

## **5.1. Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A10**

### **5.1.1. Titel: Struktur und Dynamik nanostrukturierter Oligomerfilme auf dielektrischen Oberflächen**

### **5.1.2. Fachgebiete und Arbeitsrichtung: Experimentalphysik, Oberflächenphysik**

### **5.1.3. Leiter**

Prof. Dr. Wolf Widdra, geb. 26.11.1961

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Naturwissenschaftliche Fakultät II – Chemie und Physik  
Institut für Physik  
Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik  
Hoher Weg 8  
06099 Halle

Telefon: 0345 55-25560

Telefax: 0345 55-27160

E-Mail: [wolf.widdra@physik.uni-halle.de](mailto:wolf.widdra@physik.uni-halle.de)

## **5.2. Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts**

### **5.2.1. Bericht**

Das Ziel dieses Teilprojekts war das Verständnis von Struktur und Dynamik nanostrukturierter Oligomerschichten auf dielektrischen Oberflächen. Das Teilprojekt, das erst in der letzten Förderperiode zum SFB hinzukam, konzentrierte sich dabei auf das für organische Halbleiteranwendungen (in OFETs und OLEDs) relevante Molekül  $\alpha$ -Sexithiophen (6T). Die Untersuchung der Adsorption von 6T auf metallischen Oberflächen sollte die Strukturbildung auf idealen Templaten (in homogenen Oberflächenfeldern) charakterisieren, während die Untersuchung der Adsorption auf ferroelektrischen Oberflächen den Einfluss zusätzlicher elektrischer Felder auf Struktur und Eigenschaften von Oligomerschichten aufzeigen sollte. Die dabei zentral eingesetzten Methoden waren die Rastertunnelmikroskopie (STM) und die Beugung langsamer Elektronen (LEED), die durch Rumpfelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie und Raster-Auger-Elektronenmikroskopie (SEM, SAM), sowie Rastertunnelspektroskopie (STS) und Photoelektronenmikroskopie

(PEEM) ergänzt wurden. Der Vergleich der Adsorption auf verschiedenen Substraten wurde durch die Einbindung von drei Diplomarbeiten (Mario Kiel, Anke Höfer, Rene Hammer) in das Teilprojekt ermöglicht. Im Einzelnen sind die Ergebnisse folgend dargestellt:

#### a) Oligomerschichten auf metallischen Substraten

Im Berichtszeitraum wurden die Vorarbeiten zur Strukturbildung in 6T-Schichten auf reinen Ag(100)-Oberflächen abgeschlossen [1]: Es konnte mittels STM und LEED gezeigt werden, dass sich in der Monolage vier langreichweitig geordnete und zum Substrat kommensurable Molekülstrukturen in Abhängigkeit der lokalen Bedeckung ausbilden. 6T adsorbiert mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche, wobei die Längsachse der Moleküle entlang der [110]-Hochsymmetrierichtung des Substrats orientiert ist [1]. Die Strukturbildung kann als Konkurrenzprozess zwischen vertikaler Molekül-Substrat- und lateraler Molekül-Molekül-Wechselwirkung verstanden werden. Letztere führt zu einer chiralen Entmischung in jeweils zwei unterschiedliche Domänen mit vollständig rechtshändigen bzw. vollständig linkshändigen Molekülen in spiegelsymmetrischen Einheitszellen. STM-Aufnahmen mit submolekularer Auflösung erlauben dabei die direkte Bestimmung der Chiralität der Moleküle [1]. Für Bedeckungen knapp unterhalb der Monolage konnten trans-cis-Isomerisierungen

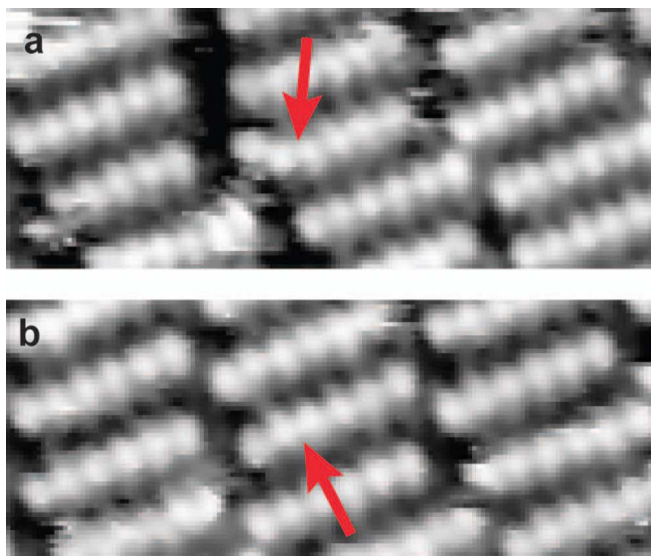


Abb. 1: STM-Aufnahmen von 6T-Molekülen auf Ag(100) (jeweils  $4 \times 9 \text{ nm}^2$ ,  $-0.13 \text{ V}$ ,  $0.28 \text{ nA}$ ). (b) Gleicher Ausschnitt 420 s später. Pfeile markieren die trans-cis-Isomerisierung zwischen zwei Thiophenringen.

einzelner Moleküle beobachtet werden, wobei die all-trans-Molekülstruktur für adsorbierte Moleküle energetisch bevorzugt ist, wie in Abb. 1 in Abfolge zweier STM-Aufnahmen dargestellt ist. Von den vier langreichweitig geordneten Molekülstrukturen im Bedeckungsbereich der vollen Monolage wird eine vollständig aus Molekülen aufgebaut, die eine trans-cis-Isomerisierung exakt zwischen zweitem und dritten Thiophenring ausgeführt haben, was teilweise auf eine Maximierung der Anzahl der direkt an das Metallsubstrat gebundenen

Moleküle zurückgeführt wird [1].

Im Vergleich zur Adsorption auf Ag(100) ist die vertikale Wechselwirkung von 6T mit der Au(111)-Oberfläche geringer. Dies führt dazu, dass das metallische Substrat ein unstrukturiertes, planares Templat für die erste 6T-Monolage darstellt. Dies bedingt zwar wie schon auf der Ag(100)-Oberfläche eine flache Adsorptionsgeometrie, die weitere Strukturbildung wird jedoch wesentlich von der Molekül-Molekül-Wechselwirkung bestimmt [2]: In der Sexithiophenmonolage ist eine langreichweitig geordnete Struktur vorherrschend, die spiegelsymmetrisch jeweils in Domänen von rechtshängigen bzw. linkshändigen Molekülen gebildet wird, wie die STM-Aufnahmen in Abb. 2 für eine Domäne zeigen. Die Moleküle bilden eine Reihenstruktur aus, die jedoch nicht kommensurabel mit dem Substrat ist, sondern einer 'point-on-line'-Korrelation zwischen Molekülschicht und Substrat entspricht. Dies führt abhängig von der Chiralität zu einer Verdrehung der Molekülreihen um  $+7^\circ$  bzw.  $-7^\circ$  aus der  $[11\bar{2}]$ -Hochsymmetrierichtung des Au(111)-Substrats, wie in Abb. 2(b) und (c) dargestellt [2].

Die Adsorption von 6T auf der verwandten Au(100)-Oberfläche, die aufgrund ihrer Rekonstruktion ebenfalls eine quasi-hexagonale oberste Au-Lage ausbildet, wurde ebenfalls mit STM untersucht [3]. Dieses System ist interessant, da es aufgrund der Oberflächenstruktur eine Zwischenstellung zwischen der hexagonalen Au(111)- und der Ag(100)-Oberfläche mit quadratischer Einheitszelle einnimmt. Auf dieser Oberfläche konnte gezeigt werden, dass die Adsorption

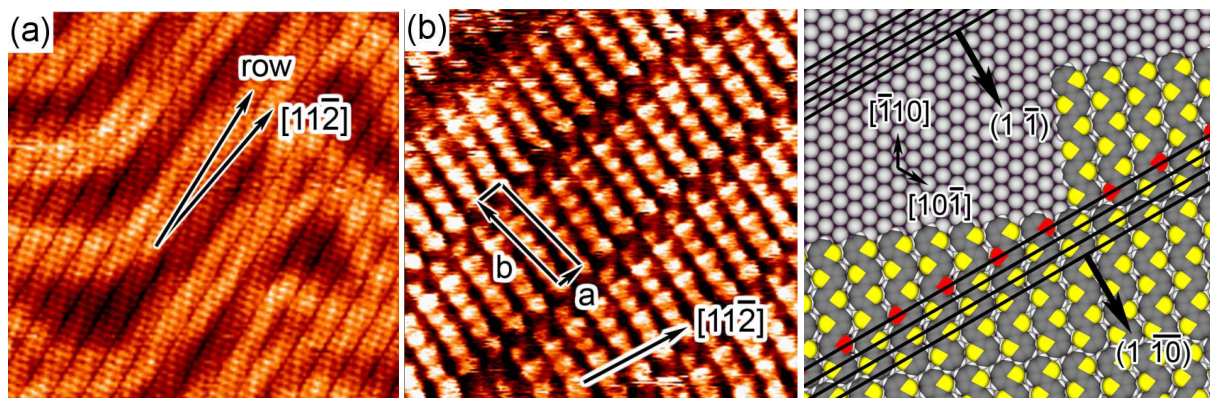


Abb. 2: STM-Aufnahmen von 6T auf Au(111): (a) ( $38 \times 38 \text{ nm}^2$ ,  $-1.5 \text{ V}$ ,  $0.3 \text{ nA}$ ). (b) ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $-0.18 \text{ V}$ ,  $0.6 \text{ nA}$ ). (c) Strukturmodell, das die Molekülausrichtung relativ zum Substrat (grau) veranschaulicht.

von 6T zu einer Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion führen kann [3]. Auf diesen unrekonstruierten (100)-Bereichen werden ausgedehnte 6T-Domänen mit vergleichbaren Strukturen, wie sie auf Ag(100) ausgebildet werden, beobachtet.

Die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion ist jedoch nicht vollständig und es existierend ebenfalls ausgedehnte Bereiche, die eine 6T-Adsorption auf quasi-hexagonal rekonstruierter Au(100)-Oberfläche zeigen. Die Rekonstruktion der obersten Substratlage ist jedoch im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche kontrahiert, was einer Kompression um etwa 5% relativ zur idealen (111)-Oberfläche entspricht. Die linke STM-Aufnahme in Abb. 3 zeigt die Koexistenz

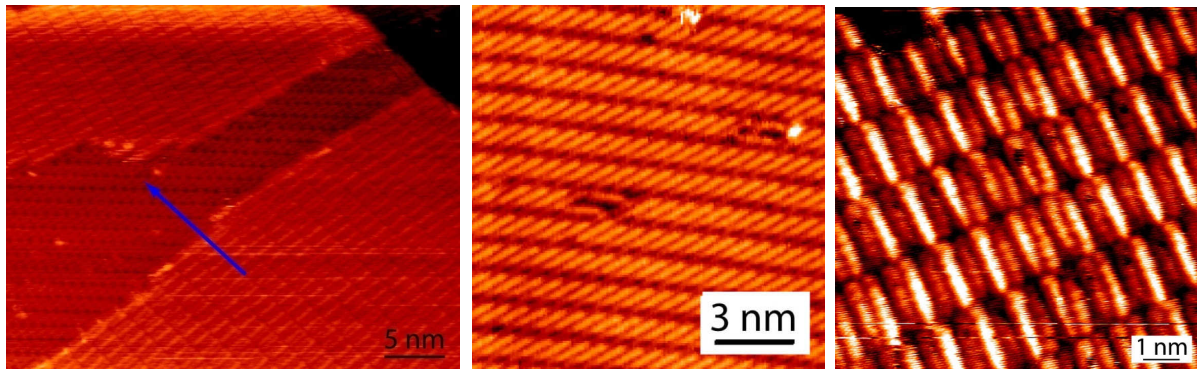


Abb. 3: STM-Aufnahmen von 6T auf Au(100). Links: Koexistenz beider Domänen. Mitte: Adsorption auf unrekonstruierter Oberfläche. Rechts: Adsorption auf rekonstruierter Au(100)-Oberfläche ( $-0.36$  V,  $2.2$  nA).

der rekonstruierten und unrekonstruierten Oberflächenbereiche mit den beiden charakteristischen 6T-Strukturen, die in Abb. 3 (b) und (c) vergrößert dargestellt sind. Bei erhöhten Temperaturen (ab etwa 400 K) kommt es zur Diffusion der Moleküle. Der Einsatz der Diffusion auf den rekonstruierten und den unrekonstruierten Bereichen erfolgt unterschiedlich, was über unterschiedliche 'vertikale' Molekül-Substrat-Wechselwirkungen auf beiden Bereichen erklärt wird.

Ab etwa 450 K kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen Oligomeren in der Monolage. Es handelt sich dabei um einen oberflächeninduzierten Mechanismus, da 6T in Molekülkristallen bei erhöhten Temperaturen nicht reagiert, sondern als intaktes 6T-Molekül desorbiert. Abb. 4 zeigt STM-Resultate der Au(100)-Oberfläche nach Heizen auf 453 K. Bei dieser Temperatur hat die Reaktion nur auf den unrekonstruierten Oberflächenbereichen begonnen. Auf der rekonstruierten Au(100), die eine dagegen reduzierte Molekül-Substrat-Wechselwirkung zeigt, setzt die chemische Vernetzung erst bei etwa 100 K höheren Temperaturen ein [4]. Auch dies unterstreicht den oberflächeninduzierten Charakter der chemischen Reaktion zwischen Oligomeren. Auch auf Au(111) und Ag(100) wurden ähnliche thermische Reaktionen in der 6T-Monolage gefunden, die bis zur weitgehenden Vernetzung (Polymerisierung) in der zweidimensionalen Molekülschicht führen kann.

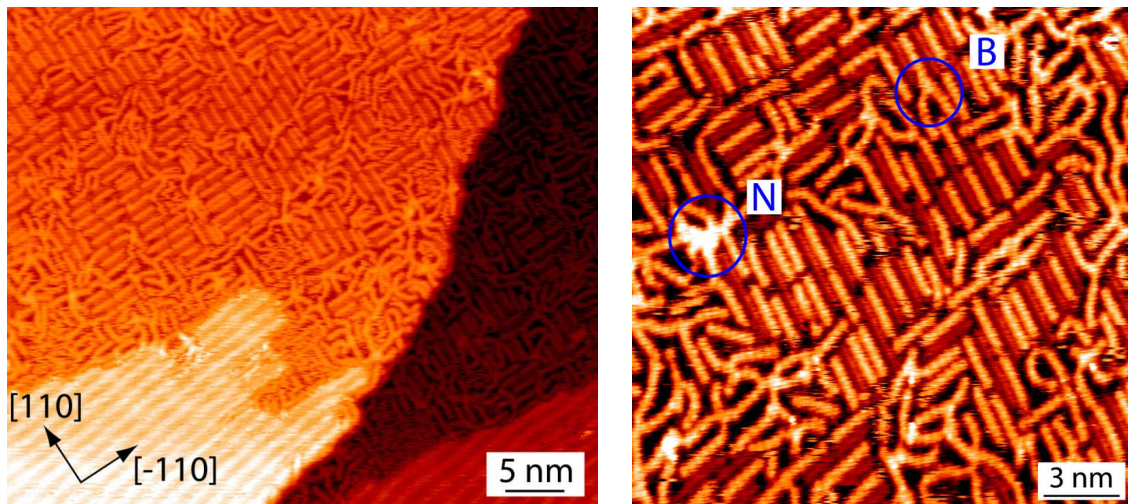


Abb. 4: STM-Aufnahmen von 6T auf Au(100) nach Tempern auf 453 K. Links: Übersichtsbild mit überwiegend unrekonstruierten Bereichen. Rechts: Reaktion einzelner Moleküle mit Ausbildung von Verzweigungen (B) und Knoten (N). (-0.61 V, 1.0 nA).

#### b) Oligomerschichten auf ferroelektrischen Oberflächen

Für die Untersuchung der Adsorption und Strukturbildung von 6T auf nicht-metallischen Oberflächen wurde das bei Raumtemperatur ferroelektrische Substrat BaTiO<sub>3</sub> gewählt. Abbildung 5(a) zeigt den zwischen zwei Wolframdrähten gehaltenen BaTiO<sub>3</sub>-(111)-Einkristall nach Multilagenadsorption von 6T.

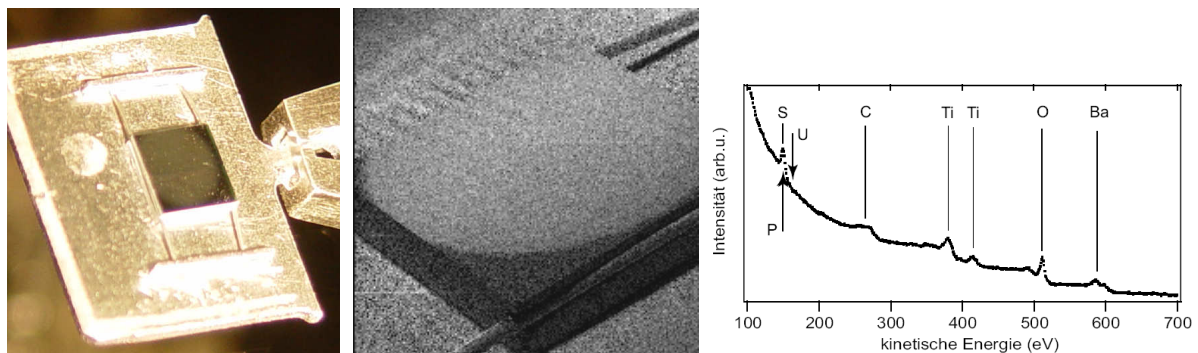


Abb. 5: Foto des BaTiO<sub>3</sub>(111)-Einkristalls nach Aufdampfen von 6T. Deutlich ist das Abbild der kreisrunden Verdampferblende zu erkennen. Mitte: Raster-Auger-Mikroskopie des bedampften Einkristalls im Bereich der Schwefel-LMM-Linie. Rechts: entsprechendes Auger-Elektronenspektrum.

Auf dem Substrat ist der kreisförmige Bereich des bedampften Substrats, der sich durch die Blende in der verwendeten Knudsenzelle ergibt, optisch zu erkennen. Zum Vergleich zeigt Abb. 5(b) die Probe in einem Übersichtsbild mit Raster-Auger-Mikroskopie (SAM; mit Kontrast des Schwefel LMM-Übergangs

bei 149 eV). Auch hier erkennt man eine homogene kreisförmige 6T-Schicht. Das dazugehörige Auger-Spektrum ist in (c) wiedergegeben und identifiziert 6T auf BaTiO<sub>3</sub>. Auch für eine Monolagenbedeckung von 6T auf BaTiO<sub>3</sub>(111) lässt sich mittels Rumpfelektronenspektroskopie (XPS) die Adsorption von 6T durch energetische Position und Intensität der charakteristischen C 1s, S 2p<sub>3/2</sub> und S<sub>2p</sub><sub>1/2</sub> Linien bestimmen.

Für die Charakterisierung der ferroelektrischen Domänenstruktur an der BaTiO<sub>3</sub>-Oberfläche konnte die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) unter Verwendung eines durchstimmbaren UV-Femtosekunden-Lasersystems eingesetzt werden. Bei Anregung mit Photonenenergien knapp oberhalb der mittleren Austrittsarbeit ergibt sich ein hoher Kontrast unterschiedlicher ferroelektrischer Domänen, wie in Abb. 6 für eine Abfolge von 90°-a-c-Domänen für die BaTiO<sub>3</sub>(100)-Oberfläche gezeigt ist. Das hierfür eingesetzte und in weiten Bereichen durchstimmbare fs-Lasersystem konnte jedoch erst im

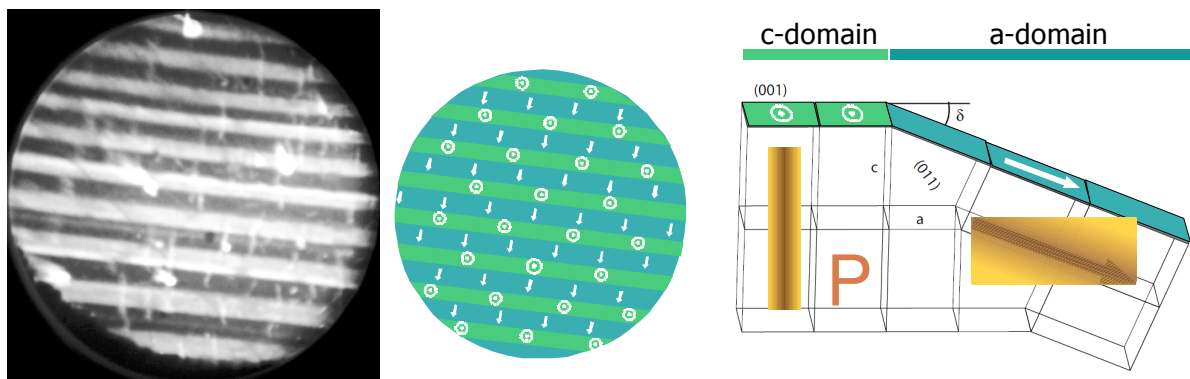


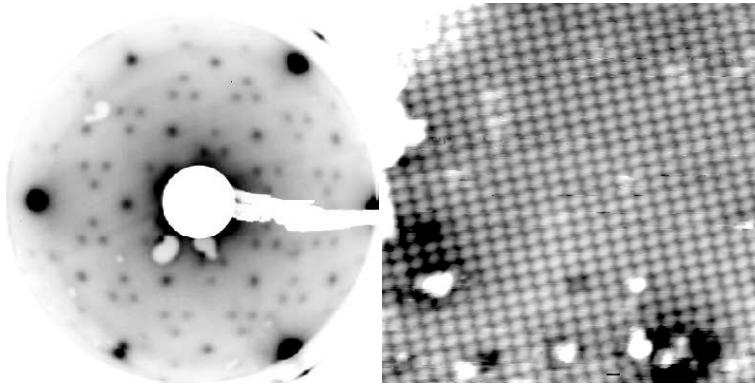
Abb. 6: PEEM-Aufnahme der ferroelektrischen 90°-a-c-Domänenstruktur von BaTiO<sub>3</sub>(100). Anregung mit Laserpulsen (50 fs,  $\lambda=275$  nm), Field-of-View 150  $\mu$ m. Rechts: Modell der a-c-Domänenstruktur ( $\delta = 0.7^\circ$ ).

letzten Drittel der Förderperiode (HBFG-Beschaffung) in Betrieb genommen werden, was einen weitergehenden Einsatz noch nicht möglich machte. Die hier gezeigt Kombination von ortsauflösender Mikroskopie und fs-Laseranregung stellt eine sehr effiziente Methode dar, um neben der statischen Domänenstruktur zukünftig auch die Domänendynamik abzubilden.

Die Handhabung der sehr spröden BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle, insbesondere bei der Präparation von reinen und atomar glatten Oberflächen durch Ionenbeschuss und Tempern bis zu Temperaturen von 1200°C, erwies sich als schwierig und führte zu häufigem Bruch der Einkristalle. Es wurde daher nach ersten Experimenten zur 6T-Adsorption auf BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen eine alternative Präparationsmethode durch Abscheidung von dünnen, epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>-

Schichten auf Pt(111)- und Pt(100)-Einkristallen mittels Magnetron-Sputterdeposition entwickelt. Für diese dielektrischen Schichten erwartet man eine nanoskopische ferroelektrische Domänenstruktur im Gegensatz zum Einkristall, der Domänengrößen im Bereich von  $\mu\text{m}$  bis zu  $\text{mm}$  (siehe Abb. 6) aufweist. Die hohe Qualität der epitaktischen gewachsenen Schichten zeigen STM-Untersuchungen, wie exemplarisch in Abb. 7 für eine etwa 5 ML dicke  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Schicht auf Pt(111) dargestellt. Wesentlich für die erfolgreiche Deposition epitaktischer Schichten waren die

Abb. 7: LEED (links) und STM einer 2nm  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht auf Pt(111), die sich durch eine rechteckige Einheitszelle,  $(4,2/0,4)$  in Matrixnotation, beschreiben lassen. LEED: 60eV. STM:  $20 \times 20 \text{nm}^2$ ; 0.2nA; 3V.



Bestimmung der Schichtstöchiometrie mittels XPS und deren entsprechende Korrektur im Sputterdepositionsprozess. s. Abb. 7 zeigt atomar aufgelöst die Struktur nach Tempern auf 1150

K, was zu einer Reduktion der  $\text{BaTiO}_3$ -Oberfläche führt. Nach Oxidation werden je nach Präparation  $(1 \times 1)$ - und  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Strukturen wie für die Oberfläche des Einkristall gefunden. Entsprechend gelang es kürzlich auch stöchiometrische und epitaktisch wohl geordnete  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Schichten auf Pt(100)-Substraten aufzuwachsen. Untersuchungen von Sexithiophenschichten auf der (111)-Oberfläche des  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristalls mit STM erwiesen sich

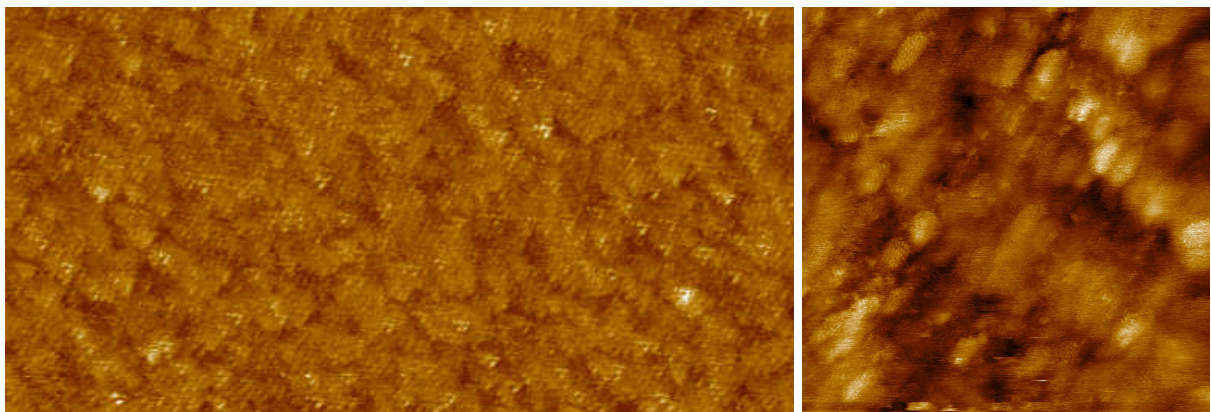


Abb. 8: STM-Aufnahmen von 6T auf einer epitaktischen  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Schicht auf Pt(100). Bildausschnitt links:  $500 \times 250 \text{nm}^2$ , rechts:  $20 \times 20 \text{nm}^2$ .

vermutlich aufgrund der reduzierten Leitfähigkeit des Substrats als schwierig und erlauben keine molekulare Auflösung der 6T-Strukturen in der Monolage. Im Vergleich zu den Ergebnissen auf metallischen Substraten könnte dies auch auf eine schnellere Diffusion der Moleküle bei Raumtemperatur aufgrund einer reduzierten Molekül-Substrat-Wechselwirkung auf BaTiO<sub>3</sub> hinweisen [5]. Hier sind zukünftige Messungen mit einem Tieftemperatur-STM notwendig, das im Berichtszeitraum nicht zur Verfügung stand. Vielversprechend sind zudem erste Messungen von 6T auf den epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten, die Hinweise auf eine nicht-planare Adsorption von 6T in der Monolage liefern. Abb. 8 zeigt STM-Bilder nach 6T-Adsorption auf einer 5ML dicken BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schicht. Zu erkennen ist eine granulare Adsorbatschicht, die in höherer Auflösung (Abb. 8, rechts) kompatibel mit einer teilgeordneten, aufrechten 6T-Adsorption ist. Hier sind aber weitere Untersuchungen notwendig, um dies zu bestätigen.

- [1] K. Duncker, M. Kiel, A. Höfer, and W. Widdra; Phys. Rev. B 77, 155423 (2008).
- [2] M. Kiel, K. Duncker, C. Hagendorf, and W. Widdra; Phys. Rev. B 75, 195439 (2007).
- [3] A. Höfer, K. Duncker, M. Kiel, and W. Widdra; Phys. Rev. B (submitted) (2009).
- [4] A. Höfer; Wachstum von alpha-Sexithiophen auf Au(001); Diplomarbeit Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2007.
- [5] M. Kiel; Wachstum von alpha-Sexithiophen auf Au(111) und BaTiO<sub>3</sub>(111); Diplomarbeit Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2006.

### **5.2.2. Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen**

#### **1. Begutachtete Veröffentlichungen**

K. Duncker, M. Kiel, A. Höfer, and W. Widdra  
Commensurate surface structures and concerted cis-trans-isomerization within ordered monolayers of alpha-sexithiophene on Ag(100)  
Phys. Rev. B 77, 155423 (2008).

M. Kiel, K. Duncker, C. Hagendorf, and W. Widdra  
Molecular structure and chiral separation in alpha-sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy  
Phys. Rev. B 75, 195439 (2007).

## 2. Eingereichte Veröffentlichungen

A. Höfer, K. Duncker, M. Kiel, and W. Widdra

Partial lifting of surface reconstructions by organic molecules: An STM study of Sexithiophen on Au(001)

Phys. Rev. B (submitted, 20.02.2009).

### 5.3. Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von *01/2006 -12/2008* gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2006	41.400 €	10.000 €		51.400 €
2007	41.400 €	7.000 €		48.400 €
2008	41.400 €	7.000 €		48.400 €
<b>Summe</b>	<b>124.200 €</b>	<b>24.000 €</b>		<b>148.400 €</b>

### 5.3.1. Personal im Teilprojekt

	<b>Name, akad. Grad, Dienststellung</b>	<b>engeres Fach des Mitarbeiters</b>	<b>Institut der Hochschule oder der außer- univ. Einrichtung</b>	<b>im SFB tätig von (Monat/ Jahr) bis (Monat/ Jahr)</b>	<b>Entgeltg ruppe</b>
<b>Grundausrüstung</b>					
wissenschaftl. Mitarbeiter  (einschl. Hilfskräfte)	Widdra, Wolf, Prof. Dr., Univ. Prof. Hagendorf, Christian, Dr., wiss. Mitarbeiter Duncker, Klaus, Dipl. Phys., wiss. Mitarbeiter Schindler, Michael, PD Dr. habil, wiss. Mitarbeiter	Exp. Phys.  Exp. Phys.  Exp. Phys.  Exp. Phys.	FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik  FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik  FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik  FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik	bis 03/2007	
nichtwissenschaftl. Mitarbeiter	Kulla Ralf, Forschungsingenieur				
<b>Ergänzungsausstattung</b>					
wissenschaftl. Mitarbeiter  (einschl. Hilfskräfte)	Kiel, Mario, Dipl. Phys., wiss. Mitarbeiter Meinel, Klaus, Dr. wiss. Mitarbeiter	Exp. Phys.  Exp. Phys.	FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik  FG Oberflächen- und Grenzflächenphysik	04/2006 bis 05/2007  06/2007 bis 12/2008	0,5 BAT IIa  BAT IIa