

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Polythiophen-Molekülen auf idealen Oberflächen

DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn Erik Schreck, geb. Kohl

geb. am 10.05.1990 in Wolfen
(jetzt: Bitterfeld-Wolfen)

Gutachter

1. Prof. Dr. Wolf F. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Norbert Koch (Humboldt Universität zu Berlin)

Tag der Verteidigung: 26.05.2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Rastertunnelmikroskopie	4
2.1.1	Tunnelstrom	4
2.1.2	Messungen bei konstantem Tunnelstrom	9
2.1.3	Tunnelspektroskopie	12
2.1.4	Einordnung	13
2.2	Elektrospray-Deposition	14
2.3	Versuchsaufbau und Ablauf	16
2.3.1	Versuchsablauf	17
2.4	Quantitative Beschreibung von Polymeren auf Oberflächen	18
2.5	Poly(3-hexylthiophene)	25
2.6	Substrate	27
2.6.1	Ag(111)	28
2.6.2	Au(001)	29
2.6.3	Graphen / Ru(0001)	29
3	Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen	32
3.1	Übersicht der Strukturbildung von P3HT auf Ag(111)	32
3.2	Übersicht über die Strukturbildung von P3HT auf Au(001)	37
3.3	Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss	44
3.3.1	Extraktion der Kettenparameter	44
3.3.2	Ensemblegrößen für P3HT auf Ag(111) und Au(100)	47
3.3.3	Monomeraufgelöste Strukturzuordnung	59
3.3.4	Anpassung experimenteller Daten mit geometrischen Modell	63
3.3.5	Hypothese konstanter trans-cis-Wahrscheinlichkeit	70
4	Polymer-Polymer Wechselwirkung	75
4.1	Aggregation auf Ag(111)	75
4.1.1	Kontakt, Seitenketten und Ordnung	76
4.1.2	Winkel und Strukturdefekte	79
4.2	Aggregation auf Au(001)	88
5	Rastertunnelspektroskopie unbesetzter und besetzter Zustände	93
5.1	$Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Au(001)	94
5.2	$Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Ag(111)	96
5.3	$I(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Ag(111)	97
5.4	$Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Graphen / Ru(0001)	99
5.5	Korrelation zwischen Austrittsarbeit und LUMO	103

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	105
Literaturverzeichnis	108
Anhang	115
Eidesstattliche Erklärung	121
Lebenslauf	122
Publikationsliste	123
Danksagung	124

1 Einleitung

Polymere sind Stoffe, die aus immer gleich aufgebauten Untereinheiten, den Monomeren, bestehen. Diese werden zu langen Ketten oder Netzwerken zusammengefügt und können viele unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Bis zu den bahnbrechenden Arbeiten von Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa nahm man an, dass alle Polymere, wie zum Beispiel auch Polyethylen (PE, Monomer C_2H_4), den elektrischen Strom nicht leiten können, also Isolatoren sind [1, S. 287]. Sie erhielten im Jahr 2000 den Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere [2].

Konjugierte Polymere weisen entlang ihrer Hauptkette abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen auf. Diese Strukturen führen zur Ausbildung von π -Orbitalen, deren Elektronen delokalisiert sind. Diese Ladungsträger sind für die Leitung des elektrischen Stromes verantwortlich. Durch geeignetes Doping erreichen einige Polymere mit Metallen vergleichbare Leitfähigkeiten [3]. Ohne Doping besitzen sie meist halbleitende Eigenschaften. Sie finden ihre Hauptanwendung als Bestandteil elektronischer Geräte, wobei sie in dünnen Schichten zum Einsatz kommen. Im Jahre 2022 hat ein großer Teil der Weltbevölkerung bereits einmal ein Mobiltelefon mit einem OLED-Bildschirm (engl. organic light emitting diode) in den Händen gehalten [4].

Besonders drei Bauteilkategorien finden in der wissenschaftlichen Literatur immer wieder hohe Aufmerksamkeit: Organische Feldeffekttransistoren (OFET, engl. organic field effect transistor)[5, 6], organische Leuchtdioden (OLED) [7] und organische Solarzellen (OPC, engl. organic photovoltaic cell) [8, 9].

Gegenüber Bauteilen und Geräten, die auf anorganischen Halbleitern basieren, verspricht man sich von organischen Halbleitern eine Reihe von Vorteilen: Heeger sprach von transparenten Elektroden, leitenden Stoffen, die aus einer Lösung heraus verarbeitbar sind (kostengünstig, skalierbar) und halbleitenden Polymeren, deren Bandlücken (und somit ihre optischen Eigenschaften) durch chemische Modifikation maßgeschneidert werden können [3]. Doch auch neue Bauformen (leicht, biegsam, faltbar, großflächig glatt) und biokompatible Elektronik sind interessante Anwendungsfelder [10].

Anorganische Feldeffekttransistoren bilden den Kern einer jeden gebräuchlichen CPU (engl. central computing unit), also dem Herzstück eines Computers, ohne die unser Alltag nicht möglich wäre. Seit Jahrzehnten vervielfältigt sich die Anzahl der Transistoren auf einer festen Fläche von Jahr zu Jahr entsprechend einem Trend, der umgangssprachlich als „Moore’s Law“ [11] bekannt ist. Diese immerwährende Miniaturisierung führt bereits heute zu Strukturen im Nanometerbereich und stellt besondere Anforderungen an physikalische Prozesse und Herstellungsverfahren.

Auch die organischen Halbleiter werden in Form von ultra-dünnen Filmen verarbeitet. Oft sind sie Teil einer Multilagenarchitektur und stehen in Kontakt zu Elektroden oder anderen funktionalen Schichten. Doch je kleiner ein Film wird,

1 Einleitung

desto mehr resultieren seine Eigenschaften aus einer Kombination der Merkmale der Grenzschichten und den Kennzeichen des Films selbst. Je nach Materialkombination an der Grenzschicht können die Eigenschaften im Vergleich zum Volumenfilm (engl. bulk film) abweichen.

Die Eigenschaften eines Polymerfilms können von der Präparation abhängig sein. Unterschiedliche Präparationen können zu unterschiedlichen internen Filmstrukturen führen, die unterschiedliche Eigenschaften haben.

Die Gründe hierfür liegen in der Physik der Polymere selbst. Mit steigender Kettenlänge nehmen die vom Polymer annehmbaren Konformationen zu, was zu sehr unterschiedlichen räumlichen Ausdehnungen führt. Kurze Polymere ähneln in ihrer Form kleinen Stäbchen, längere Moleküle werden häufig mit Würmern (vgl. *worm-like chain model* [12, S. 56]) verglichen und sehr lange Polymere nehmen meist die Form eines Knäuels an. Was „lang“ und „kurz“ ist, hängt vom Verhältnis der Konturlänge eines Polymers zu seiner Persistenzlänge ab. Beide Größen werden später genauer eingeführt. Die Nobelpreisträger Paul J. Flory (Chemie-Nobelpreis 1974 [13]) und Pierre-Gilles de Gennes (Physik-Nobelpreis 1991 [14]) haben in diesen Bereichen grundlegende Arbeiten verrichtet.

Einer der am häufigsten untersuchten Vertreter konjugierter Polymere ist das Poly(3-hexylthiophen), kurz P3HT [15, 16]. Es vereint die hoffnungsvollen Eigenschaften, die man sich von dieser Stoffklasse wünscht. Es ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gut lösbar, es besitzt potenziell hohe Ladungsträgermobilität, ist ein p-Halbleiter mit einer Bandlücke im Elektronenvoltbereich und wurde häufig auf seine Eignung als Bestandteil in OFETs, OLEDs und OPCs untersucht. Es gilt als eine Art Referenzmaterial. P3HT zählt zu den semikristallinen Polymeren. Das bedeutet, dass es keine Schichten aus wohlgeformten Kristallen bildet, sondern kristalline und amorphe Bereiche gemeinsam vorliegen. Abhängig von der Orientierung der kristallinen Bereiche wurden unterschiedliche Ladungsträgermobilitäten festgestellt [17]. Die innere Struktur des Films hat also direkte Folgen für die nutzbaren Eigenschaften [18]. Welche Präparationsbedingungen zu den optimalen Eigenschaften führen, ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung.

Der überwiegende Teil der Forschung an P3HT spielt sich an der Untersuchung dünner Filme ab. Welchen exakten Einfluss unterschiedliche Substrate auf die Morphologie dieser Polymer-Schichten haben, ist bisher kaum untersucht und auch welche Prozesse sich an der Grenzschicht zu einer Elektrode (z.B. einem Metall) abspielen, ist noch unzureichend bekannt [19].

Für die Untersuchung von Filmen im Monolagen- und Submonolagenbereich eignet sich die Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. scanning tunneling microscopy, Binnig und Rohrer, Physik-Nobelpreis 1986 [20]) hervorragend. Seit dem Jahr 2000 sind einige STM-Studien erschienen, die P3HT-Filme zum Inhalt hatten. Sie beschäftigten sich vor allem mit der Struktur der Submonolagen von P3HT auf dem HOPG-Substrat [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Auf diesem Substrat bildet P3HT hochgeordnete, am Substrat ausgerichtete Strukturen. Nur sehr wenige Untersuchungen fanden auf Au(111) [29, 30] und Si(100) [31] statt. Auf Au(111) wurden ungeordnete, „kurvige“ Strukturen vorgefunden, während auf Si(100) einzelne Polymere deponiert und dargestellt wurden. In allen Arbeiten steht die Bildung von Strukturen, die Ausrichtung zum Substrat und die elektronische Struktur der Filme im Vordergrund.

Die vorliegende Arbeit soll das bekannte Wissen in diesem Bereich erweitern, indem

die Strukturen von P3HT-Polymeren an verschiedenen Grenzschichten systematisch untersucht werden. So werden erstmals P3HT-Polymere auf den Substraten Ag(111), Au(001) und Graphen/Ru(0001) abgebildet. Die Kombination aus STM bei 80 K und Ultrahochvakuum (UHV) zusammen mit Elektrospray-Deposition (Fenn, Chemie-Nobelpreis 2002 [32]), führt zu hochauflösende Aufnahmen individueller Moleküle und sogar deren Seitenketten. Der daraus resultierende Datensatz hunderter Polymere für jeweils Ag(111) und Au(001) ermöglicht einen bis heute einmaligen statistischen Vergleich der Polymerstrukturen auf beiden Oberflächen. Des Weiteren findet eine Auswertung der Submonolagen-Strukturen auf Au(001) und Ag(111) und die Untersuchung der elektronischen Struktur aller drei Substrate mit Rastertunnelspektroskopie (STS, engl. scanning tunneling spectroscopy) statt.

Die Arbeit gliedert sich dabei in vier Kapitel. Im ersten Kapitel werden die Grundlagen der Mess- und Präparationsverfahren, sowie Hintergründe der Beschreibung individueller Polymere eingeführt.

Das zweite Kapitel fokussiert sich auf eine statistische Beschreibung individueller Polymere in Abhängigkeit von Substrat und Konturlänge. Über die Auswertung der STM-Messungen erhält man einen direkten Zugang zu Größen wie dem End-End-Abstand und dem Gyrationradius ohne Modellannahmen machen zu müssen. Auch der Wert der Persistenzlänge wird in diesem Zusammenhang diskutiert. Hier steht die Wechselwirkung zwischen individuellem Polymer und Substrat im Zentrum. Die experimentellen Beobachtungen werden durch Simulationen ergänzt.

Im dritten Kapitel wird der Einfluss der Substratoberflächenstrukturen auf die Strukturen innerhalb von P3HT-Ansammlungen vorgestellt. Abhängig vom Substrat können die Polymere innerhalb der Inseln in unterschiedlichem Ausmaß geordnete Domänen bilden.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der STS-Messungen präsentiert. Für alle Substrate konnten charakteristische P3HT-Zustände ermittelt werden.

2 Grundlagen

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM) ist ein Verfahren zur Messung der Oberflächentopologie. Dabei wird eine Spitze bis auf einen Abstand d von wenigen zehntel Nanometern an die Probenoberfläche herangeführt. Besteht zwischen Spitze und Probe ein Spannungspotential U_{Gap} bildet sich ein Tunnelkontakt aus und ein Tunnelstrom I_T fließt. Je nach Anwendung werden Spannungen im unteren Kleinspannungsbereich verwendet. Der Tunnelstrom ist nicht linear vom Abstand abhängig und nimmt bei Annäherung an die Probe zu. Die Stromwerte liegen typischerweise im Größenordnungsbereich von hundertstel Nanoampere bis hundertstel Mikroampere. Durch Abrastern der Oberfläche mit der Tunnelspitze kann ein dreidimensionales Bild der Oberflächengeometrie berechnet werden. Dabei entspricht das Messvolumen dem eines flachen Quaders, dessen Breite und Tiefe Maße von wenigen Nanometern bis Mikrometern erreichen können, während seine Höhe im Bereich zwischen hundertstel Nanometern bis zehntel Mikrometern liegt. Die Messung von Höhenunterschieden ist prinzipiell genauer möglich als die Messungen von Entfernungen.

2.1.1 Tunnelstrom

Bei einem Tunnelkontakt handelt es sich um ein Phänomen, dass nur mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden kann. Sind Tunnelspitze und Probe nicht in mechanischem Kontakt, kann nach klassischer Sichtweise, kein Stromfluss stattfinden. Das Vakuum in der Lücke zwischen Tunnelspitze und Probe stellt eine Potentialbarriere dar, die nur überwunden werden kann, wenn die Energie eines eintreffenden Teilchens E größer als die Potentialbarriere E_B ist. Ansonsten würde das Teilchen (in diesem Fall Elektronen) an der Barriere reflektiert.

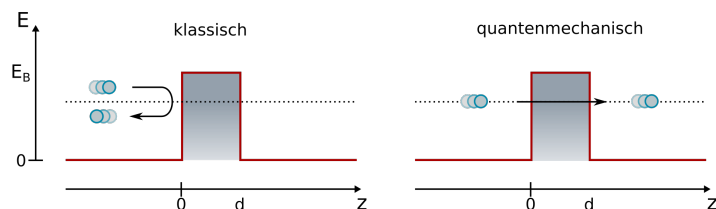


Abbildung 2.1: Elektron trifft eine Potentialwand in klassischer Physik (links) und Quantenmechanik (rechts). Die Energie des Elektrons ist kleiner als die Energie E_B , die zur Überwindung nötig wäre. Klassisch wird das Elektron reflektiert. Quantenmechanisch besteht eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron die Barriere durchquert.

An dieser Stelle sollen nur die relevanten Ergebnisse der STM-Theorie wiedergegeben werden. Sie folgen in ihrer Darstellung dem Lehrbuch von Voigtländer [33]. Wurden Formeln aus anderen Quellen verwendet sind sie durch ein entsprechendes Zitat gekennzeichnet.

Den Anfang macht das quantenmechanische Modell der endlichen Barriere in einer Dimension (engl. One-Dimensional Potential Barrier Model). Dabei wird der quantenmechanische Zustand des tunnelnden Elektrons mit Hilfe einer Wellenfunktion Ψ beschrieben. Dieses Modell beschreibt den Zustand des Elektrons an drei Orten: I Vor der Barriere, II innerhalb der Barriere und III nach der Barriere. Die Änderungen der Zustände werden mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_B(\mathbf{r}, t) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad [33, \text{S. 279}]. \quad (2.1)$$

\hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, i die imaginäre Einheit, \mathbf{r} ist ein komplexer Ortsvektor, m die Masse eines Elektrons, t die Zeit und Δ der Laplace-Operator.

Für Distanzen im Subnanometerbereich und Teilchenenergien, die unterhalb der Barriereenergie liegen, kann ein Transmissionsfaktor T bestimmt werden. Er gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man ein Elektron am Ende der Barriere (Bereich III) erwarten kann. Unter Verwendung kleiner Approximationen (siehe Details in [33]) ergibt sich T zu:

$$T = \frac{16 E (E_B - E)}{E_B^2} \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_B - E)} \right) \quad [33, \text{S. 282}]. \quad (2.2)$$

Für ein Elektron im Metall entspricht E der Fermienergie E_F . Die Höhe der Potentialbarriere E_B wiederum entspricht der Vakuumenergie E_{vac} , die benötigt wird um ein Elektron im Grundzustand vom Atom zu trennen. Somit entspricht der Term $(E_B - E) = (E_{\text{vac}} - E_F)$ der Austrittsarbeit Φ . Der Tunnelstrom selbst ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Barriere überwindet:

$$I_T \propto T \propto \exp \left(-\text{const.} \cdot d \sqrt{\Phi} \right) \quad . \quad (2.3)$$

Die nichtlineare Abhängigkeit des Tunnelstroms nach Gleichung 2.3 erklärt die Fähigkeit eines Rastertunnelmikroskops auch noch auf Höhenunterschiede im Picometerbereich empfindlich zu sein. Bereits kleine Änderungen im Spitze-Probe-Abstand führen zu einer deutlichen Veränderungen im Tunnelstromsignal. Der Tunnelstrom an sich ist klein, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Barriere überwindet, ebenfalls klein ist. Aus diesem Grund müssen qualitativ hochwertige Vorverstärker benutzt werden, um den Tunnelstrom in ein verwertbares Spannungssignal zu übertragen.

Das gerade beschriebene Barrierenmodell erklärt zwar die hohe Abstandsauffö- sungsung, aber lässt wesentliche Eigenschaften von Probe und Spitze außen vor. Eine vollständigere Beschreibung des Tunnelstrom liefert das *Bardeen-Modell*. Es bezieht die energieabhängigen Anfangs- und Endzustände der Elektronen, sowie eine Verschiebung der Zustände durch ein äußeres Potential (Tunnelspannung U_{Gap}) mit ein. Der resultierende Tunnelstrom ergibt sich nach diesem Modell als Summe über den Beitrag der Elektronen, die von initialen Spitzenzuständen $\psi_{\text{Spitze } i}(\mathbf{r})$ in finale

2 Grundlagen

Probenzustände $\psi_{\text{Probe } f}(\mathbf{r})$ gleicher Energie $\delta(E_{\text{Probe } f} - E_{\text{Spitze } i})$ elastisch streuen. Dabei können nach dem Pauli-Prinzip nur Elektronen besetzter Anfangszustände in freie Endzustände übergehen. Der Tunnelstrom ergibt sich wie folgt:

$$I_{\text{T}} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_{\text{Probe } f} - E_{\text{Spitze } i}) \quad [33, \text{S. } 291]. \quad (2.4)$$

Der Beitrag der Elektronen, die von einem Zustand zum anderen übergehen, ist durch Auswertung des Matrixelementes M_{fi} der Form

$$M_{fi} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{\text{Probe/Spitze}}} \psi_{\text{Spitze } i}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\text{Probe } f}^*(\mathbf{r}) - \psi_{\text{Probe } f}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\text{Spitze } i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{S} \quad (2.5)$$

gegeben [33, S. 290]. Es ist das Ergebnis zeitabhängiger Störungstheorie unter der Annahme schwach miteinander gekoppelter Elektroden.

In der Praxis wird häufig eine energieabhängige Näherung des Bardeen-Modells verwendet. In diesem lassen sich die experimentellen Parameter besser mit den Einflussgrößen des Tunnelstroms in Verbindung bringen. Hierzu wird die Abhängigkeit des Matrixelementes von den konkreten Wellenfunktionen durch eine Abhängigkeit von der Energie ersetzt. Dies ist möglich, da jede Wellenfunktion einer festen Energie zugeordnet werden kann. Kurz:

$$M_{fi}(\psi_{\text{Probe } f}^*(\mathbf{r}), \psi_{\text{Spitze } i}(\mathbf{r})) = M(E_{\text{Probe } f}, E_{\text{Spitze } i}) = M(E_{\text{Probe } f}) \quad . \quad (2.6)$$

Um zur Näherung zu kommen, wird in einem ersten Schritt die Zustandsdichte ρ als Parameter eingeführt. Sie stellt eine Verteilungsfunktion dar, aus der die Anzahl valider Zustände berechnet werden kann. Gleichung 2.4 erhält die Form:

$$I_{\text{T}} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_{\text{FProbe}}}^{E_{\text{FTip}}} \rho_{\text{Spitze}}(\varepsilon) \rho_{\text{Probe}}(\varepsilon) |M(\varepsilon)|^2 \, d\varepsilon \quad [33, \text{S. } 293]. \quad (2.7)$$

In einem nächsten Schritt wird der untersuchte Energiebereich auf die Fermie-Energie $E_{\text{FProbe}} \approx 0 \text{ eV}$ der Probe referenziert:

$$I_{\text{T}} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{\varepsilon U_{\text{Gap}}} \rho_{\text{Spitze}}(\varepsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\varepsilon) |M(\varepsilon)|^2 \, d\varepsilon \quad [33, \text{S. } 293]. \quad (2.8)$$

Das Matrixelement wird zu:

$$M(\varepsilon) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_{\text{Probe/Spitze}}} \psi_{\text{Spitze}}(\mathbf{r}, \varepsilon) \nabla \psi_{\text{Probe}}^*(\mathbf{r}, \varepsilon) - \psi_{\text{Probe}}^*(\mathbf{r}, \varepsilon) \nabla \psi_{\text{Spitze}}(\mathbf{r}, \varepsilon) \, d\mathbf{S} \quad , \quad (2.9)$$

siehe [33, S. 294]. Gleichung 2.8 macht deutlich, dass der Tunnelstrom nicht nur vom Abstand, sondern auch von der Zustandsdichte von Spitze und Probe abhängt. Nur ist in dieser Gleichung die Abstandsabhängigkeit nicht mehr gut zu erkennen, da sie Teil des Matrixelementes $M(\varepsilon)$ ist.

Für das Modell einer Tunnelbarriere in einer Dimension können die Matrixelemente explizit ausgerechnet werden. Dabei werden für die Gestalt der Wellenfunktionen innerhalb der Barriere folgende Gleichungen angenommen:

$$\psi_{\text{Spitze}}(z) = \psi_{\text{Spitze}}(0) e^{-z\sqrt{2m\Phi}/\hbar} \quad (2.10)$$

und

$$\psi_{\text{Probe}}(z) = \psi_{\text{Probe}}(d) e^{(z-d)\sqrt{2m\Phi}/\hbar} \quad [33, \text{S. 294}]. \quad (2.11)$$

Außerdem wird eine Rechteckbarriere verwendet. Die Energieabhängigkeit findet ihren Weg in die Gleichung über den Parameter Φ , der als Austrittsarbeit interpretiert werden kann. Analog zum Beispiel der Tunnelbarriere in einer Dimension am Anfang dieses Abschnitts gilt $\Phi = (E_B - E)$. Hier entspricht Φ also der Barrierrhöhe. Die Auswertung der Gleichungen führt zur Erkenntnis, dass $M(\varepsilon)^2$ dem Transmissionsfaktor $T(\Phi, d)$ gleichkommt. Es ergibt sich:

$$M(\varepsilon)^2 = T(\Phi, d) = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \psi_{\text{Spitze}}(0) \psi_{\text{Probe}}(d) A e^{-d\sqrt{2m\Phi}/\hbar} \quad [33, \text{S. 295}] \quad (2.12)$$

Hierbei entspricht A der Fläche des Tunnelkontaktes. Gleichung 2.12 hat das Problem, dass sie weder unterschiedliche Austrittsarbeiten von Probe und Spitze, eine angelegte Tunnelspannung oder die tatsächliche Energie eines tunnelnden Elektrons berücksichtigt. Um die Punkte mit aufzunehmen, muss das einfache Modell einer Rechteckbarriere durch eine trapezförmige Barriere ersetzt werden. Daraus ergibt sich ein neuer Transmissionsfaktor:

$$T(\varepsilon, U_{\text{Gap}}, d) \propto \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_{\text{Spitze}} + \Phi_{\text{Probe}}}{2} + \frac{eU_{\text{Gap}}}{2} - \varepsilon\right)}\right) \quad [33, \text{S. 297}] \quad (2.13)$$

und Gleichung 2.8 wird zu:

$$I_{\text{T}} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU_{\text{Gap}}} \rho_{\text{Spitze}}(\varepsilon - eU_{\text{Gap}}) \rho_{\text{Probe}}(\varepsilon) T(\varepsilon, U_{\text{Gap}}, d) d\varepsilon \quad [33, \text{S. 298}]. \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 beschreibt den Tunnelstrom in Abhängigkeit experimentell zugänglicher Größen und kann als „Tunnelstromgleichung“ bezeichnet werden. Wie bereits in Gleichung 2.3 betont, hängt der Wert des Tunnelstroms stark vom Spitze-Probe-Abstand d ab. Zusätzlich hat die Wahl der Tunnelspannung U_{Gap} einen Einfluss. Je größer die Spannung, desto mehr Zustände sind am Tunnelprozess beteiligt, was im Allgemeinen zu einer Zunahme des Tunnelstroms führt. Gleichzeitig ist klar, dass bei einer Spannung von $U_{\text{Gap}} = 0$ V auch kein Tunnelstrom fließen kann. Die Wahl von Spitze und Probe gehen in zweifacher Weise in die Gleichung ein. Zum einen bestimmen die Austrittsarbeiten die Energiebarriere. Hohe Austrittsarbeiten stehen für eine hohe Barriere, also für einen reduzierten Tunnelstrom. Zum anderen liefern die energieabhängigen Zustandsdichten (von Struktur der Materialien abhängig) einen wesentlichen Beitrag zum Tunnelstrom. Treffen viele besetzte Zustände auf viele freie Zustände nimmt auch hier I_{T} zu. Es tragen vermehrt Zustände mit höherer Energie bei, da sie eine kleinere Tunnelbarriere „sehen“.

2 Grundlagen

Rastertunnelmikroskopie stellt somit nur scheinbar die Höhe einer Probenoberfläche dar. Durch die energieabhängigen Komponenten des Tunnelstroms gibt sie eher ein Integral der lokalen Zustandsdichten wieder. Dies wird schnell ersichtlich, wenn man den Grenzwert kleiner Spannungen betrachtet. Ausgehend von der Gleichung des Transmissionsfaktors in 2.13 begrenzt eine Verringerung der Tunnelspannung U_{Gap} den verfügbaren Energiebereich für ε . Somit darf man annehmen, dass die mittlere Energie eines tunneldenden Elektrons $\bar{\varepsilon} = (E_{F \text{ Spitze}} + E_{F \text{ Probe}})/2 = eU_{\text{Gap}}/2$ entspricht. Der Austausch von ε gegen $\bar{\varepsilon}$ liefert nun:

$$T(d, U_{\text{Gap}}, \varepsilon) \propto \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} + \frac{eU_{\text{Gap}}}{2} - \varepsilon \right)} \right) \quad (2.15)$$

$$\propto \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} + \frac{eU_{\text{Gap}}}{2} - \bar{\varepsilon} \right)} \right) \quad (2.16)$$

$$\propto \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\Phi} + \frac{eU_{\text{Gap}}}{2} - \frac{eU_{\text{Gap}}}{2} \right)} \right) \quad (2.17)$$

$$T(d) \propto \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m\bar{\Phi}}{\hbar^2}} \right) \quad (2.18)$$

In dieser Näherung ist der Transmissionskoeffizient nur noch vom Abstand abhängig. Für den Tunnelstrom ergibt sich somit:

$$I_{\text{T}} = \frac{4\pi e}{\hbar} T(d) \int_0^{eU_{\text{Gap}}} \rho_{\text{Spitze}}(\varepsilon - eU_{\text{Gap}}) \rho_{\text{Probe}}(\varepsilon) d\varepsilon \quad . \quad (2.19)$$

Geht man zusätzlich von einer konstanten Zustandsdichte der Spitze aus, ist der Tunnelstrom proportional zur Zustandsdichte der Probe bei $E_{F \text{ Probe}}$:

$$I_{\text{T}} \approx \frac{4\pi e^2}{\hbar} T(d) \rho_{\text{Spitze}}(E_{F \text{ Probe}}) \rho_{\text{Probe}}(E_{F \text{ Probe}}) U_{\text{Gap}} \quad \text{bei } U_{\text{Gap}} \ll 1 \quad . \quad (2.20)$$

Dieser Zusammenhang ist besonders spannend, wenn unterschiedliche Materialien auf der Probenoberfläche vorhanden sind, die sich deutlich in ihrer Zustandsdichte unterscheiden. Jeder Stoff liefert dann ein unterschiedliches Tunnelstromsignal, was zu einem anderen Kontrast im Bild führt. Für sehr kleine Tunnelspannungen und konstanten Spitze-Probe-Abstand ist der Tunnelstrom proportional zur Tunnelspannung.

Gleichung 2.14 beschreibt den Tunnelstrom I_{T} nach dem Bardeenmodell in der energieabhängigen Näherung bei einer Temperatur von 0 K. Es handelt sich um die Tieftemperaturnäherung, da die Energien als Stufenfunktionen eingehen. Für endliche Temperaturen wird dieser Sachverhalt besser durch die Fermi-Dirac-Verteilung:

$$f(E - E_F, T) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right)} \quad (2.21)$$

beschrieben. Die Tunnelstromgleichung [33, S. 300] wird zu:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (f(\varepsilon - eU_{\text{Gap}}, T) - f(\varepsilon, T)) \rho_{\text{Spitze}}(\varepsilon - eU_{\text{Gap}}) \rho_{\text{Probe}}(\varepsilon) T(\varepsilon, U_{\text{Gap}}, d) d\varepsilon \quad . \quad (2.22)$$

Je höher die Temperatur ist, desto mehr Zustände von unterschiedlichen Energien tragen zum Tunnelstrom bei. Da elektronische Zustände andersartige räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten haben können, kann eine Beteiligung mehrerer Zustände zu einer lokalen Überlagerung führen. Die Messung wirkt verschwommen und die Auflösung in der xy -Ebene sinkt. Für 0 K geht Gleichung 2.22 in Gleichung 2.14 über.

2.1.2 Messungen bei konstantem Tunnelstrom

Alle als Bild dargestellten STM-Messungen sind im Messmodus bei konstantem Tunnelstrom entstanden. Dabei wird die Tunnelspitze solange an die Probe herangeführt, bis ein voreingestellter Tunnelstrom erreicht wird. Eine Rückkopplungsschleife sorgt über Anpassung des Spitze-Probe-Abstandes für den Erhalt dieses Sollwertes. Wechselt die Tunnelspitze den Ort, ändert sich aufgrund einer anderen Oberflächentopologie der Spitze-Probe-Abstand und die Spitze muss nachgefahren werden. Die Position der Tunnelspitze senkrecht zur Probe wird in Abhängigkeit vom Ort aufgetragen und stellt das STM-Bild dar. Somit werden im Rasterverfahren nicht alle Bildpunkte zur selben Zeit aufgenommen, sondern zeitlich versetzt voneinander.

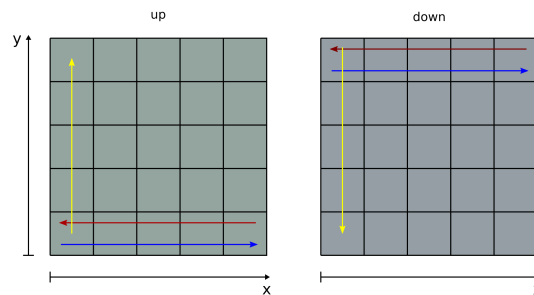


Abbildung 2.2: Rasterprozess eines STM-Bildes. Links der Up-Scan. Rechts der Down-Scan. Rote und blaue Pfeile kennzeichnen jeweils Zeilenscans entlang bzw. entgegen der x -Richtung. Ein gelber Pfeil steht für die Richtung des Zeilenwechsels.

Abbildung 2.2 stellt eine Möglichkeit eines Rasterprozesses dar. Es handelt sich dabei um den Up-Down-Modus. Zunächst wird der Up-Scan auf der linken Seite erläutert. Dabei stellt das große linke Quadrat den Messbereich dar. Jede Kachel innerhalb des Messbereiches symbolisiert einen Pixel bzw. Messpunkt im STM-Bild. Die Messung startet in der linken unteren Ecke. Zunächst wird eine Zeile von links nach rechts gescannt (blauer Pfeil). Dann fährt die Spitze wieder von rechts nach links, bis sie erneut an ihrem Ursprungsort angekommen ist (roter Pfeil). Dann wechselt die Spitze in die nächste Zeile (gelber Pfeil) und wiederholt den Zeilenscan. Diese Vorgänge wiederholen sich, bis der gesamte Messbereich abgetastet wurde. Die Spitze endet im oberen linken Pixel. Das Bild wird somit von unten nach oben aufgebaut.

2 Grundlagen

Soll derselbe Bereich erneut vermessen werden, startet die Spitze nun vom oberen linken Pixel mit einem Down-Scan. Das ist in der rechten Hälfte von Abbildung 2.2 dargestellt. Auch dieser Messvorgang setzt sich aus Zeilenscans in Hin- und Rückrichtung zusammen. Nur erfolgt der Zeilenwechsel eben in negativer y -Richtung. Der Down-Scan endet nun in der unteren linken Ecke, die wiederum als Startposition für einen erneuten Up-Scan dienen kann. Am Ende eines vollständigen Scanvorgangs erhält man ein Vorwärts- und ein Rückwärtsbild.

Diese Art des Bildaufbaus hat mehrere Konsequenzen. So werden Pixel einer Zeile in kurzer Zeit nacheinander aufgenommen. Man spricht von der schnellen Scanrichtung. Da aber erst eine Zeile zweimal gescannt werden muss, bevor es zu einer Änderung der y -Komponente kommt, erfolgt der Scanvorgang in y -Richtung langsamer. Deshalb spricht man von der langsamen Scanrichtung. Pixel, die im fertigen Bild einen kurzen räumlichen Abstand zueinander haben können, wenn sie in unterschiedlichen Zeilen liegen, zu sehr verschiedenen Zeiten aufgezeichnet worden sein. Diese zeitlichen Unterschiede machen eine STM-Messung verwundbar für Verzerrungen. Bewegt sich die Probe relative zur Spitze während des Messvorgangs, können affine und nicht-affine Verzerrungen des Bildes die Folge sein. Es gibt unterschiedliche Ursachen für Verzerrungen wie thermische Drift oder Piezokriechen, auf die hier aber nicht näher eingegangen wird. Diese Verzerrungen lassen sich technisch durch eine gute thermische Abschirmung, aktiv geregelte Kühlung und geschickt gewählte Rasterparameter (Geschwindigkeit, Größe des Messbereiches, Pausen) minimieren. Es ist kaum möglich, sie alle vollständig zu eliminieren. Dies kann zu Fehlinterpretationen von Abständen und insbesondere Winkeln führen.

Aus diesem Grund werden STM-Bilder an bekannten atomaren Strukturen kalibriert. Die Abmessungen periodischer Oberflächenstrukturen kann sehr gut mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) oder der Oberflächenröntgenbeugung charakterisiert werden. Diese Kalibrierung kann dann auch für unbekannte Substrate Verwendung finden.

Neben Störeinflüssen, die bei der Bewegung auf der Oberfläche eine Rolle spielen, kann die Messung des Tunnelstroms selbst durch Störungen beeinflusst werden. Der Tunnelstrom I_T ist nach Gleichung 2.14 stark vom Spitze-Probe-Abstand d abhängig. Kleinste Veränderungen dieses Abstandes resultieren in einer großen Änderung des Signals. Wird nun das Instrument durch externe mechanische Anregung (Schall, Stöße, Pumpen etc.) in Schwingungen versetzt, führt dies im harmlosesten Fall zu Rauschen im Tunnelstromsignal und schlimmsten Falls zu einem Probe-Spitze-Kontakt, der sowohl Probe als auch Spitze zerstören kann. Aus diesem Grund werden Rastertunnelmikroskope in mehreren Stufen von ihrer Außenwelt mechanisch entkoppelt. Eine andere Gefahr liegt in dem Eintrag externer elektromagnetischer Wellen. Das Tunnelstromsignal ist sehr klein (Nanoamperebereich), sodass eine Einkopplung von Störströmen in die Messleitung auf jeden Fall verhindert werden muss. Gefahren liegen besonders bei unzureichend abgeschirmten Kabeln, falscher Erdung und Einkopplung durch andere elektronische Bauteile. Als Folge dieser vielen Störquellen handelt es sich beim Tunnelstromsignal um ein Mischsignal, das sich aus unterschiedlichen Frequenzkomponenten zusammensetzt. Dabei spielen für das STM-Bild meist niedrige Frequenzen eine Rolle, da die Messfrequenz in der schnellen Scanrichtung im unteren Hertz Bereich liegt und höhere Komponenten meist die Wirkung von externen Störungen sind.

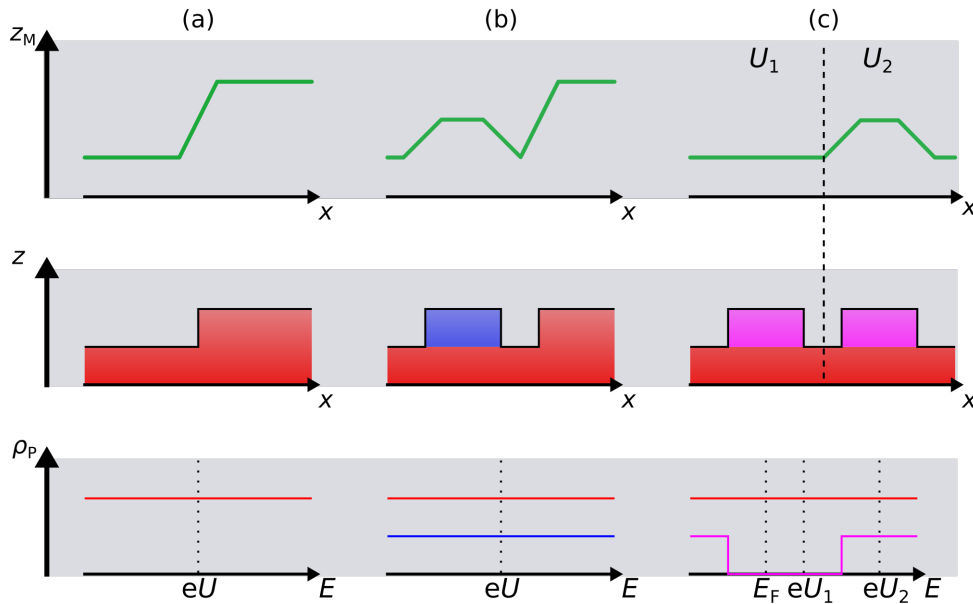


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen gemessener Höhe (z_M), tatsächlicher Höhe (z) und Zustandsdichte der Probe (ρ_P). (a) Stufenkante gleichen Materials. (b) Adsorbiertes Material und Substratstufenkante. Die Zustandsdichte des Substrates ist größer, als die des adsorbierten Materials. (c) Scan über adsorbiertes Material mit Bandlücke. Gemessen bei einer Spannung U_1 und U_2 .

Die gemessene Höhe dieses Messmodus muss nicht die tatsächliche räumliche Ausdehnung von Objekten widerspiegeln. Das Rastertunnelmikroskop misst scheinbare Höhen. Dieser Effekt ist auf die Definition des Tunnelstroms I_T nach Gleichung 2.14 zurückzuführen. Dabei ist der Strom nicht nur vom Abstand, sondern auch von der energieabhängigen Zustandsdichte der Probe ρ_{Probe} abhängig. Je nach Material, über dem sich die Tunnelspitze befindet, ergibt sich ein anderer Strom. Da im Modus des konstanten Stroms eine Rückkopplungsschleife den Tunnelstrom konstant hält, indem die Länge eines Piezoelements mit der Spitze variiert wird, erhält man als Messsignal die Ausdehnung des Piezoelementes, was der Größe z_M in Abbildung 2.3 entspricht. Bewegt sich die Spitze über eine Stufenkante (von unten nach oben) gleichen Materials, muss sich das Piezoelement um die Höhe der Stufenkante verkürzen, was als Zunahme von z_M interpretiert wird. Dies ist Fall (a) der Abbildung. Bei entsprechender Kalibrierung entspricht hier z_M tatsächlich der realen Höhe z .

Befinden sich allerdings Materialien unterschiedlicher Struktur oder atomarer Zusammensetzung auf der Oberfläche, kann deren Zustandsdichte von der des Substrates abweichen. Ein Beispiel liefert Teil (b) der Abbildung. Rot ist das Substrat und blau ein anderes Material gleicher Ausdehnung, aber unterschiedlicher Zustandsdichte. Obwohl die Stufenkante des Substrates die gleiche Höhe z erreicht wie das andere Material, misst das STM eine niedrigere Höhe am Ort des blauen Materials. Aufgrund der niedrigeren Zustandsdichte des blauen Material im Vergleich zum Roten ist die Leitfähigkeit an dieser Stelle niedriger und die Längenänderung um den Tunnelstrom konstant zu halten, fällt niedriger aus. Somit sind z_M und z verschieden.

Noch interessanter wird die Interpretation von STM-Bildern wenn die Zustandsdichten stark von der Energie abhängen. Dies kann für Halbleiter und Isolatoren der Fall sein. Diese Situation ist stark vereinfacht in Abschnitt (c) dargestellt. Hier finden

sich zwei identische Moleküle aus einem halbleitenden Material auf dem Substrat. Beim Scan des ersten Moleküls (von links nach rechts) ist die Tunnelspannung U_1 so gewählt, dass sie in einen Bereich der Bandlücke des Materials fällt. Dort sind keine freien Zustände vorhanden, womit das Material nahezu unsichtbar für das STM wird. Für das zweite Molekül wird die Tunnelspannung auf den Wert U_2 erhöht. Nun kann in unbesetzte Zustände des Materials getunnelt werden und es wird als Erhöhung in z_M dargestellt.

2.1.3 Tunnelspektroskopie

Durch die Abhängigkeit von der Zustandsdichte lassen sich nicht nur Informationen über die Topographie einer Oberfläche gewinnen, sondern auch über die elektronischen Zustände nahe der Fermikante. Die ist besonders bei Systemen spannend, die sich aus unterschiedlichen Elementen zusammensetzen. Wie gerade beschrieben, kann die Höheninformation in einer STM-Messung ($I_T = \text{const.}$) durch die elektronischen Zustände beeinflusst sein, aber meist ist der Kontrastunterschied gering. Er hängt nur von der Differenz der Zustandsdichten verschiedenen Materialien bei der gleichen Energie ab. Eine bessere Messvariante stellt die Tunnelspektroskopie dar. Bei diesem Verfahren wird die Änderung des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der Tunnelspannung ausgewertet. Unter Verwendung der Definition des Tunnelstroms aus Gleichung 2.14 lässt sich die Ableitung des Tunnelstrom wie folgt annähern:

$$\frac{dI_T}{dU_T} \approx \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho_{\text{Spitze}}(0 \text{ eV}) \rho_{\text{Probe}}(eU_T) T(eU_T, U_T, d) \quad . \quad (2.23)$$

Für kleine Spannungen und unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze ist die differentielle Leitfähigkeit nach 2.23 proportional zur Zustandsdichte der Probe:

$$\frac{dI_T}{dU_T} \propto \rho_{\text{Probe}}(eU_T) \quad (2.24)$$

Es gibt verschiedene Messmodi, in denen Tunnelspektren aufgenommen werden können. Der wichtigste ist die Punktspektroskopie. Dabei steht die Tunnelspitze fest über einem Ort, die Tunnelspannung U_T wird variiert und das Tunnelstromsignal I_T aufgezeichnet. Aus der numerischen Ableitung lässt sich prinzipiell das dI_T/dU_T -Signal gewinnen. Allerdings ist I_T oft mit Störsignalen überlagert, die sich sehr negativ auf die Auflösung der numerischen Ableitung auswirken. Aus diesem Grund verwendet man zur Messung das Lock-in-Verfahren. Dazu wird zur Tunnelspannung eine Spannungsmodulation im Millivoltbereich addiert, die zu einer geringfügigen Schwingung des Tunnelstromsignals führt. Das modulierte Signal wird zusammen mit dem Referenzsignal in einen Lock-in-Verstärker eingeführt, dessen Ausgabesignal (je nach Vielfachen des Referenzsignals) die Ableitung des Tunnelstromsignals zurückliefert. Die Störsignale werden bei diesem Verfahren herausgefiltert. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Die energetische Auflösung ΔE hängt vom Spannungsbereich ab. Für kleine Spannungen und niedrige Temperaturen kann sie durch folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$\Delta E = \sqrt{(2 \cdot eU_{\text{mod, RMS}})^2 + (0,28 \text{ meV K}^{-1} \cdot T)^2} \quad . \quad (2.25)$$

Dabei steht $U_{\text{mod, RMS}}$ für den Effektivwert der Modulationsspannung und T für die Temperatur in Kelvin. Je kleiner die Temperatur ist, desto höher die Energieauflösung. Der Unsicherheitsbeitrag der Temperatur geht auf die Verbreitung der Zustände durch die Fermi-Dirac-Verteilung nach Gleichung 2.22 zurück. Der Beitrag durch die Modulationsspannung ist eine Folge der Verarbeitung im Lock-in-Verstärker.

Für größere Spannungen spielt die Energieabhängigkeit (und damit die Tunnelspannungsabhängigkeit) des Transmissionsfaktors (Gleichung 2.13) eine wichtigere Rolle. So reduziert sich $T(\varepsilon, U_T, d)$ alle 300 mV um die Hälfte. Womit in diesem Bereich nur eine Energieauflösung von wenigen hundert meV erreicht werden können.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von zwei Varianten von Punktspektroskopien beschrieben. Die eine wird als $I(U)$ - die andere als $Z(U)$ -Spektroskopie bezeichnet. Bei der $I(U)$ -Spektroskopie ist die Rückkopplungsschleife deaktiviert (Spitze-Probe-Abstand konstant) und Spektren mit sehr kurzer Dauer können aufgezeichnet werden. Außerdem kann über $U_T = 0$ V gescannt werden. Dieser Modus kann allerdings nur verwendet werden, falls der Probe-Spitze-Abstand konstant gehalten werden kann. Auch dann ist er allein im unteren Energiebereich einsetzbar.

Soll ein größerer Energiebereich untersucht werden, kann die $Z(U)$ -Spektroskopie verwendet werden. In diesem Szenario bleibt die Rückkopplungsschleife aktiv (Tunnelstrom konstant, Spitze-Probe-Abstand ändert sich). Da in diesem Fall z proportional zu I_T ist gilt:

$$\frac{dz}{dU_T} \approx \frac{dI}{dU_T} . \quad (2.26)$$

Sowohl $I(U)$ - als auch $Z(U)$ -Spektroskopie liefern somit Spektren, die proportional zur Zustandsdichte der Probe ρ_{Probe} sind. Bei Tunnelspannung (= höhere Energien) nehmen die Beiträge durch den Transmissionskoeffizienten $T(\varepsilon, U_T, d)$ zu, sodass es sich nicht um die „reine“ Zustandsdichte handelt. Beim $Z(U)$ -Verfahren muss sich der Spitze-Probe-Abstand für jede neue Spannung neu einregeln, was zu einer Verlängerung der Aufnahmedauer führt. Es können somit zwar Störungen in z -Richtung kompensiert werden, allerdings kann sich der Ort der Messung im schlimmsten Fall verschieben. Die Folge ist eine Mittelung über verschiedene Zustandsdichten, sollten unterschiedliche Materialien vorhanden sein. Beide Verfahren bieten somit Vor- und Nachteile.

Der größere Energiebereich der $Z(U)$ -Spektroskopie erlaubt neben der Untersuchung elektronischer Zustände die Auswertung von Feldemissionsresonanzen. Dabei handelt es um stehende Wellen, die sich ausbilden können, sobald die Energien der Elektronen die Höhe der Potentialbarriere überschreiten ($eU_T > \bar{\Phi}$). Sie sind als Oszillationen im dz/dU_T -Spektrum leicht zu erkennen. Die erste Feldemissionsresonanz tritt wenige hundert Millielektronenvolt oberhalb der Barrierenenergie auf und kann zur Abschätzung der lokalen Probenaustrittsarbeit genutzt werden, falls die Austrittsarbeit der Spitze bekannt ist.

2.1.4 Einordnung

Durch die Ortsauflösung im Nanometerbereich, der Oberflächensensitivität und der Möglichkeit auch elektronische Zustände untersuchen zu können, eignet sich die Rastertunnelspektroskopie perfekt für die Untersuchung individueller Polymere. Wird allerdings eine Untersuchung von Multilagensystemen benötigt, sind konventionelle

Systeme wie Luft-Rasterkraftmikroskope und Beugungstechniken im Vorteil. Das STM kann mit Proben mit Höhenunterschieden im Mikrometerbereich nicht umgehen und hat auch starke Probleme, wenn die Leitfähigkeit des aufgetragenen Films abnimmt. Durch die anspruchsvolle Präparation von Proben für eine Untersuchung im Ultrahochvakuum gibt es bis heute nur eine relative geringe Menge an Studien, die langkettige Polymere untersuchen [19].

2.2 Elektrospray-Deposition

Die Elektrospray-Deposition ist ein Verfahren zum Aufbringen von biologischen Molekülen oder Polymeren aus einer Lösung auf Oberflächen. Die Materialien behalten ihre Struktur und das Lösungsmittel verdampft im Prozess. Das Material wird „trocken“ aufgebracht. Während dieses Verfahren meist unter atmosphärischen Bedingungen verwendet wird, ist es im Zuge dieser Arbeit mit einer UHV-Anlage kombiniert worden, um die atomare Oberflächenstruktur der hochreinen Substrate zu erhalten. Dieses Verfahren ermöglicht es, einzelne Moleküle räumlich getrennt voneinander aufzubringen.

Die zu deponierenden Moleküle werden in der Sprühh Lösung gelöst. Durch einen Schlauch gelangt die Lösung zu einem Emitter. Dabei handelt es sich meist um eine offene Kanüle, an die Hochspannung angelegt werden kann. Entweder weil sie aus einem leitfähigen Material besteht, mit einem leitfähigen Material beschichtet wurde oder eine innen liegende Elektrode integriert ist [34, S. 121f].

Die Hochspannung polarisiert die Lösung. Frei bewegliche, einander abstoßende Ladungen an der Oberfläche der Lösung bilden an der Emitteröffnung eine Flüssigkeitsansammlung, die Taylorkegel genannt wird [35]. Die Struktur des Kegels wird durch das Gleichgewicht von Oberflächenspannung der Lösung und Coulombwechselwirkung der Ladungen aufrechterhalten. Überschreitet die angelegte Spannung einen gewissen Wert, werden einzelne Tröpfchen von der Spitze des Taylorkegels emittiert. Man spricht vom „Cone Jet Mode“ [36].

Welche Parameter zu einem stabilen Sprühvorgang führen, hängt von vielen Faktoren ab und ist auch vom Aufbau abhängig. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau wird in Abschnitt 2.3 beschrieben. Wichtige Parameter sind die Durchflussmenge, die angelegte Spannung U , die Oberflächenspannung γ und der Emitterdurchmesser D .

Die minimale Spannung U_{\min} , die zum Start des Sprühprozesses benötigt wird, skaliert mit der Oberflächenspannung und dem Emitterdurchmesser nach [35]:

$$U_{\min} \propto \sqrt{\frac{\gamma D}{\epsilon_0}} . \quad (2.27)$$

Bei ϵ_0 handelt es sich um die elektrische Feldkonstante. Nach Gleichung 2.27 führt eine Verringerung von Oberflächenspannung und Emitterdurchmesser zu einer Verringerung der elektrischen Spannung, die für den Sprühprozess benötigt wird. Beide Parameter lassen sich häufig nicht ohne Konsequenzen variieren, da eine Verringerung des Durchmessers zu einer Verringerung der deponierten Menge führt und die Oberflächenspannung nur durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels oder durch Zugabe von Detergenzien verändert werden kann. Allerdings muss sich das zu sprühende Material immer noch lösen lassen und darf durch Zusätze nicht verändert werden. Im

Allgemeinen steigert eine höhere Durchflussrate die Menge an gesprühten Material, allerdings kann eine zu große Rate auch zur Destabilisierung bzw. Tropfenbildung am Emitterausgang führen. Aus diesem Grund erzeugen nur bestimmte Kombinationen aus Spannung und Durchflussrate Q stabile Sprühvorgänge. Hohe Spannungen führen häufiger zu Spitzenentladungen, die Versuchsaufbau und Sprühvorgang gefährden können. Abschließend zu den genannten Parametern spielt auch die Leitfähigkeit der Lösung eine Rolle. Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung κ führt zu einer Erniedrigung der gesprühten Menge und zur Verringerung der Tropfdurchmessers d_{Tr} . Der Durchmesser kann durch folgende Formel abgeschätzt werden [34, S. 130]:

$$d_{\text{Tr}} = \left(\frac{Q\epsilon}{\kappa} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

Wenn möglich, sollten die Versuchsparameter so gewählt werden, dass ein stabiler Sprühprozess bei möglichst niedriger Spannung erreicht wird, damit Spitzenentladungen vermieden werden.

Bei Überschreiten der Mindestspannung verlassen geladene Tröpfchen den Taylorkegel. Auf dem Weg zum Substrat verdunstet weiteres Lösungsmittel aus den Tröpfchen. Dabei verbleibt die Ladung im Tröpfchen, bis die Rayleigh-Grenze elektrischer Stabilität erreicht wird. Das Rayleigh-Limit, also die maximale Anzahl Ladungen q_{R} in einem Tröpfchen, ist wie folgt definiert [34, S. 132]:

$$q_{\text{R}} = (eZ)_{\text{max}} = 8\pi \sqrt{\frac{\epsilon_0 \gamma d^3}{8}} \quad (2.29)$$

In dieser Gleichung steht Z für eine Anzahl von Ladungen und d ist der Durchmesser des Tröpfchens. Bei γ handelt es sich erneut um die Oberflächenspannung. Wird das Limit überschritten, teilt sich das primäre Tröpfchen in Sekundärteilchen auf. Der Vorgang kann sich wiederholen, bis sich nur noch einzelne Moleküle in den Tröpfchen aufhalten. Die geladenen Teilchen bilden eine „Dampffahne“. Dabei befinden sich größere Teilchen in der Mitte dieser Fahne bzw. Nebels. Dies ist auch ein Grund für die spätere inhomogene Verteilung des Materials auf der Probenoberfläche. Der Vorgang der Teilung aufgrund eines Ladungsüberschusses wird in der Literatur auch als *coulombic fission* bezeichnet.

Auf dem Weg zur Probe verdunstet das restliche Lösungsmittel und geladene Moleküle treffen auf der Probenoberfläche auf. Ist das Substrat leitend, werden die Moleküle dort entladen. Aus diesem Grund spricht man von einer „trockenen“ Depositionsmethode. Die Struktur von Polymeren oder komplexen Biomolekülen bleibt erhalten [37][34, S. 153f].

Die Präparation von P3HT mit Elektrospray-Deposition führt zu einer inhomogenen Filmdicke auf der Probe. Das Material kommt in Form von Tröpfchen auf der Oberfläche an, dabei haben die Tröpfchen, die zentral die Probe treffen, das größte Volumen, während das Volumen der anderen Tröpfchen zum Rand hin abnimmt. Zwischen den Tropfen nimmt die Schichtdicke mit der Entfernung ab.

Das Vermessen von Bereichen dicker Schichten ist mit dem Rastertunnelmikroskop herausfordernd, da die Tunnelspitze leicht Material aufnehmen kann, was zu einer Veränderung der Messung oder zum Spitze-Probe-Kontakt führen kann. In dieser Arbeit wurden Bereiche der Submonolage vermessen.

2.3 Versuchsaufbau und Ablauf

Die Präparation, Erhalt und Vermessung von Strukturen im Nanometerbereich sind nur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen möglich. Aus diesem Grund fanden die Rastertunnelmikroskopiemessungen in Vakuumkammern statt. Dabei handelt es sich um Edelstahlrezipienten, an die über Kupferdichtungen versehene CF-Flansche weitere Messgeräte angeschlossen sind. Eine Kombination aus Drehschieber, Turbomolekular- und Ionengetterpumpen erniedrigen den Druck innerhalb einer solchen Kammer auf $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. An speziellen Heizplätzen können Proben mit einem Bornitrid-Heizer (PBN-Heizer) erhitzt werden. Auf diesen Präparationsplatz ist eine Ionensputterkanone gerichtet, die wenige atomare Lagen pro Minute abtragen kann. Dazu werden Argonionen auf die Probenoberfläche beschleunigt. Durch Drehung des Präparationsplatzes kann die Probe unter verschiedenen Winkeln bearbeitet werden. Da gerade Präparationsvorgänge wie das Heizen einer Probe zu einer Verschlechterung der Vakuumqualität führen kann, befindet sich das Rastertunnelmikroskop in einem durch einen Handschieber abgetrennten Bereich der Kammer. Der Druck in diesem Teil der Apparatur ist mit einem separaten Satz an Pumpen ausgestattet und kann einen Druck von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar erreichen, insbesondere wenn das Mikroskop eingekühlt wird.

Während ein Heiz- und Sputterplatz für die Präparation von hochreinen Einkristallen wie Gold und Silber ausreichend ist, wird für die Deposition der Polymere eine Elektrosprayanlage benötigt. Diese setzt sich zusammen aus einem Teil, der zur Vakuumkammer gehört und einem anderen Stück, das außerhalb der Kammer befestigt ist.

Im Grunde ist der Vakuumbereich wie eine lange Röhre aufgebaut. Das eine Ende zeigt in den Präparationsbereich der Kammer und kann durch einen Schieber vom UHV-Bereich separiert werden. Das andere Ende reicht in das Labor hinein. An dessen Ende befindet sich die Eingangsöffnung von wenigen Mikrometern. Dazwischen teilen Lochblenden das Rohr in verschiedene Abschnitte, die jeweils durch eine separate Vakuumpumpe evakuiert werden. Dabei bilden verschiedene Pumpentypen eine Kaskade, die einen Druckgradienten von atmosphärischen Druck an der Eingangsöffnung bis zu einem Unterdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar während der Präparation ermöglichen. Die Pumpenkaskade beginnt bei einer Membranpumpe, gefolgt von einer Drehschieberpumpe. Diese Pumpen erreichen keinen niedrigen Enddruck, sind aber in der Lage große Mengen Gas zu fördern. Sie bringen den Druck innerhalb der Depositionsanlage auf ungefähr $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, während die nachfolgenden zwei Turbomolekularpumpen den Druck auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar verringern. Der Enddruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar wird bei Öffnung zum Präparationsabteil erreicht.

Es werden also Moleküle von Luft direkt ins Vakuum eingebracht, ohne eine beobachtbare Kontamination der vorher präparierten Substrate zu verursachen. Innerhalb der Röhre befindet sich ein Platz für eine Quarzkristall-Mikrowaage. Zusammen mit einem innerhalb der Präparationskammer angebrachten Quadropolmassenspektrometer kann der Verlauf der Präparation überwacht werden. Die Eingangsöffnung besteht aus einem halbkugelförmigen Kopfstück mit Heizelement. Diese Geometrie verbessert die Abführung übermäßiger Flüssigkeitsmengen und die Heizung beschleunigt die Evaporation von Resttropfen. Insbesondere Resttropfen können bei der Verwendung von wenig flüchtigen Lösungsmitteln (z. B. Wasser) zu Störungen des Sprühvorgangs

führen.

Der äußere Teil der Elektrospryanlage besteht aus einem Gestell, dass aus Emitter, Schlauch und Lösungsreservoir besteht. Zwischen Emitter und Eingangsöffnung kann eine Gleichspannung von bis zu 3 kV angelegt werden. Der Emitter ist an einem kleinen XYZ-Tisch befestigt. Die Freiheitsgrade werden zur genauen Positionierung des Emitters verwendet. Ein Schlauch verbindet den Emitter mit dem Lösungsreservoir, das aus dem Mantel einer Glasspritze besteht. Nur wird nicht mit einem Kolben, sondern mit Druckluft auf die Flüssigkeitssäule gepresst. Der Druck innerhalb der Spritze ist über ein Ventil mit Feinmanometer regulierbar.

Zusätzlich zu den genannten Komponenten befinden sich hier Halterungen für Beleuchtung und eine Videokamera, die zur Überwachung des Sprühvorganges und der Positionierung des Emitters unverzichtbar sind.

Das Rastertunnelmikroskop im Analysebereich der Kammer verfügt über eine äußere Abschirmung aus goldbeschichteten Kupfer. Es kann über einen Durchflusskryostaten bei 80 K betrieben werden. Die Abschirmung verhindert die Einkopplung elektromagnetischer Störsignale und reduziert den Effekt der Hintergrundwärmestrahlung. Da ein Rastertunnelmikroskop auch gegen mechanische Schwingungen abgeschirmt werden muss, verfügt die gesamte Kammer über ein mehrstufiges Entkopplungssystem. Zunächst steht die Kammer auf einem separatem Stück Fußboden, der durch einen Spalt vom Rest des Gebäudes getrennt ist. An der Kammer selbst ist ein Rahmen aus Aluminiumprofilen befestigt, der wiederum mit Luftfüßen verbunden ist. Dadurch kann die gesamte Kammer vom Boden gehoben werden und steht sozusagen auf einer Druckluftfeder. Im Inneren des Rezipienten ist das STM an langen Federn aufgehängt, die die finale Stufe der Schwingungsentkopplung darstellen. Über einen Hebel kann das Mikroskop zum Probenwechsel und Kühlung fixiert werden.

Im Mikroskop ist die Probe mit der Probenoberfläche nach unten fixiert, während ihr gegenüber die Tunnelspitze auf einem Röhrenchenscanner sitzt. In der Arbeit kamen Spitzen aus Wolfram und Platin/Iridium zum Einsatz. Sie wurden mit einem nasschemischen Verfahren geätzt [38, 39]. Die Tunnelspannung wird probenseitig angelegt. Die Spitze in diesem STM ist wechselbar, ohne das gesamte Mikroskop aus der Anlage zu entfernen und das Vakuum zu brechen. Über die Regelung des Stickstoffdurchflusses und einer regelbaren Heizung kann für eine stabile Temperatur gesorgt werden.

Gesteuert wird das Mikroskop über eine Nanonis 4 Elektronik der Specs-Gruppe. Modulation der Tunnelspannung und Aufnahme der Tunnelspektren erfolgten über einen zusätzlichen Lock-in-Verstärker der Firma Zürich Instruments. Die darauffolgende Datenauswertung wurden mit der Software Gwyddion und selbst erstellten Programmen in der Programmiersprache Python erledigt. Neben den Scripten zur Auswertung der Messdaten wurden von mir auch Programme zur Regelung der Kryostatentemperatur und zur Überwachung der Elektrospraydeposition geschrieben.

2.3.1 Versuchsaufbau

In einem ersten Schritt werden Polymere in Pulverform in Chloroform gelöst. Für die Stammlösung werden 1 mg P3HT in 2 g CHCl_3 gelöst, sodass sich eine Massenkonzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ g g}^{-1}$ ergibt. Diese Lösung kann für spätere Präparationen aufbewahrt werden. Sie ist dabei vor Licht und Luft zu schützen. Zur Unterstüt-

zung des Lösungsprozesses kann die Phiole unter Ultraschall oder einer Rüttelplatte (350 rpm, 20 min) vibrieren.

Aus dieser Stammlösung wird eine Sprühlösung hergestellt, indem die Stammlösung weiter verdünnt wird. Sie besteht zu einem Zehntelvolumen aus Stammlösung, acht Zehntel aus CHCl_3 und einem Zehntel Acetonitril. Das CH_3CN dient zur Stabilisierung des Sprühvorgangs. Dabei wird zuerst die Stammlösung in das Chloroform gegeben, bevor das Acetonitril hinzugefügt wird. Die Lösung wird direkt vor der Präparation hergestellt.

Die Sprühlösung wird in das Lösungsreservoir eingefüllt und für 10 min bei 1,5 kV bis 2,0 kV gesprüht. Dabei wird eine Edelstahlkanüle mit einem Durchmesser von 100 μm verwendet. Es wird ein Überdruck (zur Atmosphäre) von 100 mbar bis 300 mbar am Reservoir angelegt. Sobald ein deutliches Signal im Massenspektrometer, im Kammerdruck oder auf der Quarzkristall-Mikrowaage sichtbar wird, kann die Probe in Position gebracht werden.

Nach der Präparation wird die Probe direkt in das bereits kalte STM transferiert und kann gemessen werden. In den meisten Fällen ist keine Wärmebehandlung von Nöten.

Dieser Ablauf wurde bei allen Präparationen befolgt. Auf diese Weise präparierte Proben zeigen ein nichtlineares Bedeckungsprofil. Im Fokuspunkte findet sich die höchste Molekülkonzentration, die zu den Rändern hin abfällt. An jeder Stelle finden sich auch größere Molekülansammlungen, die durch molekül-arme Bereiche getrennt sind. Mit dem hier vorgestellten Aufbau lässt sich ein kreisförmiges Gebiet mit einem Durchmesser von 1 cm präparieren. Durch Verschiebung der Probe im STM sind mit einer Präparation unterschiedliche Bedeckungen zugänglich.

2.4 Quantitative Beschreibung von Polymeren auf Oberflächen

Die Struktur eines individuellen Polymers ließe sich durch die Angabe aller Ortsvektoren \vec{r}_i seiner Monomere beschreiben. Oft ist aber die lokale Struktur einzelner Polymere einer Messung nicht zugänglich. Auch hängen die Eigenschaften einer Kette nicht von der einzelnen Position eines Monomers ab, sondern von Größen, die sich in der Summe aller Monomere ergeben. Die Eigenschaften eines Polymerfilms wiederum, korrelieren mit den mittleren Größen aller beteiligten Moleküle. Durch Einsatz der Rastertunnelmikroskopie kann die lokale Konformation einzelner P3HT-Polymere abgebildet werden. Abhängig von den Messbedingungen ist nur eine kurvenartige Form des Polymers abbildbar und es sind keine weiteren Details erkennbar. Aus diesem Grund benutzt man Größen wie Konturlänge, End-zu-End-Abstand und Gyrationradius um eine Kette zu charakterisieren. Die Beschreibung eines Polymerensembles erfolgt über die Längenabhängigkeit des mittleren End-zu-End-Abstandes, Gyrationradius, Persistenzlänge und der Projektionslänge. Diese Größen sollen nun im Detail eingeführt werden.

Konturlänge L Die Länge eines Polymers entspricht der Summe der Beträge der Differenzen benachbarter Ortsvektoren \vec{r}_i , welche die Kontur des Polymers beschreiben. Um die folgenden Formeln etwas übersichtlicher zu gestalten wird

die Differenz zweier benachbarter Ortsvektoren im Folgenden als Bindungsvektor \vec{b} bezeichnet. Der Betrag $|\vec{b}|$ eines Bindungsvektors erhält das Symbol l . Die Anzahl der Bindungen wird mit N gekennzeichnet. Somit lässt sich die Konturlänge schreiben als:

$$L = \sum_{i=2}^{N+1} |\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}| = \sum_{i=1}^N |\vec{b}_i| \quad . \quad (2.30)$$

Sind die Abstände l_i zwischen allen Monomeren eines Polymers identisch, lässt sich Gleichung 2.30 als Produkt des Monomerabstandes l mit der Bindungsanzahl darstellen:

$$L = lN \quad . \quad (2.31)$$

End-zu-End-Abstand R_{EE} Der End-zu-End-Abstand ist ein Maß für die Ausdehnung eines Polymers. Wird der Ortsvektor eines Endes des Polymers mit \vec{r}_1 bezeichnet und der des anderen Endes das Symbol \vec{r}_{N+1} zugeordnet, so entspricht der End-zu-End-Abstand R_{EE} dem Betrag der Differenz der beiden Vektoren:

$$R_{EE} = |\vec{R}_{EE}| = |\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_1| \quad . \quad (2.32)$$

Alternativ kann der End-zu-End-Vektor auch als Summe der Bindungsvektoren berechnet werden:

$$\vec{R}_{EE} = \sum_{i=1}^N \vec{b}_i \quad . \quad (2.33)$$

Aus dem Wert des End-zu-End-Abstand allein lässt sich sehr wenig über die Konformation eines Polymers aussagen. Der End-zu-End-Abstand wird meist im Vergleich zur Konturlänge des Polymers diskutiert. Ist der End-zu-End-Abstand klein im Bezug auf die Konturlänge des Polymers, erwartet man eine gekrümmte Konformation. Entspricht der End-zu-End-Abstand der Konturlänge, dann ist die Konformation des Polymers ausgedehnt. Für den Spezialfall der *all-trans* Konformation sind Konturlänge und End-zu-End-Abstand identisch.

Nach Gedde & Hedenqvist ist für die meisten Fragestellungen das mittlere Verhalten des End-zu-End-Abstands $\langle R_{EE} \rangle$ bzw. $\langle \vec{R}_{EE}^2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Bindungsanzahl N interessant [12, S. 48f]. Dabei stehen die eckigen Klammern $\langle \rangle$ für den Mittelwert über alle möglichen Konformationen gewichtet mit ihrer Erscheinungswahrscheinlichkeit. Der \vec{R}_{EE} eignet sich nicht für eine statistische Auswertung. Unter der Annahme, dass die End-zu-End-Vektoren in einem großem Ensemble isotrop verteilt sind, wird $\langle \vec{R}_{EE} \rangle$ zu 0 [40, S. 51]. Das Quadrat des End-zu-End-Vektor verschwindet nicht und ist unter Verwendung von Formel 2.33 und der Anwendung der Definition des Skalarproduktes darstellbar als:

$$\vec{R}_{EE}^2 = \left(\sum_{i=1}^N \vec{b}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \vec{b}_j \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \quad [40, S. 52]. \quad (2.34)$$

Für die Berechnung des Ensemblemittelwerts des Quadrates des End-zu-End-Vektors aus einem Ensemble von Polymeren der Anzahl N_{mol} werden zwei Varianten vorgeschlagen. In der ersten Variante steht das einzelne Polymer im Fokus der Betrachtungen. Hier werden zunächst die Quadrate der End-zu-End-Vektoren berechnet und

2 Grundlagen

aus dieser Menge der arithmetische Mittelwert ermittelt:

$$\langle \vec{R}_{\text{EE}}^2 \rangle = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{mol}}} (\vec{R}_{\text{EE}_k})^2 \quad . \quad (2.35)$$

In der zweiten Variante erfolgt die Mittelwertbildung über Ensemble von Bindungspaaren. Dies hat den Vorteil, dass man an dieser Stelle Einschränkungen über die Bindungswinkel der Monomeren einfließen lassen kann, die sich aufgrund der Molekülstruktur ergeben. Man erhält:

$$\langle \vec{R}_{\text{EE}}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{b}_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \vec{b}_j \right) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{b}_i \vec{b}_j \rangle \quad . \quad (2.36)$$

Nimmt man nun weiterhin an, dass jeder Bindungsabstand den Wert l beträgt, lässt sich das Skalarprodukt zweier Bindungsvektoren wie folgt umformen:

$$\langle \vec{b}_i \vec{b}_j \rangle = |\vec{b}_i| |\vec{b}_j| \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad , \quad (2.37)$$

wobei θ_{ij} dem Winkel zwischen den beiden Bindungsvektoren entspricht. Als Kombination der Gleichungen 2.36 und 2.37 erhält man:

$$\langle \vec{R}_{\text{EE}}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.38)$$

Ausgehend von Gleichung 2.38 gibt es viele verschiedene Modelle für unverzweigte Homopolymere, die den Wert des mittleren End-zu-End-Abstand berechnen. Strobl teilt die Modelle grob in zwei universelle Klassen ein: *Ideale Ketten* und *Ausgedehnte Ketten* [1, S. 25]. Beiden Klassen ist gemein, dass der mittlere End-zu-End-Abstand in Form eines Potenzgesetzes [40, S. 103] von der Bindungsanzahl (N ausreichend groß) abhängt :

$$\sqrt{\langle |\vec{R}_{\text{EE}}|^2 \rangle} = aN^\nu \quad . \quad (2.39)$$

Dabei stehen a für einen strukturabhängigen Vorfaktor und ν für den Flory-Exponenten. Nach Strobl sind Ketten ideal, wenn *excluded volume interactions* verschwinden. Bei *excluded volume interactions* handelt es sich um eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Abschnitten einer Kette. Oft ist von einer, meist repulsiven, Wechselwirkung zwischen sich räumlich nah kommenden Kettenabschnitten die Rede. Die Wechselwirkung wird als langreichweitig bezeichnet, da die beiden Kettenabschnitte in der Abfolge der Kette weit entfernt sein können und weil ihre Effekte oft erst bei ausreichend langen Ketten auftreten. Es bedeutet, dass zwei Kettenabstände zur selben Zeit nicht denselben Raum einnehmen dürfen. Somit blockiert ein bereits vorhandener Kettenabschnitt Raum für einen anderen. Er ist ausgenommen bzw. *excluded*. Ohne *excluded volume interactions* verhalten sich Ketten ideal und man findet einen Flory-Exponenten der Größe $\nu = 0.5$ vor. Für diese Polymere spielen nur kurzreichweitige Wechselwirkungen eine Rolle.

Dies lässt sich anschaulich mit dem *freely jointed chain model* zeigen. Dabei wird angenommen, dass jede Bindung um einen beliebigen Winkel rotieren darf und völlig

2.4 Quantitative Beschreibung von Polymeren auf Oberflächen

unabhängig von anderen Bindungen ist. Dies entspricht mathematisch einem *random walk*. Die mittlere Korrelation zwischen Winkeln verschiedener Bindungen ergibt somit:

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad . \quad (2.40)$$

Nimmt man nun Gleichung 2.38 und stellt die einzelnen Summanden in einer Matrixanordnung dar:

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_{EE}^2 \rangle &= l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \\ &= l^2 \left(\begin{array}{ccccccc} 1 & + & \langle \cos \theta_{12} \rangle & + & \cdots & + & \langle \cos \theta_{1N} \rangle & + \\ \langle \cos \theta_{21} \rangle & + & 1 & + & \cdots & + & \langle \cos \theta_{2N} \rangle & + \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots & + \\ \langle \cos \theta_{N1} \rangle & + & \langle \cos \theta_{N2} \rangle & + & \cdots & + & 1 & \end{array} \right) , \quad (2.41) \end{aligned}$$

ist ersichtlich, dass die Diagonalelemente von ihren „Hälften“ separiert werden können. Die Gleichung erhält die Form:

$$\langle \vec{R}_{EE}^2 \rangle = l^2 N + 2l^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.42)$$

Setzt man Ergebnis 2.40 in die obere Gleichung ein, ergibt sich:

$$\sqrt{\langle \vec{R}_{EE}^2 \rangle} = \sqrt{l^2 N + 0} = lN^{0.5} \quad . \quad (2.43)$$

Natürlich findet man in der Realität kaum ein Polymer, das sich auf diese Weise verhält. Oft sind Bindungswinkel durch die chemische Struktur eingeschränkt und es ergeben sich Korrelationen zwischen den Bindungen. Dies führt zu Modifikationen im Vorfaktor. Da bei idealen Ketten die kurzreichweitigen Wechselwirkungen dominieren, ist anzunehmen, dass die Korrelationen weit entfernter Bindungen ausreichend schnell verschwinden. Somit:

$$\lim_{|j-i| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad [40, \text{S. 52}]. \quad (2.44)$$

Die Summe über die Ensemblemittelwerte der Kosinusfunktionen entlang einer Kette liefert demnach eine Konstante:

$$\sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = C'_i \quad . \quad (2.45)$$

Unter Verwendung des obigen Ergebnisses lässt sich Gleichung 2.38 in eine weitere Form überführen:

$$\langle \vec{R}_{EE}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N C'_i = Cl^2 N \quad . \quad (2.46)$$

Die Variable C steht dabei für das Charakteristische Verhältnis (*characteristic ratio*). Für unendlich lange Ketten strebt der Wert dieser Größe gegen eine für ein bestimmtes

2 Grundlagen

Polymer charakteristische Konstante C_∞ . Der Wert von C_∞ ist temperaturabhängig. [12, S. 46]

Das charakteristische Verhältnis kann über Umwege experimentell bestimmt oder mit komplexeren Modellen angenähert werden. Bekannte Modelle für ideale Polymere sind das *freely jointed chain model*, *freely rotated chain model*, *equivalent chain model*, *persistent chain model*, *worm-like chain model (Kratky-Porod model)* und *Ising model*. In der Realität zeigen Polymere ideales Verhalten nur gelöst in bestimmten Lösungsmitteln (*theta solvents*) bei bestimmten Temperaturen (*theta temperatures*) [40, S. 101] oder in der Polymerschmelze.

Wirken *excluded volume interactions* hat das meist eine Vergrößerung des mittleren End-zu-End-Abstand zur Folge. Dieser Zustand wird in der Literatur für Ketten in *guten* Lösungsmitteln gefunden. Man spricht vom Modell der expandierten Kette (*expanded chain model*). Während das mathematische Analogon für ideale Kette, der *random walk* ist, ist es im Modell der expandierten Kette der *self-avoiding random walk*. Dieser verhält sich qualitativ anders und führt zu einem anderen Skalenverhalten [1, S. 46]. In einer Studie von Fisher wird darauf hingewiesen, dass der Flory-Exponent eines *self-avoiding random walk* abhängig von der räumlichen Dimension d ist, in der der *walk* passiert [41]. Der Exponent kann mit der folgenden Gleichung abgeschätzt werden:

$$\nu = \frac{3}{2+d} \quad \text{für } d = 1, 2, 3, 4 \quad (2.47)$$

Somit würde für den hier relevanten Fall in zwei Dimensionen das folgende Skalierungsverhalten erwartet werden:

$$\sqrt{\langle |\vec{R}_{EE}|^2 \rangle} = aN^{0.75} \quad , \quad (2.48)$$

wobei der Vorfaktor a vom idealen Fall verschieden ist und experimentell bestimmt werden muss.

Während das hier beschriebene Skalenverhalten (ab Gleichung 2.39) oft nur für sehr große Kettenlängen gilt, verhalten sich Polymere im Grenzbereich kleiner Ketten eher wie Stäbchen und ihr mittlerer End-zu-End-Abstand skaliert mit lN . Dieses Verhalten ergibt sich aus der Tatsache, dass kurzreichweitige Wechselwirkungen zu hoher Korrelation auf kleinen Strecken führen. Sind Polymere kurz im Vergleich zur Wechselwirkungslänge, erscheinen sie wie Stäbchen. Nimmt ihre Länge zu und die Wechselwirkungsdistanz bleibt gleich, sind Knäuelkonformationen häufiger. Betrachtet man nun Polymere auf verschiedenen Längenskalen, können verschiedene Skalierungen für ein und dieselbe Sorte Polymer beobachtet werden. Ideale Polymere starten als Stäbchen, treten dann in einen Übergangsbereich ein und nähern sich ihrem *idealen* Skalenverhalten. Ausgedehnte Ketten starten ebenfalls als Stäbchen, aber gehen nach einem Übergangsbereich in das Skalenverhalten *ausgedehnter* Ketten über. Je größer die Korrelationen zwischen den Bindungen sind, desto länger ist auch der Übergangsbereich.

Gyrationsradius R_G Der Gyrationsradius ist ein zusätzliches Maß für die räumliche Ausdehnung einer Polymerkette. Der Gyrationsradius spielt für die praktische, experimentelle Arbeit der meisten Polymerphysiker eine wichtige Rolle, da er im

Gegensatz zum End-zu-End-Abstand durch Beugungsexperimente zugänglich ist. Er ist wie folgt definiert:

$$R_G = \sqrt{\frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} (\vec{r}_i - \vec{r}_{\text{COM}})^2} \quad \text{mit} \quad \vec{r}_{\text{COM}} = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \vec{r}_i \quad . \quad (2.49)$$

Dabei symbolisiert \vec{r}_{COM} den Schwerpunkt des Polymers, N die Anzahl der Bindungen und \vec{r}_i den Ortsvektor des i ten Monomers. Der Einfachheit halber wurde angenommen, dass alle Monomere dieselbe Masse haben, weshalb die Masse in dieser Gleichung auch nicht vorkommt. Statt den Schwerpunkt zu verwenden, kann Gleichung 2.49 in eine Form umgeschrieben werden, die Abstandsvektoren von Monomerpaaren nutzt:

$$R_G = \sqrt{\frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=i}^{N+1} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2} \quad [40, \text{S. 61f}]. \quad (2.50)$$

Generell folgt der Gyrationradius demselben Skalenverhalten wie der End-zu-End-Abstand. Für ideale Ketten ist das Verhältnis von End-zu-End-Abstand zu Gyrationradius konstant:

$$6 = \frac{\langle R_{\text{EE}}^2 \rangle}{\langle R_G^2 \rangle} \quad \text{nach [1, S. 38]}. \quad (2.51)$$

Untersucht man Polymere stark verdünnt unter Theta-Bedingungen, ist es möglich den Gyrationradius mittels Kleinwinkelstreuung zu bestimmen. Hierfür wird der Gyrationradius aus dem Formfaktor P extrahiert, wobei die Abstandsvektoren zwischen den Monomeren $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ eine große Rolle spielen (vgl. Gleichung 2.50). Der Formfaktor eines idealen Polymers wird mit der Debye-Funktion beschrieben:

$$P(q) = \frac{2}{(q^2 R_G^2)^2} (q^2 R_G^2 + e^{-q^2 R_G^2} - 1) \quad \text{nach [40, S. 85]}. \quad (2.52)$$

Dabei ist q der Streuvektor. Dieses Modell kann erweitert werden, um Informationen über die Persistenzlänge zu gewinnen [42]. Durch die Verwendung anderer Modelle ist auch die Auswertungen von Polymeren in guten Lösungsmitteln möglich.

Persistenzlängen Die Persistenzlänge ist ein Maß für die Flexibilität eines Polymers. Sie wird häufig im Zusammenhang mit dem *Worm-like chain models* bzw. des Kratky-Porod-Modells eingeführt [43, 12]. Dieses Modell kann zur Beschreibung sehr steifer Moleküle wie der Desoxyribonukleinsäure (DNA) verwendet werden. Polymere mit einer Konturlänge in der Größenordnung ihrer Persistenzlänge verhalten sich eher wie Stäbchen. Erst wenn die Konturlänge deutlich größer als die Persistenzlänge ist, erwartet man das Verhalten eines Polymerknäuels.

Abhängig vom Kontext werden verschiedene Definitionen der Persistenzlänge verwendet. Ullner & Woodward [44] zeigt die praktische Verwendung verschiedener Definitionen bei der Analyse der Struktur von Polyelektrolyten, während Hsu *et al.* [45] diese Definitionen bei der Auswertung von Simulationen von Bottle-brush Polymeren verwendet. Auch Ivanov *et al.* [46] haben bereits Persistenzlängen zur Beschreibung verschiedener Simulationsmodelle von P3HT-Molekülen verwendet.

2 Grundlagen

In dieser Arbeit werden zwei Definitionen der Persistenzlänge zur Auswertung herangezogen. Dabei handelt es sich zum einen um eine Persistenzlänge, die man aus der Anpassung der Orientierungskorrelationsfunktion und zum anderen eine Persistenzlänge, die sich aus einer Anpassung einer Projektionsfunktion ableitet. Erstere wird in dieser Arbeit als Persistenzlänge l_p bezeichnet, während die andere aus Gründen der sprachlichen Abgrenzung als Projektionslänge l_{pr} Verwendung findet.

Für die Definition der Persistenzlänge als Korrelationslänge wird angenommen, dass die Korrelationsfunktion der Bindungsvektoren einer Kette exponentiell über die Kettenlänge abnimmt. Es wird weiterhin angenommen, dass der Abstand zwischen den Monomeren der Kette gleich l ist. Zunächst wird die Orientierungskorrelationsfunktion $\langle \cos \theta(k) \rangle$ definiert als :

$$\langle \cos \theta(k) \rangle = \left\langle \frac{\vec{b}_1 \vec{b}_{1+k}}{|\vec{b}_1| |\vec{b}_{1+k}|} \right\rangle = \frac{1}{l^2} \langle \vec{b}_1 \vec{b}_{1+k} \rangle \quad [44, 45, 46]. \quad (2.53)$$

Die Persistenzlänge ergibt sich als Parameter aus der Anpassung der Korrelationsfunktion über den Definitionsbereich $k \in [0, \infty)$:

$$\langle \cos \theta(k) \rangle \approx e^{-kl/l_p} \quad [44, 45, 46]. \quad (2.54)$$

Die Persistenzlänge l_p ist die charakteristische Länge bei der $\langle \cos \theta(k) \rangle$ auf e^{-1} abfällt.

Ein anderer Ansatz besteht in der Verwendung einer Projektionsfunktion $l_p(k)$, die den End-zu-End-Abstand auf die einzelnen Bindungsvektoren projiziert. Sie ist nach [46] wie folgt definiert:

$$l_p(k) = \left\langle \frac{1}{|\vec{b}_k|^2} \vec{R}_{\text{EE}} \vec{b}_k \right\rangle \quad (2.55)$$

Die Auswertung von Gleichung 2.55 für ein Ensemble Ketten gleich langer Ketten und zufälligen Konformationen führt im Allgemeinen zu einer Parabel-förmigen Funktion [45]. Nach [47] kann (2.55) mit folgender Gleichung angepasst werden:

$$l_p(k) \approx a \left(\frac{k(N-k)}{N} \right)^{2b-1} . \quad (2.56)$$

Die Parameter a und b werden während der Anpassung optimal gewählt. Die Projektionslänge ergibt sich aus dem Maximum von Gleichung 2.56:

$$l_{\text{pr}} = \max(l_p(k)) \quad . \quad (2.57)$$

Für selbst vermeidende Ketten sollte l_{pr} von der Kettenlänge N abhängig sein. Für ideale Ketten ist ein Plateauwert zu erwarten [48, 47].

Hsu *et al.* [48] bezweifeln in ihrer Veröffentlichung, dass die Persistenzlänge ein aussagekräftiges Maß für die Steifigkeit einer Polymerkette ist. Ihre Simulationen ergeben, dass die Persistenzlänge für Polymere unter guten Lösungsmittelbedingungen vom beobachteten Längenbereich abhängen, also nicht zwangsläufig eine polymerspezifische Konstante darstellen. Nur für ideale Ketten sind konstante Werte für l_p und l_{pr} zu erwarten.

2.5 Poly(3-hexylthiophene)

Poly(3-hexylthiophen), im Weiteren als P3HT abgekürzt, ist ein Vertreter der Polythiophene. Es besteht aus N miteinander verbundenen 3-Hexylthiophen-Monomeren (3HT). 3HT besteht aus einem Thiophenring, an dessen dritter Position eine Hexylkette gebunden ist. Eine schematische Darstellung der Struktur ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Das Schwefelatom ist in der Abbildung als gelbe Kugel repräsentiert. Die Kohlenstoffatome des Thiophenrings besitzen eine sp^2 -Hybridisierung und sind als grüne Kugeln dargestellt. Die blauen Kugeln repräsentieren die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Hexylkette. Die Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln abgebildet.

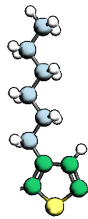


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Struktur von 3-hexylthiophen (3HT).

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen beschäftigen sich mit individuellen P3HT-Molekülen auf einer Oberfläche. Durch den Kontakt mit der Oberfläche werden die Konformationsmöglichkeiten der Polymere beschränkt, weshalb im Folgenden nur planare Konformationen diskutiert werden. Für eine planare Konformation ergeben sich zwei Möglichkeiten, wie aufeinanderfolgende Monomere relative zueinander gestellt sein können. Sie werden als trans- und cis-Stellung bezeichnet. Beide Varianten sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

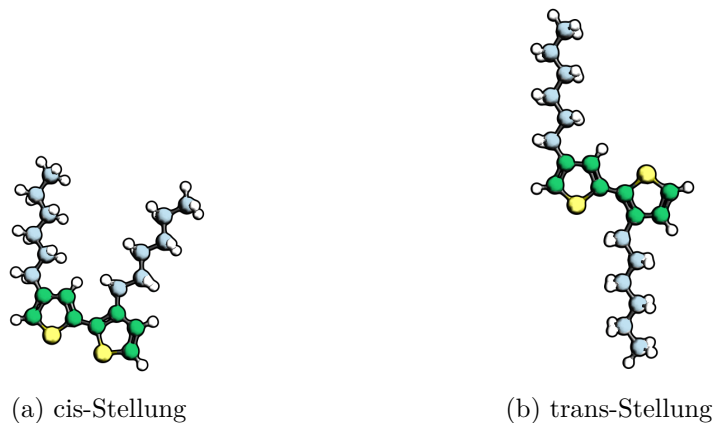


Abbildung 2.5: Stellungsmöglichkeiten der 3HT-Monomere.

Die Seitenketten zweier Monomere in cis-Stellung zeigen in dieselbe Richtung, während die Seitenketten bei einer trans-Stellung in unterschiedliche Richtungen zeigen. Aufgrund des höheren Abstands der Seitenketten und der geringeren Repulsion am Wasserstoffatom an der vierten Position des Ringes, ist die trans-Stellung die energetisch günstigere Stellungsart.

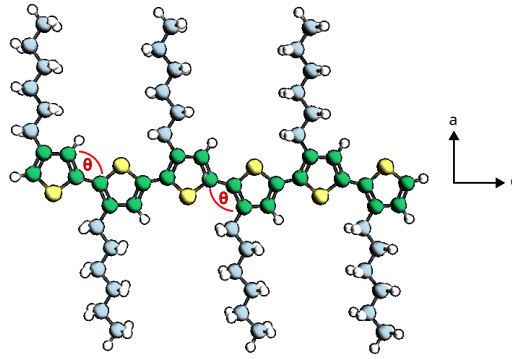


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Struktur von P3HT in all-trans-Konformation. Der Bindungswinkel θ und die Molekülachsen sind markiert.

Die energetisch günstigste Konformation besteht vollständig aus Monomeren in trans-Stellung und ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Man spricht von einer „all-trans“-Konformation. Die Aneinanderreihung von Monomeren in trans-Stellung führt zu einer sehr geradlinigen Polymerkette. Ein reales Polymer enthält jedoch meist trans- und cis-gestellte Monomere. Die Konformation des Polymers wird von der Abfolge dieser Stellungen bestimmt. Abbildung 2.7 zeigt ein Beispiel. Der Einbau von cis-Stellungen führt zu einer Krümmung der Konformation.

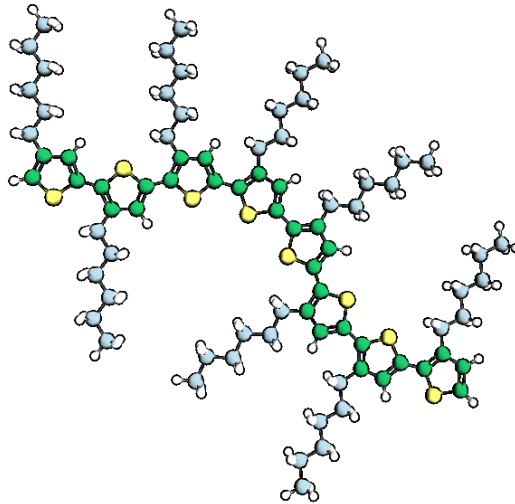


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Struktur von P3HT mit cis- und trans-Bindungen.

Seine physikalischen Eigenschaften sind durch die Substitution der Seitenketten veränderbar. So führen längere Seitengruppen beispielsweise zu einer erhöhten Löslichkeit, aber auch zu einer geringeren Beweglichkeit der Ladungsträger [49] und einer schlechteren strukturellen Ordnung präparierter Filme [50]. Es ist in Chloroform (CHCl_3) vollständig löslich. Die abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen bilden ein konjugiertes π -Elektronensystem, das für die halbleitenden Eigenschaften verantwortlich ist. P3HT zählt zu den p-Halbleitern. Der Ladungstransport erfolgt über Lochleitung.

Als organischer Halbleiter legen die Grenzorbitale HOMO (Highest occupied molecular orbital) und LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) die elektronischen Eigenschaften fest. Für einen Bulk P3HT-Film geht man von einer Bandlücke von 2,34 eV aus. Dabei liegt das LUMO $-2,71$ eV und das HOMO $-5,09$ eV unterhalb des Vakuumniveaus [51]. Die Mobilität der Ladungsträger hängt stark von der Orientierung der kristallinen Bereiche des P3HTs ab. Für edge-on Filme (Molekülachse b orthogonal zur Oberflächennormale) wurden hohe Werte bis zu $0,1 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet, während für face-on Filme nur Werte bis $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden [17].

P3HT ist im industriellen Maßstab herstellbar und kann für organischen Solarzellen [27, 52] und organische Feldeffekttransistoren [17] verwendet werden. Bei den Experimenten kamen zwei unterschiedliche P3HT Proben zum Einsatz. Sie wurden von der Gruppe für experimentelle Polymerphysik von Prof. Thurn-Albrecht zur Verfügung gestellt. Ihre Molekulargewichtsverteilung ist in Abbildung 2.8 abgebildet. Bei P3HT-1 handelt es sich um eine aufgereinigte Probe des kommerziell erworbenen SepiolidTM P 200 (SEP 200) von BASF. Die Probe P3HT-2 wurde in der Gruppe Applied Functional Polymers von Prof. Thelakkat (Universität Bayreuth) synthetisiert.

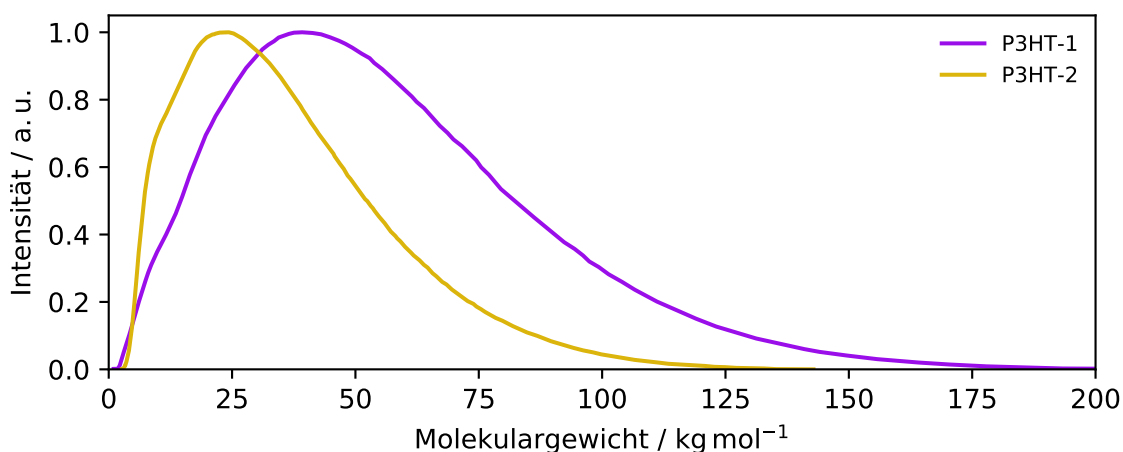


Abbildung 2.8: Ergebnisse der externen Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) der verwendeten P3HT-Proben. Für P3HT-1 (violette Kurve) wurde ein Polydispersionsindex (PDI) von 1,9 bestimmt [53]. Diese Probe wurde für die Raumtemperaturexperimente auf Au(001) verwendet. Für P3HT-2 (goldene Kurve) wurde ein PDI von 1,6 bestimmt [54]. Sie fand bei den Experimenten auf Ag(111), Graphen/Graphit und den Tieftemperaturexperimenten auf Au(001) Verwendung.

2.6 Substrate

Für die Wahl der Substrate waren mehrere Eigenschaften wichtig. Sie mussten leicht verfügbar und verwendbar sein, da der Fokus der Untersuchung auf der Wechselwirkung zwischen Polymer und Oberfläche sein sollte. Sie sollten eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, damit keine Probleme bei der Messung durch das STM (nicht bei Isolatoren anwendbar) oder der Präparation (Aufladungen könnten zu einer Reduzierung der deponierten Menge führen) auftreten. Die Substrate

sollten auch unter Hochvakuumbedingungen noch ihre Oberflächenstruktur behalten. Materialien, die leicht oxidieren oder mit Wasser reagieren, wurden ausgeschlossen.

Der wichtigste Aspekt ist jedoch ihre Oberflächenstruktur. Alle Substrate sollten eine verschiedene Höhenmodulation aufweisen, um unterschiedliche Wechselwirkungen zu provozieren. Ag(111), Au(001) und Graphen/Ru(1000) wurden für die Experimente ausgewählt. Die Menge an Daten, die auf den verschiedenen Substraten gesammelt wurde, ist unterschiedlich. Für Ag(111) konnten die meisten Tieftemperaturmessungen aufgenommen werden, während für Au(001) Tief- und Raumtemperaturmessungen verfügbar sind. Graphen auf Ru(1000) konnte erst zum Abschluss der Messphase untersucht werden und muss als ein erster Schritt hin zu weiteren systematischen Messungen betrachtet werden.

2.6.1 Ag(111)

Silberatome bilden ein flächenzentriertes kubisches Krystallsystem (fcc). Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung der hexagonalen Ag(111)-Oberfläche. Die Oberflächeneinheitszelle und die Gittervektoren \vec{a}_{1h} und \vec{a}_{2h} sind schwarz dargestellt. Die Hochsymmetrierichtungen sind eingezeichnet. Die Atome der Ag(111)-Ebenen sind dichtest möglich gepackt. Alle Atome sitzen in einer Ebene, weswegen es kaum einen Höhenunterschied zwischen der Position auf einem Atom (on top) und der Muldenposition zwischen drei Atomen (hollow) gibt. Der geringste Nachbarabstand beträgt $a_0/\sqrt{2} = 289$ pm. Die Ag(111)-Oberfläche rekonstruiert nicht. Michaelson gibt eine Austrittsarbeit von 4,74 eV für diese Oberfläche an [55].

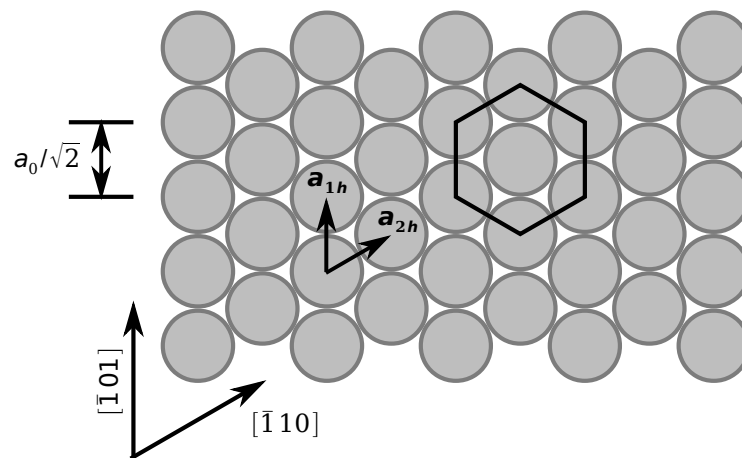


Abbildung 2.9: Hexagonale Oberfläche von Ag(111). Die Längenangaben beziehen sich auf die Gitterkonstante von Silber $a_0 = 0,409$ nm.

Der Silbereinkristall mit der (111)-Oberfläche wurde mithilfe von Sputter- und Heizzyklen unter UHV-Bedingungen präpariert. Während eines Heizvorganges wurde der Kristall für 20 min auf 350 °C erhitzt. Danach erfolgte ein Sputtervorgang mit einer Beschleunigungsspannung von 800 V in einer Argonatmosphäre von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar für 20 min bei schrägem Einfall (45°). Dabei wurde ein Probenstrom von 2 μ A registriert.

2.6.2 Au(001)

Für Gold mit einem fcc-Gitter würde man für die (001)-Ebene eine quadratische Oberflächeneinheitszelle erwarten. Die oberste Lage Goldatome rekonstruiert jedoch in einer energetisch günstigeren hexagonalen Toplage. Zwischen der hexagonalen Toplage und der quadratischen Substratlage besteht eine Gitterfehlpassung, die zu der Bildung einer charakteristischen Überstruktur führt. Abbildung 2.10 soll helfen, die Überstruktur zu beschreiben. Dabei veranschaulichen die Abbildungsteile (a) und (b) die Oberfläche in Aufsicht und Seitenansicht. Die abgebildeten Kugeln repräsentieren Atome. Die Atome der hexagonalen Toplage sind schwarz dargestellt, während jene der quadratischen Substratlage gelb gefärbt sind. In Abbildungsteil (a) ist deutlich erkennbar, dass die Atome der hexagonalen Toplage sich entweder auf Top-, Brücken- oder Muldenpositionen befinden. Je nachdem auf welcher Position die Atome sich befinden, besitzen sie eine andere Höhe. Dies wird in Abbildungsteil (b) verdeutlicht. Die Gitteranpassung resultiert somit in einer Höhenmodulation der Atome in der hexagonalen Toplage. Abbildungsteil (c) zeigt eine STM-Messung der Au(001)-Oberfläche bei 77 K. Die helleren und dunkleren Bereiche sind die Folge der unterschiedlichen Höhen jener Atome, die sich in Top-, Brücken- oder Muldenpositionen befinden. Für die Rekonstruktionsüberstruktur sind die in [110]-Hochsymmetrierichtung verlaufenden Reihen charakteristisch. Wie in Abbildung 2.10 (a) dargestellt ist, resultieren die Rekonstruktionsreihenrücken (K) aus einer Besetzung von Top- und Brückenplätzen entlang der [110]-Richtung und die Rekonstruktionsreihentäler (T) aus der Besetzung räumlich tieferer Mulden- und Brückenlagen entlang der [110]-Richtung. Die Rekonstruktionsreihen haben einen mittleren Abstand von $5a_{\text{Au}}/\sqrt{2}$ (1,44 nm). Die Höhenmodulation ist in der Größenordnung von ≈ 60 pm [56]. Zusätzlich zu den Rekonstruktionsreihen findet man eine Höhenmodulation, die durch eine zentrierte Einheitszelle beschrieben werden kann. Laut Binnig et al. entspricht diese Einheitszelle der Überstruktur des Systems, welche von Hammer et al. auf $c(28 \times 48)$ bestimmt wurde [57, 56].

Der Goldeinkristall wurde mit Heiz- und Sputterzyklen gereinigt. Die Dauer eines Heizvorgangs betrug 20 min, wobei der Kristall auf 390 °C erhitzt wurde. Danach erfolgte ein Sputtervorgang mit einer Beschleunigungsspannung von 800 V in einer Argonatmosphäre von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar für 20 min bei schrägem Einfall. Dabei wurde ein Probenstrom von 2 μ A registriert.

2.6.3 Graphen / Ru(0001)

Ruthenium kristallisiert in einer hexagonalen dicht-gepackten Kristallstruktur (hcp). Die Atome in der (0001)-Ebene bilden ein hexagonales Gitter. Das Wachstum einer Monolage Graphen (rein zweidimensionale Lage aus Kohlenstoffatomen) führt zur Ausbildung einer Überstruktur, da die Gitterkonstanten des hexagonalen Graphens ($a_{\text{Gr}} = 2,46 \text{ \AA}$) nicht mit der Gitterkonstanten der Rutheniumoberfläche ($a_{\text{Ru}} = 2,71 \text{ \AA}$) übereinstimmen [58]. Dabei ist der Gitterparameter von Graphen 9 % kleiner als der von Ruthenium [59]. Abbildung 2.11 stellt die Eigenschaften der Oberfläche vor. Die Teilabbildungen (a) bis (d) entstammen der Veröffentlichung von Wong *et al.* [60], während die Teilabbildungen (e) und (f) der Arbeit von Silva *et al.* [59] entnommen sind.

Teilabbildung 2.11(a) zeigt eine STM-Aufnahme der Graphenoberfläche, die sich

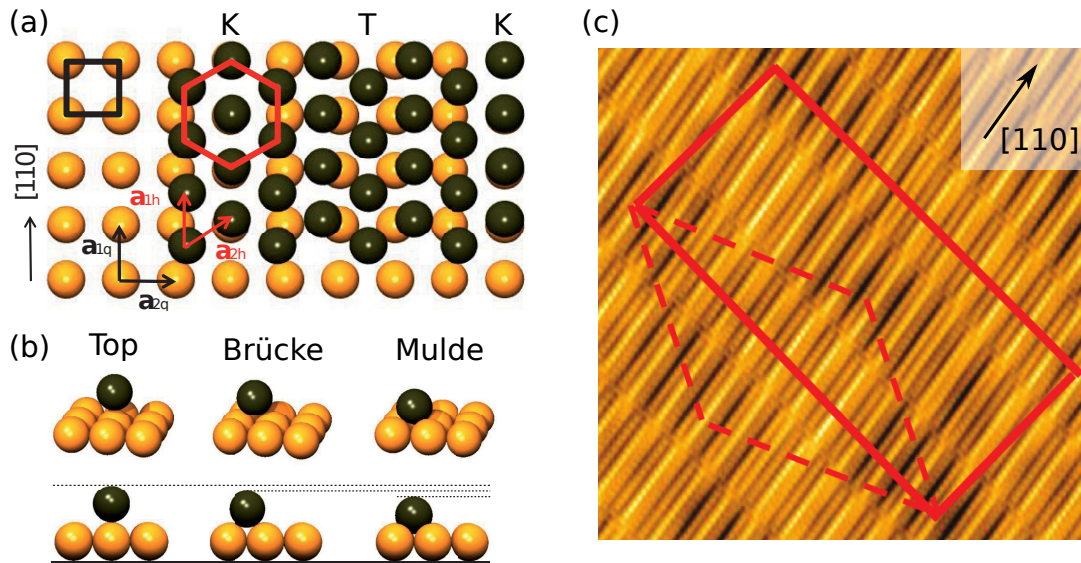


Abbildung 2.10: Kugelmodell der nicht rotierten hexagonalen Au(001)-Toplage in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b). Abbildungsteil (c) zeigt eine $23 \text{ nm} \times 23 \text{ nm}$ STM-Messung der Au(001)-Oberfläche bei 77 K von Hammer et al. ($U_{\text{Gap}} = 1 \text{ V}$ und $I_{\text{Set}} = 500 \text{ pA}$). Die $c(28 \times 48)$ -Einheitszelle ist in rot skizziert. Abbildungsteile (a), (b) und (c) sind aus [56] entnommen und zur besseren Anschauung modifiziert.

über mehrere Kristallterrassen des Rutheniums erstreckt. Bei den durch helle Punkte dargestellten Erhebungen handelt es sich um das Graphen. Es bildet eine inkommensurate hexagonale (11×11) -Überstruktur, wobei 12 Grapheneinheitenzellen über 11 Rutheniumeinheitszellen liegen [58]. Die Richtung des Moirés richtet sich an der Rutheniumeinheitszelle aus. Teilabbildung (b) zeigt eine deutlich höher aufgelöste Messung der Oberfläche, in der die Kohlenstoffatome als Punkte zwischen den Erhebungen sichtbar sind. Die Kohlenstoffatome liegen nicht planar über den Rutheniumatomen, sondern bilden Regionen mit einem unterschiedlichen Abstand von der Rutheniumoberfläche. Diese Regionen sind nach [60] mit den Buchstaben H, I und L für high, intermediate und low gekennzeichnet. Teilabbildungen (c) bis (f) stellen Kugelmodelle der Oberfläche dar, wobei es sich bei (c) und (d) um schematische Darstellungen und bei (e) und (f) um Ergebnisse einer Dichte-Funktional-Theorie-Simulation ([59]) handelt. Die Erhebungen wiederholen sich mit einer Periode von 3 nm . Der minimale Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und Ruthenium wurde zu $2,06 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Korrugationshöhe beträgt $1,47 \text{ \AA}$. In den Tälern sind die Kohlenstoffatome kovalent mit den Rutheniumatomen verbunden, während die Graphenatome der Erhebungen nicht mit dem Substrat verbunden sind [60]. Dieser Effekt führt zu einer ortsabhängigen elektronischen Struktur. Die starke Kopplung zwischen Graphen und Ruthenium unterdrückt die von frei stehenden Graphen bekannten Eigenschaften wie die Ausbildung eines Dirac-Konus [61].

Kröger *et al.* verweisen in ihrem Übersichtsartikel auf verschiedene Präparationsmethoden und weiterführende Literatur, um Graphenschichten auf verschiedenen Oberflächen zu präparieren [62]. Die hier verwendete Schicht wurde mir von meinem Kollegen präpariert und zur Verfügung gestellt. Dabei wurde das Ru(0001)-Substrat mit Sputter- und Heizzyklen in einer anderen Vakuumanlage gereinigt und dann später mit einem Vakuumtransportkoffer zum Zielsystem transferiert. Auf einen

Heizschritt bei 1200 °C in UHV für 10 min folgte ein Sputtervorgang. Dabei wurden Argonionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV unter senkrechtem Einfall auf die Probe geschossen. Der Argondruck betrug $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und es wurde ein Probenstrom von $0,4 \mu\text{A}$ gemessen. Diese Zyklen wurden wiederholt, bis eine Überprüfung mit STM und LEED eine saubere (1×1) -Struktur bestätigte. Vor der Präparation des Graphens wurde die Probe noch einmal für 30 min auf 1100 °C erhitzt. Zur Herstellung des Graphen-Layers wurde das Ru-Substrat für eine Stunde bei 1030 °C einer Ethenatmosphäre (C_2H_4) von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. In der Folge durchgeführte STM und LEED Messungen bestätigten die Bildung einer Graphenschicht. Nach Transport zur Messkammer wurde das Gr/Ru(0001)-Substrat für 10 min bei 900 °C geheizt. Danach erfolgt die Präparation der Polymere analog zu den anderen Substraten.

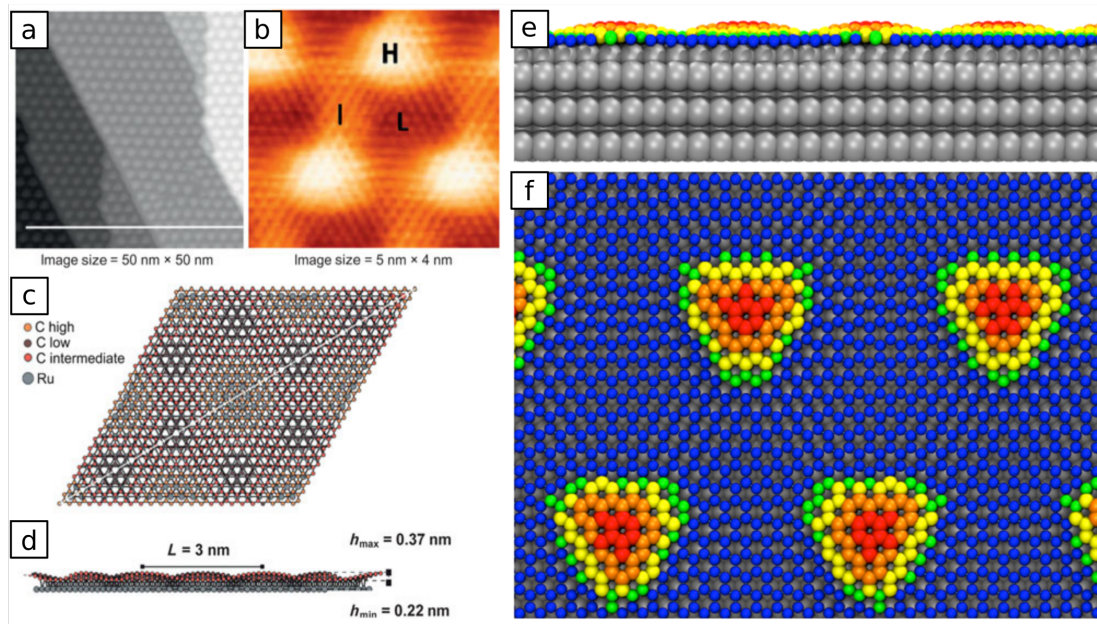


Abbildung 2.11: Darstellungen der Graphen/Ru(0001) Oberfläche. (a) STM-Aufnahmen der Ru(0001) Oberfläche mit mehreren Stufenkanten. Das helle hexagonale Muster ist die Graphenüberstruktur. (b) Atomar aufgelöste Oberfläche. H (high), I (intermediate) und L (low) stehen für eine unterschiedliche Ausrichtung zum Substrat. (c) Kreismodell einer Fläche von vier Einheitszellen der Moiréstruktur in der Draufsicht. (d) Seitenansicht der Fläche aus (c). Die Höhenmodulation ist deutlich sichtbar. (e) und (f) sind Seiten- und Draufsicht eines Schichtmodells basierend auf DFT-Simulationen. Farbcode stellt den Höhenunterschied zum unrelaxierten Ru-Substrat dar. Ru-Atome sind grau. C-Atome bis $2,4 \text{ \AA}$ sind blau, zwischen $2,7 \text{ \AA}$ und $2,4 \text{ \AA}$ sind sie grün, zwischen $2,7 \text{ \AA}$ und $3,1 \text{ \AA}$ gelb, zwischen $3,1 \text{ \AA}$ und $3,4 \text{ \AA}$ orange. C-Atome weiter als $3,4 \text{ \AA}$ entfernt sind rot dargestellt. (a) bis (d) entnommen aus [60] sowie (e) und (f) aus [59].

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

In diesem Kapitel wird die Polymeradsorption von P3HT-Polymeren auf den dicht gepackten Metalloberflächen von Ag(111) und Au(001) präsentiert. Gold und Silber stellen wichtige Elektrodenmaterialien in der Halbleiterindustrie dar. Während Gold und Silber beide flächenzentrierte (*fcc*) Kristallstrukturen bilden und sehr ähnliche Gitterkonstanten besitzen, unterscheiden sich die Oberflächen deutlich voneinander. Die Ag(111) Oberfläche besteht aus einer hexagonal dicht gepackten Lage von Atomen, die eine glatte Oberfläche bilden. Die Au(001)-Oberfläche hingegen bildet eine quasihexagonale Oberflächenrekonstruktion über einer quadratischen Unterlage aus. Dadurch entsteht eine charakteristische Reihenstruktur die zusätzlich durch Erhebungen und Senken moduliert ist. Die Höhenunterschiede betragen um die 60 pm und führen zu einer Rauigkeit im Nanometerbereich. Es wird gezeigt, dass die Struktur der Oberfläche einen direkten Einfluss auf die Strukturbildung adsorbierter Polymere hat.

Zunächst wird das Adsorptionsverhalten auf beiden Substraten anhand von STM-Messungen vorgestellt und die Interaktion von Polymeren mit der Oberfläche und Stufenkanten diskutiert. Der exemplarischen Beschreibung folgt eine quantitative Analyse individueller Polymere. Dabei werden zunächst die Ensemblegrößen End-zu-End-Abstand, Gyrationradius, Persistenzlänge und Projektionslänge von individuellen Polymeren untersucht. Für die rekonstruierte Goldoberfläche kann, im Vergleich zur Silberoberfläche, eine Zunahme dieser Größen nachgewiesen werden. Anhand der experimentellen Beobachtungen wird ein geometrisches Modell vorgeschlagen, um die Abhängigkeiten der genannten Größen von der Kettenlänge auf der Silberoberfläche zu beschreiben. Das Modell wird durch Simulationen veranschaulicht.

3.1 Übersicht der Strukturbildung von P3HT auf Ag(111)

Die P3HT-Polymere werden unter Ultrahochvakuumbedingungen auf der hochreinen Ag(111)-Oberfläche deponiert. Abbildung 3.1(a) zeigt das Substrat vor der Deposition. Die drei kristallinen Terrassen sind durch Stufenkanten voneinander abgegrenzt und zeigen weder Adsorbate noch eine Struktur der Oberfläche. Abbildung 3.1(b) zeigt das Substrat nach der Deposition. Auf den Terrassen sind P3HT-Polymere als fadenförmige Strukturen auf der Oberfläche erkennbar. Sie unterscheiden sich in Länge und Konformation voneinander. Im Zentrum des Bildes ist eine Polymer-Insel sichtbar.

Die Polymere treten in zwei Phasen auf: Als individuelle Moleküle, die als eine Art 2D-Gas über die Oberfläche diffundieren und als Kondensat in dem sie Inseln

3.1 Übersicht der Strukturbildung von P3HT auf Ag(111)

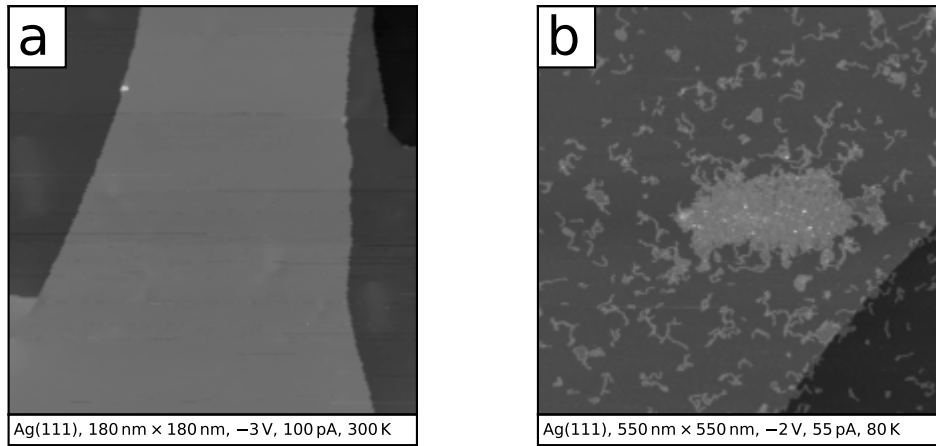


Abbildung 3.1: STM-Abbildung der Ag(111)-Oberfläche bei 300 K vor (a) und nach der P3HT-Deposition (b) bei 80 K. Polymere sind als fadenförmige Objekte sichtbar.

bzw. Agglomerate bilden.

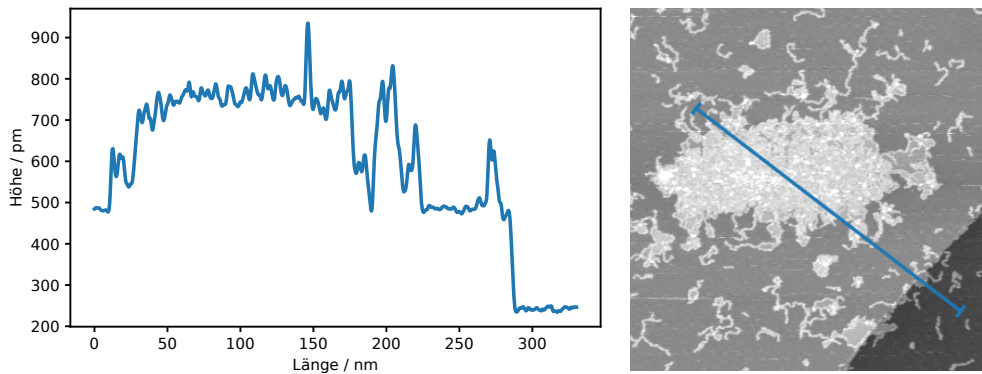


Abbildung 3.2: Links: Linienprofil über eine P3HT-Insel auf Ag(111) bei 80 K. Rechts: Ort der Messung aus STM-Bild 3.1 b

Abbildung 3.2 zeigt ein Linienprofil über die P3HT-Insel und die benachbarte Stufenkante. Das Profil der Insel ist flach. Es handelt sich um eine Monolage in der vereinzelt Polymerüberlappungen auftreten. Die mittlere Höhe der Insel beträgt 270 pm. Sie ist somit rund 14% höher als eine Ag(111)-Stufenkante deren Höhe 236 pm beträgt.

Abbildung 3.3(a) zeigt P3HT-Polymere auf mehreren Kristallterrassen. Sie treten in verschiedenen Konformationen und Kontaktsituationen auf. Diese werden anhand der Bildausschnitte (b) bis (f) eingeführt.

Abbildung 3.3(b) zeigt einen Vertreter der individuellen selbst vermeidenden Polymere. Die Ketten liegen ausschließlich zweidimensional vor, können Kontakt mit sich selbst haben und sind nicht im Kontakt zu anderen Polymeren, Stufenkanten, Defekten oder Adsorbaten. Abbildung 3.3(c) zeigt ebenfalls ein individuelles Polymer, allerdings hat ein Teil der Kette Kontakt zu sich selbst. Durch eine vollständige Biegung des Polymerrückgrats können gerade (*trans*-dominiert) Bereiche miteinander in Kontakt kommen bis die Seitenketten interagieren können. Das Polymer in 3.3(d) überschneidet sich selbst und somit nicht mehr rein zweidimensional beschrieben werden kann. Der Überschneidungspunkt erscheint als heller weißer Bereich im

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

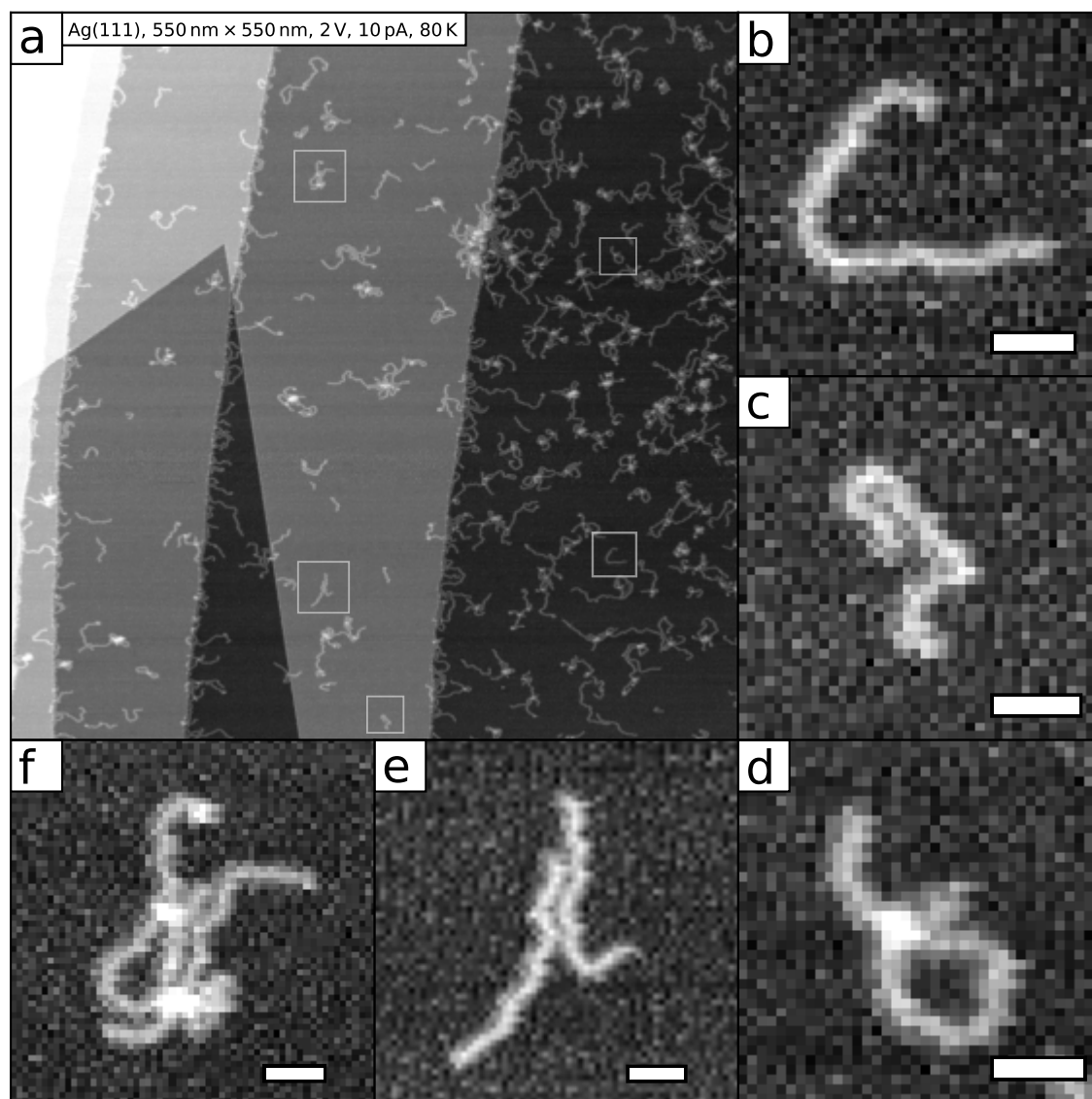


Abbildung 3.3: (a) STM-Übersichtsbild für P3HT auf Ag(111) bei 80 K. (b) bis (f) sind Ausschnittsvergrößerungen aus (a). (b) Individuelles selbst vermeidendes Polymer. (c) Stark gekrümmtes Polymer in Kontakt mit sich selbst. (d) Individuelles Polymer mit Selbstüberschneidung. (e) Zwei Polymere im Kontakt. (f) Polymere im Kontakt mit Überschneidungen. Der weiße Balken entspricht jeweils einer Länge von 5 nm.

3.1 Übersicht der Strukturbildung von P3HT auf Ag(111)

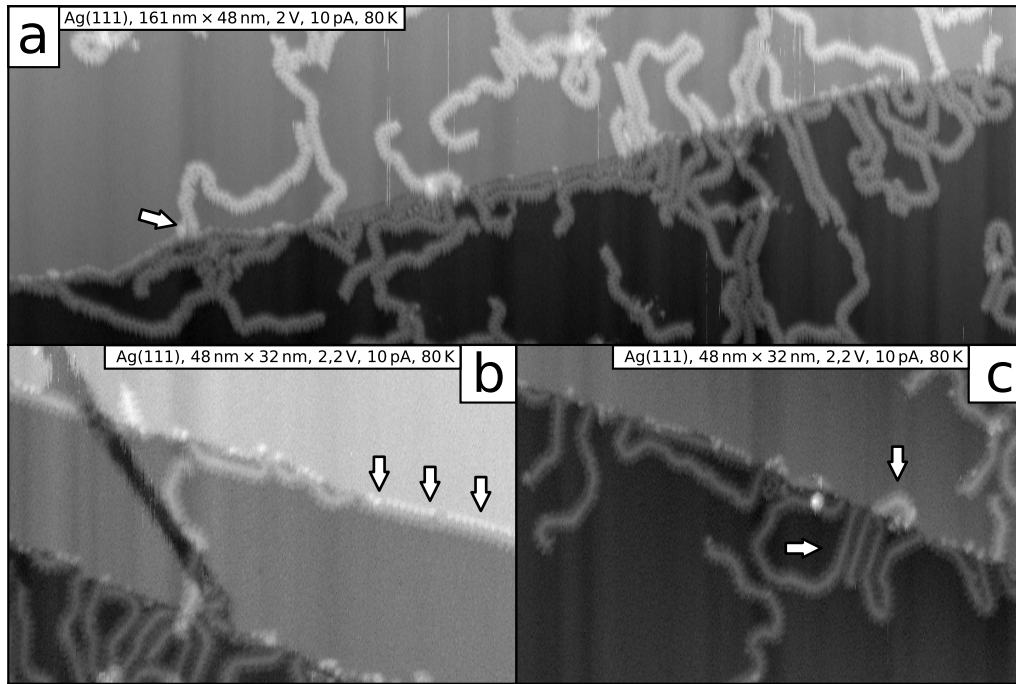


Abbildung 3.4: STM-Bilder von an Stufenkanten adsorbierten P3HT-Polymeren auf Ag(111) bei 80 K. Die obere Terrasse besitzt einen helleren Farbton. Besonderheiten sind mit Pfeilen markiert. (a) Mehrere Polymere adsorbieren orthogonal über der Stufenkante. (b) Die Seitenketten eines Polymers sind auf beiden Terrassen abgebildet. (c) Parallele Anordnung von Polymeren an der Unterkante einer Stufenkante. Eine Schlaufe des Polymers liegt auf der oberen Terrasse, während seine Enden auf der unteren Terrasse liegen.

STM-Bild. 3.3(e) zeigt eine Situation in der zwei unterschiedliche Polymere Kontakt zueinander haben. Dadurch verringert sich die Anzahl möglicher Konformationen für beide Polymere. Die komplexeste Situation ist in 3.3(f) präsentiert. Dort sind nicht nur mehrere Polymere in Kontakt, sondern sie überschneiden sich auch noch. Allen gemein ist die *face-on* Adsorption, also die Ausrichtung der π -Orbitale parallel zur Richtung der Oberflächennormale. Die Seitenketten sind parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Mit der parallelen Orientierung der π -Orbitale relativ zur Oberflächennormale unterscheiden sich die hier diskutierten Polymere deutlich von jenen dicken Filmen, die eine orthogonale Orientierung annehmen [63][64].

Diffundieren Polymere über die Oberfläche treffen sie zwangsläufig auf Stufenkanten. In fast jeder Messung (z.B. Abb. 3.3(a)) sind Stufenkanten mit Polymeren dekoriert, was nahe legt, dass sie bevorzugte Adsorptionsplätze sind. Abbildung 3.4 zeigt die Adsorption der P3HT-Polymere in hoher Auflösung (teilweise sind Seitenketten erkennbar). Jede Teilabbildung hebt einen anderen Aspekt der Stufenkantenüberquerung hervor.

Teilabbildung (a) zeigt eine längliche Stufenkante. Die obere Kristallterrasse ist heller dargestellt als die niedere. Auf der oberen Terrasse sind weniger Polymere abgebildet als auf der unteren. Ein Polymer ist mit einem Pfeil markiert. Es überquert die Kante orthogonal zur Stufenkante. Die meisten anderen Polymere in diesem Bild verhalten sich auch so. Es gibt auf der Oberseite keine Polymere, die schräg oder parallel zur Stufenkante liegen. An der Unterkante finden sich viele Polymere

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

parallel zur Stufenkante ausgerichtet. Befindet sich ein Teil der Kette auf zwei Terrassen, stabilisiert sich eine Konformation, die die Kante orthogonal quert. Es wird geschlussfolgert, dass P3HT-Polymere Stufenkanten nur von einer höheren zu einer niedrigeren Stufenkante überqueren können.

Teilabbildung (b) zeigt Polymere die parallel zur Stufenkante adsorbieren. Allerdings scheinen Teile eines Polymers an die Stufenkante angelegt zu sein. Es werden Seitenketten auf der oberen und unteren Terrasse abgebildet (durch Pfeile markiert). Auf diese Weise adsorbierte Polymere könnte eine Barriere für die Diffusion von Ketten der oberen Terrasse bilden und verhindern, dass sämtliche Polymere zur untersten Terrasse diffundieren.

Teilabbildung (c) zeigt ein Beispiel für geordnete Strukturen, die häufig an der Unterkante von Stufenkanten beobachtet wurden (linker Pfeil). Orthogonal querende Polymere könnten an Stufenkanten immobilisiert sein, was die Konformation auf ein gerades Stück oberhalb und unterhalb der Stufenkante limitiert. Diese fixierten geraden Stücke dienen als Ausgangspunkt für die Bildung geordneter Strukturen, die durch die Ausrichtung von Seitenketten vermittelt werden. Der zweite Pfeil hebt ein Polymer hervor, dessen beide Enden auf der unteren Terrasse liegen, während sich eine Schlaufe auf der oberen Terrasse befindet.

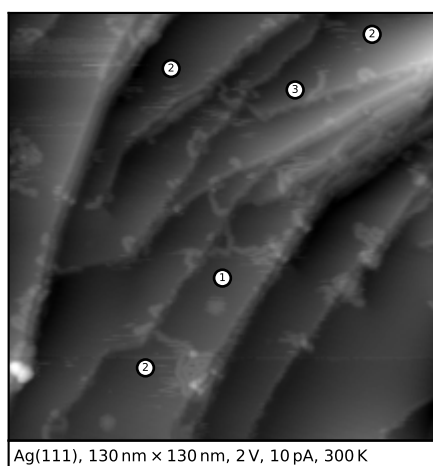


Abbildung 3.5: Fixierte P3HT-Polymere auf der Ag(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Markierung (1) und (2) zeigen Diffusionsartefakte. Markierung (3) zeigt ein Polymer, das eine Stufenkante quert (analog zu Abb. 3.4.). Der Untergrund wurde polynominell entfernt.

Die meisten in dieser Arbeit gezeigten STM-Messungen von P3HT auf Ag(111) wurden bei Temperaturen von 80 K durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist die Mobilität der Polymere so groß, dass bewegliche Ketten zu schnell diffundieren, um sie bei einer Messfrequenz im unteren Hz-Bereich erfassen zu können. Einzelne Polymere können an Stufenkanten und Defekten immobilisiert sein und werden dann im Bild sichtbar, wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Der präsentierte Bereich wird durch viele Stufenkanten dominiert. Der daraus entstehende Höhenunterschied würde bei einer höhentreuen Abbildung zu Farbkontrasten führen, durch die nur wenig im Bild erkennbar wäre. Aus diesem Grund wurde ein Großteil des Untergrundes polynominell entfernt, um einen gleichmäßigen Kontrast im Bild zu erreichen. Dadurch ist die Höheninformation verfälscht, aber die laterale Information bleibt erhalten.

Die markierten Artefakte werden als Resultat schnell diffundierender Polymere gedeutet. Markierung (1) zeigt auf ein rundes Objekt auf einer Kristallterrasse. Es handelt sich um ein Polymer, das einseitig fixiert ist und sich um seine Position

dreht/bewegt. Das Mittel der Positionen schneller Bewegungen erscheint somit als Kreis in der langsamen Messung. Alle Bereiche, die durch Markierung (2) gekennzeichnet sind, weisen kurze Strichartefakte in der schnellen Scanrichtung auf. Befindet sich ein Objekt unter der STM-Spitze in einer Rasterzeile, aber nicht mehr in der nächsten, erscheint seine Form in der finalen Abbildung unterbrochen. Viele dieser Bewegungen führen zu vielen Artefakten. Ihre feste Lokalisierung unterscheidet sie von Linienartefakten, die bei der Störung der Regelung auftreten können. Die gekennzeichneten Artefakte weisen somit auf die Bewegung eines Polymers oder Polymerabschnitts hin. Markierung (3) zeigt auf ein Polymer, das eine Stufenkante orthogonal quert, auch wenn sein anderes Ende auf der unteren Terrasse nicht erkennbar ist. Neben Stufenkanten und Defekten können Polymere auch durch Überlapp mit sich selbst oder anderen Polymeren am Substrat fixiert werden. Bei Temperaturen von 80 K ist keine Diffusion auf den Zeitskalen von Minuten bis Stunden messbar und Bilder können mit hoher Auflösung aufgenommen werden.

3.2 Übersicht über die Strukturbildung von P3HT auf Au(001)

P3HT wird analog zu Abschnitt 3.1 mit Elektrospray-Deposition präpariert. Abbildung 3.6 zeigt das Substrat vor der Deposition der Polymere. Im Gegensatz zu Ag(111) besitzt Au(001) eine Oberflächenrekonstruktion, die als Linienstruktur im Bild sichtbar ist [57]. Die Abbildung zeigt einen quasihexagonal rekonstruierten Bereich einer Kristallterrasse. Auf der Terrasse befindet sich eine Verunreinigung (roter Pfeil). Durch Kontakt mit der Verunreinigung kam es zu einer temporären Änderung des Spitzenzustands, was eine unterschiedliche Abbildung der Rekonstruktion in den Bereichen A und B ermöglichte. Aus der Messung allein ist nicht nachvollziehbar, ob sich nur die Geometrie der Spitze geändert hat oder ob zusätzliches Material an der Spitze zu einer Änderung der Energieniveaus führte. Dabei entspricht der Bereich B der Darstellung, wie die Rekonstruktion in den meisten Veröffentlichungen präsentiert wird. Die blauen Boxen markieren jeweils einen in [110]-Richtung zeigenden Bereich mit der Breite zweier Rekonstruktionreihen. Die orangenen Boxen sind orthogonal zu den blauen Boxen ausgerichtet und markieren „Korridore“, die für die P3HT eine wichtige Rolle spielen. Innerhalb dieser Boxen ist eine Höhenmodulation als Folge der großen Überstruktureinheit zelle zu sehen.

Allerdings ist die hier beobachtete Rekonstruktion im Vergleich zur in der Literatur beschriebenen Struktur verzerrt. Größe und Winkel variieren über die gesamte Aufnahme. Die Verzerrungen können die Folge lokale mechanischer Verspannungen oder eines unzureichenden Temperungsprozesses sein. Dieser Sachverhalt wird durch den starken Kontrast im Bereich A deutlich. Neben den Reihen die sich in [110] Richtung erstrecken, erscheinen orthogonal dazu Streifen, die Abstände von $10a_{\text{Au}}/\sqrt{2}$ bis $13a_{\text{Au}}/\sqrt{2}$ aufweisen. Diese Querstreifen (lange Kanten der orangenen Boxen) sind auch im Bereich B vorhanden, aber weniger stark betont. Sie entsprechen Atomen die sich auf *Bridge*-Positionen befinden. Die Kombination aus Reihen und Querstreifen teilen den Bereich in kleine Rechtecke. Während die Breite (kurze Seite) recht konstant bleibt, variieren die Rechtecke in ihrer Länge, was zu gekrümmten Querstreifen und unterschiedlichen Überstruktureinheitszellen führt. Rechtecke werden in der

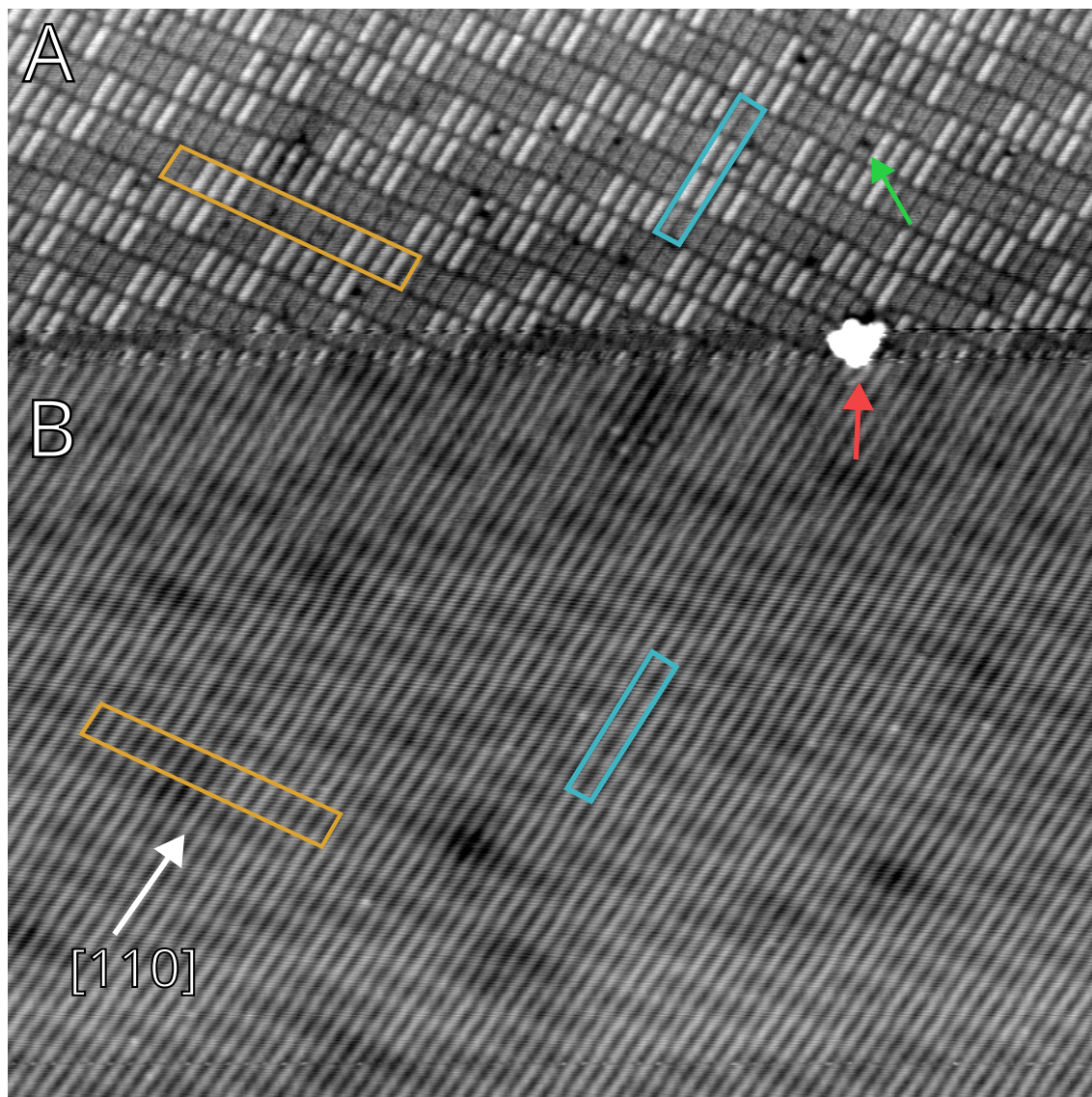


Abbildung 3.6: STM-Messung der Au(001)-Oberfläche mit quasihexagonaler Oberflächenrekonstruktion, die sich als Superposition charakteristischer Reihen (blaue Boxen) in [110] Richtung der kubischen Einheitszelle und periodischen Wechseln von Senken und Erhebungen (orangene Boxen) manifestiert. Dieselbe Rekonstruktion wird in Bereich A und B unterschiedlich dargestellt, da sich der Spitzenzustand bei passieren eines Agglomerates (roter Pfeil) änderte. 100 nm × 100 nm, -0,5 V, 5 pA, 80 K.

3.2 Übersicht über die Strukturbildung von P3HT auf Au(001)

Abbildung hell dargestellt. Sie enthalten vermehrt Atome in *top*-Positionen. Dunkel dargestellte Rechtecke wiederum enthalten mehrheitlich Atome in *hollow*-Positionen. Entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung wechseln sich Folgen von dunklen und hellen Rechtecken ab, wobei die dunkleren Bereiche länger sind. Obwohl der Kontrast in Bereich A zufällig entstand, findet sich dieser auch bei einigen Messungen auf der mit P3HT präparierten Oberfläche. Neben den Rechtecken der Oberflächenrekonstruktion tauchen vereinzelt kleine schwarze Punkte auf (grüner Pfeil). Dabei könnte es sich um adsorbierte Sauerstoff-Moleküle [65] oder fehlende Goldatome handeln.

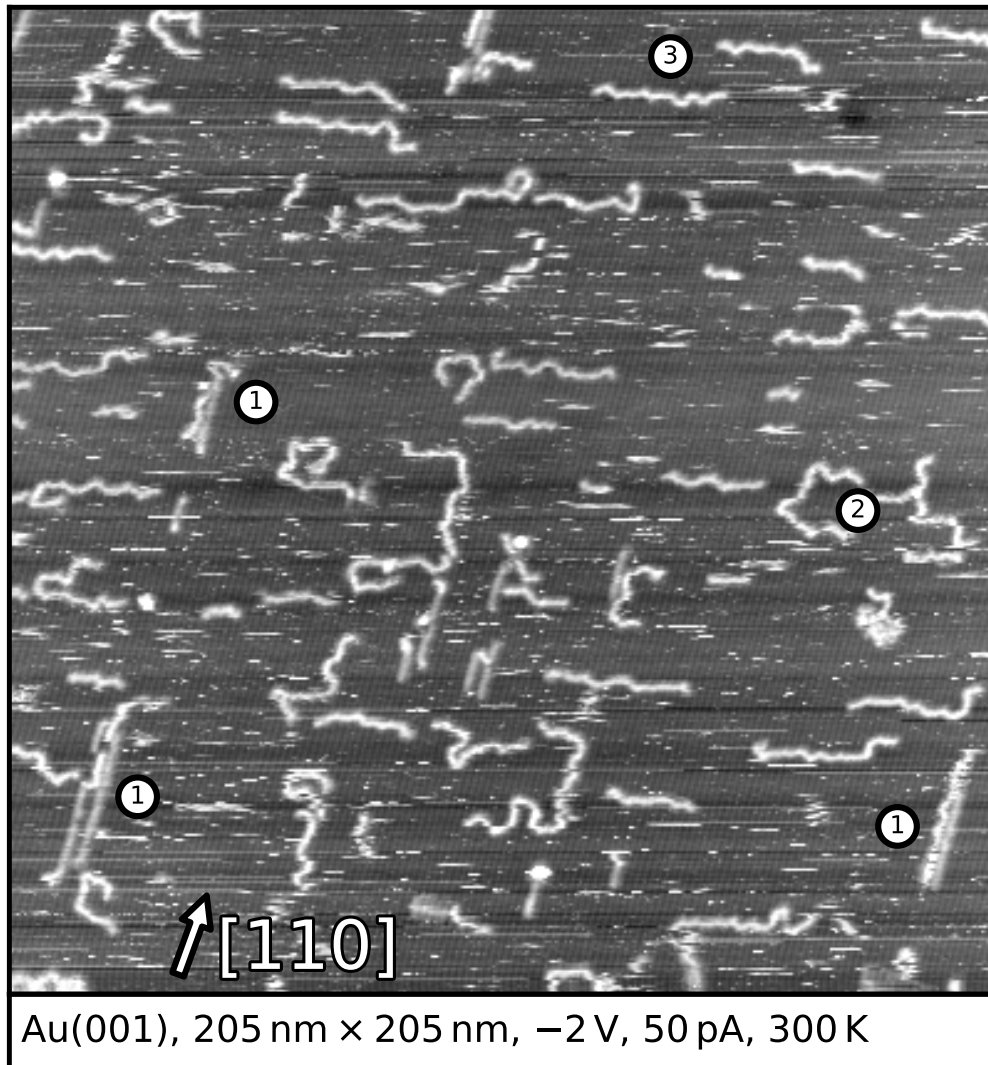


Abbildung 3.7: P3HT-Polymere auf der Au(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Markierungen (1) zeigen auf Polymere die parallel zu den Rekonstruktionsreihen in die Oberfläche integriert wurden. Markierung (2) weist ein Polymer mit Konformationsanteilen parallel und orthogonal zur $[110]$ Richtung hin. Wohingegen Markierung (3) ein Polymer zeigt, dass ausschließlich orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet ist.

Nach der Deposition sind P3HT-Polymere als fadenförmige Strukturen zu sehen (siehe Abbildung 3.7). Diese liegen zufällig auf der Oberfläche verteilt vor und sind teilweise an der Oberflächenrekonstruktion ausgerichtet.

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

Grob kann diese Ausrichtung in Polymere parallel und senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen eingeteilt werden. In dieser Arbeit wurden Polymere in schwach und stark adsorbierte Polymere unterteilt, je nachdem sie die Oberflächenrekonstruktion modifizierten oder nicht. Für stark adsorbierte Polymere sind ein niedrigerer Höhenkontrast (im Vergleich zu den schwach adsorbierten Polymeren) und eine gestreckte Konformation parallel zu den Rekonstruktionsreihen charakteristisch [66].

Die Polymere in Abbildung 3.7 kommen in unterschiedlichen Längen und Konformationen vor. Trotz des großen Messbereiches von $205 \text{ nm} \times 205 \text{ nm}$ sind die Rekonstruktionsreihen der quasihexagonalen Rekonstruktion gut erkennbar. Ihre Richtung im einfach kubischen Kristallgitter ist im Bild mit einem Pfeil markiert. Mit (1) sind Polymere hervorgehoben, die die Oberflächenrekonstruktion modifizieren [67] und sich auf Goldatome in *hollow* Positionen setzen (etwas dunklerer Höhenkontrast). Sie erhöhen damit ihre Kontaktfläche zum Substrat. Atome in anderen Positionen werden verdrängt. Auf diese Weise adsorbierte Polymere nehmen eine *all-trans* Konformation ein und sind auf der Oberfläche fixiert. Die Markierungen (2) und (3) zeigen Polymere die auf der Oberfläche adsorbiert sind und die Rekonstruktion nicht verändern (hellerer Höhenkontrast). Die Mehrzahl der beobachteten Polymere ist orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen orientiert (3). Einige Polymere zeigen Teilausrichtung parallel und senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen (2). Messungen wie in Abbildung 3.7 bilden die Basis für statistische Auswertung der Kettengrößen in Abschnitt 3.3.2, da sie eine hohe Anzahl von individuellen Polymeren (*Kat. A(a)*) aufweisen.

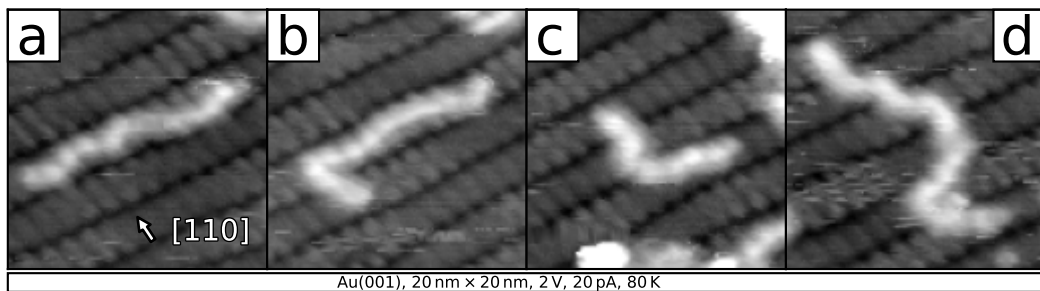


Abbildung 3.8: (a) bis (d) zeigen schwach adsorbierte P3HT-Polymere auf der rekonstruierten Au(001)-Oberfläche. Während das Polymer in Teilabbildung (a) überwiegend orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet ist, sind die Polymere in den folgenden Teilabbildung mehr und mehr parallel zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet.

Abbildung 3.8 zeigt Aufnahmen verschiedener *Kat. A(a)* Polymere. Dabei zeigt die Oberflächenrekonstruktion einen Kontrast, der die Querstreifung in $[\bar{1}10]$ -Richtung hervorhebt (vgl. Diskussion Abbildung 3.6 Bereich A). Alle Polymere zeigen eine Ausrichtung zu den Rekonstruktionsreihen. Die Polymere in Teilabbildung (a) und (b) sind überwiegend orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet, Teilabbildung (c) zeigt ein gleichmäßig orthogonal und parallel ausgerichtetes Polymer, während Teilabbildung (d) ein überwiegend parallel ausgerichtetes Polymer zeigt.

Orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen adsorbierte Polymere kommen am häufigsten vor (vgl. Abb. 3.7). Das Besondere ist, dass orthogonal ausgerichtete Polymere bevorzugt zwischen Querstreifen adsorbiert sind. Die Polymere liegen bevorzugt in diesem rund $3,8 \text{ nm}$ breiten Korridor (vgl. orange Boxen Abb. 3.6). Erfolgt ein Übergang von einem zum anderen Korridor wird dies über einen Winkel

3.2 Übersicht über die Strukturbildung von P3HT auf Au(001)

von nahezu 90° realisiert. Ein solcher Winkel kann nur über die Kombination von 2 bis 3 aufeinanderfolgenden *cis*-Konfigurationen erzeugt werden. Der starke Trieb zur Anpassung an die Rekonstruktion führt auch zur treppenförmigen Konformation des Polymeren in Teilabbildung (d). Der Wechsel von einem Korridor zum anderen erfolgt parallel zu den Rekonstruktionsreihen, sofort gefolgt von einer starken Krümmung in orthogonaler Richtung.

Aus diesen Bildern wird geschlussfolgert, dass ein Polymer eine energetisch günstige Position einnimmt, wenn seine Konformation in den rund 3,8 nm breiten Korridor passt. Die Breite des Korridors lässt einen gewissen Spielraum bei der Auswahl möglicher Konformationen. Die Polymere winden sich also im Korridor hin und her, eine *all-trans* Konformation wird nicht bevorzugt oder erzwungen.

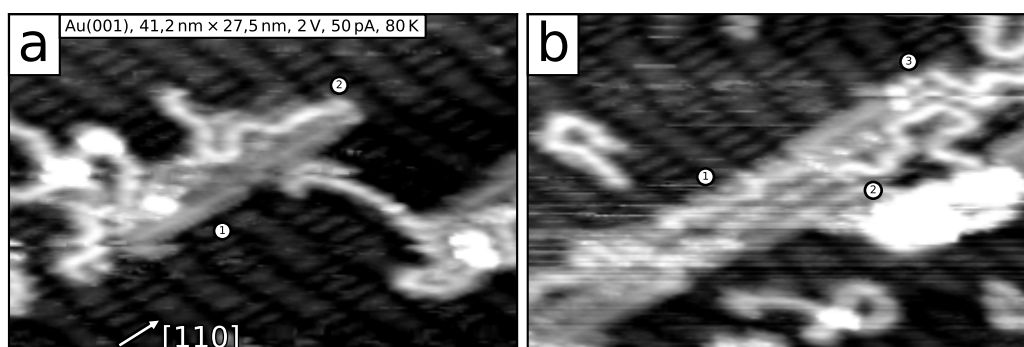


Abbildung 3.9: Teilabbildungen (a) und (b) zeigen Beispiele für stark adsorbierte Polymere auf der Au(001)-Oberfläche. Das stark adsorbierte Polymer erscheint in STM-Aufnahmen dunkler als die schwach adsorbierten Polymere. Teilweise konnten Seitenketten (Pfeil) abgebildet werden, was eine *all-trans* Konformation belegt. Teilweise kommt es vor, dass sich mehrere stark adsorbierte Polymere aneinander anordnen (b).

Neben schwach adsorbierten Polymeren, die in den vorherigen Absätzen diskutiert wurden, wurden auch stark adsorbierte Polymere beobachtet. Wie bereits bekannt [66], sind diese Polymere vollständig parallel zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet und heben lokal die Oberflächenrekonstruktion auf. Abbildung 3.9 präsentiert zwei Beispiele. In Teilabbildung (a) ist mittig ein stark adsorbiertes Polymer abgebildet. Es ist vollständig in $[110]$ -Richtung ausgerichtet. Die Richtung ist im Bild markiert. Die Auflösung ist ausreichend, um die Seitenketten abzubilden (1). Aus der regelmäßigen Anordnung lässt sich schließen, dass das Polymer in einer *all-trans* Konformation vorliegt. Andere schwach gebundene Polymere, erkennbar an dem helleren Farbton, sind im Kontakt mit dem stark adsorbierten Polymer. Am oberen rechten Ende des stark adsorbierten Polymers richtet sich ein schwach adsorbiertes Polymer aus (2). In Teilabbildung (b) sind drei stark adsorbierte Polymere nebeneinander adsorbiert. Es ist nicht klar erkennbar, ob alle drei Polymere bereits eine *all-trans* Konformation ausgebildet haben. Markierung (1) scheint auf eine Abweichung von der strengen Ausrichtung parallel zu Rekonstruktionsreihen hinzudeuten. Am oberen rechten Ende der Polymere schließen sich Polymerabschnitte mit hellerem Farbkontrast an (siehe (2) und (3)). Dabei könnte es sich um angedockten Ketten handeln oder um Enden, die noch nicht in die Struktur integriert wurden. Es wird angenommen, dass die Ausbildung der stark adsorbierten Polymere ein schrittweiser Prozess ist. Er beginnt mit einem *trans*-Polymerabschnitt, der lokal die Rekonstruktion aufhebt

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

und dadurch das Polymer an Ort und Stelle fixiert. Der Rest der Kette kann seine Konformation weiterhin ändern. Sollten sich anschließende Kettensegmente auch in *trans*-Segmente umwandeln, dann können diese die Rekonstruktion weiter aufheben und in die Struktur integriert werden.

Stark adsorbierte Polymere sind ortsfest und behindern die Diffusion leicht gebundener Polymere [66]. Es ist nicht klar, ob sie eher ein Kristallisationspunkt für wachsende geordnete Strukturen oder ein Defektelement darstellen.

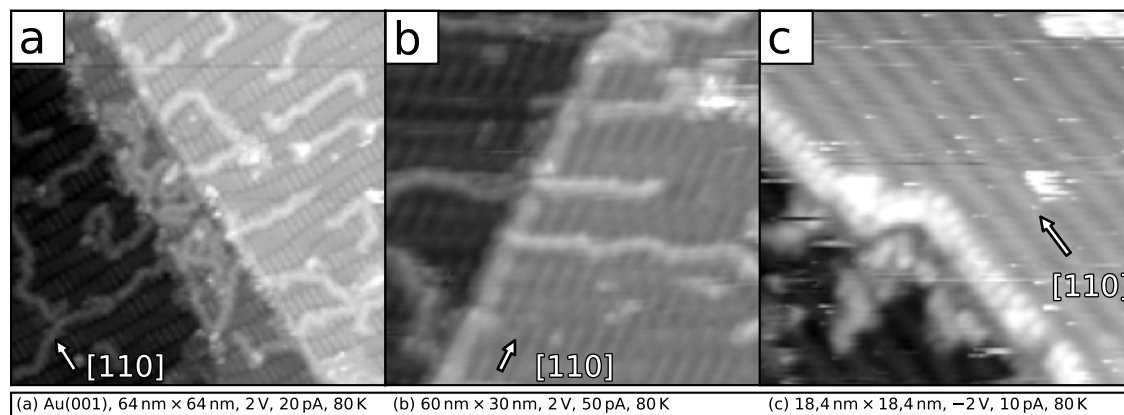


Abbildung 3.10: Die Aufnahmen zeigen die Adsorption von P3HT-Polymeren an Stufenkanten auf Au(001) bei 80 K. Die Stufenkanten verlaufen parallel zu den Rekonstruktionsreihen (Richtung im Bild markiert). (a) Adsorption über mehrere Stufenkanten. (b) Polymere queren ein Stufenkante orthogonal. Parallel adsorbierte Polymere sind deutlicher zu erkennen als in (a). (c) zeigt eine hochauflösende Aufnahme eines parallel zur Stufenkante adsorbierten Polymers. Die Seitenketten sind deutlich abgebildet.

Häufiger als stark adsorbierte P3HT-Polymere finden sich Stufenkanten auf der Oberfläche. Die Wechselwirkung der Polymere mit den Kanten ist komplex und wird von dem Winkel von Stufenkante und Oberflächenrekonstruktion beeinflusst. Abbildung 3.10 zeigt Beispiele für die Adsorption der P3HT-Polymere an Stufenkanten, die parallel zu den Rekonstruktionsreihen verlaufen. Teilabbildung (a) zeigt drei Terrassen und Polymere, die beide schräg durch das Bild laufende Stufenkanten überqueren. Die mittlere Terrasse ist sehr schmal. Auf ihr finden sich Polymere in hoher Konzentration. Auf der oberen und unteren Terrasse liegen orthogonal zur Stufenkante ausgerichtete Polymere. Zusätzlich sind die Stufenkanten mit Polymeren dekoriert, die sich parallel zur Stufenkante angelagert haben. Diese sind nur schwer in dieser Abbildung erkennbar, aber besser in Teilabbildung (b) zu sehen, die einen anderen Ort auf der Probe zeigt. In dieser Aufnahme ist eine einzelne Stufenkante abgebildet. Im Zentrum des Bildes sind zwei orthogonal zu der Stufenkante ausgerichtete Polymere zu sehen, die im Kontakt mit der Stufenkante stehen. Das obere Polymer überquert die Stufenkante, während das Ende des unteren nicht auf der benachbarten Terrasse abgebildet wird. Entlang der Stufenkante ist ein heller Kontrast sichtbar, der für eine Anlagerung von Polymeren spricht. In der Messung von Teilabbildung (c) konnte eine hochauflösende Abbildung eines parallel adsorbierten P3HT-Polymers erhalten werden. Die Seitenketten des Polymers sind gut sichtbar. Die regelmäßige Anordnung der Seitenketten lässt auf eine *all-trans* Konformation schließen. Diese besteht auch im Knick der Stufenkante fort, was auf eine gewisse Flexibilität senkrecht zur Ringebene schließen lässt. Parallel adsorbierte Polymere

3.2 Übersicht über die Strukturbildung von P3HT auf Au(001)

stellen für frei diffundierende Polymere ein Hindernis da und könnten eine Migration von einer Terrasse auf eine andere behindern. Dies könnte eine Erklärung für die hohe Polymerkonzentration auf der mittleren Terrasse in Teilabbildung (a) sein. Da beide Stufenkanten mit Polymeren abgesättigt sind, werden die Polymere an Ort und Stelle festgesetzt.

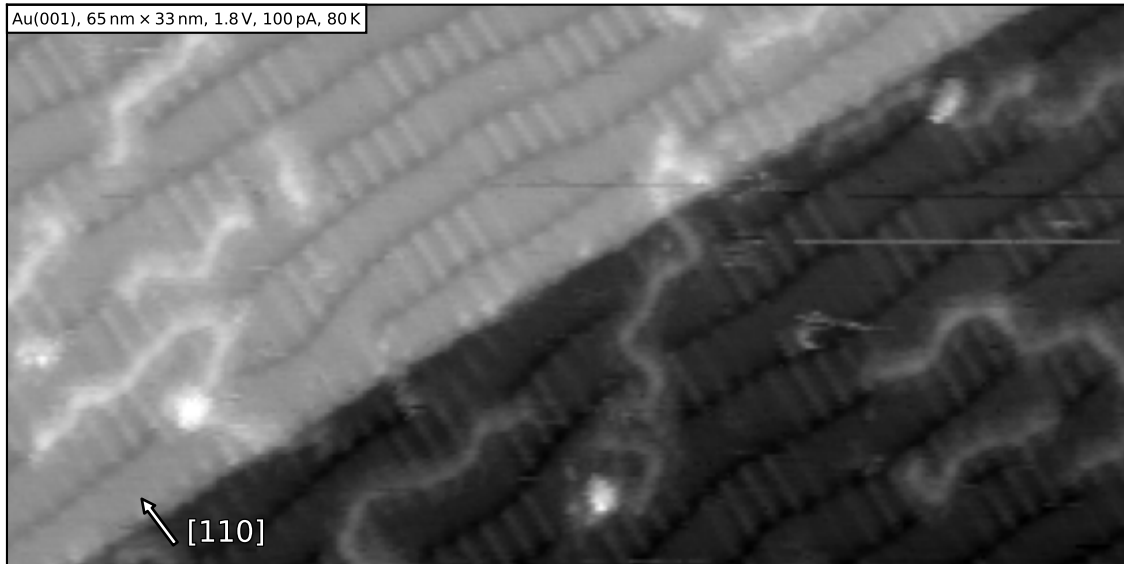


Abbildung 3.11: Adsorption von P3HT-Polymeren an einer Stufenkante, die senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet ist.

Anders ist die Situation an Stufenkanten, die senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen verlaufen. Abbildung 3.11 präsentiert eine solche Stufenkante. Es sind keine Anzeichen für die Adsorption von P3HT-Polymeren zu finden. In der Mitte des Bildes überquert ein einzelnes Polymer die Stufe senkrecht. Es findet sich auch keine erhöhte Polymerdichte ober- oder unterhalb der Stufenkante. Diese Art der Stufenkante ist also weder ein bevorzugter Adsorptionsplatz noch hat sie eine fixierende Wirkung auf die Polymere. Es lässt sich vermuten, dass Polymere die Stufenkanten von oben nach unten unbehindert überqueren können.

In Sachen Diffusion unterscheidet sich P3HT auf Au(001) stark von P3HT auf Ag(111). Während auf Au(001) Polymere noch bei Raumtemperatur mit dem STM gemessen werden können, sind sie auf Ag(111) nur unter bestimmten Bedingungen abbildbar (vgl. Abb. 3.5). Im Rahmen meiner Masterarbeit [66] an P3HT auf Au(001) wurden Positionsänderungen in aufeinanderfolgenden Messungen sichtbar gemacht. Bei Temperaturen um 80 K ist eine solche Diffusion nicht mehr messbar. Es ist unklar, in welchem Temperaturbereich der Übergang von Immobilität zu Diffusion erfolgt.

Zwischenfazit Die Auswertung individueller P3HT Polymere auf den Substraten Ag(111) und Au(001) bringt Gemeinsamkeiten und Unterschiede hervor. Auf beiden Oberflächen adsorbieren die Polymere *face-on*, zeigen vielfältige Konformationen und sehen in Stufenkanten bevorzugte Adsorptionsplätze. Messungen bei 80 K zeigen keine Veränderung der Konformation oder Diffusion auf der Oberfläche in Größenordnung der Messzeit.

Untersucht man die Ausrichtung der Polymere relativ zum Substrat unterscheiden

sich beide Proben deutlich. Auf Au(001) findet man eine anisotrope Ausrichtung der Polymere vor. Dabei ist die Majorität der Polymere entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung und eine Minorität entlang der $[110]$ -Richtung orientiert. Diese Richtungen werden durch die Oberflächenrekonstruktion vorgegeben und stellen einen deutlichen Substrateinfluss dar. Abhängig von der Richtung findet man Unterschiede in der Adsorption an Stufenkanten und der Wechselwirkung mit der Rekonstruktion („schwache“ versus „starke“ Adsorption). Auf Ag(111) konnte keine Ausrichtung relativ zum Substrat beobachtet werden. Die Polymere liegen isotrop verteilt vor.

Messungen bei Raumtemperatur lassen eine höhere Mobilität der P3HT Polymere auf Ag(111) vermuten, da diese nur fixiert an Stufenkanten oder Defekten beobachtet werden konnten, während sich die Polymere auf Au(001) auch auf Terrassen abbilden lassen hatten. Doch auch hier konnte eine Diffusion der Polymere nachgewiesen werden.

Die Auswertung quantitativer Größen in den nächsten Abschnitten vertieft diese Beobachtungen und zeigt, dass eine strukturierte Oberfläche nicht nur zu einer Ausrichtung der Polymere, sondern auch zu einer Veränderung ihrer strukturellen Eigenschaften führt.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

Der Einfluss verschiedener Substrate auf P3HT wird über eine Auswertung der P3HT-Konformationen untersucht. Die Konformation eines *face-on* adsorbierten P3HT-Polymers hängt von den Konfigurationen zwischen seinen Monomeren ab. Zwei Monomere können *trans* oder *cis* konfiguriert sein. Für ein Polymer mit N Bindungen gibt es 2^N verschiedene Konformationen. Im Fall von P3HT führen aufeinanderfolgende *trans*-Konfigurationen zu geraden Polymerabschnitten, während *cis*-Konfigurationen zu gekrümmten Kettenabschnitten führt. Somit hängt die Form eines P3HT-Polymers bzw. seine räumliche Ausdehnung direkt von der Abfolge dieser Konfigurationen ab. Die *all-trans* Konformation ist nur eine von vielen möglichen Konformationen. Nur in diesem einen Fall erscheint ein Polymer wie ein starres Stäbchen und in den meisten anderen Fällen wird seine Form eher einem Polymerknäuel entsprechen. Mit welchen Häufigkeiten bestimmte Konformationen auftreten und von welchen Parametern diese beeinflusst werden, soll in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

3.3.1 Extraktion der Kettenparameter

Aus STM-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 3.1 und 3.7 präsentiert wurden, werden individuelle selbstvermeidende Polymere ausgewählt und verschiedenen Größen bestimmt. Alle Größen werden auf Basis äquidistanter Koordinaten $\vec{r}_{c,i}$ berechnet. Abbildung 3.12 beschreibt den Extraktionsvorgang an dessen Ende die Bestimmung dieser Koordinaten stehen.

Zunächst werden manuell Stützpunkte entlang der Kontur des Polymers platziert. Diese Punkte sind in Teilabbildung (a) durch blaue Punkte dargestellt. Aus den Stützpunkten wird unter Verwendung der *UnivariateSpline*-Funktion des *SciPy*-

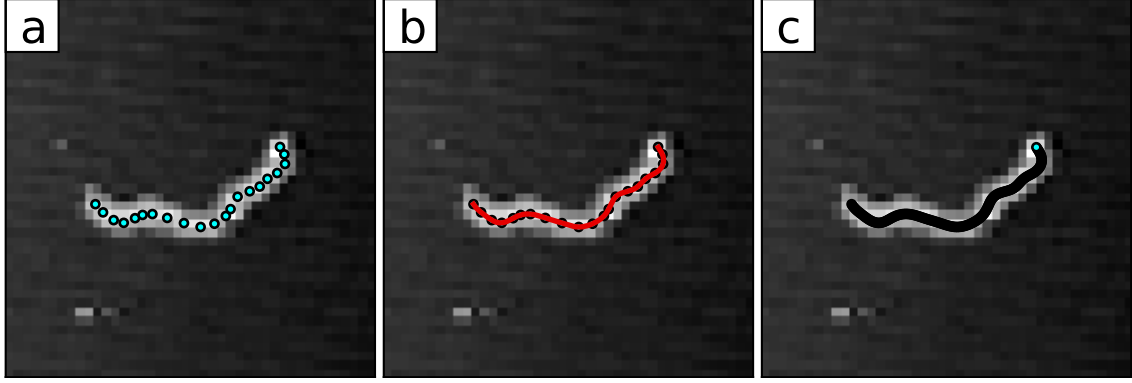


Abbildung 3.12: Die Abbildungen zeigen die Teilschritte der Datenextraktion. (a) Manuelles setzen von Stützpunkten. (b) Interpolation anhand der Stützpunkte. (c) Erzeugen äquidistanter Koordinaten entlang der Kontur zur weiteren Verarbeitung. Das dargestellte Polymer ist 15 nm lang.

Paketes[68] eine Parametrisierungsfunktion erzeugt. Die Parametrisierung entspricht der Polymerkontur und ist als rote Linie in Teilabbildung (b) dargestellt. Aus der Parametrisierung werden Ortskoordinaten $\vec{r}_{c,i}$ erzeugt. Der Abstand zwischen den Punkten wurde willkürlich auf $d = 0,1$ nm festgelegt. Diese Punkte sind in Teilabbildung (c) abgebildet.

Aus den Koordinaten $\vec{r}_{c,i}$ und Gleichung 2.30 kann nun die Konturlänge berechnet werden:

$$L = \sum_{i=2}^{N+1} |\vec{r}_{c,i} - \vec{r}_{c,i-1}| \quad . \quad (3.1)$$

Für die Berechnung des End-zu-End-Abstandes wird die Gleichung 2.32 verwendet:

$$R_{EE} = |\vec{R}_{EE}| = |\vec{r}_{c,N+1} - \vec{r}_{c,1}| \quad . \quad (3.2)$$

Der Gyrationradius eines Polymers wurde unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.49 bestimmt:

$$R_G = \sqrt{\frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} (\vec{r}_{c,i} - \vec{r}_{COM})^2} \quad \text{mit} \quad \vec{r}_{COM} = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \vec{r}_{c,i} \quad . \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.13 wurde der End-zu-End-Vektor als rote Linie in Teilabbildung (a) eingezeichnet. Er verbindet das eine Ende des Polymers mit dem anderen. In Teilabbildung (b) ist der Gyrationradius als roter Kreis dargestellt. Der Radius des Kreises entspricht dem Gyrationradius. Der rote Mittelpunkt des Kreises entspricht dem Massenmittelpunkt \vec{r}_{COM} .

In Abschnitt 2.4 wurde die Orientierungskorrelationsfunktion $\langle \cos \theta(k) \rangle$ in Abhängigkeit vom Parameter k eingeführt. Das bedeutet, dass die Korrelation zwischen Monomeren untersucht werden, die sich im Abstand kl befinden. In den hier diskutierten Daten konnten die Monomere nicht aufgelöst werden, womit kl nicht sicher ermittelt werden kann. Allerdings kann die Kontur der Polymere mit den aus der Parametrisierung berechneten Ortsvektoren $\vec{r}_{c,i}$ beschrieben werden:

$$\vec{b}_{c,i} = \vec{r}_{c,i+1} - \vec{r}_{c,i} \quad . \quad (3.4)$$

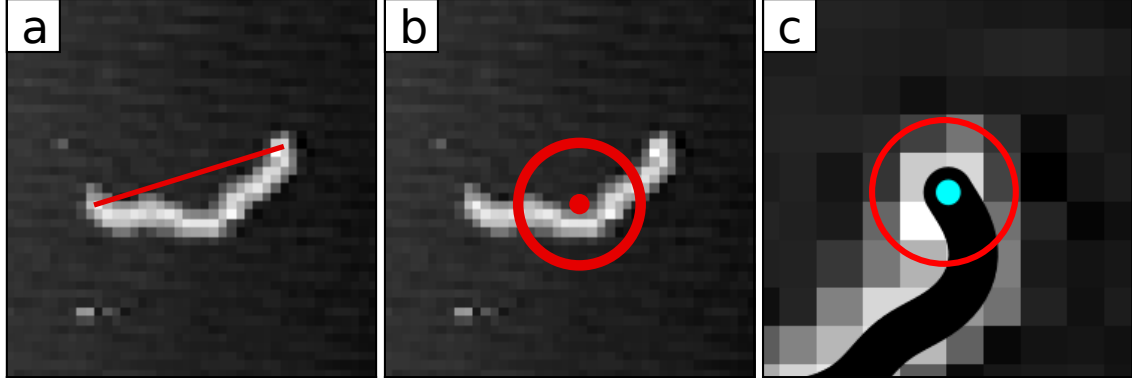


Abbildung 3.13: Anhand äquidistanter Koordinaten wird der End-zu-End-Abstand (a) und der Gyrationradius (b) bestimmt. Die rote Linie in Teilabbildung (a) entspricht dem End-zu-End-Vektor. Der Radius des roten Kreises in Teilabbildung (b) entspricht dem Gyrationradius des Polymers. Der Mittelpunkt des Kreises befindet sich am Ort des Massenmittelpunktes \vec{r}_{COM} .

Somit ergibt sich $\langle \cos \theta(s) \rangle$ als:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \left\langle \frac{\vec{b}_{c,1} \vec{b}_{c,1+k}}{|\vec{b}_{c,1}| |\vec{b}_{c,1+k}|} \right\rangle = \frac{1}{d^2} \langle \vec{b}_{c,1} \vec{b}_{c,1+k} \rangle \quad , \quad (3.5)$$

dabei ist $s = kd$.

Die geringe Auflösung der Bilder erschwert die Platzierung des korrekten Endpunktes. Als Start- oder Endpunkt wurde ein Ort gewählt, der sich in einem Abstand d_h vom Rand des Polymers befindet. Der Abstand d_h entspricht der halben Dicke des Polymers. Teilabbildung (c) zeigt eine Vergrößerung des rechten Endes des Polymers aus Abbildung 3.12(c). Der Radius des roten Kreises entspricht d_h . Beim manuellen Platzieren der Endpunkte kann es zu zufälligen Abweichungen von der hier beschriebenen Idealposition kommen. Es wird dabei angenommen, dass sich der tatsächliche Wert innerhalb dieses Kreises befinden muss und nicht außerhalb liegt. Nach meiner Erfahrung habe ich dieses Szenario als Typ B Unsicherheit eingestuft und konservativ nach Fall 4.3.7 des *GUM* (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)[69] behandelt. Die Unsicherheit $u(\vec{r}_{\text{E}})$ eines Endvektors \vec{r}_{E} in einem Kreis mit Radius d_h zu liegen ergibt sich als:

$$u(\vec{r}_{\text{E}}) = \begin{pmatrix} \frac{d_h}{\sqrt{3}} \\ \frac{d_h}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Für die Differenz zweier Endvektoren¹ erhält man:

$$u(\vec{r}_{\text{E2}} - \vec{r}_{\text{E1}}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} d_h \\ \sqrt{\frac{2}{3}} d_h \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Neben der Unsicherheit bei der Bestimmung der Endpunkte unterliegen STM-Aufnahmen häufig einer Skalierungsunsicherheit im einstelligen Prozentbereich. Zwar

¹Eine Angabe der Zwischenschritte befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

wurden die Daten bestmöglich kalibriert, dennoch ist es vernünftig einen relative Unsicherheit von 5 % für Skalierungs- und Drifteffekte in die Berechnungen einfließen zu lassen. Somit ergeben sich folgende Unsicherheiten für die extrahierten Größen von End-zu-End-Abstand und Konturlänge:

$$u(R_{EE}) = \sqrt{\frac{2}{3}} d_h + 0,05 \cdot R_{EE} \quad (3.8)$$

$$u(L) = \sqrt{\frac{2}{3}} d_h + 0,05 \cdot L \quad (3.9)$$

Für die d_h wurde ein Wert von 1,5 nm gewählt. Die Endpunkt-Unsicherheit spielt für kurze Polymere eine große Rolle, aber nicht für lange. Für die Skalierungsunsicherheit verhält es sich umgekehrt. Die Unsicherheit für die Berechnung der Endpunkte geht kaum in die Berechnung des Gyrationradius ein. Sie ist im Vergleich zu einer Skalierungsunsicherheit vernachlässigbar.

$$u(R_G) = 0,05 \cdot R_G \quad (3.10)$$

Eine ähnliche Diskussion kann für die Orientierungskorrelationsfunktion geführt werden. Diese besteht aus Mittelwerten von Winkeln, die räumlich nah beieinander liegen und durch eine geringe Drift-Scherung eines STM-Bildes kaum beeinflusst werden. Der Einfluss der Winkelvarianz trägt viel stärker bei als geringe Abweichungen der einzelnen Winkel. Natürlich würde sich eine Skalierungsunsicherheit auch im Wert für die Persistenzlänge bemerkbar machen.

3.3.2 Ensemblegrößen für P3HT auf Ag(111) und Au(100)

Die Übersicht der Strukturbildung in Abschnitt 3.1 und 3.2 zeigt die P3HT-Polymere in ganz unterschiedlichen Situationen. Mal gibt es einen Kontakt zwischen zwei oder mehreren Polymeren, mal einen Kontakt zu einer Stufenkante. Mal überschneidet sich ein Abschnitt eines Polymers mit sich selbst oder mit dem Bereich anderer Polymere. Jede dieser Situationen entspricht anderen Wechselwirkungen und hat Auswirkungen auf Ensemblegrößen wie den mittleren End-zu-End-Abstand. Alle Situationen detailliert zu beschreiben würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen bzw. könnte aufgrund zu weniger Daten nicht möglich sein. Aus diesem Grund wurde die Auswertung auf individuelle selbstvermeidende Polymere (*Kat. A(a)*) beschränkt. Sie haben keinen Kontakt mit Stufenkanten oder Kristalldefekten. Ihre Form ist überschneidungsfrei und nahezu zweidimensional. Sie haben einen gewissen Abstand zu anderen Objekten, damit gewährleistet wird, dass sie nur durch den Kontakt zum Substrat beeinflusst werden. Damit sind sie die perfekten Kandidaten, um die reine Substrat-Polymer-Wechselwirkung zu untersuchen.

Aus einer Vielzahl STM-Aufnahmen werden individuelle Polymere identifiziert und die Größen Konturlänge (Gl. 3.1), End-zu-End-Abstand (Gl. 3.2) und Gyrationradius (Gl. 3.3) mit samt ihren Unsicherheiten (Gl. 3.9, 3.8 und 3.10) bestimmt. Abhängig von ihrer Konturlänge werden die Werte in Klassen sortiert. Für jede Klasse wird der Klassenmittelwert und die Unsicherheit des Klassenmittelwertes berechnet. Die Klassenmittelwerte werden zur Ermittlung des besten analytischen Anpassung verwendet, dabei gehen sowohl die Unsicherheiten in der Konturlänge

als auch die Unsicherheiten der Klassenmittelwerte ein. Es werden nur die Klassen zur Auswertung zugelassen, die mindestens zehn Werte enthalten. Zusätzlich wird die Persistenzlänge für das gesamte Messensemble bestimmt. Zunächst werden die Ergebnisse für das Substrat Ag(111) und dann für Au(001) präsentiert.

P3HT auf Ag(111) Auf dem Substrat Ag(111) wurden 1505 individuelle selbstvermeidende Polymere mit einer Länge zwischen 3 nm und 79 nm in den STM-Bildern identifiziert und ausgemessen. Dabei fallen die meisten Polymere in den Längenbereich zwischen 7,5 nm bis 22,5 nm.

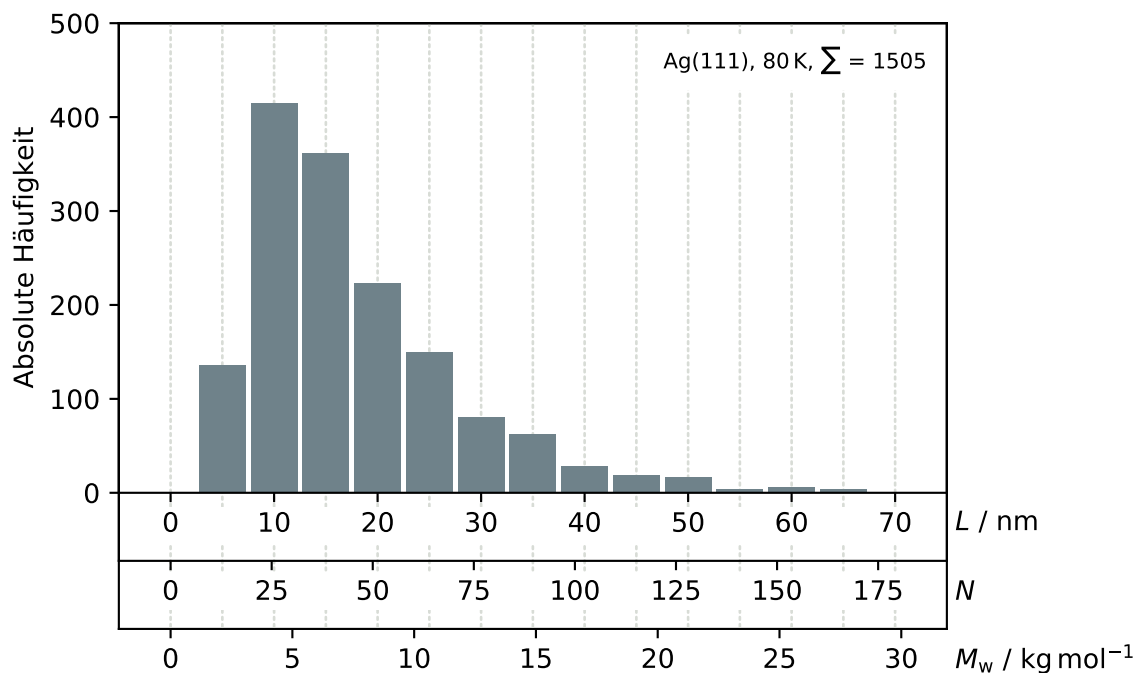


Abbildung 3.14: Längenverteilung individueller selbstvermeidender P3HT-Polymere auf Ag(111) bei 80 K. Die Klassenbreite beträgt 5 nm. 1 nm entspricht rund 2,56 Monomeren. 1 Monomer besitzt ein Molekulargewicht von $0,166 \text{ kg mol}^{-1}$.

Abbildung 3.14 gibt die genaue Verteilung in einem Histogramm wieder. In der Literatur wird die Länge von Polymeren je nach Kontext mit anderen Größen beschrieben. Aus diesem Grund verfügt das Histogramm über drei Abszissenachsen. Die oberste gibt die Konturlänge in nm an. Auf diese Weise wird die Länge in den STM-Bildern bestimmt. Die mittlere Achse gibt die Anzahl der Bindungen N an. Dabei wird angenommen, dass der Abstand zwischen 2 P3HT-Monomeren $0,39 \text{ nm}$ beträgt. Diese Längenangabe eignet sich gut für den Vergleich mit theoretischen Modellen, da dort Größen in Abhängigkeit der Bindungsanzahl diskutiert werden. Liegt der Fokus weniger auf den Eigenschaften einzelner Polymere, sondern auf den Eigenschaften der Volumenprobe oder eines dicken Films, so wird das Molekulargewicht M_w angegeben. Auf der Ordinatenachse ist absolute Häufigkeit aufgetragen.

Mit zunehmender Länge konnten immer weniger der auf der Oberfläche vorhandenen Polymere in die Auswertung integriert werden, da sich die Kontaktwahrscheinlichkeit mit steigender Länge erhöht. Diese Verteilung ist somit ein Resultat der experimentellen Randbedingungen. Es wurde in einem Messbereich der Größe

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

von maximal 200 nm mal 200 nm gearbeitet. Dieser im Vergleich zu den Polymeren relativ große Messbereich stellt einen Kompromiss zwischen räumlicher Auflösung, Messzeit und Polymerausbeute dar. Unter diesen Bedingungen konnten möglichst viele Konformationen vermessen werden, wobei atomare Strukturdetails nicht auflösbar waren (vgl. Abb. 3.1). Die hier präsentierte Längenverteilung entspricht weder der Längenverteilung aller Polymere auf der Probe, noch der Längenverteilung der Polymere der Lösung, aus der sie präpariert wurden.

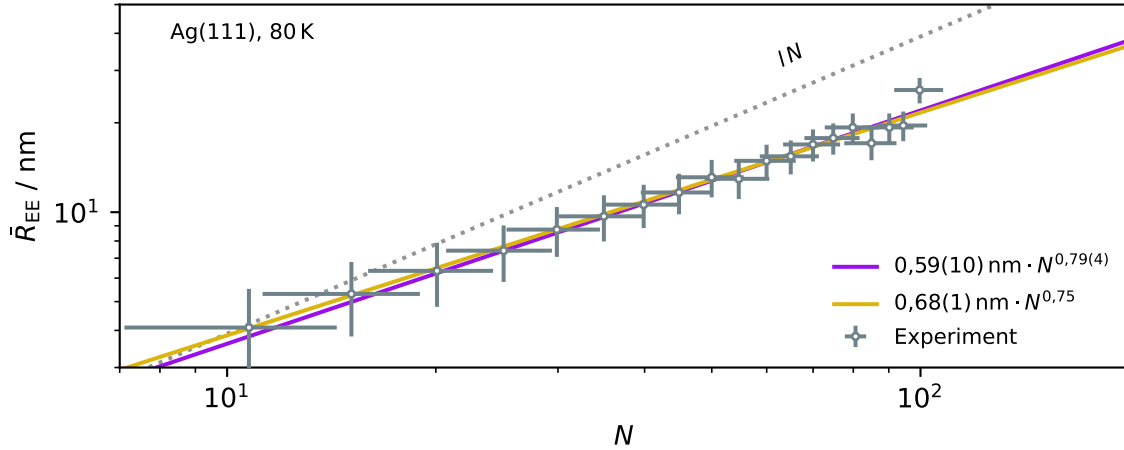


Abbildung 3.15: Darstellung des mittleren End-zu-End-Abstands individueller selbstvermeidender P3HT-Polymere auf Ag(111) in Abhängigkeit der Bindungsanzahl bei 80 K. Die grauen Kreuze repräsentieren die Mittelwerte pro Längenklasse basierend auf den Häufigkeiten aus Abbildung 3.14. Die gepunktete Linie repräsentiert den Fall des starren Stäbchens. Die durchgezogene violette Linie repräsentiert die Anpassung $0,60(10) \text{ nm} \cdot N^{0,78(4)}$, während die durchgezogene goldene Linie die Anpassung $0,68(1) \text{ nm} \cdot N^{0,75}$ widerspiegelt.

Abbildung 3.15 zeigt das Wachstum des mittleren End-zu-End-Abstands in Abhängigkeit der Bindungsanzahl N . Die Mittelwerte der End-zu-End-Abstände pro Längenklasse (graue Kreuze) befinden sich in der doppelt-logarithmischen Darstellung auf einer Linie, womit eine Beschreibung der Daten mit einem Potenzgesetz gerechtfertigt ist. Der obere Grenzwert des End-zu-End-Abstands eines Polymers (*all-trans*), wird durch die gepunktete graue Linie dargestellt. Die Mittelwerte liegen deutlich unter dieser Grenze. Ein einzelner Mittelwert überschreitet diesen Wert, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass die Ausdehnung sehr kurzer Polymere durch die Messung systematisch überschätzt werden (Problematik der Endpunktbestimmung). Eine erste Anpassung (bestmögliche Anpassung ohne Einschränkung der Parameter) der Mittelwerte mit einem Potenzgesetz (violette Linie) liefert einen Exponenten $0,78(4)$ und einen Vorfaktor von $0,60(10) \text{ nm}$. Mit dem Wissen, dass diese Auswertung nur individuelle selbstvermeidende Polymere enthält, wurde eine weitere Anpassung vorgenommen, bei der Exponent auf den Wert $0,75$ festgesetzt wird. Dieser Exponent wird für Polymere erwartet, die sich mit einem *self-avoiding random walk* in 2D beschreiben lassen. Man erhält einen Vorfaktor von $0,68(1) \text{ nm}$. Auch diese Anpassung beschreibt die Messdaten sehr gut, wie an der geringen Abweichung beider Linien erkennbar ist.

Der Exponent der Potenzfunktion ist abhängig davon, welche Konformationen realisiert bzw. zugelassen werden. Durch die bewusste Auswahl selbstvermeidender

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

Polymere tauchen in dieser Statistik nur Polymere auf, die sich als *self-avoiding random walk* beschreiben lassen. Aus diesem Grund ist der Exponent dem theoretischen Wert des Flory-Exponenten von $\nu = 0,75$ für 2 Dimensionen so nahe (siehe Gleichung 2.48). Für sich ideal verhaltende Polymere (Überschneidungen zugelassen) hätte man einen Wert von 0,5 erwartet. Der Vorfaktor hängt sowohl von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die sich z. B. in der Persistenzlänge abbilden lassen, als auch von der Zusammensetzung des Ensembles ab.

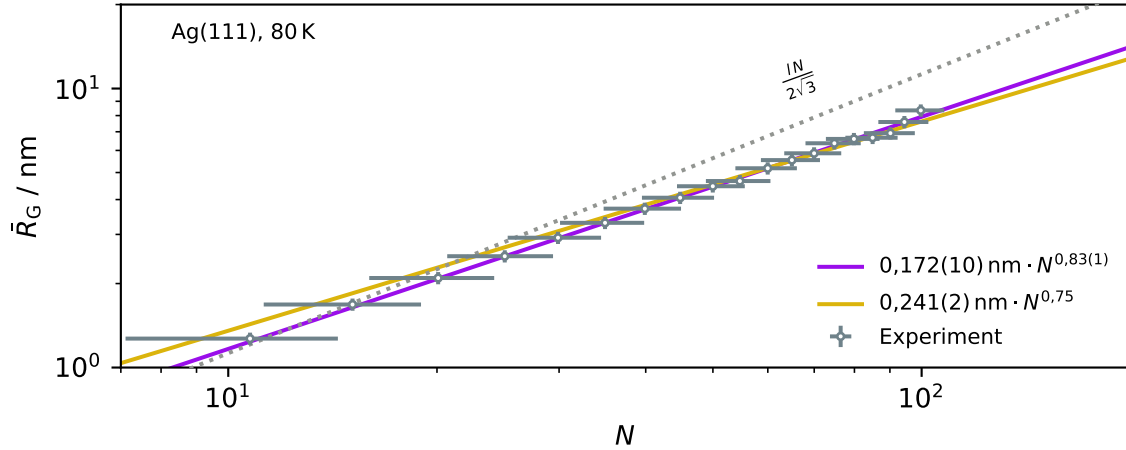


Abbildung 3.16: Darstellung des mittleren Gyrationradius individueller selbstvermeidender P3HT-Polymere auf Ag(111) in Abhängigkeit der Bindungsanzahl N bei 80 K. Die grauen Kreuze repräsentieren die Mittelwerte pro Längenklasse basierend auf den Häufigkeiten aus Abbildung 3.14. Die gepunktete Linie repräsentiert den Fall des starren Stäbchens. Die durchgezogene violette Linie repräsentiert die Anpassung $0,18(1) \text{ nm} \cdot N^{0,83(1)}$, während die durchgezogene goldene Linie die Anpassung $0,241(2) \text{ nm} \cdot N^{0,75}$ widerspiegelt.

Abhängig von der Bindungsanzahl steigen die Mittelwerte der Gyrationradien. Je höher die Bindungsanzahl ist, desto mehr Fläche nehmen die Polymere im Mittel ein. Dieses Verhalten ist klar in Abbildung 3.16 dargestellt. Die gepunktete graue Linie repräsentiert erneut den Grenzwert des starren Stäbchens [40, S. 64]. Mit zunehmender Bindungsanzahl nehmen die Mittelwerte des Gyrationradiuses im Vergleich zum Stäbchengrenzwert ab. Ebenso wie die Mittelwerte der End-zu-End-Abstände liegen die Mittelwerte der Gyrationradien in der doppel-logarithmischen Darstellung auf einer Linie und können durch ein Potenzgesetz beschrieben werden. Die uneingeschränkte Anpassung liefert einen Exponenten $b = 0,83(1)$ und einen Vorfaktor von $a = 0,18(1)$ (violette Kurve). Somit ist der für den Gyrationradius bestimmte Exponent größer, als der für den End-zu-End-Abstand bestimmte Wert (0,78). Für ideale Polymere würde man für beide Größen das selbe Skalierungsverhalten erwarten.

Die durchgezogene goldene Linie stellt eine Anpassung mit einem fixierten Exponenten von 0,75 dar. Während bei der Beschreibung des mittleren End-zu-End-Abstandes mit einer naiven und im Exponenten fixierten Anpassung kaum Unterschiede ergeben haben, beschreibt die im Exponenten fixierte Anpassung Polymere mit niedriger Bindungsanzahl (< 30) schlechter.

Kurze Polymere sollten sich prinzipiell wie Stäbchen verhalten. Somit sollte ihr mittlerer Gyrationradius mit $\sim N^1$ skalieren. Mit zunehmender Bindungsanzahl nimmt die Menge gekrümmter Konformationen zu und die Polymere zeigen das typische Knäuelverhalten. Für das Knäuelverhalten wird ein Skalierungsverhalten mit

$\sim N^{0,75}$ erwartet. Dies bedeutet, dass es einen Übergangsbereich vom Stäbchen- zum Knäuelverhalten geben muss. Generell erwartet man das Knäuelverhalten für Polymere deren Konturlänge deutlich größer als ihre Persistenzlänge ist. Es ist also denkbar, dass die hier präsentierten Daten Polymere im Stäbchen- und Übergangsbereich zeigen. Eine Anpassung mit einer Potenzfunktion über den gesamten Definitionsbereich würde somit zu Abweichungen für kurze Polymere führen. Diese Diskussion wird in Abschnitt 3.3.5 wieder aufgenommen.

Aus der Kontur der beobachteten Polymere lassen sich Informationen über deren intrinsische Flexibilität gewinnen, indem man die Orientierungskorrelationsfunktion $\langle \cos \theta(s) \rangle$ (Gl. 3.5) oder die Projektionsfunktion $l_p(k)$ (Gl. 2.55) auswertet.

Abbildung 3.17 zeigt die Auswertung der Korrelationsfunktion in Abhängigkeit der Konturlänge L . Für jedes L wurde die Korrelationsfunktion mit einer abfallenden Exponentialfunktion angepasst. Die Persistenzlänge l_p nach Gleichung 2.54 stellt einen Koeffizienten dieser Anpassungsfunktion dar. Für jede Länge des untersuchten Längenbereiches lassen sich die Daten gut durch diese Anpassungsfunktion beschreiben. Prinzipiell sollte die Korrelationsfunktion für große s auf Null gehen. In den experimentellen Daten führen unterschiedliche Kettenlängen und unzureichende Molekülanzahl zu artifiziellen Abweichungen und wurden von der Anpassung ausgeschlossen.

Die für jede Anpassung bestimmten Persistenzlängen sind in Abbildung 3.18 aufgetragen. Mit steigender Konturlänge nimmt die Persistenzlänge geringfügig zu. Dieses Verhalten entspricht den Ergebnissen einer Theoretischen Studie von Hsu *et al.* [45], die Ketten unter gute Lösungsmittelbedingungen (selbst vermeidende Ketten) simuliert haben. Selbst vermeidende Ketten sind demnach nicht mit einer einzigen charakteristischen Persistenzlänge beschreibbar. Im untersuchten Längenbereich variiert die Persistenzlänge zwischen 5 nm und 9 nm. Auch Nagai *et al.* haben in einer Untersuchung von P3HT in Lösung eine Zunahme der Persistenzlänge mit der Kettenlänge ermittelt [18].

Ein anderes Maß der Flexibilitätsbewertung ist die Bestimmung der Projektionslänge aus der Projektionsfunktion. Auch diese Größe wurde in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht. In Abbildung 3.19 sind die Projektionsfunktionen dargestellt, die aus den experimentellen Pfaddaten der P3HT-Moleküle auf Ag(111) gewonnen wurden. Für jede untersuchte Konturlänge ergibt eine annähernd Parabel-förmige Kurve, die mit einer Anpassungsfunktion (Gl. 2.56) ausgewertet wurde. Mit steigender Konturlänge nehmen auch die Werte der $l_p(k)$ -Funktion im Mittel zu.

Dieser Zusammenhang lässt sich besser am Maximum der Anpassungsfunktion beschreiben, der der Projektionslänge l_{pr} entspricht. Die Ergebnisse der Projektionslängen sind in Abbildung 3.20 in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Projektionslänge mit steigender Konturlänge zunimmt. Würden die Molekül-Ensembles ausschließlich aus Stäbchenkonformationen bestehen, würde l_{pr} mit N^1 skalieren. Da bereits die Daten des End-zu-End-Abstandes und des Gyrationradius eine deutliche Zunahme von Knäuelkonformationen im betrachteten Längenbereich zeigen, muss auch die Steigung von l_{pr} mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Ivanov *et al.* haben statistische Größen unterschiedlicher P3HT-Modelle simuliert und kommen für alle Modelle zu geringeren Werten für die Projektionslänge [46]. Die hier ermittelten Daten wurden für selbstvermeidende Ketten bestimmt, während die Ketten der Studie dieser Einschränkung nicht unterworfen waren.

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

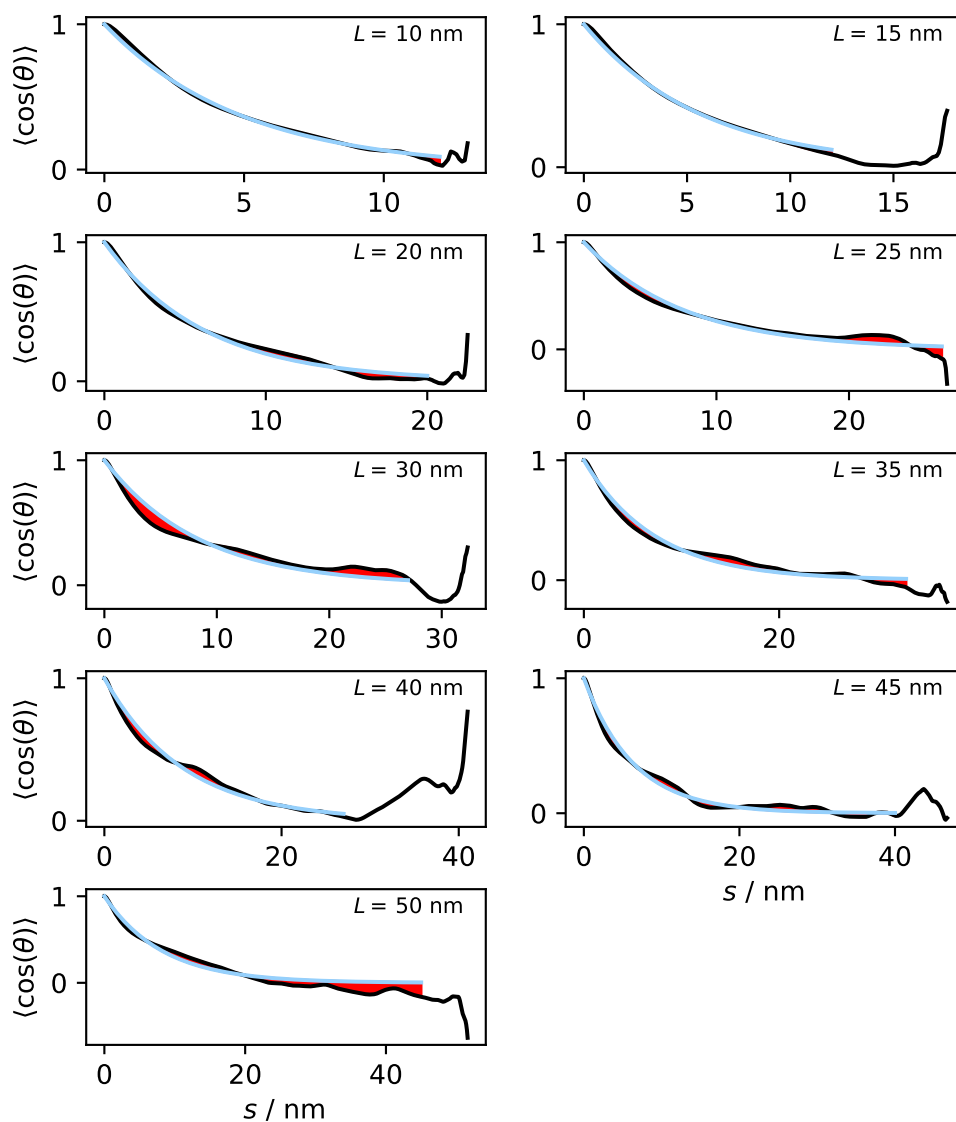


Abbildung 3.17: Anpassungen der Korrelationsfunktion $\langle \cos(\theta) \rangle$ für P3HT auf Ag(111) bei 80 K. Schwarze Linien symbolisieren die aus den experimentellen Pfaddaten bestimmte Korrelationsfunktion. Blaue Linien entsprechen einer Anpassung mit einer abklingenden Exponentialfunktion nach Gleichung 2.54. Rote Flächen heben Differenzen zwischen Anpassung und Messdaten hervor.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

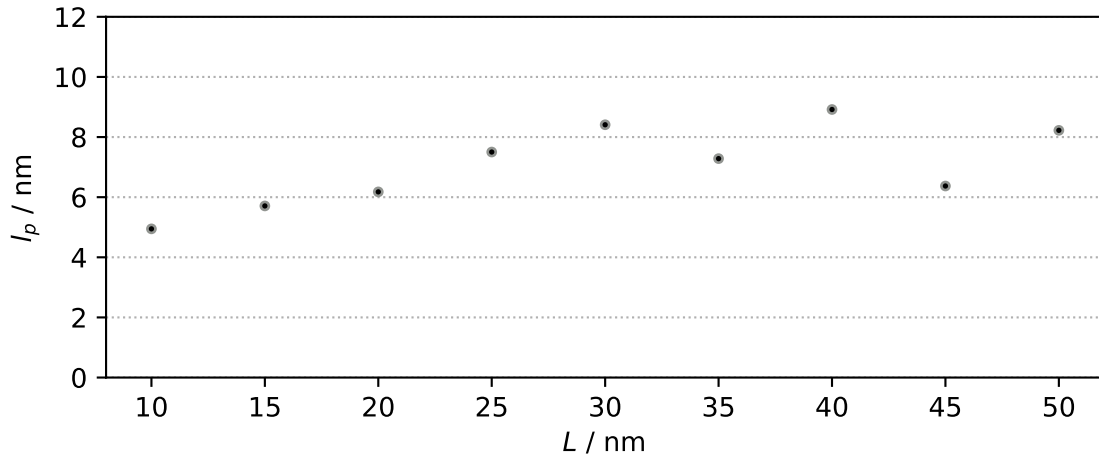


Abbildung 3.18: Dargestellt ist die Persistenzlänge l_p in Abhängigkeit der Konturlänge L für P3HT auf Ag(111) bei 80 K. Sie sind das Ergebnis des Anpassungsprozesses aus Abbildung 3.17.

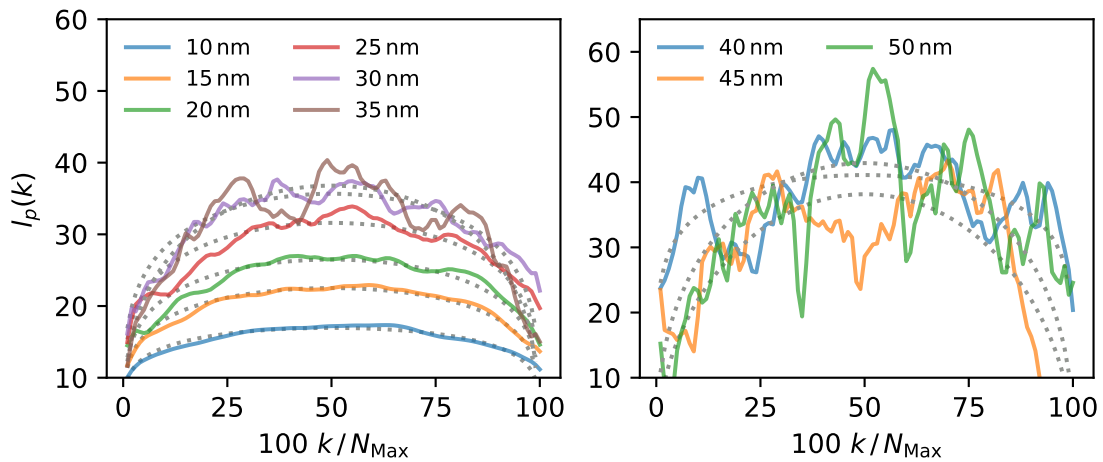


Abbildung 3.19: Projektionsfunktion $l_p(k)$ in Abhängigkeit der Konturlänge L für P3HT auf Ag(111) bei 80 K. Jede durchgezogene Kurve repräsentiert $l_p(k)$ (Formel 2.55) für eine bestimmte Konturlänge L . Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um eine Anpassung nach Formel 2.56. Bei k handelt es sich um den Index des Bindungsvektors. N_{max} ist die Bindungsanzahl.

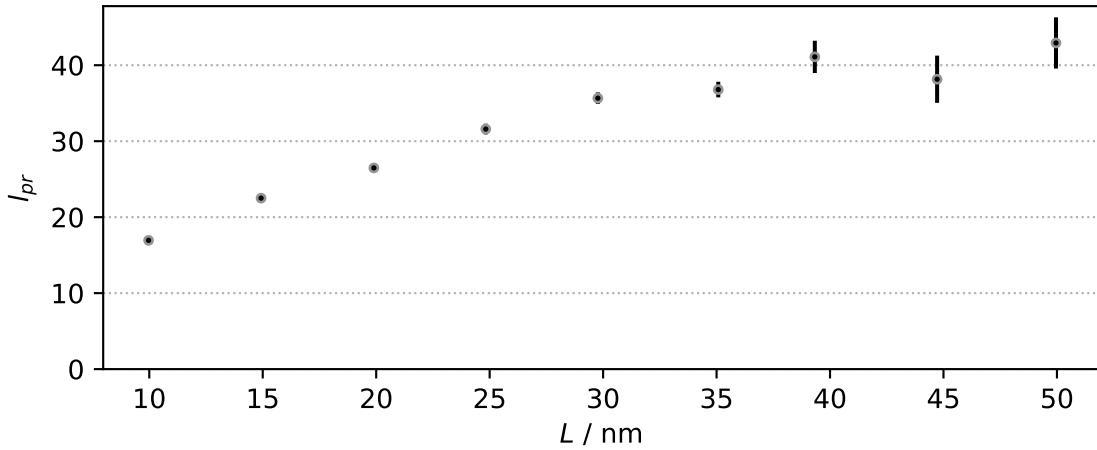


Abbildung 3.20: Dargestellt ist die Projektionslänge l_{pr} in Abhängigkeit der Konturlänge L . Sie wurde nach Gleichung 2.57 bestimmt und ergibt sich aus den Anpassungen der Projektionsfunktion $l_p(k)$ in Abbildung 3.19 für P3HT auf Ag(111) bei 80 K.

Sowohl die Auswertung der Persistenzlänge als auch der Projektionslänge weisen auf eine Abnahme der Flexibilität selbst vermeidender Ketten auf einer zweidimensionalen Oberfläche, bei zunehmender Länge und in diesem Längenbereich, hin.

P3HT auf Au(001) Die Auswertung der Ensemblegrößen für P3HT auf Au(001) erfolgt analog zur Auswertung der Polymere auf Ag(111). Zunächst wird die Längenverteilung der ausgewerteten Polymere in Abbildung 3.21 diskutiert.

Die 1249 ausgewerteten Polymere besitzen eine Länge zwischen 3 und 70 nm. Das entspricht einem Molekulargewicht von 1,3 bis 29,7 kg mol⁻¹. Der überwiegende Teil der Polymere fällt in den Längenbereich von 15 bis 35 nm.

Als nächsten Parameter wird der mittlere End-zu-End-Abstand in Abbildung 3.22 beschrieben.

Graue Kreuze symbolisieren die experimentell ermittelten mittleren End-zu-End-Abstände pro Längenklasse. Die Werte steigen mit zunehmender Bindungsanzahl. Die Mittelwerte der Polymere liegen in der doppel-logarithmischen Darstellung auf einer Linie, was eine Beschreibung mit einem Potenzgesetz zulässt. Eine erste Anpassung der mittleren End-zu-End-Abstände ergibt die Gleichung $R_{EE} = 0,87(7) \text{ nm } N^{0,72(2)}$. Ein Exponent von 0,72(4) ist einem Wert von 0,75, den man für selbst vermeidende Polymere erwarten würde, bereits sehr nah. Die Anpassung ist in der Abbildung durch eine durchgezogene violette Linie repräsentiert. Eine Anpassung des Datensatzes mit einem Potenzgesetz, bei dem der Exponent auf den Wert von 0,75 fixiert wurde, liefert einen Vorfaktor von 0,779(7) nm (goldene Linie). Beide Anpassungen beschreiben Polymere oberhalb von 20 Bindungen besser. Unterhalb von 20 Bindungen verhalten sich die Polymere wie Stäbchen, was durch die gestrichelte Linie in der Grafik verdeutlicht wird. Die Polymere befinden sich in einem Übergangsbereich vom Stäbchen zum Knäuel.

Dieser Sachverhalt lässt sich auch bei der Betrachtung der mittleren Gyrationen feststellen. Abbildung 3.23 zeigt das Wachstum der mittleren Gyrationen pro Längenklasse in Abhängigkeit der Bindungsanzahl.

Eine uneingeschränkte Anpassung der Mittelwerte mit einem Potenzgesetz führt

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

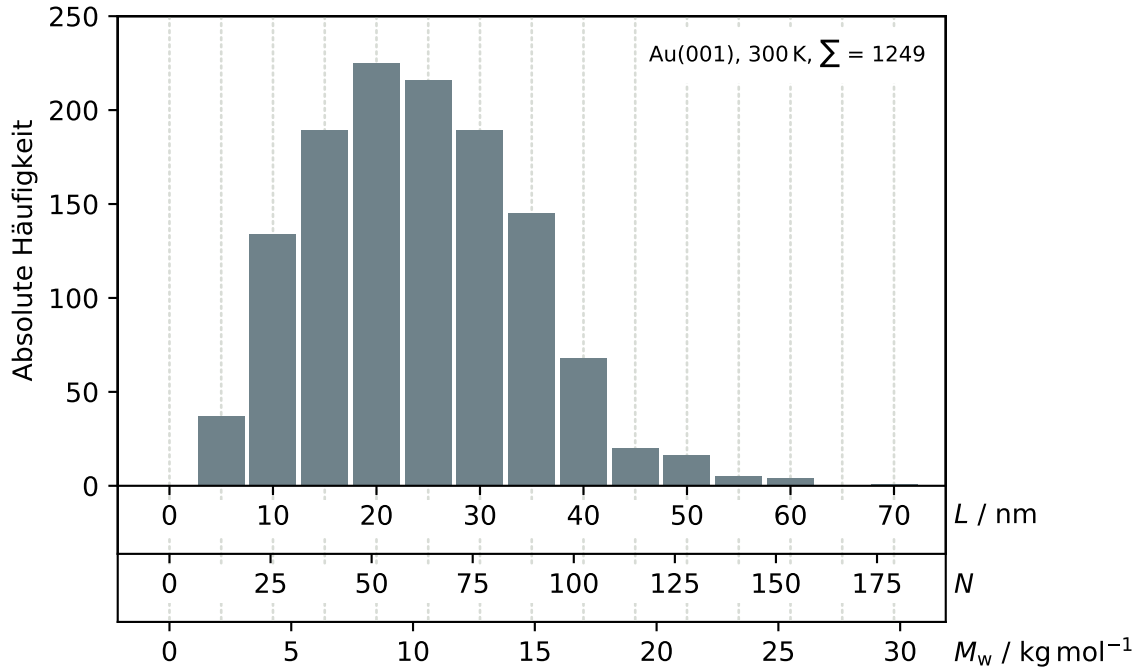


Abbildung 3.21: Längenverteilung der ausgewerteten individuellen selbst vermeidenden P3HT-Polymere auf Au(001) bei 300 K. Die Klassenbreite beträgt 5 nm. 1 nm entspricht rund 2,56 Monomeren. 1 Monomer besitzt ein Molekulargewicht von $0,166 \text{ kg mol}^{-1}$.

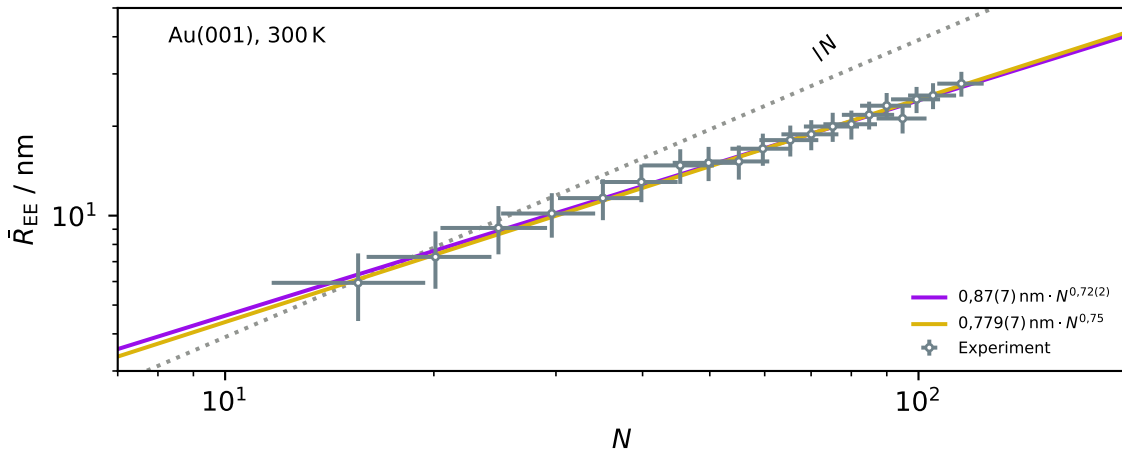


Abbildung 3.22: End-zu-End-Abstände von P3HT auf Au(001) bei 300 K für jede Längensklasse aus Abb. 3.21 abhängig von der Bindungsanzahl (graue Kreuze). Die durchgezogene violette Linie repräsentiert eine Anpassung der Form $0,87(7) \text{ nm} \cdot N^{0,72(2)}$. Die goldene durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung von $0,779(7) \text{ nm} \cdot N^{0,75}$. Die gestrichelte graue Linie entspricht dem Stäbchengrenzwert.

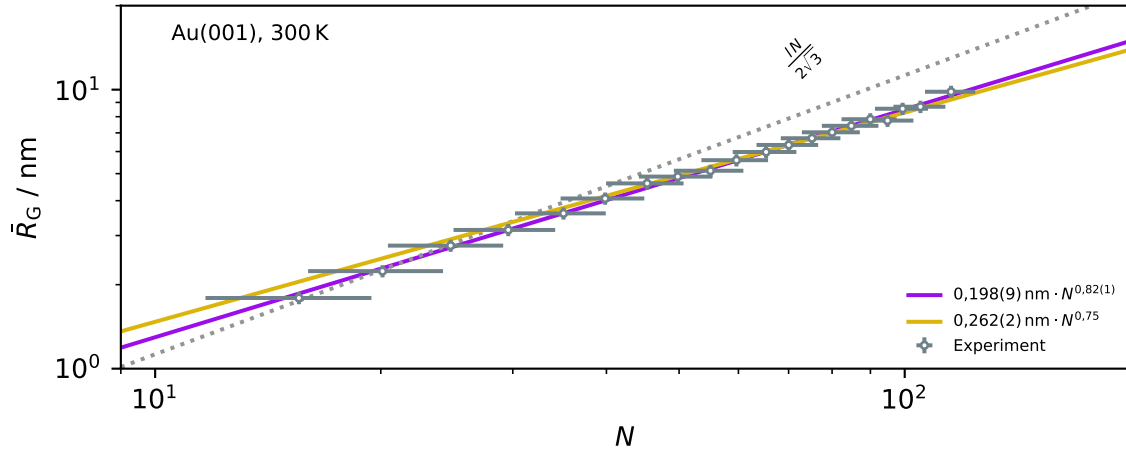


Abbildung 3.23: Dargestellt sind die Mittelwerte der Gyrationradien für jede Längenklasse aus Abb. 3.21 abhängig von der Bindungsanzahl für P3HT auf Au(001). Die durchgezogene violette Linie repräsentiert eine Anpassung der Form $0,199(9) \text{ nm } N^{0,81(1)}$. Wird der Parameter des Exponenten bei der Anpassung auf einen Wert von 0,75 fixiert, ergibt sich ein Vorfaktor von $0,262(2) \text{ nm}$ und die durchgezogene goldene Linie. Die gestrichelte Linie entspricht dem Stäbchengrenzwert (*all-trans*).

auf die Gleichung $\bar{R}_G = 0,199(9) \text{ nm } N^{0,81(1)}$ (violette Linie). Für sehr lange Ketten würde der Gyrationradius also stärker in Abhängigkeit der Bindungslänge zunehmen, als der End-zu-End Abstand. Generell würde man für End-zu-End Abstand und Gyrationradius ein ähnliches Wachstumsverhalten, also einen gleichen Exponenten erwarten. Führt man eine zweite Anpassung durch, bei der der Wert des Exponenten auf 0,75 fixiert bleibt, erhält man die folgende Gleichung: $0,262(2) \text{ nm } N^{0,75}$ (goldene Linie). Diese Anpassung beschreibt die Daten ab einer Bindungslänge von 40 Bindungen sehr gut und würde für einen breiteren Übergangsbereich sprechen.

Analog zur Auswertung der Daten für das Ag(111) Substrat wurde für Au(001) ebenfalls eine Untersuchung der Persistenzlänge und Projektionslänge durchgeführt. Beide Größen werden in Abhängigkeit der Konturlänge diskutiert. Die Graphen der Auswertung der Korrelationsfunktion (Abb. A.2) und der Projektionsfunktion (Abb. A.3) finden sich im Anhang.

Die Ergebnisse der Persistenzlänge sind in Abbildung 3.24 dargestellt. l_p fällt von $15,7 \text{ nm}$ bei $L = 10 \text{ nm}$ auf $10,8 \text{ nm}$ bei $L = 50 \text{ nm}$. Im Mittel schwankt die Persistenzlänge um einen Wert von $12,7 \text{ nm}$. In diesen Daten spiegelt sich der direkte Einfluss der Oberflächenrekonstruktion wieder. Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, richten sich die Polymere anhand der großen Überstruktur der quasihexagonalen Rekonstruktion aus und winden sich in einem schmalen Korridor. Für kurze Polymere überschreitet der Wert der Persistenzlänge den Wert der Konturlänge, was für viele Stäbchenkonformationen spricht. Diese Moleküle sind in den Korridoren der Oberflächenrekonstruktion „gefangen“.

Mit zunehmender Länge können die Moleküle in mehreren benachbarten Korridoren liegen, doch bleiben die einzelnen Kettenabschnitte innerhalb der Korridore ausgerichtet. Aus diesen Grund könnte die Persistenzlänge ab einer Konturlänge von 20 nm abnehmen. Ab $L = 35 \text{ nm}$ stabilisiert sie sich dann, da für selbst vermeidende Ketten eine Zunahme der Persistenzlänge mit Zunahme der Kettenlänge erwartet würde. Dieses Argument basiert auf einer Simulation, die später in Abschnitt 3.3.5

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

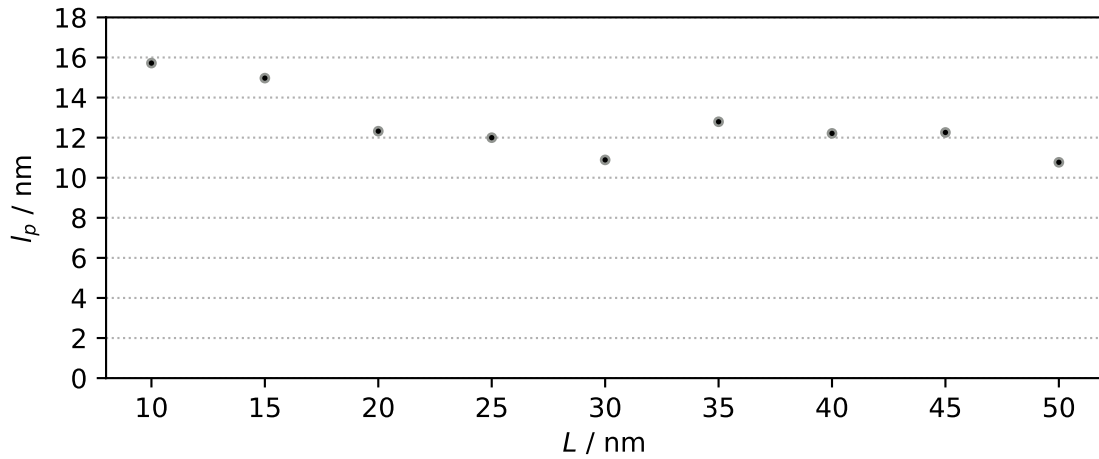


Abbildung 3.24: Dargestellt ist die Persistenzlänge l_p in Abhängigkeit der Konturlänge L für P3HT auf Au(001) bei 300 K. Sie sind das Ergebnis des Anpassungsprozesses aus Abbildung A.2.

gezeigt wird.

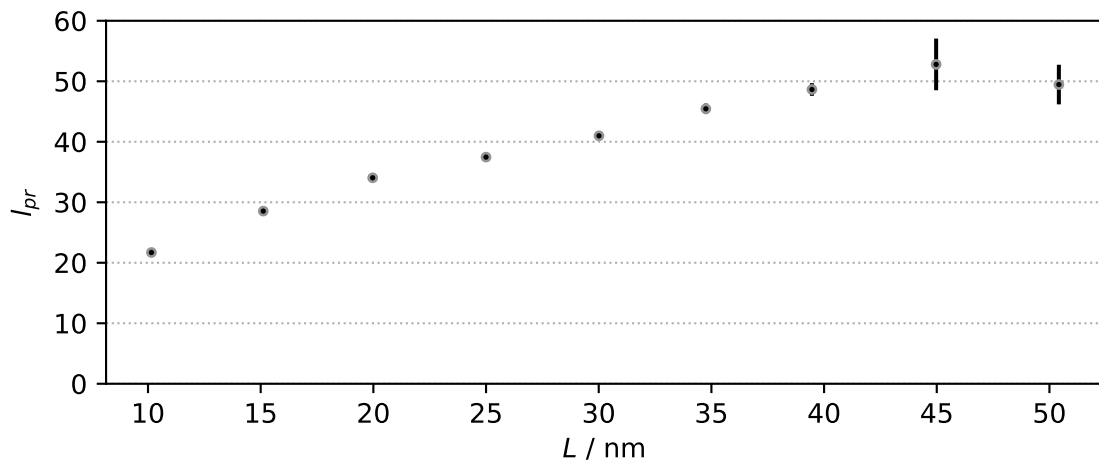


Abbildung 3.25: Dargestellt ist die Projektionslänge l_{pr} in Abhängigkeit der Konturlänge L . Sie wurde nach Gleichung 2.57 bestimmt und ergibt sich aus den Anpassungen der Projektionsfunktion $l_p(k)$ in Abbildung A.3 für P3HT auf Au(001) bei 300 K.

Die Projektionslänge, Abbildung 3.25, steigt streng monoton von 21,7 bei $L = 10$ nm auf 49,5 nm bei 50 nm. Der Anstieg nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

Zwischenfazit Zunächst können der mittlere End-zu-End Abstand und der mittlere Gyrationradius für viele Bindungen mit einer Potenzfunktion beschrieben werden. Dadurch, dass nur individuelle selbst vermeidende Ketten als Berechnungsgrundlage gewählt wurden, ergeben sich Exponenten nahe 0,75, wie es für einen *self-avoiding random walk* erwartbar ist. Die Ketten weisen im untersuchten Messbereich einen Übergang vom Stäbchen- zum Knäuelverhalten auf und es ist sehr schwer diesen Bereich nur anhand der Daten über die End-zu-End Abstände und Gyrationradien zu definieren. Die Daten der mittleren Gyrationradien zeigen, dass P3HT-Polymere mit gleicher Bindungszahl auf Au(001) um 9% ausgedehnter als auf Ag(111) sind. Diese Beobachtung wird durch die Ausrichtung der Polymere an der quasihexagonalen

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

Oberflächenrekonstruktion erklärt, spiegelt sich aber auch in den Daten zur Persistenz- und Projektionslänge wieder.

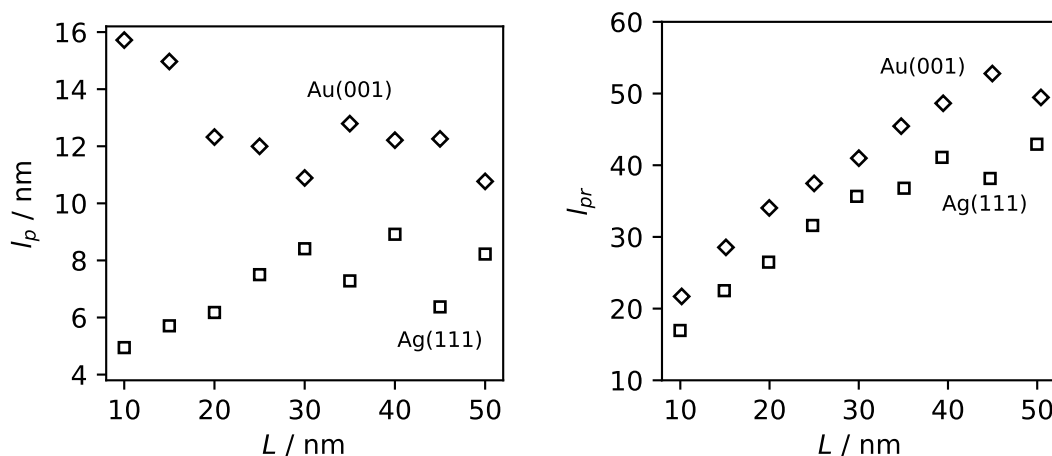


Abbildung 3.26: Abhängigkeit der Persistenzlänge l_p (links) und Projektionslänge l_{pr} (recht) von der Konturlänge und dem Substrat für P3HT-Moleküle.

So wurde für P3HT auf Au(001) eine mittlere Persistenzlänge von 12,7 nm gemessen. Für P3HT auf Ag(111) wurde ein Wert von 7,1 nm ermittelt. Somit ist die Persistenzlänge auf Au(001) um 79% erhöht.

Selbiges Verhalten trifft auch auf die Projektionslänge zu. Für jede Konturlänge ist die ermittelte Projektionslänge für P3HT-Moleküle auf dem Gold-Substrat größer als auf dem Silber-Substrat. Zur besseren Übersicht sind die Daten noch einmal in Abbildung 3.26 zusammengefasst.

Anhand aller dieser Größen wurde gezeigt, dass die Konformation der P3HT-Moleküle durch die Korrugation der Au(001)-Oberflächenrekonstruktion beeinflusst wird und zu stärker ausgedehnten Molekülen führt. Auch dieser Sachverhalt lässt sich durch das Bild der „Kette im Korridor“ beschreiben, das in Abschnitt 3.2 eingeführt wurde. Innerhalb des durch Rekonstruktion vorgegeben Korridors besitzt die Kette eine geringe Flexibilität. Die Ausrichtung eines Moleküls wird durch die Ausrichtung des „Korridors“ vorgegeben. Der Einfluss der Korridor-geometrie könnte mit zunehmender Kettenlänge abnehmen.

Die Daten zeigen, dass sich Konformationsdaten ohne die Wechselwirkung der Polymere untereinander erfassen lassen und der Einfluss des Substrates in den Daten erkennbar ist. Diese Art der Auswertung ist nur in einem begrenzten Längenbereich möglich, da sowohl die Wahrscheinlichkeit selbstvermeidende Polymere zu finden, als auch die Wahrscheinlichkeit das Polymere miteinander interagieren mit der zunehmender Kettenlänge abnehmen. Ziel einer solchen Untersuchung muss es sein reproduzierbare und vergleichbare Strukturparameter zu bestimmen, die dann in eine Simulation gesteckt werden, um das Gesamtensemble zu beschreiben. Zum Beispiel gilt der ermittelte Persistenzlängenwert von 8,4 nm ($\bar{L} = 30$ nm, Ag(111)) nur für selbstvermeidende Ketten. Auf der Oberfläche befinden sich aber auch noch Ketten mit Überschneidungen. Der Wert der Persistenzlänge des Gesamtensembles sollte somit kleiner sein.

3.3.3 Monomeraufgelöste Strukturzuordnung

Gute Messbedingungen ermöglichen hochauflösende Aufnahmen der P3HT-Moleküle. Abbildung 3.27 zeigt vier Seitenketten-aufgelöste P3HT Polymere auf der Ag(111)-Oberfläche (80 K, Teilabbildungen 1a bis 4a). Die Polymere in Teilabbildung 1a und 4a besitzen eine U-Form, während das Polymer in Abbildung 2a eine sehr gestreckte Konformation aufweist, die in einer Haarnadelkurve endet. Die gekrümmteste Konformation weißt das Polymer in Teilabbildung 3a auf. Es bildet einen beinahe geschlossenen Ring.

Die enorme Auflösung macht es möglich einzelne Seitenketten zu identifizieren. Abbildung 3.28 präsentiert vergrößerte Ausschnitte der Polymere in Abbildung 3.27. Teilabbildung 3.28a zeigt den gestreckten Bereich von Polymer 1a. Die Thiophenringe bilden das Rückgrat der Struktur, das im Bild durch eine durchgängige helle Linie in der Mitte der Struktur repräsentiert wird. Einzelne Ringe können nicht aufgelöst werden. Von diesem Rückgrat nach außen abstehende Strukturen werden als Hexylketten identifiziert. Sie sind durch blaue und rote Balken im Bild hervorgehoben. Jede Farbe ordnet eine Seitenkette einer Seite zu (in diesem Fall: Blau oben und Rot unten). Es wird erwartet, dass jedes Monomer eine Seitenkette trägt. Wird ein Monomer mit einer Seitenkette auf Seite A mit einem anderen Monomer trans-konjugiert, so trägt das nächste Monomer seine Seitenkette auf der gegenüberliegenden Seite (also B). Genau dieses Szenario können wir in dieser Teilabbildung sehen. Die durch die roten und blauen Balken hervorgehobenen Seitenketten wechseln sich einander ab und bilden ein gerades Segment.

Eine Krümmung des Polymers wird durch den Einbau von zwei cis-konjugierten Monomeren erreicht. In diesem Fall erwartet man, dass die Seitenketten aufeinander folgender Monomere auf derselben Seite sind. Diese Situation ist gut in Teilabbildung 3.28b dargestellt. Es handelt sich ebenfalls um Polymer 1a. Die Abbildung zeigt einen Abschnitt des Polymers, der von oben nach unten durch das Bild verläuft und sich dabei einmal nach recht und einmal nach links krümmt. Der Verlauf des Polymerrückgrats ist durch eine gepunktete violette Linie angedeutet. Zur besseren Sichtbarkeit sind erneut die Seitenketten durch rote und blaue Balken hervorgehoben. Die erste Krümmung wird von zwei aufeinander folgenden „blauen“ Seitenketten begleitet. Es ist deutlich zu erkennen, wie die „blauen“ Seitenketten nach außen abstehen. Der Raum zwischen ihnen ist größer als der Abstand zweier Seitenketten in einem Bereich ausschließlich trans-gekoppelter Monomere. Die „roten“ Seitenketten vor und nach der Kurve kommen sich im Kurveninneren deutlich näher. Es ist anzunehmen, dass der Krümmungswinkel einer einfachen cis-Verbindung durch die Länge der Seitenketten begrenzt wird. Die nächste Krümmung wird durch zwei „rote“ Seitenketten initiiert. Die Winkeländerung liegt im Bereich von 35° bis 55° . Der Winkel zwischen den violetten Linien beträgt 45° . Dieser Wert lässt sich allerdings nicht genau bestimmen und muss nicht allgemeingültig sein.

Stärkere Krümmungen entstehen durch mehrere aufeinanderfolgende, cis-konjugierte Monomere. Teilabbildung 3.28c zeigt einen gebogenen Polymerabschnitt (siehe Abbildung 3.27.2a). Die Seitenketten sind erneut durch rote und blaue Balken markiert. Auf den letzten trans-konjugierten roten Balken folgen drei weitere rote Balken. Dies entspricht drei aufeinanderfolgenden cis-Verbindungen.

Die Struktur eines *face-on* adsorbierten Polymers lässt sich somit vollständig als Abfolge von cis- und trans-konjugierten Monomeren beschreiben. Die hohe

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

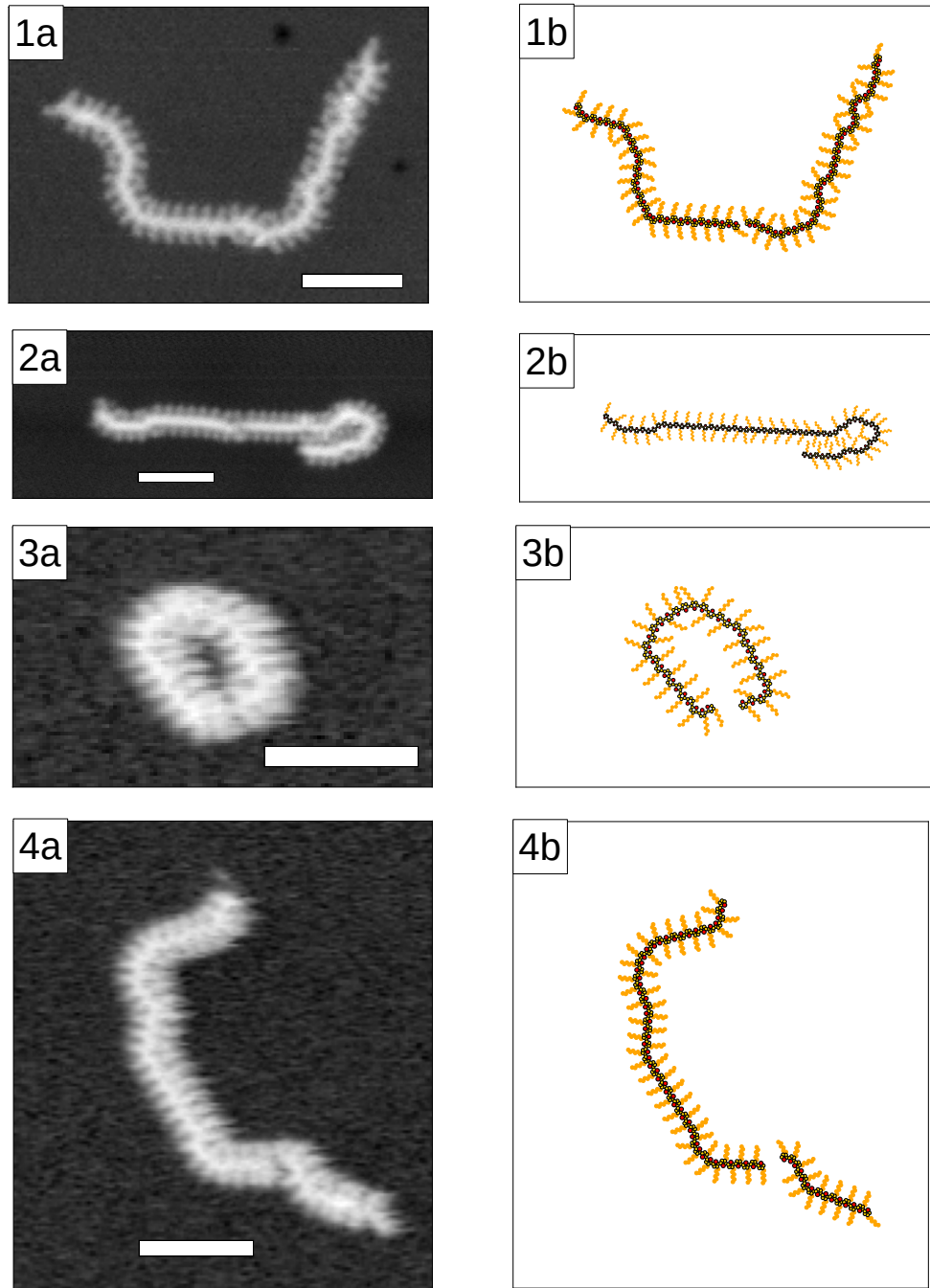


Abbildung 3.27: Abbildungen 1a bis 4a zeigen hochauflösende STM-Aufnahmen von P3HT auf Ag(111) bei 80 K. Die Maßstabsleisten besitzen eine Länge von 5 nm. Die Abbildungen 1b bis 4b stellen ein zweidimensionales Modell der Konformation dar.

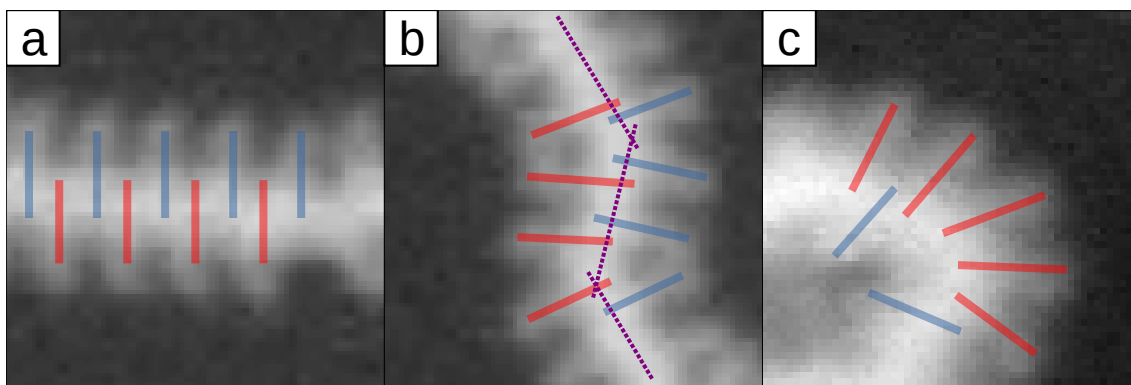


Abbildung 3.28: Teilabbildungen zeigen vergrößerte Ausschnitte aus Abbildung 3.27. (a) Konsekutive *trans*-Verbindung von Polymer 1a. (b) Alternierende einfach-*cis*-Verbindungen von Polymer 1a. (c) Dreifach-*cis*-Verbindung von Polymer 2a. — Rote und blaue Balken markieren Position und Ausrichtung von Seitenketten.

Auflösung der Aufnahmen verbessert die Analyse der Polymerketten erheblich. Durch Zählen der Seitenketten kann die genaue Bindungsanzahl und somit das exakte Molekulargewicht eines beobachteten Polymers ermittelt werden. Durch Analyse der Seitenbeziehungen kann die Menge der *cis*- und *trans*-Verbindungen bestimmt werden. Diese Werte sind sehr spannend, da sie einen alternativen Zugang zur Beschreibung eines Polymers ermöglichen. Je mehr *cis*-konjugierte Monomere ein Polymer besitzt, desto gekrümmter ist es im Allgemeinen. Eine hohe Anzahl *trans*-konjugierter Monomere führt zu einer geraden Konformation. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den Werten für End-zu-End-Abstand und Gyrationradius wieder. Da die Struktur des P3HT Monomers bekannt ist, kann aus der Information über die *cis-trans*-Sequenz eine Modellkette geschaffen werden, die die Ortskoordinaten aller Schwefel und Kohlenstoffatome enthält und die Kette fast perfekt beschreibt.

Eine solche Auswertung wurde manuell für die in Abbildung 3.27 gezeigten Polymere durchgeführt. Die Teilabbildungen 1b bis 4b enthalten die Modellketten. Je genauer die Aufnahmen sind, desto präzisere Angaben könnten auch über Winkel zwischen Monomeren oder Seitenketten getätigt werden. Dafür muss am Ende nur das Bild der Modellkette mit der STM-Aufnahme übereinstimmen. Die Tabelle 3.1 gibt die wichtigsten Größen für die in Abbildung 3.27 präsentierten Polymere wieder.

Es ist auffällig, dass der *trans*-Anteil bei allen vier Polymeren zwischen 0,71 und 0,79 beträgt. Bei einer so geringen Stichprobe kann es sich natürlich um reinen Zufall handeln, dennoch ist vorstellbar, dass Polymere einer bestimmten Flexibilität auch einen bestimmte feste *trans*-Wahrscheinlichkeit besitzen.

Die reine zweidimensionale Beschreibung einer realen dreidimensionalen Struktur ist immer nur eine Annäherung. Die Detailaufnahmen der hier diskutierten Polymere geben Hinweis auf Situationen, die von einem einfachen Modell nicht beschrieben werden können.

Abbildung 3.29 besteht aus drei Teilabbildungen. In Teilabbildung (a) ist ein Ende des Polymers 1a gezeigt. Ein gelber Pfeil zeigt auf eine Seitenkette, die dominant in den freien Raum hinausragt. Der Abstand zu den benachbarten Seitenketten ist größer als der mittlere Abstand zwischen allen Seitenketten. Durch den größeren freien Raum könnten an den Enden häufiger *cis*-Verbindungen auftreten, da eine Stabilisierung durch Nachbarmonomere fehlt. Alternativ könnte die Seitenkette am

Tabelle 3.1: Die in der Tabelle aufgeführten Größen wurden für die Polymere in Abbildung 3.27 bestimmt. Label 1 steht für Polymer 1a usw. . Die cis-trans-Sequenz besteht aus Zahlen und den Buchstaben *c* und *t*. *c* steht für ein cis-Verbindung, während *t* für eine trans-Konjunktion von zwei Monomeren steht. Eine Zahl gibt an wie oft der nachfolgende Verbindungstyp wiederholt wird. *t*-Anteil steht für den relativen Anteil von trans-konjugierten Monomeren $t / (t + c)$. Der End-zu-End-Abstand R_{EE} , der Gyrationradius R_G und die Bindungsanzahl N wurden in Abschnitt 2.4 eingeführt.

Label	cis-trans-Sequenz	<i>t</i> -Anteil	R_G	R_{EE}	N
1	tc5tc4tc3tc4tc13tc3tc4tc2tct2ctc5tct2ct2ctc2tctc	0,72	6 nm	16 nm	72
2	3tc4tctc13tc14tc3t2c2t3c2t2ctctc5t	0,78	5 nm	12 nm	63
3	2t2c6tc4t3c2tc2tc8t2c	0,71	2 nm	1 nm	34
4	ct2c7tc2tc2tc3tc5tc11tctc2tc7t2c3tc8t	0,79	6 nm	16 nm	66

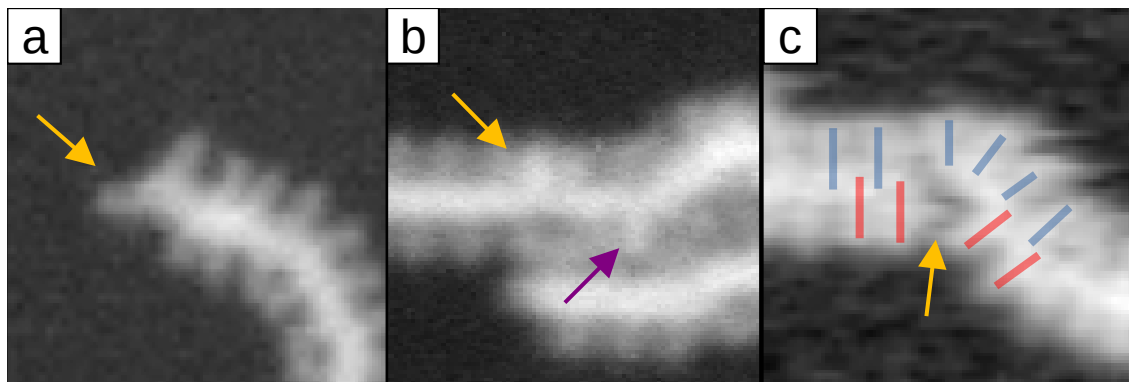


Abbildung 3.29: Die Teilabbildungen (a), (b) und (c) stellen Situationen dar, die in einem rein zweidimensionalen Modell nur schlecht beschrieben werden können. Der vergrößerte Ausschnitt (a) gehört zu Polymer 1a, Ausschnitt (b) zu Polymer 2a und Ausschnitt (c) zu Polymer 4a aus Abbildung 3.27. Wichtige Stelle sind durch Pfeile gekennzeichnet und im Text beschrieben. Rote und blaue Balken heben die Position und Ausrichtung der Seitenketten hervor.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

dritten Kohlenstoffatoms des Thiophenringes rotieren und einen der beiden Zustände einnehmen, der die Distanz zu den benachbarten Seitenketten maximiert. Welcher Fall hier für das Abstehen verantwortlich ist, ist allein auf Basis der STM-Aufnahme schwer zu deuten.

In Teilabbildung (b) werden zwei Seitenketten von Polymer 2a mit einem gelben und einem violetten Pfeil markiert. Diese weisen einen helleren Kontrast als für andere Seitenketten im Bild auf, der als erhöhte Lage der Seitenkette gedeutet werden kann. Anscheinend entsteht an diesen Stellen Spannung in der Struktur des Polymers, was in einer Neigung der Monomere relativ zur Substratebene resultiert.

Während Teilabbildung (b) Hinweise auf Verformungen lieferte, zeigt Teilabbildung (c) am Beispiel von Polymer 4a, dass auch ein Bruch der Bindung zwischen den Ringen möglich ist. Ein gelber Pfeil zeigt auf die Bruchstelle. Blaue und rote Balken helfen die Position der Seitenketten zu erkennen. Der gebrochenen trans-Verbindung ist eine doppel-cis-Verbindung benachbart. Möglicherweise ist die Struktur des Thiophenrückgrates an diesen Stellen verwundbar (wie ein Gelenk), da eine gegenseitige Stabilisierung benachbarter Seitenketten fehlt. Eine ähnliche Situation wurde auch bei Polymer 1a gefunden, das durch eine Spektroskopiemessung auseinanderbrach. Die Trennung verläuft hier ebenfalls zwischen zwei trans-konjugierten Monomeren, die einer cis-Verbindung benachbart waren. Die Bruchstelle ist in Abbildung 3.30 durch einen Pfeil markiert.

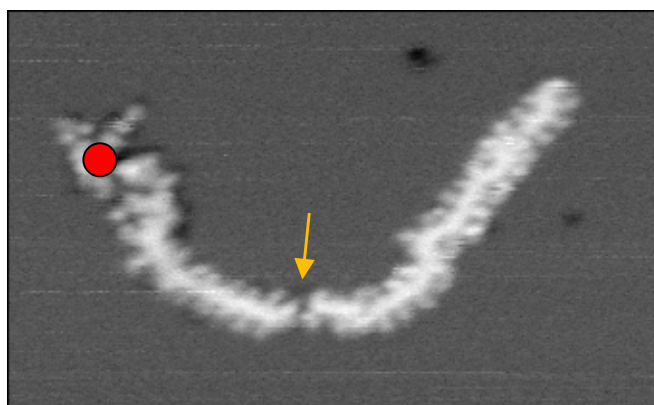


Abbildung 3.30: Abbildung zeigt Polymer 1a aus Abbildung 3.27 nach einer Spektroskopiemessung. Die Spektroskopieposition ist durch einen roten Kreis symbolisiert. Ein Bruch der Kette ist durch einen Pfeil markiert.

3.3.4 Anpassung experimenteller Daten mit geometrischen Modell

Hochaufgelöste Daten, wie sie im vorherigen Abschnitt präsentiert wurden, versprechen tiefe Einblicke in die Wechselwirkung von Polymeren untereinander und der Wechselwirkung von Polymeren mit dem Substrat. Während der Promotion konnten nicht genug Daten mit Seitenkettenauflösung für eine statistische Auswertung aufgenommen werden. Stattdessen wurde ein Kompromiss zwischen Auflösung und Menge der detektierten Polymere gewählt. Aus den weniger gut aufgelösten Daten können Parameter wie die Konturlänge, End-zu-End-Abstand und Gyrationradius

bestimmt werden. Die Form des Polymers geht in die Berechnung der Persistenzlänge ein (siehe Abschnitt 3.3.2).

Die hochauflösenden Daten haben gezeigt, dass sich die *face-on* adsorbierten Polymere in guter Näherung durch ein rein zweidimensionales Modell beschreiben lassen können, das jeder Polymerkonformation eine cis-trans-Sequenz zuordnet. Dieses Wissen wird nun genutzt, indem an die bereits extrahierten Pfade ein rein geometrisches Modell angepasst wird.

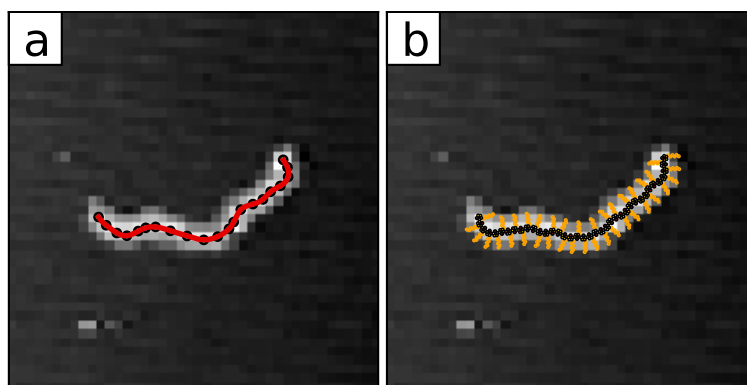


Abbildung 3.31: Schaubilder zur Erläuterung des Anpassungsalgorithmus. (a) zeigt die aus Stützpunkten (Punkte hinter der Linie) berechnete Parametrisierungskurve (rote Linie) entlang eines individuellen P3HT-Polymers auf Basis einer STM-Messung. An diese Parametrisierung wird eine zweidimensionale geometrische Approximation der P3HT-Monomere angepasst (b). Dabei minimiert der Algorithmus den Abstand der Monomere zur Parametrisierungskurve.

Abbildung 3.31 zeigt das Ergebnis einer solchen Anpassung für ein einzelnes Polymer. Die Grafik besteht aus zwei Teilabbildungen. Beide zeigen im Hintergrund die STM-Aufnahme eines P3HT-Polymers. In (a) ist die Parametrisierungskurve (rote Kurve) dem STM-Bild überlagert. Die Stützpunkte, aus denen sich die Parametrisierungskurve zusammensetzt, sind durch Punkte im Hintergrund der Kurve angedeutet. Diese Teilabbildung wurde auch bereits in Abbildung 3.12 verwendet und erläutert.

Dieser Pfad stellt die Basis für den selbst entwickelten Anpassungsalgorithmus dar. Es wird die Anpassung gesucht, die die Summe der quadratischen Abstände der Monomerpositionen zum Pfad minimiert. Ausgehend von einem Startpunkt wird eine Sequenz von acht Monomeren an die Parametrisierung angepasst. Das nächste Monomer am Startpunkt der am besten passenden Struktur wird übernommen und wird der Startpunkt der nächsten Iteration. Die Anpassung erfolgt stückweise. Für acht Monomere lassen sich alle 2^8 möglichen Kombinationen durchspielen. Je länger eine Anpassungssequenz ist, desto aufwendiger wird die Berechnung. Eine Länge von acht Monomeren hat sich in Vorversuchen als guter Kompromiss zwischen numerischen Aufwand und Qualität der Fitergebnisse erwiesen.

Teilabbildung (b) zeigt das Ergebnis des Algorithmus. Die berechnete zweidimensionale Struktur ist der STM-Abbildung überlagert. Dabei stellt diese Modellstruktur immer nur eine mögliche Approximation der experimentellen Daten dar. So würden Änderungen in der Skalierung oder der Länge zu leicht anderen cis-trans-Sequenzen führen.

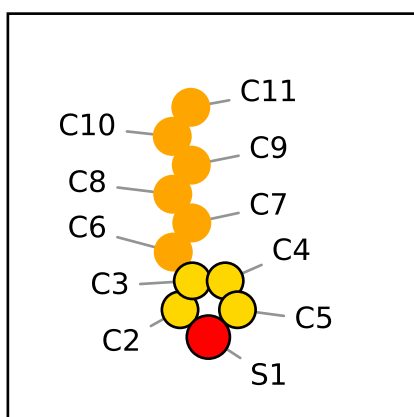


Abbildung 3.32: Schematische Darstellung eines P3HT-Monomers des in den Simulationen verwendeten Strukturmodells. Wichtige Abstände und Winkel in tabellarischer Form:

S1–C2	1,735 Å	C2–C5	1,45 Å
C2–C3	1,385 Å	C3–C6	1,52 Å
C3–C4	1,45 Å	\sphericalangle (C6,C7,C8)	66°
C4–C5	1,385 Å	\sphericalangle (C4,C3,C6)	variable
C5–S1	1,735 Å	\sphericalangle (C4,C5,C2)	(125°, 135°)

Das verwendete Strukturmodell basiert allein auf einer festen, rein zweidimensionalen Geometrie der P3HT-Monomere. Die Reduzierung auf den zweidimensionalen Fall ist durch die hochauflösenden Messungen in Abschnitt 3.3.3 gerechtfertigt, da die Aufnahmen *face-on* adsorbierte Polymere zeigen. Potentiale wie aus Molekulardynamik- oder Dichtefunktionaltheorie-Simulationen bekannt, wurden nicht in die Systematik einbezogen. Wechselwirkungen zwischen Atomen werden vernachlässigt. Abbildung 3.32 zeigt eine schematische Darstellung eines P3HT-Monomers nach dem verwendeten Strukturmodell. Die Atome S1, C2, C3, C4 und C5 bilden den Thiophenring, während die Atome C6 bis C11 die Seitenkette bilden. Die Seitenkette bindet an Ringposition 3. Die Atomabstände orientieren sich an Werten, die Herrema *et al.* in einer Untersuchung von kristallinen Dibutyl-Sexithiophen mittels Röntgenbeugung erhalten haben [70]. Das Dibutyl-Sexithiophen Oligomer besitzt eine dem P3HT verwandte Struktur. Im kristallinen Zustand setzt es sich aus sechs *trans*-konfigurierten Thiophenringen zusammen. Am zweiten und vierten Ring ist eine Butyl-Seitenkette anstelle eines Wasserstoffatoms gebunden. Der Winkel \sphericalangle (C4,C3,C6), in dem die Seitenketten vom Ring abgehen, hat für die Simulation nur dekorativen Charakter. Für 3-Butyl-Thiophen wurde ein Winkel von 123° gefunden. In einer Röntgenbeugungsstudie von Prosa *et al.* wurde ein Winkel von 105° als Folge einer Modellrechnung für einen P3HT-Kristall ermittelt [71]. Beide Studien liefern Hinweise, dass sich die Thiophenringe in einer Ebene befinden, wie es auch bei *face-on* adsorbierten P3HT-Polymer auf Ag(111) der Fall ist. Es wird angemerkt, dass es sich beim Abstand C2–C5 um den Abstand zwischen unterschiedlichen Monomeren handelt. Dies ist auch für \sphericalangle (C4,C5,C2) der Fall.

Auf diese Art und Weise wurden alle in Abschnitt 3.3.2 verwendeten Pfade angepasst und End-zu-End-Abstände sowie Gyrationradien der resultierenden Modellketten bestimmt. Die Abbildung 3.33 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der experimentellen Daten und der Anpassung mit dem zweidimensionalen Modell im Vergleich. Die experimentellen Daten werden im Graph durch graue Kreise dargestellt, während die Anpassungsdaten durch schwarze Dreiecke repräsentiert werden. Es handelt sich erneut um Mittelwerte pro Längensklassen. Für jede Kombination aus Größe und Substrat wird ein Graph präsentiert. In allen Situationen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den experimentellen Daten festzustellen.

Aus den Modellketten lassen sich neue Informationen über die Polymere gewinnen.

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

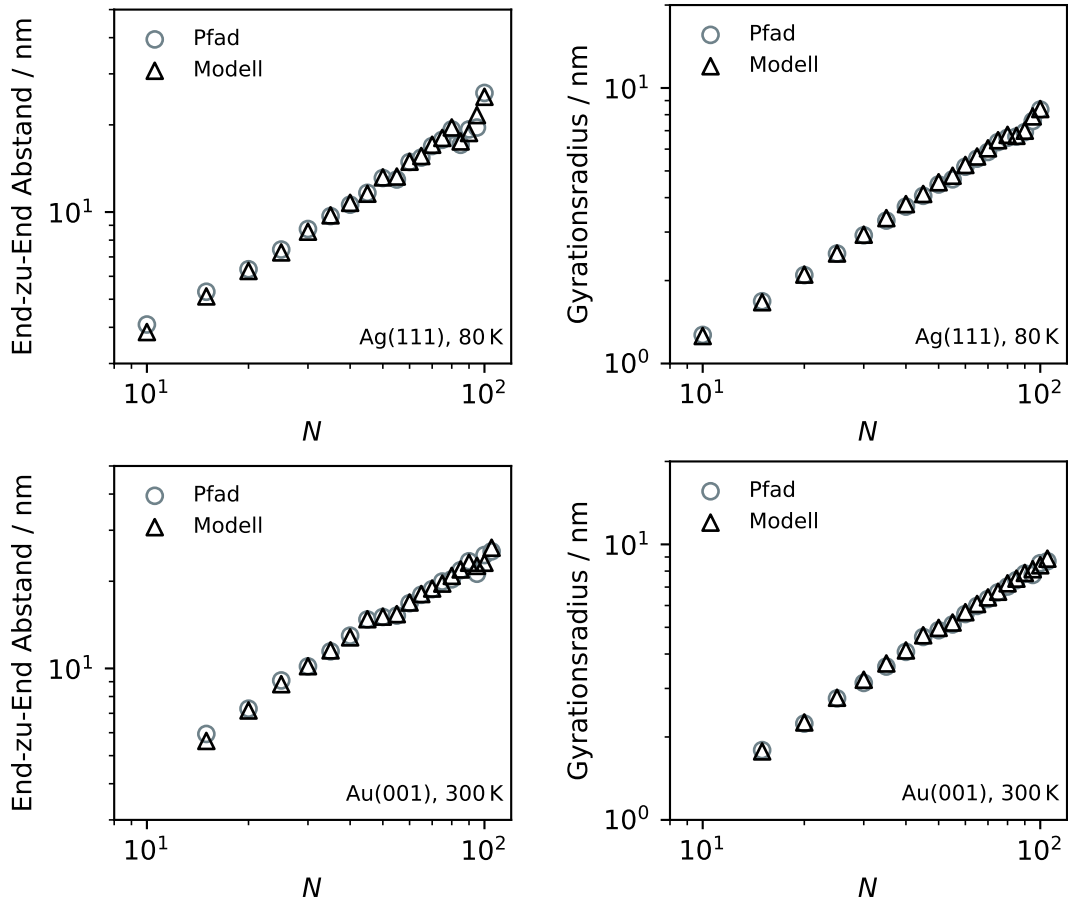


Abbildung 3.33: Gegenüberstellung der Modellanpassung (schwarze Dreiecke) und der Pfadauswertung der experimentellen Daten (graue Kreise) für P3HT auf Ag(111) bei 80 K sowie Au(001) bei 300 K. Die Modellanpassung kommt zu ähnlichen Ergebnissen wie die die Pfadauswertung.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

Durch Auswertung der cis-trans-Sequenzen kann der Anteil trans-konjugierter Monomere bestimmen werden. Zusätzlich vereinfacht eine vorhandene cis-trans-Sequenz die Klassifizierung gerader Segmente. Die Untersuchung der Ausrichtung dieser Segmente relativ zum Substrat wird möglich.

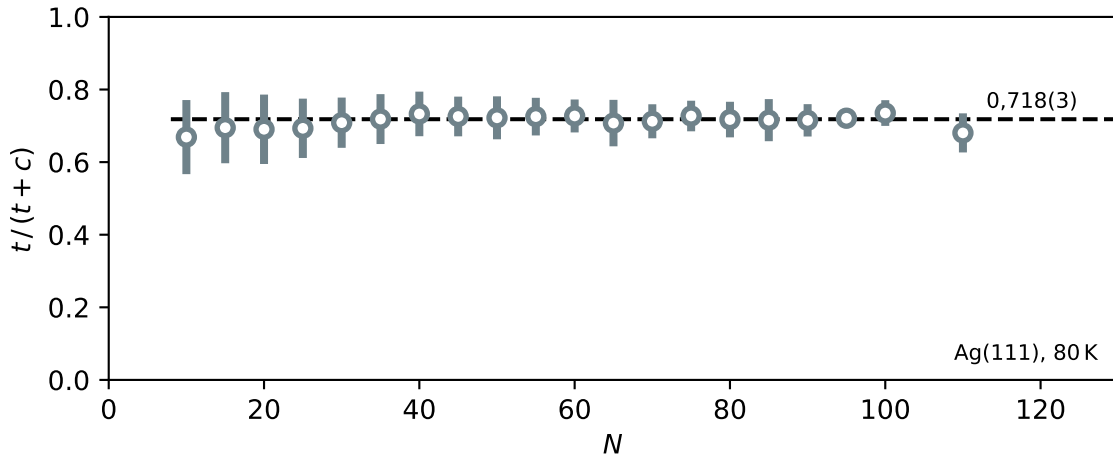


Abbildung 3.34: Gezeigt ist der mittlere relative Anteil trans-konjugierter Monomere in einer bestimmten Längenklasse. Die Anzahl an trans und cis-Konjunktionen ergeben sich aus der Auswertung von Modellketten, die an experimentelle Daten angepasst wurden. Diesem Graph lagen Daten von P3HT auf Ag(111) bei 80 K zugrunde.

Die Ergebnisse der Auswertung des trans-Anteils für Ag(111) sind in Abbildung 3.34 in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt. Die Messpunkte stellen den mittleren trans-Anteil pro Größenklasse dar, während die Fehlerbalken die Standardabweichung dieses Mittelwertes darstellen. Für kurze Ketten lässt sich eine höhere Variation des trans-Anteils feststellen. Nimmt die Kettenlänge zu, nimmt die Variation ab. Der Wert des trans-Anteils bleibt über den gesamten beobachteten Definitionsbereich nahezu konstant und nimmt den Wert 0,718(3) an. Somit sind trans-Konjunktionen ungefähr dreimal so häufig wie cis-Konjunktionen.

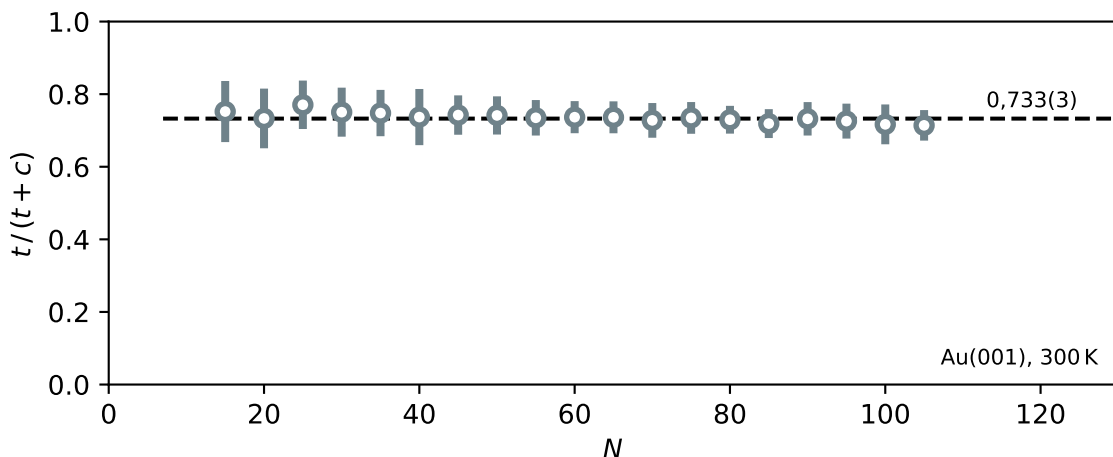


Abbildung 3.35: Gezeigt ist der mittlere relative Anteil trans-konjugierter Monomere in einer bestimmten Längenklasse. Die Anzahl an trans und cis-Konjunktionen ergeben sich aus der Auswertung von Modellketten, die an experimentelle Daten angepasst wurden. Diesem Graph lagen Daten von P3HT auf Au(001) bei 300 K zugrunde.

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

Diese Auswertung wurde auch für den Au(001)-Datensatz durchgeführt und ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Es zeigt sich das gleiche Verhalten. Der trans-Anteil präsentiert sich unabhängig von der Kettenlänge. Der für Au(001) ermittelte Wert von 0,733(3) ist allerdings geringfügig größer als für Ag(111). Bei der Anpassung der P3HT-Polymere auf Au(001) wurden also mehr trans-konjugierte Monomere eingebaut als in der Auswertung der Polymere auf Ag(111).

Wie ist die Differenz von 0,015, also 2 % vom Wert auf Ag(111), zu beurteilen? Zunächst ergab der Vergleich der Auswertung der Gyrationradien für beide Substrate, dass die Polymere auf Au(001) 9 % größere Gyrationradien aufweisen als die ausgewerteten Polymere auf Ag(111). Somit sind die Polymere auf Au(001) stärker ausgedehnt. Der festgestellte Unterschied im trans-Anteil ist in der gleichen Größenordnung. Allerdings sind Gyrationradius und trans-Anteil nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. So kann sich der Gyrationradius oder auch der End-zu-End-Abstand eines einzelnen Polymers durch den Einbau oder Weglassen einer einzelnen cis-Verbindung stark verändern ohne dass es zu einer hohen Abweichung des trans-Anteils kommt. Diese Aussage trifft besonders auf Polymere mit hoher Bindungsanzahl zu. Eine kleine Änderung am trans-Anteil könnte somit zu einer größeren Änderung in Größen wie Gyrationradius oder End-zu-End-Abstand führen.

Die Auswertung der Persistenzlängen ergab ein komplexes Bild. So wurde für P3HT-Moleküle auf Au(001) eine größere l_p und l_{pr} gefunden im Vergleich zu P3HT auf Ag(111).

Somit ist ein höherer trans-Anteil für die Polymere auf Au(001) realistisch. Auch scheint es gute Argumente für die Größe des Wertes zu geben. Interessant ist auch die Längenunabhängigkeit des trans-Anteils. Diese Beobachtung legt die Hypothese nahe, dass es für jede Umgebung (kann das Substrat sein) eine konstante Wahrscheinlichkeit p_t gibt, die entscheidet, ob Monomere trans-konjugiert werden oder nicht. Dieser Hypothese wird im nächsten Teilkapitel nachgegangen.

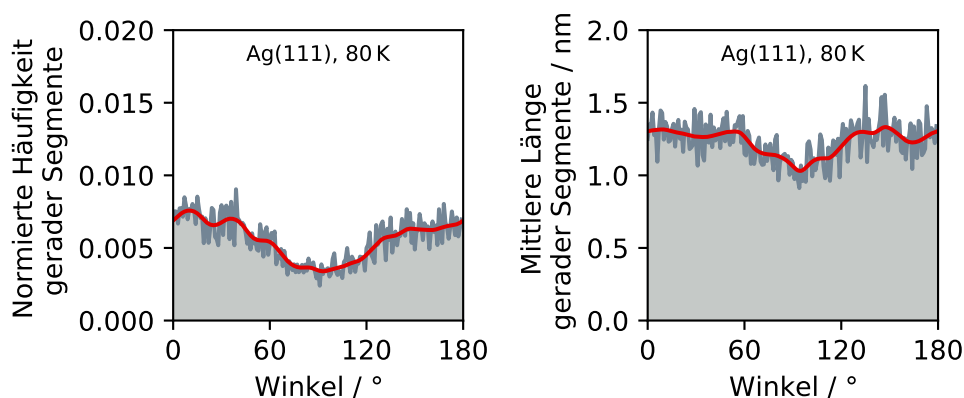


Abbildung 3.36: Auswertung der Richtungsanalyse gerader Segmente der Modellketten. Teilabbildung (a) beschreibt wie viele Segmente in welcher Richtung liegen, während Teilabbildung (b) angibt welche mittlere Länge ein gerades Segment in einer bestimmten Richtung hat. Ein Winkel von 0° entspricht der schnellen Scanrichtung. Da Anfang und Ende eines P3HT-Polymers bei gegebener Auflösung ununterscheidbar sind, werden alle Raumrichtungen auf 180° abgebildet. In Teilabbildung (a) ist die Fläche unter der Kurve auf 1 normiert. Die Graphen zeigen die Daten für P3HT-Polymere auf Ag(111) bei 80 K.

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

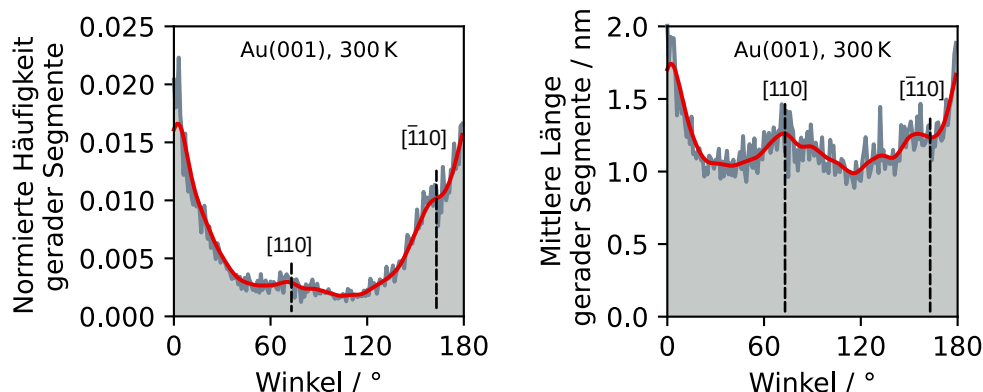


Abbildung 3.37: Auswertung der Richtungsanalyse gerader Segmente der Modellketten für P3HT auf Au(001) bei 300 K. Der Aufbau der Abbildung entspricht Abbildung 3.36. Zusätzlich sind die Hochsymmetrierichtungen der Au(001)-Oberfläche mit gestrichelten schwarzen Linien markiert.

Aus der Analyse der cis-trans-Sequenz können gerade Abschnitte, also Bereiche, in denen Monomere wiederholt trans-konjugiert sind, mit großer Genauigkeit extrahiert werden. Die folgende Auswertung untersucht die Richtungsvektoren dieser geraden Segmente relativ zum Substrat.

Abbildung 3.36 zeigt zwei Graphen. Der erste Graph (a) zeigt die normierte Häufigkeit gerader Segmente pro Winkel. Ein Winkel von 0° oder 180° entspricht einer Richtung parallel zur schnellen Scanrichtung des STM-Bildes. Durch die feste Verankerung der Probe und den Aufbau des STMs ist die schnelle Scanrichtung in allen Bildern identisch, insofern nicht explizit mit einem veränderten Winkel gemessen wurde. Die schnelle Scanrichtung entspricht der x-Achse in den STM-Messungen. Ein Winkel von 90° entspricht somit der y-Achse im STM-Bild. Die Fläche unter der Kurve wurde auf den Wert 1 normiert, damit man die Substrate untereinander vergleichen kann. Wären alle Winkel isotrop, ergäbe sich ein Wert $0,005$ für jeden Winkel. Die Verteilung der Winkel zeigt keine scharfen Maxima in der Verteilung. Allerdings sind mehr gerade Segmente parallel zur schnellen Scanrichtung ausgerichtet als senkrecht dazu. Die Abweichung von vollständig isotrop verteilten Winkeln ist gering. Die Ag(111)-Oberfläche besteht aus hexagonal ausgerichteten Atomen, was drei möglichen Vorzugsrichtungen entspricht (Vor- und Rückrichtung entlang einer Achse sind hier nicht unterscheidbar). Eine Dreifachsymmetrie ist nicht festzustellen.

Teilabbildung (b) zeigt die mittlere Länge eines geraden Segmentes pro Winkel. Gäbe es eine besondere Richtung, die zu einer Begradigung von Polymeren führen würde, so müsste sich in diesem Bild eine Abweichung von einer Geraden ergeben. Im Großen und Ganzen ergibt sich eine mittlere Länge von $1,2 \text{ nm}$ (3 Monomere) für alle Winkel, mit Ausnahme des Minimums um 90° .

Aus den beiden Graphen lässt sich schlussfolgern, dass die adsorbierten individuellen P3HT-Monomere weder in ihrer Richtung noch in ihrer Länge durch das Substrat beeinflusst werden. Diese Eigenschaft spricht für eine sehr geringe Substrat-Polymer-Wechselwirkung, die Ag(111) zu einer idealen Oberfläche macht, um Polymereigenschaften unabhängig von Substrateinflüssen zu beobachten.

Die gleiche Auswertung wurde für die individuellen P3HT-Polymere auf der Au(001)-Oberfläche durchgeführt und sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Teilabbildung (a) zeigt eine deutliche Anisotropie der Winkelverteilung mit einem scharfen Maximum um 3° . Die Hochsymmetrierichtungen der Oberfläche sind durch gestrichelte Linien im Graph markiert. Auch an diesen Positionen lassen sich lokale Maxima erkennen. Das Maximum der $[\bar{1}10]$ Richtung befindet sich in der Flanke des globalen Maximums. Der Graph spiegelt die starke Ausrichtung der P3HT-Polymere wieder. Die Beobachtungen der Tieftemperatur-Messungen zeigten, dass sich die Polymere überwiegend in Korridoren befinden, die in $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen. Es wurde erwartet, dass das globale Maximum genau in dieser Richtung liegt. Woher das zusätzliche Maximum bei 3° herrührt, ist unklar.

Eine mögliche Erklärung könnte eine Spitzen-Polymer-Wechselwirkung sein, die Polymere während des Messvorgangs ausrichtet. Die Messungen, auf denen diese Auswertung beruht, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es ist bekannt, dass die Polymere bei dieser Temperatur nur leicht gebunden sind und teilweise frei auf der Oberfläche diffundieren können (vgl. Abbildung 3.7). Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten keine auffällige Ausrichtung der Ketten durch den Scanvorgang (siehe z.B. Abbildung 3.8). Qualität und Menge der Messungen reichten für eine statistische Auswertung nicht aus.

Teilabbildung (b) gibt die mittlere Länge gerader Segmente pro Winkel wieder. Auch hier finden sich drei Maxima auf einem Untergrund von 1,1 nm. Für die eingezeichneten Hochsymmetrierichtungen sind die mittleren Längen nur geringfügig länger (1,3 nm) als für eine beliebige andere Richtung. Eine Ausnahme bildet erneut das globale Maximum bei 3° , das mit 1,8 nm eine deutliche Verlängerung aufweist (von 3 auf fast 5 Monomere). Es zeigen also nicht nur viele gerade Segmente in diese Richtung, sie sind auch länger. Für die Hochsymmetrierichtungen ist diese Aussage zwar auch gültig, allerdings sind die Effekte hier kleiner.

3.3.5 Hypothese konstanter trans-cis-Wahrscheinlichkeit

Die Analyse hochauflösender STM-Aufnahmen und die Anpassung niedrig aufgelöster Ketten durch ein rein geometrisches Modell führten zu der Hypothese, dass trans-konjugierte Monomere mit einer festen Wahrscheinlichkeit p_t auftreten. Es wird angenommen, dass der Wert von p_t auch von der Wechselwirkung mit der Oberfläche abhängt. Je niedriger die Wechselwirkung ist, desto weniger trans-konjugierte Monomere kommen vor. So wurde für das Substrat Ag(111) ein niedrigerer trans-Anteil als für Au(001) ermittelt. Unter Verwendung des geometrischen Modells aus Abschnitt 3.3.4 wurden Modellketten synthetisiert und ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Die Simulation ist wie folgt aufgebaut: Ketten einer bestimmten Länge werden Monomer für Monomer konstruiert. Immer wenn ein Monomer hinzugefügt wird, wird über eine Zufallsvariable entschieden, ob die Monomere trans- oder cis-konjugiert werden. Die Wahrscheinlichkeit p_t das Monomere trans-konjugieren, sowie der Biege- θ (\sphericalangle (C4,C5,C2)) werden fest vorgegeben. Die Eigenschaften dieser simulierten Ketten werden analog zum vorherigen Abschnitt ausgewertet. Unter diesen Bedingungen werden zwei Ensemble von Modellketten untersucht. Das eine Ensemble besteht ausschließlich aus selbst vermeidenden Ketten und kommt den in Experimen-

ten untersuchten Polymeren am nächsten. Das andere Ensemble besteht aus einer Mischung selbst vermeidender und nicht selbst vermeidender Ketten. Der Vergleich beider Ensembles soll den Effekt der Wahl ausschließlich selbst vermeidender Ketten verständlich machen.

Abbildung 3.38 zeigt das Ergebnis der Simulationen für selbstvermeidende Ketten. Der obere Graph beschreibt den mittleren End-zu-End-Abstand, während der untere den mittleren Gyrationradius beschreibt. Das Simulationsergebnis für jeden Biege- winkel θ wird durch eine grüne Linie repräsentiert. Zum Vergleich enthalten beide Graphen die Anpassung der experimentellen Daten für P3HT auf Ag(111). Dieser Datensatz ist durch schwarze Kreise dargestellt.

Sowohl End-zu-End-Abstand als auch Gyrationradius nehmen mit abnehmenden Biege- winkel zu. Die höchste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird für den End-zu-End-Abstand bei einem Biege- winkel von 125° und für den Gyrationradius bei einem Biege- winkel von 127° erreicht.

Die Zunahme des End-zu-End-Abstandes und Gyrationradius bei abnehmenden Biege- winkel lässt sich direkt aus der Winkeländerung selbst erklären. Beispiel: Eine Verringerung des Biege- winkels von 130° auf 125° führt zu einer 10° geringeren Richtungsänderung der Kette. Die Ausdehnung der Ketten nimmt somit zu.

Frühere Studien geben unterschiedliche Biege- winkel an. In einem Zeitungsartikel von McCulloch *et al.* wird ein Biege- winkel von $121,1^\circ$ angegeben, um die Ergebnisse eines Streuexperimentes von P3HT in Lösung mit einem *hindered rotation chain model* zu beschreiben [42]. Dieser Wert basiert auf einem Modell für Polythiophen-Ketten, das zur Erklärung von Infrarot- und Ramanspektren an Polythiophen-Filmen verwendet wurde [72]. Huang *et al.* geben einen Biege- winkel von $130,14^\circ$. Dieser Winkel ergab sich aus *ab initio density functional theory calculations* und dient als Berechnungsgrundlage für ihr *coarse-grained model*. Auch in der Röntgenbeugungstudie von [70] an Dibutylsexithiophene- und Bistrimethylsilyldioctylsexithiophene-Kristallen ergaben Winkel von $130,7^\circ$ und $130,5^\circ$ [70].

Somit liegen die hier ermittelten Biege- winkel im richtigen Bereich. Sie sind größer als 121° , da P3HT im Gegensatz zu Polythiophenen Seitenketten besitzt und kleiner als 130° , weil in diesem Fall freie Ketten auf einer Oberfläche untersucht wurden und nicht Polymere in einem Kristall.

In den gerade gezeigten Ergebnissen bzw. experimentellen Daten waren nur selbst- vermeidende Ketten zugelassen. In einem zweiten Ensemble wurde simuliert, wie sich die Mittelwerte des End-zu-End-Abstand und des Gyrationradius entwickeln, wenn Überschneidungen in der Kettenkonformation erlaubt sind. Die Bedingungen einer festen trans-Wahrscheinlichkeit und eines festen Bindungswinkels bleiben bestehen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.39 gezeigt.

Der Aufbau ist analog zur vorherigen Abbildung. Für jeden Bindungswinkel existiert eine blaue Linie und zum Vergleich sind die experimentellen Daten eingezeichnet. Die Kurven stellen keine gute Beschreibung der experimentellen Daten dar. Sie verlaufen flacher und besitzen ein anderes Skalierungsverhalten. Dieses Ergebnis deckt sich mit den theoretischen Vorbetrachtungen. Für selbstvermeidende Ketten wird ein Skalierungsverhalten von $R_{EE} \sim N^{0,75}$ und für Ketten mit Zufallskonformationen ein Skalierungsverhalten von $R_{EE} \sim N^{0,5}$ erwartet. Nur wird ein Exponent von 0,5 in diesem Bereich noch nicht erreicht.

Die Auswertung der Persistenzlänge in Abbildung 3.40 zeigt sowohl die Ergebnisse

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

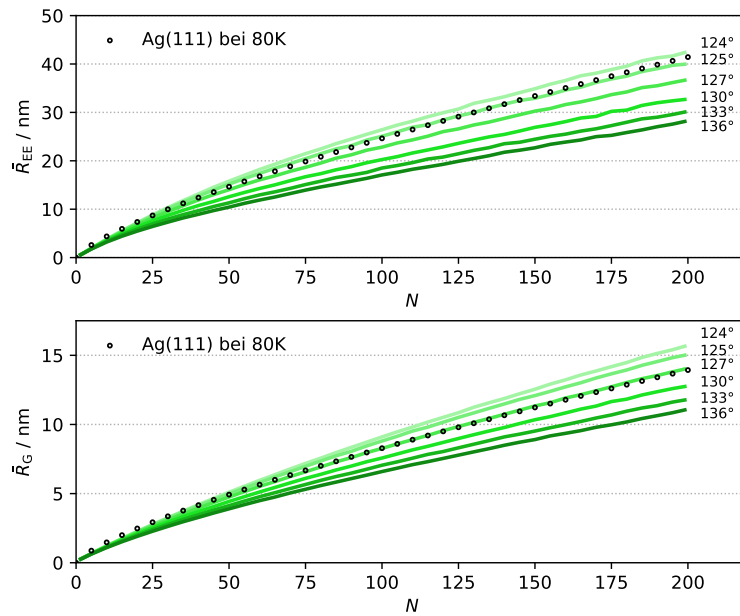


Abbildung 3.38: Simulationsergebnisse für das geometrische Modell für den mittleren End-zu-End-Abstand und Gyrationradius. 2000 **selbstvermeidende** Ketten pro Bindungsanzahl. $p_t = 0,72$. Der Bindungswinkel θ ist an den Kurven vermerkt. Experimentelle Daten aus Abbildung 3.15 und 3.16 .

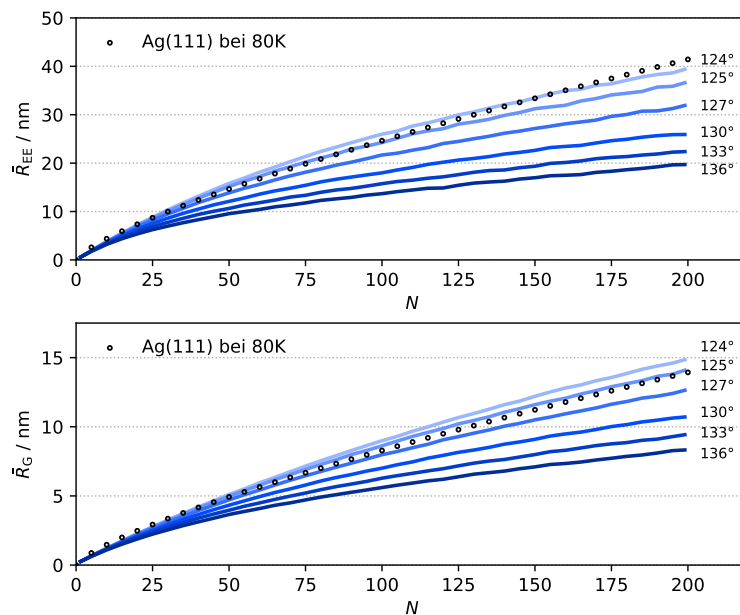


Abbildung 3.39: Simulationsergebnisse für das geometrische Modell für den mittleren End-zu-End-Abstand und Gyrationradius. 2000 Ketten pro Bindungsanzahl (**Überschneidungen erlaubt**). $p_t = 0,72$. Der Bindungswinkel θ ist an den jeweiligen Kurven vermerkt. Experimentelle Daten aus Abbildung 3.15 und 3.16 .

3.3 Quantitative Analyse von individuellen Polymeren unter Substrateinfluss

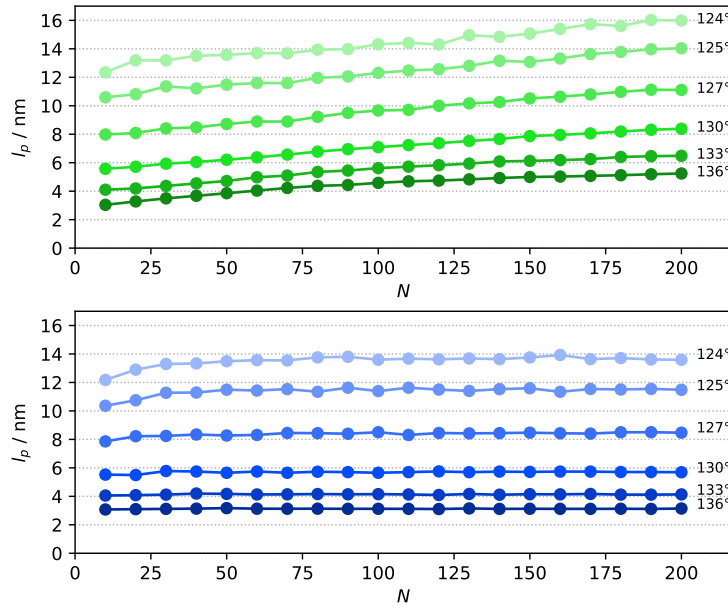


Abbildung 3.40: Abhängigkeit der Persistenzlänge l_p von der Monomeranzahl N und dem Bindungswinkel θ . Der obere Graph (grün) zeigt die Daten für ein selbst vermeidendes Ensemble, während der untere Graph (blau) die Ergebnisse für ein gemischtes Ensemble wiedergibt.

für das selbst vermeidende Ensemble, als auch das gemischte Ensemble. Im selbst vermeidenden Ensemble nimmt die Persistenzlänge mit steigender Monomeranzahl zu. Je kleiner der Bindungswinkel ist desto größer ist die Persistenzlänge. Dabei ist der Einfluss bei einer Änderung des Winkels von 136° auf 133° kleiner als von 130° auf 127° . Der Anstieg der längenabhängigen Zunahme verringert sich für längere Ketten.

Im gemischten Ensemble nähern sich die Werte der Persistenzlänge für alle Bindungswinkel einem Plateauwert an. Für kleinere Bindungswinkel wird dieses Plateau erst für längere Ketten erreicht. Dennoch führt ein größerer Bindungswinkel stets zu einer größeren Persistenzlänge. Im Vergleich zum selbst vermeidenden Ensemble ist die Persistenzlänge bei gleichem Bindungswinkel und gleicher Monomeranzahl geringer.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Daten der Projektionslänge für in Abbildung 3.41. Auch hier sind die Simulationsergebnisse für das selbst vermeidende Ensemble (oben, grün) und das gemischte Ensemble (unten, blau) in einer Grafik zusammengefasst.

Die Kurven des selbst vermeidenden Ensembles steigen streng monoton für alle simulierten Bindungswinkel und in Abhängigkeit von der Monomeranzahl. Auch hier führen niedrigere Bindungswinkel zu höheren Projektionslängen.

Im gemischten Ensemble erreicht die Projektionslänge für die Bindungswinkel 136° , 133° und 130° einen Plateauwert. Je kleiner der Bindungswinkel ist, desto später wird dieser Plateauwert erreicht. Es ist anzunehmen, dass auch für die anderen Bindungswinkel ein Plateauwert bei größeren Monomeranzahlen erreicht würde.

Bei gleicher Monomeranzahl und gleichem Bindungswinkel ist die ermittelte Projektionslänge für das gemischte Ensemble geringer als im selbst vermeidenden Ensemble.

Abbildung 3.42 zeigt den Anteil selbst vermeidender Ketten bei $p_t = 0,72$ und einem Biegewinkel von 130° in Abhängigkeit von der Bindungsanzahl. Für eine

3 Polymerabsorption auf dicht gepackten Metalloberflächen

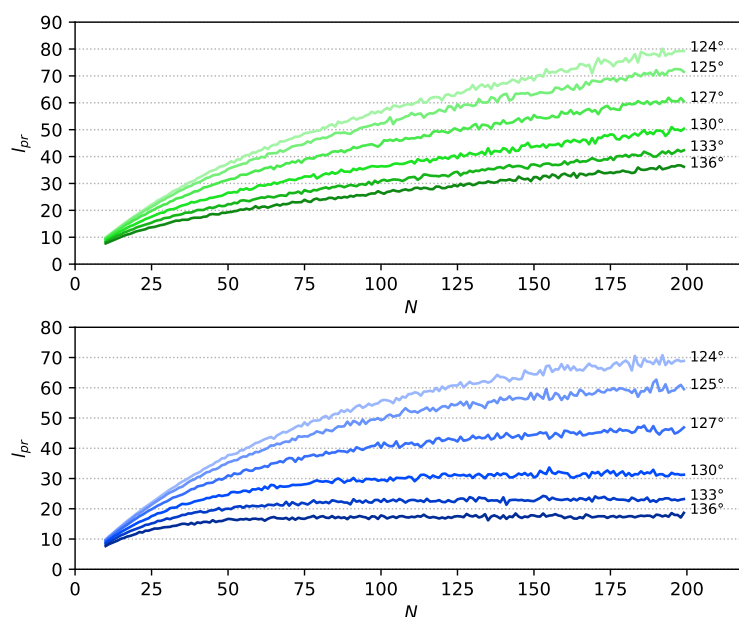


Abbildung 3.41: Abhängigkeit der Projektionslänge l_{pr} von der Monomeranzahl N und dem Bindungswinkel θ . Der obere Graph (grün) zeigt die Daten für ein selbst vermeidendes Ensemble, während der untere Graph (blau) die Ergebnisse für ein gemischtes Ensemble wiedergibt.

niedrige Bindungsanzahl sind alle Ketten selbst vermeidend, da die Ketten zu kurz sind, um sich selbst zu kreuzen. Mit steigender Bindungsanzahl nimmt sowohl die Kettenlänge als auch die Anzahl möglicher Konformation zu. Dabei nimmt die Anzahl selbst vermeidender Konformationen weniger schnell zu als die Anzahl sich kreuzender Konformationen. Der Anteil selbst vermeidender Ketten nimmt somit mit steigender Bindungsanzahl ab. Dennoch beträgt ihr Anteil bei einer Bindungslänge von 200 Bindungen noch mehr als 30 %, was erklärt, warum in dem hier diskutierten Längenbereich noch kein Exponent von 0,5 erwartet werden kann [41].

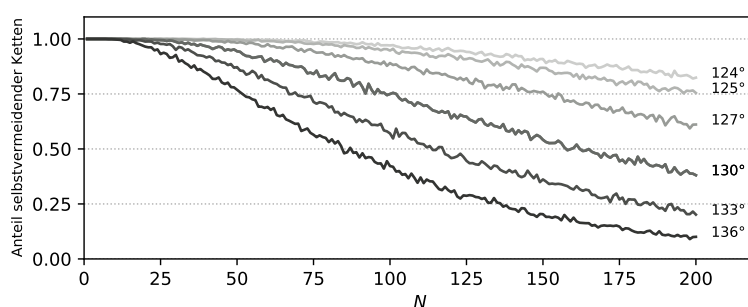


Abbildung 3.42: Abbildung zeigt den Anteil selbst vermeidender Ketten für das gemischte Ensemble (selbst vermeidende Ketten und sich kreuzende Ketten). Die gezeigten Kurven unterscheiden sich im Bindungswinkel. Der Bindungswinkel ist für alle Bindungen einer Kette fixiert. Der Anteil selbst vermeidender Ketten ist sowohl von der Kettenlänge als auch vom Bindungswinkel abhängig.

4 Polymer-Polymer Wechselwirkung

Nach der Analyse der Molekül-Substrat-Wechselwirkung geht dieses Kapitel näher auf die Wechselwirkung zwischen P3HT-Molekülen ein. Viele Rastertunnelmikroskopiestudien untersuchten P3HT-Submonolagen auf HOPG Substraten [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Wenige Untersuchungen fanden auf anderen Substraten statt [29, 30, 74]. In allen Untersuchungen konnte zwar das Polymerrückgrat gut, Seitenketten oder deren Ausrichtung, aber kaum aufgelöst werden. Ohne Abbildung der Seitenketten kann die genaue Konformation der Polymere, und ihre Wechselwirkung miteinander, nur abgeschätzt werden. Der hier verwendete Ansatz mit ESD und Tieftemperatur-STM ermöglicht diese Forschung.

Generell wird angenommen, dass P3HT-Moleküle ausschließlich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander interagieren. Allerdings besteht P3HT nicht nur aus einem Thiophen-Rückgrat, das über cis- und trans-Konjugationen die Konformation der Polymere bestimmt, sondern besitzt auch Hexylseitenketten. Diese spielen für den Kontakt von Kettenabschnitten in einer zweidimensionalen Geometrie eine entscheidende Rolle, da ihre Ausrichtung zueinander in unterschiedlichen Molekülabständen resultiert. So sorgt eine zufällige Anordnung der Seitenketten für einen großen Molekülabstand, während ein Kontakt zweier Kettenabschnitte in all-trans Konformation und gleichmäßiger Ausrichtung der Seitenketten zu kleinen Molekülabständen führt. Im letztgenannten Szenario greifen die Seitenketten ineinander, sie interdigitieren.

Inhaltlich werden zunächst Messungen von freien Molekülen im Molekül-Molekül-Kontakt und darauf folgend auch Beobachtungen von Kontakten innerhalb kondensierter Inseln behandelt. Selten liegen Polymere in all-trans Geometrie vor, was Einschränkungen bei der Ordnung von Polymerfilmen verursacht. Gekrümmte Ketten innerhalb einer geordneten Struktur führen zu Defekten, größeren Molekülabständen und geringeren Polymerdichten. Außerdem wird der Substrateinfluss auf die Ordnung innerhalb einer kondensierten Phase mit Hilfe einer Analyse der Monomerbindungswinkel diskutiert.

Für P3HT wurden in der Literatur zwei Adsorptionsmöglichkeiten beschrieben. So können die Moleküle flach (Ring-Ebene und Seitenketten parallel zum Substrat, face-on) oder hochkant (Ring-Ebene und Seitenketten senkrecht zum Substrat, edge-on) adsorbieren [75]. Dabei ist die Hochkantadsorption der häufiger beschriebene Fall. Arbeiten von Dolynchuk *et al.* legen nahe, dass das Substrat Flach- als auch Hochkantadsorption bevorzugen kann [76]. Die hier verwendete Präparationsmethoden führte zur Flachadsorption der Moleküle.

4.1 Aggregation auf Ag(111)

Bei Ag(111) und P3HT handelt es sich um eine ideale Polymer-Substrat-Kombination, die zum Studium der intermolekularen Wechselwirkungen bestens geeignet ist. Wie

im Kapitel 3.1 gezeigt wurde, werden die Moleküle kaum vom Substrat beeinflusst und es bieten sich gute Messbedingungen für sehr hochauflösende STM-Aufnahmen. Diese ermöglichen die quantitative Auswertung von Längen und Winkeln innerhalb von Polymer-Aggregaten.

4.1.1 Kontakt, Seitenketten und Ordnung

Abbildung 4.1 zeigt hochauflösende STM-Abbildungen von mehreren individuellen P3HT-Oligomeren in Kontaktsituationen. Die Teilabbildungen 1 bis 3 zeigen jeweils zwei Polymere im Kontakt. Teilabbildung 4 zeigt ein Polymer, das nach einer starken Krümmung mit sich selbst in Kontakt steht. Die Seitenketten konnten als nahezu senkrecht abstehende kleine Stäbchen abgebildet werden. Alle Situationen haben gemeinsam, dass an den Kontaktstellen die Seitenketten interdigitieren und das hier deutlich mehr trans-konjugierte Monomere sichtbar sind, als an anderen Stellen der beteiligten Moleküle. Es finden sich bis zu 12 aufeinanderfolgende trans-Verbindungen (Teilabbildung 4). Die vorherigen Betrachtungen für freie Polymere in Abschnitt 3.3.5 lieferten eine Wahrscheinlichkeit von $p_t = 0,72$ das zwei Monomere trans-konjugiert sind. Das 10 aufeinanderfolgende Monomere zufällig trans-konjugiert werden, ist unter diesem Gesichtspunkt äußerst unwahrscheinlich.

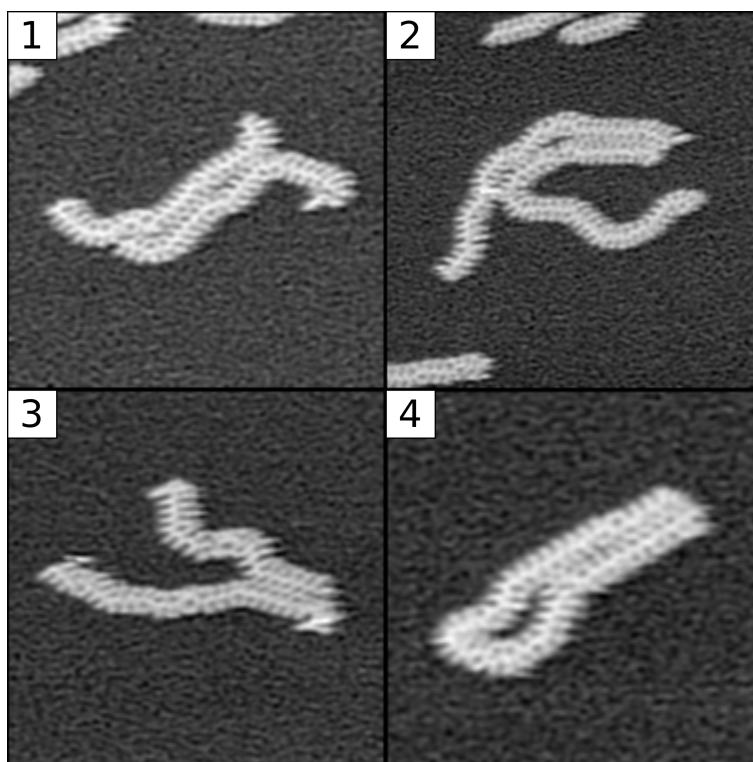


Abbildung 4.1: STM-Aufnahme einzelner P3HT-Polymere in Kontaktsituationen. Aufnahmedetails: (1) 28 nm×28 nm (2) 34 nm×34 nm (3) 27 nm×27 nm (4) 24 nm×24 nm. Alle Aufnahmen wurden bei einer Tunnelspannung von 2 V und einem Tunnelstrom von 10 pA aufgenommen. Substrat Ag(111). Bilder mit Filtern nachbearbeitet, um den Kontrast der Seitenketten zu verbessern. Originale in gleicher Größe im Anhang (Abbildung A.1).

Eine Hypothese ist, dass Polymere an einer Stelle in Kontakt kommen, wo bereits wenige aufeinanderfolgende trans-konjugierte Monomere existieren. Dort interdigitie-

ren die Seitenketten und stabilisieren diesen Kontakt der beiden Ketten. Benachbarte cis-konjugierte Monomere wandeln sich bei ausreichend Raum und kinetischer Energie in trans-konjugierte Monomere um, deren Seitenketten erneut interdigitieren können. Jede dieser Verbindungen entspricht einem Energiegewinn und führt zu einer, zumindest lokalen, Begradigung der in Kontakt stehenden Ketten. Dieser Vorgang ist natürlich einfacher, wenn bereits viele trans-konjugierte Monomere vorhanden sind und die beiden in Kontakt stehenden Ketten eine ähnliche Länge haben. Ob und wie die Umwandlung einer cis-Kopplung zu einer trans-Kopplung bei langen Ketten überhaupt möglich ist, und ob hier nicht vielleicht kurze Ketten energetisch bevorzugt werden, muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Diese Seitenketten-stabilisierte Begradigung der Kettenmorphologie findet sich nicht nur für wenige Ketten in Kontakt, sondern konnte auch für größere Aggregate von P3HT-Molekülen festgestellt werden. Abbildungen 4.2 und 4.4 zeigen zwei Beispiele. Sie werden im Folgenden als Lamelle A und Lamelle B referenziert.

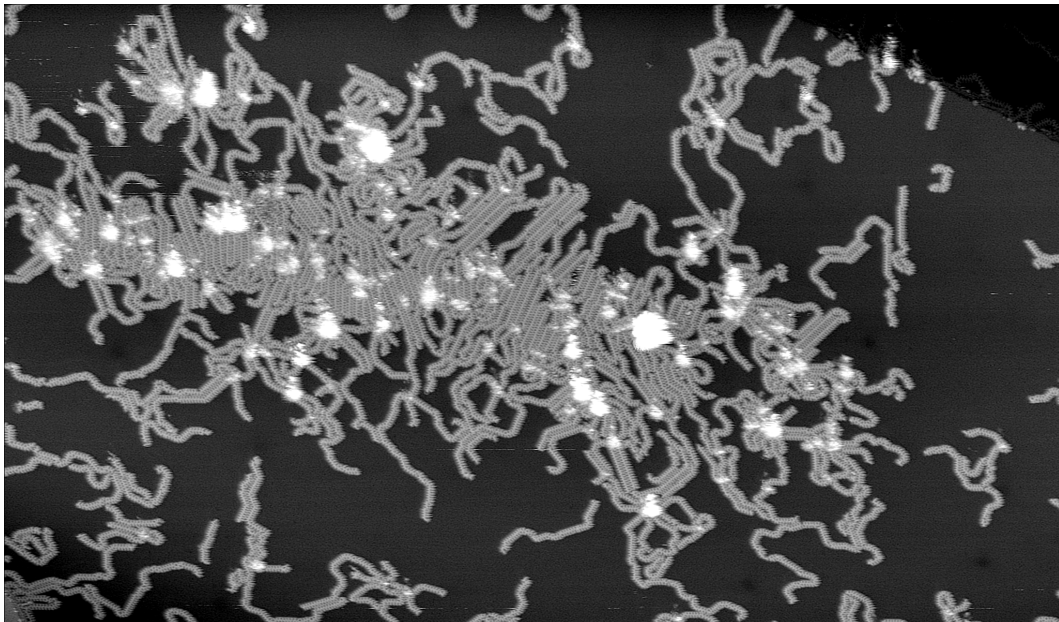


Abbildung 4.2: STM-Aufnahme der P3HT-Lamelle A. $250\text{ nm} \times 147\text{ nm}$, $U_T = 2\text{ V}$, $I_T = 10\text{ pA}$. Substrat Ag(111).

In Abbildung 4.2 ist eine Ansammlung von mehreren hundert P3HT-Polymeren auf einer einzigen Kristallterrasse abgebildet. Die Polymere im Kern der Struktur sind sehr geordnet, während Polymere am Rand (oder außerhalb) vielfältigere Konformationen zeigen. Die geordneten Moleküle sind zueinander und zur vertikalen Bildachse parallel ausgerichtet.

Die hier abgebildete Ansammlung von Molekülen ist anisotrop in ihrer Form und ähnelt einer flachen Ellipse. An den kurzen Seiten könnten sich weitere Kette parallel zu bereits vorhandenen anlagern. Somit gibt es zwei bevorzugte Richtungen, in die eine solche Struktur wachsen kann. An den langen Seiten ragen unterschiedlich lange Oligomere aus der Struktur heraus. Längere Ausläufer weisen dabei vielfältigere Konformationen auf. Krumme Ausläufer erschweren eine geordnete Fortsetzung der Struktur oder können zur Änderung der Wachsrichtung führen. Je niedriger die lokale Ordnung ist, desto geringer ist auch die lokale Polymerdichte.

4 Polymer-Polymer Wechselwirkung

In den Bereichen großer Moleküldichte fallen „helle Flecken“ unterschiedlicher Größe ins Auge. Dabei handelt es sich um übereinander liegende Moleküle und nicht etwa um Verunreinigungen. Je größer der Fleck, desto mehr Moleküle liegen übereinander. Die Überlappung von Polymeren kann zur lokalen Einschränkung der Mobilität und Konformation von Molekülen führen.

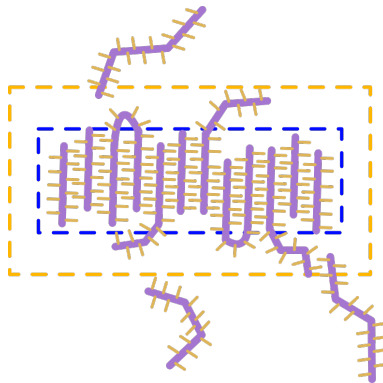


Abbildung 4.3: Schema einer Protolamelle. Das blau gestrichelte Rechteck markiert den geordneten Kernbereich, während das orange gestrichelte Rechteck den ungeordneten Randbereich markiert.

Abbildung 4.3 fasst die Beobachtungen in einem Schema zusammen. Dargestellt ist ein Aggregat aus P3HT-Oligomeren. Das Thiophen-Rückgrat ist violett, die Seitenketten orange. Der geordnete Bereich des Aggregates ist durch eine blaue, gestrichelte Umrandung gekennzeichnet. Daran schließt sich der Bereich mit ungeordneten Ausläufern an. Diese Zone ist orange gestrichelt umrandet. Außerhalb finden sich individuelle Moleküle, die nicht zur Ansammlung gehören.

Man könnte in diesem Zusammenhang von der Bildung von Protolamellen sprechen. P3HT ist ein semikristallines Polymer. Diese Gruppe von Polymeren zeichnet aus, dass sie nicht zu hundert Prozent geordnete Strukturen bilden, wenn sie aus der Schmelze unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden. Stattdessen bilden sie geordnete (kristalline) und ungeordnete (amorphe) Bereiche aus. Die geordneten Bereiche haben oft eine charakteristische Dicke, wobei an den Rändern der geordneten Bereiche Schlaufen zu finden sind.

Die beobachteten Objekte dieser Arbeit zeigen keine perfekte parallele Anordnung der Ketten innerhalb des geordneten Bereiches, sie weisen Defekte auf und an ihren Rändern findet man sowohl Schlaufen als auch offene Enden. Aus diesen Grund würde man hier nicht von kristallinen Lamellen oder Minikristallen sprechen, sondern eher von einem Vorläuferstadium, Protolamelle oder Mesophase.

Abbildung 4.4 zeigt ein weiteres Beispiel für geordnete Strukturen von P3HT auf Ag(111). Die Struktur dehnt sich über die gesamte Breite einer Terrasse aus und wird auf beiden Seiten von Stufenkanten begrenzt. Auf der linken Seite handelt es sich um eine von oben kommende Stufenkante, während es sich auf der rechten Seite um eine nach unten gehende Stufenkante handelt. Die Hauptwachstumsrichtungen sind orthogonal zu den Stufenkanten, was bedeutet, dass die meisten Ketten innerhalb der Struktur parallel zu den Kanten ausgerichtet sind. Das linke Ende ist dabei weniger geordnet als das rechte. Senkrecht zur Wuchsrichtung der geordneten Struktur ragen Kettenenden weit in den umgebenen Raum hinein.

4.1.2 Winkel und Strukturdefekte

In diesem Abschnitt soll das Verständnis der inneren Struktur einer Protolamelle vertieft werden. Die Protolamelle enthält parallel und nicht parallel ausgerichtete Ketten. Die Analyse beginnt mit der Untersuchung gerader Kettensegmente. Dabei werden Segmentlänge, Winkel zur Bildhorizontalen und Winkel zwischen den Segmenten ausgewertet. Es wird gezeigt, dass Segmente mit ähnlichen Winkeln relativ zur Bildhorizontale zusammenhängende geordnete Bereiche bzw. Domänen bilden. Dabei ist die Ausrichtung dieser Domänen innerhalb der Protolamelle nicht zufällig, sondern folgt einem Muster. Dieses Muster erklärt im Folgenden auch die anisotrope Gestalt der Protolamelle.

Abbildung 4.5 zeigt die Histogramme der Lamellen A und B, in denen die Häufigkeiten der Winkel zwischen geraden Segmenten und der Bildhorizontale präsentiert werden. Die resultierende Verteilung ist in der Grafik durch graue Balken repräsentiert. Zusätzlich enthalten die Histogramme rote Kurven. Sie entsprechen einer Faltung des Histogramms mit einer Gaußfunktion.

Mit ihrer Hilfe lassen sich Bereiche mit höherer Häufigkeit leichter identifizieren, denn die Häufigkeiten sind nicht gleichmäßig über den gesamten Winkelbereich verteilt. Es finden sich Winkelgruppen, die hohe Häufigkeiten zeigen, und Winkelbereiche, für die keine geraden Segmente gemessen wurden.

Hohe Häufigkeiten finden sich für Lamelle A um die Winkel 44° , 68° , 90° und 110° , wobei die 90° -Gruppe mit den meisten Winkeln vertreten ist. Für Lamelle B finden sich hohe Häufigkeiten bei 31° , 55° , 75° und 97° . Hier gehören die meisten Winkel zur 97° -Gruppe. Die Winkeldifferenz zwischen den genannten und benachbarten Gruppen beträgt im Mittel 22° .

Dass die Position der Winkelgruppe zwischen beiden Lamellen verschieden ist, resultiert aus der unterschiedlichen Orientierung der beiden Lamellen auf dem Substrat.

Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse der Längenanalyse. Die grauen Balken stellen die mittlere Länge der geraden Segmente pro Winkel relativ zur Bildhorizontalen dar. Auch dieser Graph besitzt eine rote Glättungskurve als Betrachtungshilfe.

Für beide Lamellen können die selben Aussagen getroffen werden. Auch hier zeigt sich eine anisotrope Verteilung. Segmente, die zu den eben definierten Gruppen gehören, sind länger als andere Segmente, die zu anderen Winkeln gehören. Die mittlere Längen liegen für beide Lamellen in derselben Größenordnung.

Im ersten Moment ist eine Korrelation zwischen Ausrichtung und Länge wenig offensichtlich. Die Analyse der Ausrichtungen gerader Segmente individueller P3HT-Moleküle hatte für Ag(111) eine fast isotrope Winkelverteilung und nur eine geringe Abhängigkeit der Segmentlänge vom Winkel (siehe Abschnitt 3.3.4) ergeben. Der höchste Wert für eine mittlere Segmentlänge liegt um 0° und entspricht einem Wert von 1,3 nm.

Die Mittelwerte der 97° -Gruppe von Lamelle B liegen zwischen 5,3 nm und 8,4 nm. Die Segmente innerhalb der präsentierten Lamellen sind somit deutlich länger als Segmente von Molekülen, die sich nicht in einem Aggregat befinden. Es ist anzunehmen, dass diese Aussage auf für einen Vergleich eines Ensembles von Molekülen gleicher Länge Bestand hat. Allerdings lässt sich die Länge der Polymere innerhalb der Lamelle nur unzureichend bestimmen, da Mehrfachüberschneidungen die Zuordnung einzelner Kettenabschnitte erschweren.

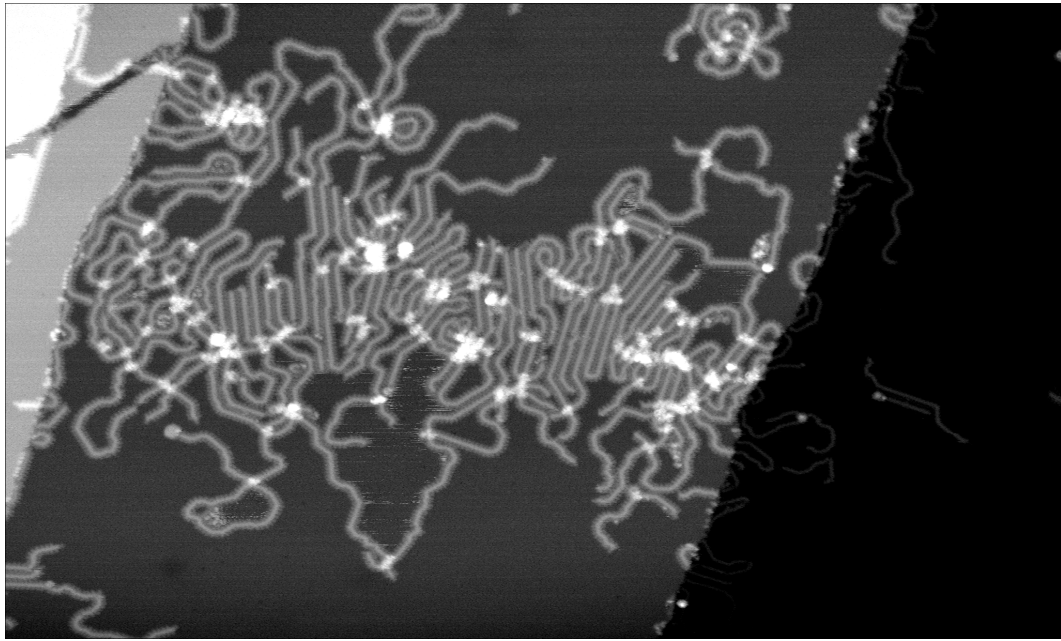


Abbildung 4.4: STM-Aufnahme der P3HT-Lamelle B. $183\text{ nm} \times 110\text{ nm}$, $U_T = 2,2\text{ V}$, $I_T = 10\text{ pA}$. Substrat Ag(111).

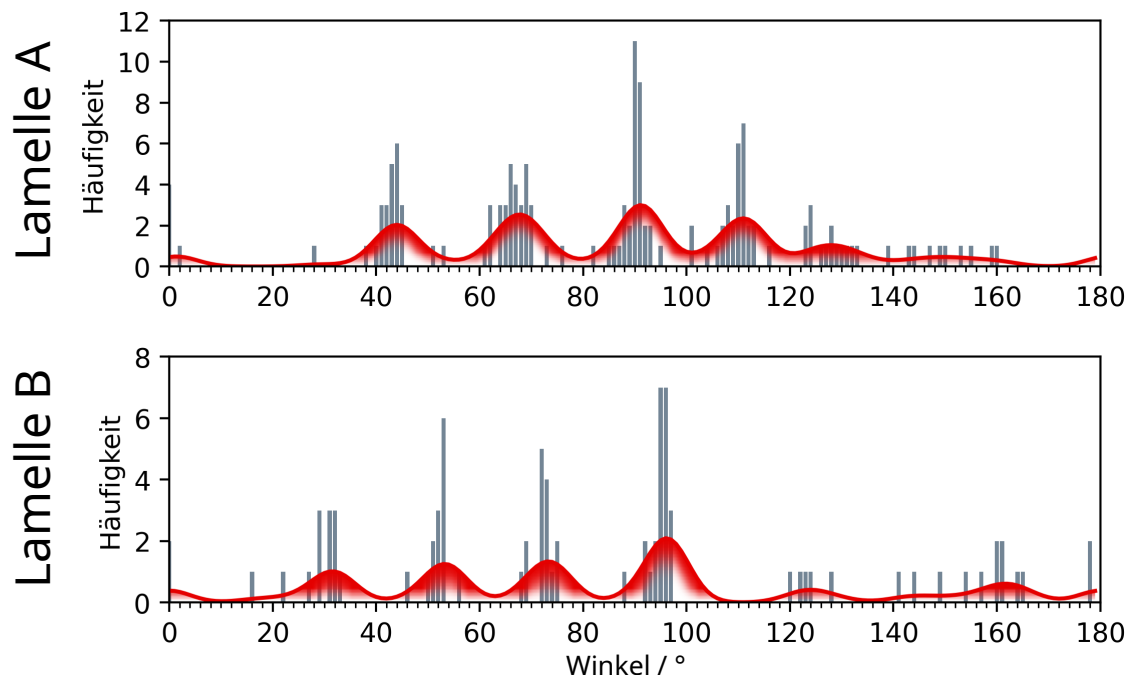


Abbildung 4.5: Histogramme der Winkel gerader P3HT-Segmente der Lamellen A und B. Graue Balken zeigen die Häufigkeiten mit einer Klassenbreite von 1° . Rote Kurve entspricht einer Gauß-förmigen Mittelung dieser Werte mit einer FWHM von 10° . 0° entspricht der x -Achse des jeweiligen STM-Bildes der Lamelle.

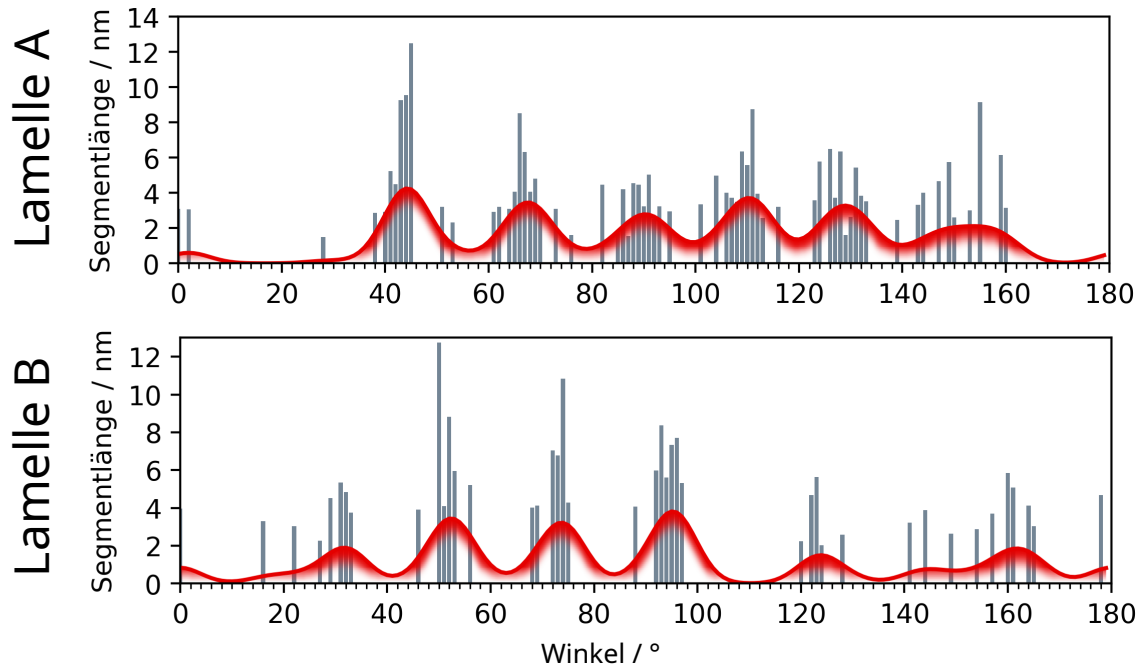


Abbildung 4.6: Längenverteilung gerader P3HT-Segmente in Abhängigkeit vom Winkel für Lamelle A und B.

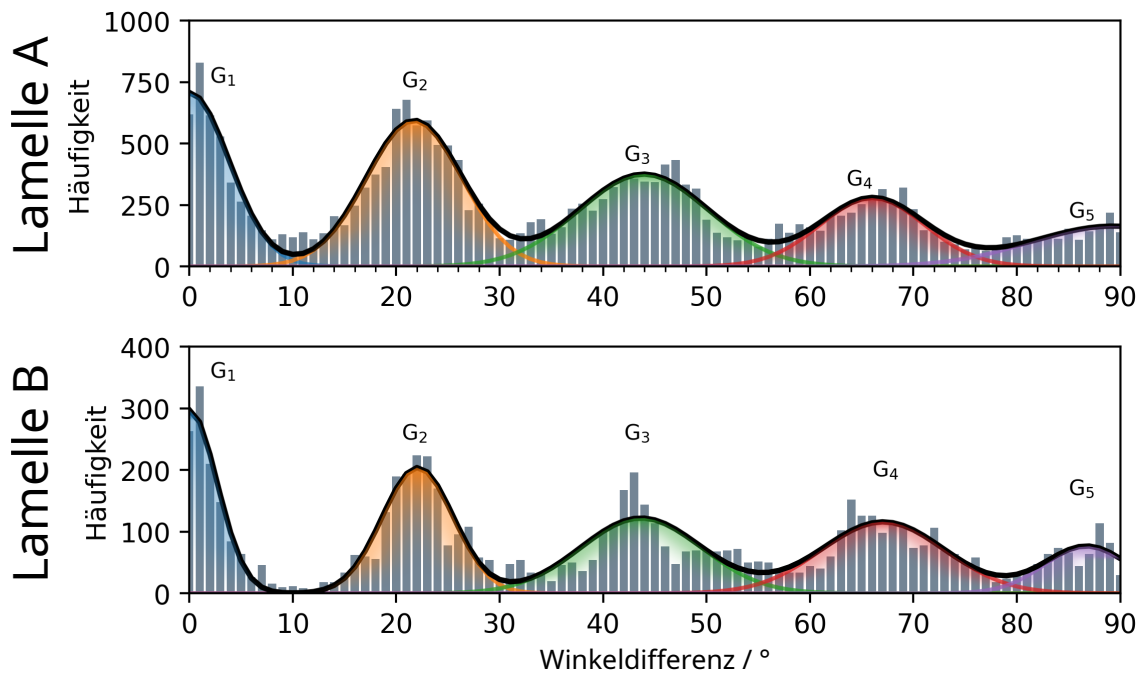


Abbildung 4.7: Histogramm der Winkeldifferenzen gerader Segmente für Lamelle A und B. Die Winkeldifferenz ist hier der spitze Winkel im Schnittpunkt zwei Geraden parallel zur Ausrichtung zweier gerader Segmente. Graue Balken symbolisieren die Beobachtungen (Klassenbreite 1°). Die schwarze Kurve zeigt die Anpassung der Verteilung mit der Anpassungsfunktion f_M . Einzelne Komponenten der Anpassung sind durch farbliche Kurve im Graph markiert.

Abbildung 4.7 zeigt die Histogramme der Winkeldifferenzen, dabei sind die Messwerte als graue Balken gezeigt. Winkeldifferenzen bezeichnen hierbei die spitzen Winkel, die sich aus dem Schnitt zweier Geraden ergeben, die durch die Vektoren gerader Segmente entstehen. Es wurden die Winkeldifferenzen für alle Vektorkombinationen berechnet. Beide Histogramme zeigen fünf gaußförmige lokale Maxima. Aus diesem Grund wurde die Histogrammfunktion mit einer mehrkomponentigen Anpassungsfunktion f_M bestehend aus der Summe von fünf Gaußkomponenten f_{G_i} ausgewertet.

$$f_M = \sum_{i=1}^5 f_{G_i}$$

$$f_{G_i}(x; A, \mu, \sigma) = A e^{[-(x-\mu)^2/2\sigma^2]}$$

A ... Amplitude
 μ ... Zentrum
 σ ... Standardabweichung

Das Ergebnis ist als schwarze Kurve in Abbildung 4.7 dargestellt. Die einzelnen Komponenten sind durch unterschiedliche Farben in der Abbildung hervorgehoben. Die numerischen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 festgehalten.

	Lamelle A			Lamelle B		
	A	$\sigma / ^\circ$	$\mu / ^\circ$	A	$\sigma / ^\circ$	$\mu / ^\circ$
f_{G_1}	708(29)	3,9(2)	0,0	298(18)	2,7(2)	0,0
f_{G_2}	595(21)	4,6(2)	21,7(2)	204(13)	3,4(3)	22,1(2)
f_{G_3}	376(19)	6,3(4)	43,9(4)	122(10)	5,9(6)	43,7(6)
f_{G_4}	278(21)	5,1(7)	66,0(6)	116(10)	6,0(7)	67,1(6)
f_{G_5}	164(28)	8(5)	89(6)	76(12)	4(1)	87(1)

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Anpassung der Histogramme der Winkeldifferenzen (Abb. 4.7).

Während Komponente G_1 lediglich kleine Winkelabweichungen beschreibt, enthalten die restlichen Komponenten mehr Strukturinformationen. Das Zentrum von Komponente G_2 liegt für beide Lamellen bei 22° . Das bedeutet, dass zwischen zwei geraden Segmenten eine Winkeldifferenz von 22° häufig vorkommt. Die weiteren Komponenten haben ihr Zentrum bei 44° , 66° bzw. 67° und 89° bzw. 87° . Es gibt somit einen strukturellen Einfluss, der gerade Segmente dazu bringt, sich in Vielfachen von 22° anzuordnen.

Kennzeichnet man alle Segmente der Winkelgruppen aus Abbildung 4.5 mit einer eigenen Farbe, so ergeben sich mehrere Domänen. Sie sind in Abbildung 4.8 eingezeichnet. Für Lamelle B findet man zwei 97° -, zwei 75° -, eine 53° - und eine 31° -Domäne.

Innerhalb einer Domäne herrscht eine starke Ausrichtungsanisotropie vor, da die Ketten überwiegen parallel zueinander ausgerichtet sind. Dieser Sachverhalt führt auch zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Domänengrenzen. An einer Grenze trifft man auf ein einzelnes Polymer, das parallel zu den anderen liegt. An der anderen Grenze ist man mit den Enden vieler Polymere konfrontiert. Somit ist die Grenze, die parallel zur Ausrichtung der Domäne liegt, gut definiert, während die andere Grenze

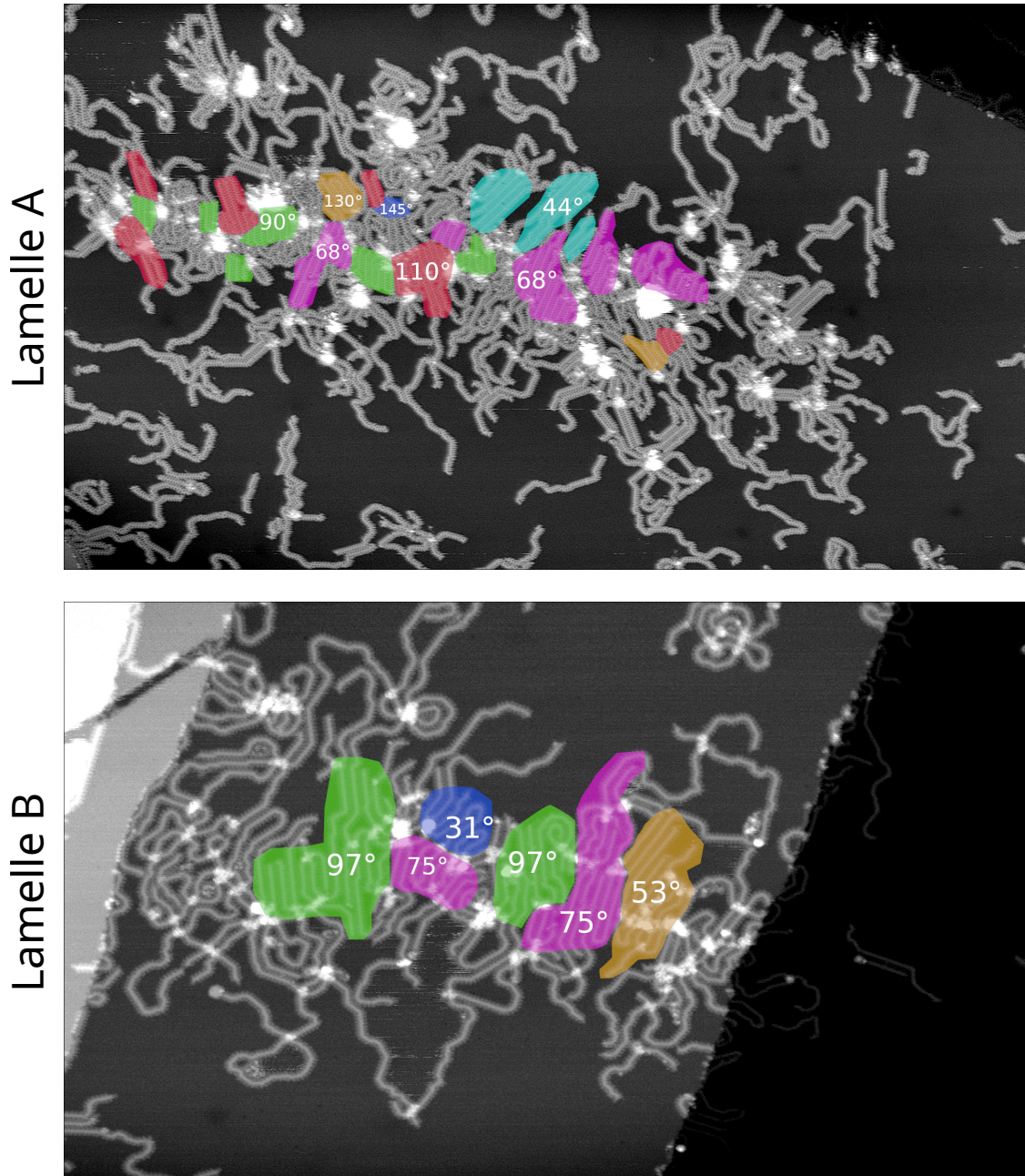


Abbildung 4.8: Übersicht der Winkeldomänen der Lamelle A und B. Jeder Domäne ist, abhängig vom Ausrichtungswinkel, eine Farbe zugeordnet.

multiple Morphologien aufweisen kann. Zur besseren sprachlichen Abgrenzung werde ich Grenzen parallel zur Domänenorientierung als α -Grenze bezeichnen, während der andere Grenztyp mit dem Wort β -Grenze bedacht wird. In der folgenden Skizze (Abb. 4.9) sind zwei Domänen stilisiert dargestellt.

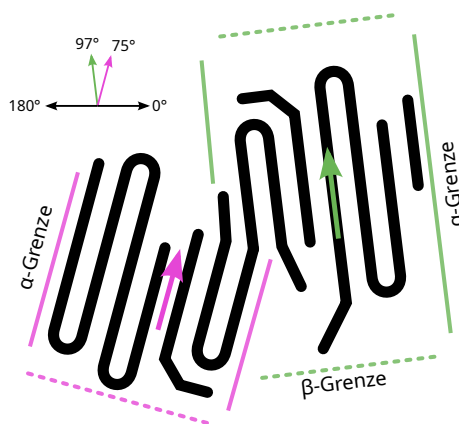
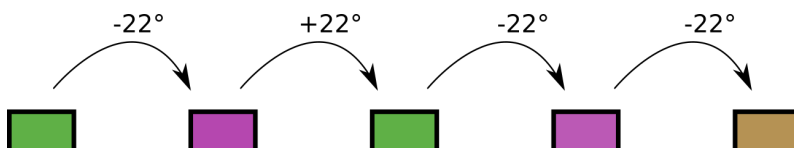


Abbildung 4.9: Schema des Übergangs einer 75°-Domäne in eine benachbarte 97°-Domäne.

Die linke Domäne ist 75° ausgerichtet und geht in eine andere Domäne mit 97° Ausrichtung über. Die α -Grenzen sind mit durchgängigen Linien markiert, während die β -Grenzen mit gestrichelten Linien gekennzeichnet wurden.

Schaut man auf die Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den Domänen in Abbildung 4.8 ist klar ersichtlich, dass die Domänen an den α -Grenzen aneinander liegen und sich um 22° unterscheiden. Für Lamelle B können mehrere Übergänge von einer 97°-Domäne (links) zu einer 53°-Domäne (rechts) beobachtet werden. Der Ablauf der Übergänge verläuft wie folgt:



. Die Ausnahme bildet die 31°-Domäne, deren Moleküle über eine β -Grenze mit einer 75°-Domäne und auf der rechten Seite über α -Grenze Kontakt zu einer 97°-Domäne haben.

Zu Lamelle A gehören mehr Polymere und somit nimmt diese eine größere Fläche ein. Ein weiterer Unterschied liegt in der Anordnung der Domänen. Bei Lamelle B berühren Domänen sich direkt über α -Grenzen und bilden einen geordneten Kernbereich der Lamelle. In Lamelle A liegen zwischen den geordneten Bereichen viele amorphe Bereiche, in denen kaum gerade Segmente auftreten. Liegen Domänen dennoch aneinander, findet man wieder die charakteristischen $\pm 22^\circ$ Unterschiede. Sind Domänen durch ungeordnete Bereiche separiert, nimmt die Richtungskorrelation zwischen ihnen ab.

Eine Winkeländerung von 22° kann von einem P3HT-Molekül nur über eine einfache cis-Bindung realisiert werden. Dies entspricht einem Bindungswinkel θ von circa 123°. Einfache cis-Bindungen kommen viel häufiger vor als mehrfache cis-Bindungen. Somit ist klar, dass benachbarte Domänen sich in Winkeln von 22° unterscheiden. Da wiederum die meisten Polymere einer Domäne parallel zueinander ausgerichtet

sind, erklärt es auch, warum es zum Entstehen der Winkelgruppen kommt, die auch 22° -Abstände besitzen (Abb. 4.5). Es ist anzunehmen, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine benachbarte Domäne um den Winkel einer cis-Bindungen positiv oder negativ abweicht, gleichverteilt ist, sollten sich die Orientierungen entlang der langen Achse der Lamelle wie bei einem Zufallslauf verhalten, sofern sie nicht durch die Morphologie der Oberfläche oder andere Protolamellen eingeschränkt werden.

Als Nebenprodukt der Lamellengröße finden sich in Lamelle A mehr Domänen. Und mit mehr Domänen findet sich eine höhere Anzahl an verschiedenen Domänenausrichtungen. In Lamelle B konnten vier verschiedene Ausrichtungen gefunden werden, während man in Lamelle A bereits sechs mögliche Ausrichtungen vorfindet.

Lamelle B wird an ihrer linken Seite von einer aufsteigenden Stufenkante begrenzt. Eine abfallende Stufenkante begrenzt sie an ihrer rechten Seite. Ober- und unterhalb ragen die Ausläufer der Lamelle auf freie Terrassen. Ob die Stufenkanten einen ordnenden Einfluss auf die Lamelle haben, wird aus der Beobachtung dieser einzelnen Lamellen nicht klar. Dafür spricht, dass die meisten Domänen parallel zu den Stufenkanten ausgerichtet sind. Dagegen spricht, dass (besonders auf der linken Seite) die Lamelle mit ungeordneten Bereichen an die Stufenkanten angrenzt.

Lamelle A wird von keinerlei Begrenzungen umgeben und zeigt dennoch eine ellipsoide Form, bei der die Hauptwachstumsrichtung orthogonal zu den α -Grenzen der Randdomänen erfolgt. Die Wachstumsrichtung würde somit von einer Keimdomäne vorgegeben. Die Richtung selbst ändert sich dann kaum beim Übergang zu den Nachbardomänen.

Details innerhalb der Domänen

Innerhalb der geordneten Domänen liegen die Ketten parallel zueinander vor. Vergrößerte Ausschnitte von Lamelle A zeigen einen Versatz der Seitenketten benachbarter, parallel zueinander ausgerichteter Moleküle. Mit Hilfe der Auswertung von Linienprofilen werden die Abstände zwischen den Seitenketten und den Molekülen analysiert.

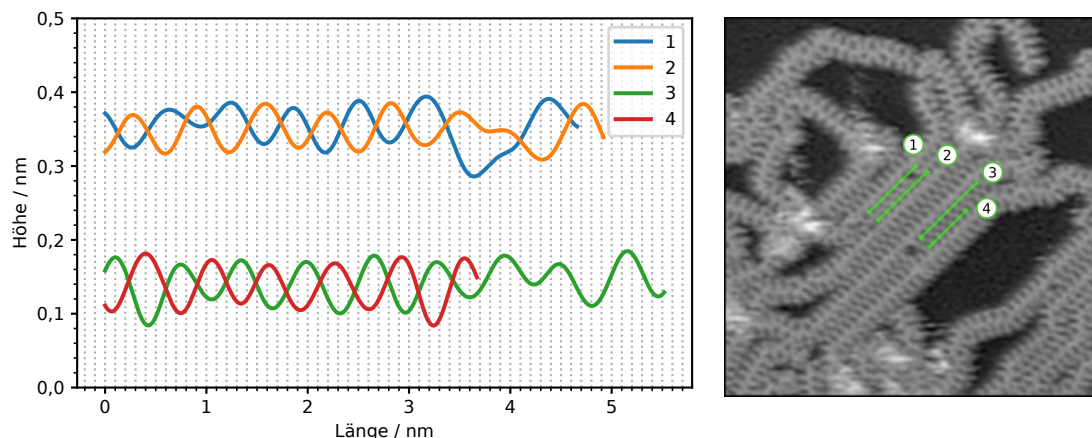


Abbildung 4.10: Links: Linienprofile der Seitenketten. Rechts: Bildausschnitt aus Abbildung 4.2. Grüne Linien markieren die Position von Linienprofilen. Die Nummern entsprechen der Kurvenbeschriftung links. $26\text{ nm} \times 26\text{ nm}$, $U_T = 2\text{ V}$, $I_T = 10\text{ pA}$. Substrat Ag(111).

Abbildung 4.10 zeigt eine 44° Domäne von Lamelle A, die überwiegend aus fünf, hauptsächlich parallel zueinander ausgerichteten, P3HT-Molekülen besteht.

4 Polymer-Polymer Wechselwirkung

Die Thiophenrückgrate sind als durchgängige Linien erkennbar, von denen kurze Seitenketten nahezu orthogonal abstehen. Pro Thiophenring existiert eine Seitenkette. In einer all-trans Konformation folgt auf eine Seitenkette auf der linken Seite eine Seitenkette auf der rechten Seite. Die Seitenketten alternieren entlang des Rückgrates. Im Höhenprofil repräsentiert ein Maximum eine Seitenkette und ein Minimum eine Lücke zwischen zwei Seitenketten.

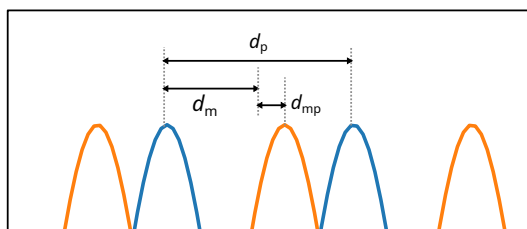


Abbildung 4.11: Berechnung der Parameter d_p und d_{mp} . d_p ist der Abstand zweier Seitenketten eines Profils. d_m entspricht der Hälfte von d_p . d_{mp} ist der Abstand zwischen dem Maximum des einen Profils zu d_m .

Die mittleren Abstände der Seitenketten d_p betragen für die Profile 1 bis 4: 0,645, 0,635, 0,640 und 0,630 nm. Sind somit für alle Profile nahezu gleich. Berechnet man den mittleren Versatz der Seitenkettenmaxima von Profil 1 zu 2, ergibt sich ein Wert d_{mp} (vgl. Abb. 4.11) von 14 pm. Für das Paar aus Profil 3 und 4 ergibt sich ein mittlerer d_{mp} -Wert von 40 pm. Je kleiner der d_{mp} desto besser sind die Seitenketten zueinander ausgerichtet.

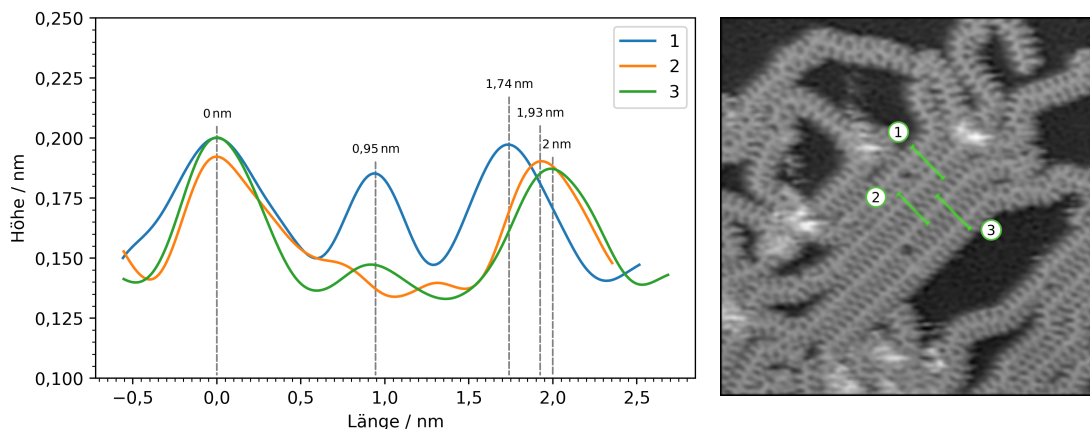


Abbildung 4.12: Links: Linienprofile der Molekülabstände. Rechts: Bildausschnitt aus Abbildung 4.2. Grüne Linien markieren die Position der Linienprofile. $26 \text{ nm} \times 26 \text{ nm}$, $U_T = 2 \text{ V}$, $I_T = 10 \text{ pA}$. Substrat Ag(111).

Zusätzlich zur Auswertung der Seitenkettenabstände und ihrer relativen Position, wurden die Abstände der Polymere zueinander ausgewertet. Abbildung 4.12 zeigt die Geometrie der drei Linienprofile. Die zwei höchsten Maxima in jedem Linienprofil entsprechen der Position eines Polymerrückgrates. Dieser Abstand entspricht somit dem Polymerabstand. In Profil 2 und 3 ist dieser mit 2 nm und 1,93 nm beinahe identisch, während der Abstand in Profil 1 nur 1,74 nm beträgt. Er ist also um 13 % kleiner als die Abstände in den anderen Profilen. Zusätzlich erscheint in einem

Abstand von 0,95 nm eine kleinere Erhöhung, die in den anderen Profilen kaum ausgeprägt ist.

Die hier gemessenen Seitenkettenabstände entsprechen nicht den Werten, die man anhand von Literaturwerten erwarten würde. Für P3HT werden Monomerabstände von 0,38 nm [16] bis 0,385 nm [71] angegeben. Jedes Monomer verfügt über genau eine Seitenkette. In einer all-trans Konformation wechselt sich die Seite, auf der die Seitenkette erscheint, mit jedem hinzugefügten Monomer ab. Misst man die Abstände zweier aufeinander folgender Seitenketten auf einer Seite des Polymers, erwartet man einen Abstand von 2 Monomeren. Dies würde einem Wert von circa 0,77 nm entsprechen. In Abbildung 4.10 wurde ein mittlerer Abstand von 0,64 nm gemessen. Er ist somit 17% kleiner als der tatsächliche Wert. Es ist eher wahrscheinlich, dass die Kalibrierung des STM-Bildes nicht perfekt ist, als das die hier vermessenen Polymere tatsächlich kürzere Monomerabstände besitzen.

Valide laterale STM-Messungen im Subångströmbereich sind schwierig durchzuführen. Leider konnten in diesen Messungen die Silberatome der Oberfläche nicht aufgelöst werden, die eine zusätzliche Kalibrierungsmöglichkeit geboten hätten. Nimmt man einen Monomerabstand von 0,385 nm an so ergeben sich Polymerabstände von 2,1 nm und 2,4 nm statt 1,74 nm und 2 nm. Aus den Daten von Herrema *et al.* [70] lässt sich eine Molekülbreite von 2,0 nm für P3HT samt Wasserstoffatomen abschätzen.

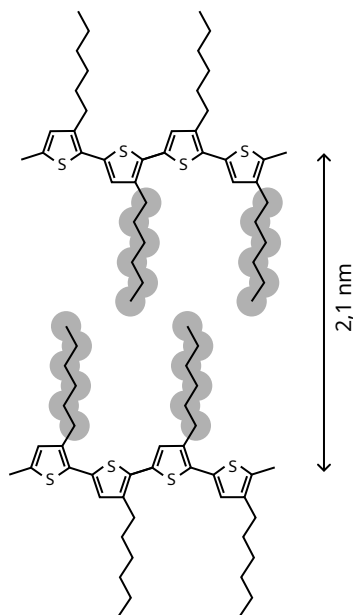


Abbildung 4.13: Abstandsmodell zwei paralleler P3HT-Monomere innerhalb von Lamelle A. Graue Kreise entsprechen dem Aufenthaltsbereich der Wasserstoffatome.

Die Messergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Die beiden Polymere (Profil 1) liegen so nah beieinander, dass die energetisch günstigste Position in der versetzten Anordnung der Seitenketten besteht. Man kann die bereits als Anfangsstadium einer Seitenketten-Interdigitation bezeichnen, auch wenn sich die Seitenketten noch nicht ineinanderschieben. Es wechselwirken maximal die äußersten Kohlenstoffe miteinander. Durch die begrenzte laterale Auflösung erscheint die Region in der die Seitenketten aneinandergrenzen bereits als Maximum im Linienprofil bei 0,95 nm.

Bei den Profilen 2 & 3 sind die Abstände der Moleküle so groß, dass die Seitenketten noch nicht aneinander Grenzen. Aus diesem Grund es gibt bei halben Abstand auch kein deutliches Maximum in der Mitte und die Ausrichtung der Seitenketten ist nicht so stark ausgeprägt.

4.2 Aggregation auf Au(001)

Au(001) besitzt eine Oberflächenrekonstruktion, die zu einer deutlichen Korrugation der Oberfläche führt. Die Analyse individueller P3HT-Moleküle zeigte, dass diese sich in bevorzugten Adsorptionsplätzen niederlassen und eine ausgedehntere Konformation einnehmen (im vgl. zu P3HT auf Ag(111)). Neben individuellen Polymeren konnten auch Bereiche kondensierter Polymere betrachtet werden. Dieser Abschnitt wird zeigen, dass die Au(001)-Oberflächenstruktur auch einen Einfluss auf die Morphologie der kondensierten P3HT Bereiche hat.

Abbildung 4.14 zeigt einen $161 \text{ nm} \times 161 \text{ nm}$ großen Probenbereich der Au(001) Oberfläche. Im Bild sind mehrere Kristallterrassen abgebildet. Die Rekonstruktionsreihen sind erkennbar. Im Bereich sind sowohl einzelne Polymere als auch Gebiete mit hoher Polymerkonzentration vorhanden. Diese Gebiete sind mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet. Die individuellen Polymere zeigen die bereits diskutierte orthogonale Ausrichtung zu den Rekonstruktionsreihen und scheinen in einer nahezu homogenen Dichte zwischen den Hochkonzentrationsgebieten vorzukommen.

Gebiet A wird auf der linken Seite durch eine abfallende Stufenkante und auf der rechten Seite durch eine aufsteigende Stufenkante begrenzt. Dabei dehnen sich die Polymere über die abfallende Stufenkante, aber nicht über die aufsteigende Stufenkante aus.

Innerhalb des Agglomerats finden sich viele parallel zueinander ausgerichtete Ketten. Die Kontur dieser Moleküle weist viele kleine Windungen auf. Die hohe Anzahl kleiner Windungen weist auf das Vorhandensein vieler cis-konjugierter Monomere und weniger konsekutiv trans-konjugierter Monomere hin, auch wenn die Seitenketten nicht aufgelöst wurden. Im Zentrum des Gebietes findet sich eine Abfolge parallel zueinander ausgerichteter Polymere, die selbst orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet sind, aber sich entlang dieser Richtung aneinanderfügen. Dieser Bereich ist mit „a“ gekennzeichnet und bildet den geordneten Kern dieser Polymeransammlung. Um diese Domäne finden sich Polymere unterschiedlicher Ausrichtungen. Diese Gebiete sind mit „b“ und „c“ gekennzeichnet. Schwarze Pfeile geben die Ausrichtung an. Die Gebiete „a“, „b“ und „c“ weichen 4° , 37° und 25° von der Richtung der Rekonstruktionsreihen ab. Das größte Gebiet „a“ weicht somit am geringsten ab.

Für Gebiet „a“ und „b“ konnten die mittleren Polymerabstände aus Linienprofilen bestimmt werden. Sie sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Links sind die Profile gezeigt. Jedes Maximum steht für ein Polymerrückgrat. Rechts sind die Messorte gezeigt. Für Profil 1 aus Gebiet „a“ wurde ein mittlerer Abstand von $1,85 \text{ nm}$ bestimmt, während für Profil 2 aus Gebiet „b“ ein Wert von $1,67 \text{ nm}$ ermittelt wurde. Obwohl die Polymere weniger gut zueinander ausgerichtet sind, liegen sie näher aneinander als die Moleküle die auf Ag(111) vermessen wurden.

Gebiet B zeigt eine hohe Konzentration von Polymeren, die sich über eine Stufenkante erstreckt. Entlang dieser Kante finden sich mehr Polymerüberlappungen als im Rest des Bildes. Die Polymere dieses Gebietes sind deutlich geordneter und

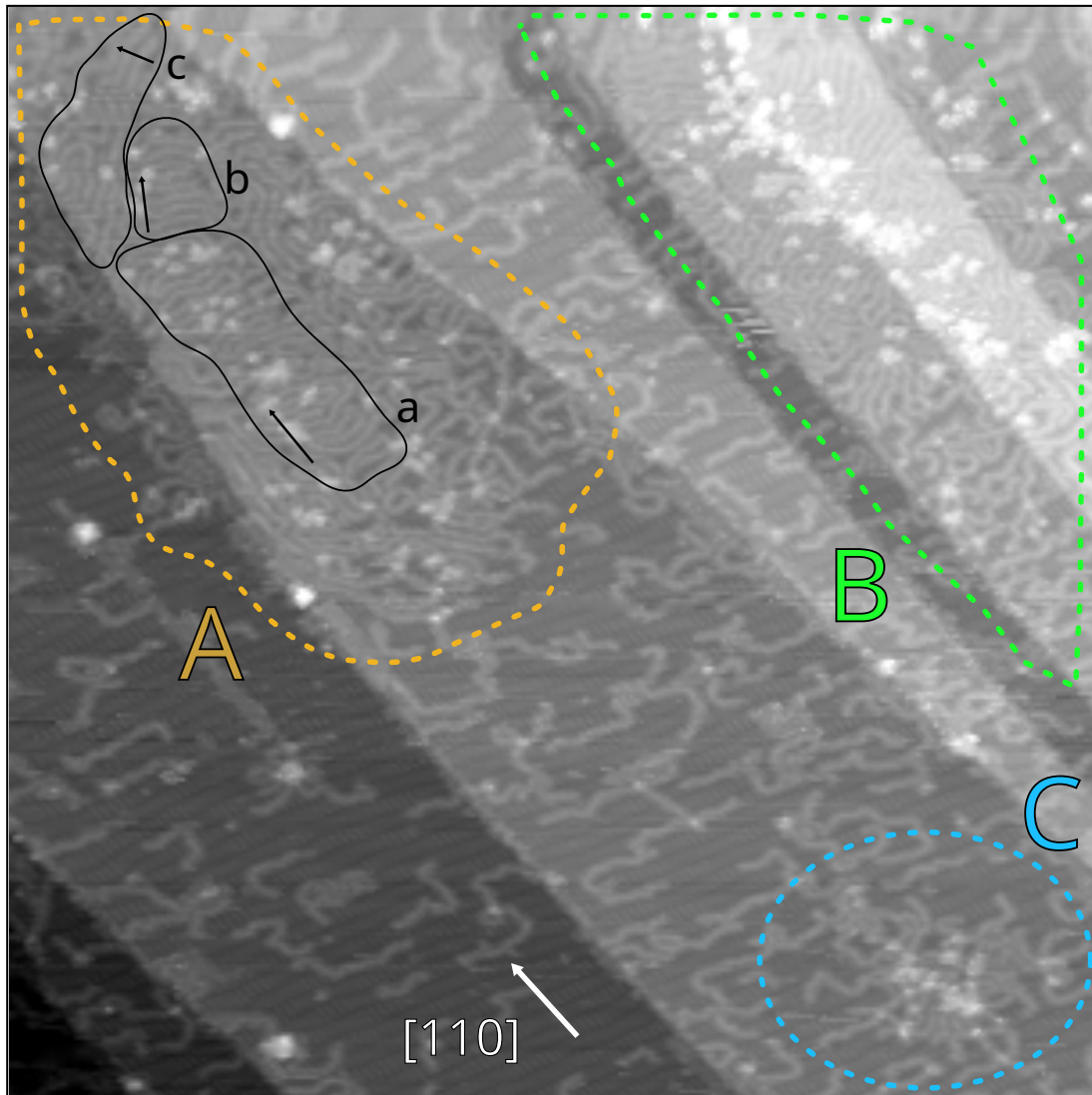


Abbildung 4.14: STM-Aufnahme einer mit P3HT bedeckten Oberfläche. Bereiche kondensierter Oligomere sind grün gestrichelt umrandet und mit Großbuchstaben gekennzeichnet. Eine schwarz gestrichelte Linie zeigt einen längeren Bereich indem Moleküle parallel zueinander ausgerichtet sind. 161 nm×161 nm, 1,8 V, 30 pA, 80 K, Substrat Au(001).

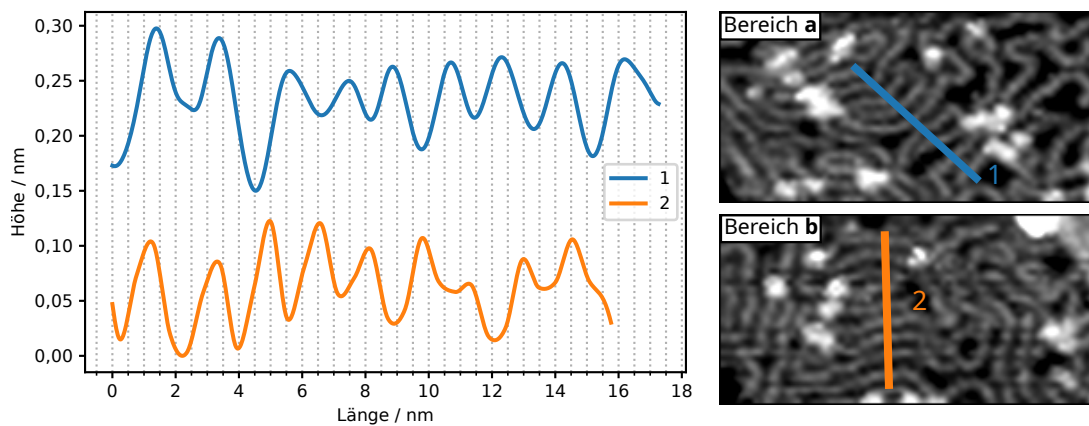


Abbildung 4.15: Links: Linienprofile. Zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. Rechts: Messorte der Profile aus Abbildung 4.14.

4 Polymer-Polymer Wechselwirkung

senkrecht zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet. Sie bilden eine einzige Domäne, die parallel zur Richtung der Rekonstruktionsreihen verläuft.

In Gebiet C liegt das kleinste Polymer-Agglomerat. Es zeigt eine große Menge Polymerüberlappungen im Zentrum, die durch helle Flecken in der Rastertunnelmikroskopaufnahme sichtbar sind. Von diesem Zentrum aus ragen P3HT Polymere in alle Richtungen und in unterschiedlichen Konformationen auf die Terrasse hinaus. Dabei scheint keine Richtung und Anordnung bevorzugt zu sein.

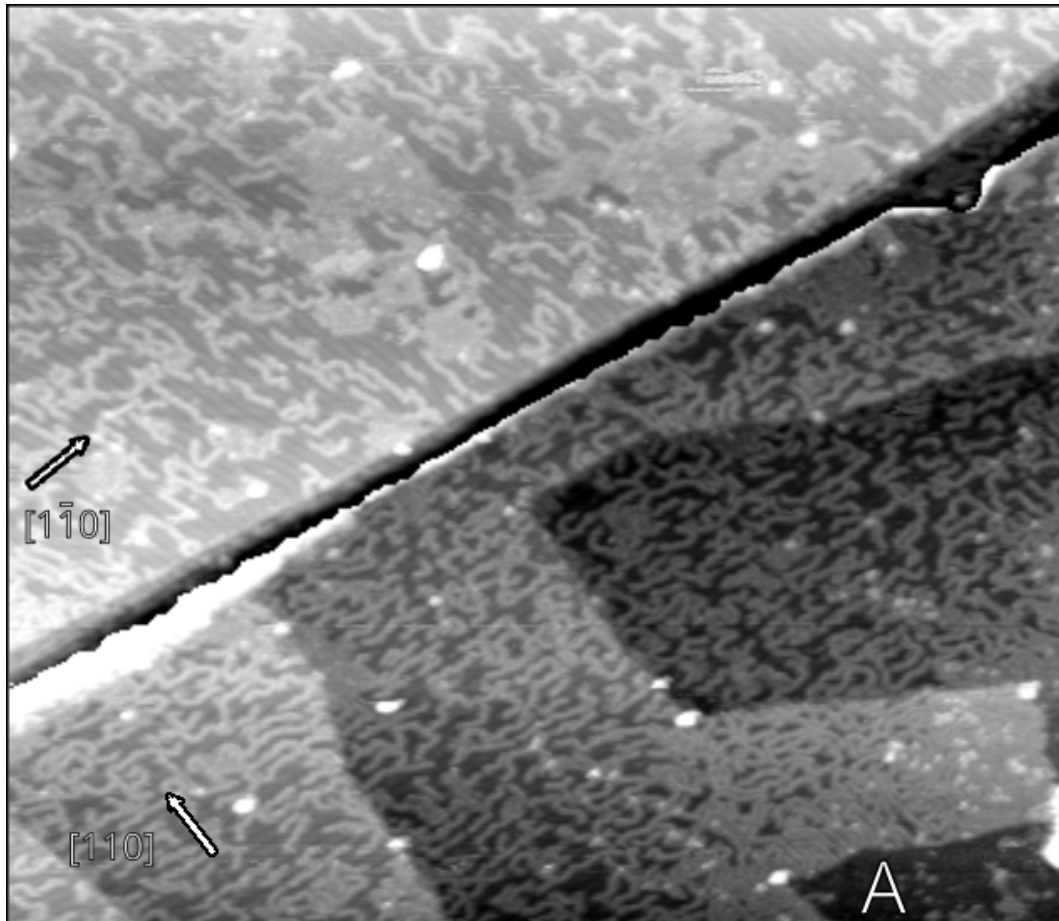


Abbildung 4.16: STM-Aufnahme hoher P3HT Bedeckung. Der Messbereich zeigt mehrere Stufenkanten. Diagonal durch das Bild verläuft die Grenze eines Stufenstapels. Der obere linke Bildausschnitt liegt viel höher als der untere rechte Bildausschnitt. In jedem Bereich hat sich eine andere Domäne der Oberflächenrekonstruktion ausgebildet. 211 nm×183 nm, 2 V, 50 pA, 80 K, Substrat Au(001).

Auf Abbildung 4.16 sind mehrere Kristallterrassen abgebildet. Zusätzlich enthält die Abbildung zwei Bereiche, die durch einen Stufenstapel separiert werden. Der durch den Stapel verursachte Höhenunterschied verhinderte einen aussagekräftigen Bildkontrast auf den Terrassen. Aus diesem Grund wurde der Untergrund in beiden Bildbereichen unabhängig voneinander abgezogen. Somit erscheint es, als ob die obere linke Hälfte des Bildes auf der gleichen Höhe läge wie die untere rechte Hälfte. Tatsächlich liegt die obere linke Hälfte 1,2 nm (6 Kristallebenen) höher.

Die beiden Bildhälften unterscheidet ein weiteres Detail. Auf der oberen linken Bildhälfte hat sich eine andere Domäne der Oberflächenrekonstruktion ausgebildet als

auf der unteren rechten Hälfte. Zwei orthogonale Pfeile im Bild markieren die Richtungen der Rekonstruktionsreihen. Entsprechend der Rekonstruktionsdomäne richten sich die Polymere überwiegend orthogonal zu ihren jeweiligen Rekonstruktionsreihen aus.

Die Polymere treten in beiden Bildabschnitten in 2D-gasförmiger und 2D-kondensierter Phase auf. Allerdings ist die Bedeckung der Oberfläche mit P3HT Molekülen in der Gasphase auf der oberen linken Terrasse geringer als auf den Terrassen der unteren rechten Bildhälfte. Oben links beträgt die Bedeckung 41 %, während sie in der unteren Bildhälfte 53 % beträgt. Obwohl die Bedeckung der Polymere hoch ist und die Polymere in unterschiedlichen Konformationen vorliegen, sind die meisten Polymere als individuelle Moleküle identifizierbar, die kaum Kontakt zu Nachbarmolekülen haben. Sie sind in der Gasphase gleichmäßig über die Terrasse verteilt.

Der Buchstabe „A“ markiert einen Bereich mit Polymeren in der kondensierten Phase. Er befindet sich in der rechten unteren Ecke der Abbildung. Er erstreckt sich über eine Stufenkante hinweg. Entlang der oberen Hälfte der Kante befindet sich eine geordnete Domäne, deren Moleküle parallel zu den Rekonstruktionsreihen und orthogonal zur Stufenkante verlaufen. Der restliche Teil dieser kondensierten Phase scheint ungeordnet zu sein. Wie die meisten anderen Bereiche kondensierter Phase finden sich auch hier mehr Polymerüberlappungen als in den Bereichen der Gasphase.

Es folgt eine Zusammenfassung der Erkenntnisse über kondensierte Phasen von P3HT-Molekülen auf Au(001). Die Bereiche bestehen aus ausgedehnten Molekülen, die kaum längere Abschnitte von trans-konjugierten Monomeren aufweisen. Diese Moleküle verfügen über wenige gerade Segmente, aber viele kleine Krümmungen. Auch Sequenzen von vielen sukzessiven cis-konjugierten P3HT-Monomeren sind selten (große Krümmungen). Da es nur wenige gerade Segmente gibt, weisen benachbarte Moleküle zwar ähnliche Konformationen auf, liegen aber nicht streng parallel nebeneinander. Es lassen sich auch nur selten Domänen mit einer Ordnung paralleler Moleküle finden. Auf Ag(111) bestehen die kondensierten Phasen aus gut geordneten Domänen, die teils von ungeordneten Bereichen umgeben sind. Hier finden sich seltener geordnete Domänen. Findet sich eine geordnete Domäne, dann sind die Moleküle darin in den häufigsten Fällen orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen ausgerichtet. Andere Ausrichtungen wurden weniger häufig beobachtet. Zwischen der Ausrichtung benachbarter Domänen wurde im Gegensatz zu den Beobachtungen auf Ag(111) kein systematischer Zusammenhang entdeckt. Allen kondensierten Phasen gemein ist das häufige Auftreten von Polymerüberlappungen.

Viele der gerade beschriebenen Beobachtungen gehen auf den Einfluss der Oberflächenrekonstruktion zurück. Im Kapitel über individuelle Polymere wurde eine „Graben“-Analogie eingeführt. Die P3HT-Moleküle adsorbieren überwiegend in den Senken und Erhebungen, die sich in der großen Einheitszelle der Oberflächenrekonstruktion ausbilden. Diese bilden „Gräben“ die orthogonal zu den Rekonstruktionsreihen verlaufen. In der Folge erfahren die Moleküle eine Substrat-induzierte Ausrichtung und nehmen ausgedehntere Konformationen an.

Da die bevorzugten Adsorptionsplätze in den Mitten dieser „Gräben“ liegen, werden benachbarte Moleküle voneinander separiert. Die „Gräben“ sind so breit, dass zwar ein Molekül darin Platz hat, aber kein zweites daneben liegen kann. Damit ein Molekül gut in diesem Graben liegt, muss es nicht zwingend eine Konformation

4 Polymer-Polymer Wechselwirkung

aus überwiegend trans konjugierten Molekülen aufweisen. Auch häufig auftretende Einfach- oder Doppel-cis-Kopplungen unterstützen den Verbleib im „Graben“. Dies erklärt die orthogonale Ausrichtung von Polymeren in Domänen als dominante Variante.

Interdigitierung der Seitenketten wurde innerhalb der kondensierten Bereiche nicht beobachtet. Räumliche Separation aufgrund bevorzugter Adsorptionsplätze kann nicht der alleinige Grund sein. Abstandsmessungen haben kürzere Distanzen zwischen den Polymeren gezeigt als bei geordneten Domänen des Ag(111)-Substrates. Möglicherweise behindert auch die Korrugation der Rekonstruktion das ineinander Greifen der Seitenketten.

Somit reduziert der Einfluss der Oberflächenreduktion die lokale Ordnung innerhalb der kondensierten Phase, während sie in der gasförmigen Phase zu einer mittleren Streckung der Polymere führt. Der Effekt der Seitenketteninterdigitierung scheint enorm wichtig für die Ordnung kondensierten Strukturen in diesem Materialsystem zu sein.

5 Rastertunnelspektroskopie unbesetzter und besetzter Zustände

Die vorherigen Kapitel dieser Arbeit beschäftigten sich überwiegend mit der Morphologie adsorbierter P3HT Polymere. Die Analyse der Struktur wurde anhand von STM-Messungen erklärt, die die Topologie der Probenoberfläche wiedergaben. Neben Aufnahmen der Oberfläche ist es auch möglich Informationen über die elektronische Struktur mittels Rastertunnelspektroskopie (STS) zu erhalten. Die ermittelten Spektren werden sortiert nach Substrat diskutiert. Zunächst wird ein Literaturüberblick gegeben.

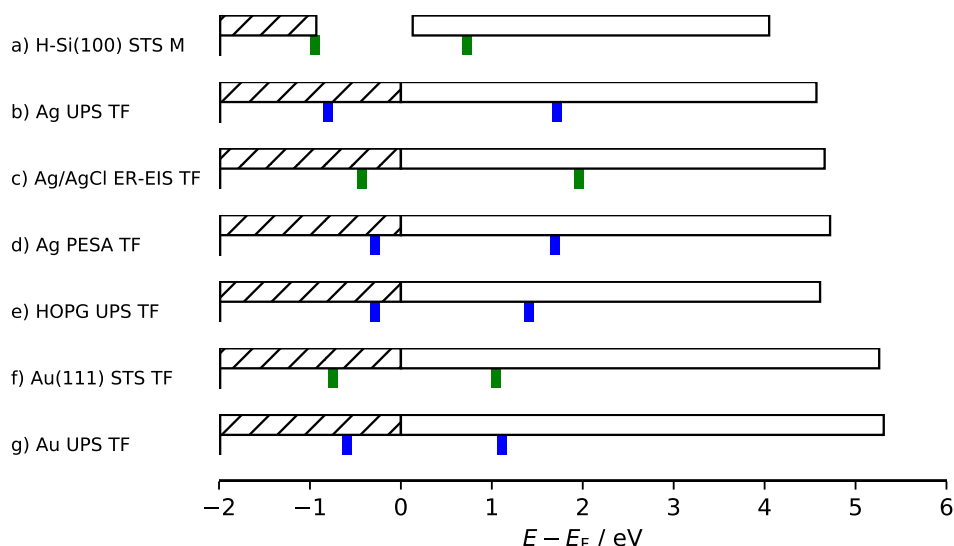


Abbildung 5.1: Literaturübersicht zur energetischen Position der Molekülorbitale (HOMO und LUMO) von P3HT auf verschiedenen Substraten. Grüne Balken stehen für Messungen bei denen die Zustände direkt zugänglich waren, während blaue Balken Messungen repräsentieren, bei denen das HOMO bestimmt und die Position des LUMO durch Addition eines Bandlückenwertes ermittelt wurde. Schraffierte Bereiche symbolisieren Valenzbänder des Substrats, während unausgefüllte Balken Leitungsbande darstellen. Die Legende links der Balken geben Substrat, Messmethode und Schichttyp an. Dabei steht M für einzelne Moleküle/Submonolage und TF für thin film. a) [74] b) [77] c) [51] d) [78] e) [79] f) [80] g) [79].

Die elektronische Struktur von P3HT wurde bereits auf verschiedenen Substraten untersucht. Abbildung 5.1 gibt eine Übersicht der energetischen Positionen der Grenzorbitale in Form eines Energieleveldiagramms. Zusätzlich enthält das Diagramm

Informationen über die Austrittsarbeit der verwendeten Substrate. Mit STS oder ER-EIS (energy-resolved electrochemical impedance spectroscopy) können die Position des HOMO und des LUMO direkt in einer Messung ermittelt werden. Andere Methoden wie zum Beispiel UPS können nur besetzte Zustände vermessen (HOMO). In diesem Fall wurde ein Wert für die Bandlücke zur energetischen Position des HOMOs hinzuaddiert, um die Position des LUMOs zu ermitteln. Wurde der Wert der Bandlücke über eine andere Methode bestimmt oder wurde ein Literaturwert verwendet, sind diese Messergebnisse durch blaue Balken im Diagramm gekennzeichnet.

Der überwiegende Teil der Veröffentlichungen findet eine asymmetrische Anordnung der HOMO/LUMO-Zustände im Vergleich zur Fermienergie des Substrats. So sind die höchsten besetzten Zustände näher am Fermienergielevel als die tiefsten unbesetzten Zustände. Die HOMO-Positionen werden zwischen $-0,94\text{ eV}$ [74] und $-0,28\text{ eV}$ [78] angegeben. Die LUMO-Positionen liegen im Bereich zwischen $0,73\text{ eV}$ [74] und $1,96\text{ eV}$ [51]. Es wurden direkt gemessene Bandlücken zwischen $1,8\text{ eV}$ [80] und $2,4\text{ eV}$ [51] angegeben.

Bruchlos *et al.* weisen darauf hin, dass die Vermischung optisch bestimmter Bandlücken bzw. die Berechnung der LUMO-Position, zu einer Unterschätzung der Bandlücke führen kann und dass die Eigenschaften von P3HT-Filmen stark von der Präparation abhängen können. Sie geben für ihren P3HT-Film eine direkt bestimmte Bandlücke von $2,37\text{ eV}$ bis $2,52\text{ eV}$ an [81].

Davis *et al.* [78] zeigten, dass die Austrittsarbeit eines P3HT-Films sowohl von der Messmethode und den Messbedingungen als auch von der Austrittsarbeit des Substrates abhängt. Für Messungen an Luft mit einem Kelvinschwinger ergab sich eine Austrittsarbeit von $4,37\text{ eV}$ für den P3HT-Film, wenn die Austrittsarbeit der Substrate $4,3\text{ eV}$ überschritt. UPS-Messungen unter Vakuumbedingungen zeigten für dieselben Substrate eine Austrittsarbeit von $4,03\text{ eV}$. Wang *et al.* [77] ermittelten in ihren UPS-Messungen an Substraten, die eine größere Austrittsarbeit als $4,3\text{ eV}$ hatten (Au, Ag), eine deutlich höhere Austrittsarbeit des P3HT-Films von $4,89\text{ eV}$ bzw. $4,92\text{ eV}$.

Die elektronischen Eigenschaften sind somit von vielen Variablen wie Schichtdicke, Präparation und Substrat abhängig. Die Arbeit von Terada *et al.* [74] kommt in Sachen Methodik (UHV, Submonolage, STS, tiefe Temperaturen) der eigenen Arbeit am nächsten, wurde aber an einem anderem Substratsystem durchgeführt. Bis auf die Arbeit von Paul *et al.* [80] waren keine weiteren STS-Untersuchung zu P3HT-Filmen verfügbar, welche die energetischen Positionen der Grenzorbitale zeigen.

5.1 $Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Au(001)

Abbildung 5.2 zeigt ein Übersichtsspektrum des Au(001)-Substrates. Das $Z(U)$ -Spektrum wurden mit einer positiver Tunnelspannung im Bereich zwischen $0,5\text{ V}$ und 9 V gemessen und untersucht somit die Zustände oberhalb des Fermienergielevel.

Bei 5 V findet man das globale Maximum des Spektrums. Ihm folgen weitere lokale Maxima. Diese Merkmale werden als die Feldemissionsresonanzen der Au-Oberfläche identifiziert. Sie treten im Allgemeinen ab einer Spannung leicht oberhalb der Austrittsarbeit auf [33, S. 329], wobei Anzahl, Amplitude und Position von der Form der Potentialbarriere, dem Reflexionskoeffizient der Oberfläche und der Energie der feldemittierten Elektronen abhängen [82]. Für Au(001) werden in der Literatur

5.1 $Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Au(001)

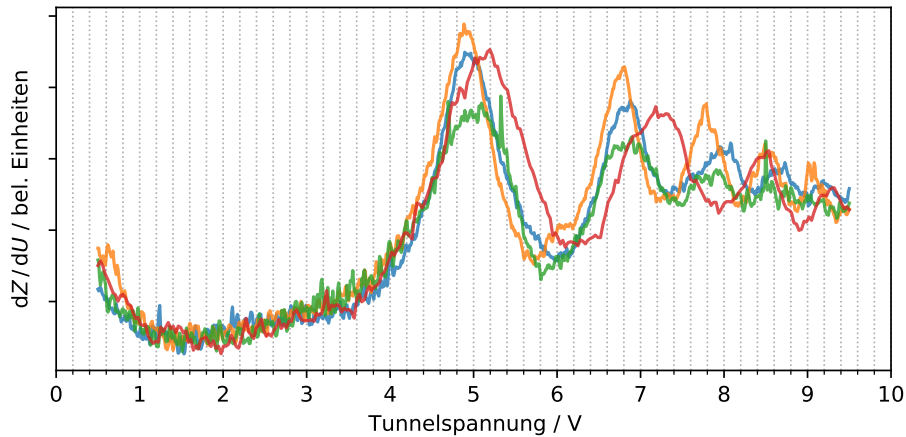


Abbildung 5.2: $Z(U)$ -Spektren der Au(001)-Oberfläche bei 80 K an unterschiedlichen Messorten. Die Maxima ab einer Spannung von 4 V sind Feldemissionsresonanzen. STS: $f = 1,1$ kHz, $\Delta U = 50$ mV, $I_T = 100$ pA, $TC = 6,8$ ms.

Austrittsarbeiten von 5,22 eV [83] und 5,47 eV [55] angegeben, weshalb man die erste Feldresonanz bei höheren Spannungen erwartet hättet. Im Bereich unter 0,5 V sind keine markanten Merkmale erkennbar.

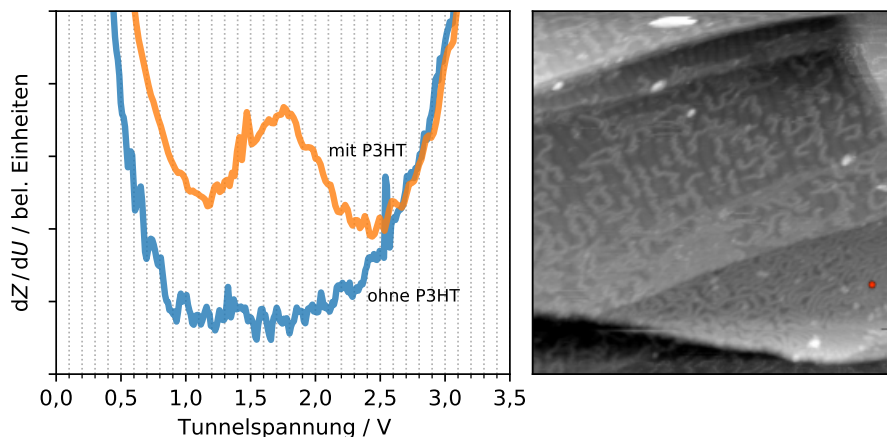


Abbildung 5.3: Links: Detailspektrum der $Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT Oligomeren der Submonolage auf Au(001) bei 80 K. Rechts: STM-Aufnahme der Spektroskopieregion (roter Punkt) 150 nm \times 150 nm. 2 V. 100 pA. STS: $f = 1,1$ kHz, $\Delta U = 50$ mV, $I_T = 100$ pA, $TC = 6,8$ ms.

Abbildung 5.3 zeigt ein Detailspektrum auf der linken Seite und STM-Bild auf der rechten Seite. Das Detailspektrum enthält zwei Kurven im Tunnelspannungsbereich von 0,5 V bis 3,5 V. Die gestrichelte Linie entspricht einem $Z(U)$ -Spektrum auf der reinen Au(001)-Oberfläche. Da es sich um eine Messung mit eingeschalteter Regelung handelt, nähert sich die Spitze bei kleinen Spannungen der Oberfläche an. Aufgrund der nicht linearen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand, nimmt das Signal zu. Die Zunahme des Signals ab einer Spannung 2 V wird durch die Flanke des Feldemissionsmaximums verursacht. Ansonsten verläuft das Spektrum flach.

Die durchgezogene Linie zeigt eine Messung an einem P3HT-Molekül auf Au(001). Zusätzlich zu den gerade beschriebenen Flanken findet sich ein einzelner unbesetzter Zustand bei einer Spannung von 1,8 V und einer Breite von 0,6 V.

Die STM-Aufnahme auf der rechten Seite von Abbildung 5.3 zeigt die Umgebung in dessen Nähe das Spektrum aufgenommen wurde (roter Punkt). An dieser Stelle beträgt die Bedeckung mit P3HT-Molekülen circa 90 %.

5.2 $Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Ag(111)

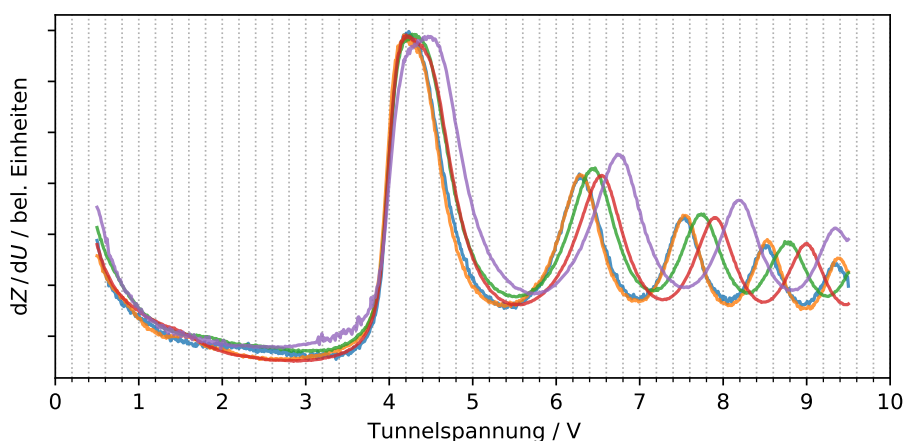


Abbildung 5.4: Übersichtsspektren der $Z(U)$ -Spektroskopie der Ag(111)-Oberfläche bei 80 K an verschiedenen Messorten. STS: $f = 11,3$ kHz, $\Delta U = 100$ mV, $I_T = 500$ pA, $TC = 1,5$ ms.

Das $Z(U)$ -Übersichtsspektrum des freien Ag(111) Substrates ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Analog zum Spektrum von Au(001) in Abbildung 5.2 wird das Spektrum von einer Folge immer kleiner werdender Maxima dominiert. Das erste und gleichzeitig globale Maximum des Spektrums liegt bei 4,3 V und wird als erste Feldemissionsresonanz identifiziert. Die Ag(111)-Oberfläche besitzt nach Literaturangaben eine Austrittsarbeit von 4,74 eV [55], was einer Differenz von $-0,73$ eV gegenüber der Au(001)-Oberfläche entspricht. Die Differenz der Positionen der ersten Feldemissionsresonanz beider Substrate ergibt sich zu $-0,7$ V, was in Übereinstimmung des erwarteten Austrittsunterschiedes liegt. Unterhalb der Feldresonanz sind keine Zustände sichtbar.

Abbildung 5.5 zeigt die an P3HT-Molekülen gemessenen Spektren. Während das Übersichtsspektrum von Ag(111) keine Merkmale vor der ersten Feldemissionsresonanz zeigt, ist nun ein deutliches Maximum bei 1,66 V sichtbar. Diese Spektren sind an einer Insel kondensierter P3HT-Polymere aufgenommen, die an dieser Stelle der Spektroskopie eine geschlossene Monolage bilden. Dieser Bereich ist in der rechten Hälfte von Abbildung 5.5 gezeigt. Die Spektroskopieposition ist durch einen roten Punkt hervorgehoben.

Im Gegensatz dazu präsentiert Abbildung 5.6 zwei Übersichtsspektren. Die orange Kurve ist das Spektrum eines isolierten P3HT-Oligomers. Die blaue Kurve gehört zu einem Spektrum, das an der freien Substratoberfläche und ungefähr 10 nm entfernt vom Molekül gemessen wurde. Besagtes Polymer ist in Abbildung 3.28 und

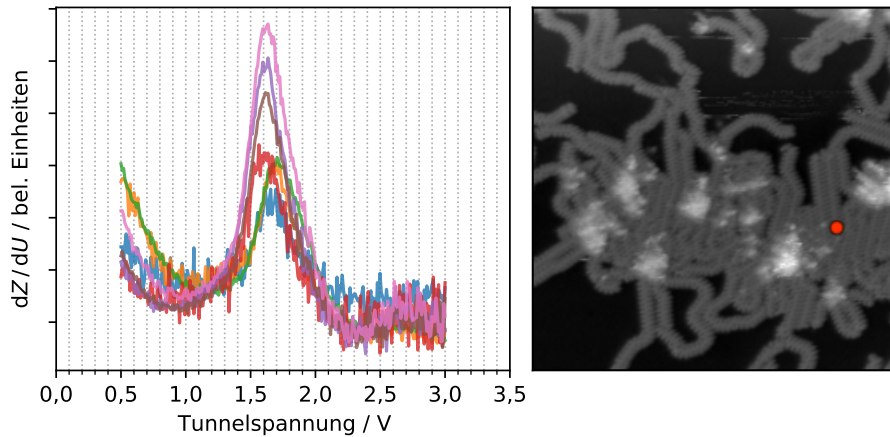


Abbildung 5.5: Links: Detailspektrum der $Z(U)$ -Spektroskopie einer P3HT-Insel (Höhe 1 ML) auf Ag(111) bei 80 K. Rechts: STM-Aufnahme der Spektroskopieregion. Spektren in der Nähe der roten Markierung aufgenommen. $62,5 \text{ nm} \times 62,5 \text{ nm}$. 2,2 V. 10 pA. STS: $f = 11,3 \text{ kHz}$, $\Delta U = 100 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $TC = 1,5 \text{ ms}$.

3.30 abgebildet. Beide Spektren zeigen die bereits in Abbildung 5.4 beschriebenen Feldemissionsresonanzen. In beiden Spektren sind die Positionen der Resonanzen identisch, was auf eine identische Tunnelspitzengeometrie schließen lässt. Das am Molekül gemessene Spektrum zeigt ein lokales Maximum bei 2,1 V, das im Spektrum des Substrates nicht sichtbar war. Interessanterweise liegt es um 0,44 V höher als der unbesetzte Zustand, der innerhalb der P3HT-Insel gemessen wurde.

Einer theoretischen Arbeit zufolge hängt die Größe der Bandlücke in P3HT von der Anzahl aufeinanderfolgender trans-konjugierter Monomere ab [84]. In der Inselstruktur liegen die Molekül gestreckt und geordnet vor, so dass die Anzahl aufeinanderfolgender trans-konjugierter Monomere höher als bei einem durchschnittlichen frei diffundieren Molekül ist. Somit könnte man für die Messung an der Insel einen niedrigeren Wert für einen unbesetzten Zustand erwarten, da dort die Bandlücke kleiner sein sollte. Diese Hypothese sollte in Zukunft durch deutlich mehr Messungen untersucht werden.

5.3 $I(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Ag(111)

Abbildung 5.7 zeigt ein $I(U)$ -Spektrum einer einlagigen Insel dicht gepackter P3HT-Polymere. Dabei zeigt der obere Graph die Antwort des Tunnelstroms, während der untere Graph das Signal des Lockin-Verstärkers wiedergibt. Es entspricht der Ableitung der Strom-Spannungskurve und gibt die lokale Leitfähigkeit der Probe wieder. Beide Signale wurden simultan aufgezeichnet. Im vorherigen Kapitel wurde bereits ein $Z(U)$ -Spektrum dieser Insel präsentiert (Abb. 5.6). Bei einer Tunnelspannung von 1,65 V war das Maximum eines unbesetzten Zustandes sichtbar.

Abbildung 5.7 zeigt eine deutliche Zunahme des Stromes ab einer Tunnelspannung von 1,40 V und unterhalb $-1,26 \text{ V}$. Während auf der Seite positiver Tunnelspannung Informationen über die unbesetzten Zustände gewonnen werden, lassen sich besetzte Zustände auf der negativen Tunnelspannungsseite des Spektrums detektieren.

5 Rastertunnelspektroskopie unbesetzter und besetzter Zustände

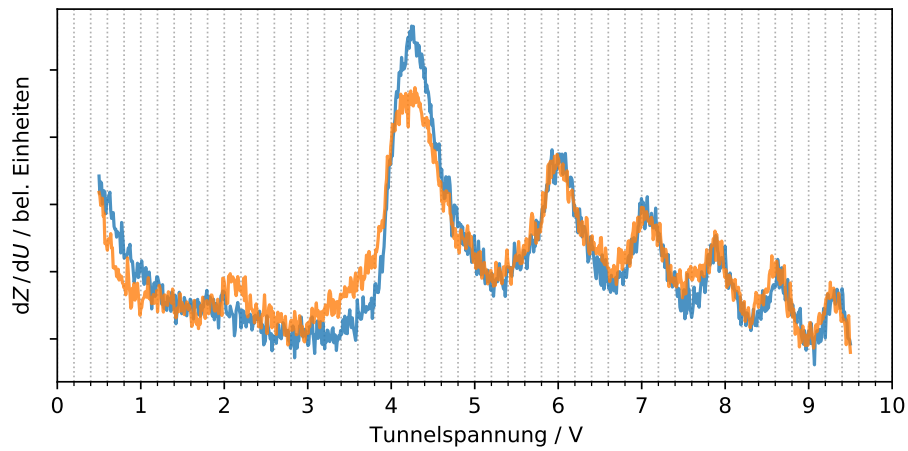


Abbildung 5.6: Die blaue Kurve zeigt ein Detailspektrum der $Z(U)$ -Spektroskopie eines isolierten P3HT-Moleküls auf Ag(111) bei 80 K. Die orangefarbene Kurve zeigt eine Messung des Ag-Substrates in der Nähe dieses Moleküls. STS: $f = 11,3 \text{ kHz}$, $\Delta U = 100 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ pA}$, $TC = 1,5 \text{ ms}$.

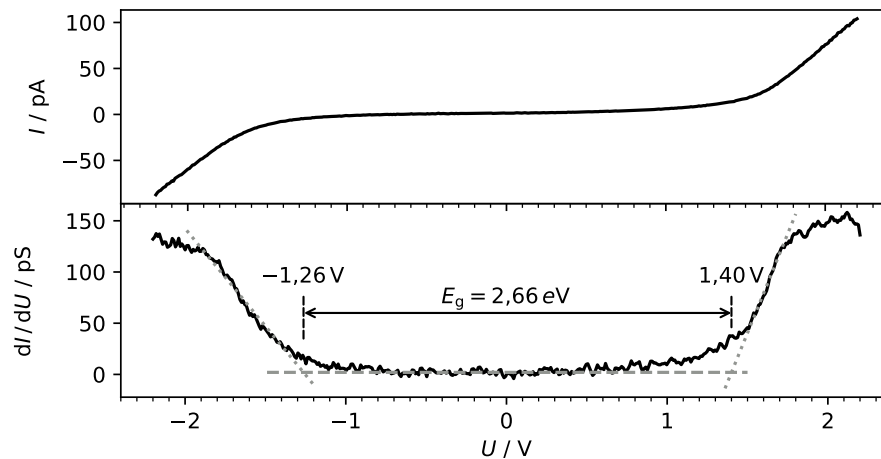


Abbildung 5.7: $I(U)$ -Spektroskopie einer einlagigen P3HT Insel auf Ag(111) bei 80 K. Oben: $I(U)$ -Signal. Unten: dI/dU -Signal aus dem Lockin-Verstärker. STS: $f = 11,3 \text{ kHz}$, $\Delta U = 100 \text{ mV}$, $TC = 1,5 \text{ ms}$.

Das dI/dU -Signal ist U-förmig. Zwischen $-1,26$ V und $1,40$ V ist die Leitfähigkeit mit 2 pS sehr niedrig, beinahe konstant. Erst bei überschreiten dieser Grenzen nimmt die Leitfähigkeit zu. Dieses Verhalten ist typisch für organische Halbleiter [85, 86, 87, 80]. Die Zunahme der Leitfähigkeit ab einer Spannung von $1,40$ V entspricht dem Beginn des LUMO-Grenzorbitals, während $-1,26$ V den Anfang des HOMO-Grenzorbitals markiert. Es ergibt sich somit eine Bandlücke von $E_g = 2,66$ eV für das P3HT/Ag(111)-System.

Dass es sich bei beiden Zuständen tatsächlich um P3HT-Zustände handelt, belegt ein Vergleich mit einem $I(U)$ -Spektrum des reinen Substrats in Abbildung 5.8. Das Spektrum zeigt einen sehr flachen Verlauf der Strom-Spannungslinie. Bei $-0,05$ V ist ein plötzlicher Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Dabei handelt es sich um den Ag(111)-Oberflächenzustand. Bei $1,40$ V und $-1,26$ V wurde keine Zunahme der Leitfähigkeit gemessen. Diese Zustände finden sich nur an Messungen von P3HT Oligomeren. Der Ag(111)-Oberflächenzustand ist nicht im P3HT-Spektrum sichtbar.

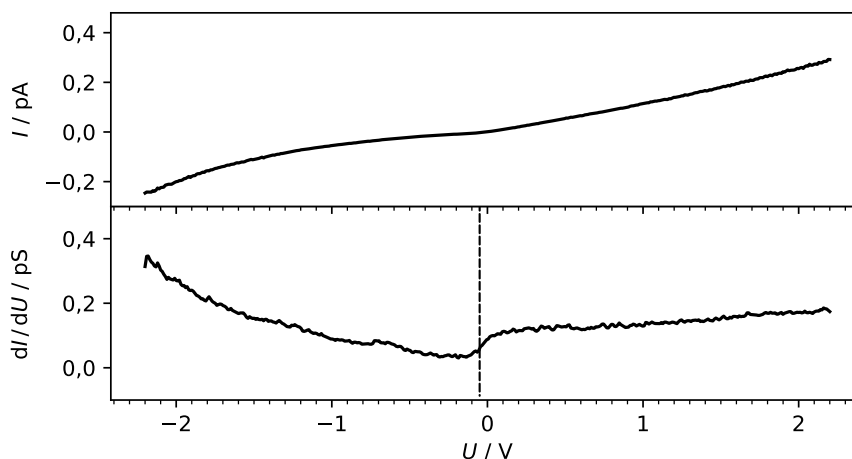


Abbildung 5.8: $I(U)$ -Spektroskopie des Ag(111) Substrates bei 80 K. STS: $f = 11,3$ kHz, $\Delta U = 100$ mV, TC = 1,5 ms.

Ein Bandlückenwert von $2,66$ eV rangiert am oberen Ende dessen, was in Veröffentlichungen zu P3HT genannt wird. In der Literatur werden Werte von $1,7$ eV bis $2,65$ eV [77, 88] berichtet. Auch schreiben viele Studien von HOMO-Zuständen, die deutlich näher am Fermi-niveau liegen als die LUMO-Zustände (vgl. Abbildung 5.1). In der gezeigten Messung findet sich diese Asymmetrie zwar auch, ist aber mit einem Unterschied von 140 meV eher schwach ausgeprägt.

5.4 $Z(U)$ -Spektroskopie von P3HT auf Graphen / Ru(0001)

Wächst ein Graphen-Monolayer auf einem Ru(0001)-Substrat, bildet die Graphenschicht ein Moiré aus, das an den Hochsymmetrierichtungen des Substrates ausgerichtet ist. Dieses Moiré führt nicht nur zu einer Höhenmodulation der Oberfläche, sondern führt auch zu deutlichen Unterschieden in der lokalen Austrittsarbeit. Mehrere Studien [89, 90, 91] haben diese Oberfläche bereits mit STS untersucht und $Z(U)$ -Spektren der unbesetzten Zustände veröffentlicht.

$Z(U)$ -Spektren an freien Ru(0001) zeigen ausschließlich Feldemissionsresonanzen, beginnend mit der ersten Resonanz bei ca. 5,6 V [89, 91]. Siehe hierzu die grünen Kurven in Abbildung 5.9(b) und (d). Dieser Wert korreliert gut mit dem Literaturwert für Austrittsarbeit von 5,4 eV [58], der für dieses Metall erwartet wird.

Die an der Graphen-Oberfläche gemessenen Tunnelspektren, unterscheiden sich je nach Messposition deutlich voneinander. So wird die Position der ersten Feldemissionsresonanz in einem Bereich von 4,1 V bis 4,9 V und die der zweiten Resonanz in einem Bereich von 5,6 V bis 6 V angegeben [89, 91] (blaue und rote Kurve). Es kommt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Energien, da die Anwesenheit der Graphenschicht die Austrittsarbeit der Probe auf 4,5 eV [58] verringert.

Zusätzlich zu den Feldemissionsresonanzen wird ein weiterer Zustand bei niedrigeren Spannungen von 2,8 V bis 3,0 V berichtet. Borca *et al.* [91] haben dieses Maximum als Hybridzustand zwischen Zuständen des Rutheniums und des Graphens identifiziert. Dieser Zustand taucht nur an bestimmten Stellen des Moirés auf.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden viele $Z(U)$ -Spektren an der freien Graphen/Ru(0001)-Oberfläche (ohne P3HT-Molekülen in einem Umkreis von einigen 10 nm) aufgenommen. Die Amplitudenverhältnisse der gemessenen Zustände variierten von Spektrum zu Spektrum und konnten zu drei Gruppen zusammengefasst werden. Sie sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Mit Hilfe der gerade beschriebenen Quellen lassen sich die Zustände zuordnen und das Amplitudenverhältnis erklären.

Die Spektren aller Gruppen zeigen ein deutliches Maximum zwischen 3,4 V und 3,6 V. Dabei handelt es sich um den Interface-Zustand, auch wenn er in diesen Messungen circa 0,5 eV höher als der Literaturwert liegt.

Gruppe 1 (orangene Kurven) zeigen neben dem Interface-Zustand ein Maximum bei 5,3 V. Bezieht man ebenfalls eine Verschiebung von 0,5 eV zu höheren Energien mit ein, dann entspricht es dem Wert, der für die erste Feldresonanz in den Muldenbereichen des Moirés gemessen wurde (vgl. Kurven in Abb. 5.9(b) rot bzw. (d) blau/rot).

In Gruppe 3 (grüne Kurven) findet sich auch der Interface-Zustand. Bei einer Spannung von circa 4,2 V befindet sich ein weiterer Zustand. Er wird als erste Feldemissionsresonanz der Moiréerhöhung (HG1) identifiziert („H“ in Abb. 5.9(c), vgl. Kurven Abb. 5.9(b) blau und (d) schwarz). Ausschlaggebend für diese Zuordnung ist nicht nur seine energetische Position, sondern auch, dass die Intensität des Interface-Zustands im Vergleich zu den anderen Spektren verringert ist.

Nach der Zuordnung der Maxima in Gruppe 1 und 3 können die vielen Maxima in

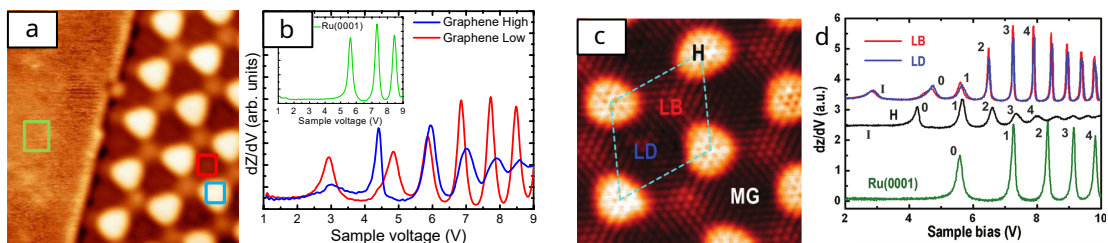


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der unbesetzten Zustände des Graphen/Ru(0001)-Systems vom Ort. Teilabbildungen (b) und (d) zeigen Spektren, die an verschiedenen Stellen des Systems gemessen wurden. Bei (a) und (c) handelt es sich um STM-Messungen, die Bereiche beschreiben, in denen diese Spektren ermittelt wurden. (a) und (b) entnommen aus [91]. (c) und (d) entnommen aus [89].

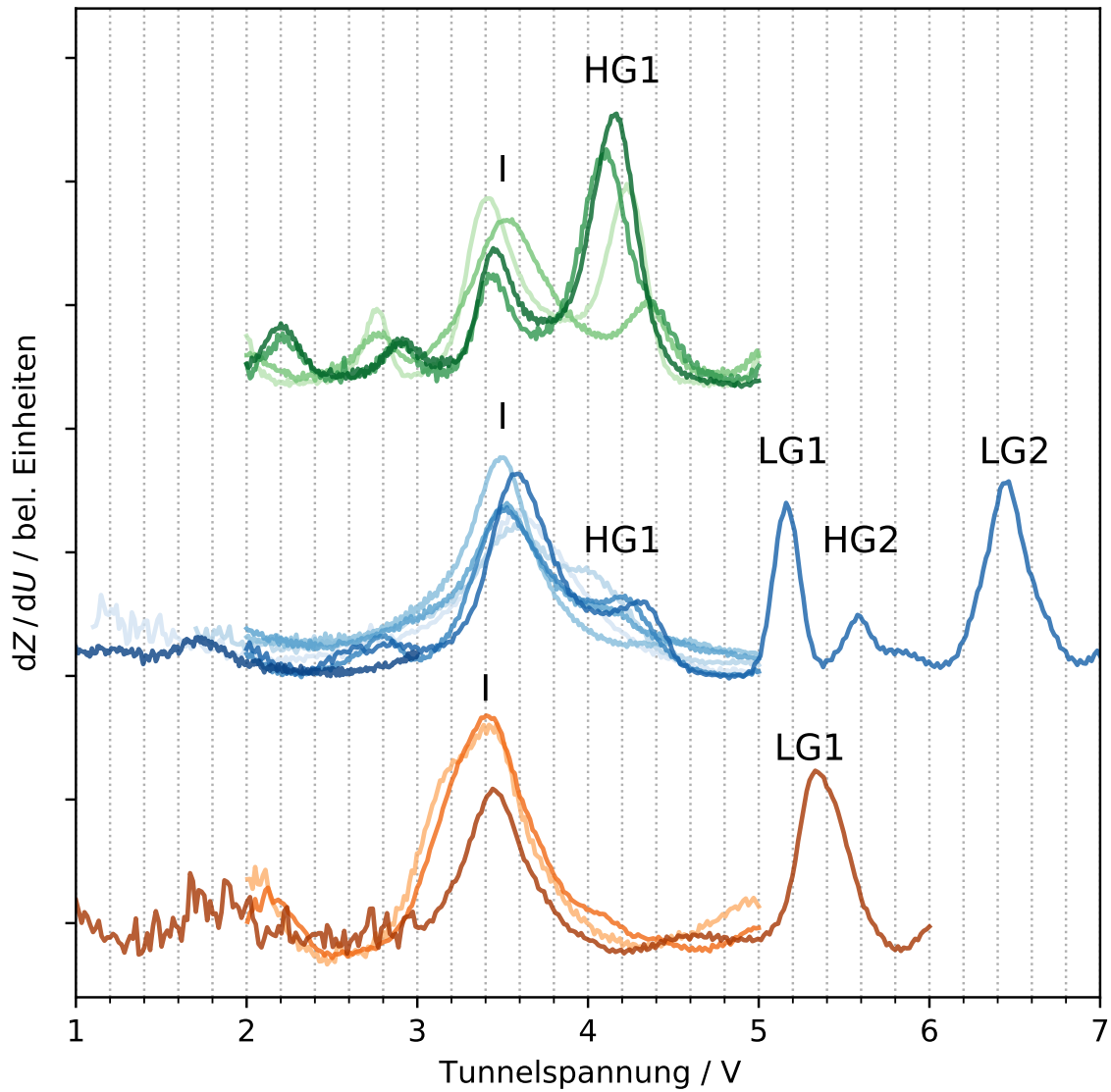


Abbildung 5.10: $Z(U)$ -Spektren am Graphen-Moiré auf Ru(0001) bei 80 K. Es sind drei Gruppen von Spektren gezeigt. 1=Orange, 2=Blau, 3=Grün. Gruppe 2 und 3 sind zur besseren Sichtbarkeit um konstante Werte relativ zu Gruppe 1 vertikal verschoben. I = Interfacezustand. LG1 und LG2 = erste und zweite Feldemissionsresonanz auf niedrigen Graphen. HG1 und HG2 = erste und zweite Feldemissionsresonanz auf hohen Graphen. STS: $f = 0,8 \text{ kHz}$, $\Delta U = 100 \text{ mV}$, $I_T = 30 \text{ pA}$, $TC = 6,8 \text{ ms}$.

Gruppe 2 zugeordnet werden. Es treten erneut die Zustände „I“, „HG1“ und „LG1“ auf. Das Maximum bei 5,6 V entspricht der zweiten Feldresonanz auf hohen Graphen, während das Maximum bei 6,5 V der zweiten Feldresonanz bei niedrigen Graphen entspricht.

Das Spektrum stellt sich demnach als Superposition verschiedener benachbarter Bereiche des Moirés dar. Je nachdem wie groß der Anteil eines HG Bereiches zu einem LG Bereich ist, ändern sich die Intensitätsverhältnisse zwischen I- zum HG1-Maximum. Viele, der aus der Literatur bekannten Zustände, konnten in den Messungen identifiziert werden.

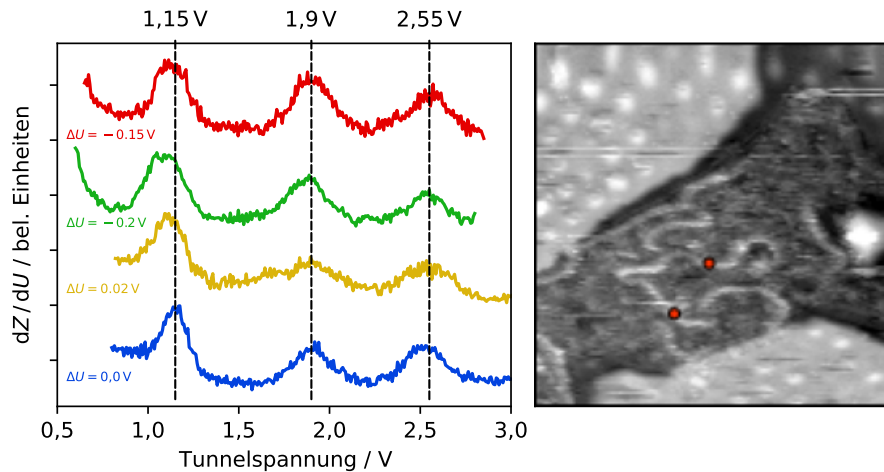


Abbildung 5.11: $Z(U)$ -Spektren an einer Submonolage P3HT-Oligomere auf Graphen/Ru(0001) bei 80 K. Einige Spektren sind horizontal verschoben. Die Verschiebung ΔU ist am jeweiligen Spektrum angegeben. Auf der rechten Seite ist die Spektroskopieregion in einem STM-Bild gezeigt. $37 \text{ nm} \times 37 \text{ nm}$, $1,5 \text{ V}$, 30 pA . STS: $f = 0,8 \text{ kHz}$, $\Delta U = 100 \text{ mV}$, $I_T = 30 \text{ pA}$, $TC = 6,8 \text{ ms}$.

Abbildung 5.11 zeigt $Z(U)$ -Spektren an P3HT auf Graphen/Ru(0001). Alle Spektren zeigen drei lokale Maxima. Die Spektren zwei, drei und vier wurden relativ zum ersten Spektrum (Reihenfolge von unten nach oben) horizontal um ΔU verschoben. Somit ist leicht zu erkennen, dass zwischen dem ersten und dem zweiten Maximum eine Spannungsdifferenz von $0,75 \text{ V}$ und zwischen dem zweiten und dem dritten Maximum eine Differenz von $0,65 \text{ V}$ gemessen wurde.

Der Messort ist in Abbildung 5.11 eingezeichnet. Zwischen zwei Terrassen, auf denen das Graphenmoiré deutlich zu erkennen ist, befinden sich mehrere Moleküle. Sie sind als fadenförmige Strukturen erkennbar. Um sie herum ist das Bild verrauscht und das Moiré der Terrasse ist in diesem Bild nur in der rechten oberen Ecke erkennbar. Eine andere Messung an der gleichen Stelle, aber bei $0,5 \text{ V}$ Tunnelspannung aufgenommen, weiß ein intaktes Graphenmoiré nach (hier nicht gezeigt). Zwei Spektroskopiepositionen von Spektren aus Abbildung 5.11 sind mit roten Kreisen markiert.

Im Folgenden soll die Bedeutung der Maxima näher betrachtet werden. Für Au(001) und Ag(111) konnte nur ein unbesetzter Zustand gemessen werden. Wenn nun ein Spektrum drei Zustände enthält, ist eine Hypothese, dass es sich um die Zustände von drei Molekülen in jeweils unterschiedlichen Umgebungen handelt. Die Auswertung der Spektren der freien Graphen/Ru(0001)-Oberfläche konnten mit der Superposition

von Zuständen aus verschiedenen Moiré-Bereich beschrieben werden. Dieser Ansatz soll im Weiteren bei der Zuordnung der drei Maximums des P3HT-Spektrums genutzt werden.

Bei dem 1,9 V Maximum könnte es sich um den unbesetzten Zustand eines Moleküls handeln, das überwiegend im Muldenbereich lokalisiert ist. Für diesen Bereich wird eine Austrittsarbeit von 4,5 eV [58] angenommen. Dieser Wert ist vergleichbar mit Ag(111), für das ein Wert von 4,7 eV [55] angegeben wird. Für den unbesetzten Zustand von P3HT auf Ag(111) wurden in dieser Arbeit Werte von 1,7 V und 2,1 V in Abhängigkeit von der lokalen Bedeckung gefunden.

Die Herkunft des Maximums bei 1,2 V ist noch unklar. So entspricht die Energiedifferenz zwischen erstem und zweitem P3HT-Maximum 0,75 V, was ungefähr dem Spannungsunterschied zwischen dem Interface-Zustand und der ersten Feldemissionsresonanz der hohen Graphenregion von 0,8 V entspricht. Ob zwischen dem Interface-Zustand und dem P3HT-Zustand ein kausaler Zusammenhang besteht, kann durch diese Beobachtung nicht entschieden werden.

Der Zustand um 2,55 V war nur in einem Teil der Messungen reproduzierbar, womit unklar ist, unter welchen Bedingungen sie auftreten und ob sie mehr mit P3HT oder dem Graphen/Ru(0001) in Verbindung stehen. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang zu der Adsorption in einer „H“-Region des Moirés. Der höhere Abstand zur Metalloberfläche könnte zu einer Verringerung der elektrischen Polarisierung durch die Metalloberfläche führen, was zu einer Vergrößerung der Bandlücke und somit zu einer Verschiebung der Grenzorbitalzustände zu höheren Energien führt (vgl. [87]).

5.5 Korrelation zwischen Austrittsarbeit und LUMO

Abbildung 5.12 zeigt eine Übersicht der energetischen Positionen in dieser Arbeit ermittelten unbesetzten Zustände. Die als Balken dargestellten Zustände sind farb-codiert. Violette Balken entsprechen der Austrittsarbeit des Substrates gemäß Literaturangaben. Grün repräsentiert die Position der ersten Feldemissionsresonanz. Blaue und hellblaue Balken stehen für Zustände, die P3HT zugeordnet werden. Nicht immer wurde jeder Zustand an einer festen Position gefunden. Diese Variabilität in der energetischen Position ist in der Grafik durch einen schwarzen Rahmen gekennzeichnet.

Jede Reihe steht für ein P3HT-Substrat-System. Die Reihen sind entsprechend der Austrittsarbeit der Substrate geordnet. Au(001) hat unter den hier verwendeten Substraten die höchste Austrittsarbeit und steht somit ganz oben. Das System Graphen/Ru(0001) steht mit der geringsten Austrittsarbeit ganz unten.

Es ist gut ersichtlich, dass die Position der ersten Feldemissionsresonanz mit der erwarteten Austrittsarbeit korreliert. Zwischen Au(001) und Ag(111) wird ein Unterschied von 0,73 eV erwartet. Die gemessene Differenz der Feldemissionsresonanzen beträgt 0,7 eV. Graphen/Ru(0001) weist eine geringere Austrittsarbeit als Ag(111) auf. Hier wird ein Unterschied von 0,24 eV erwartet. Die Differenz in den gemessenen Positionen entspricht 0,1 eV. Dazu ist anzumerken, dass die Angabe der Austrittsarbeit von 4,5 eV als Mittelwert zu interpretieren ist. Die lokale Austrittsarbeit variiert durch die Moiré-Struktur [92, 89]. Dabei markieren die Austrittsarbeit von Graphen mit 3,9 eV und die Austrittsarbeit von Ru(0001) von 5,4 eV die untere und obere

5 Rastertunnelspektroskopie unbesetzter und besetzter Zustände

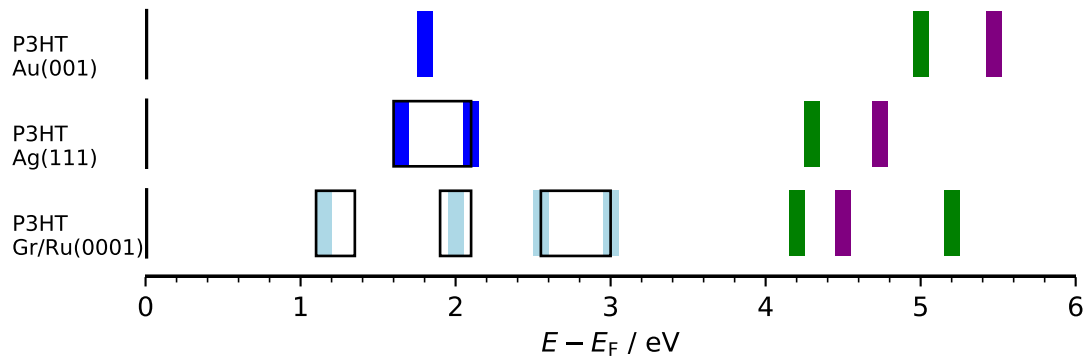


Abbildung 5.12: Übersicht der experimentellen Ergebnisse der $Z(U)$ -Tunnelspektroskopie von P3HT auf verschiedenen Substraten. Die farbliche Zuordnung wird im Text erläutert.

Grenze.

Für den LUMO Zustand von P3HT auf Au(001) wurde ein Wert von 1,8 eV ermittelt. Für P3HT auf Ag(111) wurde für hohe Bedeckungen ein Wert von 1,65 eV gefunden. Dieser Wert ist somit 0,15 eV kleiner als der Wert auf dem Goldsubstrat. 0,15 eV ist deutlich niedriger als der Unterschied der Austrittsarbeiten von Au(001) und Ag(111) von 0,7 eV. Würde die Position der LUMO-Zustände stark von der Austrittsarbeit des Substrats abhängen, dann würde man den kleinsten Wert für das Graphen/Ru(0001) System erwarten. Doch hier findet man drei Zustände. Von denen ein Zustand bei 0,2 eV und einer bei 1,99 eV als LUMO-Kandidat infrage kommt. Welcher davon tatsächlich zu P3HT gehört und als LUMO fungiert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Natürlich ist der Vergleich aufgrund der lokalen Austrittsunterschiede schwierig, dennoch scheint es keine starke Korrelation zwischen der Austrittsarbeit der Substrate und der LUMO-Position von P3HT zu geben.

Zusammenfassung

Die Kombination aus Elektrospray-Deposition, Ultrahochvakuum und Rastertunnelmikroskopie ermöglichte hochauflösende Realraumabbildungen individueller P3HT-Moleküle und deren Aggregaten auf wohldefinierten Einkristalloberflächen.

Jede der drei in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen, Ag(111), Au(001) und Graphen/Ru(0001), bietet durch seine charakteristische Oberflächenstruktur einem dominant über Van-der-Waals-Kräfte wechselwirkenden Molekül unterschiedliche Adsorptionsmöglichkeiten. Die Silberoberfläche ist atomar glatt. Die Goldoberfläche besitzt eine komplexe Reihen- und Muldenstruktur im Ångström-Bereich aufgrund einer $c(28 \times 48)$ -Rekonstruktion. Der Graphen-Toplayer der Rutheniumoberfläche bildet eine Moiré-Einheitszelle mit Abmessungen im Nanometerbereich. Das Graphen-Ruthenium-System stellt einen Sonderfall dar, da es nicht nur über eine Modulation des Höhenprofils verfügt, sondern auch die lokale Austrittsarbeit durch unterschiedliche Graphen-Ruthenium-Abstände variiert.

Die Analyse individueller Polythiophene konnte für die Substrate Ag(111) und Au(001) einen direkten Einfluss der Oberflächengeometrie auf die realisierten Konformationen der P3HT-Moleküle nachweisen. Auf Ag(111) liegen die Oligomere zufällig verteilt und ohne Ausrichtung zum Substrat vor. Sie adsorbieren bevorzugt an der Unterseite von Stufenkanten, dabei lagern sie sich überwiegend parallel zur Kante an.

Im Unterschied dazu zeigen die Moleküle auf der Au(001)-Oberfläche ein komplexes Ausrichtungsverhalten. Wenige Moleküle adsorbieren parallel zu den Rekonstruktionsreihen in $[110]$ -Richtung. Dabei heben sie lokal die Rekonstruktion der Goldoberfläche auf und nehmen eine Konformation an, die von trans-konjugierten Monomeren dominiert wird.

Der überwiegende Teil der Polymere zeigt eine Orientierung orthogonal zur $[110]$ -Richtung. Die Moleküle besetzen korridorartige Adsorptionsplätze, die eine Folge der großen $c(28 \times 48)$ -Einheitszelle der Oberfläche sind. Innerhalb der „Korridore“ werden die Moleküle nacheinander, aber nicht nebeneinander vorgefunden. Es ist aber ausreichend Platz vorhanden, um vielfältige Konformationen einzunehmen. Eine Bevorzugung trans-dominierten Konformationen liegt nicht vor. Diese Adsorption führt zu einer räumlichen Separation der Moleküle, die auch bei hohen Bedeckungen Bestand hat.

Ebenso komplex ist das Verhalten an Stufenkanten. Ob Stufenkanten bevorzugte Adsorptionsplätze sind, hängt dabei von der Ausrichtung der Oberflächenrekonstruktion zur Verlaufsrichtung der Stufenkante ab. Die P3HT-Moleküle adsorbieren überwiegend parallel an der oberen Stufenkante.

Die empirischen Beobachtungen wurden um quantitative Auswertungen individueller, selbstvermeidender Moleküle erweitert. Für über tausend Polymere wurden die Konturlänge, der End-zu-End-Abstand, der Gyrationradius, die Persistenzlänge und die Projektionslänge auf den Substraten Ag(111) und Au(001) bestimmt.

Die Längenabhängigkeit der End-zu-End-Abstände und Gyrationradien konnten mit einem Potenzgesetz der Form $a N^\nu$ angepasst werden. Hierbei entspricht N der Monomeranzahl und ν dem Flory-Exponenten. Sowohl Gyrationradius als auch End-zu-End-Abstand konnten gut mit einem Exponenten von $\nu = 0,75$ beschrieben werden. Der Flory-Exponent ist von der Dimension und den Konformationsmöglichkeiten (random walk / self-avoiding random) abhängig. 0,75 ist exakt der Wert, den man für selbst vermeidende Ketten auf einer zweidimensionalen Oberfläche erwarten würde. Die ermittelten Vorfaktoren sind für Au(001) größer als für Ag(111).

Die Persistenzlänge zeigte ebenfalls eine Abhängigkeit von der Kettenlänge. Für Ag(111) nimmt die Persistenzlänge mit der Kettenlänge zu und erreicht für eine mittlere Kettenlänge von 50 nm einen Wert von 8,2 nm. Auf Au(001) beginnt der Verlauf der Persistenzlänge für eine mittlere Kettenlänge von 10 nm bei 15,7 nm und fällt auf einen Wert von 10,8 nm bei 50 nm Kettenlänge ab. Diese Werte sind somit deutlich höher als die Persistenzlängen von 0,9 bis 3,2 nm, die für P3HT in Lösung genannt werden [42, 18]. Persistenzlängen, die ausschließlich für selbstvermeidende Ketten bestimmt werden, stellen eine obere Schranke der Persistenz des Gesamtensembles dar.

Auch der Wert der Projektionslänge nimmt mit der Kettenlänge zu. Für das längste Ensemble ($\bar{L} = 50$ nm) wird für Ag(111) ein Wert von 42,9 erreicht, während sich für P3HT auf Au(001) ein Wert von 50,4 einstellt.

Die Auswertung der genannten Größen zeigt, dass die P3HT-Polymere auf dem rekonstruierten Au(001)-Substrat ausgedehntere Konformationen als auf dem unrekonstruierten Ag(111)-Substrat annehmen.

Durch die Auswertung Seitenketten-aufgelöster STM-Messungen, kann die vollständige Konformation einer einzelnen Kette bestimmt werden. Details wie aus der Ebene abstehende Seitenketten und Kettendefekte wurden abgebildet. In einzelnen Messungen konnten sämtliche cis- und trans-Verbindungen gemessen werden.

Die Anpassung eines P3HT-Strukturmodells an die experimentell ermittelten Pfade führte zu einer Abschätzung des Verhältnisses von cis- zu trans-Konjugationen für den gesamten Datensatz. Das Verhältnis wurde auf nahezu 1:3 bestimmt. Der relative Anteil an trans-Verbindungen von P3HT auf Au(001) gegenüber Ag(111) ist nur geringfügig größer (0,733 zu 0,718).

Im zweidimensionalen Fall einer Oberfläche wird die Konformation der P3HT-Moleküle vom θ -Winkel (siehe Abb. 2.6) und dem cis-trans-Verhältnis bestimmt. Polymere mit sich kreuzenden Kettenabschnitten nehmen im Mittel kompaktere Konformationen ein als selbstvermeidende Polymere.

Um den prozentualen Anteil selbstvermeidender Konformationen zu bestimmen, wurde für P3HT eine Simulation mit festen Bindungswinkeln und zuvor bestimmten cis-trans-Verhältnis (1:3) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil vom θ -Winkel abhängig ist. Bei einer cis-Konjugation mit einer großen Richtungsänderung ($\theta = 136^\circ$) liegt ein geringer Anteil von unter 25 % für eine Länge von 150 Monomere vor. Für einen geringen θ -Winkel (124°) hingegen konnte für die selbe Länge ein hoher Anteil von über 80 % ermittelt werden. Da reale Polymere innerhalb einer Kette verschiedene θ -Winkel aufweisen, erfolgt der Übergang von Stäbchen zu wurmartigen Strukturen ab einer Länge von 20 Monomeren und hin zu Knäulen ab 200 Monomeren Länge. So konnten aus experimentell bestimmten Werten für selbstvermeidende Ketten durch Simulationen Größen für ein Ensemble aus selbstvermeidenden und

nicht-selbstvermeidenden Ketten bestimmt werden.

Neben der Polymer-Substrat-Wechselwirkung wurde auch die Polymer-Polymer-Wechselwirkung an einzelnen Molekülen und Agglomeraten untersucht. Die Polymer-Polymer-Kontakte werden entscheidend durch die Seitenkettenwechselwirkung beeinflusst. Auf dem Ag(111)-Substrat können Seitenketten bei Kontakt interdigitieren und begünstigen eine lokale Umwandlung von cis- zu trans-konjugierten Monomeren. Dies hat eine lokale Begradigung der Struktur zur Folge.

Finden sich viele Polymere zu Agglomeraten zusammen, können sich Kristallvorstufen bilden, die als Protolamellen bezeichnet werden. Innerhalb der STM-Abbildungen der Protolamellen wurden sowohl amorphe als auch geordnete Domänen identifiziert. In den geordneten Domänen liegen die Moleküle parallel zueinander und in einer Kombination aus all-trans-Segmenten und Haarnadelkurven-Strukturen vor. Anhand einer Winkelanalyse der geraden Segmente konnte gezeigt werden, dass die Ausrichtung benachbarter geordneter Domänen vom Winkel der 1-cis-Konjugation abhängt und zu einer Richtungskorrelation zwischen diesen Domänen führt. Diese Korrelation ist durch Winkeldifferenzen zwischen den geordneten Domänen in Vielfachen von 22° charakterisiert. Ein höherer Anteil amorpher Domänen innerhalb der Lamelle führt zu einer Abnahme der Korrelation.

Dem gegenüber stehen die Ergebnisse der Polymer-Polymer-Wechselwirkung für P3HT auf Au(001). Individuelle Moleküle adsorbieren bevorzugt in „Korridoren“, die eine Folge der $c(28 \times 48)$ -Rekonstruktion sind. Dies führt zu höheren Abständen zwischen den Molekülen. Kontakte zwischen freien Polymeren wurden nur vereinzelt beobachtet.

In Bereichen hoher Bedeckung bilden sich Aggregate, in denen keine klar voneinander abgegrenzten amorphen und geordneten Domänen gefunden werden. Zwar sind benachbarte Polymere überwiegend orthogonal zu den Oberflächenrekonstruktionsreihen ausgerichtet, jedoch sind ihre Konformationen gewunden und kaum geordnet. Die Seitenketten konnten nicht aufgelöst werden.

Der Einsatz der Tunnelspektroskopie STS ermöglichte die Untersuchung der elektronischen Struktur der P3HT-Moleküle an allen vorgestellten Substraten. Der Fokus lag auf der Bestimmung des ersten unbesetzten Zustandes nahe des Fermi-niveaus (LUMO). Für Ag(111) und Au(001) wurden die Zustände bei 1,7 und 1,8 eV gemessen. Auf dem Graphen/Ru(0001)-System wurden mehrere unbesetzte Zustände zwischen 1,1 und 2,6 eV gemessen, die als LUMO infrage kommen, aber deren Zuordnung noch unklar ist. Neben den Werten für die LUMO-Orbitale wurden auch die Positionen der ersten Feldemissionsresonanzen ermittelt. Für Au(001), Ag(111) und Graphen/Ru(0001) liegen sie bei: 5,0 eV, 4,3 eV und 4,0 bis 4,9 eV. Die LUMO-Positionen korrelieren nur schwach mit der Position der Feldemissionsresonanz. Die Schwankungen der unbesetzten Zustände des Graphen/Ru(0001)-Substrat sind auf lokale Unterschiede in der Austrittsarbeit zurückzuführen, die durch unterschiedliche Kohlenstoff-Ruthenium-Abstände entstehen [91]. Für die Bestimmung der LUMO-Positionen wurde Punktspektroskopie im Modus des konstanten Tunnelstroms gemessen. Durch eine Punktspektroskopiemessung im Modus konstanter Höhe konnte für das Ag(111)-Substrat eine P3HT-Bandlücke von 2,66 eV bestimmt werden.

Literaturverzeichnis

1. Strobl, G. R. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior* 3rd. rev. and expanded ed. 518 S. (Springer, Berlin ; New York, 2007).
2. *The Nobel Prize in Chemistry 2000* The Royal Swedish Academy of Sciences. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/popular-information> (2000).
3. Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Reviews of Modern Physics* **73**, 681–700 (2001).
4. Sudheendran Swayamprabha, S., Dubey, D. K., Shah Nawaz, Yadav, R. A. K., Nagar, M. R., Sharma, A., Tung, F.-C. & Jou, J.-H. Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes. *Advanced Science* **8**, 2002254 (2021).
5. Allard, S., Forster, M., Souharce, B., Thiem, H. & Scherf, U. Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 4070–4098 (2008).
6. Di, C.-a., Zhang, F. & Zhu, D. Multi-Functional Integration of Organic Field-Effect Transistors (OFETs): Advances and Perspectives. *Advanced Materials* **25**, 313–330 (2013).
7. Salehi, A., Fu, X., Shin, D.-H. & So, F. Recent Advances in OLED Optical Design. *Advanced Functional Materials* **29**, 1808803 (2019).
8. Brabec, C. J., Distler, A., Du, X., Egelhaaf, H.-J., Hauch, J., Heumueller, T. & Li, N. Material Strategies to Accelerate OPV Technology Toward a GW Technology. *Advanced Energy Materials* **10**, 2001864 (2020).
9. Gurney, R. S., Lidzey, D. G. & Wang, T. A Review of Non-Fullerene Polymer Solar Cells: From Device Physics to Morphology Control. *Reports on Progress in Physics* **82**, 036601 (2019).
10. Kuei, B. & Gomez, E. D. Chain Conformations and Phase Behavior of Conjugated Polymers. *Soft Matter* **13**, 49–67 (2017).
11. Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics* **38** (1965).
12. Gedde, U. W. & Hedenqvist, M. S. *Fundamental Polymer Science* (Springer International Publishing, Cham, 2019).
13. *The Nobel Prize in Chemistry 1974* The Royal Swedish Academy of Sciences. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1974/press-release/> (1974).

14. *The Nobel Prize in Physics 1991* The Royal Swedish Academy of Sciences. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1991/press-release/> (1991).
15. Tremel, K. & Ludwigs, S. in *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices* (Hrsg. Ludwigs, S.) 39–82 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014).
16. Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **49**, 1218–1233 (2011).
17. Sirringhaus, H. *et al.* Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **401**, 685–688 (1999).
18. Nagai, M., Huang, J., Zhou, T. & Huang, W. Effect of Molecular Weight on Conformational Characteristics of Poly(3-Hexyl Thiophene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **55**, 1273–1277 (2017).
19. Jethwa, S. J., Madsen, M., Knudsen, J. B., Lammich, L., Gothelf, K. V. & Linderoth, T. R. Revealing the Structural Detail of Individual Polymers Using a Combination of Electrospray Deposition and UHV-STM. *Chemical Communications* **53**, 1168–1171 (2017).
20. *The Nobel Prize of Physics 1986* The Royal Swedish Academy of Sciences. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/press-release/> (1986).
21. Mena-Osteritz, E., Meyer, A., Langeveld-Voss, B. M. W., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W. & Bäuerle, P. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkyl-Thiophene)s: Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution. *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 2679–2684 (2000).
22. Grévin, B., Rannou, P., Payerne, R., Pron, A. & Travers, J. P. Multi-Scale Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Self-Organized Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Films. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 7097–7102 (2003).
23. Payerne, R., Brun, M., Rannou, P., Baptist, R. & Grévin, B. STM Studies of Poly(3-Alkylthiophene)s: Model Systems for Plastic Electronics. *Synthetic Metals* **146**, 311–315 (2004).
24. Ma, X., Guo, Y., Wang, T. & Su, Z. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Self-Assembled Poly(3-Hexylthiophene) Monolayer. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 014701 (2013).
25. Liu, S., Ma, X., Wang, B., Shang, X., Wang, W. & Yu, X. Investigation of the Effect of Thermal Annealing on Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers by Scanning Probe Microscopy: From Single-Chain Conformation and Assembly Behavior to the Interfacial Interactions with Graphene Oxide. *ChemPhysChem* **17**, 3315–3320 (2016).
26. McKeown, G. R., Fang, Y., Obhi, N. K., Manion, J. G., Perepichka, D. F. & Seferos, D. S. Synthesis of Macrocyclic Poly(3-Hexylthiophene) and Poly(3-Heptylselenophene) by Alkyne Homocoupling. *ACS Macro Letters* **5**, 1075–1079 (2016).

27. Caballero-Quintana, I., Maldonado, J.-L., Meneses-Nava, M.-A., Barbosa-García, O., Valenzuela-Benavides, J. & Bousseksou, A. Semiconducting Polymer Thin Films Used in Organic Solar Cells: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800499 (2019).
28. Li, J.-K., Shao, M.-Y., Yang, Z.-Y. & Guskova, O. The Merging Mechanisms of Poly(3-Hexylthiophene) Domains Revealed through Scanning Tunneling Microscopy and Molecular Dynamics Simulations. *Polymer* **191**, 122266 (2020).
29. Yamamoto, K., Ochiai, S., Wang, X., Uchida, Y., Kojima, K., Ohashi, A. & Mizutani, T. Evaluation of Molecular Orientation and Alignment of Poly(3-Hexylthiophene) on Au (111) and on Poly(4-Vinylphenol) Surfaces. *Thin Solid Films* **516**, 2695–2699 (2008).
30. Liu, Y.-F., Krug, K. & Lee, Y.-L. Self-Organization of Two-Dimensional Poly(3-Hexylthiophene) Crystals on Au(111) Surfaces. *Nanoscale* **5**, 7936 (2013).
31. Terada, Y., Choi, B.-K., Heike, S., Fujimori, M. & Hashizume, T. Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve. *Nano Letters* **3**, 527–531 (2003).
32. *The Nobel Prize in Chemistry 2002* The Royal Swedish Academy of Sciences. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/popular-information/> (2002).
33. Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015).
34. *Nano/Micro Biotechnology* (Hrsg. Endo, I. & Nagamune, T.) (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010).
35. Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society A* **280**, 383–397 (1964).
36. Valaskovic, G. A., Murphy, J. P. & Lee, M. S. Automated Orthogonal Control System for Electrospray Ionization. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **15**, 1201–1215 (2004).
37. Rauschenbach, S., Stadler, F. L., Lunedei, E., Malinowski, N., Koltsov, S., Costantini, G. & Kern, K. Electrospray Ion Beam Deposition of Clusters and Biomolecules. *Small* **2**, 540–547 (2006).
38. Ekvall, I., Wahlström, E., Claesson, D., Olin, H. & Olsson, E. Preparation and Characterization of Electrochemically Etched W Tips for STM. *Measurement Science and Technology* **10**, 11–18 (1999).
39. Hoffrogge, P., Kopf, H. & Reichelt, R. Nanostructuring of Tips for Scanning Probe Microscopy by Ion Sputtering: Control of the Apex Ratio and the Tip Radius. *Journal of Applied Physics* **90**, 5322–5327 (2001).
40. Rubinstein, M. & Colby, R. H. *Polymer Physics* 440 S. (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2003).
41. Fisher, M. E. Shape of a Self-Avoiding Walk or Polymer Chain. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 616–622 (1966).

42. McCulloch, B., Ho, V., Hoarfrost, M., Stanley, C., Do, C., Heller, W. T. & Segalman, R. A. Polymer Chain Shape of Poly(3-Alkylthiophenes) in Solution Using Small-Angle Neutron Scattering. *Macromolecules* **46**, 1899–1907 (2013).
43. Kratky, O. & Porod, G. Röntgenuntersuchung Gelöster Fadenmoleküle. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **68**, 1106–1122 (1949).
44. Ullner, M. & Woodward, C. E. Orientational Correlation Function and Persistence Lengths of Flexible Polyelectrolytes. *Macromolecules* **35**, 1437–1445 (2002).
45. Hsu, H.-P., Paul, W., Rathgeber, S. & Binder, K. Characteristic Length Scales and Radial Monomer Density Profiles of Molecular Bottle-Brushes: Simulation and Experiment. *Macromolecules* **43**, 1592–1601 (2010).
46. Ivanov, M., Gross, J. & Janke, W. Single-Chain Behavior of Poly(3-Hexylthiophene). *The European Physical Journal Special Topics* **226**, 667–681 (2017).
47. Schäfer, L. & Elsner, K. Calculation of the Persistence Length of a Flexible Polymer Chain with Short-Range Self-Repulsion. *The European Physical Journal E* **13**, 225–237 (2004).
48. Hsu, H.-P., Paul, W. & Binder, K. Standard Definitions of Persistence Length Do Not Describe the Local “Intrinsic” Stiffness of Real Polymer Chains. *Macromolecules* **43**, 3094–3102 (2010).
49. Mao, H., Xu, B. & Holdcroft, S. Synthesis and Structure-Property Relationships of Regioirregular Poly(3-Hexylthiophenes). *Macromolecules* **26**, 1163–1169 (1993).
50. Thankaraj Salammal, S., Dai, S., Pietsch, U., Grigorian, S., Koenen, N., Scherf, U., Kayunkid, N. & Brinkmann, M. Influence of Alkyl Side Chain Length on the In-Plane Stacking of Room Temperature and Low Temperature Cast Poly(3-Alkylthiophene) Thin Films. *European Polymer Journal* **67**, 199–212 (2015).
51. Gmucová, K., Nádaždy, V., Schauer, F., Kaiser, M. & Majková, E. Electrochemical Spectroscopic Methods for the Fine Band Gap Electronic Structure Mapping in Organic Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 15926–15934 (2015).
52. Lin, R., Wright, M., Chan, K. H., Puthen-Vettil, B., Sheng, R., Wen, X. & Uddin, A. Performance Improvement of Low Bandgap Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells by Incorporating P3HT. *Organic Electronics* **15**, 2837–2846 (2014).
53. Balko, J. *Strukturbildung und Kristallinität von Poly(3-Hexylthiophen) im Volumen und in dünnen Filmen* Diss. (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2015).
54. Dolynchuk, O. *Probencharakterisierung P3HT BASF, Interne Kommunikation* 2017.
55. Michaelson, H. B. The Work Function of the Elements and Its Periodicity. *Journal of Applied Physics* **48**, 6 (1977).

56. Hammer, R., Sander, A., Förster, S., Kiel, M., Meinel, K. & Widdra, W. Surface Reconstruction of Au(001): High-resolution Real-Space and Reciprocal-Space Inspection. *Physical Review B* **90** (2014).
57. Binnig, O., Rohrer, H., Gerber, C. & Stoll, E. Real-Space Observation of the Reconstruction of Au(100). *Surface Science* **144**, 321–335 (1984).
58. Marchini, S., Günther, S. & Wintterlin, J. Scanning Tunneling Microscopy of Graphene on Ru(0001). *Physical Review B* **76**, 075429 (2007).
59. Silva, C. C. *et al.* Valleys and Hills of Graphene on Ru(0001). *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 18554–18561 (2018).
60. Wong, S. L., Huang, H., Chen, W. & Wee, A. T. STM Studies of Epitaxial Graphene. *MRS Bulletin* **37**, 1195–1202 (2012).
61. Sutter, P. & Sutter, E. Microscopy of Graphene Growth, Processing, and Properties. *Advanced Functional Materials* **23**, 2617–2634 (2013).
62. Kröger, J., Néel, N., Wehling, T. O. & Brandbyge, M. Local Probes of Graphene Lattice Dynamics. *Small Methods* **4**, 1900817 (2020).
63. Joshi, S., Grigorian, S., Pietsch, U., Pingel, P., Zen, A., Neher, D. & Scherf, U. Thickness Dependence of the Crystalline Structure and Hole Mobility in Thin Films of Low Molecular Weight Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **41**, 6800–6808 (2008).
64. Zen, A. *et al.* Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **39**, 2162–2171 (2006).
65. Hiebel, F., Montemore, M., Kaxiras, E. & Friend, C. Direct Visualization of Quasi-Ordered Oxygen Chain Structures on Au(110)-(1 × 2). *Surface Science* **650**, 5–10 (2016).
66. Kohl, E. *Untersuchungen zur lokalen Struktur von Poly(3-hexylthiophen)-Molekülen auf der Au(001)-Oberfläche* Masterarbeit (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2015).
67. Förster, S. & Widdra, W. Structure of Single Polythiophene Molecules on Au(001) Prepared by *in Situ* UHV Electro Spray Deposition. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 054713 (2014).
68. SciPy 1.0 Contributors *et al.* SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods* **17**, 261–272 (2020).
69. (Hrsg. Joint Committee for Guides in Metrology) *JCGM 100:2008 - Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* 2008.
70. Herrema, J., Wildeman, J., van Bolhuis, F. & Hadziioannou, G. Synthesis and Crystal Structures of Two Dialkyl-Substituted Sexithiophenes. *Synthetic Metals* **60**, 239–248 (1993).
71. Prosa, T. J., Winokur, M. J., Moulton, J., Smith, P. & Heeger, A. J. X-Ray Structural Studies of Poly(3-Alkylthiophenes): An Example of an Inverse Comb. *Macromolecules* **25**, 4364–4372 (1992).

72. Poussigue, G. & Benoit, C. Dynamics of Polythiophene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 9547–9560 (1989).
73. Huang, D. M., Faller, R., Do, K. & Moulé, A. J. Coarse-Grained Computer Simulations of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunctions for Organic Photovoltaic Applications. *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 526–537 (2010).
74. Terada, Y., Miki, K., Fujimori, M., Heike, S., Suwa, Y. & Hashizume, T. Electronic Structure of a Polymer Nanowire on H-terminated Si(100). *Journal of Applied Physics* **97**, 124302 (2005).
75. Brinkmann, M. & Rannou, P. Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification. *Advanced Functional Materials* **17**, 101–108 (2007).
76. Dolynchuk, O., Schmode, P., Fischer, M., Thelakkat, M. & Thurn-Albrecht, T. Elucidating the Effect of Interfacial Interactions on Crystal Orientations in Thin Films of Polythiophenes. *Macromolecules* **54**, 5429–5439 (2021).
77. Wang, W., Alsmeier, J. H., Wolak, M. & Schlaf, R. Determination of the Charge Neutrality Level of Poly(3-Hexylthiophene). *The Journal of Chemical Physics* **138**, 054705 (2013).
78. Davis, R. J., Lloyd, M. T., Ferreira, S. R., Bruzek, M. J., Watkins, S. E., Lindell, L., Sehati, P., Fahlman, M., Anthony, J. E. & Hsu, J. W. P. Determination of Energy Level Alignment at Interfaces of Hybrid and Organic Solar Cells under Ambient Environment. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 1721–1729 (2011).
79. Lyon, J. *Fabrication and Analysis of Poly(3-Hexylthiophene) Interfaces Using Electrospray Deposition and Photoemission Spectroscopy* Masterarbeit (University of South Florida, 2007).
80. Paul, G., Kundu, B. & Pal, A. J. Voltage-Dependent Differential Conductance (dI/dV) Imaging of a Polymer:Fullerene Bulk-Heterojunction. *Organic Electronics* **59**, 27–31 (2018).
81. Bruchlos, K., Trefz, D., Hamidi-Sakr, A., Brinkmann, M., Heinze, J., Ruff, A. & Ludwigs, S. Poly(3-Hexylthiophene) Revisited – Influence of Film Deposition on the Electrochemical Behaviour and Energy Levels. *Electrochimica Acta* **269**, 299–311 (2018).
82. Zandvliet, H. J. & van Houselt, A. Scanning Tunneling Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2**, 37–55 (2009).
83. Singh-Miller, N. E. & Marzari, N. Surface Energies, Work Functions, and Surface Relaxations of Low-Index Metallic Surfaces from First Principles. *Physical Review B* **80**, 235407 (2009).
84. Darling, S. B. Isolating the Effect of Torsional Defects on Mobility and Band Gap in Conjugated Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 8891–8895 (2008).
85. Hammer, R. *Molekulare und elektronische Struktur ultradünner Alpha-Sexithiophen-Schichten auf Edelmetalleinkristalloberflächen* Diss. (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2015).

86. Thiele, C., Gerhard, L., Eaton, T. R., Torres, D. M., Mayor, M., Wulfhekel, W., Löhneysen, H. v & Lukas, M. STM Study of Oligo(Phenylene-Ethynylene)s. *New Journal of Physics* **17**, 053043 (2015).
87. Repp, J., Meyer, G., Stojković, S. M., Gourdon, A. & Joachim, C. Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Physical Review Letters* **94**, 026803 (2005).
88. Sohn, Y. *Two-Photon Photoelectron Emission Studies of Metal/Conjugated Polymer Interfaces* Diss. (University of British Columbia, Vancouver, 2004).
89. Feng, W., Lei, S., Li, Q. & Zhao, A. Periodically Modulated Electronic Properties of the Epitaxial Monolayer Graphene on Ru(0001). *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 24858–24864 (2011).
90. Stradi, D. *et al.* Electron Localization in Epitaxial Graphene on Ru(0001) Determined by Moiré Corrugation. *Physical Review B* **85**, 121404 (2012).
91. Borca, B. *et al.* Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene. *Physical Review Letters* **105**, 036804 (2010).
92. Wang, B., Günther, S., Wintterlin, J. & Bocquet, M.-L. Periodicity, Work Function and Reactivity of Graphene on Ru(0001) from First Principles. *New Journal of Physics* **12**, 043041 (2010).
93. Förster, S., Kohl, E., Ivanov, M., Gross, J., Widdra, W. & Janke, W. Polymer Adsorption on Reconstructed Au(001): A Statistical Description of P3HT by Scanning Tunneling Microscopy and Coarse-Grained Monte Carlo Simulations. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 164701 (2014).

Anhang

Verifizierung der STM-Kalibrierung am Beispiel von P3HT auf Ag(111)

Für die quantitative Auswertung von STM-Bildern ist eine Überprüfung der Kalibrierung notwendig. Dies ist besonders wichtig, wenn das Instrument bei verschiedenen Temperaturen betrieben werden kann, da die Auslenkung der Piezoelemente temperaturabhängig ist. Ein STM kann am besten durch die Messung einer bekannten atomaren Struktur im Messbereich des zukünftigen Experimentes kalibriert werden. Befinden sich solche Strukturen auch innerhalb der Messung kann ein Bild auch im später noch skaliert werden.

Für Messungen an der Ag(111)-Oberfläche im Bereich von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $1\ \mu\text{m}$ ist es schwer eine Kalibrierung festzulegen. Ag(111) besitzt keine Oberflächenrekonstruktion und in diesem Bereich konnten einzelne Silberatome nicht aufgelöst werden. Es gibt somit keine Referenz für die Bestimmung lateraler Maße. Für die Messserie vom 15.05.2018 bis 20.06.2018 wurde zum einen eine Referenzmessung auf Au(110) und zum anderen Messungen des Monomerabstandes von P3HT zum Kalibrieren verwendet. Der Monomerabstand kann anhand aufeinanderfolgender Seitenketten in einem *all-trans* Abschnitt ermittelt werden. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Seitenketten auf einer Seite entspricht dem doppelten Monomerabstand ($2 \cdot 0,39\ \text{nm} = 0,78\ \text{nm}$). Da STM-Bilder verschiedenen Drifteffekten durch Temperaturänderungen oder Messortverschiebungen ausgesetzt sein können, die zu linearen und nicht-linearen Verzerrungen führen, wurden für die Kalibrierung Kettenabschnitte ausgewählt, die nahe der Bildmitte liegen und parallel zur schnellen Scanrichtung. Die schnelle Scanrichtung ist von zeitabhängigen Drifteffekten deutlich weniger stark betroffen als die langsame Scanrichtung. In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis der Überprüfung der Kalibrierung bei 80 K aufgeführt. Die Abkürzung „RR“ steht für Rekonstruktionsreihen und „MA“ steht für Monomerabstand.

Messung	Objekt	Ist-Wert	Ist-Wert / Soll-Wert
ph_180201_STM_080.sxm	RR	0,744 nm	0,912
ph_180618_STM_050.sxm	MA	0,722 nm	0,926
ph_180618_STM_051.sxm	MA	0,707 nm	0,906
	MA	0,723 nm	0,927
ph_180613_STM_026.sxm	MA	0,699 nm	0,896
ph_180614_STM_021.sxm	MA	0,662 nm	0,849

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Abmessungen im Mittel um 10 % zu klein sind. Die Messdaten wurden um diesen Wert korrigiert. Damit kann die relative Messunsicherheit entlang der schnellen Scanrichtung auf 2 % und entlang der langsamen Scanrichtung auf unter 5 % geschätzt werden.

Herleitung der Unsicherheitsbestimmung

Differenz zweier Vektoren

$$u(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = \left(\frac{\sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}}{\sqrt{u(y_1)^2 + u(y_2)^2}} \right) \quad (1)$$

$$= \left(\frac{\sqrt{\frac{d_h^2}{3} + \frac{d_h^2}{3}}}{\sqrt{\frac{d_h^2}{3} + \frac{d_h^2}{3}}} \right) \quad (2)$$

$$= \left(\frac{\sqrt{\frac{2d_h^2}{3}}}{\sqrt{\frac{2d_h^2}{3}}} \right) \quad (3)$$

$$= \left(\frac{\sqrt{\frac{2}{3}d_h}}{\sqrt{\frac{2}{3}d_h}} \right) \quad (4)$$

Betrag der Vektordifferenz in 2D

$$r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (5)$$

$$u(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \sqrt{\left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right)^2 u(x)^2 + \left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right)^2 u(y)^2} \quad (6)$$

$$= \sqrt{\frac{x^2}{r^2} u(x)^2 + \frac{y^2}{r^2} u(y)^2} \quad (7)$$

$$= \sqrt{\frac{x^2}{r^2} c^2 + \frac{y^2}{r^2} c^2} \text{ mit } u(x) = u(y) = c = \sqrt{\frac{2}{3}d_h} \quad (8)$$

$$= \sqrt{\frac{c^2}{r^2} (x^2 + y^2)} \quad (9)$$

$$= \sqrt{\frac{c^2}{r^2} r^2} = c = \sqrt{\frac{2}{3}d_h} \quad (10)$$

Fehler des Mittelwertes

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (11)$$

$$u(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N u(x_i)^2}{N^2}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N u(x_i)^2} \quad (12)$$

Bildmaterial ohne Bildfilter

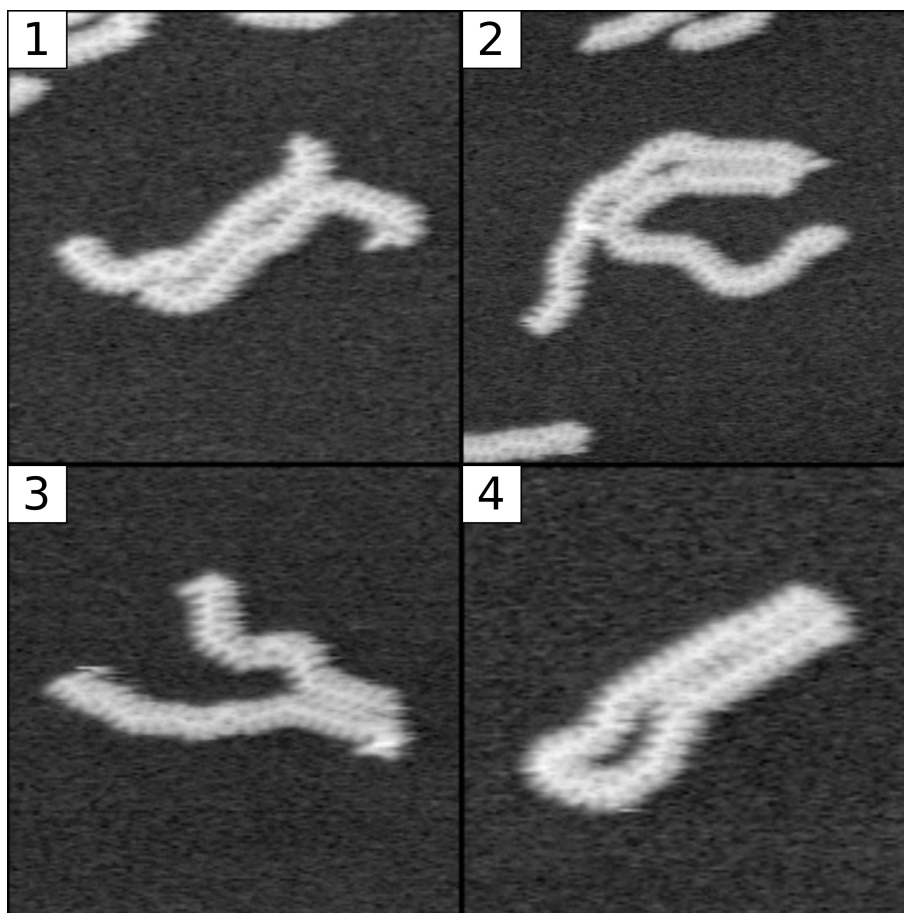


Abbildung A.1: STM-Aufnahme einzelner P3HT-Polymere in Kontaktsituationen. Aufnahmedetails: (1) 28 nm×28 nm (2) 34 nm×34 nm (3) 27 nm×27 nm (4) 24 nm×24 nm. Alle Aufnahmen wurden bei einer Tunnelspannung von 2 V und einem Tunnelstrom von 10 pA aufgenommen. Substrat Ag(111).

Orientierungskorrelationsfunktion für P3HT auf Au(001)

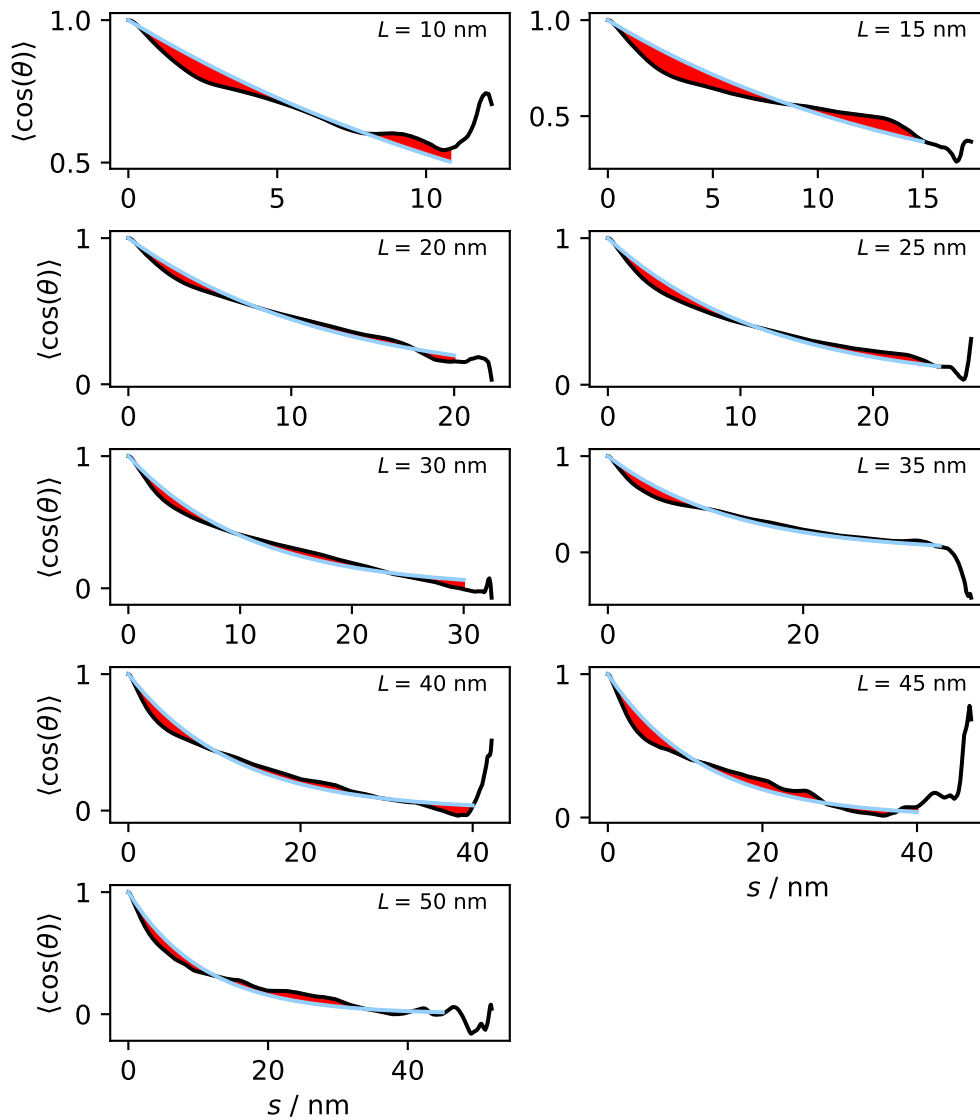


Abbildung A.2: Anpassungen der Korrelationsfunktion $\langle \cos(\theta) \rangle$ für P3HT auf Au(001) bei 300 K. Schwarze Linien symbolisieren die aus den experimentellen Pfaddaten bestimmte Korrelationsfunktion. Blaue Linien entsprechen einer Anpassung mit einer abklingenden Exponentialfunktion nach Gleichung 2.54. Rote Flächen heben Differenzen zwischen Anpassung und Messdaten hervor.

Projektionsfunktion für P3HT auf Au(001)

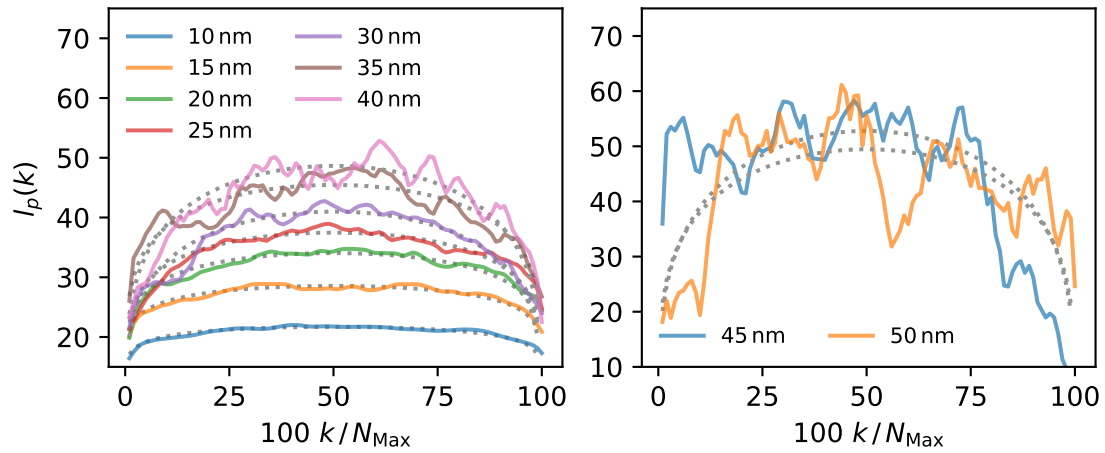


Abbildung A.3: Projektionsfunktion $l_p(k)$ in Abhängigkeit der Konturlänge L für P3HT auf Au(001) bei 300 K. Jede durchgezogene Kurve repräsentiert $l_p(k)$ (Formel 2.55) für eine bestimmte Konturlänge L . Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um eine Anpassung nach Formel 2.56. Bei k handelt es sich um den Index des Bindungsvektors. N_{max} ist die Bindungsanzahl.

Weiteres Beispiel für ein P3HT Agglomerat auf Au(001)

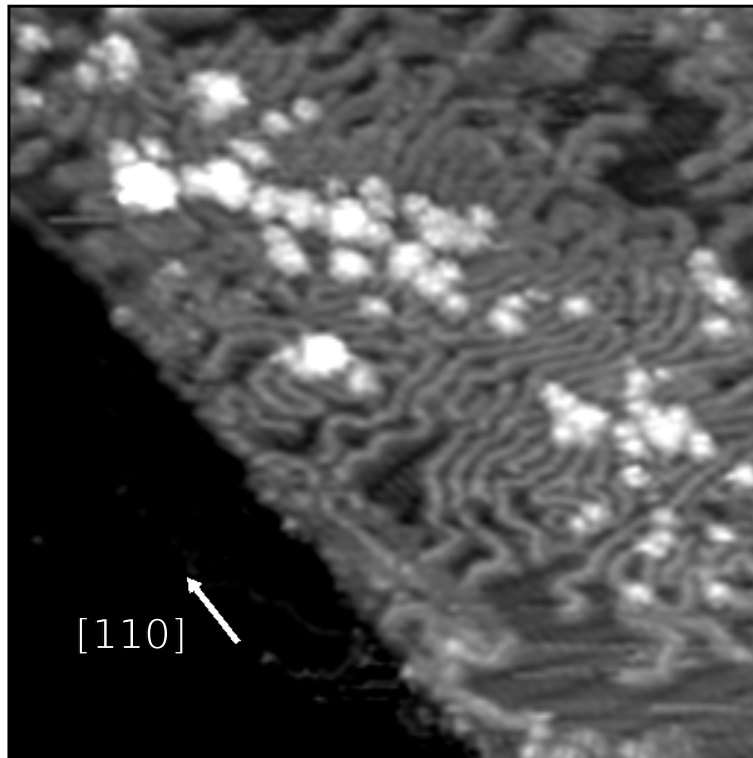


Abbildung A.4: STM-Aufnahme einer Ansammlung von P3HT-Oligomeren. Es finden sich parallel zueinander ausgerichtete Polymere, auch wenn ihre Konformationen kaum längere Abschnitte trans-konjugierter Monomere enthält (sondern nur kurze gerade Segmente). Die Ausrichtung der Polymere verläuft orthogonal zur [110]-Richtung. 75 nm×75 nm, 2 V, 50 pA, 80 K, Substrat Au(001).

Abbildung A.4 zeigt ein weiteres Beispiel. Die Darstellung bildet ein 75 nm × 75 nm großes Gebiet der Probe ab. Eine Stufenkante läuft diagonal durch das Bild und der Kontrast liegt allein auf der oberen Terrasse. Auf dieser befinden sich Polymere in kondensierter Phase. Sie sind überwiegend orthogonal zur Richtung der Rekonstruktionsreihen ausgerichtet. In Richtung der Stufenkante nimmt diese Ordnung ab. Im Zentrum der Struktur finden sich erneut Überlappungen von Polymeren. Die vielen Windungen der einzelnen Polymere sind deutlich zu erkennen. Eine große Anzahl von aufeinanderfolgenden trans-konjugierten Monomeren ist selten.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Polythiophen-Molekülen auf idealen Oberflächen* selbstständig angefertigt habe. Ich habe sie in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht in einem anderen Studiengang als Prüfungsleistung vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Zitate wurden kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Erik Schreck
Geburtsname: Kohl
Geburtsdatum: 10.05.1990
Geburtsort: Wolfen (jetzt Bitterfeld-Wolfen)
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch

Beruflicher Werdegang

seit 10. 2021 **Softwareentwickler und Berater**
price[it] GmbH in Halle

11. 2019 – 09. 2020 Elternzeit

07. 2015 – 12. 2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
am Institut für Physik der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg

Bildungsweg

seit 07. 2015 **Promotion** in Oberflächenphysik
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

10. 2012 – 05. 2015 **Masterstudium** „Medizinische Physik“
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: *Master of Science*

10. 2008 – 09. 2012 **Bachelorstudium** „Medizinische Physik“
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: *Bachelor of Science*

08. 2005 – 07. 2008 **Abitur**
Europagymnasium „Walter Rathenau“ in
Bitterfeld-Wolfen

Publikationsliste

1. Förster, S., Kohl, E., Ivanov, M., Gross, J., Widdra, W. & Janke, W. Polymer Adsorption on Reconstructed Au(001): A Statistical Description of P3HT by Scanning Tunneling Microscopy and Coarse-Grained Monte Carlo Simulations. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 164701 (2014)

Danksagung

Ich danke Prof. Wolf Friedrich Widdra für die Möglichkeit spannende Forschungen auf dem Gebiet der Oberflächenphysik durchzuführen und mir Raum für die Entwicklung meiner eigenen Fähigkeiten zu lassen. Natürlich möchte ich auch unserer Arbeitsgruppe für den immer fröhlichen und hilfsbereiten Umgang danken. Besonderer Dank gebührt Ralf Kulla, dessen bedingungslose Unterstützung viele Experimente erst technisch umsetzbar gemacht haben. In diesem Zuge bedanke ich mich auch bei den mechanischen und den elektronischen Werkstätten, die für mich häufig Reparaturen und kleine Kunstwerke angefertigt haben.

Für einen spannenden wissenschaftlichen Austausch und angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich auch bei unseren Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe von Prof. Wolfhard Janke in Leipzig und der Arbeitsgruppe Polymerphysik von Prof. Thomas-Thurn Albrecht bedanken. Als besonders schön, habe ich die Zusammenkünfte in der Graduiertenschule des Sonderforschungsbereiches TRR-102 empfunden. Dort habe ich nicht nur fachliche Kontakte, sondern auch echte Freundschaften schließen können. Für die tolle Organisation möchte ich bei dem Team um Ann-Kristin Flieger, Prof. Kai Saalwächter und Thomas Michael herzlich bedanken.

Von den vielen Freunden und Kollegen, die mich auf dieser Reise unterstützt haben, möchte ich mich noch einmal ganz herzlich insbesondere bei folgenden bedanken: Karl Michael-Schindler, René Hammer, Florian Schumann, Cheng-Tien Chiang, Stefan Förster, Oliver Krahn, Alexander Mook, Oleksandr Dolynchuk, Matthias Fischer, Martha Schulz, Peter Leube, Katharina Laaß, Theresa Simon, Johanna Amelung, Bettina Allner und Lukas Steinicke. Eine solche Liste kann natürlich nie vollständig sein.

Großer Dank gilt meinen Eltern und Schwiegereltern, die uns nicht nur während der Promotion, sondern auch bei der Betreuung unseres Sohnes Kayo, immer wieder tatkräftig unterstützt haben. Der größte Dank gilt uneingeschränkt meiner geliebten Ehefrau Berit. Ohne ihre Opferbereitschaft, Fürsorge und Liebe wäre diese Arbeit nicht zu einem Abschluss gekommen. Danke.