Aufspaltung in der *LEED*-Aufnahme. Diese ist in Abbildung 4.6 bei den untersten *Spots* auf der linken und rechten Seite gut sichtbar. Auf der Mittelachse überlagern sich die *Spots* der NaCl- und Cu-Einheitszelle. Da die Periodenlänge des NaCl größer als die des Cu ist [57], folgen im *LEED* links und rechts der senkrechten Mittellinie zwei NaCl-*Spots*. Aufgrund dieser Daten konnte eine erfolgreiche Präparation nachgewiesen werden, somit konnte mit dem Verdampfen von Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  auf dieses Substrat begonnen werden. Im nächsten Abschnitt finden sich die dazugehörigen Auswertungen. Die detaillierte Beschreibung der Präparation findet sich in Abschnitt 3.2.

### Absorptionsspektren von Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311)

Abbildung 4.7 zeigt die temperaturabhängige *NEXAFS*-Messung der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  auf einen mit zwei Monolagen Salz bedeckten Kupfereinkristall (311). Die rote Kurve repräsentiert die Messung bei Raumtemperatur und die blaue Kurve die der heruntergekühlten Probe bei  $(25 \pm 10)$  K. Für diese Messung kam der mit flüssigem Helium kühlbare Probenhalter im zweiten Manipulator, der schräg an der Kammer angebracht wird, zum Einsatz. Für alle weiteren Messungen gilt, dass

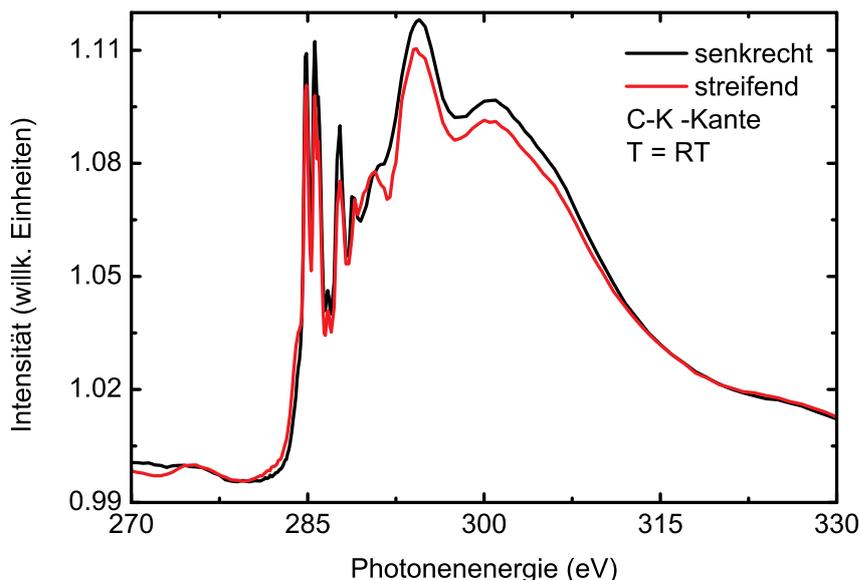


**Abbildung 4.8.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der N-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$ .

dieser immer bei Temperaturen unter 150 K verwendet wurde. Beide Signaturen der  $L_3$  - Kante weisen eine *Tripelpeak*-Struktur auf, wobei der linke Nebenpeak deutlich ausgeprägter erscheint als der auf der rechten Flanke. Der Hauptpeak der Fe- $L_3$  - Kante bei  $(709.3 \pm 0.2)$  eV ist sehr schmal. Nach dem Herunterkühlen zeigt das blaue Spektrum eine deutlich sichtbare Veränderung an der  $L_3$  - Kante. Die Intensität der beiden Peaks liegt nun beinahe auf gleichem Niveau. Der Nebenpeak auf der rechten Seite ist kleiner, verglichen mit dem des RT-Spektrums. An der  $L_2$  - Kante zeigen sich im Vergleich mit der roten Kurve ebenfalls Unterschiede. Die Intensität hat zugenommen und auch die *Tripelpeak*-Struktur ist beim Abkühlen der Probe prägnanter geworden. Die Bedeckung der Probe beträgt  $(1.0 \pm 0.2)$  Monolagen.

Bei Raumtemperatur deutet die Signatur des Spektrums auf einen *Low-Spin*-Zustand hin, wobei auch teilweise Anzeichen eines *High-Spin*-Zustands zu erkennen sind, was auf einen Mischzustand hinweist, bei dem die Mehrzahl der Moleküle im *LS*-Zustand vorliegt. Nachdem die Probe herunter gekühlt wurde, zeigt die Spektrumsignatur deutliche Anzeichen für einen *High-Spin*-Zustand. Dieses Verhalten widerspricht unseren Erwartungen, dass beim Herunterkühlen der Übergang von *High-Spin* zu *Low-Spin* verlaufen sollte. Aus diesem Grund kann es sich nicht um einen *Spin-Crossover*-Übergang handeln.

In Abbildung 4.8 ist die winkelabhängige Messung an der N-K - Kante des  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$  dargestellt. Die schwarze Kurve wurde bei senkrechter Probe-Strahl-Orientierung gemessen und die rote bei streifender. Die  $\pi^*$



**Abbildung 4.9.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der C-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$ .

und die  $\sigma^*$ -Resonanz weisen leicht Intensitätsunterschiede zu sehen. Das Verhältnis zwischen den Intensitäten beträgt an der  $\pi^*$ -Resonanz:  $R_{\pi^*} = (0.885 \pm 0.001)$ . Aus dem Verhältnis ist abzuleiten, dass die Ordnung der Molekül sehr gering ist. Aus dem gewonnenen Intensitätsverhältnis ergeben sich die Winkel mit der Formel (3.4) zu:

$$R_{\pi^*} = (0.885 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (56.60 \pm 0.03)^\circ.$$

Daraus ist zu folgern, dass die Ordnung der Moleküle auch bei dieser Probe nicht bestimmbar ist, da wiederum der Winkel bei dem *Magic Angle* liegt, was aus den geringen Intensitätsdifferenzen hervorgeht.

In Abbildung 4.9 ist das Absorptionsspektrum an der C-K - Kante für  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  abgeschieden auf Natriumchlorid auf  $\text{Cu(311)}$  dargestellt. Die schwarze Kurve ist unter senkrechter Orientierung von Probe und Strahl gemessen worden und die rote Kurve unter streifender. Die Intensitätsunterschiede der  $\pi^*$ - bzw.  $\sigma^*$ -Resonanz sind im Vergleich mit denen der Stickstoffkante geringer, was wiederum auf eine geringe Ordnung schließen lässt. Das Verhältnis der beiden Intensitäten der  $\pi^*$ -Resonanz ist  $R_{\pi^*} = (0.923 \pm 0.001)$ , woraus sich der Winkel berechnet zu

$$R_{\pi^*} = (0.923 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (55.96 \pm 0.03)^\circ.$$

Wie zu erwarten war, ist das Ergebnis nah am *Magic Angle* gelegen, woraus keine Ordnung zu bestimmen ist. Somit konnte auch bei der Präparation auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$

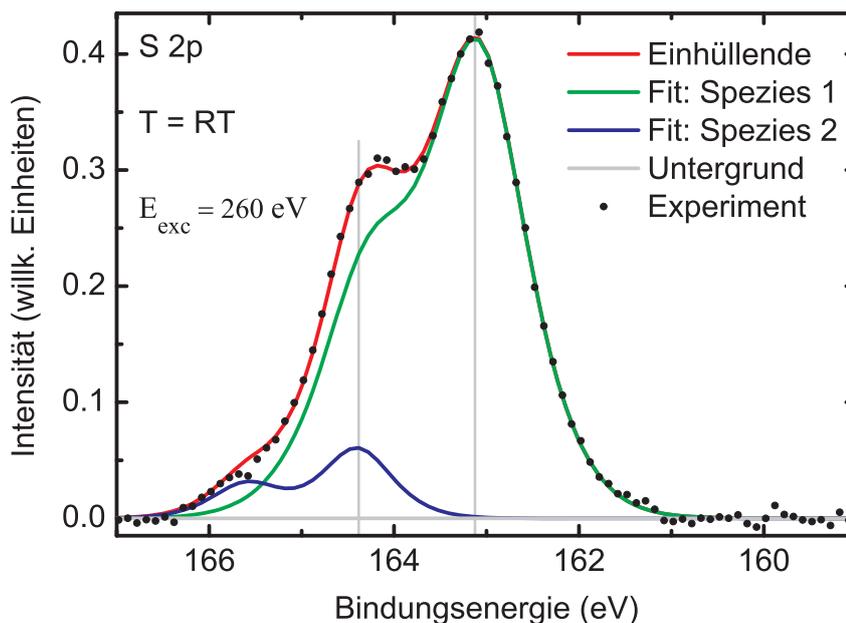


Abbildung 4.10.:  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf NaCl auf Cu(311) bei  $T = \text{RT}$ .

keine Molekülorientierung ermittelt werden, was entweder an der Nähe zum *Magic Angle* liegt oder, dass die Moleküle ungeordnet auf der Oberfläche liegen.

#### Temperaturabhängige Schwefel XPS-Spektren von $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf NaCl/Cu(311)

Die  $S\ 2p$  XPS-Spektren des  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  liefern Informationen über die Bindung des Schwefels im Thiocyanat zum Substrat. Sie wurden temperaturabhängig an einer Probe mit einer Anregungsenergie  $E_{\text{exc}} = 260\ \text{eV}$  gemessen. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten Werte der *gefitteten* Spektren zum Vergleich aufgeführt. Eingetragen sind hier neben den Bindungsenergien der Schwefel-Dubletts ( $\hat{=}$  Spezies) auch ihre Flächenverhältnisse. Aus dem Flächenverhältnis lassen sich Rückschlüsse auf die Menge der vorkommenden Spezies ziehen. Um die Spektren zu *fitten* wurden die Energieabstände innerhalb der Dubletts und die Flächenverhältnisse konstant gehalten entsprechend den Werten aus dem *X-Ray Data Booklet* [58]. Für Schwefel sollte der Abstand der Bindungsenergie  $\Delta E_B = 1.1\ \text{eV}$  betragen, wie aber zu sehen ist, weichen unsere *gefitteten* Werte zum Teil um  $0.1\ \text{eV}$  davon ab, was im Fehlerintervall liegt. Das Flächenverhältnis für ein Dublett beträgt für die *Peaks*  $S\ 2p_{1/2}$  und  $S\ 2p_{3/2}$   $1 : 2$ . Die Einhüllende der einzelnen Dubletts ist in den Spektren durch die Farbe Magenta gekennzeichnet. Der Untergrund und die energetischen Positionen werden grau dargestellt und die gemessenen XPS-Datenpunkt schwarz.

Abbildung 4.10 zeigt ein Schwefel  $2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf

Cu(311) mit abgeschiedenem NaCl bei Raumtemperatur. Es sind zwei Schwefel-Dubletts zu erkennen, d.h. dass sich zwei Schwefel-Spezies auf der Oberfläche befinden. Die erste Spezies ist grün gekennzeichnet und die zweite ist blau. Die Differenz der Bindungsenergie der  $S\ 2p_{3/2}$  Peaks liegt bei  $(1.3 \pm 0.1)$  eV. Das Flächenverhältnis der beiden Dubletts beträgt 1 : 9.1. Die zweite Schwefel-Spezies ist zu höheren Bindungsenergien verschoben gegenüber der ersten Spezies.

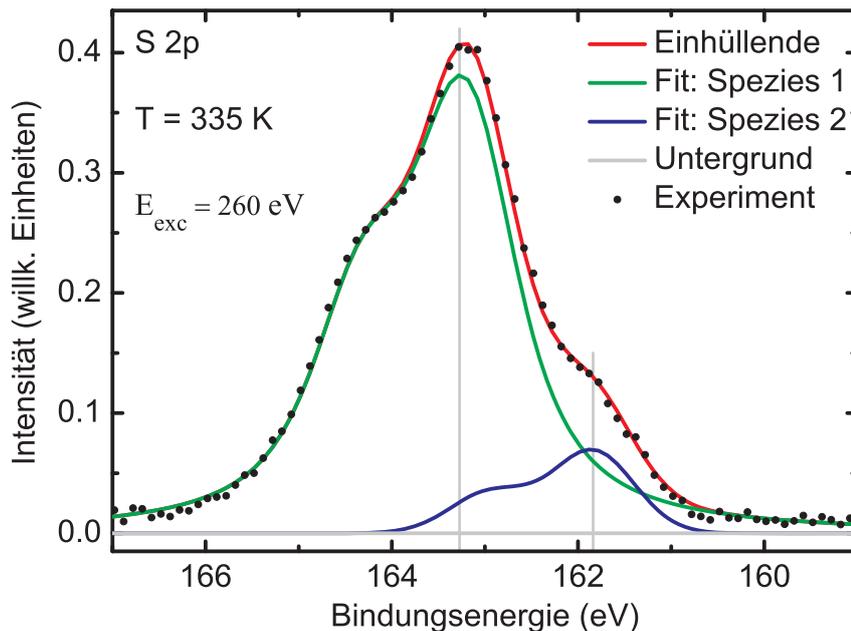
Die energetische Position des zweiten Dubletts ist ein Indiz dafür, dass während des Aufdampfungsprozesses Moleküle beschädigt wurden. Diese Fragmente, deren Elektronendichte am Schwefel geringer ist, im Vergleich zu den unbeschädigten physisorbierten Molekülen, besitzt eine höhere Bindungsenergie. Die erste Spezies kann den physisorbierten Molekülen zugeordnet werden, aufgrund der energetischen Position. Die zweite Spezies ist den Komplexfragmenten zuzuordnen.

Abbildung 4.11 zeigt das Schwefel  $2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf NaCl/Cu(311) bei der Temperatur  $T = (335 \pm 5)$  K. Es lassen sich zwei Schwefel-Dubletts nachweisen, d.h. dass sich zwei Schwefel-Spezies auf der Oberfläche befinden. Die Differenz der Bindungsenergien der beiden  $S\ 2p_{3/2}$  Peaks zwischen der ersten Schwefel-Spezies (grün) der zweiten Schwefel-Spezies (blau) beträgt  $(1.4 \pm 0.1)$  eV. Das Flächenverhältnis der beiden Dubletts ist 1 : 2.2. Außerdem fällt auf, dass sich die Bindungsenergie der Peaks im ersten Dublett der ersten Schwefel-Spezies zu leicht höheren Werten hin verschoben hat. Die Schwefel-Spezies bei höheren Bindungsenergien ist in diesem Spektrum nicht mehr vorhanden.

Die Verschiebung der Bindungsenergie wird durch eine Änderung der chemischen

<i>S 2p XPS: Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> auf NaCl/Cu(311)</i>				
Temperatur [K]	Dublett-Peak	BE 1 [eV]	BE 2 [eV]	Flächenverhältnis
RT	<i>S 2p<sub>3/2</sub></i>	163.1	164.4	1 : 9.1
	<i>S 2p<sub>1/2</sub></i>	164.3	165.6	
335	<i>S 2p<sub>3/2</sub></i>	163.2	161.8	1 : 2.2
	<i>S 2p<sub>1/2</sub></i>	164.3	162.9	
348	<i>S 2p<sub>3/2</sub></i>	163.0	161.8	1 : 8.2
	<i>S 2p<sub>1/2</sub></i>	164.1	163.0	

**Tabelle 4.1.:** Übersicht über die Bindungsenergien (BE) und Flächenverhältnisse der *gefitteten S 2p XPS*-Spektren der Probe  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf NaCl/Cu(311). Die Zahlen in der Kopfzeile repräsentieren die unterschiedlichen Schwefel-Spezies. Der Fehler für die Bindungsenergie beträgt  $\pm 0.1$  eV und für die Temperatur  $\pm 5$  K.



**Abbildung 4.11.:** *S 2p* XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$  bei  $T = (335 \pm 5)$  K.

Umgebung des Schwefels verursacht. Sie wird als chemische Verschiebung<sup>4</sup> bezeichnet. Eine Möglichkeit ist, dass der Komplex mit steigender Temperatur vermehrt chemisorbiert, da die Verschiebung des Schwefel-Dubletts zu niedrigeren Bindungsenergien durch eine höhere Anzahl von, an ihm lokalisierten Elektronen, verursacht wird. Die Elektronendichte nimmt bei einer Bindung des Schwefels an die Oberfläche zu. Eine Abnahme der Elektronendichte kann mit der Fragmentierung des Moleküls erklärt werden, wenn diese gleichzeitig mit der Neutralisation der negativen Ladung des Liganden einhergeht. Eine Abnahme der Elektronendichte, führt wiederum zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Nun lassen sich aus der Lage der beiden Schwefel-Dubletts Überlegungen für eine Zuordnung anstellen. Das grüne Dublett ist nur geringfügig (0.1 eV) gegenüber dem des RT-Spektrums verschoben, deshalb kann man davon ausgehen, dass es die unbeschädigten Moleküle, die ungebunden auf der Oberfläche liegen repräsentiert. Die Schwefel-Spezies bei niedrigeren Bindungsenergien können Molekülen zugeordnet werden, die an die Oberfläche gebunden sind. Sie sind auf der Oberfläche chemisorbiert, was aus der Verschiebung des Dubletts hervorgeht. Die im vorhergehenden XPS-Spektrum den fragmentierten Komplexen zugeordnete Spezies ist in diesem Spektrum nicht mehr zu sehen, woraus man die Desorption dieser Fragmente schließen kann.

Abbildung 4.12 stellt das Schwefel XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{Cu(311)}$  mit aufgedampftem  $\text{NaCl}$  bei einer Temperatur von  $T = (348 \pm 5)$  K vor

<sup>4</sup>[engl.] *chemical shift*

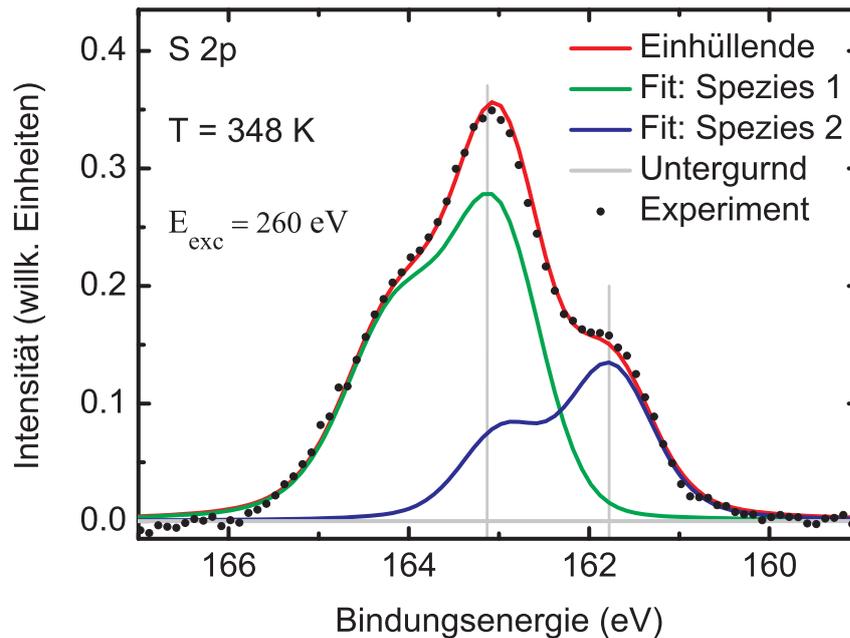


Abbildung 4.12.:  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf  $\text{NaCl/Cu(311)}$  bei  $T = (348 \pm 5)$  K.

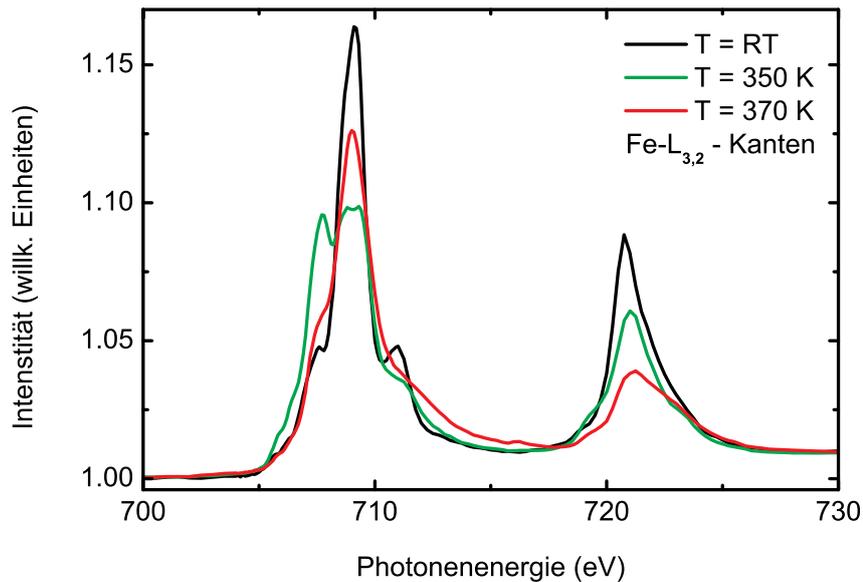
und zeigt, dass auch hier zwei Schwefel-Dubletts *gefittet* wurden, d.h. dass sich zwei Schwefel-Spezies auf der Oberfläche befinden. Der Abstand zwischen den Bindungsenergien des  $S\ 2p_{3/2}$  Peaks zwischen der ersten Schwefel-Spezies (grün) und den zweiten Schwefel-Spezies (blau) ist mit  $(1.2 \pm 0.1)$  eV genauso groß, wie bei der  $S\ 2p$  XPS-Messung bei  $T = (335 \pm 5)$  K. Das Flächenverhältnis der beiden Dubletts beträgt 1 : 8.2.

Auch hier liegt die gleiche chemische Verschiebung vor, wie bei der Messung bei  $T = (335 \pm 5)$  K. Die Schwefel-Spezies, die grün gekennzeichnet ist, kann wiederum den physisorbierten unbeschädigten Molekülen zugeordnet werden. Ebenso lassen sich mit den oben genannten Argumenten die blau gekennzeichnete Spezies den chemisorbierten Komplexen zuordnen. Verändert hat sich aber das Mengenverhältnis der beiden Spezies. Die chemisorbierte Molekülanzahl hat sich durch eine weitere Temperaturerhöhung auf ein Viertel der detektierten Moleküle erhöht. Aus den letzten beiden Spektrum lässt sich schließen, dass eine Energiezufuhr (Temperaturerhöhung) eine verstärkte Bindung (Chemisorption) der Moleküle an die Oberfläche begünstigt.

#### 4.1.2.3. $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf voroxidiertem $\text{Cu(100)}$

Die letzte Substratmodifizierung, die für das  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  durchgeführt wurde, war das Aufbringen einer Sauerstoffschicht<sup>5</sup> auf einen  $\text{Cu(100)}$ -Einkristall [59,60]. Auch hier sollte der Sauerstoff eine Entkopplung der Moleküle gegenüber dem Kup-

<sup>5</sup>Sauerstoff = Oxygenium; [griech.] *oxys* „scharf, spitz, sauer“ und *gen-* „erzeugen“



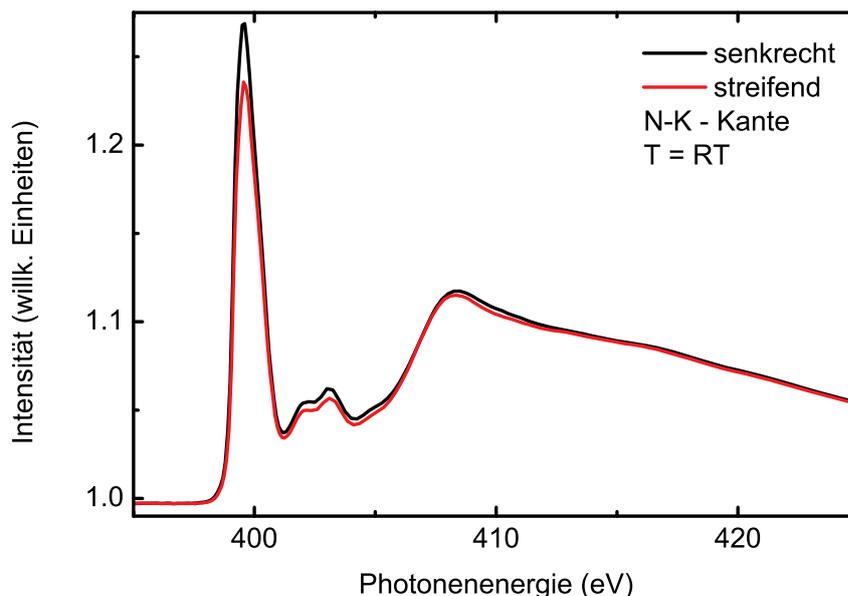
**Abbildung 4.13.:** Temperaturabhängige NEXAFS-Messung der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> auf O/Cu(100).

fer bewirken, ebenso wie bei NaCl/Cu(100). Die Präparation für dieses Substrat ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

### Absorptionsspektren von Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> auf voroxidiertem Cu(100)

Für diese Proben wurden ebenfalls NEXAFS-Spektren an den Fe- $L_{3,2}$ , N-K- und C-K-Kanten aufgenommen. Ebenso wie in den vorangegangenen Abschnitten sollen die Spektren Aufschluss über einen *Spin*-Übergang bei Temperaturänderung, Probenbedeckung und die Orientierung des Adsorbats geben.

Abbildung 4.13 zeigt die temperaturabhängige NEXAFS-Spektren an den Fe- $L_{3,2}$ -Kanten von (3.0 ± 0.5) ML Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> auf voroxidiertem Cu(100). Es wurden bei drei Temperaturen Spektren aufgenommen. Das erste Spektrum (rot) ist bei Raumtemperatur gemessen worden. Danach wurde auf (350 ± 5) K hochgeheizt, was durch die blaue Kurve dargestellt wird. Das dritte Absorptionsspektrum bei  $T = (370 ± 5)$  K wird durch die grüne Kurve repräsentiert. Die RT-Kurve zeigt an der  $L_3$ -Kante eine *Tripelpeak*-Struktur. Die beiden Nebenpeaks auf der linken und rechten Seite haben eine wesentlich geringere Intensität im Vergleich zu dem schmalen Hauptpeak. Die  $L_2$ -Kante ist verglichen mit der der anderen beiden Spektren intensitätsstärker und schmaler. Nach dem ersten Hochheizen ist eine deutliche Veränderung zu beobachten bei der grünen Kurve. Die  $L_3$ -Kante verliert bei ca. 709 eV an Intensität, wohingegen bei etwa 707 eV der Peak an Intensität gewinnt. Die beiden Peaks haben nun das gleiche Intensitätsniveau. Der Peak rechts von den beiden anderen ist bei dieser Temperatur geringer

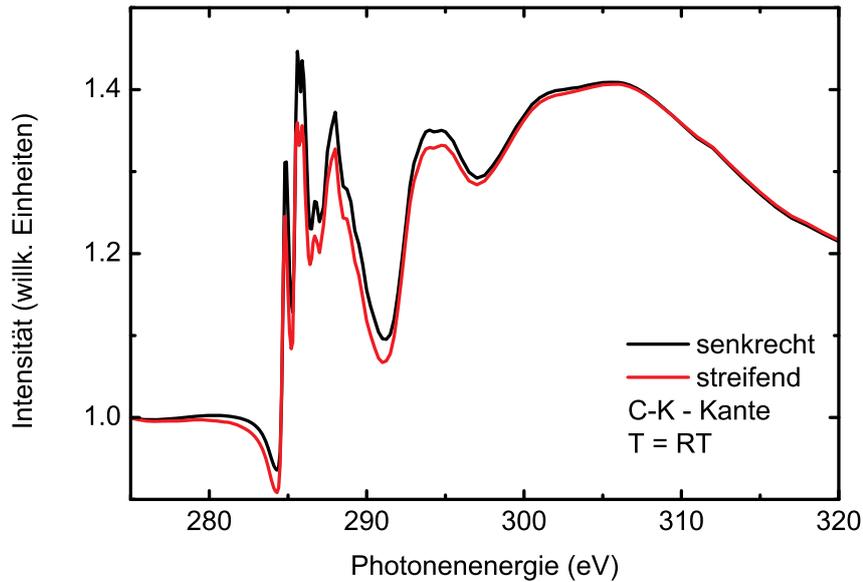


**Abbildung 4.14.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der N-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf O/Cu(100).

ausgeprägt. In der  $L_2$  - Kante ist nun eine schwache *Tripelpeak*-Struktur erkennbar, und die Intensität ist zurückgegangen. Die grüne Kurve ( $T = (370 \pm 5)$  K) zeigt einen der RT-Kurve ähnlichen Verlauf. Der Hauptpeak der Fe- $L_3$  - Kante weist eine geringere Intensität auf als der des RT-Spektrums. Die Nebenpeaks treten aber nicht mehr so deutlich hervor, wie in der Kurve bei Raumtemperatur. Der Peak der Fe- $L_2$  - Kante ist der intensitätsschwächste der drei Spektren.

Die RT-Kurve zeigt hauptsächlich die Signatur für einen *Low-Spin*-Zustand. Nachdem die Probe zum ersten Mal hoch geheizt wurde, ändert sich der Verlauf an beiden Kanten und weist auf einen *High-Spin*-Zustand hin. Bei  $T = (370 \pm 5)$  K ist wiederum eine Änderung zu sehen, die auf einen Übergang zu einem *Low-Spin*-Zustand hindeutet. Anzumerken ist hierbei die Intensitätsabnahme bei jeder Temperaturerhöhung. Eine Möglichkeit um den Effekt zu erklären wären desorbierende Moleküle. Auch eine Fragmentierung der Komplexe würde in Frage kommen, wenn bei diesen Molekülteilen keine Aufspaltung mehr vorhanden ist.

In Abbildung 4.14 sind die winkelabhängigen NEXAFS-Spektren der N-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf O/Cu(100) dargestellt. Gemessen wurde bei senkrechter und streifender Geometrie zwischen Probe und Röntgenstrahl. Die schwarze Kurve repräsentiert die senkrechte Geometrie und das rote Spektrum die streifende. Deutlich zu sehen ist, dass der Unterschied in der Intensität des  $\pi^*$ -Peaks bei den beiden Messgeometrien wesentlich größer ist verglichen mit dem des  $\sigma^*$ -Peak. Der Wert für das Intensitätsverhältnis ist  $R_{\pi^*} = (0.880 \pm 0.001)$ . Daraus folgt der Winkel mit Formel



**Abbildung 4.15.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der C-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf O/Cu(100).

(3.4) zu:

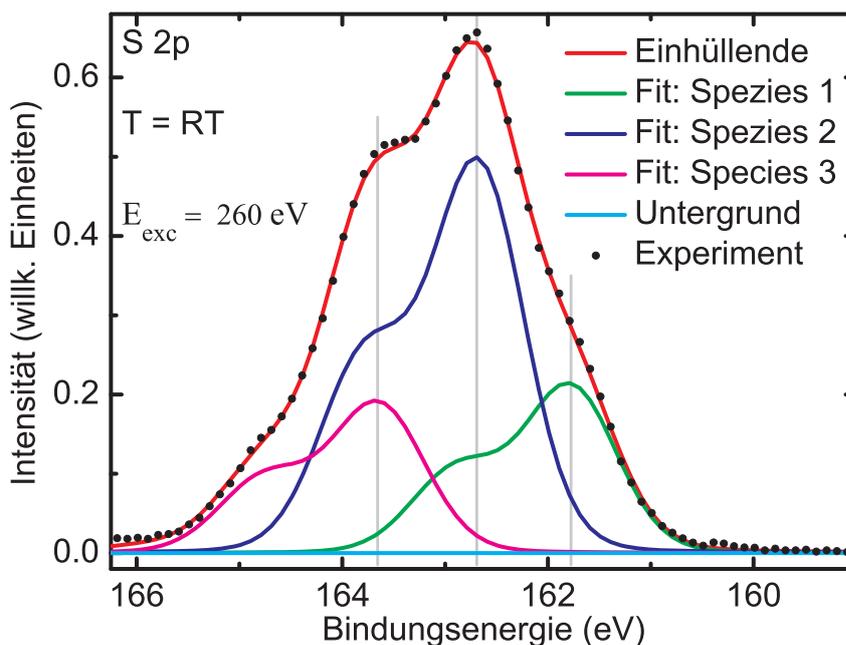
$$R_{\pi^*} = (0.880 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (56.68 \pm 0.03)^\circ.$$

Aus diesem Ergebnis lässt sich, wie in den vorangegangenen Spektren, keine klare Aussage über die Ordnung treffen, was bereits aufgrund des  $\sigma^*$ -Peaks auch zu erwarten war.

Abbildung 4.15 zeigt die winkelabhängige Messung der C-K - Kante von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf O/Cu(100). Die senkrechte Messgeometrie wird durch die schwarze Kurve dargestellt und die streifende Geometrie durch die rote Kurve. Im Gegensatz zum Spektrum der N-K - Kante sind hier die Intensitätsunterschiede größer. Anzumerken ist, dass auch hier die Ordnung der Moleküle eher als gering zu bewerten ist. Das Verhältnis ergibt sich zu  $R_{\pi^*} = (0.787 \pm 0.001)$ . Diese Werte weisen auf eine stärker parallele Ausrichtung der Orbitale relativ zum Substrat hin. Mit Formel (3.4) errechnen sich die Winkel zu:

$$R_{\pi^*} = (0.787 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (58.37 \pm 0.03)^\circ.$$

Auch aus dem letzten winkelabhängigen Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  konnte keine Orientierung der Moleküle ermittelt werden, da wiederum die Signalstärkedifferenzen sehr gering waren.

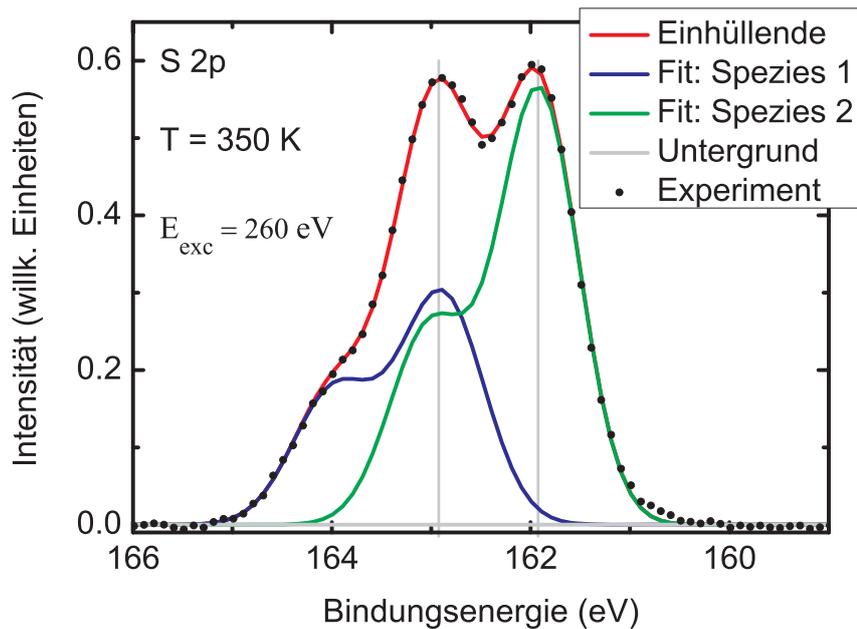


**Abbildung 4.16.:**  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf voroxidiertem  $\text{Cu(100)}$  bei  $T = \text{RT}$ .

### Temperaturabhängige Schwefel XPS-Spektren von $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf voroxidiertem $\text{Cu(100)}$

In diesem Abschnitt wird für das auf voroxidiertes  $\text{Cu(100)}$  aufgedampfte  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  ein temperaturabhängiger Vergleich der  $S\ 2p$  XPS-Spektren vorgestellt. Die Messungen wurden bei drei Temperaturen und mit einer Anregungsenergie  $E_{\text{exc}} = 260\ \text{eV}$  durchgeführt. Auch hier sollen Informationen darüber ermittelt werden, wie viele Schwefel-Spezies auf der Metalloberfläche adsorbiert sind. Die Prozedur des *Fittens* ist dieselbe wie in Abschnitt 4.1.2.2. Die Farbcodierung der Komponenten des *Fits* kennzeichnet bei diesen drei Spektren die Einhüllende mit Rot, die Spezies 1 mit Grün, die Spezies 2 mit Blau, die Spezies 3 mit Magenta, den Untergrund und die energetischen Positionen mit Grau und die XPS-Datenpunkte mit schwarz. In Tabelle 4.2 werden die erhaltenen Werte zum Vergleich aufgeführt.

Die Abbildung 4.16 zeigt das  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  (Bedeckung  $(3.0 \pm 0.5)\ \text{ML}$ ) auf einer Oxidschicht auf  $\text{Cu(100)}$  bei Raumtemperatur (Fehler  $\pm 3\ \text{K}$ ). In diesem Spektrum sind drei Schwefel-Spezies zu erkennen. Der Abstand zwischen den Bindungsenergien der  $S\ 2p_{3/2}$  Peaks der ersten Spezies (grün) der zweiten (blau) beträgt  $(0.9 \pm 0.1)\ \text{eV}$ . Ebenso ist die Energiedistanz zwischen dem Peak  $S\ 2p_{3/2}$  zwischen zweiter und dritter Spezies (lila)  $(0.9 \pm 0.1)\ \text{eV}$ . Das Flächenverhältnis der drei Dubletts ist  $1 : 1.1 : 2.6$ , in der Reihenfolge: drei, eins und zwei.



**Abbildung 4.17.:** *S 2p* XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf voroxidiertem Cu(100) bei  $T = (350 \pm 5)$  K.

Die Verschiebung aller Bindungsenergien zu höheren Werten, im Vergleich mit den XPS-Spektren auf NaCl/Cu(311) ist auf die unterschiedlichen Substrate zurückzuführen. Eine mögliche Interpretation für das Auftreten von drei unterschiedlichen Schwefel-Spezies bei Raumtemperatur könnte sein, dass eine Spezies von unvollständigen, also fragmentierten Molekülen, vorliegt, die zweite Spezies könnte chemisorbierte und die dritte physisorbierte Komplexe repräsentieren. Man kann wie bei den

<i>S 2p</i> XPS: $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ auf O/Cu(100)					
Temperatur [K]	Dublett-Peak	BE 1 [eV]	BE 2 [eV]	BE 3 [eV]	Flächenverhältnis
RT	<i>S 2p</i> <sub>3/2</sub>	161.8	162.7	163.6	1.1 : 2.6 : 1
	<i>S 2p</i> <sub>1/2</sub>	162.9	163.8	164.7	
350	<i>S 2p</i> <sub>3/2</sub>	161.9	162.9		1.7 : 1
	<i>S 2p</i> <sub>1/2</sub>	163.0	164.0		
370	<i>S 2p</i> <sub>3/2</sub>	161.8	163.1		2.5 : 1
	<i>S 2p</i> <sub>1/2</sub>	162.9	164.3		

**Tabelle 4.2.:** Übersicht über Bindungsenergien (BE) und Flächenverhältnisse der *gefitteten S 2p* XPS-Spektren von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf O/Cu(100). Die Zahlen in der Kopfzeile repräsentieren die Schwefel-Spezies. Der Fehler für die Bindungsenergie beträgt  $\pm 0.1$  eV und für die Temperatur  $\pm 5$  K.

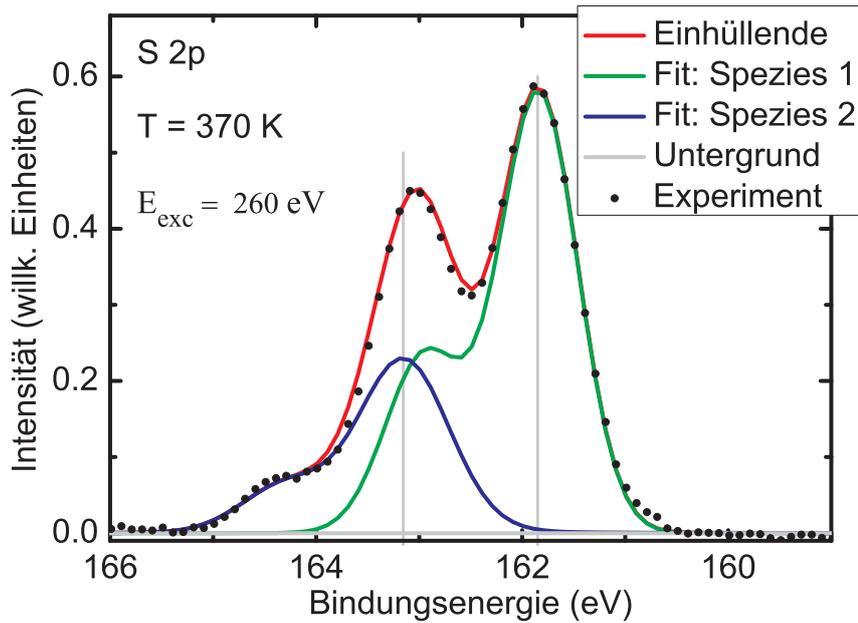
im vorherigen Abschnitt besprochenen XPS-Messungen die selben Überlegungen für eine Zuordnung nutzen. Das grüne Dublett ist zu niedrigeren Energien verschoben, was aufgrund einer höheren Elektronendichte am Schwefel verursacht wird, somit ist es den chemisorbierten Molekülen zu zuordnen. Das lila Dublett hingegen ist zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Durch unsere Hypothese, dass der Prozess einer Zersetzung der Moleküle mit einer Abnahme der Elektronendichte einhergeht (siehe oben), ließe sich dieses Dublett den Molekülen, die fragmentiert sind, zuordnen. Somit folgt für das blaue Dublett, dass es physisorbierte Komplexe sein müssten. Dafür spricht, neben seiner Energieposition auch, dass es den größten Anteil stellt, da die Probe bei Raumtemperatur gemessen wurde und somit nach unseren Überlegungen keine Einflüsse vorliegen, die eine Chemisorption oder eine Zersetzung begünstigen. Die fragmentierten Moleküle könnten durch den Abscheidungsprozess verursacht sein.

Das  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  auf sauerstoffbedecktem  $\text{Cu(100)}$  bei  $T = (350.0 \pm 0.5)$  K wird in Abbildung 4.17 gezeigt. In diesem Spektrum ist eine der Schwefel-Spezies verschwunden. Die beiden Schwefel-Dubletts haben eine Energiedifferenz zwischen den beiden  $S\ 2p_{3/2}$  Hauptpeaks von  $(0.9 \pm 0.1)$  eV, d.h die Differenz ist mit der aus dem Spektrum bei Raumtemperatur gleich. Zu sehen ist, dass sich der Abstand zwischen dem  $S\ 2p_{3/2}$  - und  $S\ 2p_{1/2}$  -Peak um jeweils 0.1 eV vergrößert hat, wodurch sich die Doppelpeak-Struktur stärker ausprägt. Am deutlichsten tritt jedoch die Änderung der Intensitäten der Dubletts zu Tage. Bei der zuvor dominanten Spezies (blaues Dublett) sinkt die Signalstärke stark, wohingegen das grüne Dublett fast dreimal intensitätsstärker hervortritt. Das Flächenverhältnis der zwei Dubletts beträgt  $1 : 1.7$  und kehrt sich im Vergleich zum RT-Spektrum um.

Das hier vorgestellte Spektrum entspricht unseren Erwartungen, da durch die Temperaturänderung die Anzahl an chemisorbierten Molekülen zugenommen hat. Das im vorangegangenen Spektrum den zersetzten Molekülen zugeordnete Dublett ist verschwunden. Diese Komplexe könnten am wahrscheinlichsten desorbiert sein. Aufgrund der höheren Temperatur entspricht dies unseren Erwartungen. Das blaue Schwefel-Dublett repräsentiert auch hier die auf der Oberfläche liegenden, ungebundenen Komplexe, da ihre Bindungsenergie sehr nahe an der des RT-Spektrums liegt.

Das dritte  $S\ 2p$  XPS-Spektrum von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  O/ $\text{Cu(100)}$  bei der Temperatur  $T = (370.0 \pm 5)$  K wird in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Anzahl der Schwefel-Spezies bleibt gleich im Vergleich zum vorangegangenen Spektrum. Die Distanz zwischen den beiden  $S\ 2p_{3/2}$  Peaks der Dubletts beträgt  $(1.3 \pm 0.1)$  eV, somit wird der Abstand der Bindungsenergien größer.

Wie sich beobachten lässt, sinkt die Signalstärke des blauen Dubletts durch ein weite-



**Abbildung 4.18.:** S 2p XPS-Spektrum von Fe(II)(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> auf voroxidiertem Cu(100) bei T = (370 ± 5) K.

res Hochheizen der Probe um  $\Delta T = 20$  K, und das Dublett wird breiter. Dagegen steigt die Intensität bei dem grünen Dublett. Die Anzahl der Spezies, die auf dem Substrat chemisorbiert sind steigt somit, was dem Flächenverhältnis der beiden Dubletts zu entnehmen ist. Auch wird unsere Erwartung abermals bestätigt und eine Steigerung an gebundenen Molekülen durch die Wärmezufuhr tritt ein.

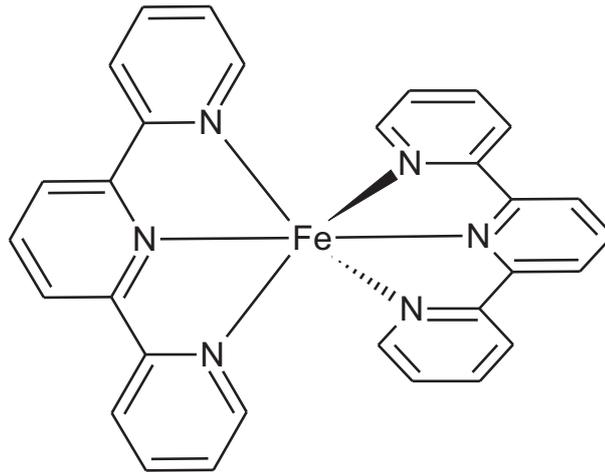


Abbildung 4.19.: Schematische Skizze des Fe(II)Bp Komplexes.

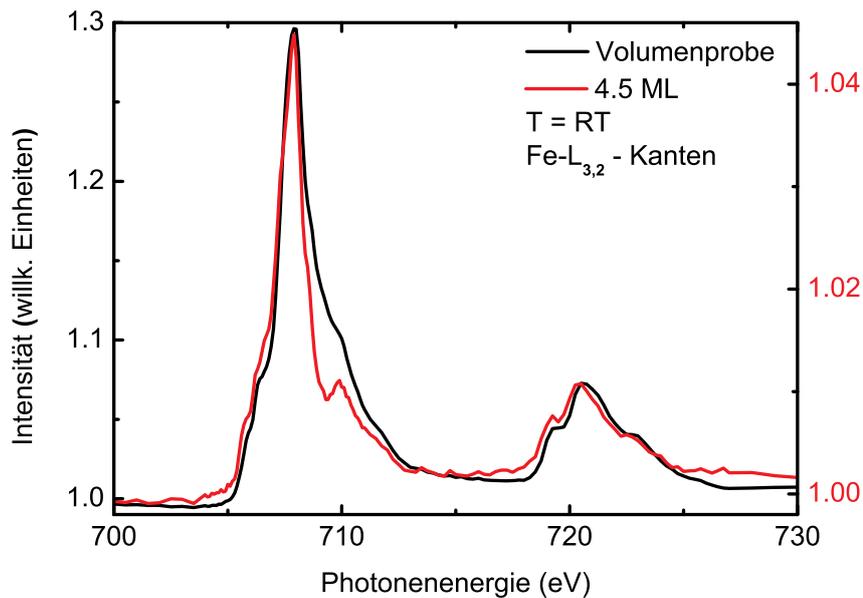
## 4.2. Eisen(II)-Bispyridylpyrrolat-Komplex

Der Name Fe(II)Bp steht für das Komplex Eisen(II) Bis(2,5-di-[2]pyridyl-pyrrolat) und ist in Abbildung 4.19 schematisch dargestellt. Der Eisen(II) Komplex mit dem dreizähligen Liganden 2,5-Di-[2]pyridyl-pyrrol (Bp) gehört ebenso wie die vorgestellten Eisen(II) Phenanthrolin und Bipyridin Komplexe zur Klasse der Neutralkomplexe [61]. Wie man in der Schemaskizze oben sieht, sind die Liganden  $90^\circ$  gegeneinander verdreht um das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion angeordnet. Diese Molekül wurde ebenfalls zuerst als Volumenprobe präpariert und vermessen. Anschließend wurden die Komplexe auf einem Gold-einkristall (111) abgeschieden und danach NEXAFS-Spektren aufgenommen, woraus die Ordnung und Bedeckung ermittelt wurde.

### 4.2.1. Vergleich zwischen Volumenprobe und Multilage

Die Volumenproben von Fe(II)Bp auf Au(111) wurden mit einer Multilage von 4.5 ML verglichen. Die Messung wurde am Strahlrohr PM 3 am BESSY II durchgeführt.

Abbildung 4.20 präsentiert die NEXAFS-Messungen einer Volumenprobe und einer Multilagenpräparation von Fe(II)Bp auf Au(111) an den Fe- $L_{3,2}$ -Kanten bei Raumtemperatur. Die schwarze Kurve repräsentiert die Volumenprobe und die rote Kurve die Multilagenprobe (MLP). Die Intensität der Multilagenprobe wurde für den Vergleich auf die Intensität der Volumenprobe skaliert. Die Skala für die MLP ist mit rot gekennzeichnet. Diese Probe wurde mit einer Schichtdicke von  $(4,5 \pm 0,5)$ ML präpariert. Wie man erwarten konnte, sind die beiden Spektren ungefähr gleich in ihrem Verlauf. Auffällig ist der schärfere Hauptpeak an der  $L_3$ -Kante bei der Multilage. Der Nebenpeak auf der linken Flanke der Fe- $L_3$ -Kante zeigt, dass die Intensität ab- und die Ausprä-



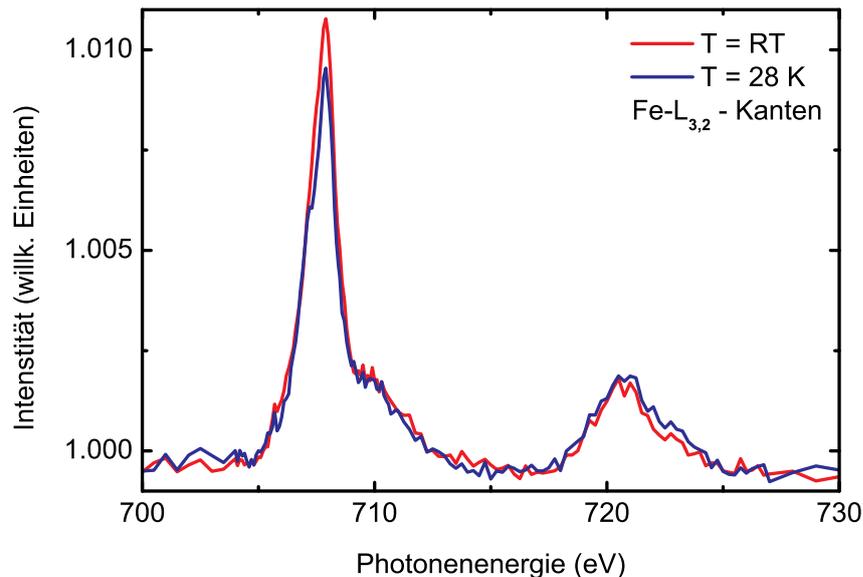
**Abbildung 4.20.:** Vergleichende NEXAFS-Messungen einer Volumenprobe und einer Multilagenprobe mit 4.5 ML von Fe(II)Bp an den Fe- $L_{3,2}$ -Kanten bei  $T = RT$ .

gung zugenommen hat bei der MLP verglichen mit der Volumenprobe. Im Vergleich mit der Volumenprobe ist auch hier eine *Tripelpeak*-Struktur der  $L_3$ -Kante zu erkennen. Der Vergleich der beiden Spektren an der Fe- $L_2$ -Kante zeigt keine Unterschiede auf.

Der Vergleich mit den Volumenproben der Phenanthrolin- und Bipyridin-Spektren legt nahe, dass ein *High-Spin*-Zustand vorliegt, wobei man insbesondere die Fe- $L_2$ -Kante mit vergleichen muss. Die MLP wurde auch mit den im vorangegangenen Abschnitt gemessenen Spektren an der  $L_3$ -Kante verglichen. Dabei ergab sich, dass die Signatur der Multilagenprobe auch auf einen *Hih-Spin*-Zustand hindeutet.

#### 4.2.2. Temperaturabhängiges Absorptionsspektrum von Fe(II)Bp auf Au(111)

Abbildung 4.21 zeigt die temperaturabhängigen NEXAFS-Spektren von Fe(II)Bp auf Au(111) an den Fe- $L_{3,2}$ -Kanten. Die bei Raumtemperatur gemessene Probe wird durch die rote Kurve repräsentiert. Die blaue Kurve stellt die Messung bei  $(28 \pm 10)$  K dar. Die rote Kurve ist im Vergleich zur blauen an der Fe- $L_3$ -Kante intensitätstärker und weist eine *Doppelpeak*-Struktur auf. Bei der blauen Kurve ist in der linken Flanke der  $L_3$ -Kante eine kleine Schulter bei ca. zwei Drittel der Höhe zu sehen. In der  $L_2$ -Kante sind keine deutlich erkennbaren Unterschiede zu finden. Die Intensität ist bei beiden Spektren sehr niedrig im Vergleich mit der Multilagenprobe (siehe Abbildung 4.20). Der Bedeckungsgrad dieser Probe beträgt gerade  $((1.0 \pm 0.3)$  ML.



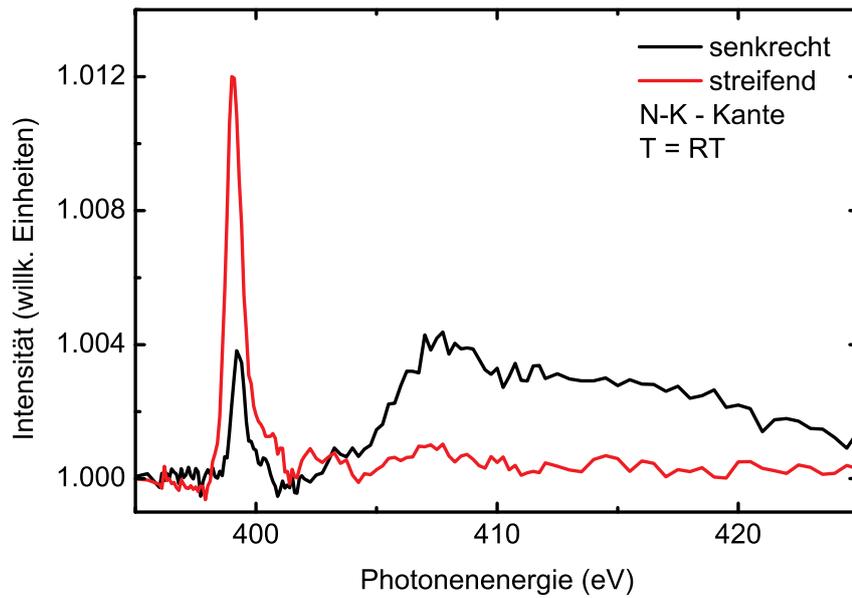
**Abbildung 4.21.:** Temperaturabhängige NEXAFS-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von Fe(II)Bp mit einer Schichtdicke von  $(1.0 \pm 0.3)$  ML.

Beide Spektren deuten auf einen *High-Spin*-Zustand hin, was aus dem Vergleich mit den oben aufgeführten Spektren zu erkennen ist. Da es zu keiner Energieverschiebung der Spektren bei Temperaturänderung kam, kann ein *Spin-Crossover*-Übergang ausgeschlossen werden.

#### 4.2.3. Winkelabhängiges Absorptionsspektrum von Fe(II)Bp auf Au(111)

Abbildung 4.22 zeigt die winkelabhängigen Absorptionsspektren an der N-Kante von Fe(II)Bp aufgedampft auf einen Goldeinkristall (111). Die senkrechte Messgeometrie wird durch die schwarze Kurve repräsentiert und die streifende durch die rote Kurve. Vergleicht man in diese Spektren mit denen aus dem vorherigem Abschnitt, so fallen die deutlich hervortretenden Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Messgeometrien auf. Der  $\pi^*$ -Peak der roten Kurve wesentlich intensitätsstärker ist als die schwarzen. Genau umgekehrt verhält sich die  $\sigma^*$ -Resonanz. Hier ist die rote Kurve intensitätsschwächer verglichen mit der schwarzen Kurve. Die Intensität der roten Kurve ist nach der  $\pi^*$ -Resonanz fast konstant. Aus dem oben genannten Verlauf der beiden Spektren lässt sich schliessen, dass die Moleküle hoch geordnet auf der Oberfläche liegen. Das Verhältnis der Signalstärken ist  $R_{\pi^*} = (3.143 \pm 0.001)$  und mit der Formel (3.4) berechnet sich der Winkel zu:

$$R_{\pi^*} = (3.143 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (37.38 \pm 0.03)^\circ.$$



**Abbildung 4.22.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der N-K - Kante von Fe(II)Bp.

Da man eine Orientierung der leeren  $\pi^*$ -Orbitale ermitteln konnte, lässt sich auf die Orientierung der Liganden dadurch schließen, dass sie senkrecht zur Ebene der Orbitale stehen. Daraus folgt, dass die Liganden in einem Winkel von  $(37.38 \pm 0.03)^\circ$  zum Substrat orientiert sind.

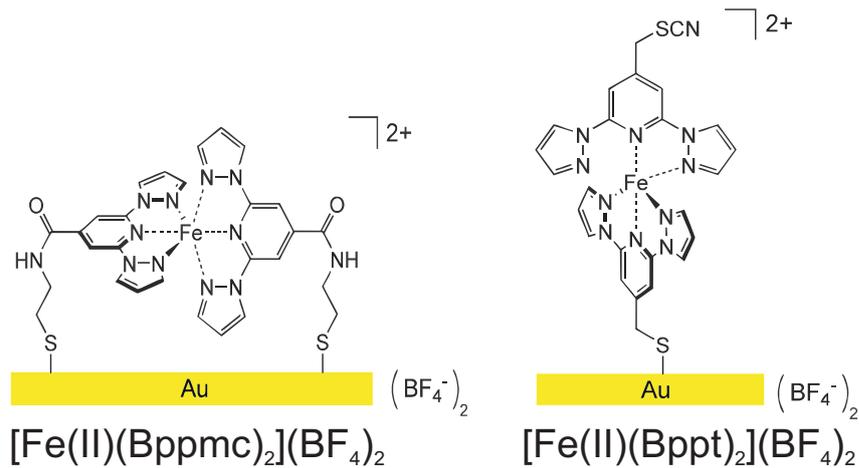


Abbildung 4.23.: Schematische Darstellung der beiden SAM-Proben (Zeichnung: Dipl. Chem. Marco Haryono, Fachbereich Chemie, TU Berlin).

### 4.3. Eisen(II)-Bispyrazolpyridin-Komplexe

In diesem Abschnitt werden die Messungen an zwei *Self-Assembled-Monolayer*-Proben vorgestellt. Es handelt sich dabei um folgende Komplexe:

1.  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2 =$   
Eisen(II)(2,6-bis(1H-Pyrazol-1-yl)Pyridin-4-(N-(2-Mercaptoethyl)Carboxamid))
2.  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2 =$   
Eisen(II)(2,6 Bis(1H-Pyrazol-1-yl)Pyridin-4-(Thiocyanatomethyl))

Diese *Spin-Crossover*-Komplexe [48,62,63], werden im Gegensatz zu den präparierten Proben, in der Arbeitsgruppe Grohmann (Fachbereich Chemie, Technische Universität Berlin) hergestellt. Sie werden dort synthetisiert, anschliessend nasschemisch präpariert und dann *ex-situ* für die Messungen am BESSY II angeliefert. Für die Präparation [64] wird ein mit Au(111) beschichtetes Glimmer-Substrat (Mica) in wasserfreies Acetonitril (Lösungsmittel) mit den gelösten Molekülen (Konzentration 1 mmol) für eine bzw. vierundzwanzig Stunden gelegt und danach wurde der Überschuss gründlich mit Acetonitril gespült.

Die Moleküle haben, wie die bereits vorgestellten Komplexe, ein zweifach positiv geladenes Eisen(II)-Zentralion ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Im Unterschied zu den in Abschnitt 4.1 und 4.2 vorgestellten Komplexen sind die hier gezeigten selbst nicht neutral, sondern zweifach positiv geladen ( $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2]^{2+}$ ). Deshalb muss ihre positive Ladung durch negativ geladene Ionen neutralisiert werden. Hierzu wird das einfach negativ geladene Bortetrafluorid ( $\text{BF}_4^-$ ) genutzt, dass sich zweimal an den Komplex anlagert. Die beiden Liganden unterscheiden sich von denen aus Abschnitt

4.1 dadurch, dass es sich um dreizählige Liganden handelt. Sie bilden drei Bindungen zum Zentralion aus. In den Kohlenstoffringen sind einzelne Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt, die die Bindungen untereinander und zum Zentralion ausbilden. Die Kohlenstoffringe bilden eine Ebene, und die beiden Liganden sind zueinander um  $90^\circ$  Grad verdreht. Ein wesentlicher Unterschied ist in Abbildung 4.23 zu sehen. Die Liganden besitzen noch zusätzlich angehängte funktionelle Gruppen<sup>6</sup>, die Bindungen über das enthaltene Schwefel zum Substrat ausbilden. Die bei  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  vorkommende funktionale Gruppe ist das  $\text{OCNC}_2\text{SH}$  und bei  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  das Thiocyanat. Dies erklärt in der Abbildung auch die unterschiedliche Ausrichtung zum Substrat. Während  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  sich aufgrund der beiden Schwefelatome parallel ausrichtet, kann bei  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  aufgrund des kürzeren *Linkers* nur eine funktionelle Gruppe eine Bindung ausbilden, was die aufrechte Orientierung verursacht.

#### 4.3.1. Absorptionsspektren der Volumenproben

Von den beiden Komplexen wurden auch Volumenproben präpariert und vermessen. Die Resultate werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Auch in diesem Experiment war das Ziel der Nachweis eines temperaturinduzierten *Spin-Crossover*-Übergangs.

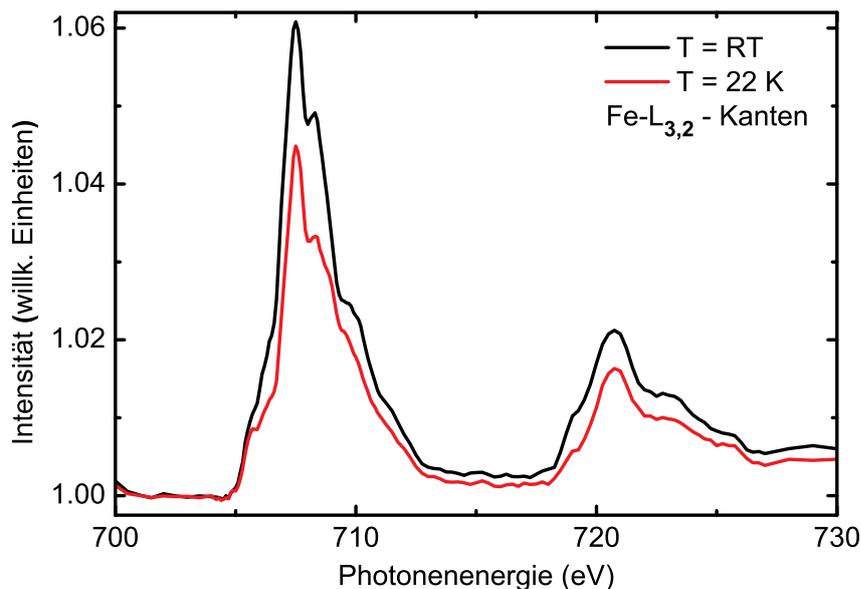
##### 4.3.1.1. Absorptionsspektrum von $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$

Abbildung 4.24 zeigt die temperaturabhängige Messung der Volumenprobe  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  an den  $\text{Fe-}L_{3,2}$  - Kanten. Die schwarze Kurve ist bei Raumtemperatur gemessen worden. Die Probe wurde anschließend mit flüssigem Helium herunter gekühlt, und bei  $(22 \pm 10)$  K gemessen (rote Kurve). Der Verlauf beider Spektren ist sehr ähnlich. Abweichungen finden sich in den Flanken der  $\text{Fe-}L_3$  - Kante. Auf der linken Seite zeigt sich ein etwas ausgeprägter Nebenpeak bei ca.  $(706.0 \pm 0.1)$  eV im roten Spektrum im Vergleich zu dem Spektrum bei Raumtemperatur. Gegenteilig sieht dies auf der rechten Seite aus, dort ist bei etwa  $(710.0 \pm 0.1)$  K eine deutlichere Ausprägung im schwarzen Spektrum zu sehen. Hingegen zeigt die rote Kurve kaum diesen Nebenpeak. Der Hauptpeak der  $\text{Fe-}L_3$  - Kante liegt bei  $(707.5 \pm 0.2)$  eV mit einem deutlich sichtbaren Nebenpeak bei etwa  $(709.0 \pm 0.1)$  eV. Die  $L_2$  - Kante weist eine *Tripelpeak*-Struktur auf.

Um eine Zuordnung zu einem der beiden *Spin*-Zustände zu rechtfertigen, wurde das Spektrum mit Volumenproben verglichen. Aus dem Vergleich der Merkmale der Kan-

---

<sup>6</sup>diese funktionellen Gruppen werden als *Linker* bezeichnet



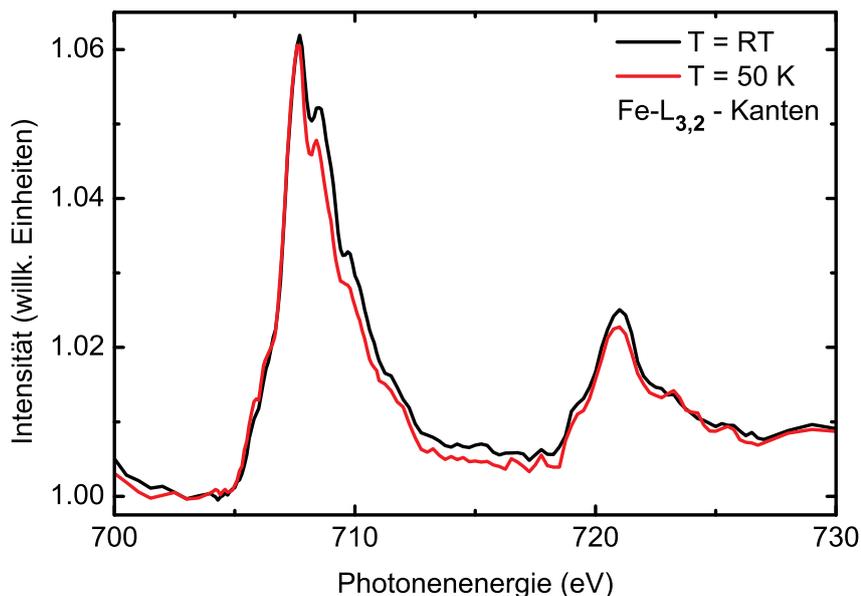
**Abbildung 4.24.:** Temperaturabhängige NEXAFS-Messung der Volumenprobe von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$ -Kanten.

ten konnte ein *High-Spin*-Zustand festgestellt werden. Da beide *Peaks* an der gleichen Energieposition stehen und sich auch keine Kantenmerkmale verändert haben, kann ein *Spin-Crossover*-Übergang ausgeschlossen werden.

#### 4.3.1.2. Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$

Die Abbildung 4.25 stellt die temperaturabhängige Messung der Volumenprobe  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$ -Kanten dar. Die schwarze Kurve wurde bei Raumtemperatur gemessen. Die rote Kurve wurde bei  $(50.0 \pm 10)$  K vermessen. Der Hauptpeak bei beiden Spektren liegt bei  $(707.6 \pm 0.2)$  eV. Zu sehen ist, dass der Peak an der  $\text{Fe-L}_3$ -Kante bei der schwarzen Kurve etwas breiter ist im Vergleich zur roten. Weitere Unterschiede finden sich in der rechten Flanke der  $\text{Fe-L}_3$ -Kante, da der Nebenpeak bei ca.  $(709.7 \pm 0.2)$  eV beim schwarzen Spektrum ausgeprägter ist als bei dem roten. Hingegen zeigt sich auf der linken Seite der  $\text{L}_3$ -Kante eine stärkere Ausprägung bei der roten Kurve. Die jedoch aufgrund des ungleichmäßigeren Verlaufs auch ein Artefakt der Messung sein könnte.

Die Charakteristika der Kurve, wie die Position an der  $\text{Fe-L}_3$ -Kante und der deutlich sichtbare zweite Peak mit geringerer Intensität im Abstand von ungefähr 1 eV deuten auf einen *High-Spin*-Zustand hin. Da sich jedoch in keiner der beiden Kanten eine durch die Temperaturänderung hervorgerufene Positionsverschiebung nachweisen lässt, ist kein *Spin-Crossover*-Übergang festzustellen.



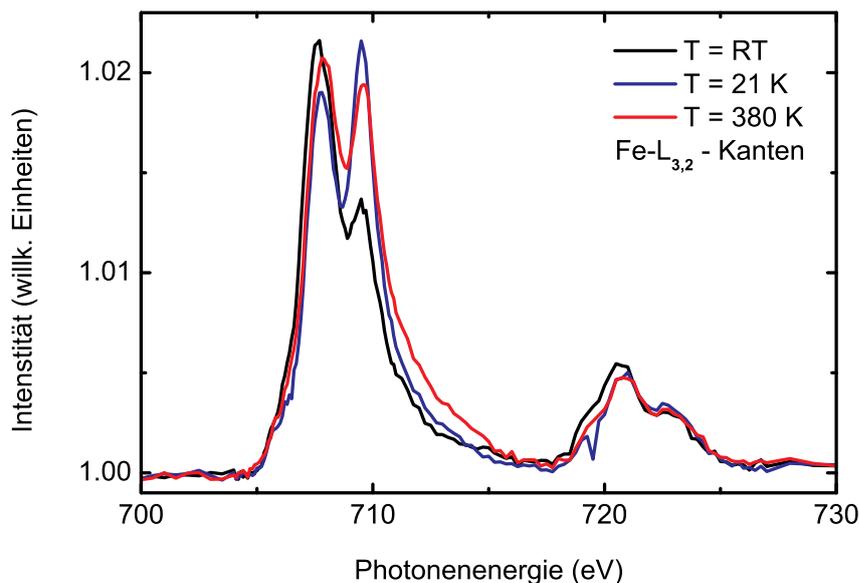
**Abbildung 4.25.:** Temperaturabhängige Messung der Volumenprobe  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$ -Kanten.

#### 4.3.2. Absorptionsspektren der zwei SAM-Proben

In diesem Abschnitt werden die Auswertungen der *NEXAFS*-Spektren der beiden SAM-Proben diskutiert. Vermessen wurden  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$ , mit einer Präparationszeit von einer Stunde, und  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$ , mit einer Präparationszeit von einer Stunde beziehungsweise vierundzwanzig Stunden, wobei mit der Präparationszeit die Zeit gemeint ist in der die Proben in die Lösung eingelegt wurden. Die Experimente sollen Aufschluss darüber geben, ob ein temperaturinduzierter *Spin*-Übergang nachweisbar ist [65]. Ebenso sollen Informationen über die Ordnung der Moleküle ermittelt werden. Für die Messung des  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Stunde Präparationszeit war insbesondere der Nachweis der Homogenität der Probe von Interesse.

##### 4.3.2.1. Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$

Die temperaturabhängige Messung in Abbildung 4.26 zeigt die  $\text{Fe-L}_3$ -Kanten von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum bei Raumtemperatur, die blaue Kurve das Spektrum der heruntergekühlten Probe bei  $(21 \pm 10)$  K. Die dritte Kurve (rot) zeigt die anschließende Messung bei  $(380 \pm 5)$  K. Beim Vergleich zwischen der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante ist auffällig, dass sich der Verlauf der  $L_2$ -Kante im Gegensatz zur  $L_3$ -Kante bei Temperaturänderung kaum verändert. Bei RT zeigt sich in der  $\text{Fe-L}_3$ -Kante eine Doppelpeak-Struktur, was für alle drei Kurven gilt. Außerdem ist zu sehen, dass der Hauptpeak bei etwa 707 eV

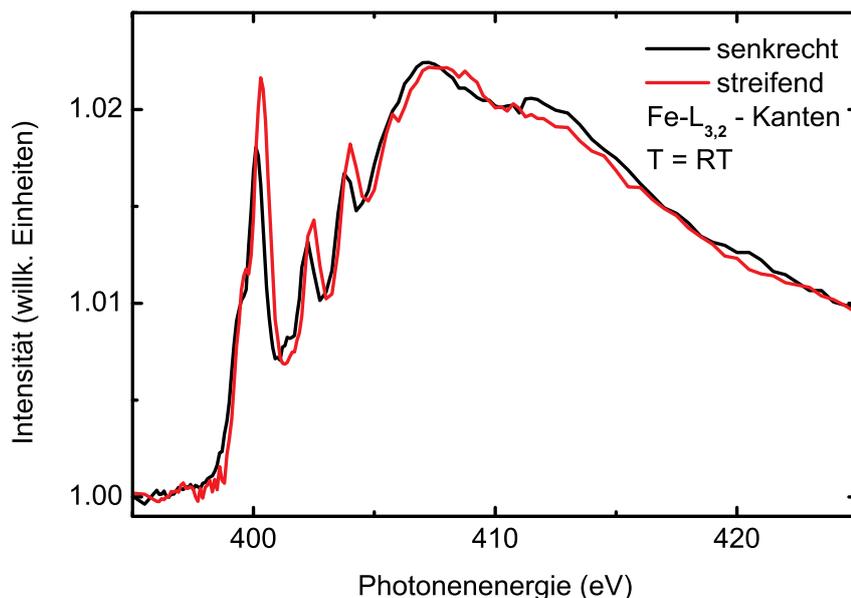


**Abbildung 4.26.:** Temperaturabhängige NEXAFS-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde.

intensitätsstärker als der *Peak* bei 709 eV ist. Bei der Messung der heruntergekühlten Probe ist im Spektrum an der  $L_3$  - Kante deutlich sichtbar, dass sich die beiden *Peaks* beinahe auf ein ähnliches Intensitätsniveau angeglichen haben, wobei nun der rechte *Peak* etwas stärker ausgeprägter ist. Das Hochheizen der Probe zeigt geringere Auswirkungen, im Vergleich zum Herunterkühlen, bezüglich des Verlaufs der Kurven. Zu sehen ist, dass nun der rechte der *Peaks* etwas mehr Intensität aufweist. Die Schichtdicke dieser Probe ist  $(2.0 \pm 0.5)$  Monolagen.

Die Signatur bei RT an der  $L_3$  - und  $L_2$  - Kante weist auf einen *High-Spin*-Zustand hin. Der Verlauf des blauen Spektrums zeigt, dass sich bei einem kleinen Teil der Moleküle ein *Spin*-Übergang eingestellt haben könnte, wobei man hier von einem Mischzustand ausgehen muss. Auch die Messung bei  $(380 \pm 5)$  K zeigt deutlich ein Vorliegen von Mischzuständen. Die gleich bleibende Intensität zeigt, dass der zugrunde liegende Prozess nicht reversibel ist, so dass ein *Spin*-Übergang nicht in Betracht kommt. Die Signaturen der Spektren sind deutlich erkennbar unterschiedlich zu denen der Volumenprobe. Nur die bei RT gemessene Kurve ist deren Verlauf ähnlich.

Die Abbildung 4.27 stellt das winkelabhängig gemessene Absorptionsspektrum an der N-K - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde dar. Die schwarze Kurve repräsentiert die senkrecht Messgeometrie und die rote Kurve die streifende. Deutlich sichtbar sind die geringen Unterschiede in der Intensität der beiden Messungen. Daraus ist zu schließen dass nur eine geringe Ordnung der Moleküle nachweisbar ist. Die Differenz beider Spektren ist jedoch beim  $\pi^*$ -*Peak* aus-



**Abbildung 4.27.:** Winkelabhängige *NEXAFS*-Messung an der *N-K* - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde.

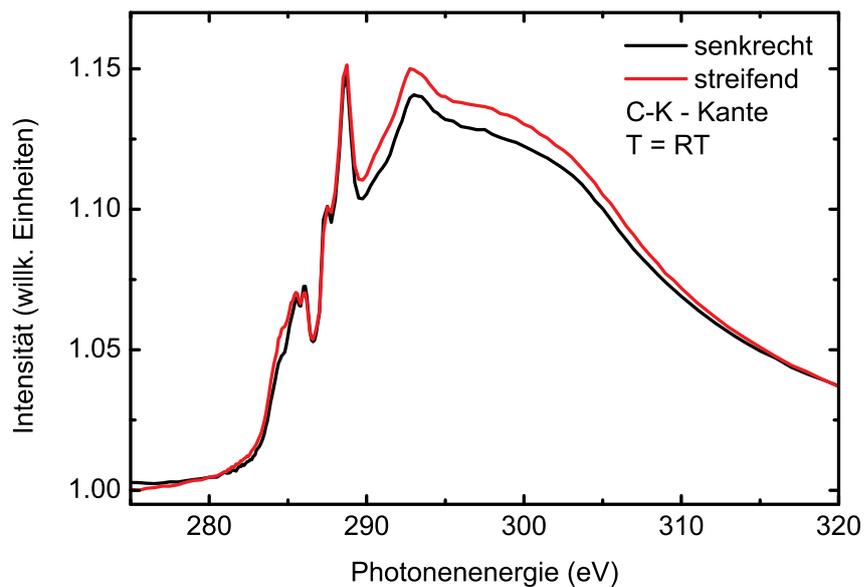
geprägter im Vergleich zum  $\sigma^*$ -Peak. Die Intensität der  $\pi^*$ -Resonanz ist bei streifendem Einfallswinkel stärker. Umgekehrt verhält sich dies beim  $\sigma^*$ -Peak. Aus dem Verhältnis der Intensitäten  $R_{\pi^*} = (1.198 \pm 0.001)$  ergibt sich der Winkel  $\vartheta$  aus Formel (3.4) zu:

$$R_{\pi^*} = (1.198 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (51.96 \pm 0.03)^\circ.$$

Hier konnte aus dem Spektrum am  $\pi^*$ -Peak kein, im Vergleich mit den vorhergehenden *SAM*-Proben, Intensitätsunterschied erkannt werden und der daraus ermittelte Wert ergab einen Winkel der Orbitale relativ zur Oberfläche von  $(51.96 \pm 0.03)^\circ$ . Aus diesem Wert lässt sich nicht auf eine Orientierung der Liganden schliessen, da auch dieser Wert zu nah am *Magic Angle* liegt.

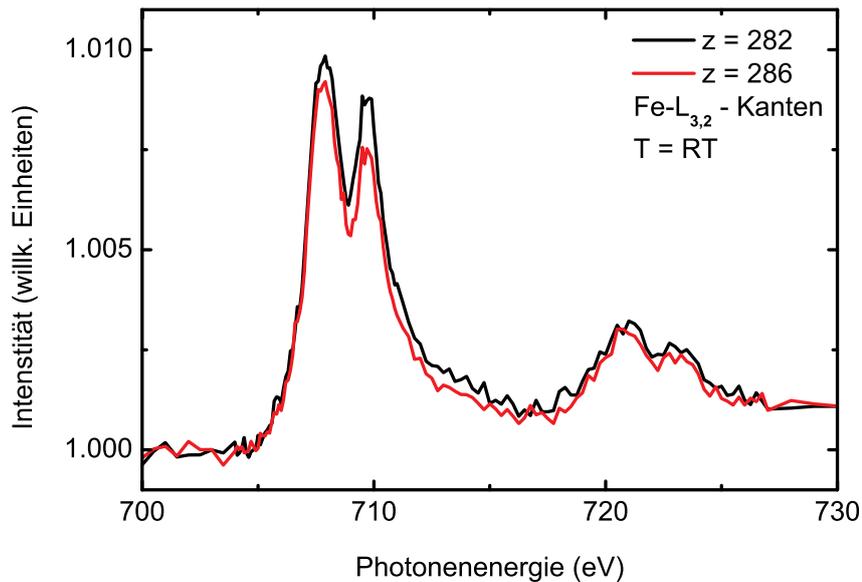
Abbildung 4.28 zeigt das winkelabhängige *NEXAFS*-Spektrum an der *C-K* - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  präpariert in einer Stunde. Repräsentiert wird die senkrecht Messgeometrie von der schwarzen Kurve und die streifende durch die rote Kurve. Auch in diesem Spektrum sind die Intensitätsunterschiede gering, was wiederum auf die geringe Ordnung der Moleküle schließen lässt. Im Gegensatz zur Messung der *N-K* - Kante ist hier der Unterschied im  $\sigma^*$ -Peak ausgeprägter. Bei beiden Peaks ist die Intensität der streifenden Messgeometrie größer. Daraus ist zu folgern, dass die  $\sigma^*$ -Orbitale die Ausrichtung etwas mehr senkrecht zur Oberfläche ist, als die der  $\pi^*$ -Orbitale. Das Verhältnis des Intensitätsunterschieds ist  $R_{\pi^*} = (1.030 \pm 0.001)$ . Mit Formel (3.4) ergibt sich der Winkel  $\vartheta$  zu:

$$R_{\pi^*} = (1.030 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (54.28 \pm 0.03)^\circ$$



**Abbildung 4.28.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der C-K - Kante von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde.

Auch hier ergibt sich ein Wert nahe dem *Magic Angle*. Dieser bestätigt den an der Stickstoffkante ermittelten Wert, d.h. auch hier ist keine Ordnung nach zu weisen.



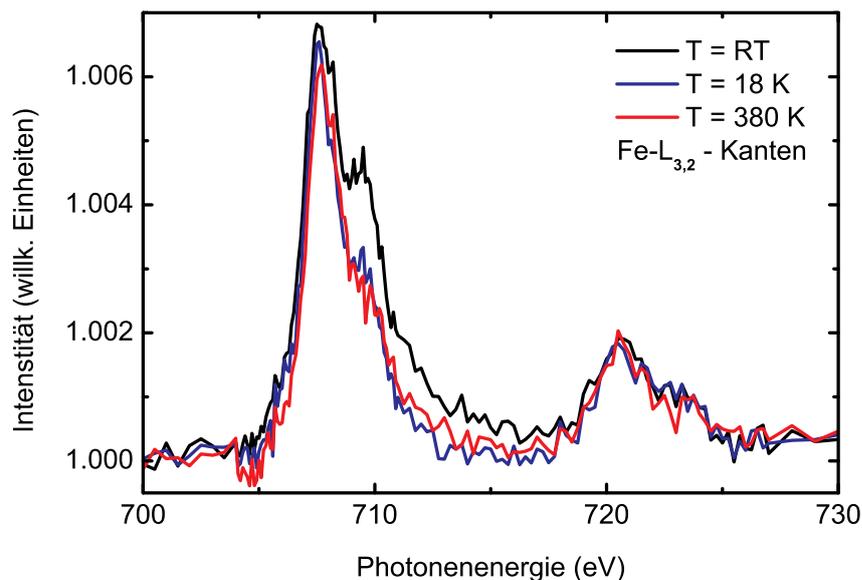
**Abbildung 4.29.:** Ortsabhängige *NEXAFS*-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde.

#### 4.3.2.2. Absorptionsspektren von $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$

Von der *SAM*-Probe  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Stunde Präparationszeit wurde eine Messung an zwei Positionen durchgeführt. Dadurch sollten Informationen über die Homogenität dieser Probe ermittelt werden.

In Abbildung 4.29 ist die ortsabhängige *NEXAFS*-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde dargestellt. Die schwarze Kurve wurde bei  $z = 282$  und die rote Kurve bei  $z = 286$  gemessen. Der Verlauf der beiden Spektren ist fast identisch. Lediglich an der Fe- $L_3$  - Kante zeigt sich ein Unterschied von ca. 10% in der Intensität. Die schwarze Kurve ( $z = 282$ ) ist die Intensitätsstärkere relativ zu roten Kurve ( $z = 286$ ). Aus diesem Unterschied ist zu folgern, dass es Inhomogenitäten auf der Probe gibt. Die Auswertung zur Schichtdickenbestimmung ergibt eine effektive Bedeckung von  $(1 \pm 0.3)$  Monolagen auf dem Substrat. Der Vergleich mit der  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  - Probe zeigt, dass auch hier ein ausgeprägter Nebenpeak an der  $L_3$  - Kante sichtbar ist, bei dieser  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  - Probe zeigt sich dieser deutlicher als bei der Vergleichsprobe. Auch die Doppelpeak-Struktur an der  $L_2$  - Kante ist der beim  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  sehr ähnlich.

Die zweite Probe des  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden wird in diesem Abschnitt mit Hilfe *NEXAFS*-Messungen ausgewertet und diskutiert. Die Messung der Fe- $L_{3,2}$  - Kanten soll einen durch Temperaturänderung verursachten *Spin-Crossover*-Übergang nachweisen. Anhand der winkelabhän-

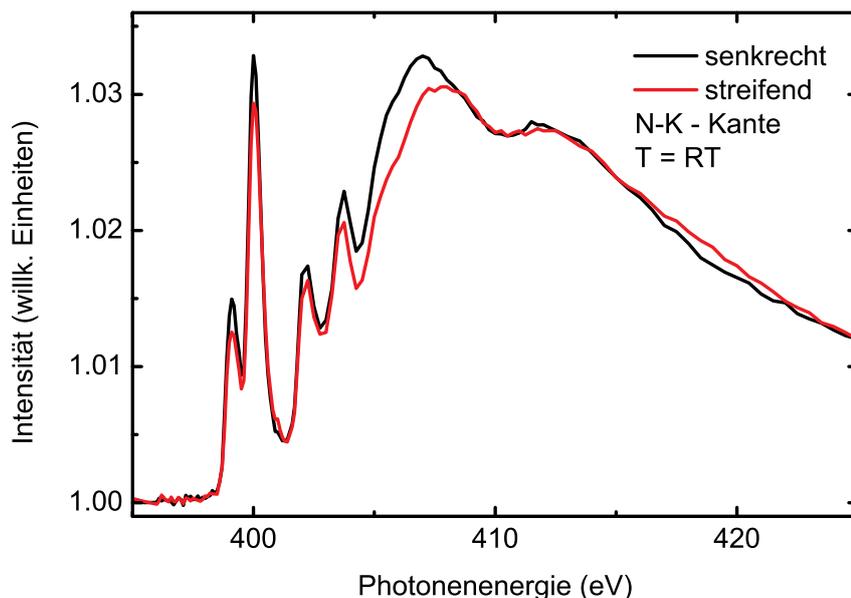


**Abbildung 4.30.:** Temperaturabhängige *NEXAFS*-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden.

gigen gemessenen Spektren soll die Information über die Molekülorientierung relativ zur Oberfläche ermittelt werden.

Abbildung 4.30 zeigt die temperaturabhängige *NEXAFS*-Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden. Die RT-Messung ist schwarz dargestellt, die Messung bei  $(18 \pm 10)$  K wird durch die blaue Kurve repräsentiert und die rote Kurve zeigt die Messung der hochgeheizten Probe bei  $(380 \pm 5)$  K. Wie bereits bei der Volumenprobe zeigt der Kurvenverlauf bei allen drei Spektren eine *Doppelpeak*-Struktur. Bei allen Kurven ist der erste *Peak* der Fe- $L_3$  - Kante bei ca. 707 eV intensitätsstärker und ausgeprägter als der zweite. Die Fe- $L_2$  - Kante weist kaum Änderungen bei Temperaturänderung auf. Dieser Effekt war schon bei der *NEXAFS*-Messung der  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  Probe zu beobachten. Die RT-Kurve zeigt im Vergleich zu den beiden anderen eine wesentlich breitere  $L_3$  - Kante und einen deutlicheren zweiten *Peak*. Beide *Peaks* sind auch intensitätsstärker als die der anderen Kurven. Nach dem Abkühlen der Probe ist im Spektrum ein sichtbarer Intensitätsrückgang im zweiten *Peak* der Fe- $L_3$  - Kante zu sehen. Beim ersten *Peak* ist dieser Rückgang wesentlich geringer. Dieser Effekt setzt sich beim Hochheizen der Probe fort, was sich im Verlauf der roten Kurve zeigt. Der zweite *Peak* sinkt jedoch weitaus weniger in der Intensität als bei der Messung nach dem Herunterkühlen der Probe. Die Bedeckung der Probe ist  $(0.5 \pm 0.3)$  Monolagen.

Die Signatur der drei Kurven, an beiden Kanten deutet auf einen *High-Spin*-Zustand hin. Wie bei dem Experiment am  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  ließ sich beim



**Abbildung 4.31.:** Winkelabhängige *NEXAFS*-Messung an der *N-K* - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden.

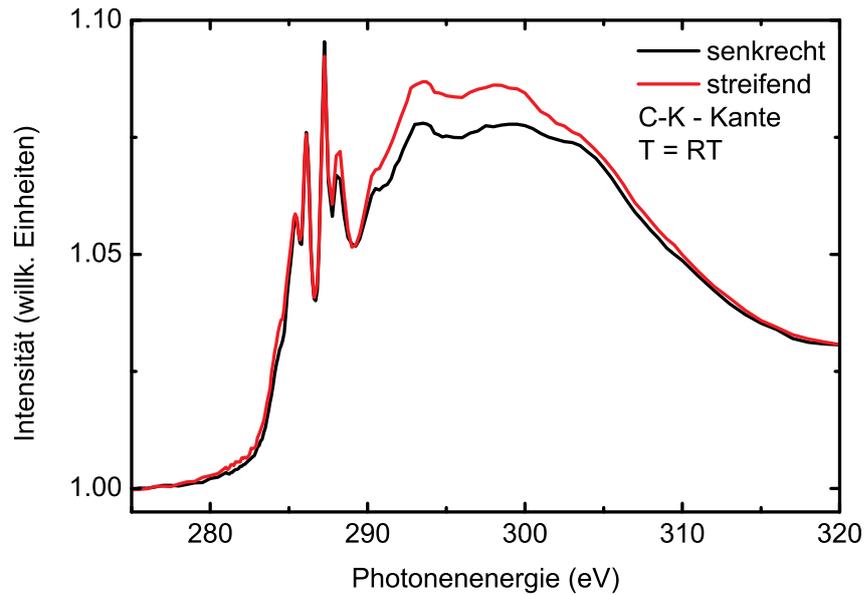
$[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  kein *Spin-Crossover*-Übergang nachweisen. Aufgrund des geringen Rückgangs der Intensität bei Temperaturänderung ist eine Desorption von Molekülen auszuschließen.

Abbildung 4.31 stellt das Absorptionsspektrum von  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  [24 h] an der *N-K* - Kante dar. Die senkrechte Messgeometrie wird durch die schwarze Kurve repräsentiert, die streifende durch die rote Kurve. Auf den ersten Blick ist der Verlauf der Spektren als fast gleich zu bewerten. Unterschiede in den Intensitäten sind in den *Peaks* zu finden. Die stärkere Ausprägung einer unterschiedlichen Signalstärke zeigt sich in der  $\sigma^*$ -Resonanz. Bei beiden *Peaks* ist das streifend gemessene Signal intensitätsschwächer als das senkrechte. Die geringen Differenzen im Verlauf der Spektren weisen auf eine niedrige Ordnung der Komplexe hin. Die Werte für das Intensitätsverhältnis sind für  $R_{\pi^*} = (0.837 \pm 0.001)$ . Daraus erhält man den Winkel aus Formel (3.4) zu:

$$R_{\pi^*} = (0.837 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (57.44 \pm 0.03)^\circ.$$

Aufgrund der geringen Intensitätsdifferenz und des daraus berechneten Winkels, der nah am *Magic Angle* liegt, ist hier keine Ordnung der Moleküle nachweisbar.

Abbildung 4.32 zeigt die *NEXAFS*-Messung an der *C-K* - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden. Die schwarze Kurve zeigt die Messung bei senkrechter Messgeometrie und die rote Kurve die der streifenden. Im Gegensatz zu dem vorangegangenen Spektrum ist hier durchgehend das rote Spektrum intensitätsstärker als das schwarze. Wie beim

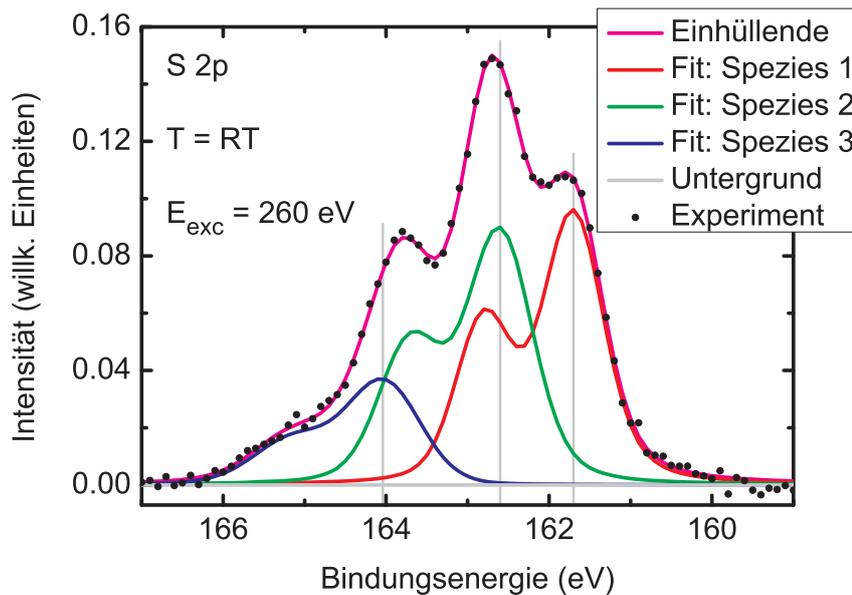


**Abbildung 4.32.:** Winkelabhängige NEXAFS-Messung an der C-K - Kante von  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden.

Spektrum der N-K - Kante ist die Differenz in der  $\sigma^*$ -Resonanz deutlich sichtbarer ausgeprägt als in der  $\pi^*$ -Resonanz. Die wenig erkennbaren Signalstärkeunterschiede zwischen den beiden Kurven ist auch hier ein Indiz für eine niedrige Ordnung der Moleküle. Die Molekülorbitale, deren Orientierung ermittelt werden können, zeigen stärker aus der Oberfläche heraus. Das Intensitätsverhältnis ist  $R_{\pi^*} = (1.013 \pm 0.001)$ . Daraus ergibt sich der Wert des Winkels mit Formel (3.4) zu:

$$R_{\pi^*} = (1.013 \pm 0.001) \rightarrow \vartheta_{\pi^*} = (54.54 \pm 0.03)^\circ.$$

Ebenso wie die Messung der N-K - Kante gezeigt hat, ist nur keine Ordnung der Moleküle nachweisbar. Wiederum ist entweder der Winkel nahe dem *Magic Angle* der Grund dafür oder es liegt eine Unordnung der Moleküle auf der Oberfläche vor.



**Abbildung 4.33.:** *S 2p* XPS-Spektrum bei Raumtemperatur von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde.

### 4.3.3. Schwefel XPS-Spektren der drei SAM-Proben

In diesem Abschnitt werden die *S 2p* XPS-Spektren der beiden *Self-Assembled-Monolayer*-Proben [66] vorgestellt. Gezeigt wird hier die Messung des *S 2p* XPS mit einer Anregungsenergie  $E_{exc} = 260$  eV bei Raumtemperatur [67]. Die Farbcodierung für die Spektren kennzeichnet bei allen Proben: mit Magenta die Einhüllende, mit Rot die Spezies 1, mit Grün die Spezies 2, mit Blau die Spezies 3, mit Grau den Untergrund und die energetischen Positionen sowie mit Schwarz die XPS-Datenpunkte.

Die Spektren geben über die Bindung des Schwefels Auskunft. In Tabelle 4.3 sind die *gefitteten* Bindungsenergien der *S 2p<sub>3/2</sub>* und *S 2p<sub>1/2</sub>* Peaks sowie die Flächenverhältnisse der Dubletts zu finden.

Abbildung 4.33 stellt die *S 2p* XPS-Messung der SAM-Probe  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$ , die eine Stunde in Lösung eingelegt wurde dar. Gemessen wurde bei Raumtemperatur. In Tabelle 4.3 sind die ausgewerteten Daten der Messung aufgeführt. Auffällig im Vergleich mit den anderen zwei Spektren in diesem Abschnitt ist, dass drei Schwefel-Spezies zu sehen sind. Die Verschiebung der *S 2p<sub>3/2</sub>* Peaks der drei Dubletts beträgt zwischen der ersten und zweiten Schwefel-Spezies ( $0.9 \pm 0.1$ ) eV und zwischen der ersten und dritten ( $1.4 \pm 0.1$ ) eV. Die erste Spezies (rot) ist zu niedrigeren und die dritte Spezies (blau) zu höheren Bindungsenergien gegenüber der des zweiten Schwefel-Dubletts verschoben. Das Flächenverhältnis der drei Dubletts ist 1 : 2.4 : 2.5, in der Reihenfolge drei, zwei und eins.

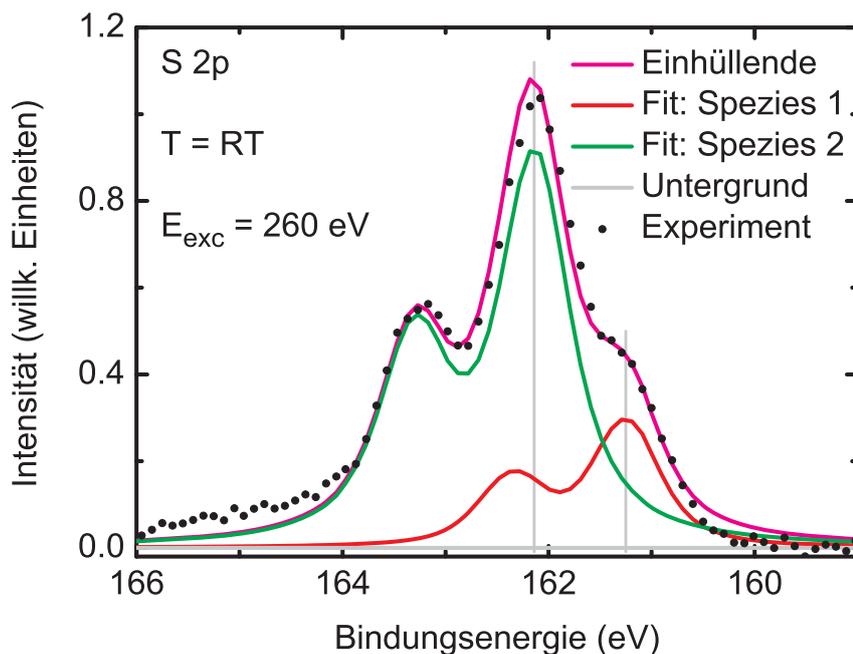
Gemäß der im Abschnitt der Eisen(II)-Phenanthrolin- und Bipyridin-Komplexe angestellten Überlegungen werden auch hier die Schwefel-Spezies zugeordnet. Das rote Dublett repräsentiert die kovalent an die Oberfläche gebundenen *Linker* der  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  - Komplexe. Da sich hier die höchste Elektronendichte am Schwefel einstellt. Die Thiocyanat-*Linker* die keine Bindung zum Substrat ausbilden, werden durch das grüne Schwefel-Dublett dargestellt. Das dritte Schwefel-Dublett kann möglicherweise ungebundenem Komplexen oder Verunreinigungen zugeordnet werden [68].

Abbildung 4.34 zeigt das  $S\ 2p$  XPS-Spektrum der SAM-Probe  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$ , die eine Stunde lang eingelegt wurde. Gemessen wurde bei Raumtemperatur. In Tabelle 4.3 sind die gewonnenen Daten aus der Messung aufgelistet. Es sind zwei Schwefel-Dubletts zu sehen. Die beiden  $S\ 2p_{3/2}$  Dublett-Hauptpeaks sind um  $(0.8 \pm 0.1)$  eV gegeneinander verschoben. Das Dublett der ersten Schwefel-Spezies (rot) hat seine beiden  $S\ 2p_{3/2}$  und  $S\ 2p_{1/2}$  Peaks bei niedrigeren Bindungsenergien. Das Flächenverhältnis der zwei Schwefel-Dubletts ist 1 : 3.5.

Bei  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  können zwei Schwefelatome an das Gold binden, wodurch das Molekül parallel zur Oberfläche orientiert ist, wie in Abbildung 4.23 darge-

$S\ 2p$ XPS-Daten bei RT				
Dublett-Peak	BE 1 [eV]	BE 2 [eV]	BE 3 [eV]	Flächenverhältnisse
[Fe(II)(Bppt) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [1 h]				
$S\ 2p_{3/2}$	161.7	162.6	164.0	2.5 : 2.4 : 1
$S\ 2p_{1/2}$	162.8	163.7	165.1	
[Fe(II)(Bppmc) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [1 h]				
$S\ 2p_{3/2}$	161.3	162.1		1 : 3.5
$S\ 2p_{1/2}$	162.5	163.3		
[Fe(II)(Bppmc) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [24 h]				
$S\ 2p_{3/2}$	161.0	162.0		1 : 7.3
$S\ 2p_{1/2}$	162.1	163.2		

**Tabelle 4.3.:** Übersicht über Bindungsenergien (BE) und das Flächenverhältnis der *gefitteten* XPS-Spektren. Die Zahlen in der Kopfzeile repräsentieren die Schwefel-Spezies. Der Fehler für die Bindungsenergie beträgt  $\pm 0.1$  eV.

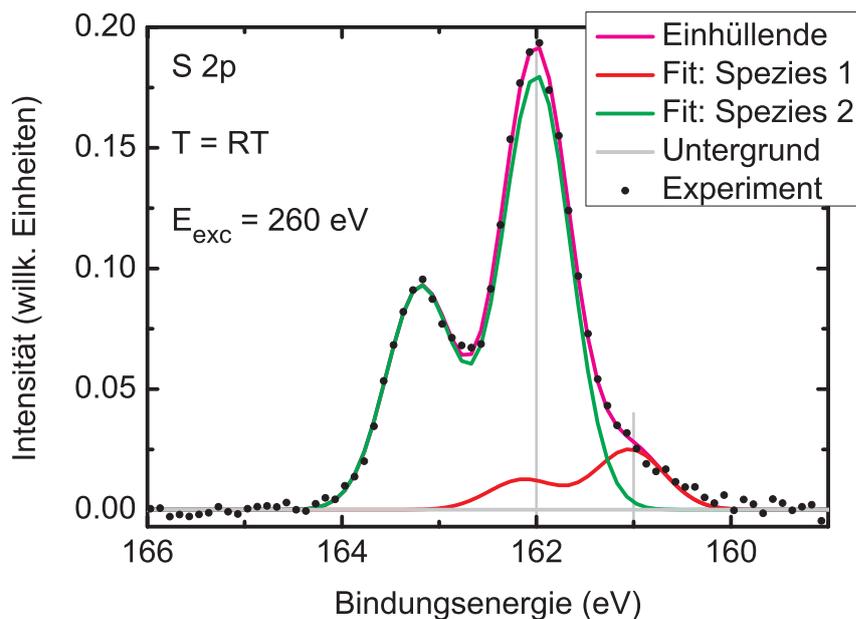


**Abbildung 4.34.:** *S 2p* XPS-Spektrum bei Raumtemperatur von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von einer Stunde .

stellt ist. Wie beim  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  zeigt sich, dass die Mehrzahl der Komplexe auf der Goldoberfläche chemisorbiert, da der *S 2p<sub>3/2</sub>* Peak des grünen Schwefel-Dubletts bei einer Bindungsenergie von  $162.1 \pm 0.1$  eV liegt. Ein geringer Teil des Schwefels besitzt eine ungewöhnlich kleine Bindungsenergie von  $(161.3 \pm 0.1)$  eV. Er ist möglicherweise einzelnen auf der Oberfläche gebundenen Schwefelverunreinigungen oder Schwefelatomen in hochkoordinierten Goldpositionen zuzuordnen. Auch fällt auf, dass kein Dublett bei höheren Energien zu sehen ist. Daraus kann man schlussfolgern, dass keine einzelnen ungebundenen Komplexe auf der Oberfläche adsorbiert sind.

In Abbildung 4.35 ist das *S 2p* XPS-Spektrum der SAM-Probe  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  dargestellt, die in vierundzwanzig Stunden präpariert wurde. Gemessen wurde bei Raumtemperatur. In Tabelle 4.3 sind die ausgewerteten Daten der Messung aufgeführt. Auch hier sind wiederum zwei Schwefel-Dubletts zu sehen, wie im vorhergehenden Spektrum. Die Energiedifferenz zwischen den *S 2p<sub>3/2</sub>* Hauptpeaks beträgt  $(1.0 \pm 0.1)$  eV, wobei das Dublett der ersten Schwefel-Spezies (rot) zu geringeren Bindungsenergien hin verschoben ist. Das Flächenverhältnis der drei Dubletts ist 1 : 7.3. Die Bindungsenergien bei den beiden  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$ -Messungen stimmen sehr gut überein.

Es stellt sich ein ähnliches Bild dar, wie bei der Probe von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  [1 h]. Wiederum liegen hier zwei Schwefel-Spezies vor. Das grüne Dublett repräsentiert die an die Oberfläche chemisorbierten Moleküle. Auch hier ist eine Schwefel-Spezies mit einer ungewöhnlich kleinen Bindungsenergie von  $(161.0 \pm 0.1)$  eV zu erkennen, die



**Abbildung 4.35.:** *S 2p* XPS-Spektrum bei Raumtemperatur von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer Präparationszeit von vierundzwanzig Stunden.

durch das rote Dublett repräsentiert werden, dass am wahrscheinlichsten Schwefelatomen in hochkoordinierten Goldpositionen oder gebundene Schwefelverunreinigungen zuzuordnen ist. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Spezies ergibt sich aus dem Flächenverhältnis der beiden *Fits*. Wie sich zeigt, läßt sich durch eine Verlängerung der Einlegezeit auf vierundzwanzig Stunden, der Anteil der chemisorbierten Komplexe auf der Oberfläche erhöhen.

Abschließend ist anzumerken, dass sich bei allen Proben bei Raumtemperatur die Signatur der Spektren ein *High-Spin*-Zustand vermuten lassen. Beim Herunterkühlen zeigte sich nur bei  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  eine Änderung die auf einen Anteil von *Low-Spin* schließen lässt, jedoch war dieser Prozess irreversibel. Es ist davon auszugehen, dass der Thiocyanat-*Linker*, das Ligandenfeld geringer beeinflusst als der Mercaptoethyl-*Linker*. Aus den winkelabhängigen Messungen konnte keine Ordnung bestimmt werden, was für  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  im Widerspruch zu den Skizzen 4.23 der Moleküle steht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei der Präparation von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppt})_2](\text{BF}_4)_2$  ein *Linker* des Komplexes an die Oberfläche bindet während der andere aus Platzgründen von der Oberfläche wegzeigt. Bei den beiden  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Bppmc})_2](\text{BF}_4)_2$  - Komplexen war die Mehrzahl der Komplexe auf der Oberfläche chemisorbiert während ein kleiner Anteil der Schwefelatome möglicherweise Verunreinigungen zugeordnet ist. Dieser konnte jedoch durch eine längere Einlegezeit der Probe deutlich reduziert werden.



## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sechs unterschiedlichen *Spin-Crossover*-Komplexe (*SCO*) auf drei verschiedenen Substraten mit Hilfe von *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)* und *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)* untersucht. Die dabei gewonnenen Spektren geben Auskunft über die temperaturinduzierte elektronische Änderung bei einem *Spin-Crossover*-Übergang, den Bedeckungsgrad der Proben, die Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche und deren Bindungsverhältnisse. Die Experimente wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt, wie sie am BESSY II in Berlin zur Verfügung steht.

Die Volumenproben von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  und  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  zeigten einen an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten deutlich erkennbaren *Spin*-Übergang. Bei  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$  war kein Übergang nachzuweisen.  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  befindet sich bei Raumtemperatur (RT) im *High-Spin*-Zustand (*HS*) vor und ging beim Herunterkühlen auf  $(175 \pm 5)$  K vollständig in den *Low-Spin*-Zustand (*LS*) über. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass dieser Prozess reversibel ist. Die Spektren an den  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten von  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCSe})_2$  wiesen bei Raumtemperatur bereits die Signaturen von *HS*- und *LS*-Zuständen auf. Dies ist durch die höhere Ligandenfeldaufspaltung aufgrund des Selenocyanats, entsprechend der spektrochemische Reihe, zu verstehen. Durch Messung an der N-K-Kante konnte gezeigt werden, dass die Umbesetzung der Fe *d*-Orbitale auch mit einer Änderung der elektronischen Struktur der Stickstoffatome (N) einhergeht. Bei  $\text{Fe(II)(bipy)}_2(\text{NCSe})_2$  weist, durch den Vergleich mit den  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten der anderen beiden Proben, die Signatur der Spektren sowohl bei RT als auch bei  $(175 \pm 5)$  K auf einen *Low-Spin* hin. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur spektrochemischen Reihe, da Bipyridin eine geringere Ligandenfeldaufspaltung als Phenanthrolin verursacht.

Im nächsten Schritt wurde  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  benutzt, um durch Sublimation im Ultrahochvakuum (UHV) wenige Monolagen (ML) dünne Schichten abzuscheiden und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Diese Messungen wurden auf drei unterschiedlichen Substraten durchgeführt um die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat systematisch zu variieren und eine möglichst starke Entkopplung der Moleküle zu erzielen.  $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$  wurde auf Au(111) mit einer Schichtdicke von  $(7 \pm 2)$  ML abgeschieden. Das Spektrum der  $\text{Fe-L}_{3,2}$  - Kanten zeigte, dass bei den ge-

messenen Temperaturen sowohl *HS*- als auch *LS*-Zustände gleichzeitig vorliegen. Zunächst war bei RT eine stärkere Ausprägung zu *Low-Spin* zu beobachten. Nach dem Hochheizen Probe waren im Spektrum die Charakteristika eines *HS*-Zustands und nach dem Herunterkühlen Probe wiederum eine Ausprägung zu einem *LS*-Zustand zu erkennen. Hieraus lässt sich auf einen teilweise reversiblen *Spin-Crossover*-Übergang schließen. Im Unterschied zur Volumenprobe trat der *HS*-Zustand erst oberhalb von RT auf. Für die nächste Probe wurde NaCl auf Cu(311) abgeschieden und im Anschluss der Komplex, um eine Entkopplung von Substrat und Molekülen zu erzielen. Die temperaturabhängige Änderung des Spektrums an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten (Schichtdicke  $(1.0 \pm 0.5)$  ML) wies auf einen Übergang von *LS* zu *HS* durch Herunterkühlen der Probe hin. Wiederum waren bei beiden Messungen deutlich Mischzustände zu sehen. Die letzte Probe war ein Substrat aus voroxidiertem Cu(100) auf das  $(3.0 \pm 0.5)$  ML Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$  abgeschieden wurden. Wie in den zuvor gezeigten Spektren ist bei RT eine Ausprägung zu einem *LS*-Zustand zu erkennen. Diesmal wurde die Probe in zwei Schritten hochgeheizt. Dabei konnte ein Übergang bei  $(350 \pm 5)$  K zu *HS* und bei weiterem Hochheizen auf  $(370 \pm 5)$  K wieder zu *LS* beobachtet werden. Bei diesem Übergang ist ein *Spin-Crossover*-Übergang auszuschließen, möglicherweise reagiert das Eisen mit dem Sauerstoff und geht in einen *LS*-Zustand über. Die winkelabhängigen NEXAFS-Spektren der drei Proben an der N-K - und C-K - Kante konnten keine Anzeichen für eine Ordnung der Moleküle liefern, da die ermittelten Werte für die Winkel sehr nahe am *Magic Angle* lagen. Dies kann entweder bedeuten, dass die Orbitale tatsächlich in diesem Winkel orientiert sind oder die Moleküle liegen ungeordnet auf der Oberfläche. Für die beiden auf Kupfereinkristallen (Cu(311) und Cu(100)) präparierten Proben wurden temperaturabhängige *S 2p* XPS-Spektren aufgenommen, um Aussagen über die Bindungsverhältnisse des Schwefels zur Oberfläche treffen zu können. Bei der Probe mit Natriumchlorid (NaCl) wies das bei RT gemessene Spektrum zwei Schwefel-Spezies nach, die eine kann den physisorbierten Molekülen und die andere den Komplexfragmenten zugeordnet werden. Die beiden nachfolgenden Spektren zeigen, dass beim Hochheizen der Probe, bei jedem mal, ein zunehmender Anteil der Moleküle chemisorbiert und die Komplexfragmente nach dem ersten Hochheizen desorbiert sind. Auf O/Cu(100) waren bei RT drei Schwefel-Dubletts zu erkennen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass sich sowohl chemisorbierte, physisorbierte als auch fragmentierte Moleküle auf der Oberfläche befanden. Durch Erwärmen des Systems desorbierten die fragmentierten Moleküle. Im Gegensatz zu der Probe auf NaCl, sind bei dieser Probe in allen drei Spektren wesentlich mehr Moleküle zu beobachten, die durch Chemisorption gebunden sind, als durch Physisorption.

Als weiterer Neutralkomplex wurde der Eisen(II)-Bispyridylpyrrolat-Komplex un-

---

tersucht. Der Vergleich zwischen einer Volumenprobe und einer Multilagenprobe (MLP) auf Au(111) mit einer Schichtdicke von  $(4.5 \pm 0.5)$  ML zeigt an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten für beide Proben eine *HS*-Signatur. Anschließend wurde eine temperaturabhängige Messung an den Fe- $L_{3,2}$  - Kanten von einer  $(1.0 \pm 0.3)$  ML ausgewertet, wobei sich kein *Spin-Crossover*-Übergang beobachten ließ. Bei der winkelabhängigen Messungen an der N-K - Kante konnte ein deutlich erkennbarer Intensitätsunterschied beobachtet werden. Daraus wurde dann die Orientierung des Moleküls mit einer mittleren Neigung der Liganden von  $40^\circ$  zur Oberfläche bestimmt.

Im dritten Abschnitt wurden die Ergebnisse der *SAM*-Proben  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  und  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  ausgewertet und interpretiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei RT alle Spektren die Signatur eines *HS*-Zustands aufweisen, nur bei  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$  mit einer effektiven Bedeckung von  $(2.0 \pm 0.5)$  ML war bei  $(21 \pm 10)$  K im Spektrum ein Anteil von *LS* zu sehen. Dieser Übergang war jedoch irreversibel. Außerdem lieferten die Experimente Ergebnisse, die darauf schließen lassen, dass der Ligand Mercaptoethyl das Ligandenfeld stärker aufspaltet als Thiocyanat. Eine Ordnung der Komplexe konnte nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis widerspricht der schematischen Skizze 4.23 für  $[\text{Fe(II)(Bppt)}_2](\text{BF}_4)_2$ . Für diese Molekül konnte gezeigt werden, dass sich einer der *Linker* von der Oberfläche wegorientiert, wohingegen der andere eine Bindung zum Substrat ausbildet. Dieser Effekt läßt sich aus der Größe des Thiocyanats erklären, die wesentlich geringer als die des Mercaptoethyl ist. Die *S 2p XPS*-Messungen der beiden  $[\text{Fe(II)(Bppmc)}_2](\text{BF}_4)_2$  Proben zeigten, dass der größte Anteil der Moleküle die sich auf der Oberfläche befinden, chemisorbiert sind. Ein geringerer Anteil könnte entweder Schwefelatomen in hochkoordinierten Goldpositionen oder gebundene Schwefelverunreinigungen zugeordnet werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine längere Dauer beim Einlegen in Lösung der Probe der Anteil der chemisorbierten Komplexe erhöht werden kann und sich der Anteil der Verunreinigung drastisch verringert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht *SCO*-Moleküle kontrolliert mit einer Bedeckung im Bereich weniger Monolagen auf Oberflächen abzuscheiden. Es hat sich gezeigt, dass das metastabile Gleichgewicht der Anordnung der Elektronen in den *d*-Orbitalen des Eisenions durch die Oberfläche stark beeinflusst wird. Die Funktionalität des Komplexes auf der Oberfläche ist dabei nur zu erhalten, wenn es gelingt die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche abzustimmen. Ein Teil der Proben wurde durch nasschemisches Abscheiden der Komplexe mit Hilfe einer *Linker*gruppe in einem *Self-Assembly*-Prozess hergestellt. Dieses Verfahren stellt eine schonende und preiswerte Möglichkeit dar, die Moleküle bei Raumtemperatur kontrolliert auf der Oberfläche anzuordnen. Sie kann auch verwendet werden,

wenn die *SCO*-Komplexe als Salze vorliegen, wie es für zwei der hier vorgestellten Komplexe der Fall war. Es konnte gezeigt werden, dass die Präparation monomolekularer Lagen dieser Komplexe auf der Oberfläche gelungen ist und es wurde ein Zusammenhang zwischen der Einlegedauer und der Qualität der Monolage nachgewiesen. Dieser Methodik kann genutzt werden um den Abscheidungsbedingungen zukünftig zu optimieren. Als besonders aussichtsreich haben sich desweiteren Neutralkomplexe erwiesen, da man hier durch die Sublimation im UHV eine hohe Kontrolle über Substrat und Bedeckung hat. Hier wäre in Zukunft denkbar, z.B. durch Koadsorption weiterer Moleküle gezielt auf die Eigenschaften der *SCO*-Komplexe Einfluss zu nehmen.

## A. Appendix

### A.1. Datenanalyse Mathematica-Code

In diesem Abschnitt sind die Mathematica-Routinen für die Normierung unserer NEXAFS-Spektren aufgeführt.

```
1
2
3 convert[n0_] :=
4   Module[{l0}, l0 = StringLength[Tostring[n0]];
5     Switch[l0, 1, "00", 2, "0", _, ""] <> Tostring[n0]
6   ]
7
8 load[n0_] :=
9   Module[{file, D1, D2, D3, D7, D8, D9, D10, E1, E2, E3},
10    D8 = {};
11    file = StringJoin[path, convert[n0]];
12    If[FileType[file] == File,
13      D1 = Import[file, "Table"];
14      E1 = Position[D1, {"BEGIN"}];
15      E2 = E1[[1]];
16      E3 = E2[[1]];
17      D2 = Drop[D1, E3];
18      D3 = Drop[D2, -1];
19      D7 = D3[[All, 2]]/D3[[All, 4]];
20      D8 = D3[[All, 3]]/D3[[All, 4]];
21      D9 = D3[[All, 2]]/D3[[All, 3]];
22      D10 = Transpose[{D3[[All, 1]], D3[[All, 2]], D3[[All, 3]], D3[[All, 4]],
23        D3[[All, 5]], D3[[All, 6]], D7, D8, D9}];
24    data[[n0]] = D10;
25  ]
26
27
28
29
30
31
```

```

33 loada[n0_] :=
    Module{},
35   load /@ n0;
    ]
37
print[n0_, col_, norm_] :=
39 Module{D9, D10, D11, P},
    D9 = data[[n0, All, 1]];
41   D10 = data[[n0, All, col]];
    If[norm == 1, D10 = D10/Mean[D10[{{3, 4, 5, 6, 7}}]]];
43   D11 = Transpose{D9, D10};
    P = ListLinePlot[Tooltip[D11, n0]];
45   P
    ]
47
printa[n0_, col_, norm_] :=
49 Module{b, c, d, m, i, j, k},
    d = Table[
51     c = Table[
        b = Transpose[data[[n0[[j]]]];
53         m = Mean[b[[col[[i]], {3, 4, 5, 6, 7}]]];
        Transpose{b[[1]], b[[col[[i]]]}/If[norm == 1, m, 1]},
55         {j, 1, Length[n0]};
        ListLinePlot[Table[Tooltip[c[[k]], n0[[k]]] , {k, 1, Length[c]}],
57         {i, 1, Length[col]};
        GraphicsRow[d]
59     ]
61
printab[n0_, col_, n1_, norm_] :=
Module{a, b, c, P, i},
63   c = Table[
        a = data[[n0[[i]], All, 1]];
65         b = data[[n0[[i]], All, col]]/data[[n1, All, col]];
        If[norm == 1 || norm == 2, b = b/Mean[b[{{3, 4, 5, 6, 7}}]]];
67         If[norm == 2,
            Export[pathS <> convert[n0[[i]]] <> ".dat", Transpose{a, b}],
69             "Table" ];
            Transpose{a, b},
71             {i, 1, Length[n0]};
            ListLinePlot[Table[Tooltip[c[[k]], n0[[k]]] , {k, 1, Length[c]}]]
73     ]
75
77

```

```

printb[n0_, col_, n1_, norm_] :=
79  Module{a, b, c, P, i},
    c = Table [
81    a = data[[n0, All, 1]];
    b = data[[n0, All, col]]/data[[n1[[i]], All, col]];
83    If[norm == 1, b = b/Mean[b[{{3, 4, 5, 6, 7}}]];
    Transpose[[a, b]],
85    {i, 1, Length[n1]};
    P = ListLinePlot[Table[Tooltip[c[[k]], n1[[k]]] , {k, 1, Length[c]}]];
87    P
    ]
89
match[e_] :=
91  Module{r, i},
    r = t;
93  Do[r = Select[r, MemberQ[#, e[[i]]] &], {i, 1, Length[e]};
    r
95  ]

97 loadb[n0_, n1_] :=
    Module{a, b, c},
99    a = load[n0];
    b = load[n1];
101    c = a[[All, 9]]/b[[All, 9]];
    Transpose[Append[Transpose[a], c]]
103  ]

105 save[a0_, n0_] :=
    Module{},
107    Export[path <> n0 <> ".dat", a0, "Table"];
    ]

```

## A.2. Abkürzungen und physikalische Konstanten

### A.2.1. Abkürzungen

<i>NEXAFS</i>	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> = Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
<i>XANES</i>	<i>X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i> = Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
<i>ESCA</i>	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> = Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<i>XPS</i>	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> = Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<i>LEED</i>	<i>Low Energy Electron Diffraction</i> = Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen
<b>BESSY</b>	Berliner Elektronenspeicherung - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.
<b>LFT</b>	Ligandenfeldtheorie
<i>SAM</i>	<i>Self-Assembled Monolayer</i> = Selbstanordnende Monolagen
<i>SCO</i>	Spin-Crossover
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>MWG</b>	Massenwirkungsgesetz
<b>NCS</b>	Nitrogen-Carbon-Sulfur; Ligand bestehend aus Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel, Name: Isothiocyanat
<b>NCSe</b>	Nitrogen-Carbon-Selen; Name: Selenocyanat Ligand bestehend aus Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel
<i>HS</i>	<i>High-Spin</i>
<i>LS</i>	<i>Low-Spin</i>
ca.	circa
<b>RPES</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<b>BE</b>	Bindungsenergie
bipy	Bipyridin
phen	Phenantrolin
z.B.	zum Beispiel

**Tabelle A.1.:** Abkürzungsverzeichnis: Tabelle 1

Au	lat.: Aurum, Gold
NaCl	Natriumchlorid
Cu	lat.: Cuprum, Kupfer
TSP	Titansublimationpumpe
SP	Scrollpumpe
IGP	Ionengeretterpumpe
TMP	Turbomolekularpumpe
NaCl	Natriumchlorid
MeV	Megaelektronenvolt
GeV	Gigaelektronenvolt
ML	Monolagen, [engl.] Monolayer
TEY	Gesamtelektronenausbeute, [engl.] <i>Total Electron Yield</i>
LIESST	<i>Light Induced Excited Spin State Trapping</i> Lichtinduzierter Spinübergang
FEL	Freier Elektronen Laser
SI	Internationales Einheitensystem, abgekürzt SI ([frz.] <i>Système international d'unités</i> )
willk.	willkürlich
Fit	Anpassen einer geeigneten Kurvenform (Gauss, Lorentz) an ein gemessenes Spektrum
MLP	Multilagenprobe
Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Eisen(II) 1,10-Bis-Phenanthrolin-Bis-Thiocyanat
Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	Eisen(II) 1,10-Bis-Phenanthrolin-Bis-Selenocyanat
Fe(II)(bipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	Eisen(II) 2,2'-Bis-Bipyridin-Bis-Selenocyanat
Fe(II)Bp	Eisen(II) Bis(2,5-di-[2]pyridyl-pyrrolat)
[Fe(II)(Bppmc) <sub>2</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Eisen(II) (2,6-bis(1H-Pyrazol-1-yl)Pyridin-4-(N-(2-Mercaptoethyl)Carboxamid))
[Fe(II)(Bppt) <sub>2</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Eisen(II) (2,6 Bis(1H-Pyrazol-1-yl)Pyridin-4-(Thiocyanatomethyl))

**Tabelle A.2.:** Abkürzungsverzeichnis: Tabelle 2

### A.2.2. Physikalische Konstanten und SI-Einheiten

mbar	Millibar; $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$
h	Stunde, [engl.] hour
K	Kelvin, $-273.15^\circ\text{C}$
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit: im Vakuum $c_0 = 299\,792\,458 \text{ m/s}$
e	Elementarladung $e = 1.602176487(40) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
h	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6.62606896(33) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
C	Coulomb $\hat{=}$ elektrischer Ladung SI-Einheit: $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
$\pi$	Kreiszahl 3,14159...
$l\text{N}_2$	<i>liquid nitrogen</i> = flüssiger Stickstoff, Temperatur 77,35 K
$l\text{He}$	<i>liquid helium</i> = flüssiges Helium, Temperatur = 4,22 K
mm	Millimeter
min	Minuten, SI-Einheit sind Sekunden
mmol	Millimol, SI-Einheit der Stoffmenge $\hat{=}$ $6.02214179(30) \cdot 10^{23}$ Teilchen eines Stoffes.
eV	Elektronenvolt; $1 \text{ eV} = 1.602176487(40) \cdot 10^{-19} \text{ J}$
nm	Nanometer, $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
k	Boltzmannkonstante $k = 1.3806504(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.617343(15) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
RT	Raumtemperatur $T_{RT} \approx (293 \pm 3) \text{ K} \hat{=} (20 \pm 3) ^\circ\text{C}$
pA	Picoampère $1 \cdot 10^{-18} \text{ A}$
$m_e$	Masse des Elektrons $9.10938188(72) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
kV	Kilovolt; $1 \text{ V} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{A} \cdot \text{s}^3 = 1 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{A} \cdot \text{s}$

**Tabelle A.3.:** Physikalische Konstanten und SI-Einheiten: Tabelle 1

## B. Danksagung

Mein ganz besonderer Dank für die großartige Unterstützung und Mithilfe bei meiner Diplomarbeit gilt:

- Prof. Dr. Wolfgang Kuch für die anspruchsvolle und interessante Aufgabenstellung sowie für die gute Betreuung und die hilfreichen Vorschläge zu meiner Arbeit.
- Dipl.-Phys. Matthias Bernien für seine geduldige Betreuung und für die Einweisung in die Geheimnisse des BESSY und der SCO-Moleküle. Nicht zu vergessen für seine hilfreichen Korrekturarbeiten.
- Dr. Jorge Miguel für die umfangreichen Antworten auf alle meine Fragen zur Synchrotronstrahlung und zu den Messmethoden.
- Dr. Christina Navio für ihre hilfreichen und erhellenden Erklärungen zu allen XPS - Fragen.
- Dipl.-Phys. Julia Kurde für die immer prompten Antworten auf all meine Fragen und für ihren aufmunternden Humor, der einem die Arbeit sehr viel einfacher machte. Außerdem für die umfangreichen und hilfreichen Korrekturvorschläge.
- Dipl.-Phys. Marten Piantek für seine zuverlässige und hilfsbereite Betreuung.
- Alexander Krüger dafür, dass das Arbeiten mit einem „Leidensgenossen“ die Zeit am BESSY erleichtert.
- Dr. Kilian Lenz, dem Orakel aller Computer- und Organisationsfragen, für seine stets hilfreiche und freundschaftliche Betreuung, die mir bei meinen Vorträgen und dem DPG-Poster eine unschätzbare Hilfe war.
- Dipl.-Phys. Miriam Stampe für die vielen lustigen Gespräche und Aufmunterungen, die manchmal nötig waren, sowie die wertvollen Tipps für die Diplomarbeit.
- Tobias Homberg, dem begnadetsten Sänger und Tänzer der AG Kuch, für seinen immerwährenden Optimismus.
- Michalis Charilaou für die amüsanten Pausen mit frischem Frappé.
- M. Sc. Yaqoob Khan für sein Interesse und seine hilfreichen Fragen bezüglich meiner Arbeit.

- Dipl.-Ing. Uwe Lipowski für die CAD-Zeichnung des Molekülverdampfers und die Unterstützung, wenn es um technische Fragen ging.

Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann und seiner Arbeitsgruppe aus dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Berlin danken für die Bereitstellung der Proben. Insbesondere gilt mein Dank den beiden Doktoranden Dipl.-Chem. Sophie Hain und Dipl.-Chem. Marco Haryono und der Diplomandin Katja Student für ihre Hilfe bei allen Fragestellungen in Belangen der Chemie. Weiterhin möchte ich den Chemikern Dr. Franz Renz und Michael Klein der Universität Mainz danken für die Zurverfügungstellung von Proben.

Zum Abschluß möchte ich mich ganz herzlich bei Mirjam und Joshua bedanken dafür, dass ihr beide mich über die gesamte Studienzeit immer unterstützt habt und wir während dieser Zeit so viel gemeinsam erlebt haben. Besonders für euer Verständnis für die oftmals langen Arbeitszeiten möchte ich mich bedanken.

## C. Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

.....  
Ort, Datum

.....  
Unterschrift



## Literaturverzeichnis

- [1] P. Gütlich and H. A. Goodwin: *Spin Crossover: An Overall Perspective*. in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer (2004).
- [2] J. V. Barth: *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 375–407 (2007).
- [3] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern: *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. *Nature* **437**, 671–679 (2005).
- [4] W.A. Baker and H.M. Bobonich: *Magnetic Studies of Mixed Ligand Complexes of Iron(II)*. *Inorg. Chem.* **3** (8), 1184-1188 (1964).
- [5] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser: *Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system*. *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1–4 (1984).
- [6] M. Henzler and W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Studienbücher Stuttgart, (1991).
- [7] A. Zangwill: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, (1988).
- [8] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3; Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag (Springer-Lehrbuch), (2005).
- [9] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, and Gütlich P.: *Pressure Effect on Spin Crossover in [Fe(phen)2(NCS)2] and [CrI2(depe)2]*. *J. Phys. Chem. B* **108**, 7723-7727 (2004).
- [10] H. Toftlund and J. J. McGarvey: *Iron(II) Spin Crossover Systems with Multidentate Ligands*. in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer (2004).
- [11] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. de Gruyter, (2002).
- [12] C. J. Ballhausen: *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill Book Company, INC., (1962).
- [13] A. Hauser: *Ligand Field Theoretical Considerations*. in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer (2004).
- [14] J. Reinhold: *Quantentheorie der Moleküle, Eine Einführung, 2. überarb. u. erw. Auflage.*. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart-Leipzig-Wiesbaden, (2004).
- [15] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie,

- and L. Goux-Capes: *A Guideline to the Design of Molecular-Based Materials with Long-Lived Photomagnetic Lifetimes*. *Chemistry - A European Journal* **11**, 4582–4589 (2005).
- [16] J. A. Real, A. B. Gaspar, and M. C. Muñoz: *Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials*. *Dalton Trans. ...*, 2062 - 2079 (2005).
- [17] O. Sato, J. Tao, and Y.-Z. Zhang: *Magnetische Molekülverbindungen: Schaltung magnetischer Eigenschaften durch externe Stimuli*. *Angewandte Chemie* **119**, 2200–2236 (2007).
- [18] P. Gülich, Y. Garcia, and H. A. Goodwin: *Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes*. *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 - 427 (2000).
- [19] J. Als-Nielsen and D. McMorrow: *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons Ltd, (2001).
- [20] D. Attwood: *Soft X-Rays and extreme ultraviolet Radiation (Principles and Applications)*. Cambridge University Press, (1999).
- [21] Holst. B., *Schemaskizze eines Undulators*. (2005).
- [22] J.H. Hubbel: *Photon crosssection compilation activity in the U. S. in the range 1 keV to 100 GeV*. *J. Phys. C4* **32**, C4-14 (1971.).
- [23] H. Haken and H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie - 2. Auflage*. Springer-Verlag (Springer-Lehrbuch), (1994).
- [24] K. Bethge and G. Gruber: *Physik der Atome und Moleküle; Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1990).
- [25] F. Schwabl: *Quantenmechanik (QM I)*. Springer, Berlin, (2004).
- [26] J. Stoehr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag (Springer Series in Surface Science 25), (1992).
- [27] E. A. Stern: *Theory of EXAFS*. in: *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (Chemical Analytical Chemistry and Its Applications)*, John Wiley & Sons (1988).
- [28] Dr. Chr. Edelmann: *Vakuumphysik / Grundlagen, Vakuumerzeugung und -messung, Anwendungen*. Spektrum, Akademischer Verlag, (1998).
- [29] S. J. Garrett, *CEM 924 - Special Topics in Analytical Chemistry , Introduction to Surface Analysis*. (2001).
- [30] N.I.S.T., *Revised Thermocouple Reference Tables Typ K Nickel-Chromium vs. Nickel-Aluminum*. (2000).
- [31] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, (1980).
- [32] D. C. Konningsberger and R. Prins: *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (Chemical Analytical Chemistry and Its Applications)*. John Wiley & Sons, (1988).

- [33] J.G. Chen: *NEXAFS Investigations of Transition Metal Oxides, Nitrides, Carbides, Sulfides and Other Interstitial Compounds*. Surf. Sci. Rep. **30**, 1-152 (1997).
- [34] Y. Jean: *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*. Oxford University Press, (2005).
- [35] Y. Ufuktepe, G. Akgül, and J. Lüning: *X-ray photoabsorption and total electron yield of Fe thin films at the L<sub>2,3</sub> edge*. J. Alloys Compd. **401**, 193–196 (2005).
- [36] F. M. F. de Groot: *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 529–622 (1994).
- [37] F. M. F. de Groot: *High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy*. Chem. Rev. **101**, 1779–1808 (2001).
- [38] C. Cartier dit Moulin, P. Rudolf, A. M. Flank, and C.T. Chen: *Spin transition evidenced by soft x-ray absorption spectroscopy*. J. Phys. Chem. **96**, 6196–6198 (1992).
- [39] F. M. F. de Groot: *Multiplet effects in X-ray spectroscopy*. Coord. Chem. Rev. **249**, 31–63 (2005).
- [40] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis, Volume I – Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons, Chichester, (1990).
- [41] B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*. John Wiley & Sons, (1978).
- [42] D. P. Woodruff and T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science - Second Edition*. Cambridge University Press, (1994).
- [43] J. M. Walls: *Methods of surface analysis, Techniques and Applications*. Cambridge University Press, (1989).
- [44] G. Ertl and J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, Weinheim, (1985).
- [45] S. Hüfner: *Photoelectron spectroscopy, principles and applications, Springer Series in Solid-State Sciences 82*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, (1996).
- [46] A. Winkelmann, *Prinzipskizze eines LEED-Experiments*. (2003).
- [47] K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto, and N. Kojima: *On-off optical switching of the magnetic and structural properties in a spin-crossover complex*. Appl. Phys. Lett. **90**, 201902 (2007).
- [48] A. L. Thompson, V. A. Money, A. E. Goeta, and J. A.K. Howard: *Structural studies of thermal- and light- induced transitions in iron(II) spin-crossover complexes*. C. R. Chim. **8**, 1365–1373 (2005).
- [49] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmanns, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, and N. A. Young: *Soft X-ray induced excited spin state trapping and soft X-ray photochemistry at the iron L<sub>2,3</sub> edge in [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] and [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] (phen = 1,10-phenanthroline)*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. **22**, 4371 - 4376 (1997).
- [50] M. A. Halcrow: *The spin-states and spin-transitions of mononuclear iron(II) complexes of*

- nitrogen-donor ligands*. Polyhedron **26**, 3523–3576 (2007).
- [51] E. J. MacLean, C. M. McGrath, C. J. O'Connor, C. Sangregorio, J. M. W. Seddon, E. Sinn, F. E. Sowrey, S. J. Teat, A. E. Terry, G. B. M. Vaughan, and N. A. Young: *Structural Study of the Thermal and Photochemical Spin States in the Spin Crossover Complex [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]*. Chemistry - A European Journal **9**, 5314–5322 (2003).
- [52] M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Letard, A.E. Goeta, and D. Chasseau: *Structural Characterization of a Photoinduced Molecular Switch*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 194–195 (2002).
- [53] J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang, and Y. Wang: *X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Light-Induced Excited Spin State Trapping of an Fe(II) Complex*. J. Am. Chem. Soc. **122**, 5742–5747 (2000).
- [54] M.-C. Bourg, A. Badia, and R.B. Lennox: *Gold-Sulfur Bonding in 2D and 3D Self-Assembled Monolayers: XPS Characterization*. J. Phys. Chem. B **104**, 6562–6567 (2000).
- [55] A. Riemann, S. Fölsch, and K. H. Rieder: *Epitaxial growth of alkali halides on stepped metal surfaces*. Phys. Rev. B **72**, 125423–10 (2005).
- [56] S. Zöphel: *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*. Ph. D. thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, (2000).
- [57] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, and Varga P.: *Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations*. Surface Science Letters **424**, L321–L328 (1999).
- [58] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, D. Vaughan, G. Williams, and H. Winick: *X-RAY DATA BOOKLET, Second edition*. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720 (2001).
- [59] K. W. Jacobsen and J. K. Nørskov: *Theory of the oxygen-induced restructuring of Cu(110) and Cu(100) surfaces*. Phys. Rev. Lett. **65**, 1788– (1990).
- [60] P.J. Knight, S.M. Driver, and D.P. Woodruff: *Missing rows on oxygen-covered Cu(100) vicinal surfaces: a scanning tunnelling microscopy investigation*. Journal of Physics Condensed Matter **9**, 21–31 (1997).
- [61] Fr. Hein and U. Beierlein: *Preparation and chemistry of the complexes of 2,5-di-(.alpha.-pyridyl)pyrrole..* Pharmazeutische Zentralhalle fuer Deutschland **96**, 401–21 (1957).
- [62] C. Carbonera, J. S. Costa, V. A. Money, J. Elhaik, J. A. K. Howard, M. A. Halcrow, and J.-F. Letard: *Photomagnetic properties of iron(ii) spin crossover complexes of 2,6-dipyrazolylpyridine*

- and 2,6-dipyrazolylpyrazine ligands.. Dalton Trans. **25**, 3058–3066 (2006).
- [63] J. Elhaik, V. A. Money, S A. Barrett, C. A. Kilner, I. R. Evans, and M A. Halcrow: *The spin-states and spin-crossover behaviour of iron(ii) complexes of 2,6-dipyrazol-1-ylpyrazine derivatives..* Dalton Trans. **10**, 2053–2060 (2003).
- [64] C. Shen, M. Haryono, A. Grohmann, M. Buck, T. Weidner, N. Ballav, and M. Zharnikov: *Self-assembled monolayers of a bis(pyrazol-1-yl)pyridine-substituted thiol on Au (111)*. Langmuir .
- [65] M. Matsuda and H. Tajima: *Thin Film of a Spin Crossover Complex [Fe(dpp)2](BF4)2*. Chem. Lett. **36**, 700 (2007).
- [66] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, and L.S.O. Johansson: *Adsorption of Alkanethiols and Biphenylthiols on Au and Ag Substrates: A High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. B **105**, 4058–4061 (2001).
- [67] D.G. Castner, K. Hinds, and D.W. Grainger: *X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces*. Langmuir **12**, 5083–5086 (1996).
- [68] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, and A. Ulman: *Characterization of X-ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Langmuir **17**, 8–11 (2001).



## Abbildungsverzeichnis

2.1. Physisorption und Chemisorption . . . . .	6
2.2. Oberflächenbedeckung nach dem <i>Langmuir</i> -Modell . . . . .	8
2.3. $\text{Fe(II)(phen)}_2(\text{NCS})_2$ . . . . .	10
2.4. Oktaedrische Geometrie . . . . .	11
2.5. Liganden . . . . .	12
2.6. <i>d</i> -Orbitale - Elektronen . . . . .	13
2.7. Aufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld . . . . .	14
2.8. <i>High-Spin</i> - und <i>Low-Spin</i> -Diagramm von $\text{Fe}^{2+}$ . . . . .	15
2.9. Konforme Änderung der räumlichen Geometrie von <i>SCO</i> -Molekülen . .	15
2.10. Skizze eines Röntgenspektrums einer Molybdän-Anode. . . . .	16
2.11. Synchrotronstrahlkegel . . . . .	18
2.12. Schematischer Aufbau eines Undulators . . . . .	19
2.13. Absorption und Streuung . . . . .	21
2.14. Wirkungsquerschnitt und Feinstrukturaufspaltung . . . . .	22
3.1. Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer (von der Seite). . . . .	29
3.2. Konstruktionszeichnung der UHV-Kammer (von oben). . . . .	30
3.3. 3-D Konstruktionszeichnung des Molekülverdampfers . . . . .	31
3.4. Photographie des Molekülverdampfers mit Linear Motion. . . . .	32
3.5. Kalibrierkurve für die Temperatur im Tiegel . . . . .	34
3.6. Anregungsprozeß mit dazugehörigem Absorptionsspektrum . . . . .	39
3.7. TEY und Probertiefe . . . . .	40
3.8. Winkelabhängig <i>NEXAFS</i> -Messungen und Orientierung der Orbitale . .	41
3.9. Schematische Skizze der Winkel für die Berechnung der Orientierung der Orbitale. . . . .	42
3.10. Schematische Skizze: Probe - Analysator . . . . .	44
3.11. Schematische Skizze einer <i>XPS</i> -Apparatur. . . . .	46
3.12. Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen . . . .	48
3.13. Prinzipschema der <i>LEED</i> -Technik . . . . .	49
4.1. Vergleich der temperaturabhängigen Messungen von drei Volumenproben an der $\text{Fe-L}_{3,2}$ Kanten . . . . .	54

4.2. Vergleich der temperaturabhängigen Messungen von drei Volumenproben an der N-K Kante . . . . .	56
4.3. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf Au(111). . . . .	59
4.4. N-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf Au(111). . . . .	60
4.5. C-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf Au(111). . . . .	61
4.6. LEED - Aufnahme von aufgedampftem NaCl [30min] auf Cu(311) . . . .	62
4.7. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311). . . . .	63
4.8. N-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311) . . . . .	64
4.9. C-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311) . . . . .	65
4.10. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311), T = RT. . . . .	66
4.11. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311), T = 335 K . . . . .	68
4.12. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf NaCl/Cu(311), T = 348 K . . . . .	69
4.13. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(100) . . . . .	70
4.14. N-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(100) . . . . .	71
4.15. C-K - Kante: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(100) . . . . .	72
4.16. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(311), T = RT . . . . .	73
4.17. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(311), T = 350 K . . . . .	74
4.18. S 2p XPS: Fe(II)(phen) $_2$ (NCS) $_2$ auf O/Cu(311), T = 370 K . . . . .	76
4.19. Schematische Skizze des Fe(II)Bp Komplexes. . . . .	77
4.20. Vergleich: Volumenprobe - Multilagprobe von Fe(II)Bp . . . . .	78
4.21. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten von Fe(II)Bp . . . . .	79
4.22. N-K - Kante: Fe(II)Bp . . . . .	80
4.23. Schematische Darstellung der beiden SAM-Proben . . . . .	81
4.24. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: Volumenprobe [Fe(II)(Bppt) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ . . . . .	83
4.25. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: Volumenprobe [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ . . . . .	84
4.26. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: [Fe(II)(Bppt) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	85
4.27. N-K - Kante: [Fe(II)(Bppt) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	86
4.28. C-K - Kante: [Fe(II)(Bppt) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	87
4.29. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	88
4.30. Fe- $L_{3,2}$ - Kanten: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [24h] . . . . .	89
4.31. N-K - Kante: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [24h] . . . . .	90
4.32. C-K - Kante: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [24h] . . . . .	91
4.33. S 2p XPS: [Fe(II)(Bppt) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	92
4.34. S 2p XPS: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [1h] . . . . .	94
4.35. S 2p XPS: [Fe(II)(Bppmc) $_2$ ](BF $_4$ ) $_2$ [24h] . . . . .	95

## Tabellenverzeichnis

2.1. Beispiele für <i>Spin-Crossover</i> -Komplexe. . . . .	11
4.1. <i>S 2p</i> XPS-Daten Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf NaCl/Cu(311). . . . .	67
4.2. <i>S 2p</i> XPS-Daten Fe(II)(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> auf O/Cu(311). . . . .	74
4.3. <i>S 2p</i> XPS-Daten der drei SAM-Proben . . . . .	93
A.1. Abkürzungsverzeichnis: Tabelle 1 . . . . .	104
A.2. Abkürzungsverzeichnis: Tabelle 2 . . . . .	105
A.3. Physikalische Konstanten und SI-Einheiten: Tabelle 1 . . . . .	106



# Index

## Symbols

$e_g$ .....	13
$IHe$ .....	30
$IN_2$ .....	30
$t_{2g}$ .....	13
Übergangsmetall .....	12
Übergangsrate .....	24
Übergangswahrscheinlichkeit .....	24
$Fe(II)(bipy)_2(NCSe)_2$ .....	52
$Fe(II)(phen)_2(NCS)_2$ .....	52
$Fe(II)(phen)_2(NCSe)_2$ .....	52
$Fe(II)Bp$ .....	77
$[Fe(II)(Bppmc)_2](BF_4)_2$ .....	81
$[Fe(II)(Bppt)_2](BF_4)_2$ .....	81

## A

Absorptionsintensität .....	38
Absorptionskante .....	38
Absorptionskanten .....	23
Absorptionsquerschnitt .....	38
Absorptionswahrscheinlichkeit .....	39
Adsorption .....	5
Alumel .....	33
Au(111) .....	35
Augerelektronen .....	40

## B

Beugung niederenergetischer Elektro- nen an Oberflächen .....	47
bindende und antibindende MO .....	39

Birdcage .....	31
Bravaisgitter .....	35
Brillanz .....	18
Bruttokomplexbildungskonstante ...	11

## C

Chelatkomplexe .....	12
Chemical shift .....	45
chemische Verschiebung .....	45
Chemisorption .....	6
Chromel .....	33
Compton-Effekt .....	21
Core-level spectroscopy .....	44
Coulomb-Bildkraft .....	6
Cu(100) .....	35
Cu(311) .....	35

## D

Desorption .....	5
diamagnetisch .....	15
Diplomagneten .....	18
Dipolauswahlregeln .....	25
Dipolnäherung .....	24
Dissoziation .....	7
Dublett .....	66

## E

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis .....	44
elektronischen Abstoßungsenergie ..	14
ESCA .....	44

- 
- F**
- Feinstrukturaufspaltung ..... 23
  - FEL ..... 20
  - Fermis Goldener Regel ..... 24
  - Filament ..... 31
  - flüssiger Stickstoff ..... 30
  - flüssiges Helium ..... 30
  - Fluoreszenzschirm ..... 47
  - Fouriertransformierte ..... 47
  - Freier-Elektronen-Laser ..... 20
  - Frequenzgenerator ..... 32
  - Frequenzzähler ..... 32
  - funktionelle Gruppe ..... 81
- H**
- Hallsonde ..... 30
  - Heißkathode ..... 29
  - High-Spin-Zustand ..... 14
  - Hundsche Regel ..... 13
  - Hybridisierung ..... 12
- I**
- IGP ..... 28
  - inert ..... 43
  - ion beam sputter deposition ..... 36
  - Ionengerätspumpe ..... 28
  - Ionenstrahlspütern ..... 36
  - ionische Bindung ..... 6
- K**
- Kalibrierkurve ..... 33
  - Knudsen-Zelle ..... 31
  - Kollimierung ..... 18
  - Kompensationsspulen ..... 30
  - Komplexe ..... 10
  - konforme Geometrieänderung ..... 15
  - Kontinuumszustand ..... 39 f.
- Koordinationsverbindungen** ..... 10
- Koordinationszahl** ..... 10
- kovalente Bindung** ..... 12
- KP** ..... 29
- Kristallgitter** ..... 35
- Kryopumpe** ..... 29
- L**
- Langmuir ..... 28
  - LEED ..... 47
  - LIESST -Effekt ..... 14
  - Ligandenfeldtheorie ..... 12
  - Light Induced Excited Spin State Trapping ..... 14
  - Linear Motion ..... 34
  - Linker ..... 81
  - Loadlock ..... 29
  - Lorentz-Kraft ..... 17
  - Low Energy Electron Diffraction .... 47
  - Low-Spin-Zustand ..... 13
- M**
- Magic Angle ..... 61
  - Manipulator ..... 30
  - Massenabsorbptionskoeffizient ..... 22
  - Massenwirkungsgesetz ..... 11
  - Messmethoden ..... 38
  - microbalance ..... 32
  - Millersche Indizes ..... 35
  - ML ..... 35
  - Molekülorbital ..... 39
  - Molekülverdampfer ..... 31
  - molekularer Schalter ..... 14
  - Monochromator ..... 18
  - Monolagen ..... 35
  - MWG ..... 11

<b>N</b>		<b>S</b>	
Near Edge X-ray Absorption Fine Structure .....	38	SAM .....	81
Netzebene .....	35	Schwerpunktsatz .....	13
NEXAFS .....	38	Schwingquartzwaage .....	32
Normierung .....	43	SCO .....	10
<b>O</b>		Scrollpumpe .....	28
oktaedrisches Ligandenfeld .....	13	Self-Assembled Monolayer .....	81
<b>P</b>		senkrecht .....	41
paramagnetisch .....	15	Shutter .....	32
PES .....	44	SP .....	28
Photoeffekt .....	21	Spektrochemische Reihe .....	14
Photoeffekt äußerer .....	44	Spin-Crossover-Moleküle .....	10
Physisorption .....	6	Sputtergun .....	36
Picoampèremeter .....	40	streifend .....	41
Potentialwall .....	39	Suppressor .....	47
Probenpräparation .....	35	Synchrotronstrahlung .....	17
<b>Q</b>		<b>T</b>	
QMS .....	29	Tantaldraht .....	31
Quadrupolmassenspektrometer .....	29	Tempern .....	36
<b>R</b>		TEY .....	40
Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie .....	38	Thermocouple .....	32
Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	44	Thermocouple Typ K .....	33
Röntgenstrahlung .....	16	Thermosensor .....	33
Reinelement .....	43	Tiegel .....	31
relativer Bedeckungsgrad .....	9	Titansublimationspumpe .....	28
relativistische Masse .....	17	TMP .....	28
reziprokes Gitter .....	47	Total Electron Yield .....	40
Rumpfniveauspektroskopie .....	44	TSP .....	28
Rydbergzustand .....	39	Turbomolekularpumpe .....	28
		<b>U</b>	
		UHV .....	27
		Ultrahochvakuumkammer .....	27
		Undulatorparameter .....	19
		<b>V</b>	
		Vakuumniveau .....	39

Valenzbindung ..... 6  
Valenzzustand ..... 39  
van-der-Waals-Kraft ..... 6  
Verdampfungsrate ..... 32

**W**

Wirkungsquerschnitt ..... 24

**X**

X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ..... 38  
X-ray Photoelectron Spectroscopy ... 44  
XANES ..... 38  
XPS ..... 44

**Z**

zeitabhängige Störungstheorie ..... 23  
Zentripetalbeschleunigung ..... 17  
Zentripetalkraft ..... 17