

High-resolution spectro-microscopic investigations of organic thin film growth



D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat)

eingereicht am

Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin

von Herrn Helder Marchetto

geboren am 29.10.1976 in Turin, Italien

Diese Arbeit wurde von Oktober 2001 bis Mai 2006 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Chemische Physik unter Anleitung von Prof. H.-J. Freund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund

2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder

Tag der Disputation: 18 Juli 2006

Contents

Abstract (DE)	xii
Abstract (EN)	xiii
1 Introduction	1
2 The SMART and “all” the relevant techniques	5
2.1 A brief history of aberration-corrected microscopy	5
2.2 The Spectro-Microscope	10
2.3 Looking deeper inside the SMART	13
2.3.1 Main and preparation chamber, the refocusing mirror	13
2.3.2 The beamline	15
2.3.3 Electron source and illumination optics	16
2.3.4 The aberration corrector	16
2.3.5 The main imaging column: the transfer optics	19
2.3.6 The energy filter	20
2.3.7 The projection optics and the 2d detection system	21
3 A brief introduction to the system	23
3.1 The PTCDA molecule	23
3.2 The Ag(111) and Au(111) surfaces: the work function	24
3.3 PTCDA on Ag(111)	27
4 The SMART at work	29
4.1 Real space imaging	29

4.1.1	Correcting aberrations	33
4.1.2	High resolution imaging	36
4.2	Reciprocal space imaging	37
4.3	High resolution energy space imaging	38
5	Spectro-microscopic imaging of organic layers	41
5.1	Image contrast in UV-PEEM of organic layers on metals	42
5.1.1	The Ag(1 1 1) substrate	44
5.1.2	The Au(1 1 1) substrate	49
5.2	Image contrast in laterally-resolved NEXAFS	51
5.3	Image contrast in LEEM of organic layers on metals	54
5.3.1	Diffraction contrast in LEEM	55
5.3.2	Interference contrast in LEEM	58
6	Influence of the substrate morphology on the organic layer growth: PTCDA on Ag(1 1 1) and Au(1 1 1)	61
6.1	Real Time observation of organic film growth	62
6.1.1	Temperature dependence	65
6.1.2	Influence of the substrate morphology on the growth kinetics . .	67
6.1.3	Discussion	71
6.2	Influence of the substrate on growth direction	73
6.3	Influence of the substrate on growth mode	75
6.4	Summary and conclusions	77
7	Direct observation of metastable organic layer growth: transition from Stranski-Krastanov to Frank-van der Merwe	79
7.1	Temperature dependence of the PTCDA growth mode	80
7.2	Decay of metastable islands	85
7.3	Kinetic description of metastable growth	87
7.4	Discussion and conclusion	95
8	Spectromicroscopic characterization of organic layers	97
8.1	<i>In-situ</i> -PES during growth	99

8.2	NEXAFS investigations of PTCDA on Ag(111)	103
8.2.1	Linear dichroism	106
8.2.2	Circular dichroism	109
8.3	Spectro-microscopy: how far can it go?	112
9	Summary	117
A	List of acronyms	119
B	Alignment of the SMART using pairs of dipoles	121

List of Figures

2.1	Theoretical resolution limit without aberration correction	7
2.2	Theoretical resolution limit without aberration correction	9
2.3	Microscope layout	11
2.4	CAD drawing of main chamber	14
2.5	Image of the Aberration Corrector	17
2.6	Mirror optics	18
2.7	Mirror aberrations range	19
3.1	Molecular structure formula of PTCDA and real space adsorption model on Ag(111)	24
3.2	STM image of the Au(111)—($22 \times \sqrt{3}$) surface reconstruction	27
3.3	PTCDA/Ag(111): Energy level diagram	28
4.1	Operation modes	30
4.2	Operation modes: real and reciprocal space	32
4.3	Theoretical mirror potentials values	34
4.4	Schematic spherical aberration correction	35
4.5	Experimental correction of spherical aberrations	36
4.6	Schematic chromatic aberration correction	37
4.7	Experimental correction of chromatic aberrations	38
4.8	Lateral resolution	39
4.9	Energy resolution	40
5.1	Contrast comparison	42
5.2	UV-PEEM of Ag(111) and Au(111)	43

5.3	Thick PTCDA film the Ag(111) and Au(111) surfaces	45
5.4	Intensity decay in UV-PEEM	47
5.5	Universal IMFP curve	48
5.6	PTCDA/Ag(111): NEXAFS Intensity	52
5.7	PTCDA/Au(111): 3d-island facets	56
5.8	PTCDA/Ag(111): Geometric interference in LEEM	57
5.9	PTCDA/Au(111): Quantum size interference in LEEM	59
6.1	Growth images	64
6.2	Growth images at different T	66
6.3	Arrhenius plot for nucleation density of 1 st , 2 nd and 3D-islands	67
6.4	Potential energy of step bunches	72
6.5	Growth direction transition	74
6.6	Growth of PTCDA on Au(111)	76
7.1	Growth of PTCDA/Ag(111) at 378 K	82
7.2	Growth of PTCDA/Ag(111) at 354 K	83
7.3	Growth of PTCDA/Ag(111) at 320 K	84
7.4	Post growth evolution	86
7.5	Interplay of flux and kinetic stability	90
7.6	Island distances	92
7.7	Model for cluster stability	93
8.1	Comparison between Spectro-microscopy and Spectroscopy	98
8.2	In-situ PES during growth	100
8.3	PTCDA molecule with C species identification	102
8.4	Laterally resolved-NEXAFS	105
8.5	Molecular orientation	107
8.6	Circular Dichroism-NEXAFS	111
8.7	<i>in-situ</i> NEXAFS-PEEM	114
B.1	Combined Mode: side view	122
B.2	Combined Mode: linear combination of deflector voltages	124

List of Tables

2.1	Aberration correction methods	8
3.1	PTCDA properties	25
3.2	Work functions of the Ag(1 1 1) and Au(1 1 1) surfaces	26
5.1	Inelastic Mean Free Path	50
6.1	Arrhenius fit results	69
8.1	Experimental parameters for figure 8.2	101

Abstract

Das SMART (spectro-**m**icroscope for ”**a**ll” **r**elevant **t**echniques) ist ein energiegefiltertes und aberrationskorrigiertes Spektromikroskop, das für eine hohe Orts- (unter 2 nm) und Energieauflösung (100 meV) sowie für hohe Transmission ausgelegt ist. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass die Aberrationskorrektur gleichzeitig sowohl die sphärischen als auch die chromatischen Fehler der Objektivlinse kompensiert. Darüberhinaus hat das Spektromikroskop mit weniger als 180 meV die weltweit höchste Energieauflösung für Photoelektronenemissionsmikroskope (PEEM) erreicht.

Während der Aufbauphase wurde eine Vielzahl von komplementären Methoden zur Untersuchung der Wachstumseigenschaften von *3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic Acid Dianhydride* (PTCDA) Dünnschichten auf Ag(111) und Au(111) Oberflächen angewendet. Für diese Systeme werden verschiedene Kontrastmechanismen diskutiert. Die effektive Eindringtiefe wurde bei der Photoemission von niederenergetischen Elektronen bestimmt. Der geometrische Phasenkontrast bei der Elektronenreflektivität wurde auch bei Substratstufen gefunden, die unter einer PTCDA Schicht begraben sind. Erstmals wurde der *Quantum size effect* bei der Elektronenreflektivität für organische Schichten gezeigt.

Die direkte mikroskopische Echtzeitbeobachtung wurde erstmalig für das PTCDA Wachstums auf der Ag(111) Oberfläche angewendet. Oberhalb der Raumtemperatur wächst PTCDA im Stranski-Krastanov Modus: auf zwei geschlossenen, stabilen Lagen bilden sich dreidimensionale (3D) Inseln aus. Dagegen können bei tieferen Temperaturen bis zu sieben Lagen dicke Bereiche gleichzeitig neben 3D Inseln existieren. Es zeigte sich, dass die Substratmorphologie die Diffusion der Moleküle auf der reinen Metalloberfläche beeinflusst, jedoch weniger auf der PTCDA Oberfläche. Während des Wachstums bilden sich metastabile Lagen aus, deren Stabilität und Entwicklung

mit einem kinetischen Modell beschrieben wird. Schliesslich wurde die Entwicklung der Grenzschichtbindungseigenschaften mit in-situ Photoemissionsspektroskopie (PES) aufgezeichnet. Die Molekülorientierung wurde mit *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS) Spektroskopie bestimmt. Es wurden Anzeichen für einen *X-ray Natural Circular Dichroism* (XNCD) bei den 3D Inseln gefunden.

Abstract

The SMART (spectro-**m**icroscope for “**a**ll” relevant **t**echniques) is an energy filtered aberration corrected spectro-microscope. It is designed for high lateral resolution (below 2 nm), high energy resolution (100 meV) and high transmission. It is shown that the aberration corrector can simultaneously compensate for both, the spherical and chromatic aberrations of the objective lens. Moreover the spectro-microscope has world-wide the highest energy resolution better than 180 meV.

Throughout the construction phase a variety of complementary probing tools is used to investigate the growth properties of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) thin films on the Ag(111) and Au(111) surfaces.

For this system, various contrast mechanisms and imaging properties are discussed. The effective attenuation length is determined for the photoemission of low energy electrons. The geometric phase contrast in electron reflectivity is found also at the substrate steps buried under PTCDA layers. The first imaging of the quantum size effect in electron reflectivity is presented.

The direct real time microscopic observation of the PTCDA growth on the Ag(111) substrate is exploited for the first time. Above room temperature PTCDA grows in a Stranski-Krastanov fashion: after completion of the first two stable layers three-dimensional islands (3D) are formed. At lower temperatures up to 7 layers coexist with the 3D-islands. The substrate morphology is found to influence the diffusion on the clean metal surface, but less on a PTCDA surface. During the growth metastable layers are formed, and their stability and evolution is described with a kinetic model.

Finally, the evolution of interface bond properties is monitored with in-situ PES. The molecular orientation is determined by NEXAFS, and evidence of x-ray natural circular dichroism is found in the 3D-islands.

