

Kristalline Strukturen aus Sb_4 -Molekülen in dünnen Antimonfilmen**

Thorsten M. Bernhardt, Bert Stegemann, Bernhard Kaiser* und Klaus Rademann

Das Element Antimon kommt als Festkörper sowohl in metallischer als auch in amorpher Form vor.^[1] In der Gasphase findet man über einen weiten Temperaturbereich fast ausschließlich tetramere Moleküle;^[2] eine dem weißen Phosphor und gelben Arsen entsprechende, aus Sb_4 -Molekülen bestehende feste Modifikation des Antimons ist jedoch bisher nicht bekannt. Als Grund hierfür wird angegeben, dass das Sb_4 -Molekül so instabil ist, dass selbst beim Abschrecken mit flüssiger Luft eine Umwandlung in die polymere amorphe Phase erfolgt.^[3]

Wir zeigen in dieser Arbeit, dass es mit der Rastertunnelmikroskopie (RTM) gelingt, in dünnen Antimonschichten, die aus Sb_4 -Molekülen präpariert wurden, unerwartete, kristallin geordnete Bereiche mit nahezu kubischer Symmetrie zu identifizieren. Die Gitterkonstanten dieser Strukturen unterscheiden sich klar von den Gitterparametern des metallischen α -Antimons und sind in Übereinstimmung mit den bekannten Strukturdaten der tetraedrischen Sb_4 -Moleküle.^[4–6] Die Symmetrie der geordneten Bereiche in den Antimonfilmen ist auch im Einklang mit den Strukturen der ebenfalls aus tetrameren Einheiten aufgebauten Modifikationen der leichteren homologen Elemente Arsen und Phosphor (As_4 und P_4). Die vorliegenden RTM-Daten weisen somit darauf hin, dass auf der Nanometerskala eine neue allotrope Festkörpermodifikation des Antimons, bestehend aus Sb_4 -Molekülen, existiert. Substratoberflächen, auf denen die Beobachtung derartig geordneter Antimonstrukturen gelingt, sind die (0001)-Basalfläche von MoS_2 und die (100)-Fläche der Oberflächenlegierung AuSb_2 . Atomar aufgelöste RTM-Aufnahmen beider Substrate sind in Abbildung 1 dargestellt.

Dünne Antimonschichten auf verschiedenen Oberflächen und ihre amorphe, nichtmetallische Struktur wurden in der Literatur vielfach beschrieben.^[7,8] Auch auf der MoS_2 (0001)-Oberfläche resultiert die Kondensation von Sb_4 bei einer Substrattemperatur von -190°C in makroskopisch amorphem

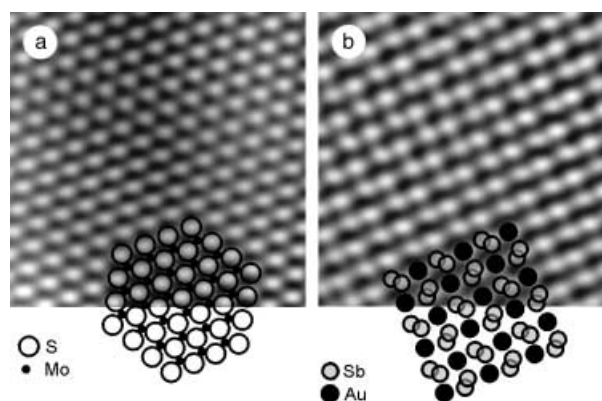


Abbildung 1. RTM-Aufnahmen der Substratoberflächen ($39 \times 39 \text{ \AA}^2$), auf denen nach Aufdampfen von 1–2 Monolagen (ML) Antimon die lokal kristallinen Bereiche beobachtet werden können. a) MoS_2 (0001) mit hexagonaler Struktur. Tunnelparameter: -0.1 V , 2.8 nA . b) AuSb_2 (100) mit quadratischer Oberflächenstruktur. Tunnelparameter: 0.5 V , 2.0 nA . Beide Aufnahmen wurden mit einem Hochfrequenzfilter behandelt, um störende Rauschsignale zu minimieren. Die schematischen Zeichnungen der Gitterstrukturen ermöglichen die Zuordnung der hell erscheinenden Maxima der lokalen elektronischen Zustandsdichte in den RTM-Bildern: In (a) ist die hexagonale Anordnung der S-Atome in der obersten Lage zu erkennen,^[13] in (b) die jeweils quadratischen Untergitter der Au-Atome und der Sb-Dimere, wobei das Rastertunnelmikroskop eine Superposition der beiden Atome der Sb-Dimere abbildet.^[15]

Antimonfilmen ohne erkennbare strukturelle Ordnung. Dies ist in Abbildung 2a am Beispiel eines 2 Monolagen (ML) dicken Filmes zu sehen. Wird ein solcher Film mit höchster Auflösung untersucht, können jedoch bei Bedeckungen von 1–2 ML lokale, geordnete Bereiche identifiziert werden, die in Abbildung 2b durch Pfeile markiert sind. Diese lokalen Strukturen weisen in jedem Fall eine einfache, rechtwinklige Symmetrie auf. Im Allgemeinen kann keine epitaktische Ausrichtung zwischen Film und Substrat festgestellt werden. Abbildung 2c stellt die mit A und B gekennzeichneten Bereiche im Ausschnitt dar. Eine Korngrenze, durch die beiden Pfeile markiert, trennt Struktur A von Struktur B. Die Gitterorientierungen in den beiden Bereichen (weiße Linien) sind relativ zueinander um $59 \pm 1^\circ$ verdreht. Dies könnte jedoch auf eine mögliche Ausrichtung der Bereiche gemäß der hexagonalen Substratsymmetrie hindeuten (siehe Abbildung 1a).

In Abbildung 2d ist eine weitere Vergrößerung der Struktur A dargestellt. Bei näherer Analyse dieser Abbildung zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den senkrecht aufeinander stehenden Gittervektoren a_1 und a_2 . Die statistische Auswertung der gemessenen Gitterabstände von 14 untersuchten, lokal geordneten Bereichen (wiedergegeben in Abbildung 3a) verdeutlicht diese Beobachtung. Es ergeben sich mittlere Gitterparameter von $a_1 = 5.06 \pm 0.13 \text{ \AA}$ und $a_2 = 4.51 \pm 0.16 \text{ \AA}$ für die kristallinen Antimonstrukturen auf MoS_2 (0001).

Auf einem $\text{Au}(111)$ -Substrat, bedeckt mit der Oberflächenlegierung AuSb_2 , können sogar bei Raumtemperatur geordnete Bereiche beobachtet werden. In Abbildung 4a ist die generell amorphe Struktur eines 2 ML dicken Antimonfilms auf diesem Substrat zu erkennen. Bei zunehmender

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Kaiser, Dipl.-Phys. B. Stegemann, Prof. Dr. K. Rademann
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-5559
E-mail: bernhard.kaiser@rz.hu-berlin.de
Dr. T. M. Bernhardt
Institut für Experimentalphysik
Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Autoren danken S. Rogaschewski und A. Laws für die Präparation der Goldfilme.

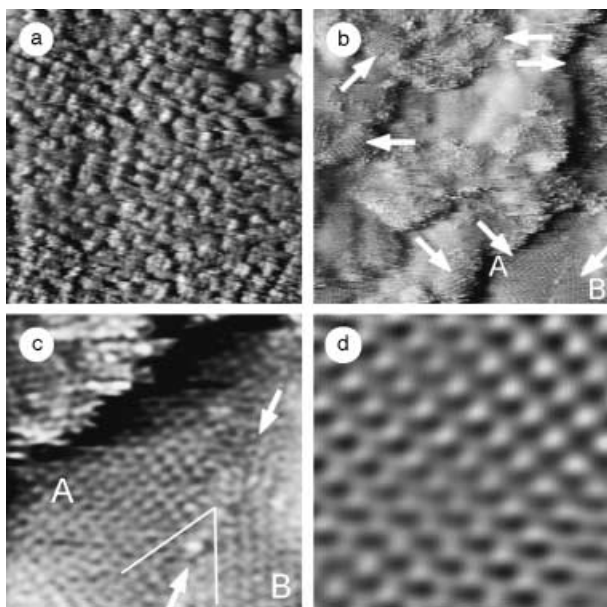


Abbildung 2. RTM-Aufnahmen eines 2 ML dicken Antimonfilms auf MoS₂ in verschiedener Vergrößerung. a) Der 2480 × 2480 Å² große Ausschnitt zeigt die generell amorphe Struktur der Filme. b) Die mit Pfeilen markierten Bereiche der 310 × 310 Å² großen Aufnahme weisen eine geordnete Struktur auf. c) 100 × 100 Å²-Vergrößerung der Strukturen A und B in (b). Entlang der durch die Pfeile markierten Strecke ist eine Korngrenze zwischen zwei benachbarten geordneten Bereichen erkennbar, deren Orientierungen um 59 ± 1° gegeneinander verdreht sind. In (d) ist ein 39 × 39 Å² großer Ausschnitt des Bereiches A gezeigt. Die Aufnahme wurde mit einem Hochfrequenzfilter behandelt, um die geordnete Struktur besser hervorzuheben. Tunnelparameter aller Bilder: 0.6 V, 1.0 nA.

Vergrößerung werden wiederum lokale, geordnete Strukturen mit rechtwinkliger Symmetrie sichtbar. Diese sind in Abbildung 4b durch Pfeile markiert. Eine bevorzugte Ausrichtung der Gitterorientierung in diesen Bereichen zur quadratischen Symmetrie des AuSb₂(100)-Substrates ist nicht zu erkennen. Eine weitere Vergrößerung der Struktur im Bereich A ist in Abbildung 4c zu sehen. Gut aufgelöst sind die Kanten und Ecken der obersten Lage der geordneten Struktur. Abbildung 4d zeigt in gleicher Vergrößerung wie Abbildung 2d die hochaufgelöste Korrugation des kristallinen Bereiches in Abbildung 4c. Auch bei den Antimonstrukturen auf AuSb₂ wird bei genauerer Betrachtung die eindeutig rechteckige Symmetrie deutlich. Insgesamt wurden 31 lokale, kristalline Bereiche von Antimon auf AuSb₂ untersucht. Die statistische Auswertung findet sich in Abbildung 3b. Die mittleren Gitterkonstanten betragen hier $a_1 = 4.65 \pm 0.13$ und $a_2 = 4.27 \pm 0.16$ Å. Diese Werte sind etwas kleiner als im Fall der MoS₂-Oberfläche. Übereinstimmend stehen jedoch die Gitterparameter a_1 und a_2 der Antimonstrukturen auf beiden Substraten im Verhältnis 10:9 zueinander. Der Vergleich der Größen der lokal geordneten Bereiche auf beiden Substraten in Abbildung 3c zeigt, dass die mittlere Größe der Nanostrukturen auf MoS₂ geringer (Maximum bei 0–39 nm²) als auf AuSb₂ ist (Maximum bei 40–79 nm²). Außerdem ist die Größenverteilung auf AuSb₂ deutlich breiter als auf MoS₂.

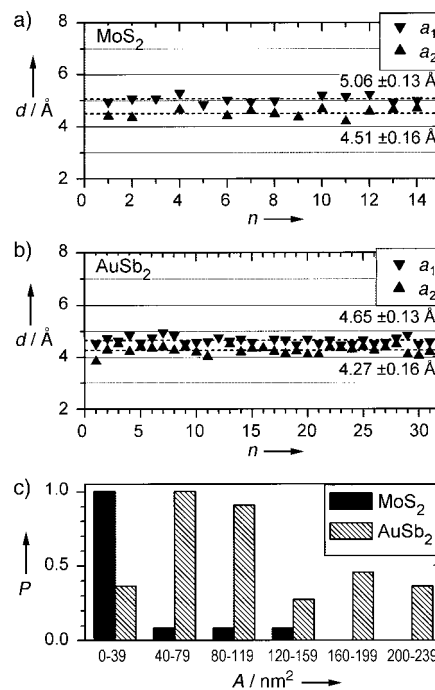


Abbildung 3. Statistische Analyse der Gitterabstände und Größen der kristallin geordneten Bereiche. Dargestellt sind die Gitterparameter a_1 (▼) und a_2 (▲) aller untersuchten Strukturen n auf a) MoS₂ und b) AuSb₂. Angegeben sind die Mittelwerte der Messdaten (markiert durch die gestrichelten Linien) und ihre Standardabweichungen. c) Größenverteilung der kristallinen, geordneten Bereiche auf den beiden Substraten MoS₂ und AuSb₂. Aufgetragen ist die relative Häufigkeit P gegen die Größe A der kristallinen Bereiche.

Die lokalen kristallinen Bereiche weisen eine dreidimensionale Struktur auf. Obwohl auf die Substrate in beiden Fällen nominell 2 ML Antimon aufgebracht wurden, bildet sich kein idealer zweidimensionaler, sondern ein stark strukturierter Film (siehe Abbildung 2a und 4a). Die beobachteten kristallin geordneten Bereiche weisen daher in der Regel eine Höhe von mehreren Monolagen auf, wie in Abbildung 5 zu erkennen ist. Diese Bilder wurden zum Zweck der Höhenmessung ohne elektronischen Differenzfilter aufgenommen. Zu erkennen sind mehrere Lagen einer Struktur auf MoS₂ (Abbildung 5a) sowie auf AuSb₂ (Abbildung 5c), die durch Stufen voneinander getrennt sind. Besonders gut ist die rechtwinklige Symmetrie mehrerer aufeinander folgender Lagen der Antimonstrukturen in Abbildung 5c aufgelöst. Höhenprofile entlang der eingezeichneten Linien sind unterhalb der entsprechenden RTM-Aufnahmen abgebildet (Abbildung 5b und d). Mit A und B sind jeweils zwei ausgezeichnete Stufen markiert worden. Die gemessenen Stufenhöhen auf den beiden Substraten betragen zwischen 4.5 und 5.0 Å und liegen somit im Bereich der Gitterabstände in den Lagen. Basierend auf diesen Messergebnissen soll im Folgenden die atomare Anordnung in den lokalen, geordneten Bereichen diskutiert werden.

Metallisches α -Antimon hat eine rhomboedrische Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}m$). Jedes Sb-Atom einer Gitterebene hat drei nächste Nachbarn im Abstand von 2.908 Å. Der kleinste interatomare Abstand zwischen den Gitterebenen

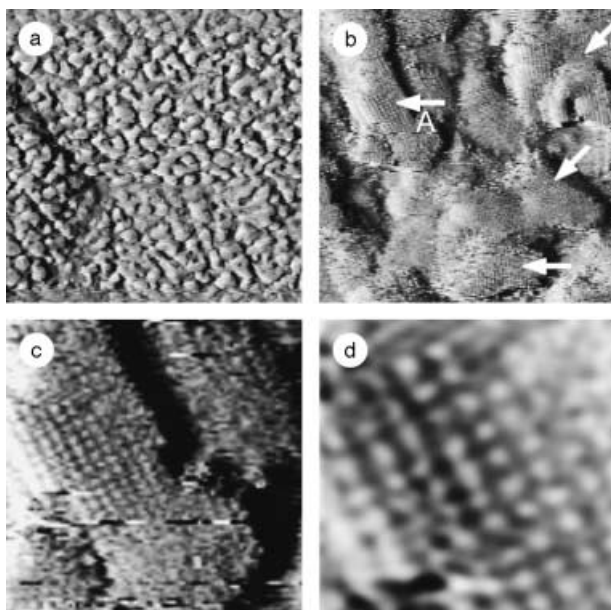


Abbildung 4. RTM-Aufnahmen eines 2 ML dicken Antimonfilms auf einer mit der Oberflächenlegierung AuSb₂ bedeckten Au(111)-Fläche: a) 2480×2480 Å² große Übersicht über die generell amorphe Struktur des Films. Tunnelparameter: 0.8 V, 1.8 nA. b) Die 310×310 Å²-RTM-Aufnahme zeigt geordnete Bereiche im Film an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen. Tunnelparameter: −0.96 V, 1.7 nA. c) Vergrößerung des Bereiches A in (b) (100×100 Å²). In (d) ist eine nochmals vergrößerte Darstellung des Bereiches A gezeigt (39×39 Å²). Die Aufnahme wurde mit einem Hochfrequenzfilter behandelt, um die geordnete Struktur besser hervorzuheben.

beträgt 3.355 Å.^[1] Die deutlich größeren gemessenen Abstände sowie die unterschiedliche Symmetrie der lokalen, kristallinen Bereiche auf beiden Substraten zeigen, dass es sich bei den Korrugationsmaxima in den RTM-Bildern nicht um einzelne Antimonatome einer Gitterebene des α -Antimons handelt. Das Vorliegen von Nanokristalliten metallischen Antimons kann daher ausgeschlossen werden.

Die gemessenen Gitterabstände passen jedoch gut zu den bekannten Dimensionen der aus der Gasphase aufgetragenen Sb₄-Moleküle. Ein kollisionsinduzierter Zerfall der Sb₄-Moleküle beim Auftreffen auf die Oberfläche kann bei thermischer Deponierung ausgeschlossen werden.^[9] Eine aus Sb₄-Molekülen bestehende Festkörpermodifikation des Antimons ist bisher, wie schon erwähnt, nicht beschrieben worden. Jedoch deuten mittels Röntgenstreuung erhaltene Daten auf die Existenz von Tetraederketten und -schichten in dünnen Antimonfilmen hin.^[8] In flüssigem Antimon konnte Sb₄ durch Neutronenbeugung nachgewiesen werden,^[10] und auf einer Si(001)-Oberfläche wurden einzelne Sb₄-Moleküle durch RTM beobachtet.^[6] Sb₄ hat die Struktur eines regelmäßigen Tetraeders.^[4] Ab-initio-Rechnungen ergeben eine Bindungslänge im Tetraeder von 2.687 Å.^[5]

Ausgehend von den gemessenen Abständen zwischen den Korrugationsmaxima in den lokalen, geordneten Bereichen der dünnen Antimonfilme und unter Zugrundelegung eines Atomradius entsprechend der halben Bindungslänge (1.34 Å) gelangt man zu der in Abbildung 6 dargestellten molekularen Gitteranordnung. Andere Anordnungen im Einklang mit der

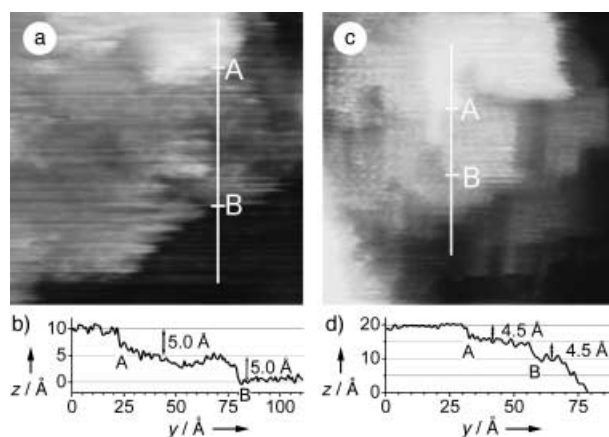


Abbildung 5. RTM-Aufnahmen (120×120 Å²) der dreidimensionalen Struktur der geordneten Bereiche auf a) MoS₂ (Tunnelparameter: 0.6 V, 1.0 nA) und c) AuSb₂ (Tunnelparameter: −0.25 V, 7.9 nA). Die Aufnahmen entstanden ohne elektronischen Differenzfilter, sodass die Grauwerte die absolute Höhenskala reflektieren. Höhenprofile (z-Richtung) entlang der eingezeichneten Linien (y-Richtung) sind unterhalb der zugehörigen RTM-Aufnahmen in (b) und (d) aufgetragen. Angegeben ist jeweils die Höhe der monomolekularen Stufen, deren Positionen mit A und B gekennzeichnet sind.

beobachteten Symmetrie sind auf beiden Substraten nicht möglich. Die beobachteten kristallin geordneten Antimonstrukturen lassen sich also erklären, wenn man jede durch RTM gemessene Erhebung, d.h. die Maxima der lokalen elektronischen Zustandsdichte, einem undissoziierten Sb₄-Tetraedermolekül zuordnet. Diese Zuordnung der beobachteten Korrugation wird zusätzlich durch RTM-Messungen an einzelnen Sb₄-Molekülen auf Si(001) unterstützt, die einen Sb₄-Durchmesser von etwa 5 Å ergeben.^[6] Unter Berücksichtigung des Faltungseffektes mit der RTM-Spitze stellt dieser Wert eine Obergrenze für die laterale Größe von Sb₄ dar und stimmt somit sehr gut mit den gemessenen Abständen überein.

Obwohl die detaillierten Strukturen des gelben Arsens wie auch des weißen Phosphors, welche aus As₄- bzw. P₄-Molekülen aufgebaut sind, noch nicht aufgeklärt sind, konnten Kristalle dieser Modifikationen mit kubischer Sym-

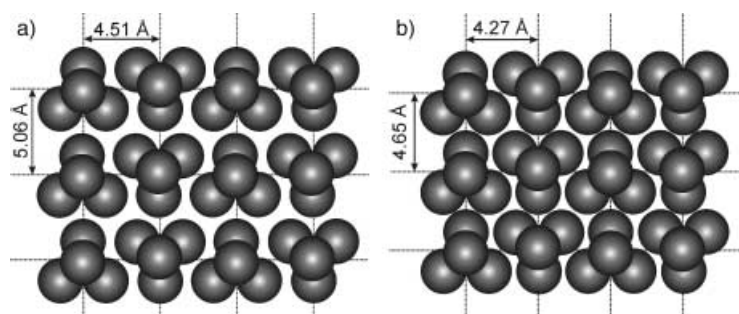


Abbildung 6. Strukturmodell für die Anordnung der Sb₄-Tetraeder in der obersten Lage der Sb₄-Antimonmodifikation auf a) dem MoS₂- und b) dem AuSb₂-Substrat entsprechend der beobachteten Symmetrie und Gitterabstände. Das Rastertunnelmikroskop bildet eine Superposition der vier Atome des Tetraeders ab, sodass diese Anordnungen als einzige Varianten rechteckige Gitter mit den gefundenen Abständen ergeben.

metrie erhalten werden.^[1,11] Die Stufenhöhen der beobachteten Antimonmodifikation sind den Abständen der Sb₄-Moleküle in den Gitterlagen vergleichbar (Abbildung 5) und zeigen somit den dreidimensionalen Charakter der kristallinen Strukturen. Es liegt daher nahe, dass auch die hier vorgestellte Antimonmodifikation eine nahezu kubische Gitterstruktur aufweist.

Dabei zeigen die geordneten Bereiche auf AuSb₂ generell neben der lateralen auch eine stärkere vertikale Ausdehnung. Da bei größeren Bedeckungen (über 3 ML) keine geordneten Sb₄-Bereiche mehr identifiziert werden können, könnten die geringeren Abstände zwischen den Sb₄-Molekülen auf AuSb₂ darauf hinweisen, dass sich die im Vergleich zu MoS₂ ausgedehnten Strukturen näher an der kritischen Größe befinden, ab der die Umwandlung in die amorphe Phase stattfindet.^[12] Eine weitere mögliche Erklärung der unterschiedlichen intermolekularen Abstände auf den beiden Substraten mag in einer unterschiedlichen Wechselwirkung von Sb₄ mit MoS₂ und AuSb₂ liegen. Zukünftige Experimente und eine detaillierte theoretische Modellierung der Sb₄-Strukturen auf den Substraten könnten über diese Frage weiteren Aufschluss geben.

Experimentelles

Die Herstellung der dünnen Antimonfilme erfolgt im Ultrahochvakuum (Basisdruck: 4×10^{-11} mbar) durch Aufdampfen von Sb₄-Molekülen aus einem effusiven, widerstandsgeheizten Ofen (Temperatur: 330 °C; Aufdampfen mit 0.1 nms^{-1} ; Sb: 99.9999%, Johnson-Matthey). Die Schichtdicke wird in Monolagen (ML) von Sb-Atomen angegeben. Die Präparation der MoS₂-Substrate erfolgt durch Spalten entsprechend Literaturangaben.^[13] Bei der Herstellung der AuSb₂-Oberflächenlegierung wird von einem Au(111)-Substrat ausgegangen.^[14] Darauf bildet sich bei Abscheidung von weniger als 1 ML Antimon bei Raumtemperatur selbstständig die Oberflächenlegierung AuSb₂ mit der Ausrichtung (100) aus.^[15] Das RTM vom Beetle-Typ^[16] befindet sich in einer direkt an die Präparationskammer angeschlossenen Analysenkammer.^[17] Zur Erhöhung des Bildkontrastes werden die RTM-Daten bei der Aufnahme direkt elektronisch differenziert. Dies lässt die RTM-Bilder so erscheinen, als ob sie von der Seite her beleuchtet werden.

Eingegangen am 8. April 2002,

veränderte Fassung am 11. Oktober 2002 [Z19057]

- [1] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [2] J. Mühlbach, P. Pfau, E. Recknagel, K. Sattler, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 18.
- [3] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [4] H. Sontag, R. Weber, *Chem. Phys.* **1982**, *70*, 23.
- [5] V. Kumar, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 8470.
- [6] Y. W. Mo, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3643.
- [7] J. Cohen, *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 798; M. Hashimoto, K. Umezawa, R. Murayama, *Thin Solid Films* **1990**, *188*, 95; A. Hoareau, J. X. Hu, P. Jensen, P. Melinon, M. Treilleux, B. Cabaud, *Thin Solid Films* **1992**, *209*, 161; H. Murmann, *Z. Phys.* **1929**, *54*, 741; J. A. Prins, *Nature* **1933**, *131*, 760; H. Levinstein, *J. Appl. Phys.* **1949**, *20*, 306.
- [8] H. Richter, H. Berckhemer, G. Breitling, *Z. Naturforsch. A* **1952**, *9*, 236.

- [9] B. Kaiser, T. M. Bernhardt, B. Stegemann, J. Opitz, K. Rademann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1999**, *157*, 155; T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1192.
- [10] P. Lamparter, S. Steeb, W. Knoll, *Z. Naturforsch. A* **1976**, *31*, 90.
- [11] J. Eiduss, R. Kalendarev, A. Rodionov, A. Sazonov, G. Chikvaizde, *Phys. Status Solidi B* **1996**, *193*, 3.
- [12] G. Fuchs, P. Melinon, F. Santos Aires, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Hoareau, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 3926.
- [13] J. G. Kushmerick, S. A. Kandel, P. Han, J. A. Johnson, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2980.
- [14] J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 102.
- [15] B. Stegemann, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 153.
- [16] K. Besocke, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 145.
- [17] B. Kaiser, T. M. Bernhardt, K. Rademann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1997**, *125*, 223; T. M. Bernhardt, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, **1997**.

Konformativ eingeschränkte Peptide

Neuropeptid-Y-Analoga mit β -Aminocyclopropancarbonsäure-Einheiten sind die kürzesten linearen und selektiven Peptide am Y₁-Rezeptor**

Norman Koglin, Chiara Zorn, Raphael Beumer, Chiara Cabrele, Christian Bubert, Norbert Sewald, Oliver Reiser* und Annette G. Beck-Sickinge*

Professor Peter Welzel zum 65. Geburtstag gewidmet

Neuropeptid Y (NPY) ist das häufigste Neuropeptid im zentralen Nervensystem der Säuger; es besteht aus 36 Aminosäuren und ist C-terminal amidiert. NPY ist als bis heute stärkstes Stimulans der Nahrungsaufnahme in Ratten-

[*] Prof. Dr. O. Reiser, Dr. C. Zorn, Dr. R. Beumer, Dr. C. Bubert
 Institut für Organische Chemie
 Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 941-9434-121
 E-mail: oliver.reiser@chemie.uni-regensburg.de

Prof. Dr. A. G. Beck-Sickinge, Dipl.-Biochem. N. Koglin,
 Dr. C. Cabrele
 Institut für Biochemie
 Universität Leipzig
 Talstraße 33, 04103 Leipzig (Deutschland)
 Fax: (+49) 341-9736-998
 E-mail: beck-sickinge@uni-leipzig.de

Prof. Dr. N. Sewald
 Institut für Organische und Bioorganische Chemie
 Universität Bielefeld
 Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BE1264/3-1 und RE948-4/1) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa AG für die großzügige Spende von Chemikalien.