

# Einflüsse auf die molekulare Orientierung von Phthalocyaninen in dünnen Schichten

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Florian Latteyer

Tübingen  
2013

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2013  
Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas Chassé  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dines Christen

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>9</b>
1.1. Phthalocyanine und Organische Elektronik . . . . .	9
1.2. Motivation und Aufbau . . . . .	10
<b>2. Grundlegende Konzepte und Physikalische Eigenschaften</b>	<b>13</b>
2.1. Organische molekulare Halbleiter . . . . .	13
2.1.1. Elektronische und vibronische Eigenschaften . . . . .	13
2.1.2. Wachstum organischer Schichten . . . . .	16
2.1.3. Die flüssigkristalline Phase . . . . .	17
2.2. Schwingungsspektroskopien . . . . .	19
2.2.1. Grundlegendes Schwingungsmodell . . . . .	19
2.2.2. Abgeschwächte Totalreflexion . . . . .	20
2.2.3. Raman- und Resonanz-Raman-Effekt . . . . .	21
2.2.3.1. Der Raman-Effekt . . . . .	21
2.2.3.2. Resonanz-Raman-Effekt . . . . .	23
2.2.3.3. Auswahlregeln . . . . .	24
2.2.3.4. Die Messgeometrie . . . . .	24
2.2.4. Beschreibung molekularer Orientierung . . . . .	24
2.2.4.1. Gruppentheoretische Grundlagen . . . . .	24
2.2.4.2. Koordinatensysteme . . . . .	26
2.2.4.3. Rotationsmatrizen . . . . .	27
2.2.4.4. Ramantensoren . . . . .	28
2.2.4.5. Orientierungsanalyse mittels Raman-Spektroskopie .	30
2.2.4.6. Unterschiede der Koordinatensysteme . . . . .	35
2.3. UV/vis-Spektroskopie . . . . .	37
2.3.1. Molekulares Excitonenmodell . . . . .	38
2.4. Elektronenspektroskopien . . . . .	39
2.4.1. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	39
2.4.2. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie . . . . .	40
2.5. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	42
2.6. Quantenmechanische Methoden . . . . .	43

<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>45</b>
3.1. Materialien, Substrate und Präparation	45
3.1.1. Materialien	45
3.1.1.1. Phthalocyanine	45
3.1.1.2. Flüssigkristalline Phthalocyanine	47
3.1.2. Substrate	48
3.1.2.1. Metallsubstrate	48
3.1.2.2. Objektträger und Indiumzinnoxid - ITO	48
3.1.3. Präparation	49
3.1.3.1. Reinigung der Substanzen	49
3.1.3.2. Reinigung der Substrate	49
3.1.3.3. Präparation von Schichten	50
3.2. Methoden	52
3.2.1. Schwingungsspektroskopische Methoden	52
3.2.1.1. <i>ex situ</i> -Raman-Spektroskopie	53
3.2.1.2. <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie	54
3.2.1.3. IR-Spektroskopie	57
3.2.2. UV/vis-Spektroskopie	57
3.2.3. Photoelektronen-Spektroskopie	58
3.2.4. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie	58
3.2.5. Rasterkraftmikroskopie	58
3.3. Spektrenauswertung	58
<b>4. Dünne Schichten von MCIPcs auf Au- und ITO-Substraten</b>	<b>61</b>
4.1. Motivation	61
4.2. AlClPc und GaClPc auf Au(100)	62
4.3. AlClPc auf Au-Folie	67
4.4. AlClPc und GaClPc auf ITO	70
4.5. Lateral aufgelöste Orientierung, Strukturierung und Schichtdicke	72
4.6. Diskussion	75
4.7. Kurzzusammenfassung	78
<b>5. Orientierung und Reaktion mit Wasser von MCIPcs in dünnen Schichten</b>	<b>79</b>
5.1. Motivation	79
5.2. Reaktion von AlClPc mit Wasser	80
5.2.1. Spektroskopische Beobachtung der Reaktion von AlClPc	80
5.2.2. <i>In situ</i> -Reaktionsverfolgung und molekulare Orientierung	89
5.2.3. Einfluss der Reaktion auf die Morphologie	97
5.3. Reaktion von GaClPc mit Wasser	99
5.3.1. Spektroskopische Beobachtung der Reaktion von GaClPc	99
5.3.2. <i>in situ</i> -Reaktionsverfolgung und molekulare Orientierung	104
5.3.3. Einfluss der Reaktion auf die Morphologie	109

5.4.	Der Vergleich mit MnPc-Schichten . . . . .	112
5.4.1.	Elektronische Charakterisierung und Symmetrie . . . . .	112
5.4.2.	Spektroskopische Eigenschaften, Temperatureinfluss und Orientierung . . . . .	115
5.5.	Diskussion . . . . .	121
5.6.	Kurzzusammenfassung . . . . .	122
<b>6.</b>	<b>Wachstum und Orientierung von AlClPc-Schichten auf Ag- und Au-Folie</b>	<b>123</b>
6.1.	Motivation . . . . .	123
6.2.	Beobachtung des Wachstums mit optischer Spektroskopie . . . . .	123
6.3.	Schichten von AlClPc auf Ag- und Au-Folie . . . . .	126
6.3.1.	Wachstum- und Dünnschichteigenschaften . . . . .	127
6.3.1.1.	Die Grenzflächen von AlClPc/Au und AlClPc/Ag . . . . .	127
6.3.1.2.	Beobachtung des Wachstums mit <i>in situ</i> -Raman-Spektroskopie . . . . .	131
6.3.2.	Molekulare Orientierung auf Ag- und Au-Folie . . . . .	140
6.4.	Diskussion . . . . .	144
6.5.	Kurzzusammenfassung . . . . .	145
<b>7.</b>	<b>Anwesenheit elektrischer Felder während des Pc-Filmwachstums</b>	<b>147</b>
7.1.	Motivation . . . . .	147
7.2.	Grundlegende Betrachtungen . . . . .	147
7.3.	Orientierung nach Schichtwachstum bei Anwesenheit elektrischer Felder	150
7.4.	Diskussion . . . . .	156
7.5.	Kurzzusammenfassung . . . . .	158
<b>8.</b>	<b>Strukturerzeugung und Orientierung flüssigkristalliner Pcs</b>	<b>161</b>
8.1.	Motivation . . . . .	161
8.2.	Selbstorganisation und Orientierung von MPcR <sub>4</sub> <sup>aza</sup> . . . . .	161
8.2.1.	Charakterisierung der Mesophase . . . . .	161
8.2.2.	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	162
8.2.3.	Präparation und temperaturabhängige Orientierung . . . . .	163
8.3.	Strukturen, Selbstorganisation und Orientierung von ZnPcR <sub>8</sub> . . . . .	168
8.3.1.	Charakterisierung von ZnPcR <sub>8</sub> . . . . .	168
8.3.2.	Präparation und Strukturuntersuchung . . . . .	168
8.3.3.	Molekulare Ordnung innerhalb der Strukturen . . . . .	176
8.4.	Diskussion . . . . .	178
8.5.	Kurzzusammenfassung . . . . .	183
<b>9.</b>	<b>Charakterisierung und Orientierung halogenierter VOPcs in Schichten</b>	<b>185</b>
9.1.	Motivation . . . . .	185
9.2.	Charakterisierung, Wechselwirkung und Orientierung dünner Schichten	185
9.2.1.	Elektronische Charakterisierung . . . . .	186

---

9.2.2. Schwingungsspektroskopische Charakterisierung . . . . .	188
9.2.3. Wechselwirkung mit Komponenten der Luft . . . . .	191
9.2.4. Molekulare Orientierung von Schichten auf Au-Folie und SiO <sub>2</sub>	194
9.3. Diskussion . . . . .	198
9.4. Kurzzusammenfassung . . . . .	199
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>201</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>207</b>
A.1. Beispielhafte Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse . . . . .	207
A.2. Algorithmus zur Bestimmung der Orientierung . . . . .	210
A.3. Tabellen . . . . .	212
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>213</b>

# Bibliographische Beschreibung

Florian Latteyer,

## **Einflüsse auf die molekulare Orientierung verschiedener Phthalocyanine**

Eberhard Karls Universität Tübingen, Dissertation, 2013

228 S., 127 Abb., 22 Tab., 216 Lit.

Die hier vorgestellte Arbeit berichtet über polare, unpolare und flüssigkristalline Phthalocyanine und wie sich deren molekulare Orientierung relativ zur Substratoberfläche herstellen, modifizieren und bestimmen lässt. Es werden verschiedene Phthalocyanine, Methoden und Einflussparameter vorgestellt und diskutiert, da durch einfache chemische Änderungen am Grundgerüst neue chemische und physikalische Eigenschaften entstehen. Parameter wie die Natur des Substrates und äußere Einwirkungen wie die Temperatur beeinflussen die Orientierung und machen die Materialien interessant für die Anwendung in organischer Elektronik. Mit Bindungspartnern am Zentralatom entstehen Phthalocyanine mit permanenten Dipolmomenten, während der Austausch von H durch F oder Cl zu neuen Symmetrien oder Wechselwirkungen führen kann. Die Substitution an der Peripherie mit organischen Resten erzeugt dabei flüssigkristalline Eigenschaften. Durch diese Vielfalt können verschiedene Methoden wie Aufdampfen (im elektrischen Feld), dip-coating, spin-coating und doctor-blade-casting zum Einsatz kommen.

Durch Aufdampfen können dünne Schichten erzeugt werden, wobei sich liegende Moleküle auf einkristallinen Substraten (Au(100)), unterschiedliche Orientierungen auf polykristallinen Substraten (Ag und Au Folie) sowie ungeordnete Strukturen (SiO<sub>2</sub>, ITO) ausbilden. Legt man während diesem Aufdampfen ein elektrisches Feld an, so können bevorzugt stehende Strukturen mit polaren und unpolaren Phthalocyaninen erzeugt werden. Mittels doctor blade casting konnten  $\mu\text{m}$  große Strukturen hergestellt werden, die auch azimuthal orientiert sind. Die Form dieser Strukturen zeigt dabei eine Temperaturabhängigkeit. Durch tempern von aufgedampften MCIPc-Schichten an Luft können durch eine Reaktion mit Wasser  $\mu$ -(oxo)-Dimere entstehen. Im Falle von AlCIPc zeigt sich dabei keine Änderungen der Orientierung, während bei GaCIPc stehende Moleküle beobachtet werden. Unpolare Phthalocyanine zeigen hingegen lediglich einen Phasenübergang.

Zur Charakterisierung kommen optische, wie auch elektronische Spektroskopien zum Einsatz. Die Eigenschaften der dünnen Filme werden mit UV/vis-, XPS-, NEXAF- IR- und Raman-Spektroskopie untersucht sowie unterstützt mit bildgebenden Methoden wie AFM und Raman-imaging. Die Orientierung wird schwerpunktmäßig mittels Raman-Spektroskopie und beispielhaft mit NEXAFS-Daten diskutiert. Zusätzlich wurde ein in situ-Raman-Setup aufgebaut um zusätzlich Informationen während des Wachstums zu erhalten. Dabei kann etwa die Ausbildung der Davydov-Aufspaltung beobachtet werden.



# 1. Einführung

## 1.1. Phthalocyanine und Organische Elektronik

Die Entwicklung von Hochtechnologien wie Computern oder Smartphones beruht im Wesentlichen auf dem Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse an Grenzflächen und in dünnen Schichten. Die Entwicklung dieser Technologien basiert im Allgemeinen auf den Eigenschaften der verwendeten Moleküle oder Polymere. Mit der Entdeckung leitfähiger Polymere und der Entwicklung organischer molekularer Halbleiter sind Alternativen zur anorganischen Halbleitertechnologie, welche durch Si dominiert wird, aufgezeigt.<sup>[1]</sup> Organische halbleitende Polymere wie thiophenbasierte Polymere,<sup>[2,3]</sup> PPVs<sup>[2,4]</sup> oder PEDOT:PSS<sup>[5,6]</sup> sowie organische molekulare Halbleiter wie PTCDA,<sup>[7,8]</sup> Anthracen<sup>[9,10]</sup> und Perylen<sup>[11,12]</sup> werden derzeit intensiv für den Einsatz in organischer Elektronik diskutiert.

Zu der großen Klasse der organischen molekularen Halbleiter gehören auch die Phthalocyanine (Pc). Dabei handelt es sich um heterocyclische Moleküle, Derivate des Porphyrin, die formal aus vier Isoindoleinheiten aufgebaut sind. Das Phthalocyanin selbst besitzt in der Mitte, der sogenannten Kavität, Wasserstoffatome und damit  $D_{2h}$ -Symmetrie.<sup>[13]</sup> In diese Kavität lassen sich verschiedene Metallatome einsetzen. Um die planare Symmetrie zu erhalten, sind formal zweiwertige Metallatome, wie etwa Cu, Zn, Co, Fe oder Mn, deren Ionenradius nicht größer als die Kavität sein sollte, notwendig. Dadurch wird eine Symmetrieerhöhung zu  $D_{4h}$  erreicht.<sup>[13]</sup>

Werden die Zentralatome größer, wie etwa Pb oder La, so fügen sich diese, bedingt durch ihren großen Ionenradius, nicht mehr in die Kavität hinein sodass der Ring deformiert wird, was eine Symmetrierniedrigung zu  $C_{4v}$  zur Folge hat.<sup>[14]</sup> Dies gilt auch für formal drei- oder vierwertige Zentralatome wie Al, Ga, Ti oder V, welche dann an ein weiteres Atom wie O, F oder Cl gebunden sind, und ebenfalls  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzen. Dies führt zur Ausbildung eines permanenten Dipolmoments.<sup>[15,16]</sup>

Phthalocyanine besitzen als weiteren Vorteil, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht nur durch Variation des Zentralatoms angepasst werden können, sondern auch durch Substitution an der Peripherie.<sup>[13]</sup> Die Substitution erfolgt in der Regel symmetrisch, an 1,4- oder 2,3-Position, durch organische Substituenten.<sup>[13]</sup> Dies führt fast immer zu flüssigkristallinen Eigenschaften. Perfluorierte oder perchlorierte Systeme wie etwa  $ZnPcF_{16}$ <sup>[17]</sup> oder  $VOPcCl_{16}$  sind bekannt, wie auch Polymere,<sup>[13]</sup> annelierte<sup>[13,18]</sup> oder  $\mu$ -(oxo)dimere Phthalocyanine.<sup>[19–22]</sup>

Aufgrund dieser vielfältigen Strukturen und damit einstellbaren Eigenschaften werden Phthalocyanine als Komponenten für den Einsatz in der organischen Elektronik diskutiert. Sie können spezifisch für verschiedene elektronische Geräte synthetisiert

und optimiert werden. Im Allgemeinen treten Pcs als p-Typ-Halbleiter auf.<sup>[23]</sup> Sie werden insbesondere für den Einsatz in organischen Solarzellen,<sup>[4, 9, 10, 12]</sup> Feldeffekttransistoren (OFET)<sup>[9, 24–26]</sup> und Leuchtdioden (OLED)<sup>[12, 27]</sup> in Betracht gezogen. Beispiele hierfür sind CuPc bzw. CuPcF<sub>16</sub> für OFETs<sup>[24, 25]</sup>, ZnPc und AlClPc für Solarzellen<sup>[2, 28]</sup> oder CoPc für OLEDs.<sup>[27]</sup>

Die Effizienz hängt dabei von verschiedenen Parametern wie Präparation,<sup>[29]</sup> Wachstum,<sup>[30, 31]</sup> Morphologie,<sup>[15, 32–34]</sup> elektronischen Eigenschaften,<sup>[35–37]</sup> Excitonendiffusion,<sup>[38, 39]</sup> Grenzflächeneigenschaften,<sup>[8, 40–44]</sup> molekularer Orientierung<sup>[15, 31, 35, 45, 46]</sup> sowie post-deposition-Prozessen<sup>[20, 47]</sup> ab. Viele dieser Parameter sind experimentell zugänglich; eine große Anzahl an Arbeiten gibt Auskunft darüber, wie sich diese Parameter kontrollieren und optimieren lassen. Die Optimierung und Vereinfachung der Präparation ist dabei entscheidend. Kosten- und Energieeffizienz sowie einfache und nachhaltige Prozesse sind das Ziel. Während an der Peripherie nicht substituierte Pcs schlechte Löslichkeiten in gängigen Lösemitteln zeigen, trifft dies auf 1,4- bzw. 2,3-Phthalocyanine nicht zu. Deshalb ist ein geeigneten Mittelweg wichtig und verschiedene Ansätze werden in dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

## 1.2. Motivation und Aufbau

Die hier vorgestellte Arbeit umfasst Untersuchungen an dünnen Schichten von verschiedenen polaren, unpolaren und flüssigkristallinen Phthalocyaninen. Abb. 1.1 gibt einen skizziert dargestellten Überblick, welche Bereiche innerhalb oder außerhalb einer Schicht untersucht wurden. Im Fokus steht dabei die Untersuchung und Opti-

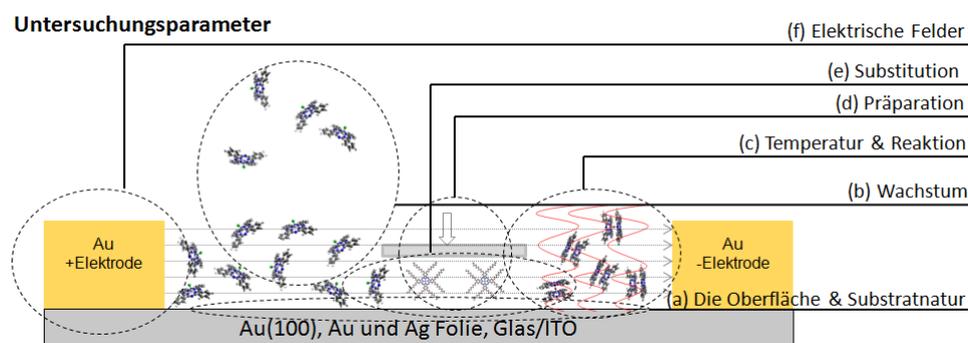


Abbildung 1.1.: Übersicht über verschiedene untersuchte Parameter. Die Nummerierung folgt weitestgehend der Kapitelreihenfolge.

mierung der molekularen Orientierung, was wiederum höhere Effizienz für organische Elektronik verspricht. Einflüsse wie Wachstum, Morphologie, Art der Präparation, die Art der Substitution des Pcs, Art des Substrates und temperaturabhängige Prozesse werden vorgestellt und diskutiert.

Dabei kommen verschiedene Präparations- und Messmethoden zum Einsatz, wobei der analytische Schwerpunkt auf der Raman-Spektroskopie liegt. Sie hat den Vorteil, dass sie schnell und außerhalb des UHVs einsetzbar ist. Hier wird zwischen *ex situ*-Raman-Spektroskopie unter Umgebungsbedingungen und *in situ*-Raman-Spektroskopie im UHV unterschieden. Modelle zur Beschreibung der molekularen Orientierung in isotropen und anisotropen Systemen sowie ihre Leistungsfähigkeit werden diskutiert. Um einzelnen Peaks die Schwingungsmode zuzuordnen wurden quantentheoretischen Methoden (DFT) verwendet. Die durch Raman-Spektroskopie ermittelten molekularen Orientierungen werden in Kombination mit NEXAFS Untersuchungen vertieft und verglichen. Um auch lateral unterschiedliche Orientierungen im Kontext von unterschiedlichen Schichtdicken zu diskutieren, werden Raman-Rastermessungen durchgeführt. Diese werden auch zur lateral aufgelösten Bestimmung von relativen Kristallinitäten und Strukturänderungen der Oberfläche eingesetzt. Unterstützend hierzu wird Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewendet.

Im Mittelpunkt stehen dabei einkristalline Substrate (Au(100)), polykristalline Substrate (Ag und Au) sowie raue Substrate (ITO, SiO<sub>2</sub>). Bei Au(100) handelt es sich um ein Modellsubstrat mit atomar glatter Oberfläche, während die polykristallinen Ag und Au Folien sowie ITO und SiO<sub>2</sub> von technischer Relevanz sind. Der Einfluss äußerer Parameter auf die Orientierung wird vorgestellt, wobei unterschiedliche Einflüsse wie folgt verwendet wurden: (i) mit und ohne den Einfluss elektrischer Felder, (ii) Präparation durch Tropfbeschichtung, Aufdampfen und Rakeln, (iii) die chemische Transformation von polaren Pcs, (iv) verschiedene Substitutionen sowie (v) unter Einfluss der Temperatur. Diese Parameter werden abschließend als zusammengefasst diskutiert.



## 2. Grundlegende Konzepte und Physikalische Eigenschaften

### 2.1. Organische molekulare Halbleiter

Die Eigenschaften organischer molekularer Halbleiter unterscheiden sich teils massiv von anorganischen. Grundlegende Konzepte und Eigenschaften dieser Klasse sowie deren Relevanz für die Anwendung sollen vorgestellt und erläutert werden. Zunächst werden diese Konzepte anhand der Klasse der Phthalocyanine diskutiert. In diesem Kontext werden Methoden und Modelle aufgezeigt, die es ermöglichen, diese Eigenschaften genauer zu untersuchen. Die hier vorgestellten Konzepte können auch Lehrbüchern entnommen werden, etwa Refs. [13, 48–58]

#### 2.1.1. Elektronische und vibronische Eigenschaften

Die elektronischen und vibronischen Eigenschaften eines Moleküls bestimmen sehr häufig seine Materialeigenschaften. Dabei spielen in Festkörpern neben den Eigenschaften der Elementarzelle auch die Eigenschaften der einzelnen Moleküle in dieser Elementarzelle eine Rolle. Beispiele von Strukturen der organischen molekularen Halbleiter der Klasse der Phthalocyanine sind in Abb. 2.1 dargestellt. Im Gegensatz

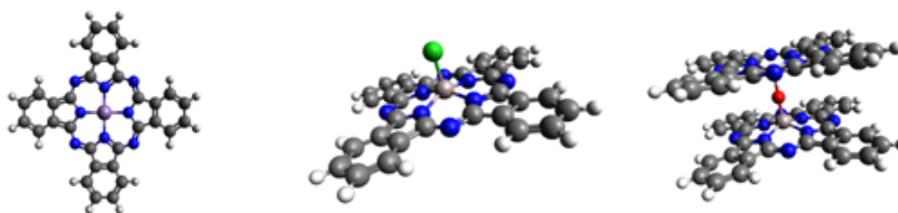


Abbildung 2.1.: Chemische Strukturen verschiedener Phthalocyanine. Links: Pc der Punktgruppe  $D_{4h}$  (Bsp. MnPc), Mitte: Pc der Punktgruppe  $C_{4v}$  (Bsp. AlClPc), Rechts:  $\mu$ -(oxo)dimer der Punktgruppe  $D_{4h}$  (Bsp. (PcAl)<sub>2</sub>O).

zu planaren Phthalocyaninen wie dem prominenten CuPc etwa ist bei AlClPc das Zentralatom noch an Cl gebunden. Dies führt dazu, dass das Zentralatom aus der Ebene angehoben und der Ring dadurch deformiert wird.<sup>[15]</sup> Relativ zur Planarität

macht dies ca.  $6^\circ$  für AlClPc (B3LYP/6-311++G\*\*), was auch aus der Literatur für solche Pcs bekannt ist.<sup>[59]</sup> Diese Deformation geht aus Abb. 2.1 deutlich hervor. Es folgt eine Symmetrierniedrigung von  $D_{4h}$  nach  $C_{4v}$ .

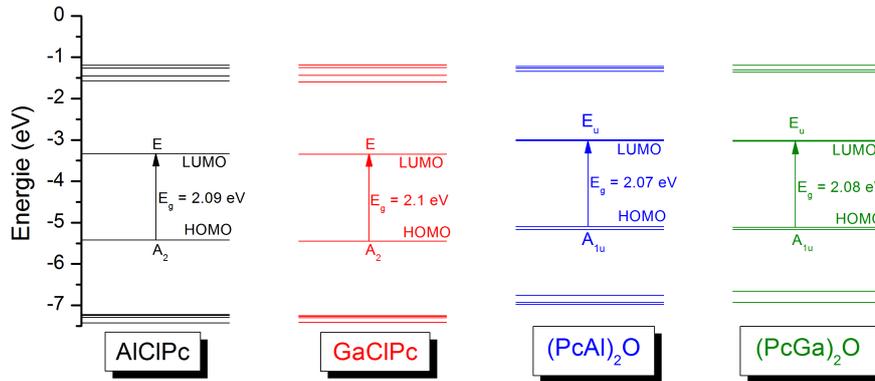


Abbildung 2.2.: Energieniveaudiagramm verschiedener Phthalocyanine (Strukturoptimierung auf B3LYP/6-311++G\*\* Niveau)

Die Orbitalgeometrie sowie das HOMO-LUMO-gap werden durch die Symmetrierniedrigung fast nicht beeinflusst. Ein Energieniveaudiagramm der Orbitale ist in Abb. 2.2 für verschiedene Phthalocyanine mit  $D_{4h}$  und  $C_{4v}$  dargestellt. Die Energieangaben beziehen sich auf das Vakuumniveau.

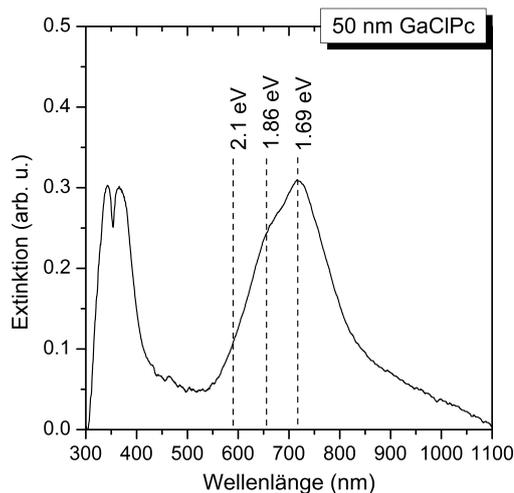


Abbildung 2.3.: Absorptionsspektrum einer 50 nm GaClPc Schicht auf  $SiO_2$ .

Wie in Abb. 2.2 zu erkennen ist, wird in der optischen Spektroskopie der Übergang der Phthalocyanine insgesamt immer im selben Bereich (ca. 2 eV) erwartet, obwohl die energetische Lage von HOMO und LUMO sich, etwa durch Dimerisierung, ändern, bleibt der Abstand konstant. Allgemein scheinen die berechneten HOMO-LUMO-gaps durch DFT Rechnungen leicht überschätzt zu werden, passen aber relativ gut zu den experimentellen Spektren (Abb. 2.3). Die Unterschiede können auf Wechselwirkungen im Festkörper zurück-

geführt werden (etwa durch Excitonenaufspaltung),<sup>[15,33,47,60]</sup> welche in einer Einzel-

molekülrechnung nicht berücksichtigt werden. Das experimentelle Absorptionsmaximum ist um ca. 0.24 eV zu höheren Wellenlängen verschoben. Aus den direkten Produkten für AlClPc/GaClPc ( $A_2 \times E = E$ ) und (PcAl)<sub>2</sub>O/(PcGa)<sub>2</sub>O ( $A_{1u} \times E_g = E_g$ ) ergibt sich, dass die Übergangsmomente in der x-y-Ebene liegen.<sup>[61]</sup> Es tritt nicht nur ein Signal auf, sondern ein Maximum mit einer Schulter.

Dabei handelt es sich um die sogenannte Davydov-Aufspaltung (hier  $\Delta E = 0.17$  eV). Dieses Aufspaltung resultiert aus der Kopplung der Übergangsmomente, in diesem Fall der  $\pi$ -Systeme, was auf eine Fischgrätenstruktur schließen lässt, wie sie in Abb. 3.1 dargestellt ist.<sup>[58]</sup>

Jedes Atom innerhalb eines Moleküls besitzt  $3N$  Freiheitsgrade, wobei  $N$  die Anzahl der Atome darstellt. Nun bewegen sich diese Atome nicht einzeln in einem Molekül, sondern als Ganzes. Zusätzlich kann dieses Molekül ebenfalls um die drei Hauptachsen rotieren. Es ergeben sich für nicht-lineare Moleküle  $3N - 6$  interne Schwingungen. Diese Schwingungen können durch Normalkoordinatenanalyse auf die einzelnen irreduziblen Darstellungen aufgeteilt und dann weiter auf IR- und Raman-Aktivität separiert werden. Das Verfahren hierzu wird in Kap. 2.2.4.1 vorgestellt. Die Aufspaltung für die untersuchten Moleküle ist:

$$\Gamma_{irr}(MXPc) = 23A_1 + 19A_2 + 21B_1 + 21B_2 + 42E \quad (2.1)$$

$$\Gamma_{irr}(ZnPcR_8) = 56A_{1g} + 55A_{2g} + 56B_{1g} + 56B_{2g} + 79E_g \quad (2.2)$$

$$+ 39A_{1u} + 41A_{2u} + 40B_{1u} + 40B_{2u} + 112E_u \quad (2.3)$$

$$\Gamma_{irr}(MPcR_4^{aza}) = 67A_1 + 141A_2 + 166B_1 + 143B_2 + 308E \quad (2.4)$$

$$\Gamma_{irr}((PcM)_2O) = 14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + 13E_g \quad (2.5)$$

$$+ 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 28E_u$$

Die Aufteilung auf IR- und Raman-Aktivität kann dabei den Charaktertafeln entnommen werden. Es können jedoch zusätzlich zu den internen Schwingungen externe Moden, welche durch Anregung von Gitterschwingungen entstehen, auftreten. Diese Festkörperschwingungen werden als Phononen bezeichnet.

Ist die Elementarzelle bekannt, so kann aus der Punktgruppe der Einheitszelle und der Anzahl darin befindlicher Moleküle die Anzahl der Phononenmoden bestimmt werden, etwa für (PcAl)<sub>2</sub>O ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ).<sup>[19]</sup> Für diesen Festkörper werden 342 Schwingungen der Elementarzelle berechnet. 339 davon sind interne Schwingungen, und folglich 3 Phononenmoden. Wenn man für MClPcs ähnliche Kristallstrukturen wie für TiOPc erwartet, so kann eine Raumgruppe von  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  erwartet werden<sup>[62]</sup>. Dementsprechend werden in diesem Fall 21 Phononen in den Spektren zu beobachten sein.

Abb. 2.4 zeigt beispielhaft ein Raman- und IR-Spektrum von AlClPc, dessen Moden mit korrespondierender Symmetrie durch quantentheoretische Methoden für wichtige Banden zugeordnet sind. Die Spektren der zwei Methoden haben lediglich A<sub>1</sub>- und E-Moden gemeinsam wobei die A<sub>1</sub>-Moden im Raman-Spektrum besonders intensiv sind und die E-Moden nur sehr geringe Intensitäten besitzen. Im IR-Spektrum

beobachtet man das genaue Gegenteil. Das erschließt sich, wenn man die Richtung dieser Schwingungen betrachtet (vgl. Tab 2.1). Die Änderung der Polarisierbarkeit ist in  $z$ -Richtung am größten (M-Cl). Der Polarisierbarkeitstensor der  $A_1$ -Moden besitzt

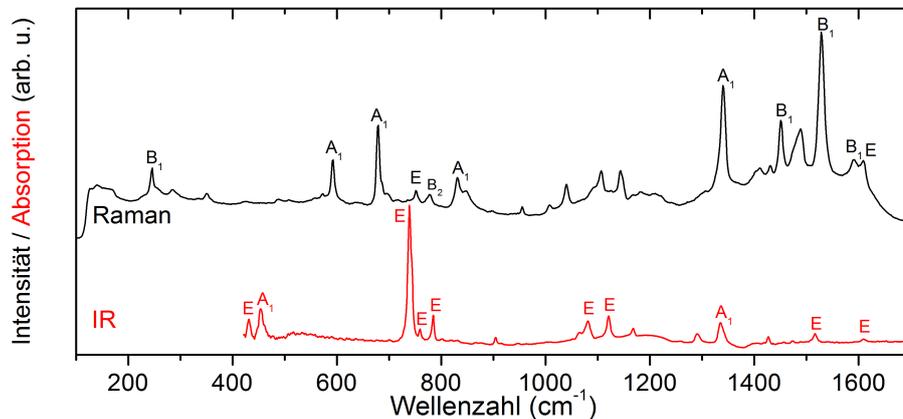


Abbildung 2.4.: Raman- und IR-Spektrum mit Symmetriezuordnung eines AlClPc-Films.

einen Beitrag in diese Richtung was bedeutet, dass sie mit Raman-Spektroskopie angeregt werden können. Die Änderung des Dipolmoments entlang der  $z$ -Richtung ist jedoch klein gegenüber den Änderungen in  $xy$ -Ebene, was die Unterschiede qualitativ erklärt.

### 2.1.2. Wachstum organischer Schichten

Das Wachstum von organische Schichten durch Abscheidung aus der Gasphase ist ein komplexer Prozess, der von vielen Parametern abhängt wie etwa dem Substrat oder der Aufdampftrate.<sup>[63,64]</sup> Prinzipiell können bei der Adsorption Chemisorption und Physisorption unterschieden werden. Landet ein Molekül auf einer Oberfläche, kann es an dem auftreffenden Ort liegen bleiben, durch Diffusion über die Oberfläche wandern oder über Treppen und Kanten hüpfen. Thermodynamische und kinetische Einflüsse spielen dabei eine Rolle, welcher Prozess der dominierende ist. Dabei kann das Wachstum der Schicht unterschiedlich ablaufen:<sup>[65]</sup>

- Lagenwachstum: Wird auch als Frank van der Merve Wachstum bezeichnet. Der Film wächst Lage für Lage auf. Dieses Wachstum tritt bevorzugt auf, wenn die Wechselwirkung innerhalb der Schichten schwächer ist als zwischen Substrat und Aufwachsendem (Adhäsion).
- Inselwachstum: Auch bekannt als Vollmer-Weber-Wachstum. Dabei ist die Wechselwirkung der aufkommenden Moleküle untereinander stärker als zum Substrat. Dies führt dazu, dass sich keine geschlos-

senen Schichten ausbilden, sondern inselförmig auf dem Substrat aufwachsen (Kohäsion).

- Lagen- und Inselwachstum: Das Wachstum ist benannt nach Stranski und Krastanov. Hierbei handelt es sich um ein kombiniertes Lagen- und Inselwachstum. Zumeist bildet sich erst eine geschlossene Lage aus, auf der weitere Inseln wachsen. Denn für neuankommende Moleküle können die Adhäsionskräfte kleiner sein als die Kohäsionskräfte und damit inselförmiges Wachstum begünstigen.

Die drei Wachstumsprozesse sind in Abb. 2.5 illustriert. Die Wachstumsarten können mithilfe von XPS beobachtet werden, indem man die Abschwächung des Substratsignals verfolgt.<sup>[66]</sup> Das Wachstum durch Kristallisation aus Lösungen verläuft dagegen

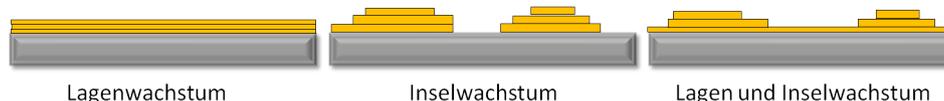


Abbildung 2.5.: Darstellung der einzelnen Wachstumsarten.

unterschiedlich. Prinzipiell müssen homogene und heterogene Kristallisation unterschieden werden. Die Triebkraft dieser Kristallisation ist die Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Kristallphase, nach

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad (2.6)$$

$$\Delta\mu = kT \cdot \ln S \quad (2.7)$$

$\Delta\mu$  ist hier die Differenz der chemischen Potentiale der Lösung (s) und des Ausgeschiedenen (c), S ist das Übersättigungsverhältnis ( $S = C/C_e$ ) wobei C und  $C_e$  die aktuellen bzw. die Konzentration im Gleichgewicht darstellen. Ist  $S < 1$ , so ist die Lösung untersättigt, bei  $S = 1$  gesättigt und bei  $S > 1$  übersättigt. Ist die Lösung übersättigt, etwa wenn das Lösemittel verdunstet, beginnt die Kristallisation. Dabei wird eine Kristallisationsarbeit  $W(n)$  verrichtet, die durch die Triebkraft und effektive Überschussenergie  $\Phi(n)$

$$W(n) = -n\Delta\mu + \Phi(n) \quad (2.8)$$

aufgebracht wird.<sup>[67]</sup>

### 2.1.3. Die flüssigkristalline Phase

Der Effekt, dass eine Phase zwischen flüssig und fest existiert, wurde bereits 1888 von Reinitzer entdeckt. Die Renaissance der Flüssigkristalle fand erst in den 1960er statt, als Ferguson und Heilmeyer Strategien für technische Anwendungen erforschten. Die flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, dass die Fernordnung innerhalb einer Flüssigkeit in einem gewissen Temperaturbereich teilweise nicht verloren geht.<sup>[68]</sup>

Diese Phase wird auch als Mesophase bezeichnet. In dieser Phase sind die Eigenschaften von Flüssigkeiten (etwa das Fließverhalten) und Festkörpern (etwa optische Eigenschaften) nebeneinander existent. Dabei können zwei Arten von Flüssigkristallen unterschieden werden: Thermotrope und Lyotrope. Thermotrope Flüssigkristalle ändern ihre Phase durch Temperaturänderung, während lyotrope auf Zusätze von Tensiden basieren, die zu Aggregation führen. Bei den hier diskutierten Flüssigkristallen handelt es sich um Thermotrope.<sup>[68]</sup>

Innerhalb der Thermotrope werden verschiedene Formen unterschieden. Diskoten, scheibenförmige Moleküle, und Kalamiten, stäbchenförmige Moleküle. Phthalocyanine gehören in die Klasse der Diskoten. Die verschiedenen Phasen (nematisch  $D_D$ ,

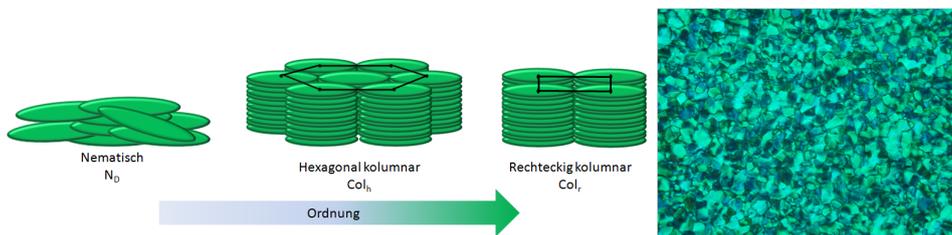


Abbildung 2.6.: Links: Verschiedene Phasen, die bei diskotischen Molekülen auftreten können, angelehnt an Ref. [69]. Rechts: Aufnahme der flüssigkristallinen Phase von  $\text{ZnPcR}_4^{\text{aza}}$  mit einem Polarisationsmikroskop<sup>[70]</sup> bei  $180^\circ\text{C}$ .

columnar hexagonal  $\text{Col}_h$ , columnar rectangular  $\text{Col}_r$ ) sind in Abb 2.6 links veranschaulicht. Rechts ist die optische Textur der  $\text{Col}_h$ -Phase von  $\text{ZnPcR}_4^{\text{aza}}$  zu sehen. Nematische Phasen besitzen den geringsten Ordnungsgrad. Häufig ordnen sich Diskoten allerdings stäbchenförmig an, weshalb kolumnare Phasen die Regel sind.<sup>[68]</sup> Die Ordnung innerhalb einer nematischen Phase kann mithilfe von Gl. (2.9)<sup>[71]</sup>

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.9)$$

in Bezug auf einen Direktor  $\vec{n}$  bestimmt werden, wobei  $S = 1$  ein hochgeordnetes System angibt und  $S = 0$  auf eine fehlende Vorzugsorientierung schließen lässt. Die Anwendung von Flüssigkristallen hat heute bereits in Displays (LCD) große Bedeutung. Dennoch sind andere organische Elektroniken realisierbar. Abb. 2.7 zeigt eindrucksvoll, wie die Orientierung der kolumnaren Phasen für unterschiedliche organische Elektroniken realisiert werden kann.<sup>[68]</sup> Links ist der Aufbau einer Leuchtdiode dargestellt, bei der Donator und Akzeptor aufeinander entlang der Substratnormalen orientiert sind (planar heterojunction), während mittig die Ladungsträgerrekombination unter Emission von Licht stattfindet. Die Darstellung in der Mitte zeigt schematisch eine Solarzelle, wobei die Generierung der Excitonen im Donator stattfindet und ein Loch-Elektron-Transport ebenfalls parallel zur Substratachse zu den

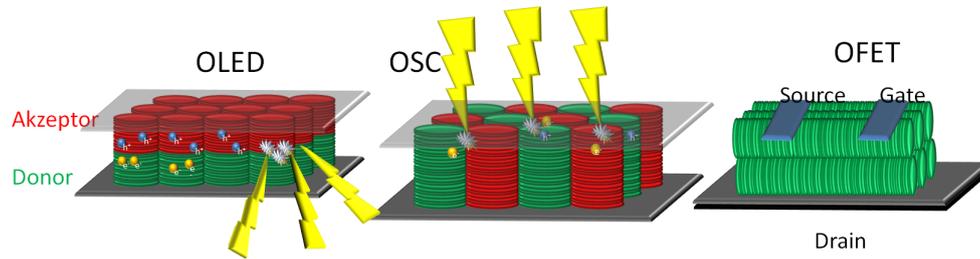


Abbildung 2.7.: Von Links nach Rechts: Schematischer Aufbau einer Leuchtdiode, Solarzelle und Feldeffekttransistor, angelehnt an Ref. [68].

Elektroden erfolgt. Eine um  $90^\circ$  verkippte Orientierung ist für Feldeffekttransistoren, in Abb.2.7 rechts, gewünscht.

## 2.2. Schwingungsspektroskopien

Schwingungsübergänge können durch die zwei verbreitetsten Methoden, IR- und Raman-Spektroskopie, untersucht werden. Die grundlegenden Prozesse unterscheiden sich dabei. Diese Prozesse sollen im Folgenden kurz vorgestellt und erläutert werden.

### 2.2.1. Grundlegendes Schwingungsmodell

Ein Teil der Energie eines Moleküls steckt in seinen Schwingungen. Die Beschreibung einer Molekülschwingung kann durch das sehr einfache Modell des harmonischen Oszillators veranschaulicht werden. Schwingungen in einem Molekül können durch Absorption von Photonen mit einer Wellenlänge im Bereich von 1 - 50 ( $\mu\text{m}$ ) angeregt werden. Für das Absorptionsverhalten kann das Lambert-Beersche-Modell herangezogen werden. Eine Probe, in flüssiger Form in einer Küvette mit der Dicke  $d$  oder ein fester Film mit der Schichtdicke  $d$ , absorbiert einen Teil der einfallenden Intensität  $I$ . Unter Berücksichtigung von Absorptionskoeffizient und Konzentration kann

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.10)$$

hergeleitet werden.<sup>[52]</sup>

Betrachtet man eine Schwingung aus quantentheoretischer Sicht, so ergeben sich für die potentielle und kinetische Energie keine kontinuierlichen Werte. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Leiteroperatoren (Orts- und Impulsoperator) nicht kommutativ sind. Daraus ergibt sich eine Quantisierung der Schwingungsenergieeigenwerte (Schwingungsquantenzahl  $v$ ) für den harmonischen Oszillator gemäß

$$E_{vib} = \hbar \cdot \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.11)$$

mit einer Nullpunktenergie von  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ . Die Probleme bei diesem Modell wiegen jedoch schwer. Es sagt nicht nur Kernfusion voraus (da die Potentialkurve die Ordinate schneidet), sondern auch, dass Moleküle nicht dissoziieren, da stets derselbe Energiequant absorbiert wird. Um diese Probleme zu korrigieren, wurde der anharmonische Oszillator in Form des Morse-Potentials empirisch eingeführt:

$$V = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2 \quad (2.12)$$

Auf eine Darstellung des Einflusses der Rotation wird an dieser Stelle verzichtet, da in fester Phase Rotationsseitenbanden nicht aufgelöst werden können.<sup>[52]</sup>

Damit eine Schwingung überhaupt beobachtet werden kann, müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein. Die kritischste dieser Bedingungen ist, dass sich das elektrische Dipolmoment ( $\mu_{el} = q \cdot d$ ) ändern muss. Weiterhin muss die Energie des einfallenden Photons direkt dem Unterschied der beteiligten Energieniveaus entsprechen, zwischen welchen der Übergang stattfindet und das Übergangsmoment muss von 0 verschieden sein; zusammengefasst sind diese:

- Die Resonanzbedingung muss erfüllt sein:  $\Delta E = h \cdot \nu$
- Das elektrische Dipolmoment muss sich ändern  $\frac{d\mu}{dq_i} \neq 0$
- Das Übergangsmoment muss von 0 verschieden sein  $R_{fi} \neq 0$
- $\Delta v = \pm 1$

Ob eine bestimmte Schwingung IR-aktiv ist, lässt sich besonders einfach mit Hilfe der Gruppentheorie bestimmen. Ist  $\Gamma_2 \times \Gamma_1 \supseteq \Gamma_{\mu_{x,y,z}}$ , wovon mindestens eine Komponente  $(x,y,z) \neq 0$  sein muss, so handelt es sich um eine IR-aktive Schwingung.<sup>[49]</sup>

### 2.2.2. Abgeschwächte Totalreflexion

Eine Möglichkeit, mit IR-Strahlung oberflächenempfindlich zu arbeiten ist die ATR-Technik (attenuated total reflection). Dieser Effekt basiert im Wesentlichen auf dem Gesetz von Snellius, dass einfallendes Licht zum Lot hin ( $n_1 < n_2$ ) oder weg ( $n_1 > n_2$ ) gebrochen wird. Daraus kann der Winkel für Totalreflexion bestimmt werden:

$$\alpha_T = \arcsin \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2.13)$$

Man strahlt auf einen ATR-Kristall unter diesem Winkel ein, damit sich eine stehende Welle im Kristall aufbaut, die durch Interferenz des ein- und ausfallenden Lichtstrahls entsteht. Aufgrund der Stetigkeitsbedingungen verschwindet die Welle nicht abrupt an der Phasengrenze des ATR-Kristalls, sondern dringt ein wenig in sie hinein (Goos-Hänchen-Effekt). Das elektrische Feld fällt nicht sofort auf 0 ab, sondern erfährt eine Querdämpfung, welche als evaneszente Welle bezeichnet wird. Auf eine genaue Ableitung wird hier verzichtet.<sup>[52]</sup> Eine evaneszente Welle lässt sich durch einen exponentiellen Abfall ihrer Feldstärke beschreiben, deren Eindringtiefe gemäß

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.14)$$

beschrieben werden kann. Man erkennt, dass größere Wellenlängen tiefer in die Probe eindringen können. Daher kann eine Abschwächung der Absorption innerhalb eines IR-Spektrums von kleinen zu hohen Wellenzahlen beobachtet werden, was nicht zwangsläufig mit dem Absorptionsvermögen in Verbindung gebracht werden kann, sondern lediglich auf eine geringere Eindringtiefe zurückzuführen ist. Im Bereich von 4000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  kann das IR-Spektrum als oberflächenempfindlich gewertet werden, während im Bereich von  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  eher die Information einer Schicht enthalten ist. Abb. (2.8) veranschaulicht den Strahlengang des ATR-Prozesses.

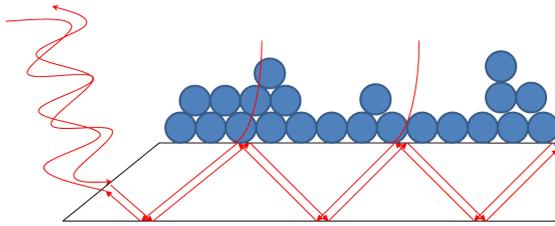


Abbildung 2.8.: Abbildung eines ATR-Kristalls mit einfallender, evaneszenter und ausfallender Welle.

### 2.2.3. Raman- und Resonanz-Raman-Effekt

#### 2.2.3.1. Der Raman-Effekt

Der Raman-Effekt, 1923 von Smekal vorhergesagt und 1928 von C.V. Raman experimentell bestätigt, war lange Zeit unbedeutend aufgrund der Tatsache, dass für seine Beobachtung sehr intensive und monochromatische Energiequellen zur Verfügung stehen müssen. Der Durchbruch gelang mit der Erfindung des Lasers. Der Raman-Effekt basiert, anders als die IR-Absorption, im Wesentlichen darauf, dass sich während einer Schwingung die Polarisierbarkeit  $\alpha$  unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ändert, was ein induziertes Dipolmoment zur Folge hat:

$$\mu_i = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.15)$$

Dabei ist die Polarisierbarkeit ein Tensor zweiter Ordnung:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Entwickelt man nun die Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung in einer Taylor-Reihe und setzt diese in Gl. (2.15) ein, erhält man nach Nutzung der trigonometrischen Identität

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu - \nu_v) t) + \cos(2\pi(\nu + \nu_v) t)] \quad (2.17)$$

Hier kann man insgesamt drei Beiträge erkennen. Der erste Teil von Gl. (2.17)

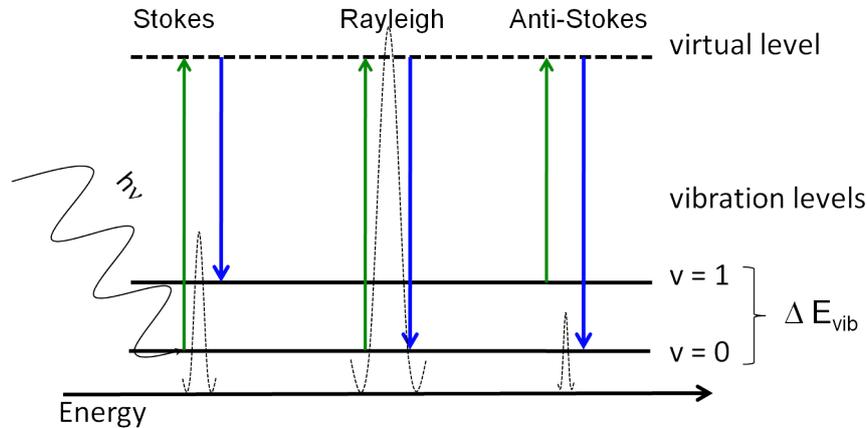


Abbildung 2.9.: Der Raman-Prozess mit Stokes-, Rayleigh-, und Anti-Stokes-Streuung.

beschreibt eine elastische Streuung ohne Energieaustausch, welche auch als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Im letzteren Teil erkennt man zwei unterschiedliche Terme, welche als  $\nu_0 \pm \nu_v$  zusammengefasst werden können. Verliert das gestreute Photon an eine Schwingung Energie, so spricht man von Stokes-Streuung, gewinnt es hingegen Energie, so bezeichnet man dies als Anti-Stokes-Streuung. Können beide Streuungen beobachtet werden, so kann gemäß einem Zwei-Energie-Niveau-System etwa die Temperatur auf einer Probe abgeschätzt werden:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{(\omega_L + \omega_v)^4}{(\omega_L - \omega_v)^4} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.18)$$

Mit  $(\omega_L + \omega_v)^4 / (\omega_L - \omega_v)^4$  wird die Wellenlängenabhängigkeit berücksichtigt.<sup>[72]</sup>

Die gestreute Intensität einer Ramanbande hängt dabei von verschiedenen Parametern wie etwa  $\nu^4$  und auch der molekularen Orientierung ab (welche durch  $\alpha$  enthalten ist).<sup>[48]</sup>

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 C^4} \cdot I_0 (v_0 - v_v)^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.19)$$

Der Raman-Prozess ist in einem Energieniveauschema veranschaulicht (Abb. 2.9). Die quantentheoretische Beschreibung der Energieniveaus kann dabei analog zum harmonischen Oszillator gemäß Gl. (2.11) erfolgen.<sup>[48]</sup>

Nimmt man jedoch an, dass die Moleküle im beobachteten System willkürlich orientiert sind, wie es in Flüssigkeiten oder Gasen der Fall ist, stellt die Polarisierbarkeit einen Mittelwert dar, da sie von der Richtung unabhängig ist. Der Tensor lässt sich dabei in drei invariante Terme zerlegen, die isotrope mittlere Polarisierbarkeit ( $\Sigma^0$ )

sowie einen symmetrischen ( $\Sigma^2$ ) und anti-symmetrischen ( $\Sigma^1$ ) Teil, für die gilt:

$$\bar{\alpha}_{ij}^2 = \sum_K C_{ij}^K \Sigma^K \quad (2.20)$$

$$\Sigma^0 = \frac{1}{3} |\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}|^2 \quad (2.21)$$

$$\Sigma^1 = \frac{1}{2} \left( |\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} - \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} - \alpha_{xz}|^2 \right) \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^2 = \frac{1}{2} \left( |\alpha_{xy} + \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} + \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} + \alpha_{xz}|^2 \right) \\ + \frac{1}{3} \left( |\alpha_{xx} - \alpha_{yy}|^2 + |\alpha_{yy} - \alpha_{zz}|^2 + |\alpha_{zz} - \alpha_{xx}|^2 \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass während des gewöhnlichen Raman-Effektes  $\Sigma^1 = 0$  und das Depolarisationsverhältnis unabhängig von der Streurichtung ist (wenn die einfallende Strahlung in eine Richtung polarisiert ist) und zwischen  $0 < \rho < 3/4$  für nicht totalsymmetrische Banden liegt.<sup>[48,50]</sup> Die Diskussion für Festkörper wird in Kap. 2.2.4.5 vorgestellt.

### 2.2.3.2. Resonanz-Raman-Effekt

Resonanzeffekte treten auf, wenn die Wellenlänge des anregenden Lasers direkt in das optische gap eines Materials einstrahlt. Diese Effekte können mit einer zeitabhängiger Störungstheorie berücksichtigt werden, indem die angeregten Zustände in Paaren zusammengefasst werden. Die Intensität eines solchen Prozesses kann auch mit Gl. (2.19) wiedergegeben werden. Allerdings muss hierfür eine Übergangspolarisierbarkeit bestimmt werden gemäß:<sup>[73]</sup>

$$\alpha_{\rho\sigma} = k \sum_I \left( \frac{\langle F | r_\rho | I \rangle \langle I | r_\sigma | G \rangle}{\omega_{GI} - \omega_L - i\Gamma_I} + \frac{\langle I | r_\rho | G \rangle \langle F | r_\sigma | I \rangle}{\omega_{IF} + \omega_L - i\Gamma_I} \right) \quad (2.24)$$

$\rho$  und  $\sigma$  bezeichnen die einfallende und gestreute Polarisationsrichtung. Der Grundzustand wird mit G, I der angeregte Schwingungszustand und mit F der finale Schwingungszustand bezeichnet. r entspricht dem Dipoloperator wobei  $\omega$  der Frequenz entspricht. Ist die anregende Strahlung weit vom gap entfernt ( $\nu_0 > \nu_e$ ), so tritt normale Raman-Streuung auf. Ist jedoch  $\nu_0 \approx \nu_e$  so tritt Resonanzstreuung auf und muss berücksichtigt werden.<sup>[48,50]</sup>

Neben den Resonanzeffekten durch die einfallende Strahlung können auch Resonanzeffekte durch Oberflächenverstärkung (SERS) auftreten. Dabei können zwei Verstärkungsmechanismen eine Rolle spielen, die alle auf Wechselwirkungen mit Oberflächenplasmonen zurückzuführen sind:

1. Chemische Verstärkung: Das zu untersuchende Molekül knüpft eine kovalente Bindung zum SERS-Substrat und die Verstärkung resultiert aus einem Charge-Transfer vom SERS-Substrat zum Molekül. Dadurch erhöht sich durch die zunehmende Elektronendichte die Polarisierbarkeit und somit die Rückstreuungintensität.

2. Elektromagnetische Verstärkung: Hierzu bedient man sich meist Nanopartikeln oder aufgerauter Metallsubstrate die an ihren Kanten große elektrische Felder besitzen und die einfallenden elektrischen Felder (etwa des Lasers) verstärken können. Optimale Anregungen: Grüne Laser (etwa Nd:YAG) - Ag (d ca. 5 - 30 nm), rote Laser (etwa HeNe) - Au (d ca. 10 - 50 nm).<sup>[73,74]</sup>

### 2.2.3.3. Auswahlregeln

Die Auswahlregeln lauten zusammengefasst für die Ramanspektroskopie wie folgt:

- Die Resonanzbedingung muss erfüllt sein:  $\Delta E = h \cdot \nu$
- Die Polarisierbarkeit muss sich ändern:  $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \neq 0$
- Das Übergangsmoment muss von 0 verschieden sein:  $R_{fi} \neq 0$
- Energie- und Wellenvektorerhaltung:  $\nu_e = \nu_s + \nu_v$ ;  $k_e = k_s + k_v$

### 2.2.3.4. Die Messgeometrie

Gl. (2.19) deutet an, dass die Intensität quadratisch von der Änderung der Polarisierbarkeit und der Laserfrequenz abhängt. Da die Laserenergie konstant ist, soll hier lediglich die Änderung der Polarisierbarkeit betrachtet werden. Für ein Raman-System, welches in Rückstreugeometrie angeordnet ist, gilt gemäß:

$$I \propto (e_i \cdot \alpha \cdot e_s)^2 = \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right)^2 = |\alpha_{xx} + \alpha_{xy}|^2 \quad (2.25)$$

dass nur  $\alpha_{xx}$  und  $\alpha_{xy}$  des Tensors zur Intensität beitragen, wenn kein einkristallines System vorliegt. Diese können mit einem entsprechenden Polarisator separiert werden.<sup>[48]</sup> Zur einfachen Beschreibung der Geometrie kann die Porto-Notation<sup>[75]</sup> verwendet werden. Die beiden Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur einfallenden Streustrahlung bezeichnet man hierbei als  $z(xx)\bar{z}$  und  $z(xy)\bar{z}$ .  $z$  gibt die Richtung an, aus der das anregende Licht einfällt, das erste  $x$  beschreibt die Polarisationsrichtung der einfallenden Anregungslinie, das zweite  $x$  oder  $y$  beschreibt die Polarisationsrichtung der gestreuten Strahlung und  $\bar{z}$  bezeichnet die Ausbreitungsrichtung der gestreuten Strahlung.

## 2.2.4. Beschreibung molekularer Orientierung

### 2.2.4.1. Gruppentheoretische Grundlagen

Neben chiralen Molekülen, welche keinerlei Symmetrieelemente zeigen, existiert eine Vielzahl von teilweise hochsymmetrischen Molekülen. Phthalocyanine zeigen dabei je nach Substitution häufig hohe Symmetrie. Eine hohe Symmetrie zeichnet sich durch eine Vielzahl von Symmetrieelementen aus, deren Auftreten eine Systematisierung in sogenannte Punktgruppen erlaubt. Symmetrieelemente, welche auftreten können, sind:

- **E** - Identität, welche jedes Molekül besitzt (Rotation um  $2\pi$ )
- **C<sub>n</sub>** - Drehachsen mit Drehungen um  $2\pi/n$
- **$\sigma$**  - Spiegelebenen, welche parallel, senkrecht oder diagonal auftreten
- **i** - Inversion, eine Spiegelung eines beliebigen Punktes im Zentrum
- **S<sub>n</sub>** - Drehspiegelachsen - Eine Drehung mit anschließender Spiegelung  $C_n \times \sigma_h$

Die hier diskutierten Phtalocyanine fallen in die Punktgruppe  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$  und  $C_{2v}$ . Die Charaktertafeln sind im Anhang dargestellt (Tab. A.2 u. A.3). Mit ihrer Hilfe lassen sich Informationen für die Schwingungsspektroskopie gewinnen, wie etwa das Verteilen der Schwingungsfreiheitsgrade auf die einzelnen Symmetrierassen, IR- und Raman-Aktivität der einzelnen Symmetrierassen sowie die Schwingungsebene.

Für die ausführliche theoretische Bestimmung der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade und deren Verteilung auf die Symmetrierassen sei auf die Literatur verwiesen und nur ein kurzer Überblick gegeben.<sup>[49]</sup> Zunächst muss die Punktgruppe und das Koordinatensystem eines Moleküls und anschließend der reduzierte Gesamtcharakter gemäß

$$\chi_r(G) = \pm N_R \cdot (2\cos(2\pi/n) + 1) \quad (2.26)$$

bestimmt werden. Ausreduzieren und Subtraktion von Rotations- und Translationsfreiheitsgraden ergibt die Aufteilung auf die einzelnen Symmetrierassen.

$$a_{Sym} = \frac{1}{h} \sum_k n \cdot \chi_i(K) \chi_r(K) \quad (2.27)$$

Aus der irreduziblen Darstellung kann dann die Verteilung auf die einzelnen Symmetrierassen entnommen werden. Die Darstellung der irreduziblen Darstellung erfolgt über Hauptsymbole und Indizes. Hier spielen nur die eindimensionalen Charaktere A, B sowie der zweidimensionale E eine Rolle. Die Indizierung erfolgt dabei relativ zur Hauptachse (A = symmetrisch, B = antisymmetrisch), zum Inversionszentrum (g = symmetrisch, u = antisymmetrisch) und auf die senkrecht zur Hauptachse liegenden Nebenachsen (1 = symmetrisch, 2 = antisymmetrisch). Eine  $A_{1/1g}$ -Mode

Tabelle 2.1.: IR- und Raman-aktive Schwingungen sowie ihre Schwingungsebenen.

	IR	Raman
$D_{4h}$	$A_{2u}(z), E_u(x,y)$	$A_{1g}(z), B_{1g}(xy), B_{2g}(xy), E_g(xz,yz)$
$C_{4v}$	$A_1(z), E(x,y)$	$A_1(z), B_1(xy), B_2(xy), E(xz, yz)$

beschreibt dabei eine eindimensionale Schwingung, die symmetrisch zur Hauptachse, dem Inversionszentrum und den Nebenachsen erfolgt. Solche Moden bezeichnet man

auch als totalsymmetrisch.

Für die IR- und Raman-Spektroskopie von Molekülen der Punktgruppen  $D_{4h}$  und  $C_{4v}$  spielen dabei die Symmetrien in Tab.2.1 eine Rolle: Abschließend kann die irreduzible Darstellung mit der simpel berechneten Anzahl  $(3N - 6)$  an Schwingungsfreiheitsgraden verglichen werden.<sup>[49]</sup>

#### 2.2.4.2. Koordinatensysteme

Die Beschreibung der Orientierung von Molekülen oder Elementarzellen, etwa relativ zur Substratnormalen oder Substratoberfläche, kann vertieftes Verständnis über physikalische Eigenschaften von Schichten, Kristallen und komplexen Systemen vermitteln. Die Orientierung lässt sich mit verschiedenen Methoden bestimmen, die teils auf unterschiedlich detaillierte Modelle beruhen. In dieser Arbeit werden hauptsächlich optische Methoden zur Bestimmung molekularer Orientierungen relativ zur Substratoberfläche verwendet.

Diese sollen in späteren Kapiteln vorgestellt, ihre Leistungsfähigkeit wie auch ihre Grenzen aufgezeigt und diskutiert werden. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen für das eigentliche Modell zur Beschreibung der molekularen Orientierung mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gelegt. Anschließend werden diese Grundlagen in das Konzept zur Orientierungsbestimmung eingearbeitet und diskutiert.

Prinzipiell kann eine Vielzahl von Koordinatensystemen zur Beschreibungen von Orientierungen in Bezug auf eine feste Achse, Fläche oder ein anderes Koordinatensystem verwendet werden. In der Literatur haben sich zwei Koordinatensysteme etabliert. Die Beschreibung mit Hilfe von Euler-Koordinaten wurde erstmals von Loudon vorgestellt.<sup>[76]</sup> Hier wird durch Drehmatrizen, welche später diskutiert werden, die Winkel  $\varphi$ ,  $\theta$  und  $\psi$  zur Beschreibung der Orientierung herangezogen. Eine Darstellung der Winkel ist in Abb. 2.10(a) abgebildet.

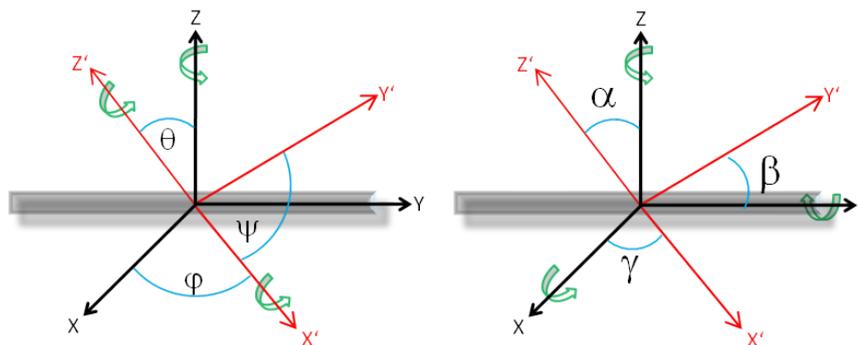


Abbildung 2.10.: (a) Darstellung der Euler-Winkel  $\varphi$ ,  $\theta$  und  $\psi$  anhand zweier Koordinatensysteme. (b) Darstellung der kartesischen Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  anhand zweier Koordinatensysteme.<sup>[45]</sup>

Abb. 2.10(a) zeigt ein ursprüngliches globales Koordinatensystem mit den Achsen XYZ sowie ein rotiertes lokales Koordinatensystem mit den entsprechenden Achsen X'Y'Z'. Dabei entspricht der Winkel  $\varphi$  einer Rotation um die globale Z-Achse, der Winkel  $\theta$  der Verkippung der lokalen Z'-Achse relativ zur globalen Z-Achse, also einer Rotation um die lokale X'-Achse und zuletzt der Winkel  $\psi$ , welcher die Rotation um die lokale Z'-Achse beschreibt. Allgemein spricht man hier von der x-Konvention (ZX'Z'), die y-Konvention erfolgt entsprechend analog mit einer Rotation um die Y'-Achse anstatt um X' (ZY'Z').

Weiterhin kann ein kartesisches Koordinatensystem, dargestellt in Abb. 2.10(b), verwendet werden, welches zur Beschreibung der Verkippung die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  verwendet. Die Rotationen erfolgen hierbei nicht wie im Euler Koordinatensystem objekt-, sondern koordinatenorientiert. Die Rotationen sind also an den Hauptachsen des Koordinatensystems durchgeführt, wobei die Winkel  $\alpha$  der Rotation um die X-Achse,  $\beta$  um die Y-Achse und  $\gamma$  um die Z-Achse entsprechen.

Der Vorteil der Euler-Koordinaten ist, dass der Kippwinkel  $\theta$ , welcher in der Regel die Verkippung zwischen molekularer Z-Achse und der Substratoberfläche beschreibt, direkt zugänglich ist (ausführlich diskutiert in Kap. 2.2.4.6).<sup>[45]</sup> Dies gilt für die Beschreibung mit kartesischen Koordinaten nicht, da die Beschreibung mit den Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  nicht direkt zu einem Kippwinkel führt. Der Kippwinkel kann allerdings aus den beiden kartesischen Winkeln durch Koeffizientenvergleich bestimmt werden.

### 2.2.4.3. Rotationsmatrizen

Um eine Rotation einer dreidimensionalen Struktur zu beschreiben, werden entsprechende Rotationsmatrizen benötigt.<sup>[49]</sup> Als Grundlage dafür soll das Koordinatensystem in Abb. 2.10(b) herangezogen werden. Dabei stellt  $y'$  einen Vektor  $\vec{v}$  mit einer Länge  $r$  dar, dessen Koordinaten  $(x_1, y_1, z_1)$  sind. Es ergibt sich für die einzelnen Koordinaten:

$$x_1 = r \cdot \cos(\beta); y_1 = r \cdot \sin(\beta); z_1 = z_1 \quad (2.28)$$

Rotiert man diese Koordinaten nun um einen beliebigen Winkel  $\varphi$  um die Z-Achse, so ergibt sich:

$$x_2 = r \cdot \cos(\beta + \varphi); y_2 = r \cdot \sin(\beta + \varphi); z_2 = z_1 \quad (2.29)$$

Durch Anwendung des Additionstheorems kann ein lineares Gleichungssystem aufgestellt werden:

$$x_1 \cdot \cos(\varphi) - y_1 \cdot \sin(\varphi) + 0 = x_2 \quad (2.30)$$

$$x_1 \cdot \sin(\varphi) - y_1 \cdot \cos(\varphi) + 0 = y_2 \quad (2.31)$$

$$0 + 0 + 1 = z_2 \quad (2.32)$$

In Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & 0 \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Daraus ergeben sich die Rotationsmatrizen X und Y analog für die entsprechende Achsenrichtung zu

$$R_X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(X) & \sin(X) \\ 0 & -\sin(X) & \cos(X) \end{pmatrix} R_Y = \begin{pmatrix} \cos(Y) & 0 & -\sin(Y) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(Y) & 0 & \cos(Y) \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

$$R_Z = \begin{pmatrix} \cos(Z) & \sin(Z) & 0 \\ -\sin(Z) & \cos(Z) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Für die bereits vorgestellten Koordinatensysteme werden die Rotationsmatrizen entsprechend der Winkel verwendet. Zur Beschreibung mit Euler-Koordinaten erfolgt die Transformation ins Substratkoordinatensystem gemäß

$$R(\varphi, \theta, \psi) = R_Z(\varphi) \cdot R_X(\theta) \cdot R_Y(\psi) \quad (2.36)$$

und für kartesische Koordinaten nach

$$R(\gamma, \beta, \alpha) = R_Z(\gamma) \cdot R_Y(\beta) \cdot R_X(\alpha) \quad (2.37)$$

#### 2.2.4.4. Ramantensoren

Wie in Kap. 2.2.3 zu den theoretischen Grundlagen zur Raman-Spektroskopie gezeigt wurde, können aus dünnen Schichten bzw. einkristallinen Systemen deutlich mehr Informationen erhalten werden als aus flüssigen oder gasförmigen Proben. Der sehr übersichtlichen Arbeit von Loudon über den Raman Effekt in Kristallen kann entnommen werden, dass die Änderung der Polarisierbarkeit auf die einzelnen Symmetrien zerlegt werden kann. Auf eine genaue Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet und es sei auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen.<sup>[48, 50, 76]</sup>

Die Anisotropie der Polarisierbarkeit ist dabei für die einzelnen Symmetrien unterschiedlich, kann aber für alle Raumklassen und Punktgruppen aufgestellt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle besitzen vierzählige Symmetrie und gehören zu den Punktgruppen  $D_{4h}$  und  $C_{4v}$ .

Der Unterschied zwischen diesen beiden Punktgruppen stellt das Wegfallen des Inversionszentrums dar, was eine Symmetrierniedrigung von  $D_{4h}$  nach  $C_{4v}$  zur Folge hat. Das Inversionszentrum besitzt jedoch keinen Einfluss auf die Richtungsabhängigkeit der Polarisierbarkeit. Die Tensoren sind für beide Punktgruppen identisch, jedoch ist die irreduzible Darstellung leicht modifiziert (durch das entfallene Inversionszentrum). Die verwendeten Tensoren für die Raman-aktiven Schwingungen sind nachfolgend aufgelistet, können aber auch in der Literatur für alle weiteren

Symmetrien gefunden werden.<sup>[48,50,76]</sup>

$$A_1/A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} B_1/B_{1g} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$B_2/B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} E_x/E_{g,1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

$$E_y/E_{g,2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Die Elemente  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$  sind hier die Tensorelemente der einzelnen Symmetrien in die entsprechende Raumrichtung.

Die Absolutwerte eines Moleküls können experimentell schwer zugänglich sein, jedoch sollte das Verhältnis der Tensorelemente näherungsweise eine Konstante darstellen. Um Aufschluss über die Verhältnisse der einzelnen Tensorelemente zu erlangen und um diese mit experimentell bestimmten Werten zu vergleichen, wurde der Polarisierbarkeitstensor quantentheoretisch berechnet.

Tab. 2.2 zeigt eine Aufstellung der berechneten Verhältnisse  $a:b$  für planare und nicht-planare Phthalocyanine einer totalsymmetrischen Mode. Näherungsweise wird hier angenommen, dass die Beiträge von  $c$  in Bezug auf  $a$  vernachlässigbar sind, und die Diagonalelemente der berechneten Werte jenen der totalsymmetrischen Moden entsprechen. Diese Annahme beruht darauf, dass für die berechneten Gleichungen des Depolarisationsverhältnisses für  $B_1/B_{1g}$  das Element  $c$  entfällt. Dies gilt für azimuthal geordnete wie auch ungeordnete Systeme.

Die Berechnung erfolgte auf B3LYP-Niveau. Als Basis wurde systematisch von double-zeta bis triple-zeta mit zusätzlichen diffusen Beiträgen ein hierarchischer Aufbau verfolgt. Durch eine Änderung des Zentralatoms bei den polaren Phthalocyaninen (MCIPcs) ergibt sich keine Änderung.<sup>[45]</sup> Da die berechneten Dipolmomente für beide Strukturen gleich sind (3.6D, B3LYP/6-311++G(d,p)),<sup>[45]</sup> wird auch ein ähnliches Verhalten im Verhältnis von  $a:b$  erwartet.

Tabelle 2.2.: Aufstellung der berechneten Verhältnisse  $a:b$  verschiedener Pcs auf B3LYP-Niveau.

Basissatz	AlClPc	(PcAl) <sub>2</sub> O	GaClPc	(PcGa) <sub>2</sub> O
6-31G(d,p)	5.7	4.8	5.5	4.6
6-311G(d,p)	4.9	4.1	4.8	4.0
6-311++G(d,p)	4.1	3.3	4.0	3.3

Analoges gilt für die  $\mu$ -(oxo)-Dimere ((PcM)<sub>2</sub>O). Deren Verhältnis ist erwartungsge-

mäß kleiner als im Monomer, da größere  $b$ -Werte durch höhere Beiträge in  $Z$ -Richtung entlang der M-O-M Bindung zu erwarten sind. Insgesamt liegt die Änderung von  $a:b$  mit steigender Basissatzgröße in einem Bereich, in welchem sie keinen signifikanten Einfluss auf die Kurvenverläufe azimuthal geordneter sowie ungeordneter Systeme ausübt (vgl. Abb. 2.11 und 2.12). Näherungsweise werden diese Systeme gleich behandelt. Eine detaillierte Analyse wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

#### 2.2.4.5. Orientierungsanalyse mittels Raman-Spektroskopie

Die Orientierung von Molekülen in Schichten oder Elementarzellen lässt sich mit etablierten Methoden, im Rahmen der jeweiligen Modelle, bestimmen. Dazu zählen unter anderem die Röntgenabsorption (NEXAFS) für ultradünne Schichten,<sup>[35,77]</sup> Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie auf hochreflektiven Oberflächen (IRRAS),<sup>[77,78]</sup> UV/vis<sup>[79]</sup> und in den letzten Jahren auch die Raman-Spektroskopie, eingeführt von Aroca<sup>[80]</sup> mit dem Modell von Loudon.<sup>[76]</sup>

Letztere wurde angewendet, um vielfältige Systeme wie Saphir,<sup>[81]</sup> Polymere<sup>[82]</sup> und DiMe-PTCDI auf GaAs(100),<sup>[8]</sup> sowie verschieden präparierte Schichten von Phthalocyaninen zu untersuchen.<sup>[15,83,84]</sup> Allgemein werden, wie von Loudon vorgeschlagen, Euler-Koordinaten zur Beschreibung molekularer Orientierungen verwendet. Kolesov et al. haben durch einen analogen Ansatz auch kartesische Koordinaten verwendet.<sup>[85]</sup>

Die Intensität des gestreuten Lichts ist proportional zur quadratischen Änderung der Polarisierbarkeit während einer Schwingung:<sup>[52]</sup>

$$I \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)^2 \quad (2.41)$$

Dieser Ansatz kann verwendet werden, um aus Intensitätsmessungen Informationen über die Orientierungen zu erhalten. Im Fall von einkristallinen Systemen, Schichten auf einkristallinen Substraten und hochgeordneten Strukturen kann die Raman-Spektroskopie ihre Stärke zur Bestimmung der molekularen Orientierung aufgrund der Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses zeigen. Besonders geeignet für diese Charakterisierung sind totalsymmetrische Moden, wie etwa  $A_1$  ( $C_{4v}$ ) oder  $A_{1g}$  ( $D_{4h}$ ) (siehe Anhang Kap. A.1).

Betrachtet man planare Phthalocyanine wie CuPc oder MnPc, so können Änderungen der Polarisierbarkeit in  $z$ -Richtung (Molekül liegt in der  $xy$ -Ebene) vernachlässigt werden. Gemäß Gln. (2.40) besitzen lediglich totalsymmetrische Moden Komponenten in  $zz$ -Richtung, welche man in erster Näherung vernachlässigen kann. Dafür wird das Tensorelement  $b \approx 0$  gesetzt und lediglich das Tensorelement  $a$  verbleibt in der Diagonale. Die  $A_{1g}$ -Mode entspricht in diesem Fall einer in-plane Schwingung und ist folglich sehr gut geeignet, die Orientierung eines Moleküls relativ zu äußeren Bezugsgrößen wie der Substratoberfläche zu beschreiben.

Für nicht planare Phthalocyanine der Punktgruppe  $C_{4v}$  kann diese Näherung zwar auch gemacht werden, wobei eine genauere Betrachtung mit  $b \neq 0$  notwendig ist,

jedoch wird sie dadurch erschwert, dass die Tensorelemente  $a$  und  $b$  meist unbekannt sind. Die Tensoren wie etwa in Gl. (2.40) stellen dabei anschaulich durch ihre richtungsabhängigen Elemente eine entsprechende Ebene innerhalb des Moleküls dar (molekulare Koordinaten).

Bringt man ein Molekül nun auf ein Substrat, so kann dessen Orientierung relativ in Bezug zur Substratoberfläche in einem geeigneten Koordinatensystem (etwa Euler-Koordinaten) beschrieben werden. Durch Matrixtransformationen kann ein Bezug zu äußeren Bezugspunkten hergestellt werden. Die erste Transformation im Euler-Koordinatensystem erfolgt gemäß<sup>[8]</sup>

$$A_{1g}^{sub,1} = R(\psi, \theta, \varphi)^T \cdot A_{1g} \cdot R(\varphi, \theta, \psi) \quad (2.42)$$

oder im kartesischen Koordinatensystem gemäß<sup>[85]</sup>

$$A_{1g}^{sub,2} = R(\gamma, \beta, \alpha)^T \cdot A_{1g} \cdot R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.43)$$

beschreibt die Transformation der molekularen Koordinaten in Koordinaten des Substrates. Um nun azimutale Orientierungen bestimmen zu können, ist eine weitere Transformation in ein Laborkoordinatensystem notwendig. Die azimutale Rotation der Probe wird realisiert, wie in Kap. 3.2.1 beschrieben. Da bei dem hier verwendeten Raman-System in Rückstreuung gemessen wird, erfolgt die azimutale Rotation der Probe um die z-Achse im Laborkoordinatensystem. Diese Transformation wird mit Hilfe einer Z-Rotationsmatrix um den Drehwinkel  $\delta$  durchgeführt:

$$A_{1g}^{lab,1} = R_Z(\delta)^T \cdot A_{1g}^{sub,1} \cdot R_Z(\delta) \quad (2.44)$$

$$A_{1g}^{lab,2} = R_Z(\delta)^T \cdot A_{1g}^{sub,2} \cdot R_Z(\delta) \quad (2.45)$$

Da wie bereits erwähnt in Rückstreuengeometrie gemessen wird, können nur spezifische Elemente eines Tensors abgefragt werden (vgl. Kap. 2.2.3). Die Polarisationsrichtung der Streustrahlung wurde in den theoretischen Grundlagen bereits eingeführt (Kap. 2.2.3). Entsprechend der Porto-Notation sind die abgefragten Tensorelemente  $z(xx)\bar{z}$  (parallel polarisiert) und  $z(xy)\bar{z}$  (senkrecht polarisiert):<sup>[75]</sup>

$$\vec{e}_i^{\parallel} / \vec{e}_s^{\parallel} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{e}_s^{\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

Die Extraktion der entsprechenden Elemente erfolgt mit den Einheitsvektoren für einfallende  $\vec{e}_i$  und gestreute Strahlung  $\vec{e}_s$ . Durch abschließende Quadrierung erhält man einen Ausdruck für die erwartete Intensität in einer Polarisationsrichtung:

$$I_{\parallel} = \left( \vec{e}_i^{\parallel} \cdot A_{1g}^{lab,1} \cdot \vec{e}_s^{\parallel} \right)^2 \quad (2.47)$$

$$I_{\perp} = \left( \vec{e}_i^{\parallel} \cdot A_{1g}^{lab,1} \cdot \vec{e}_s^{\perp} \right)^2 \quad (2.48)$$

Durch Bildung des Depolarisationsverhältnisses erhält man die entsprechenden Werte für eine Mode bestimmter Symmetrie:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (2.49)$$

Die Einführung eines Faktors  $D$ , welcher die Einflüsse der Morphologie und Depolarisation beschreibt, können noch weitere Informationen entnommen werden:<sup>[85]</sup>

$$\rho_m = \frac{(1 - D)I_{\perp} + D \cdot I_{\parallel}}{D \cdot I_{\perp} + (1 - D)I_{\parallel}} \quad (2.50)$$

Geht die Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses verloren, können weiterhin Informationen über das System bezüglich der Orientierung erhalten werden. Der Verlust der Richtungsabhängigkeit hat nicht zwangsläufig zur Folge, dass sich in dem System kein bestimmter Kippwinkel relativ zur Substratoberfläche ausbildet. Die Bestimmung ist möglich, wenn über alle möglichen azimutalen Einstellungen gemittelt wird. Dies entspricht einer Integration über die Winkel  $\varphi$  oder  $\gamma$  für die entsprechenden Koordinatensysteme. Eine Rotation um die Substrat- $Z$ -Achse, wie in Gl. (2.45) ist dann nicht mehr erforderlich. Die Berechnung der Intensitäten der einzelnen Polarisationsrichtungen erfolgt gemäß

$$I_{\parallel} = \int_0^{2\pi} \left( \vec{e}_i^{\parallel} \cdot A_{1g}^{sub,1} \cdot \vec{e}_s^{\parallel} \right)^2 d\varphi \quad (2.51)$$

$$I_{\perp} = \int_0^{2\pi} \left( \vec{e}_i^{\parallel} \cdot A_{1g}^{sub,1} \cdot \vec{e}_s^{\perp} \right)^2 d\varphi \quad (2.52)$$

Die Berechnung des Depolarisationsverhältnisses erfolgt anschließend gemäß Gl. (2.49). In diesem Fall stellen die totalsymmetrische Moden ( $A_1/A_{1g}$ ) geeignete Sonden dar, um den Kippwinkel relativ zur Substratoberfläche direkt zu bestimmen,

$$\rho = \frac{\sin^4(\theta) \cdot (a - b)^2}{(3 \cdot a^2 - 6 \cdot a \cdot b + 3 \cdot b^2) \sin^4(\theta) + (8 \cdot a \cdot b - 8 \cdot a^2) \sin^2(\theta) + 8 \cdot a^2} \quad (2.53)$$

da nur dieser als abhängiger Parameter aus der Integration hervorkommt, wie Gl. (2.53) zeigt. Daraus wird deutlich, dass der Verlauf des Depolarisationsverhältnisses sehr stark durch die Intensität der senkrechten Polarisationsrichtung und dem Verhältnis der Tensorelemente  $a/b$  bestimmt wird, weshalb man auch stark vereinfacht den Kurvenverlauf als  $\rho \propto \sin^4(\theta)$  für totalsymmetrische Moden beschreiben kann.

In der Literatur ist keine ausführliche Diskussion dieser Modelle bekannt. Eine beispielhafte Diskussion anhand von Spektren zur Bestimmung der Euler-Winkel ist im Anhang A.1 dargestellt. Um Aussagen, wie sie in der vorgestellten Arbeit gemacht wurden, innerhalb des Modells zu verifizieren, müssen verschiedene Parameter betrachtet werden, etwa welche Winkel unterscheidbar sind oder welche Grenzen der Bestimmung innerhalb der Spektren liegen. Hier soll nun Anhand der totalsymmetrischen  $A_1$ -Mode die anisotropen und isotropen Fälle diskutiert werden.

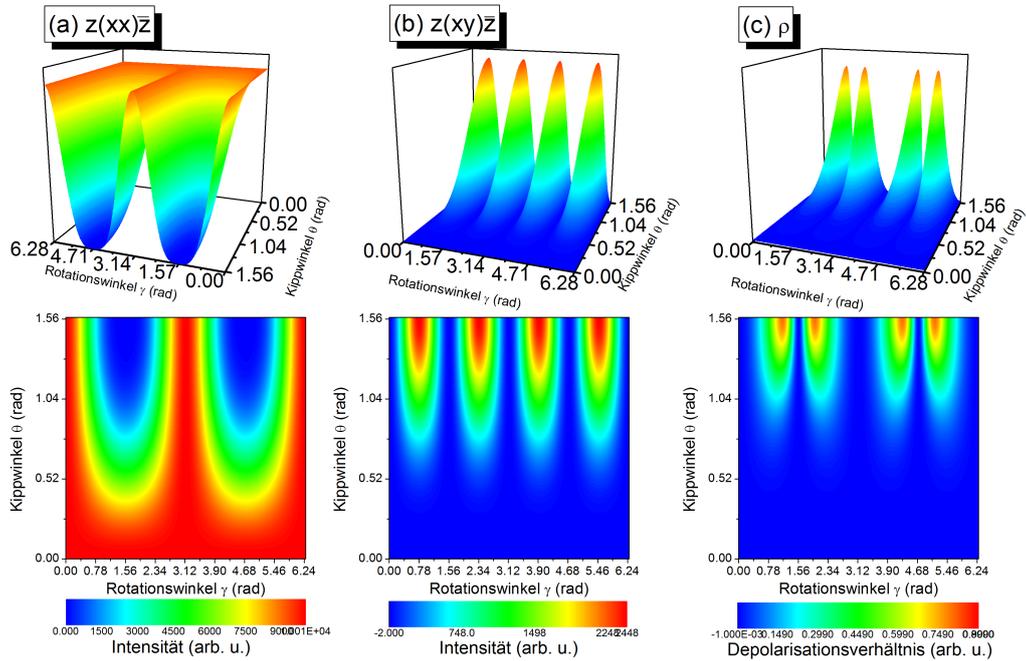


Abbildung 2.11.: Azimutale Abhängigkeiten der (a) parallelen und (b) senkrechten Rückstreuintensität sowie des Depolarisationsverhältnisses (c) von dem molekularen Kippwinkel  $\theta$  der totalsymmetrischen  $A_1$ -Mode unter der Annahme von  $a = 5$ ,  $b = 1$ ,  $\psi = 0$ ,  $\varphi = 0$ . Zusätzlich sind die Projektionen der Kurven in Konturabbildungen der jeweiligen Größe dargestellt, um die Anschaulichkeit zu verbessern.

Im oberen Teil von Abb. 2.11 sind die Intensitäten der einzelnen Polarisationsrichtungen ( $I_{\perp}(\theta, \gamma)$  (mitte),  $I_{\parallel}(\theta, \gamma)$  (links)) und des Depolarisationsverhältnisses ( $\rho(\theta, \gamma)$  (rechts)) als Funktion des Kippwinkel  $\theta$  und der Substratrotation  $\gamma$  dargestellt. Für die Simulation wurde  $\varphi = \psi = 0$  gesetzt sowie ein Verhältnis  $a:b$  von 5 gewählt, was in etwa dem theoretisch berechneten Wert für  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  entspricht.

Für kleine Kippwinkel sind kaum Änderungen zu erwarten, wie in (c) dargestellt, was auch zu einer sehr geringen Variation des Depolarisationsverhältnisses führt. In senkrechter Polarisation in (b) sind vier Strukturen zu erkennen, während in paralleler Streurichtung in (a) zwei sehr breite Strukturen präsent sind. Insgesamt erwartet man bei  $\gamma$ -Winkeln von  $90^\circ$  und  $270^\circ$  Strukturen, die jeweils zwei Maxima besitzen und Dubletts ähnlich sehen (vgl. Abb. 2.11(c)). Für perfekt liegende Moleküle wird ein konstantes, für alle Substratrotationswinkel ein nahe 0 liegendes Depolarisationsverhältnis  $\rho$  erwartet. Stehende Moleküle sollten die größten azimutalen Änderungen zeigen. Die Empfindlichkeit für kleine Kippwinkel ist geringer als für große, da die relativen Änderungen in der Anisotropie gering ausfallen und damit

größere Änderungen des azimuthal orientierten Kippwinkels durch kleine Änderungen von  $\rho$  entstehen. Damit ist die Sonde für kleine Kippwinkel wenig empfindlich, steigt jedoch mit zunehmendem Kippwinkel an. Im unteren Teil von Abb. 2.11 sind die Projektionen der Kurvenverläufe in ein 2-dimensionales Koordinatensystem dargestellt um die Änderungen der  $z$ -Werte nochmals zu verdeutlichen.

Geht die azimuthale Anisotropie verloren, so kann eine Unterscheidung des Kippwinkels  $\theta$  anhand des Depolarisationsverhältnisses erfolgen.

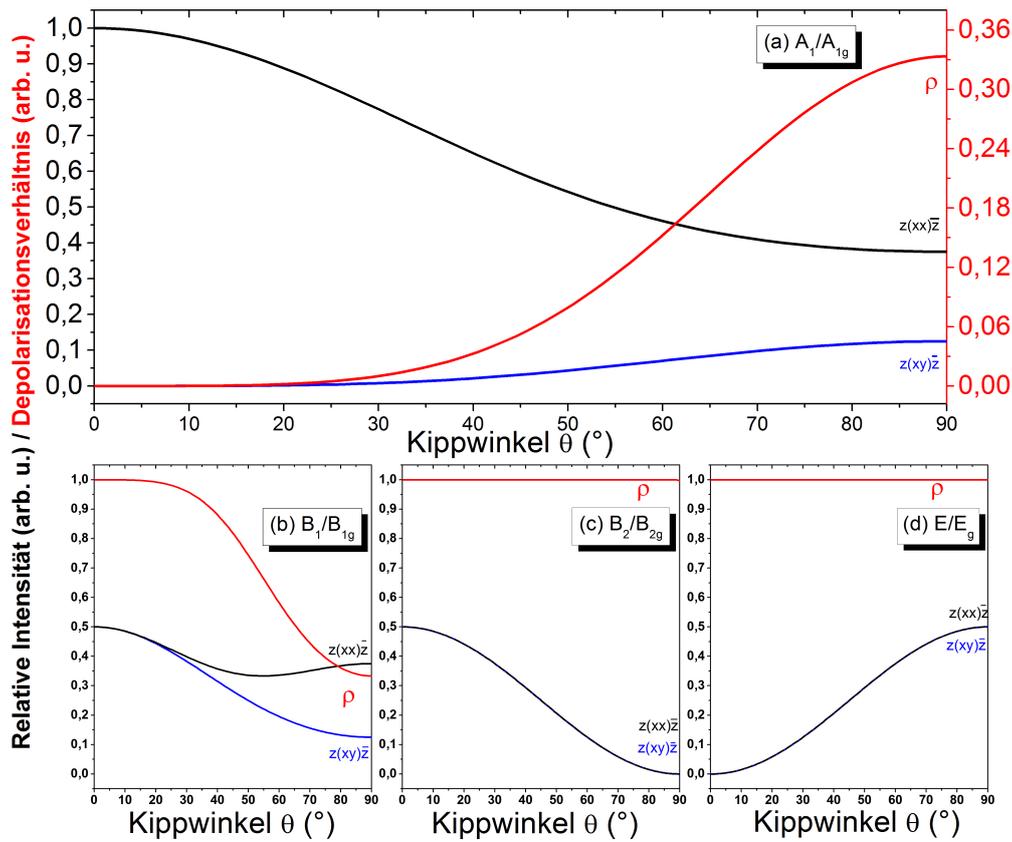


Abbildung 2.12.: Verlauf der Intensitäten und des Depolarisationsverhältnisses für die Raman-aktiven Moden der Symmetrien  $C_{4v}/D_{4h}$ .

Abb. 2.12 zeigt den Verlauf der einzelnen Polarisationsrichtungen sowie des Depolarisationsverhältnis für Phthalocyanine mit der Punktgruppe  $C_{4v}/D_{4h}$  für die einzelnen Symmetrien. Angenommene Parameter sind:  $a = 1$ ,  $b = 0$ ,  $c = 1$ ,  $d = 1$ ,  $e$ ,  $f = 1$ ,  $\psi = 0$ . Setzt man für das Tensorelement  $b = 0$  wird Gl. (2.53) auch von  $a$  unabhängig, was dazu führt, dass man folgende Grenzfälle unterscheiden kann:

$$\rho \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{3} & \theta \rightarrow 90^\circ \\ 0 & \theta \rightarrow 0^\circ \end{cases} \quad (2.54)$$

Aus den totalsymmetrischen Moden lässt sich, wie aus Gl. (2.53) hervorgeht, der Kippwinkel  $\theta$  direkt bestimmen. Für alle anderen Moden ist ein Winkel von  $\psi = 0$  angenommen worden. Das Depolarisationsverhältnis hängt für diese Moden von  $\theta$  und  $\psi$  ab. Es zeigt sich jedoch, dass auch aus B<sub>1</sub>-Moden innerhalb dieses Grenzfalles der Kippwinkel erhalten werden kann. Aus B<sub>2</sub>- und E-Moden lässt sich innerhalb dieser Parameterwahl keine Information gewinnen, da das Verhältnis über die verschiedenen Kippwinkel konstant ist. Im Folgenden soll daher ausführlich auf die A<sub>1</sub>-Mode fokussiert werden, da der  $\psi$ -Winkel (Rotation um Molekül-z-Achse) wenig relevant erscheint und aus A<sub>1</sub>-Moden der Kippwinkel direkt bestimmt werden kann.

Aus Abb. 2.12(a) lässt sich schließen, dass man totalsymmetrische Moden in drei verschiedene Empfindlichkeitsbereiche einteilen kann, 0 - 35° (i), 35° - 75° (magischer Winkel  $\pm 20^\circ$ ) (ii) und 75° - 90° (iii). In Bereich (i) ändert sich das Depolarisationsverhältnis kaum und diese Unterschiede sind experimentell schwer zugänglich, da Fehler wie etwa die Wahl des Untergrundes in diesem Bereich bereits eine Änderung um  $\theta \sim 20^\circ$  zur Folge haben können. Sehr empfindlich ist die Sonde im Bereich (ii), da über einen mittleren Winkelbereich das Depolarisationsverhältnis sehr stark variiert. In Bereich (iii) verhält es sich analog zu (i). Die Einteilung der Bereiche in bevorzugt liegend (i) und bevorzugt stehend (iii) liegt daher nahe.

Betrachtet man den Kippwinkel  $\theta$  in Abhängigkeit von den Tensorelementen  $a$  und  $b$  im Rahmen des hier vorgestellten Modells, so können einige zusätzliche Grenzfälle, die aus dem Verhältnis  $a/b$  resultieren, diskutiert werden:

(I) Ist  $a = 0$  so kann kein Depolarisationsverhältnis bestimmt werden, da  $\rho$  für alle Kippwinkel 0 wäre und damit keine Aussagen über den molekularen Kippwinkel erlauben würden.

(II) Ist  $a = b$  so resultiert nach Gl. (2.53) immer ein Depolarisationsverhältnis  $\rho$  von 0, da der Zähler immer 0 ist. In diesem Fall läge ein isotropes System vor, bei dem keine Unterschiede zu beobachten wären, was auch für  $a/b \sim 1$  gilt.

(III) Ist  $a \gg b$ , wird in diesem Fall  $\rho$  in Gl. (2.53) von  $\theta$  bestimmt, da für  $a \gg b$  Gl. (2.53) von beiden Tensorelementen unabhängig wird und man liegende und stehende Moleküle gemäß Gl. (2.54) unterscheiden kann. Analoges gilt für  $b = 0$ . Die Aussagen lassen sich auch für  $a \gg b$  mit  $b < 0$  anwenden.

#### 2.2.4.6. Unterschiede der Koordinatensysteme

Aus den entsprechenden Rotationsmatrizen (vgl. Kap. 2.2.4.3) lassen sich durch Koeffizientenvergleich die entsprechenden Transformationsgleichungen ermitteln, um die Winkel zwischen den Koordinatensystemen (Euler und kartesisch) zu transformieren:

$$R(\varphi, \theta, \psi) = R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.55)$$

Transformation von Euler zu kartesischen Koordinaten:

$$\alpha = \text{atan}(\tan(\theta) \cdot \cos(\varphi)) \quad (2.56)$$

$$\beta = \text{asin}(\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta)) \quad (2.57)$$

$$\gamma = \text{acos}\left(\frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\psi) - \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\psi)}{(1 - \sin(\varphi)^2 \cdot \sin(\theta)^2)^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (2.58)$$

Transformation von kartesischen zu Euler Koordinaten:

$$\psi = \text{atan}\left(-\frac{\tan(\beta)}{\sin(\alpha)}\right) \quad (2.59)$$

$$\theta = \text{acos}(\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta)) \quad (2.60)$$

$$\varphi = \text{asin}\left(\frac{(\sin(\alpha) \cdot \sin(\gamma) + \cos(\alpha) \cdot \cos(\gamma) \cdot \sin(\beta))}{\left(1 - \frac{\cos(\alpha)^2}{\cos(\beta)^2}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (2.61)$$

Eine Umrechnung von kartesischen in Euler-Koordinaten ist nur für den Kippwinkel

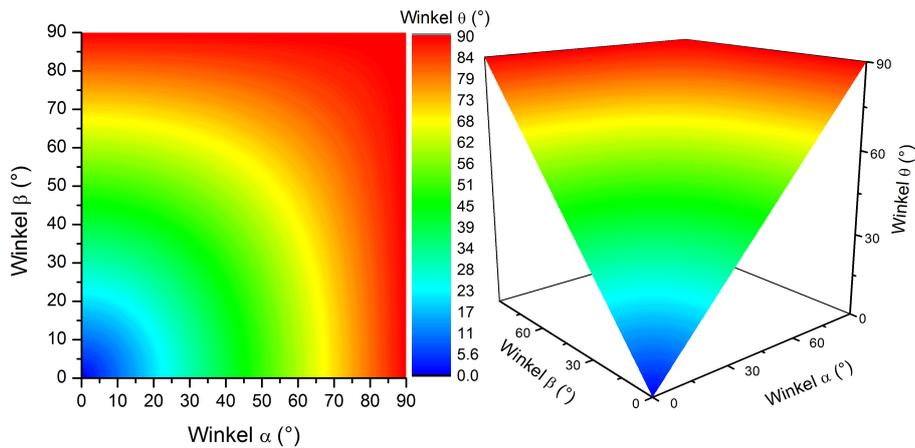


Abbildung 2.13.: Transformationsflächen von kartesischen Winkeln zum Euler-Kippwinkel, mit den Flächen für die Bestimmung von  $\theta$  aus  $\alpha$  und  $\beta$ .

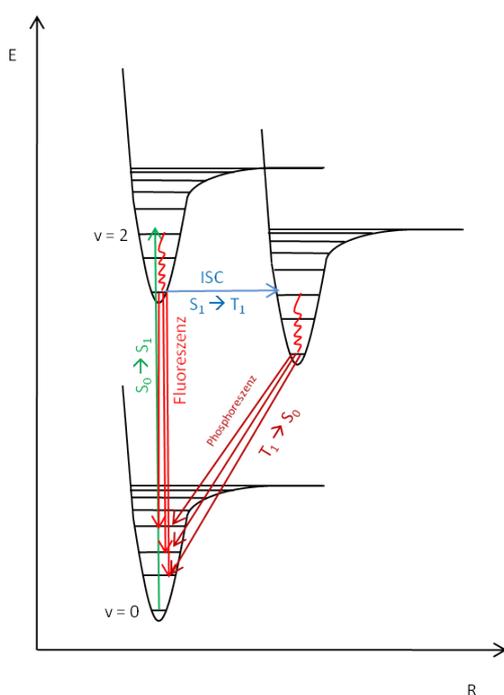
$\theta$  mit den entsprechenden Winkelsets  $\alpha$  und  $\beta$  sinnvoll. Die Bestimmung des Winkels  $\varphi$  aus kartesischen Koordinaten ist zwar möglich, jedoch im azimuthal gemittelten Modell ohne Belang, da im Euler-Modell über diesen Winkel gemittelt wird.

Ähnliches gilt für  $\alpha$  und  $\beta$ , zu deren Bestimmung der Winkel  $\varphi$  bekannt sein müsste. Im azimuthal gemittelten Modell gibt es nur eine einseitige Transformationsrichtung von kartesischen zu Euler-Koordinaten. Dies ist deshalb sinnvoll, da der direkte Kippwinkel aus kartesischen Koordinaten aufgrund der Transformationsreihenfolge nicht erhalten wird. Es ist in Abb. 2.13 deutlich zu erkennen, dass aus den kartesischen

Winkeln der Kippwinkel nicht unmittelbar zu entnehmen ist. Dies ist nur möglich, wenn entweder  $\alpha$  oder  $\beta$  gleich  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  ist. Dann entspricht der komplementäre Winkel direkt dem Kippwinkel.

Sind beide jedoch deutlich von 0 verschieden, so lässt sich der Kippwinkel mit Hilfe von Gl. (2.60) bestimmen. Handelt es sich um anisotrope Systeme, sind die Winkel beliebig ineinander überführbar. Die entsprechenden Flächen für  $\gamma$  bzw.  $\psi$  sind vierdimensional und auf eine geeignete Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet. Während  $\gamma$  nur in anisotropen System zugänglich ist, spielt  $\psi$  in azimutal gemittelten Euler-Koordinaten nur eine untergeordnete Rolle aufgrund der Rotation um die Molekül z-Achse.

### 2.3. UV/vis-Spektroskopie



Folgende Prozesse sind möglich:

1. Absorption von  $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v=0, 1, 2, \dots)$  statt
2. Strahlungslose interne Konversion von  $S_1(v=1, 2, \dots) \rightarrow S_1(v=0)$
3. Strahlungslose Desaktivierung von  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=x)$
4. Emission von Licht (Fluoreszenz)  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=0, 1, 2, \dots)$
5. Intersystemcrossing (ISC) unter Spinumkehr von  $S_1(v=0) \rightarrow T_1(v=2)$
6. Strahlungslose Desaktivierung mit anschließender Phosphoreszenz von  $T_1(v=0) \rightarrow S_0(v=0, 1, 2, \dots)$

Abbildung 2.14.: Jablonski-Term-Schema.

Die Anregung von optischen Übergängen kann mit Hilfe von sichtbarem oder UV-Licht durchgeführt werden. Dabei wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben. Damit ein Molekül Strahlung überhaupt absorbiert, muss das Übergangsmoment  $R$  von 0 verschieden sein:

$$R_{fi} = \langle \psi_f | \mu_{el} | \psi_i \rangle \quad (2.62)$$

Berücksichtigt man, dass der elektrische Dipoloperator  $\mu_{el}$  nur auf die elektronischen Teil der Wellenfunktion sowie die daran gekoppelte Schwingung wirkt zeigt sich, dass der Spin während eines Übergangs erhalten bleiben muss ( $S = \text{const.}$ ). Als weitere Auswahlregeln gelten, dass sich der Drehimpuls ändern muss  $\Delta l = \pm 1$  und der Übergang zwischen zwei Orbitalen gleicher Parität (Inversion) ebenfalls verboten ist. Um nun ein UV/vis-Spektrum qualitativ zu verstehen, kann das Franck-Condon-Prinzip angewendet werden. Man geht davon aus, dass der Übergang am wahrscheinlichsten ist, wenn der Überlapp der Wellenfunktionen der zwei beteiligten Schwingungsniveaus innerhalb der Potentialkurven am größten bei einem senkrechten Übergang (Kerne bleiben an ihrer Position) ist. Dieses Prinzip ist anhand eines Jablonksi-Term-Schemas in Abb. 2.14 dargestellt.<sup>[52]</sup>

### 2.3.1. Molekulares Excitonenmodell

In molekularen organischen Festkörpern können Effekte auftreten, die zur Beschreibung der Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.<sup>[60]</sup> Der einfachste Fall dabei ist, wenn man von einem Monomer zu einem Dimer übergeht und die Wechselwirkung eines solchen Systems innerhalb der Punkt-Dipol-Näherung betrachtet. Zwischen diesen beiden Monomeren kann gedanklich ein Winkel eingeführt werden. Es resultieren die beiden Grenzfälle, dass die Punktdipole entweder parallel oder in-line zueinander orientiert sind. Jeglicher Winkel dazwischen kann auch realisiert werden. Dabei tritt Resonanzwechselwirkung auf, die zur Excitonenaufspaltung führt, der sogenannten Davydov-Aufspaltung. Dies ist durch Gl. (2.63) mit  $M$ , dem Übergangsmoment, und  $r$ , dem Abstand der Punktdipole wiedergegeben:

$$\Delta E \approx \frac{2|M|^2}{r_{12}^3} (\cos\alpha - 3\cos^2\theta) \quad (2.63)$$

Wird  $\theta = 54.7^\circ$  (magischer Winkel), so sind die beiden Monomere elektronisch entkoppelt; es resultiert nur ein Signal. Die möglichen Konfigurationen sind in Abb. (2.15) dargestellt: Man erkennt dabei, dass im Fall eines H-Aggregats nur

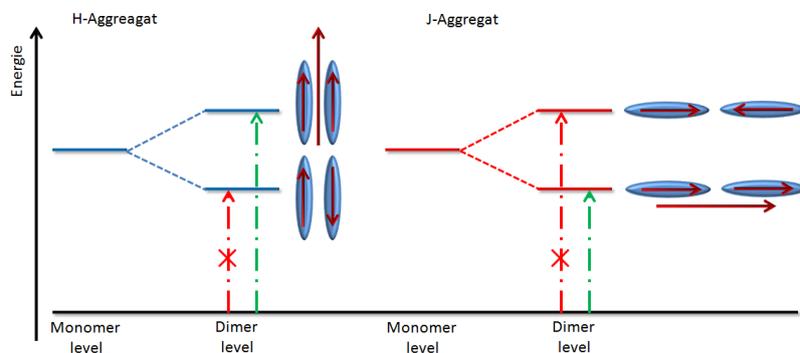


Abbildung 2.15.: Das molekulare Excitonenmodell nach Ref. [60].

solche Übergänge erscheinen, bei denen sich die Dipolmomente nicht kompensieren, also parallel orientiert sind. Dies gilt ebenso für den Fall von J-Aggregaten. Daher erwartet man für parallel orientierte Dipole (H-Aggregat) im parallelen Fall eine Blauverschiebung, während der Übergang anti-paralleler Orientierung verboten ist, und im Fall von J-Aggregat eine Rotverschiebung für den Fall der Dipolorientierung in eine Richtung, während der Übergang für anti-parallel orientierte Dipole verboten ist.<sup>[60]</sup>

## 2.4. Elektronenspektroskopien

### 2.4.1. Photoelektronenspektroskopie

Der äußere Photoelektrische Effekt ist die Grundlage dieser Spektroskopie. Dabei können Elektronen aus dem Valenzband (UPS) oder aus Rumpfniveaus (XPS) angeregt werden, sodass sie genug kinetische Energie besitzen, um einen Molekül zu verlassen. Es muss allerdings die Bindungsenergie des Elektrons und die Austrittsarbeit berücksichtigt werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.64)$$

Der Prozess ist in Abb. 2.16 dargestellt.

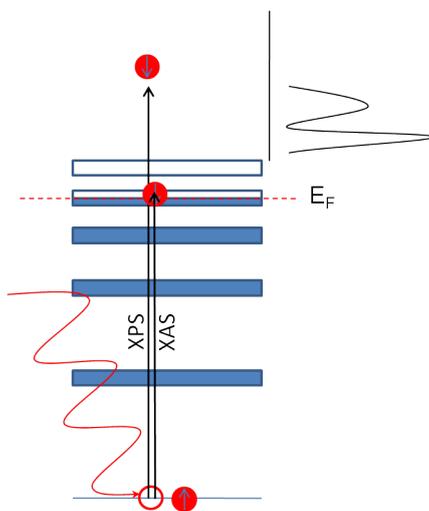


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung des XPS- und XAS-Prozesses.

Im Prinzip kann ein Dreistufenprozess zugrunde gelegt werden. 1. Die Photoionisation, wenn die Photonenenergie auf das Elektron übertragen wird, 2. Der Transport durch den Festkörper an die Oberfläche und 3. der Durchtritt durch die Potentialbarriere der Oberfläche ins Vakuum. Die Anregung erfolgt in der Regel mit Mg-K $_{\alpha}$ - (1253.6 eV, LB 0.6 eV) oder Al-K $_{\alpha}$ - (1486.6 eV, LB 0.7 eV) Strahlung. In einem XPS-Spektrum können eine Vielzahl von Strukturen neben den regulären Photoemissionssignalen beobachtet werden. Dazu zählen Satelliten wie shake-up und shake-off, da bei der Photoionisation weitere Verluste durch Anregung eines weiteren gebundenen Elektrons (typischerweise E(LUMO)-E(HOMO)), Verluste durch Plasmonenanregung oder Auger-Signale geschehen.

Nach der Anregung treten Relaxationsprozesse um das Rumpfloch auf. Dies kann zu einer Abschirmung des Rumpfloches führen.

Ein großer Vorteil der Photoemissionsspektroskopie ist ihre Oberflächenempfindlichkeit. Austretende Elektronen stammen aus einer Tiefe von bis zu  $3\lambda$  (95%, ca.

7 nm). Dies liegt an der Tatsache, dass Elektronen aus tieferen Schichten meist zu große Energieverluste erleiden, um aus dem Festkörper in das Vakuum übergehen zu können. Die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen hängt dabei von ihrer kinetischen Energie ab. Ein entsprechendes, weitgehend empirisches Modell wurde von Seah und Dench abgeleitet.<sup>[53,86]</sup> Das Modell beinhaltet die Annahme, dass die Elektronen keinen Verlust erfahren haben. Der entsprechende Kurvenverlauf ist in Abb. 2.17 aufgetragen.<sup>[66]</sup>

### 2.4.2. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie

Durch Anregung mit durchstimmbaren Photonenenergien, wie es an einem Synchrotron der Fall ist, kann eine Anregung von Rumpfelektronen nahe einer Absorptionskante in unbesetzte Zustände erfolgen. Synchrotron-Strahlung entsteht, wenn beschleunigte Elektronen abgelenkt werden. Der Anregungsprozess für XAS ist in Abb. 2.16 dargestellt. Zunächst findet die Absorption des Lichtes statt. Die danach ablaufenden Sekundärprozesse erlauben verschiedene Messprozesse.

Der Total-Electron-Yield-Modus (TEY), die Messung des fließenden Stroms im pA-Bereich, zeichnet sich durch hohe Intensität aus, ist aber wenig oberflächenempfindlich, da sämtliche Elektronen zum Signal beitragen. Deutlich oberflächenempfindlicher ist der Partial-Electron-Yield (PEY), bei dem nur die emittierten Elektronen detektiert werden.<sup>[87]</sup> Durch ein vorgeschaltetes Bremsfeld werden Sekundärelektronen entfernt, welche meist aus großen Probertiefen stammen. Das zerfallende Rumpfloch erlaubt auch die Messung von Fluoreszenz (FY) oder Auger-Elektronen (AEY).

Der Beitrag von Elektronen mit einer entsprechenden kinetischen Energie zu den einzelnen Messmethoden ist in Abb. 2.17 veranschaulicht. Steht hochpolarisierte

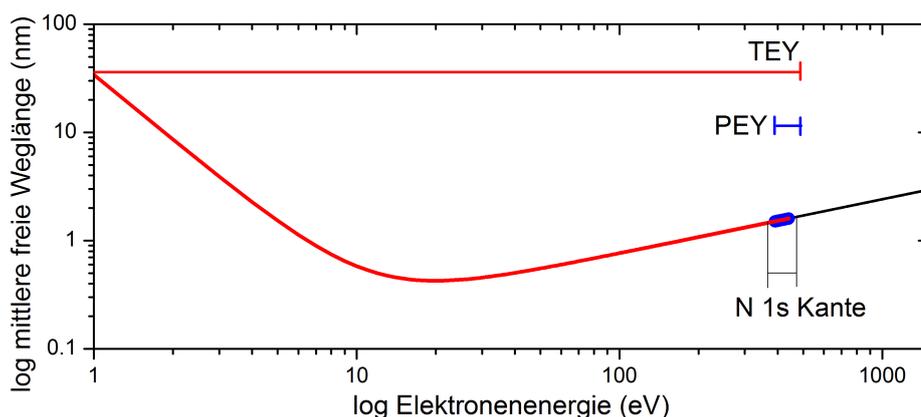


Abbildung 2.17.: Mittlere freie Weglänge und Elektronenbeitrag zu einzelnen XAS-Messmethoden, nach Ref [66].

Strahlung zur Verfügung, wie es am Synchrotron der Fall ist, so kann mit ihrer Hilfe

auch die Orientierung von Molekülen bestimmt werden. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Orbitalorientierung bekannt ist. Bei Phthalocyaninen ist dies aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Systems in den Ringebene der Fall. Die Anregung erfolgt dabei in unbesetzte  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ - Orbitale. In p-Polarisation können die beiden Grenzfälle stehend und liegend mit senkrechtem (B) und streifendem Einfall (A) korreliert werden, dargestellt in Abb. 2.18. Diese Übergänge können unterschieden werden, da die  $\sigma$ -Bindungen in der xy-Ebene liegen und die  $\pi$ -Bindungen in z-Richtung stehen und damit in ihre jeweiligen Richtungen polarisiert sind. Als geeignete Sonde stellen

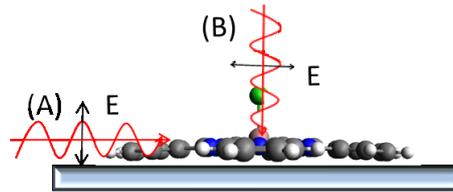


Abbildung 2.18.: Grenzfälle für den Lichteinfall mit p-Polarisation: streifend (A) und senkrecht (B).<sup>[45]</sup>

sich dabei die  $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge heraus, da sie in der Ringebene liegen und nur zwei Spezies besitzen, die energetisch nahezu äquivalent sind, sodass man sie als entartet betrachten kann. Bei  $C\ 1s$  sind mehrere Spezies präsent, die eine Analyse verkomplizieren.<sup>[66]</sup> Oft gibt es Kontaminationen auf Bauteilen in der Beamline, die durch Untergrundbeiträge zusätzliche Schwierigkeiten bereiten können.

Auf eine Ableitung der Funktion zur Bestimmung eines Kippwinkels wird hier verzichtet und es sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[54]</sup> Die quantitative Bestimmung der Orientierung für azimuthal ungeordnete Systeme kann mit

$$I \propto P \cdot (\sin^2\alpha \sin^2\theta + 2\cos^2\theta \cos^2\alpha) + (1 - P)\sin^2\alpha \quad (2.65)$$

bestimmt werden.<sup>[54]</sup>

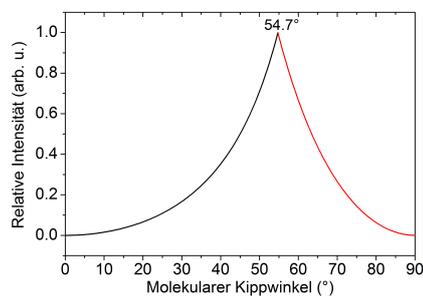


Abbildung 2.19.: Zusammenhang des Molekülkippwinkels mit der relativen  $\pi^*$ -Intensität bei senkrechtem Einfall, Bild aus Ref. [35].

Hier wird der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung berücksichtigt, um in Abhängigkeit des Probenkippwinkels  $\theta$  den molekularen Kippwinkel  $\alpha$  relativ zur Substratoberfläche zu bestimmen. Durch den  $\cos^2\theta$  Term wird erneut deutlich, dass im Bereich um den magischen Winkel von  $54.7^\circ$  keine genauen Aussagen möglich sind.

Dies kann durch Auftragung der relativen relativen  $\pi^*$ -Intensität von senkrechtem zu streifendem Einfall gegen den Kippwinkel verdeutlicht werden (Abb. 2.19).<sup>[35]</sup> Der Kurvenverlauf folgt einer Funktion gemäß

$$\frac{1}{2}\tan^2\alpha \quad (2.66)$$

Es können also große systematische Fehler entstehen, wenn  $\alpha$  sehr klein oder sehr groß ist. Ein guter Überblick mit Anwendung über diese Thematik kann Ref. [35] entnommen werden.

## 2.5. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zählt neben der Rasterelektronenmikroskopie zu den Methoden, die aufgrund ihrer hohen lateralen Auflösung dazu geeignet sind, Strukturen und Morphologie von Oberflächen zu untersuchen. Dabei wird ausgenutzt, dass zwischen Probenoberfläche und Spitze, welche auf einem Trägerarm sitzt, attraktive oder abstoßende Wechselwirkungen herrschen. Die Auslenkung des Trägerarms kann dann mit einem Laser verfolgt werden. Die Wechselwirkung kann allgemein durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben werden:

$$E_{pot} \approx \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (2.67)$$

Bei sehr nahen Abständen ( $r^{-12}$ ) dominiert die Abstoßung, langreichweitiger hingegen die Anziehung ( $-r^{-6}$ ).

Der große Vorteil der AFM-Methode ist, dass mit ihr auch Proben gemessen werden können, die nicht leitfähig sind. Dazu stehen prinzipiell drei Messmodi zur Verfügung die für verschiedene Probenoberflächenbeschaffenheiten angewendet werden können: Contact-, Tapping- und Non-Contact Modi. Für organische Proben eignen sich Tapping- und Non-contact Messmodi besonders, da der contact-Modus häufig zu mechanischem Stress führen kann. Durch Abrastern der Probe erhält man so eine Abbildung der Oberfläche. Schematisch ist das AFM Prinzip in Abb. 2.20 abgebildet.

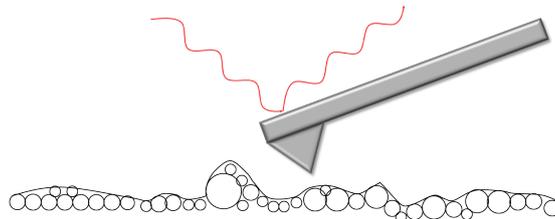


Abbildung 2.20.: AFM-Prinzip: Cantilever mit Spitze über einer Oberfläche.

## 2.6. Quantenmechanische Methoden

Die 1926 von Erwin Schrödinger eingeführte Differentialgleichung hat zu einem Durchbruch der Simulation physikalischer und chemischer Eigenschaften geführt. Die nach ihm benannte Schrödingergleichung ist die zentrale Gleichung für diese Eigenschaften:<sup>[51]</sup>

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.68)$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  beschreibt dabei kinetische und potentielle Energien der beteiligten Teilchen. Seine ausgeschriebene Form beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen  $T_e$  und der Kerne  $T_n$ , sowie die Wechselwirkung von Elektron-Elektron, Kern-Kern und Elektron-Kern ( $V_{ee}$ ,  $V_{nn}$ ,  $V_{ne}$ ):<sup>[51]</sup>

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{q_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M_A} \sum_{B>A}^{M_B} \frac{q_A \cdot q_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j>i}^{N_j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.69)$$

Dabei handelt es sich um die Darstellung in atomaren Einheiten.

Geht man nun davon aus, dass der Beitrag durch die Kernbewegung vernachlässigbar wird, da die Masse der Elektronen ca. 2000 mal kleiner als die der Kerne ist und die Elektronenbewegung somit viel schneller abläuft, so kann man die potentielle Energie der Kerne als konstant betrachten und ihre kinetische Energie = 0 setzen.

Man spricht in diesem Fall von der Born-Oppenheimer-Näherung. Betrachtet man molekulardynamische Prozesse, so ist diese Näherung nicht gültig. Zum Schluss der Rechnung darf der konstante Beitrag der Kern-Kern-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden, da sonst nur den elektronischen Beitrag erhalten wird. Damit gelangt man zum elektronischen Hamiltonoperator und somit zur elektronischen Schrödingergleichung:<sup>[51]</sup>

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{q_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.70)$$

Die ersten beiden Terme lassen sich zum Einteilchenoperator zusammenfassen. Für den elektronischen Hamiltonoperator folgt daraus:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.71)$$

Als weitere Randbedingung muss die Wellenfunktion nun antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung von Koordinaten für Fermionen sein. Dieser Bedingung wird durch die Slaterdeterminante Rechnung getragen:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_i \dots \phi_k| \quad (2.72)$$

Diese Einelektronenfunktionen bezeichnet man als Raumorbitale.<sup>[51]</sup>

Eine Vielzahl von theoretischen Niveaus mit teils unterschiedlicher Genauigkeit

und Skalenverhalten steht zur Verfügung. Die HF-Methode ist eine schnelle, linear skalierende Methode, welche allerdings Korrelationswechselwirkungen vernachlässigt. Um diese zu berücksichtigen, kann durch einen störungstheoretischen Ansatz dieser Korrelation Rechnung getragen werden. Das Skalenverhalten fällt mit  $O(N^5)$  jedoch sehr hoch aus, was sehr rechenintensive Simulationen zur Folge hat. Ein Mittelweg geht hierbei die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie skaliert mit  $O(N^3)$  und ist damit ein geeigneter Kompromiss zwischen Aufwand und Genauigkeit.<sup>[88]</sup>

Bei der Dichtefunktionaltheorie ändert sich der Ansatz insoweit, als dass man von der Beschreibung einzelner Elektronen auf die Beschreibung zur Elektronendichte übergeht. Als großer Vorteil ergibt sich, dass die Anzahl der Koordinaten von  $4N$  auf 3 verkleinert.  $4N$  bezeichnet dabei Raum- und Spinkoordinaten jedes Elektrons. Die Gesamtzahl der Elektronen lässt sich über die Elektronendichte ausdrücken:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.73)$$

Die Energie des Systems sei also ein Funktional der Elektronendichte:  $E = E[\rho]$ . Die Gesamtenergie muss sich aus der Translationsenergie, der Elektron-Kern-Wechselwirkung, den aus der HF-Theorie bekannten Teilen der Coulombenergie sowie der Austauschenergie und der Korrelationsenergie zusammensetzen:<sup>[51]</sup>

$$E = E_T + E_{eN} + E_J + E_X + E_C \quad (2.74)$$

Die praktische Anwendung erfolgt über die Kohn-Sham-Methode. Hier werden jedoch wieder Orbitale für die Beschreibung der kinetischen Energie und eine Slater-Determinante als Wellenfunktion eingeführt, da die Elektronendichte diesen Anteil sehr schlecht beschreibt. Die Variation erfolgt über:<sup>[51]</sup>

$$\hat{h}_{eff}^{KS} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (2.75)$$

Dabei stellt  $\hat{h}^{KS}$  den Kohn-Sham-Operator dar, der sich nach

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{N_{Kerne}} \frac{q_k}{|r_i - R_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + V_{XC} \quad (2.76)$$

zusammensetzt.<sup>[89]</sup>

Weiteren Einfluss auf Aufwand und Genauigkeit hat die Wahl des Basissatzes und des Funktionals. Zum Vergleich mit experimentellen Daten hat sich das B3LYP-Funktional als sehr robust erwiesen. Der Austausch besteht aus folgenden Anteilen, auf die nicht näher eingegangen wird:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.77)$$

Bei den Parametern handelt es sich üblicherweise um  $a \approx 0,2$ ,  $b \approx 0,7$  und  $c \approx 0,8$ . LSDA bedeutet an dieser Stelle Local Spin Density Approximation.<sup>[51]</sup> Als Basis wurden double und triple zeta Gaussfunktionen gewählt, die systematisch mit Polarisations- und Diffusfunktionen erweitert werden (6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p)) sowie korrelationskonsistente Basissätze (AUG-cc-pVTZ).

## 3. Experimentelle Methoden

### 3.1. Materialien, Substrate und Präparation

#### 3.1.1. Materialien

Die Klasse der Phthalocyanine beginnt mit dem kleinsten metall-freien Phthalocyanin ( $H_2Pc$ ). Bei Phthalocyaninen handelt es sich um sogenannte organische molekulare Halbleiter. Die Kavität im Zentrum lässt sich mit einer Vielzahl von Metallen wie etwa Cu, Zn, Ni, Si, Al oder weiteren füllen. Bei Phthalocyaninen handelt es sich um eine intensiv diskutierte Klasse, weil sie chemisch sehr stabil und ihre physikalischen Eigenschaften sich leicht modifizieren lassen.

Diese Eigenschaften können zudem durch Modifizierung an den peripheren Benzenringen in 1,4 und 2,3 Position aus einer großen Auswahl von Strukturelementen wie einfachen aliphatischen Seitenketten<sup>[90]</sup> bis hin zu komplizierten Systemen, wie etwa aus mono-aza-Kronenethern, angepasst werden.<sup>[70]</sup> Phthalocyanine können zudem durch Umsublimieren sehr rein dargestellt werden. Ihre hohe Stabilität ermöglicht die Untersuchung mit Methoden hoher Leistungsdichte wie Lasern oder hochenergetischem Licht, beispielsweise an einem Synchrotron mit hoher Brillianz.

Pcs mit Bindungen am Metall selbst durch Halogene, verbrückende Substituenten<sup>[19,20]</sup> und auch polymere Strukturen<sup>[13]</sup> existieren. Das Kerngerüst, der Phthalocyaninring, liegt dabei meist in planarer Konfiguration (etwa  $CuPc$ ) vor, wobei auch Systeme mit nicht-planaren Ringebenen (etwa  $AlClPc$ ) bekannt sind, selbst wenn das Zentralatom sehr groß wird ( $PbPc$ <sup>[91]</sup>). Das Zentralatom ist aus der Ringebene angehoben und es bildet sich eine regenschirmartige Struktur aus, in welcher der Ring um einen Winkel von  $6-7^\circ$  relativ zu einem planaren System verkippt ist.<sup>[62]</sup> Nachfolgend werden die einzelnen Phthalocyaninsysteme vorgestellt.

##### 3.1.1.1. Phthalocyanine

Die  $\mu$ -(oxo)-Dimere und  $MnPc$  gehören zur Punktgruppe  $D_{4h}$ ;  $GaClPc$ ,  $AlClPc$ ,  $VOPc$ ,  $VOPcF_{16}$  zur Punktgruppe  $C_{4v}$  und  $VOPcCl_{16}$  zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Die Strukturen sind in Abb. 2.1 dargestellt.  $MnPc$  ist, wie auch  $CuPc$  oder  $ZnPc$ , planar und besitzt kein permanentes Dipolmoment. Bei 57 Atomen werden 165 Schwingungen erwartet, die sich auf die Symmetrierassen wie bereits vorgestellt verteilen (Gl. (2.5)). In Tab. 2.1 ist angegeben, welche davon beobachtet werden können. Die Materialien  $GaClPc$  und  $MnPc$  sind von kommerziell von Sigma-Aldrich erworben.  $AlClPc$  und die  $VOPcs$  wurden von Dr. Basova synthetisiert.

Die mittlere Struktur in Abb. 2.1 zeigt ein Pc, welches am Metall mit einem Halogen verbunden ist. Da bei diesen Pcs, wie bereits erwähnt, die Ringebene deformiert ist, ergibt sich eine Symmetrierniedrigung nach  $C_{4v}$ , deren 58 Atome 168 Schwingungen erzeugen. Im Allgemeinen ist die Anordnung in der Elementarzelle ähnlich einer Fischgrätenstruktur (hering-bone structure).<sup>[62,92]</sup> Dabei treten verschiedene Phasen auf. Im Falle von CuPc sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen die bekanntesten.<sup>[93,94]</sup> In der  $\alpha$ -Phase sind die Moleküle leicht verkippt (ca.  $26^\circ$ ) im Bezug zur Anordnungsrichtung angeordnet, wobei diese Stapel parallel angeordnet sind. In der  $\beta$ -Phase vergrößert sich die Verkippfung (ca.  $46^\circ$ ) relativ zur Anordnungsrichtung.<sup>[92]</sup> Abb. 3.1 zeigt den Aufbau der Elementarzellen verschiedener Modifikationen von CuPc und TiOPc. Im

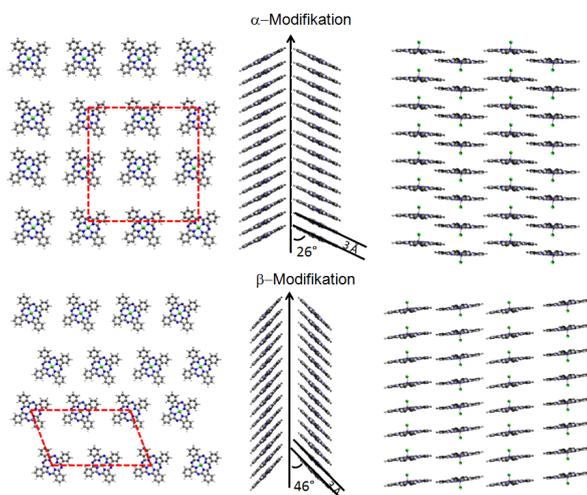


Abbildung 3.1.: Struktur und Polymorphie von planaren (CuPc) und nicht planaren (TiOPc) Pcs. Bild angelehnt an Refs. [92] und [62].

Falle einer weiteren Bindung am Zentralatom ändert sich der Aufbau der Elementarzelle nur wenig. Am Beispiel von TiOPc zeigt sich, dass eine monokline ( $\alpha$ -Phase, rechts oben) und eine triklin Phase ( $\beta$ -Phase, rechts unten) ausgebildet werden.<sup>[62]</sup>

Erhitzt man AlClPc oder GaClPc an Luft oder in mit Wasser gesättigtem Stickstoff, so bildet sich unter Abspaltung von HCl und Einbau von Sauerstoff ein  $\mu$ -(oxo)bis(phthalocyaninato) Aluminum(III) Dimer, kurz  $(PcAl)_2O$ , und kristallisiert triklin.<sup>[19,95]</sup> Anders als die Precursoren besitzt dieses Molekül  $D_{4h}$ -Symmetrie. Auch andere Zentralatome finden Anwendung wie etwa Lu. Mit Fluor-Verbrückung können auch polymere Ketten erzeugt werden, wie im Falle von  $(GaPcF)_n$ .<sup>[19]</sup>

Die an der Peripherie unterschiedlich substituierten VOPcs sind von Dr. Tamara Bасова, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russland synthetisiert worden.

### 3.1.1.2. Flüssigkristalline Phthalocyanine

Substituiert man Phthalocyanine in 2,3-Position, ergeben sich zumeist flüssigkristalline Eigenschaften. Unterschiedlich substituierte Phthalocyanine wurden verwendet: Das Pc im oberen Teil von Abb. 3.2 besitzt Alkoxy-Substituenten ( $M = \text{Zn}$ , kurz  $\text{ZnPcR}_8$ ). Im unteren dargestellten Molekül besitzt es aza-Kronenether-Substituenten ( $M = \text{Zi, Ni, Cu}$ , kurz  $\text{MPcR}_4^{\text{aza}}$ ). Eine Vielzahl von verschiedenen Seitenketten steht dabei zur Verfügung. Hier sei auf die große Auswahl der Literatur verwiesen. Durch die Seitenketten erniedrigt sich die Symmetrie in bestimmten Fällen auf  $C_{4v}$ .

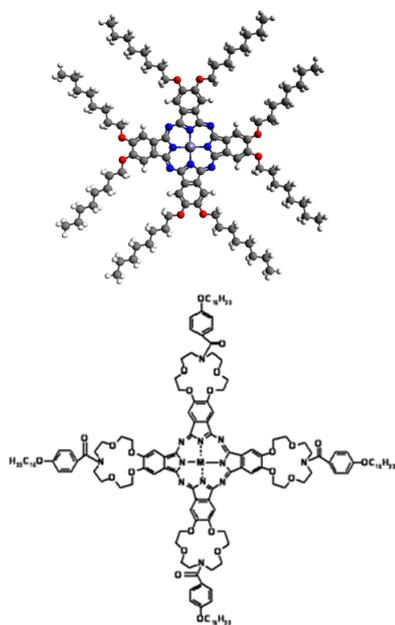


Abbildung 3.2.: Flüssigkristalline Phthalocyanine.<sup>[70]</sup>

Das Temperaturverhalten für die verschiedenen Phthalocyanine ist in Tab. 3.1 angegeben und teilweise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und optischer Mikroskopie bestimmt.<sup>[70]</sup> Der Phasenübergang der  $\text{ZnPcR}_8$ -Schichten wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops bestimmt. Bei ca.  $88^\circ\text{C}$  wurde eine Trübung der Strukturen beobachtet, was auf einen Übergang in die Mesophase hindeutet. In der Literatur wird der Phasenübergang hingegen bei  $135^\circ\text{C}$  angegeben.<sup>[90]</sup> Der Übergang in die flüssige Phase erfolgt dabei für  $\text{ZnPcR}_8$  unter Zersetzung, weshalb diese Phasenübergangstemperaturen nicht angegeben sind.

Die Übergänge der  $\text{MPcR}_4^{\text{aza}}$  zeigen eine schwache Hysterese.<sup>[70]</sup>  $\text{ZnPcR}_8$  wurde von Sigma-Aldrich erworben. Die  $\text{MPcR}_4^{\text{aza}}$ -Systeme wurden von Dr. T. Basova hergestellt und strukturell charakterisiert.

Tabelle 3.1.: Phasenübergangstemperaturen verschieden flüssigkristalliner Pcs.

Verbindung	$T_{C \rightarrow Colh}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_T$ (kJ/mol)	$T_{Colh \rightarrow C}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_T$ (kJ/mol)
(1) $\text{ZnPcR}_4^{\text{aza}}$	77	21.1	n.b. <sup>1</sup>	-
(2) $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$	60	67.3	42	56.5
(3) $\text{CuPcR}_4^{\text{aza}}$	73	60.3	46	69.55
(4) $\text{ZnPcR}_8$	88	- <sup>2</sup>	n.b. <sup>1</sup>	-

<sup>1</sup>Übergang ist nicht beobachtet/Übergang unter Zersetzung.

<sup>2</sup>Nicht bestimmt

Die weitere Charakterisierung erfolgte mit Thermogravimetrie und Polarisationsmikroskopie, wobei die optische Textur in Abb. 2.6 (rechts) dargestellt ist.<sup>[70]</sup>

### 3.1.2. Substrate

#### 3.1.2.1. Metallsubstrate

Gold ist aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften ein ideales Modellsystem, um es als Substrat zu verwenden. Neben der Schmuckindustrie hat Gold auch Einzug in die Technik gefunden, wo es etwa als Kontakt oder als Elektrode für viele Arten von Bauelementen wie Feldeffekttransistoren verwendet wird.<sup>[96]</sup>

Zwei verschiedene Arten von Metallsubstraten müssen hier unterschieden werden. Polykristallines (Goodfellow, 0.025 mm) Gold und Silber in Form von dünnen Folien und einkristallines Gold. Während polykristallines Gold keine geordnete Oberfläche besitzt, zeigt einkristallines Gold verschiedene Oberflächen, wie etwa (100), (110) und (111).<sup>[97]</sup> Die einzelnen Oberflächen rekonstruieren unterschiedlich. Auf Au(100)

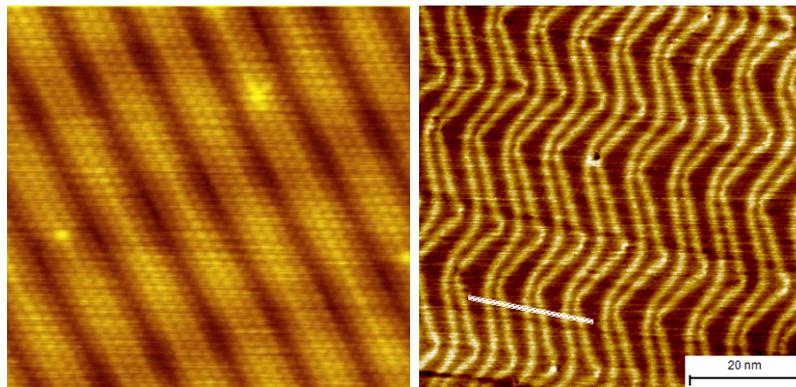


Abbildung 3.3.: Links: STM Abbildung einer Au(100) ( $5 \times 20$ ) rekonstruierten Oberfläche.<sup>[98,99]</sup> Rechts: STM Abbildung einer hering-bone Au(111) Oberfläche.<sup>[100]</sup>

tritt meist die hexagonale Rekonstruktionen auf, dargestellt in Abb. 3.3, wobei die ( $5 \times 20$ ) die am Häufigsten auftretende ist.<sup>[97]</sup> Au(111) zeigte eine hering-bone-Struktur (Abb. 3.3 rechts).<sup>[100]</sup> Durch geeignet gewählte Präparationsbedingungen lassen sich atomar glatte Oberflächen erzeugen.

Die Sauberkeit von Gold-Einkristallen kann neben XPS und UPS auch mit LEED überprüft werden. Im UPS sollte die Austrittsarbeit bei 5.1 - 5.2 eV liegen und die LEED Spots deutlich und klar erkennbar.<sup>[66]</sup>

#### 3.1.2.2. Objektträger und Indiumzinnoxid - ITO

ITO ist ein technisch relevantes Substrat, das auf verschiedenen Oberflächen aufgebracht werden kann, wie Folien oder  $\text{SiO}_2$ -Substraten. Dabei handelt es sich um

$In_2O_3$ , welches mit 10%  $SnO_2$  dotiert wird, wodurch eine hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz erzeugt werden kann. Die Schichtdicke beträgt ca. 50 nm und das Substrat stammt von der Firma Merck.

Es eignet sich zudem hervorragend für Elektronenspektroskopien, da durch seine Leitfähigkeit Aufladungseffekte verhindert werden. Die technisch einfache Bearbeitung erlaubt es ITO als Substrat oder Elektrode für viele technische Anwendungen wie LCDs oder OFETs einzusetzen.<sup>[96]</sup> ITO, welches hier als Substrat verwendet wird, ist auf  $SiO_2$  aufgebracht.

Ohne die ITO-Schicht kann auch amorphes Glas ( $SiO_2$ ) in Form von Objektträgern verwendet werden. Sowohl  $SiO_2$  als auch ITO haben gemein, dass die mittlere Rauigkeit im Gegensatz zu einkristallinen Goldsubstraten größer ist. Die Objektträger stammen von der Firma Menzel-Gläser Braunschweig.

### 3.1.3. Präparation

#### 3.1.3.1. Reinigung der Substanzen

Die meisten kommerziell erhältlichen Phthalocyanine besitzen nicht die Reinheit, wie sie für Spektroskopie an ultradünnen Schichten nötig ist. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität können Phthalocyanine daher durch Sublimation mit einem Temperaturgradient aufgereinigt werden. Eine schematische Darstellung der Sublimation ist in Abb. 3.4 gegeben. Die Sublimation erfolgt im UHV bei  $10^{-8}$  mbar. Die Heizdrähte

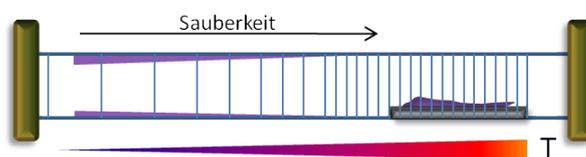


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Sublimationsprozesses.

sind zunächst sehr engmaschig um das Quarzrohr gewickelt, nach außen jedoch mit größerem Abstand. Die Temperaturen der Sublimation schwanken je nach Druck, Wicklung und Schiffchen. Daher wird hier auf eine Temperaturangabe verzichtet. Um höchste Reinheit zu erreichen wurde nur die Substanz verwendet, die sich an der engmaschigen Wicklung abgesetzt hat.

#### 3.1.3.2. Reinigung der Substrate

*Ex situ*-Proben, bei denen es sich meist um  $SiO_2$ - oder ITO-Substrate handelt, wurden im Ultraschallbad jeweils für 10 min in Aceton, Ethanol und Chloroform gereinigt. Substrate, die *in situ* präpariert werden, sind deutlich aufwändiger zu reinigen. Die Reinigung erfolgt im UHV bei  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Polykristallines Gold kann durch mehrere Zyklen Sputtern, dem Beschuss mit beschleunigten  $Ar^+$ -Ionen,

gereinigt werden.

Dies ist auch bei ITO möglich, jedoch empfiehlt es sich, auf Sputtern zu verzichten, da Sauerstoff von der Oberfläche entfernt wird und damit Fehlstellen und reaktive Zentren generiert werden, welche Reaktionen mit der aufgetragenen Schicht eingehen können. Ein schnelles, kurzes Aufheizen eignet sich besser, um adsorbierte Substanzen zu entfernen.

Einkristalline Oberflächen erfordern einen noch höheren Präparationsaufwand, um eine gut geordnete Oberflächenrekonstruktion zu erhalten. Bewährt hat sich das abwechselnde thermische Erhitzen mit langsamem Abkühlen und Sputtern. Der Kristall wird dabei so lange erwärmt, bis er leicht zu glühen anfängt. Dies wurde mit durchschnittlichen Strömen von 7A erreicht. Beim Sputtern hat sich ein Druck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar bei einer Beschleunigungsspannung von 2kV als optimal erwiesen. Die Sauberkeit wird mit XPS und LEED überprüft.

### 3.1.3.3. Präparation von Schichten

Die Löslichkeit von peripher nicht substituierten Pcs ist in konventionellen Lösemitteln außerordentlich schlecht. Um kontrollierte Schichtdicken herzustellen, werden diese im UHV aufgedampft. Diese Technik wird auch als Organische-Molekularstrahl-Deposition (OMBD) bezeichnet, bei der eine Knudson-Zelle verwendet wird. Während des Aufdampfens kann die Schichtdicke mit einem Schwingquarz (Inficon XTM/2) überwacht und mit XPS überprüft werden. Die Aufdampfzeiten wurden im Bereich zwischen  $1 - 5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt.

Die Überprüfung der Schichtdicke wird mit XPS durchgeführt. Dazu wird die Abschwächung des Substratsignals nach einem Lambert-Beerschen Ansatz behandelt. Durch Berücksichtigung des atomabhängigen Empfindlichkeitsfaktors  $\sigma$ , der Intensität und der mittleren freien Weglänge der austretenden Elektronen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d = \lambda_{mean} \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_F \cdot \sigma_S}{I_S \cdot \sigma_F} \right) \quad (3.1)$$

Das Aufdampfen ist für flüssig-kristalline Pcs weniger geeignet, da sich durch die hohen Temperaturen die Verbindungen zersetzen. Jedoch zeigen diese Pcs sehr hohe Löslichkeiten in Chloroform. Daher eignen sie sich besonders gut für Coating-Methoden wie spin-coating, drop-coating oder doctor-blade-casting. Hauptsächlich wurde die doctor-blade-casting-Technik (Coatmaster 509 MC, Erichsen) verwendet. Hierbei wird die Lösung, welche auf Konzentrationen zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  eingestellt ist, zwischen das Substrat und das Messer eingespritzt. Hierbei können Abstände zwischen  $50 - 500 \text{ \mu m}$  eingestellt werden. Der Film wird mit einer Geschwindigkeit von  $1 - 50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  über das Substrat gezogen. Zu beachten ist, dass das Lösemittel einen hohen Dampfdruck besitzen muss, weshalb sich Chloroform besonders gut eignet. Zusätzlich kann das Substrat thermostatisiert werden. Abb. 3.5 zeigt die entsprechende Apparatur und die schematische Durchführung.



Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des doctor-blade-casting.

Das Wachstum von Phthalocyaninen während der Anwesenheit eines elektrischen Feldes wurde auf Objektträgern realisiert, welche kreuzförmig mit 50 nm Gold bedampft sind. Dazu wurde eine Draht ( $d = 150 \mu\text{m}$ ) gekreuzt über das  $\text{SiO}_2$ -Substrat gespannt und mit Gold bedampft. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt dabei etwa  $180 \mu\text{m}$ . Der Aufbau des Substrates ist in Abb. 3.6 veranschaulicht.<sup>[15]</sup> Die Elektroden wurden so konstruiert, dass sie Bereiche mit und ohne Anwesenheit

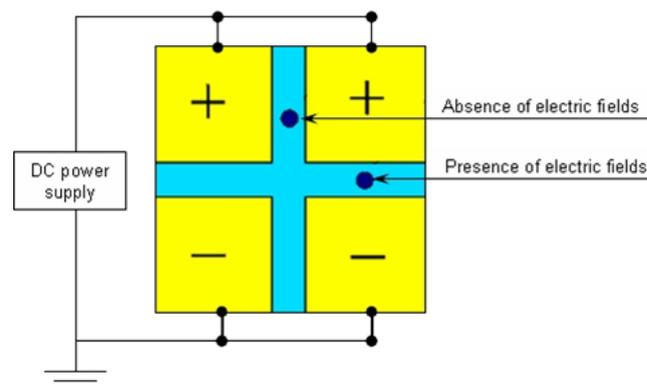


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Elektroden, nach Ref [15] .

(Referenz) eines elektrischen Feldes erzeugen. Es wurde eine Spannung von 250 V an die Elektroden während des Aufdampfens angelegt. Das herrschende elektrische Feld hat eine Größe von  $1.4 \text{ kV mm}^{-1}$ . Um Einflüsse durch Stromfluss zu vermeiden, wurde der Strom mit einem Picoampèremeter verfolgt. Sobald ein signifikanter Stromfluss auftrat, wurde das Aufdampfen beendet. Falls dies nicht der Fall war, wurde bei ca. 50 nm Schichtdicke abgebrochen.

Die Reaktion der MCIPcs erfolgte unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen. Dazu wurde eine Kammer,<sup>[101]</sup> die mit einer BN-Heizplatte und einem Thermocouple bestückt ist, mit verschiedenen Gasen befüllt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Reaktion an Luft stattfindet.<sup>[20]</sup> Um eine eindeutige Zuordnung zu treffen und eventuelle Konkurrenzprozesse zu unterscheiden, wurden verschiedene definierte und kontrollierte Atmosphären während des Temperns verwendet:

- Raumatmosphäre: Die Swagelock-Anschlüsse sind während des Erhitzens der Probe geöffnet.
- Inert-Atmosphäre: Die Kammer wurde vor dem Erhitzen 2h mit trockenem Stickstoff 5.0 gespült und die Probe anschließend in dieser Atmosphäre erhitzt.
- Wasser-Atmosphäre: Die Wasseratmosphäre wurde erzeugt, indem Stickstoff 5.0 durch zwei mit Wasser gefüllte Blasenähler geleitet wurde. Dabei entsteht eine Atmosphäre mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit, in welcher die Probe erhitzt wurde.

Die auf der Probenoberfläche gemessenen Temperaturen betragen  $300^{\circ}\text{C}$  und es wurde für 1h getempert. Vor Erhitzen wurde die Kammer 2h mit der entsprechenden Atmosphäre gespült. Eine Skizze des Aufbaus befindet sich in Abb. 3.7. Durch Öffnen

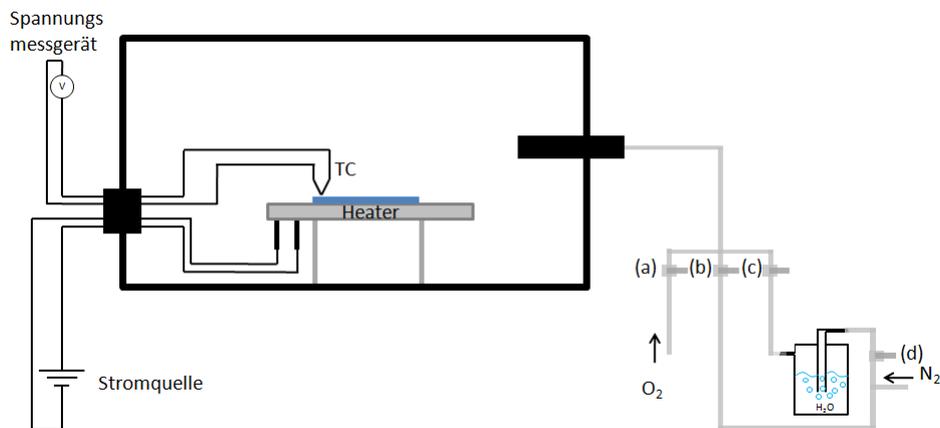


Abbildung 3.7.: Kammer für die Durchführung von temperaturabhängigen Experimenten mit verschiedenen kontrollierten Atmosphären.

von Hahn (a) kann eine Sauerstoffatmosphäre erzeugt werden, das Öffnen von Hahn (b) erzeugt eine Stickstoffatmosphäre. Öffnet man (c) und (d) so wird Stickstoff durch Wasser geleitet und erzeugt somit eine mit Wasser gesättigte Stickstoffatmosphäre.

## 3.2. Methoden

### 3.2.1. Schwingungsspektroskopische Methoden

Die Anregung und Bestimmung interner und externen Schwingungen kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Aus dem Bereich der optischen Spektroskopie gehören dazu die IR- und Raman-Spektroskopie. Zusätzlich können mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) von inelastisch gestreuten Elektronen an Oberflächen ähnliche Einblicke erhalten werden.

### 3.2.1.1. *ex situ*-Raman-Spektroskopie

In den letzten Jahren hat sich die Raman-Spektroskopie zu einer etablierten Methode entwickelt, die auch zur Kopplung mit anderen Methoden wie Rasterkraftmikroskopien (AFM) verwendet wird. Kommerzielle Systeme unterscheiden sich teilweise erheblich. FT-Raman-Spektrometer haben sich dabei noch nicht gegenüber ihren dispersiven Rivalen durchgesetzt. Grund sind die meist hohen Leistungen der monochromatischen Laserquellen, welche oft thermalen Schaden an Proben hinterlassen. Zu den Messgeometrien von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  ist auch die Transmissionstechnik hinzugekommen, welche sehr hohe Laserleistungen benötigt, da größere Flächen bestrahlt werden.

Das hier verwendete konfokale Raman-Spektrometer HR800 stammt von Horiba-Jobin Yvon. Das Spektrometer ist an ein optisches Lichtmikroskop BX 41 von Olympus gekoppelt. Der Objektivrevolver enthält Linsen (numerische Apertur NA) mit 10x (0.25), 50x (0.75), 50x (0.5) und 100x (0.9) Vergrößerung. Als Anregungsquellen dienen ein HeNe-Laser (632.8 nm, 20 mW) und ein frequenzdoppelter Nd:YAG Laser (532.1 nm, 30 mW). Beide Laser arbeiten in der TEM<sub>00</sub>-Mode und besitzen in Ausbreitungsrichtung ein Lorentz-Profil welches Gauss-verbreitert ist. Die Anregungslinie wird mit Kantenfiltern bei jeweils ca.  $120 \text{ cm}^{-1}$  abgeschnitten.

Das konfokale Loch erlaubt Größen zwischen 10 - 1100  $\mu\text{m}$ . Der Eintrittsschlitz kann Größen zwischen 10 und 400  $\mu\text{m}$  annehmen. Das Gitter für Übersichtsspektren besitzt  $600 \text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$ , für Detailspektren steht ein Gitter mit  $1800 \text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$  zur Verfügung. Die spektrale Auflösung kann im Bereich zwischen  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  und  $3.0 \text{ cm}^{-1}$  eingestellt werden, abhängig von der spektralen Position des Gitters und der Probe selbst. Als Detektor dient eine Peltier-gekühlte ( $-70^\circ\text{C}$ ) CCD Kamera mit  $1024 \times 256$  Pixel mit einer Größe von 26  $\mu\text{m}$ . Raman-mapping kann mit einem xy-motorisierten Schrittmotor durchgeführt werden. Die kleinste Schrittweite beträgt in alle drei Raumrichtungen 0.1  $\mu\text{m}$ . Die Energiekalibrierung des Spektrometers erfolgt mit einem Si(111)-Wafer, dessen native Oxidschicht ein Signal bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Kalibrierung von Konfokalität und Fokussierung kann über eine interne LED erfolgen.

Messvolumen sowie laterale Auflösung sind von mehreren Größen abhängig. Dabei sind der Zentralbauchdurchmesser  $d_0$ , die Fokusfläche A, die Leistungsdichte D, die Feldtiefe l und damit das konfokale Volumen V für jede Linse unterschiedlich.<sup>[102]</sup> Diese Größen hängen von der Anregungswellenlänge, der numerischen Apertur sowie dem Brechungsindex ab. Eine Übersicht über die entsprechenden abgeschätzten Größen ist für die entsprechende Laserwellenlänge in Tab. (3.2) gegeben (MgPc mit  $n = 1.2$ ), aus der die laterale und vertikale Auflösung ersichtlich ist.

$$d_0 = \frac{1.22 \cdot \lambda}{NA} \quad (3.2)$$

$$l = \frac{4 \cdot n \cdot \lambda}{NA^2} \quad (3.3)$$

Um azimutale Rotationen der Probe ( $2\pi$ -scan) durchzuführen, wird ein Präzisions-

Tabelle 3.2.: Charakteristische Größen im konfokalen System:  $d_0$  - Fokusbereich,  $l$  - Feldtiefe,  $A$  - Fokusfläche,  $D$  - Leistungsdichte.

Linse	NA	Nd:YAG				HeNe			
		$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$A$ ( $\text{cm}^2$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$A$ ( $\text{cm}^2$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
100	0.9	0.7	$3.8\cdot 10^{-9}$	3.2	$7.7\cdot 10^6$	0.9	$6.4\cdot 10^{-9}$	3.7	$4.7\cdot 10^6$
50	0.75	0.9	$6.4\cdot 10^{-9}$	4.5	$4.7\cdot 10^6$	1.1	$9.5\cdot 10^{-9}$	5.4	$3.2\cdot 10^6$
50	0.5	1.3	$1.3\cdot 10^{-8}$	10.2	$2.3\cdot 10^6$	1.5	$1.8\cdot 10^{-9}$	12.1	$1.7\cdot 10^6$
10	0.25	2.6	$5.3\cdot 10^{-8}$	40.1	$5.7\cdot 10^5$	3.1	$7.6\cdot 10^{-9}$	48.6	$3.9\cdot 10^5$

Drehmesstisch der Firma OWIS mit 2-Phasen-Schrittmotor verwendet und unter dem Mikroskop platziert. Die Ansteuerung erfolgt über eine leistungsverstärken-

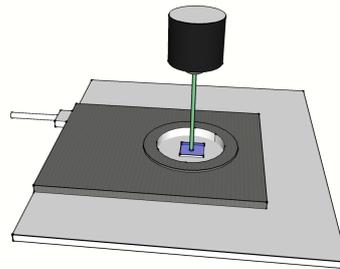


Abbildung 3.8.: Setup für einen azimutalen Scan. Drehtisch und Laser-Richtung sind ohne korrekte Bemaßung schematisch dargestellt.

de Ansteuerungseinheit von I.E.D. (SAB-S16-N12-P). Das Setup ist in Abb. 3.8 veranschaulicht. Die Rotation der Probe erfolgte in  $10^\circ$  Schritten mit sehr kleinen Winkelgeschwindigkeiten  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ .

Für *in situ*-Temperaturexperimente wurde ein BN-Heizer von Tectra unter dem Raman-Mikroskop angebracht. Der prinzipielle Aufbau ist mit dem für azimutale Rotationen vergleichbar (siehe Abb. 3.8). Statt dem Motor befindet sich der Heizer mit seinen Kontakten unter der Linse. Zur Temperaturüberwachung diente ein Thermocouple, welches direkt auf der Probenoberfläche angebracht werden kann. Dies gewährleistet, dass die Temperatur direkt auf der Probenoberfläche gemessen wird. Alternativ kann die Temperatur auch direkt auf der Heizplatte bestimmt werden.

### 3.2.1.2. *in situ*-Raman-Spektroskopie

*In situ*-Raman-Spektroskopie ist durch die Ankopplung einer Raman-Sonde an eine UHV-Kammer möglich. Die hier verwendete Raman-Sonde wurde von C. Bundes-

mann entwickelt.<sup>[103]</sup> Der Strahlengang der Raman-Sonde ist in Abb. 3.9 gezeigt.

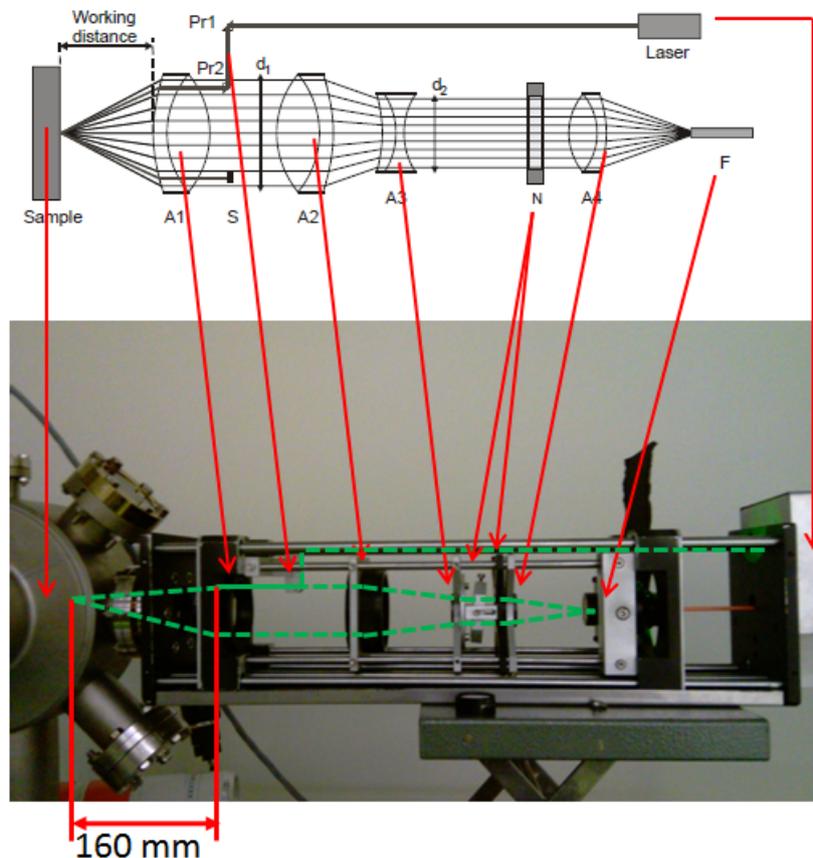


Abbildung 3.9.: Strahlengang der Raman-Sonde nach Ref. [103]. Die obere, schematische Skizze wurde ebenfalls aus dieser Referenz entnommen.

Der obere Teil zeigt den schematischen Strahlengang und das Funktionsprinzip der Sonde und entstammt aus Ref. [103]. Das (gespiegelte) Foto zeigt den tatsächlichen Aufbau im Vergleich zur Skizze, die Zuordnung der einzelnen Elemente und einen schematischen Strahlengang. Der Unterschied zwischen Skizze und Foto besteht darin, dass kein Notch-Filter sondern zwei Kantenfilter mit einem Neigungswinkel von ca.  $10^\circ$  eingebaut sind.

Als Anregungsquelle dient ein frequenzdoppelter Nd:YAG Laser (532 nm, 75 mW). Die Messgeometrie ist analog zum *ex situ*-Raman-Spektrometer in  $180^\circ$  und folgt damit Gl. (2.25). Die Einkopplung erfolgt über Laserspiegel und Mikroprismen (Pr1 und Pr2) in das System. Fokussiert wird mit einer positiven achromatischen Linse A1 mit einer Apertur  $d = 50$  mm ( $NA = 0.23$ ) und einer fokalen Länge von  $f = 160$  mm. In Rückstreuengeometrie wird das gestreute Licht in die Raman-Sonde erneut durch Linse A1 geführt, durch eine negative achromatische Linse A2 ( $d =$

50 mm,  $f = -120$  mm) fokussiert, mit Linse A3 ( $d = 18$  mm,  $f = -50$  mm) kollimiert, durch zwei Kantenfilter ( $65\text{cm}^{-1}$ ) geführt und abschließend durch Linse A4 ( $d = 18$  mm,  $f = 50$  mm) auf den Glasfasereingang F fokussiert, welcher den Eingang zum Spektrometer darstellt.

Charakteristische Daten sind dabei ein Fokussdurchmesser von  $43.4\ \mu\text{m}$ , eine Fokussfläche von  $3.4 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2$ , eine Länge von 11.1 mm des fokalen Zylinders und eine Leistungsdichte von  $22\ \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .<sup>[48]</sup> Die Raman-Sonde ist an eine UHV-Kammer angekoppelt (Basisdruck  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar), welche zusätzlich mit UV/vis-Lichtleitern ausgestattet werden kann. In dieser Kammer kann das Wachstum *in situ* mit Raman-Spektroskopie und ebenfalls mit UV/Vis untersucht werden, falls es sich um ein transparentes Substrat handelt. Abb. 3.10 zeigt den Aufbau der Messkammer. Die

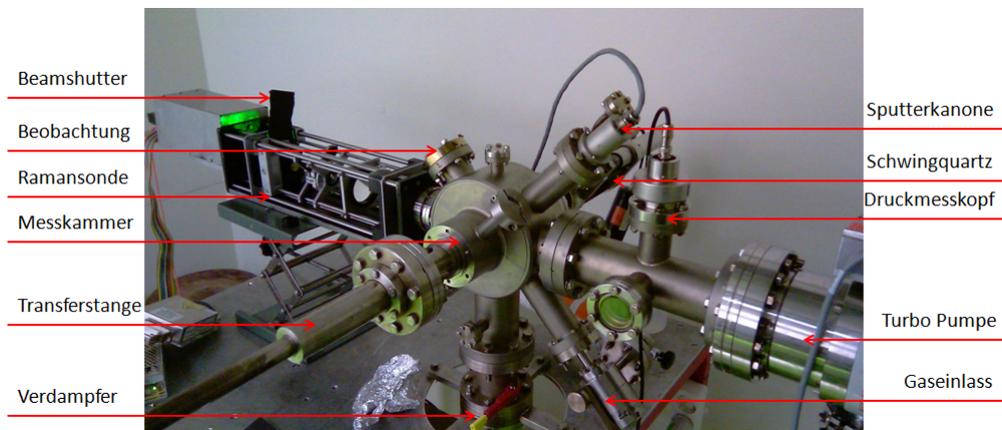


Abbildung 3.10.: UHV-Kammer für *in situ*-Raman-Experimente. Die einzelnen Komponenten sind beschriftet.

Reinigung der Substrate ist über eine angekoppelte Sputter-Kanone möglich. Die Aufdampfratenbestimmung wird mit einem Schwingquartz durchgeführt. Durch speziell konstruierte Probenhalter ist es auch möglich, einkristalline Substrate zu untersuchen. In der Mitte der Probenhalter befindet sich eine Öffnung, durch welche sichtbares Licht transmittiert werden kann, wenn zusätzlich UV/Vis an transparenten Substraten *in situ* durchgeführt wird.

Um die *in situ*-Raman-Sonde zu charakterisieren, kann sie mit der *ex situ*-Maschine verglichen werden. Ein Übersicht über verschiedene Parameter gibt Tab. 3.3. Die Schichten, die in der Raman-Kammer präpariert wurden, sind in der selben Aufdampfgeometrie wie in der XPS-Kammer hergestellt worden. Experimente mit kontinuierlichem Aufdampfen (Kap. 6.3.1.2) wurden mit einer Rate  $1.5\ \text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$  präpariert. Es sei angemerkt, dass die Aufdampfrate nach Beenden des Experiments überprüft und mit  $1.4\ \text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$  nahezu konstant aufgefunden wurde. Inkrementell abgeschiedene Schichten wurden wie in Abschnitt 3.1.3.3 beschrieben präpariert.

Tabelle 3.3.: Vergleich charakteristischer Parameter der *in situ*- und *ex situ*-Raman-Setups.

Parameter	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i> <sup>3</sup>
Leistung	75 mW	30 mW
Fokusbildmesser	44 $\mu\text{m}$	1.3 $\mu\text{m}$
Fläche	$3.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$1.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$
Leistungsdichte	22 $\text{W} \cdot \text{cm}^2$	$2.3 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$
FWHM (Si, 600 $\text{cm}^{-1}$ )	8.6	4.1
FWHM (Si, 1800 $\text{cm}^{-1}$ )	4.0	2.1
Intensität (Si)	300 - 600	20000
Intensität ( $\text{SiO}_2$ )	200 - 400	2500

### 3.2.1.3. IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem Bruker FTIR-Spektrometer Vertex70v gemessen. An das Spektrometer sind ein Hyperion2000-Mikroskop und eine PM-IRRAS-Einheit angekoppelt. Die Hauptkammer ist mit einer Pumpe auf  $< 1$  mbar evakuierbar. Als Strahlenteiler dient ein KBr/Ge-Spiegel. Dieser hat eine Durchlässigkeit im Bereich von  $7500 - 370 \text{ cm}^{-1}$ . IR-Strahlung wird mit einem Globar erzeugt.

Weiterhin ist ein Rock-Solid-Interferometer eingebaut, welches durch permanente Ausrichtung eine hohe Stabilität besitzt. Das Interferometer wird weiterhin mit einem 1 mW HeNe-Laser intern kalibriert. Ein  $\text{N}_2$ -gekühlter MCT-Detektor mit ZnSe-Fenster, welcher eine spektrale Reichweite von  $12000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, wird verwendet. Das Mikroskop besitzt eine Reflexions- und ATR-Linse (Si-Kristall). Optische Bilder können über ein Binokular oder eine Videokamera auf einen LCD-Monitor ausgegeben werden. Weiterhin steht für Mapping ein xy-Tisch zur Verfügung, welcher eine Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  besitzt. Bestimmte Messbereiche können über eine Schneidenblende direkt eingestellt werden.

### 3.2.2. UV/vis-Spektroskopie

Für die Messung von optischen Absorptionsspektren wurde ein Maya2000pro von Ocean Optics verwendet. Ein Spalt mit einer Breite von  $5 \mu\text{m}$  sowie ein CCD-Array als Detektor bilden den grundlegenden Aufbau des Spektrometers. Die optische Auflösung liegt bei  $0.035 \text{ nm}$ . Als Messbereich stehen  $200 - 1100 \text{ nm}$  zur Verfügung. Die Anregung erfolgt mit einer Deuterium-Halogen-Lichtquelle von Ocean Optics. Der Output dieser Quelle liegt bei  $215 - 2000 \text{ nm}$ . Die Deuteriumlampe dient als

<sup>3</sup>Distanzlinse 50x, NA 0.5, Hole:  $300 \mu\text{m}$ , Slit:  $150 \mu\text{m}$ .

UV-, die Halogenlampe als sichtbare Quelle. Die Strahlführung erfolgt über ein faseroptisches Lichtleiterkabel.

### 3.2.3. Photoelektronen-Spektroskopie

Röntgen-Photoemissionsspektren wurden in einem Omicron UHV-System mit einem hemisphärischen Analysator EA 125 gemessen. An die Analysenkammer ist zur Einkristallcharakterisierung eine LEED-Einheit angeschlossen. Als Anregungsquellen stehen nicht-monochromatische Mg- $K_\alpha$  und Al- $K_\alpha$  zur Verfügung. Der Basisdruck in der Analysenkammer beträgt  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar und in der Präparationskammer  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Typischerweise werden Übersichtsspektren mit einer Passenergie von 50 eV, einer Schrittweite von 0.3 eV und einer dwell-time von 0.1s aufgenommen. Bei Detailspektren wird die Passenergie zwischen 10 - 30 eV variiert, die Schrittweite mit 50 meV und dwell-times von 0.2s angepasst. Die Referenzierung erfolgt dabei substratabhängig (BE - Au: Au $4f_{7/2}$  84.0 eV, ITO: In $3d_{5/2}$  445.0 eV, Ag: Ag $3d_{5/2}$  368.0 eV).

### 3.2.4. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie

NEXAFS-Spektren wurden am Synchrotron BESSY II im Helmholtz-Zentrum Berlin an der Optics-Beamline mit der Endstation SurICat und an der WERA Beamline am Synchrotron ANKA in Karlsruhe aufgenommen. In den Basiskammern herrschte ein Basisdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Spektren an der N 1s-Kante wurden mit einer Energieauflösung von 80 - 100 meV aufgenommen. Die Strahlablenkung erfolgt an diesen Beamlines mit einem Dipolmagnet. Die Polarisation ist in horizontaler Richtung (linear, ca. 99% (BESSY) und 95% (ANKA)) abhängig vom gewählten Gitter bei einem Photonenfluss von  $1 \cdot 10^9$  -  $1 \cdot 10^{12}$ . N 1s-Spektren wurden mit einem Gitter von  $360 \text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$  aufgenommen. Messungen erfolgten im TEY-Modus mit einem Picoampermeter und im PEY-Modus mit einem Channeltron. Die Rohdaten der XAS-Messungen wurden dabei auf die gleiche Stufenhöhe normiert um die Nahkantenstrukturen vergleichen zu können.<sup>[35]</sup>

### 3.2.5. Rasterkraftmikroskopie

AFM-Messungen wurden mit einem Digital Instruments Nanoscope III Multimode AFM durchgeführt. Messungen erfolgten im Tapping Mode, um die organischen Schichten möglichst zu schonen. Der Cantilever besteht aus Siliziumnitrid. Messungen erfolgen typischerweise für Übersichtsmessungen bei  $50 \times 50 \mu\text{m}$  und Detailaufnahmen bei  $3 \times 3 \mu\text{m}$ .

## 3.3. Spektrenauswertung

Zur Auswertung und Darstellung von Diagrammen und Spektren wurden die Programme Origin v8.6<sup>[104]</sup> und Matlab R2010b<sup>[105]</sup> verwendet. Programmierung, Simulation

und Darstellung wurden ebenfalls mit Matlab durchgeführt. Quantenmechanische Rechnungen wurden mit Gaussian 09<sup>[106]</sup> und QChem 3.2<sup>[107]</sup> auf dem bwGrid der Universität Tübingen am HPC-BW ausgeführt. Für die Strukturgenerierung und Outputanalyse wurden Avogadro 1.0.1<sup>[108]</sup> sowie Molden v4.7<sup>[109]</sup> verwendet. Das Fitten von XPS-Spektren erfolgte mit Unifit 2010.<sup>[110]</sup> AFM-Bilder wurden mit WSxM 5.0<sup>[111]</sup> bearbeitet.



## 4. Dünne Schichten von MCIPcs auf Au- und ITO-Substraten

### 4.1. Motivation

Parameter wie die Substratraugigkeit, die Oberflächenrekonstruktion oder die chemische Zusammensetzung des Substrats haben Einfluss auf etwa Morphologie und elektronische Eigenschaften von Phthalocyaninen und sind in der Literatur gut bekannt.<sup>[35, 45, 78, 112]</sup> Auch die Substitution an den Positionen 1,4 und 2,3 kann je nach Substituent signifikanten Einfluss auf das Wachstum haben. Diese sind entscheidende Größen, die maßgeblich bestimmen, ob nun ein Schicht für Schicht- oder Insel- und Schichtwachstum stattfinden. In diesem Kapitel sollen unterschiedliche Substrate und deren chemische Natur im Vordergrund stehen.

Planare, am Zentralatom und der Peripherie nicht substituierte Pc-Systeme können abhängig von den genannten Größen unterschiedliche molekulare Orientierungen sowie Wachstumsmodi zeigen. Hinsichtlich der molekularen Orientierung auf einkristallinen als auch auf polykristallinen Substraten kann diese bis zu relativ dicken Schichten erhalten bleiben,<sup>[35]</sup> wobei sie auf polykristallinen früher verloren gehen kann.<sup>[113]</sup> Welche Orientierung letztlich ausgebildet und welches Wachstum vorherrschen wird, hängt indes, wie bereits erwähnt, von der Grenzfläche, der Rauigkeit und den Wechselwirkungen ab. Es müssen dabei im Einzelnen die Molekül-Molekül-, die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen und die Substratraugigkeit<sup>[35]</sup> betrachtet werden, um eine entsprechende molekulare Orientierung erklären zu können.

CuPc zeigt etwa auf einkristallinem Gold (Au(110)) liegende und auf polykristalliner Au-Folie stehende molekulare Orientierungen.<sup>[35, 114]</sup> Gründe dafür sind unter anderem die van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie die Rauigkeit der Oberfläche.<sup>[35]</sup> Auf ITO, das im Gegensatz zum atomar glatten Au(100) eine rauere Oberfläche besitzt, zeigen sich seltener geordnete Strukturen, stattdessen aber dafür starke Wechselwirkungen zum Substrat, was im Allgemeinen von der Reinigung abhängt (vgl. Kap. 3.1.3).<sup>[115]</sup> Für eine ausführliche Beschreibung der möglichen Einflüsse wie Charge-transfer-Prozesse, Substitution und Substratart sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[35, 113–116]</sup>

Im Folgenden wird durch die Erweiterung auf polare Phthalocyanine ein zusätzlicher Beitrag zur Diskussion vorgestellt. Dies soll anhand der am Zentralatom mit Cl verbundenen AlCIPc- und GaCIPc-Molekülen diskutiert werden. Dazu werden Substrate mit unterschiedlichen Oberflächen gewählt: Eine atomar flache (Au(100)), eine raue (Au-Folie, ITO) und eine chemisch anders zusammengesetzte Oberfläche (ITO).

Diese Substrate wurden gewählt, da es sich bei Au(100) um eine Modelloberfläche und bei ITO um ein technisch relevantes Substrat handelt.

Mittels einer Methodenkombination von NEXAFS und Raman-Spektroskopie soll hier zunächst diskutiert werden, ob die Raman-Spektroskopie vergleichbare Ergebnisse zu NEXAFS in Bezug auf die Molekülorientierung hervorbringt. Zusätzlich wird eine mögliche Unterscheidung von unterschiedlich orientierten Molekülen und Domänen anhand lateral aufgelöster Messungen sowie die Oberflächenrauigkeit im Kontext von Raman-imaging diskutiert.

## 4.2. AlClPc und GaClPc auf Au(100)

Bei AlClPc und GaClPc handelt es sich um am Zentralatom substituierte Phthalocyanine, welche dadurch zu polaren Systemen werden. Diese Substitution führt zu einer regenschirmähnlichen Verkippung der Ringebene um  $7^\circ$  relativ zu einem ideal planaren System, einhergehend mit einer Symmetrierniedrigung ( $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$ ).<sup>[59]</sup> Das permanente Dipolmoment bildet sich entlang der Al-Cl/Ga-Cl-Bindung (molekulare z-Achse) aus. Quantentheoretische Rechnungen ergeben ein resultierendes Dipolmoment, welches beispielsweise fast zweimal größer ist als das von Wasser. Der Bindungsabstand wurde dabei für Al-Cl zu 2.173 Å und für Ga-Cl zu 2.223 Å (B3LYP/6-311++G(d,p)) berechnet. Die entsprechenden Dipolmomente sind in Tab. 4.1 in Abhängigkeit der zunehmenden Basissatzgröße auf B3LYP-Niveau dargestellt ( $3.33564 \cdot 10^{-30} C \cdot m = 1D$ ). Angegeben sind die z-Komponenten, da die Beiträge

Tabelle 4.1.: Quantentheoretisch berechnete Dipolmomente von AlClPc und GaClPc auf B3LYP-Niveau.

	6-31G(d,p) ( $C \cdot m$ )	6-311G(d,p) ( $C \cdot m$ )	6-311++G(d,p) ( $C \cdot m$ )
AlClPc	$12.81 \cdot 10^{-30}$	$12.94 \cdot 10^{-30}$	$12.14 \cdot 10^{-30}$
GaClPc	$13.11 \cdot 10^{-30}$	$12.94 \cdot 10^{-30}$	$12.24 \cdot 10^{-30}$

durch die Ringebene (x,y) sehr nahe an Null sind. Die Dipolmomente beider Moleküle zeigen nahezu ähnliche Werte. Dies lässt sich dadurch erklären, dass formal beide Zentralatome in der Oxidationsstufe +III vorliegen und damit ähnliche Elektronegativitäten besitzen, die zu ähnlichen Elektronegativitätsdifferenzen führen (ca.  $\Delta_{EN} \approx 1.2$  (nach Mulliken)). Auch die M-Cl-Bindungsabstände sind sehr ähnlich. Da der Unterschied der Dipolmomente nicht signifikant ist, wird ein ähnliches Verhalten dieser beiden Moleküle auf den beiden jeweils gleichen Substraten erwartet.

Von einkristallinem Gold stehen verschiedene Oberflächen zur Verfügung ((100), (110), (111)), die sich teils in ihrer Rekonstruktion unterscheiden. Bei der hier verwendeten handelt es sich um die Au(100)-Oberfläche. Sie besitzt verschiedene Oberflächenrekonstruktionen, wobei die  $(5 \times 20)$ -Rekonstruktion die am häufigsten

auftretende ist. Mit der im experimentellen Teil (Kap. 3.1.3) beschriebenen Präparation wurde ebenfalls eine ( $5 \times 20$ )-Rekonstruktion mit LEED beobachtet.

Die im UHV präparierten Schichten und die mit NEXAFS untersuchten AlClPc- und GaClPc-Filme auf Au(100) besitzen mit XPS bestimmte Schichtdicken von 5.2 nm und 3.9 nm. Wie im theoretischen Teil diskutiert (Kap. 2.4.2), eignet sich die N 1s- oder C 1s-Kante besonders, um die molekulare Orientierung zu beschreiben, da eine N 1s- oder C 1s  $\rightarrow \pi^*$ -Anregung direkt auf die molekulare Orientierung bezüglich der Substratoberfläche schließen lässt. Typischerweise ist die N 1s-Kante geeigneter als die C 1s-Kante, da die Verunreinigung innerhalb der Beamline (z. Bsp. auf den Spiegeln) bei Stickstoff geringer ausfällt. Solche Verunreinigungen sind in den Spektren oft als Dips zu erkennen, können aber meist durch die Spektrenkorrektur eliminiert werden.

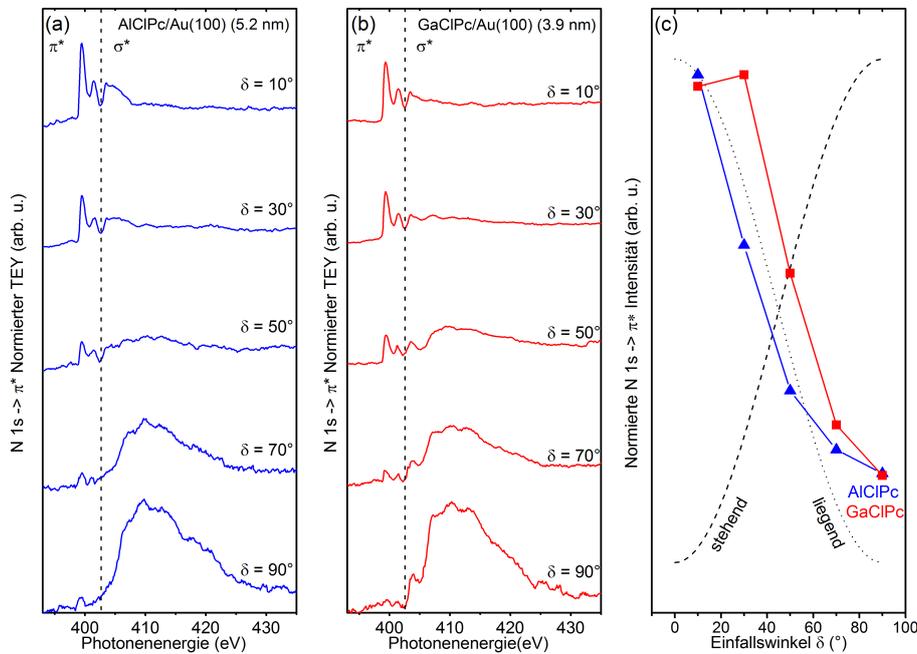


Abbildung 4.1.: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren von (a) AlClPc- und (b) GaClPc-Filmen auf Au(100), sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung. In (c) sind zusätzlich die erwarteten Verläufe von liegenden (gepunktet) und stehenden (gestrichelt) Molekülen eingezeichnet ( $\delta = 10^\circ$  streifend,  $\delta = 90^\circ$  senkrecht).

Abb. 4.1 zeigt die winkelabhängigen N 1s-NEXAFS-Spektren. Die Anregung in die unbesetzten Zustände von (a) AlClPc und (b) GaClPc als Funktion vom Einfallswinkel  $\delta$  der p-polarisierten Synchrotronstrahlung ist für fünf verschiedene Winkel dargestellt. Die Vergleichbarkeit der einzelnen Spektren ist durch die Normierung

auf gleiche Stufenhöhe gegeben.

Dabei entspricht  $\delta = 10^\circ$  streifendem und  $\delta = 90^\circ$  senkrechtem Einfall. Im spektralen Bereich  $< 402$  eV sind die Anregungen  $N1s \rightarrow \pi^*$  und im Bereich  $> 402$  eV die Anregungen  $N1s \rightarrow \sigma^*$  zu erkennen. Es zeigt sich jeweils für (a) AlClPc und (b) GaClPc eine deutliche Winkelabhängigkeit der beiden Bereiche, deren Intensitätszu- und abnahmen invers verlaufen. Bei streifendem Einfall ist jeweils für AlClPc und GaClPc die  $N1s \rightarrow \pi^*$ -Anregung maximal und die  $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Anregung bei senkrechtem Einfall. Trägt man die intern normierte, integrale Bandenfläche der  $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge als Funktion des Einfallswinkels  $\delta$  der beiden Moleküle auf, so zeigt sich auch hier eine Abhängigkeit (siehe Abb. 4.1(c)). An dieser Stelle ist ein Vergleich des experimentellen Verlaufs mit dem theoretisch zu erwartenden sinnvoll. In Teil (c) sind die Verläufe der beiden extremen Orientierungen (stehend und liegend) nach Gl. (2.65) unter der Annahme von 100% linear polarisiertem Licht ( $P = 1$ ) zusätzlich dargestellt.

Der experimentelle Verlauf folgt dabei in relativ guter Übereinstimmung dem theoretischen der liegenden Moleküle in (c). Die geringen Abweichungen des experimentellen vom idealen Verlauf können durch unvollständige lineare Polarisation ( $P > 95\%$ ), die Anwesenheit schwacher in der Ebene polarisierter Übergänge für die  $\pi^*$ -Resonanzen oder an einem leicht größeren Kippwinkel ( $\delta = 10^\circ$ ) relativ zur Substratoberfläche erklärt werden.<sup>[35]</sup> Ein weiterer Grund könnte auch sein, dass die Moleküle nicht exakt planar sind und eine leicht regenschirmartige Verkippung von  $7^\circ$  relativ zur Substratoberfläche besitzen.

Die Interpretation stimmt mit dem Modell überein, wenn man annimmt, dass die  $N1s \rightarrow \pi^*$ -Anregung maximal ist, wenn der elektrische Feldvektor  $\mathbf{E}$  parallel zur Oberflächennormalen und somit parallel zum konjugierten  $\pi$ -System des Phthalocyanines steht. Der Überlapp des elektrischen Feldvektors ist hingegen minimal, wenn der elektrische Feldvektor des Lichts senkrecht zur Oberflächennormalen steht. Dieses Verhalten passt insgesamt zu den Beobachtungen für planare Phthalocyanine wie CuPc auf Au(110) oder (t-but)<sub>4</sub>PcMg auf Au(100).<sup>[35,114]</sup>

Um von NEXAFS unabhängige Daten über die molekulare Orientierung zu erhalten, wurden zusätzlich Raman-Spektren von Schichten aufgenommen, die experimentell ähnlich präpariert sind. Ein weiteres Ziel dieser Untersuchungen ist die Überprüfung, ob die Bestimmung der molekularen Orientierung in solch ultradünnen Filmen möglich ist, da dies in der Literatur für Schichten von Phthalocyaninen in dieser Größenordnung nicht bekannt ist.

Da nur jedes 10<sup>8</sup>te Molekül ein Raman-Streusignal beiträgt und die Intensitäten für sehr dünne Schichten klein ausfallen könnten, kann es unter Umständen notwendig sein, dass Verstärkungseffekte ausgenutzt werden müssen. Die Ausnutzung eines SERS-Effektes durch Nanopartikel wäre naheliegend. Da die Anwendung von Ag-Nanopartikeln allerdings nur Verstärkungen im Umfeld des Nanopartikels erzeugt, würde man die Orientierung am Nanopartikel und nicht die der Schicht untersuchen. Zusätzlich könnten weitere Einflüsse, welche auf einem chemischen oder

physikalischen SERS-Effekt beruhen, die Untersuchung des Einflusses der Oberfläche stören (siehe Kap. 6.3), da etwa Beiträge in der senkrechten Polarisation durch eine mögliche Symmetriestörung höher ausfallen und falsche Rückschlüsse gezogen werden könnten.<sup>[117, 118]</sup> Daher wurde auf eine Ausnutzung des SERS-Effektes verzichtet.

Weiterhin wäre die Ausnutzung von Resonanzeffekten denkbar, da diese im Allgemeinen zu Intensitätserhöhungen führen.<sup>[119]</sup> Regt man allerdings in das Absorptionsmaximum an, so kann die Symmetrie etwa durch Jahn-Teller-Verzerrung und anschließender Symmetrierniedrigung derart gestört werden, dass die Depolarisationsverhältnisse die Ursprungssymmetrie nicht mehr korrekt erfassen und damit eine falsche Orientierung vorhersagen. Daher können bei Anregung außerhalb des optischen Absorptionsmaximums solche Effekte vernachlässigt werden.<sup>[120, 121]</sup> Es sei jedoch angemerkt, dass sowohl eine Anregung mit 532 nm (on-set im Q-Bandenbereich) als auch mit 633 nm (Q-Bandenmaximum) ähnliche Depolarisationsverhältnisse für die untersuchten Systeme ergeben.

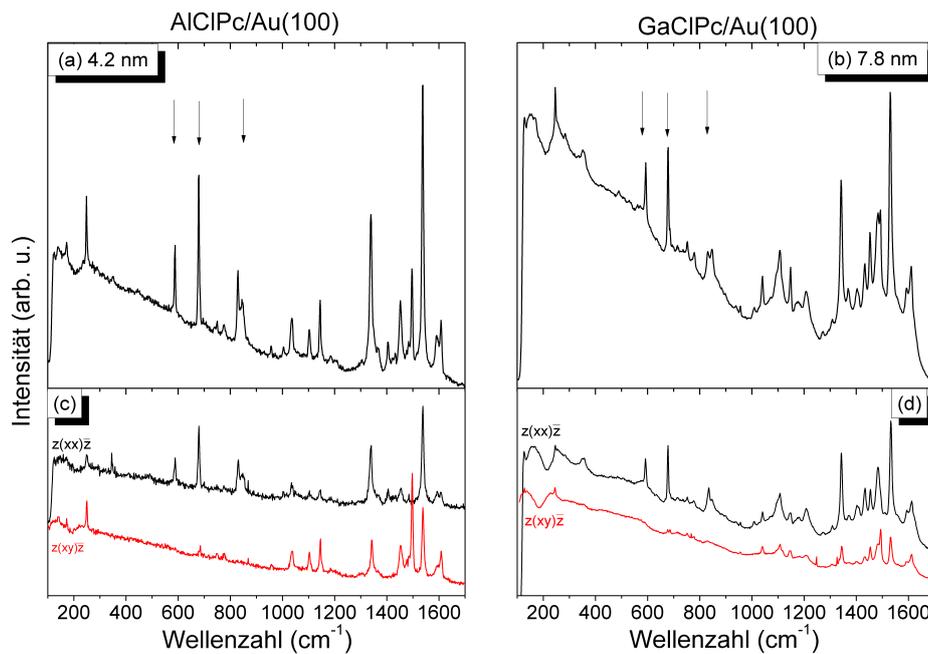


Abbildung 4.2.: Raman-Spektren von (a) AlClPc- und (b) GaClPc-Schichten auf Au(100) sowie (c, d) die entsprechenden polarisationsabhängigen Spektren. Totalsymmetrische A<sub>1</sub>-Moden, die zur Auswertung verwendet werden, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Typische (polarisationsabhängige) Raman-Spektren von AlClPc und GaClPc auf Au(100) mit nominellen Schichtdicken von 4.2 nm und 7.8 nm sind in Abb. 4.2 gezeigt. Aufgetragen ist der spektrale Bereich von 100 - 1700 cm<sup>-1</sup>, der auch als Fingerprint-

Bereich bezeichnet wird.<sup>[56]</sup> Abb. 4.2(a, b) zeigt die Raman-Übersichtsspektren. Sie ähneln sich sehr stark, was in der gleichen Molekülstruktur begründet liegt. Kleine energetische Verschiebungen der Banden relativ zueinander sind auf die unterschiedlichen Zentralatome zurückzuführen, welche über die reduzierte Masse Einfluss auf die Schwingungsfrequenzen nehmen. Sensitiv für das Zentralatom ist die Bande bei (a)  $1540\text{ cm}^{-1}$  und (b)  $1530\text{ cm}^{-1}$ , deren Verschiebung relativ zu der Bandengruppe bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  Aufschluss über das Zentralatom geben kann,<sup>[122]</sup> wie auch Abb. 8.1 zeigt. Der stark abfallende Untergrund in den Spektren ist durch eine Anregung des Au(100) zu erklären, welche als Fluoreszenz detektiert wird. Die Spektren zeigen eine Vielzahl von Banden, die auf unterschiedliche Symmetrie-Moden zurückzuführen sind, welche genauer in Kap. 5 diskutiert werden.

Im Folgenden wird auf ausgewählte totalsymmetrische  $A_1$ -Moden fokussiert. Diese liegen bei ca.  $589/594$ ,  $680/676$  sowie  $831/829\text{ cm}^{-1}$  für AlClPc/GaClPc und sind in Abb. 4.2 mit Pfeilen markiert. Die Interpretation der NEXAFS-Daten lassen für beide Moleküle hochgeordnete Proben mit bevorzugt liegenden Molekülen erwarten. Zur Modellierung wird das in Kap. 2.2.4.5 vorgestellte Modell nach Loudon mit Euler-Koordinaten verwendet. Da auf Au(100) die Richtungen der (010-) und (001)-Achsen aus LEED-Messungen bekannt sind, könnte durch eine azimutale Rotation der Probe die mögliche relative azimutale Verdrehung um den Euler-Winkel  $\varphi$  bestimmt werden.

Nach Abb. 2.11 ist für liegende Moleküle bei allen  $\gamma$ -Rotationswinkeln ein konstantes, bei 0 liegendes Depolarisationsverhältnis zu erwarten. Somit wäre nur die Angabe von  $\theta$  sinnvoll. Daher wird hier ein gemittelttes Modell herangezogen, da lediglich der Kippwinkel relativ zur Substratoberfläche interpretiert und diskutiert werden soll. Es sei jedoch angemerkt, dass ein entsprechendes Kontrollexperiment Depolarisationsverhältnisse von 0 für jeden  $\gamma$ -Rotationswinkel ergab.

Tabelle 4.2.: Mittelwerte der Depolarisationsverhältnisse verschiedener totalsymmetrischer  $A_1$ -Banden von AlClPc- und GaClPc-Filmen auf Au(100).

AlClPc	$589\text{ cm}^{-1}$	$680\text{ cm}^{-1}$	$829\text{ cm}^{-1}$	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$\sim 0$	$0.01 \pm 0.01$	$\sim 0$	-
$\theta$ (°)	0	30	0	<b>0 - 30</b>
GaClPc	$594\text{ cm}^{-1}$	$676\text{ cm}^{-1}$	$832\text{ cm}^{-1}$	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$\sim 0$	$0.02 \pm 0.01$	$\sim 0$	-
$\theta$ (°)	0	36	0	<b>0 - 36</b>

Bildet man nun die Mittelwerte einzelner Messungen für die angesprochenen Banden, so ergibt sich auch hier eine liegende Konfiguration. Die einzelnen Werte können Tab. 4.2 entnommen werden. Die erhaltenen Molekülorientierungen aus NEXAFS und Raman ergeben für beide Moleküle, AlClPc sowie GaClPc, dass sich eine lie-

gende Konfiguration über mehrere nm ausbildet. Jedoch ist die Unsicherheit der NEXAFS-Messungen ( $\cos^2\theta$ ) kleiner als bei den Raman-Messungen ( $\sin^4\theta$ ). Dies ist ersichtlich aus Abb. 2.12, da die Kurve von 0 - 35° sehr flach verläuft und eine größere Unsicherheit der Aussage im Rahmen des Modells besteht.

Die liegende Molekülorientierung auf Au(100) kann entweder auf die Oberflächenrauigkeit oder die größere Molekül-Substrat-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Au(100) besitzt eine atomar glatte Oberfläche, auf welcher sich die Phthalocyanine, planar wie nicht planar, mit ihrem Ringsystem parallel zur Oberfläche orientieren.<sup>[35]</sup> Die geringe Rauigkeit geht auch deutlich aus dem Raman-Image in Abb. 4.7 hervor. Eine detailliertere Diskussion wird in Kap. 4.6 geführt.<sup>[45]</sup>

### 4.3. AIClPc auf Au-Folie

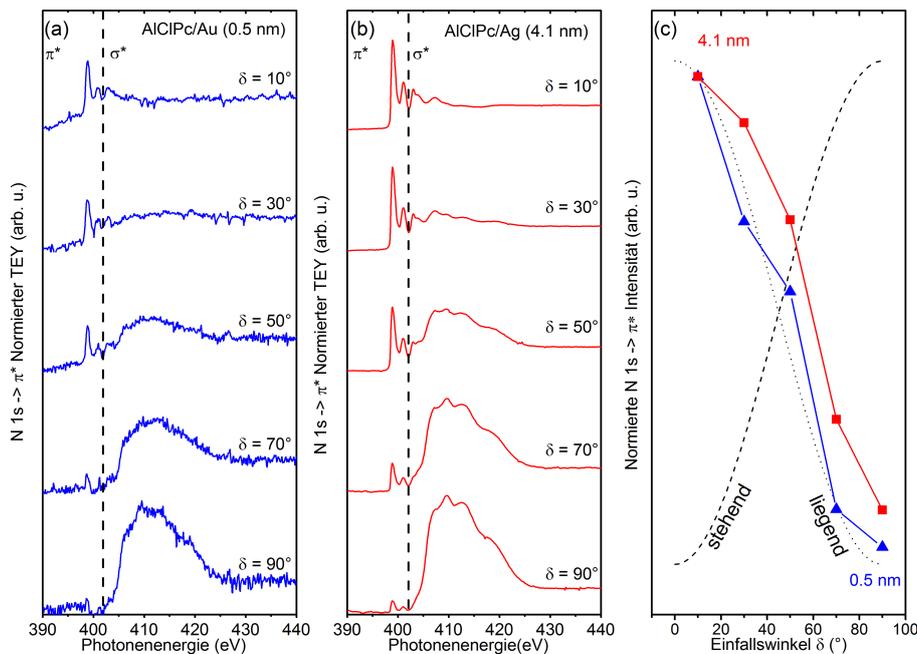


Abbildung 4.3.: NEXAFS-Spektren von AIClPc-Filmen auf Au-Folie gemessen als TEY mit (a) 0.5 nm und (b) 4.1 nm sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung. In (c) sind zusätzlich die erwarteten Verläufe von liegenden (gepunktet) und stehenden (gestrichelt) Molekülen eingezeichnet ( $\delta = 10^\circ$  streifend,  $\delta = 90^\circ$  senkrecht).

Es soll an dieser Stelle bei gleicher Oberflächenchemie, aber unterschiedlicher Rauigkeit, AIClPc auf Au-Folie diskutiert werden. Im Gegensatz zu Au(100) sollte die Oberfläche auf Au-Folie nicht atomar glatt, sondern deutlich rauer und damit

vergleichbar zum später diskutierten ITO sein. Dafür wurden Schichten von AlClPc mit verschiedener Dicke präpariert und mit NEXAFS untersucht.

Die in Abb. 4.3 gezeigten NEXAFS-Spektren mit 0.5 nm in (a) und 4.1 nm in (b) von AlClPc auf Au-Folie wurden am Synchrotron ANKA aufgenommen. Die winkelabhängigen Verläufe der integrierten Flächen der einzelnen Spektren und Schichten in (c) unterscheiden sich kaum von denen in Abb. 4.1. Auch hier zeigt sich, dass der winkelabhängige Verlauf der einzelnen Schichtserien auf liegende Moleküle hindeutet. Dies ist zumindest nicht für die 0.5 nm-Schicht überraschend, da eine bevorzugt liegende Konfiguration auch schon für CuPc, (t-but)<sub>4</sub>PcMg und (but)<sub>8</sub>PcZn mit vergleichbaren Schichtdicken beobachtet wurde.<sup>[35]</sup>

Überraschend ist dabei, dass auch bei mehreren Lagen noch eine bevorzugt liegende Molekülorientierung beobachtet wird. Dies ist insofern interessant, da für CuPc stehende Moleküle beobachtet worden sind. Ab einer Schichtdicke von 1 nm gab es Hinweise auf eine Umordnung oder auf vergrabene Schichten mit unterschiedlichem Grad der Ordnung, wobei bei 3 nm keine Vorzugsorientierung mehr beobachtet worden ist.<sup>[35,113]</sup> Hier zeigt sich jedoch, dass die liegende Konfiguration auch über mehrere Lagen aufrecht erhalten werden kann.

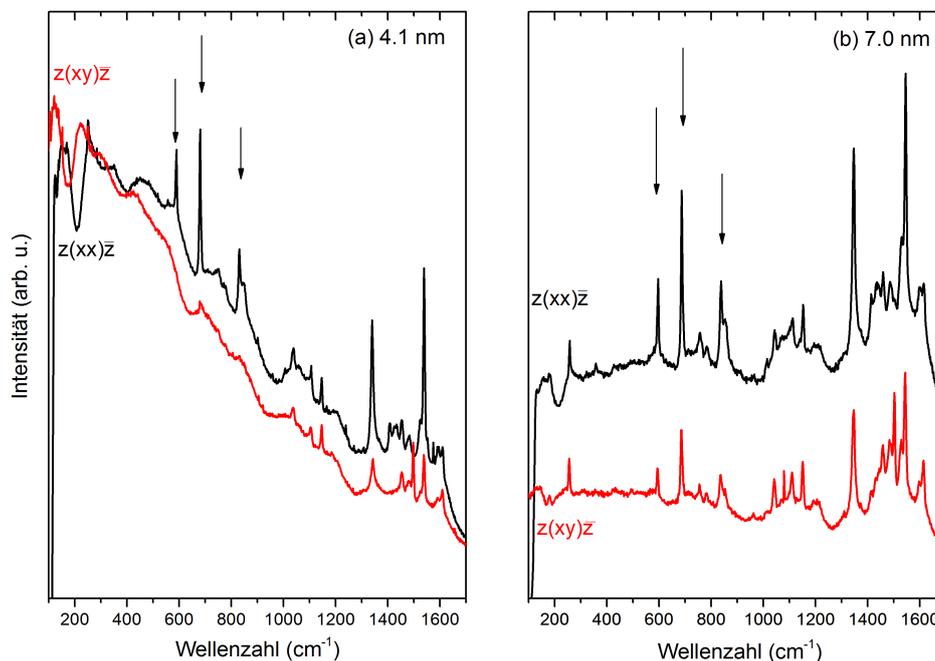


Abbildung 4.4.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren der ANKA-Probe in (a) mit 4.1 nm und Vergleich einer zusätzlich hergestellten Schicht mit 7.0 nm, die zu einem Experiment in Kap. 6.3 gehören und hier nur zum Vergleich dienen soll.

Um die mit NEXAFS erhaltenen Werte zu verifizieren, wurden polarisationsabhängige Raman-Spektren an derselben Probe mit der finalen Schichtdicke von 4.1 nm aufgenommen. Typische (polarisationsabhängige) Raman-Spektren von AICIPc auf Au-Folie sind in Abb. 4.4 zu erkennen, die entsprechenden Depolarisationsverhältnisse sind in Tab. 4.3 angegeben. Es wurden die gleichen Banden für die Analyse wie zuvor herangezogen.

Betrachtet man das Raman-Spektrum in senkrechter Polarisation in (a), so erkennt man dort keine Intensität der markierten Moden, was zu einem Depolarisationsverhältnis von ca. 0 führt. Damit deuten die Spektren analog zu den NEXAFS-Messungen für AICIPc/Au(100) in 4.2 auf liegende Moleküle für die 4.1 nm Schicht hin. Diese werden mit den Depolarisationsverhältnissen einer Probe verglichen, deren Präparation in einer anderen Kammer erfolgte und zu den beschriebenen Experimenten in Kap. 6.3 gehört. Abb. 4.4(b) zeigt die polarisationsabhängigen Raman-Spektren einer 7.0 nm Schicht auf Au-Folie. Hier erkennt man deutliche Intensitätsbeiträge in senkrechter Polarisation. Man kann für die totalsymmetrischen Moden Depolarisationsverhältnisse von nahe 0.3 bestimmen, was auf stehende Moleküle hindeutet, wie es in der Literatur für Pcs auf Au-Folie mit solchen Schichtdicken bekannt ist.<sup>[35]</sup>

Der einzige experimentelle Unterschied in der Präparation ist, dass am Synchrotron ANKA mit einer anderen Beschleunigungsspannung beim Sputtern (1.5 kV) als bei den anderen Probenpräparationen (3 kV) gearbeitet wurde. Die beobachtete, unterschiedliche molekulare Vorzugsorientierung könnte daher auf die unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen zurückzuführen sein. Hierbei könnten die Oberflächen unterschiedliche Rauigkeit besitzen, sodass im ersten Fall eine glattere Oberfläche bestand und dadurch liegende Moleküle generiert wurden wobei im zweiten Fall eine rauere Oberfläche zu günstigen Molekül-Molekül-Wechselwirkung und dadurch zu bevorzugt stehenden Molekülen führte.

Tabelle 4.3.: Mittelwerte der Depolarisationsverhältnisse totalsymmetrischer  $A_1$ -Banden von AICIPc-Filmen mit Schichtdicken von 4.1 nm und 7.0 nm auf Au-Folie.

4.1 nm	589 $\text{cm}^{-1}$	680 $\text{cm}^{-1}$	829 $\text{cm}^{-1}$	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$\sim 0$	$0.01 \pm 0.01$	$\sim 0$	-
$\theta$ (°)	0	30	0	<b>0 - 30</b>
7.0 nm	594 $\text{cm}^{-1}$	676 $\text{cm}^{-1}$	832 $\text{cm}^{-1}$	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$0.29 \pm 0.04$	$0.28 \pm 0.05$	$0.3 \pm 0.04$	-
$\theta$ (°)	78	77	82	77 - 82

#### 4.4. AlClPc und GaClPc auf ITO

Auf dem technisch relevanten Substrat ITO ist die Ausgangslage anders als auf Au(100). Die Oberfläche wird im Vergleich zu Au(100) deutlich rauer und aufgrund der anderen Oberflächenchemie reaktiver sein. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von  $\text{CuPcF}_4$  an der gesputterten ITO-Grenzfläche.<sup>[123]</sup> Weiterhin hängt die Rauigkeit sowie die Reaktivität der Oberfläche stärker als bei Au(100) und Au-Folie von der Präparation ab. Während Sputtern Sauerstoff bevorzugt entfernen kann und somit die Reaktivität der Oberfläche durch Reduktion der Oxidationszustände der Metalle erhöht, kann die Behandlung mit Ozon oder HCl die Oberflächenstruktur verändern.<sup>[124]</sup> Die Präparation erfolgte gemäß der in Kap. 3.1.1 vorgestellten Prozedur.

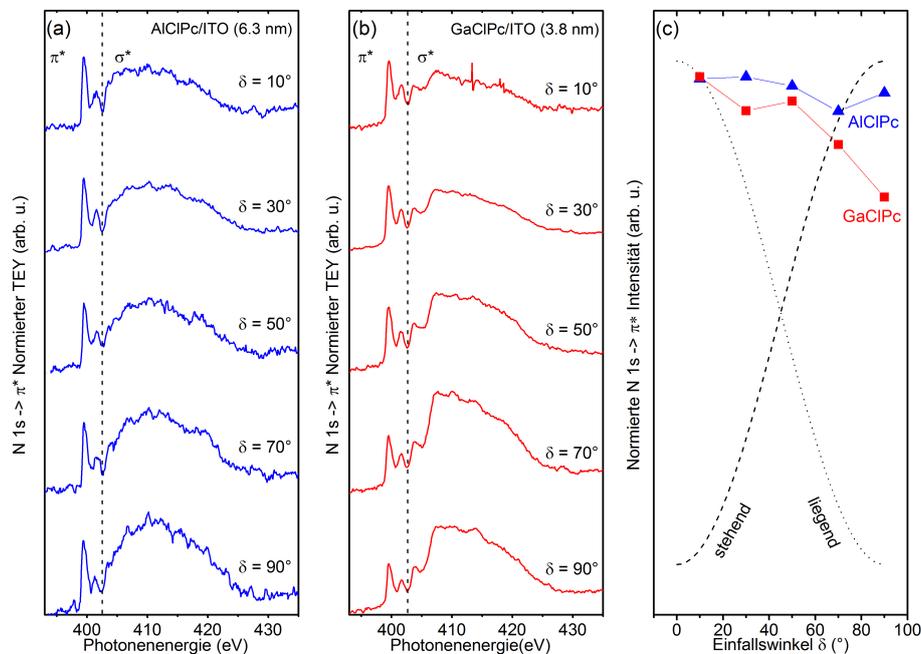


Abbildung 4.5.: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren von (a) AlClPc- und (b) GaClPc-Filmen auf ITO, sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung. In (c) sind zusätzlich die erwarteten Verläufe von liegenden (gepunktet) und stehenden (gestrichelt) Molekülen eingezeichnet.

Abb. 4.5 zeigt die NEXAFS-Spektren der (a) 6.3 nm-AlClPc und (b) 3.8 nm-GaClPc dünnen Schichten auf ITO. Die Winkelabhängigkeit unterscheidet sich von den Schichten auf Au(100) und Au-Folie in Abb. 4.1 und 4.3 dadurch, dass keine Anisotropie der  $N1s \rightarrow \pi^*$ - oder  $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Intensität auftritt. Dies wird besonders deutlich, wenn man wie in Abb. 4.5(c) die integralen Peakflächen gegen die Einfallswinkel

winkel der p-polarisierten Synchrotron-Strahlung aufträgt. Vergleichend sind erneut die theoretisch zu erwartenden Intensitätsverläufe in (c) für perfekt liegende und stehende Moleküle eingezeichnet.

Es zeigt sich deutlich eine vernachlässigbare Abhängigkeit der  $\pi^*$ -Intensitäten für AlClPc und GaClPc. Dies deutet darauf hin, dass entweder unterschiedlich orientierte Domänen oder unterschiedlich orientierte Moleküle mit einem mittleren Kippwinkel, der nahe am magischen Winkel ( $54.7^\circ$ ) liegt, für die beobachteten Abhängigkeiten verantwortlich sind. Aus den NEXAFS-Daten kann daher keine eindeutige Aussage gewonnen werden, außer dass die fehlende Winkelabhängigkeit auf einen möglicherweise ungeordneten Film schließen lässt.

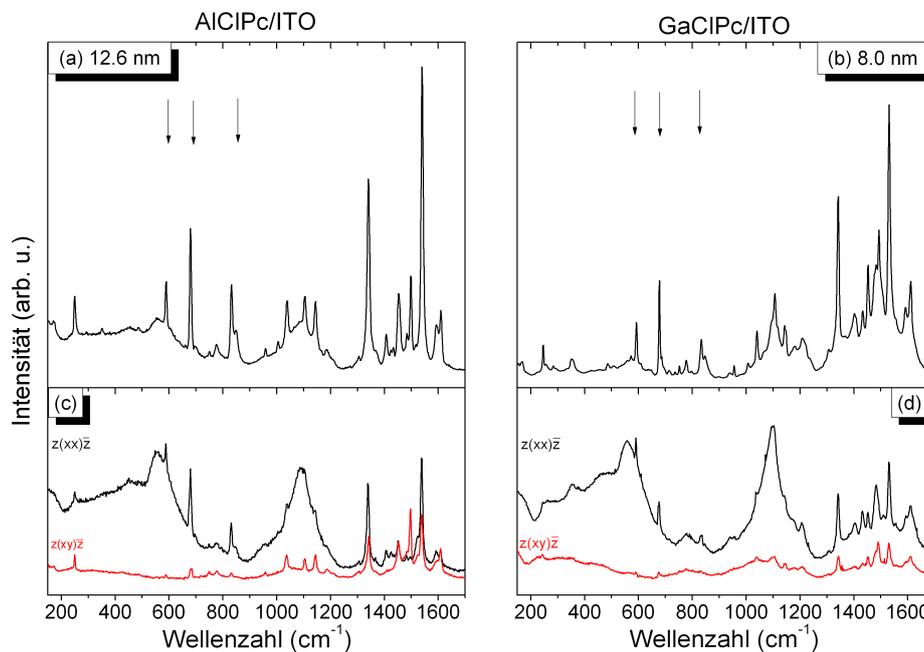


Abbildung 4.6.: Raman-Spektren von (a) AlClPc- und (b) GaClPc-Schichten auf ITO sowie (c, d) die entsprechenden polarisationsabhängigen Spektren. Totalsymmetrische  $A_1$ -Moden, die zur Auswertung verwendet werden, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Auch aus den Raman-Spektren lassen sich keine anderen Erkenntnisse gewinnen. Zur Auswertung der Depolarisationsverhältnisse werden wieder die selben totalsymmetrischen Moden wie in Kap. 4.2 verwendet. Abb 4.6 zeigt die Schichten von (a) AlClPc und (b) GaClPc mit Schichtdicken von 12.6 nm und 8.0 nm auf ITO. In diesen Spektren sind deutliche Strukturen des Substrates ITO zu erkennen. Diese treten in den Bereichen von  $200 - 650 \text{ cm}^{-1}$  und  $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die azimuthal bestimmten Depolarisationsverhältnisse von AlClPc auf ITO liefern Werte, die um

den Bereich von  $0.16 \pm 0.1$  liegen (Schaubild nicht gezeigt). Dies deutet darauf hin, dass keine Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses und damit keine azimutale Orientierung vorliegt.

Die Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse erfolgt daher gemäß dem azimutal gemittelten Modell. Die Werte sind in Tab. 4.4 angegeben. Die Standardabweichung ist hier deutlich höher als bei den Werten von Au(100). Dies kann unter anderem durch die unterschiedliche Steigung des Substratuntergrundes und die Änderung der integralen Intensität der senkrechten Polarisation ( $z(xy)\bar{z}$ ) zu erklären sein. Zusätzlich können lateral unterschiedliche Orientierungen zum gemittelten Bild beitragen und dadurch die Standardabweichung erweitern.

Die bestimmten Kippwinkel  $\theta$  zwischen  $50^\circ$  und  $75^\circ$  spannen einen Bereich um den magischen Winkel auf. Dieser Bereich ist kleiner als der aufgespannte Winkelbereich für Au(100), da die Funktion  $\sin^4(\theta)$  eine größere Steigung aufweist, was die  $A_1$ -Mode zu einer sensitiven Sonde macht. Daraus lässt sich schließen, dass ein ungeordneter Film auf ITO vorliegen könnte. Beide Methoden ergeben damit dieselbe Information. Im Kontrast zu Filmen auf Au(100) steht, wie bereits erwähnt, dass die Oberfläche von ITO deutlich rauer ist und auch die Wechselwirkungen an der Oberfläche anders ausfallen könnten. Die Daten repräsentieren lediglich einen Mittelwert, da das Depolarisationsverhältnis örtlich variiert, falls eine Molekülgruppe eher in einem Tal oder an einer Hügelflanke liegt.<sup>[45]</sup>

Tabelle 4.4.: Mittelwerte der totalsymmetrischen  $A_1$ -Banden von AlClPc- und GaClPc-Filmen auf ITO.

AlClPc	588 cm <sup>-1</sup>	680 cm <sup>-1</sup>	829 cm <sup>-1</sup>	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$0.21 \pm 0.02$	$0.2 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.03$	-
$\theta$ (°)	67	65	61	<b>61 - 67</b>
GaClPc	590 cm <sup>-1</sup>	676 cm <sup>-1</sup>	830 cm <sup>-1</sup>	Mittlerer Winkel
$\rho$ ( )	$0.14 \pm 0.06$	$0.17 \pm 0.05$	$0.18 \pm 0.05$	-
$\theta$ (°)	59	63	64	<b>59 - 64</b>

## 4.5. Lateral aufgelöste Orientierung, Strukturierung und Schichtdicke

Um die Diskussion über Rauigkeit, chemische Natur, Strukturierung und Orientierung weiterzuführen und zu vertiefen, wurden Raman-mappings mit dem konfokalen Mikroskop durchgeführt. Dazu wurden Raman-Rastermessungen von  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  mit  $1 \mu\text{m}$  Messpunkt Abstand am Beispiel von GaClPc-Filmen auf (a) Au(100) und

(b) ITO gemessen, während in (c) das System AlClPc/Au-Folie abgebildet ist. Hierbei handelt es sich um die bereits vorgestellten Schichten mit nominell 7.8 nm auf Au(100), 8.0 nm auf ITO und 7.0 nm auf Au-Folie. Die Schichtdicken sind in diesem Fall sehr ähnlich, um Vergleichbarkeit zu erhalten.

Die Rastermessungen sind in Abb. 4.7 dargestellt. Hier ist die integrale Peakintensität der Bande bei  $590\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Raman-Spektren in Abb. 4.2, 4.4 und 4.6 (b)) als Funktion des Ortes auf der Oberfläche aufgetragen. Die Normierung erfolgte auf den höchsten Wert innerhalb eines Rasters. Innerhalb der lateralen Auflösung können Morphologie und Schichtdicke lokal aufgelöst diskutiert werden.

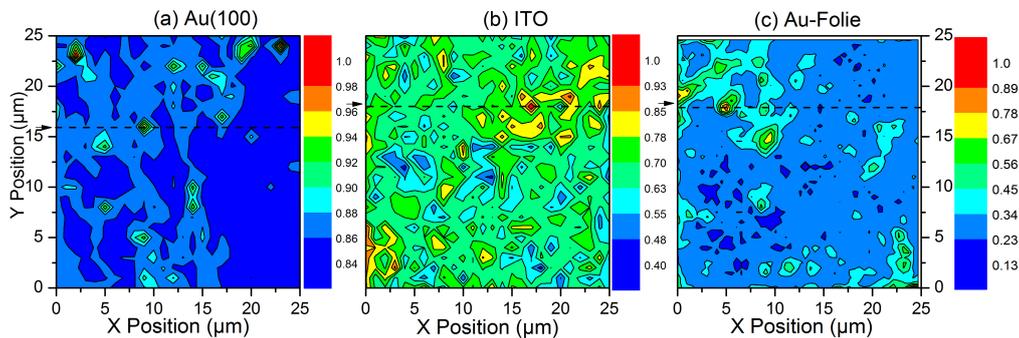


Abbildung 4.7.: Raman-Mapping von GaClPc-Filmen auf (a) Au(100) (7.8nm), (b) ITO (8.0nm) und (c) AlClPc auf Au-Folie (7.0nm) mit einer Größe von  $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ . Die normierte, integrale Intensität wurde aus der  $A_1$ -Mode bei  $592\text{ cm}^{-1}$  bestimmt.<sup>[45]</sup>

Betrachtet man die Skalen, so variieren diese für den Film auf Au(100) (Abb. 4.7(a)) auf sehr kleinem Maßstab. Farblich zeichnen sich sehr homogene Bereiche ab, was wiederum auf einen sehr homogenen Film schließen lässt. Einige lokalisierte Punkte besitzen höhere normierte Intensitäten als das Mittel. Diese können als lokal größere Inseln interpretiert werden, was darauf hindeutet, dass die Schichtdicke auf relativ großem Maßstab konstant bleibt und der Film sehr homogen aufwächst.

Betrachtet man hingegen Abb. 4.7(b) und die dazugehörige Skala, so zeichnet sich ein völlig anderes Bild für die Schichten auf ITO ab. Aus der Skala lassen sich Variationen um einen Faktor von teilweise 2.5 beobachten. Die hohen Änderungen der normierten Peakintensität deuten auf lateral unterschiedliche Schichtdicken hin. Jedoch sind die lokalen Intensitäten nicht nur von der Anzahl der Moleküle, also der Schichtdicke, abhängig, sondern auch gemäß Gl. (2.19) von der molekularen Orientierung.

Die Rastermessung auf Au-Folie in (c) scheint größere Bereiche mit ähnlicher Intensität und auch inselartige Strukturen zu besitzen. Man erkennt dabei lokale Unterschiede mit einem Faktor 5. Es scheint also Bereiche mit unterschiedlichen lateralen Schichtdicken zu geben und solche, in denen diese Unterschiede weniger ausgeprägt sind, was auf einen möglichen Einfluss der Substratraugigkeit hindeutet.

Um die bisher diskutierten molekularen Orientierungen in den Kontext des mappings zu setzen, muss gesagt werden, dass die gezeigten Depolarisationsverhältnisse an lokalen Punkten bestimmt wurden; die daraus bestimmten Euler-Winkel variieren nur in einem schmalen Bereich. Dies ist für jede willkürliche Position gültig, auch für jene höchster Intensität.

Dies sind Strukturen mit einer Breite von 2 - 4  $\mu\text{m}$  und in den Raman-Rastern in Abb. 4.7 zu erkennen. In diesem Fall beschreiben die lateralen Intensitätsänderungen die Änderungen der Schichtdicke sehr gut. Die Schichtdicke muss jedoch im Gegensatz zu aus AFM Messungen gewonnen Schichtdickedaten nicht unbedingt abhängig von der Rauigkeit des Substrates sein, da sie von einer zufällig gebildeten Insel stammen könnten.

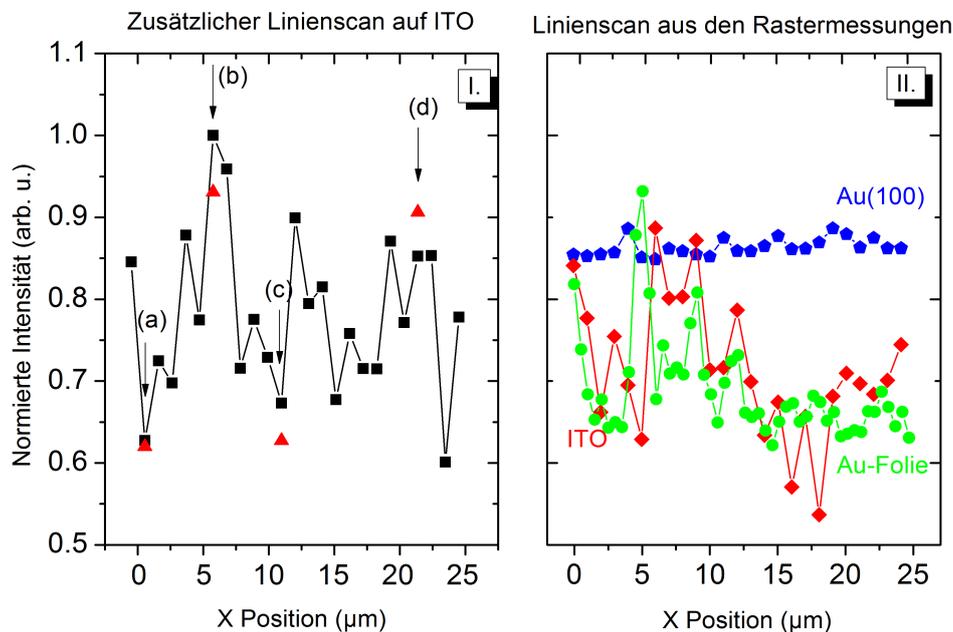


Abbildung 4.8.: Raman-Linienscans von GaCIPc die (I.) separat auf ITO gemessen und (II.) von den Raman-Rastern aus Abb. 4.7 entlang der gestrichenen Linien entnommen wurden. Die normierten, integralen Intensitäten wurden anhand der  $A_1$ -Mode bei  $592\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Zusätzlich wurde in (I.) an den Punkten (a) bis (d) das Depolarisationsverhältnis bestimmt.<sup>[45]</sup>

Weitere detaillierte Informationen der Schichten im Kontext der molekularen Orientierung auf den unterschiedlichen Substraten können durch den Vergleich von Linienscans unabhängig von den Rastermessungen gewonnen werden. Diese zusätzlichen und vergleichenden Linienscans sind in Abb. 4.8 dargestellt. (I.) Zeigt einen zusätzlichen, von den Rastermessungen unabhängigen Linienscan von GaCIPc auf

ITO. Sollte ein Zusammenhang zwischen Intensität und der Orientierung von Domänen bestehen, so müsste das Depolarisationsverhältnis von einem Tal zu einer Spitze oder Inselkuppe zunehmen.

Dazu wurde zuerst der Linienscan mit gleichem Punktabstand wie beim Raman-mapping durchgeführt. Aufgetragen ist im Falle von (I.) als auch (II.) die normierte, integrale Intensität der  $A_1$ -Mode bei  $592\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Ortes, um den Vergleich mit den aus den Rastermessungen gewonnen Linien (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien in Abb. 4.7) zu erhalten. Die Variation der relativen Intensität beträgt hier einen Faktor zwei und ist vergleichbar mit der Rastermessung in Abb. 4.7(b). Die unterschiedlichen Intensitäten deuten in Abb. 4.8(I.) ebenfalls auf unterschiedliche Schichtdicken und damit einen inhomogenen Film hin. Diese sind vergleichbar mit den Linien aus den Rastermessungen, ergeben aber selbst keine neue Information. Insbesondere der Vergleich zu der Linie aus der Au(100)-Rastermessung aus Abb.4.7(a) zeigt das unterschiedliche Schichtdickenwachstum deutlich.

Die Punkte (a) und (c) entsprechen einem Tal, während die Punkte (b) und (d) einem Maximum entsprechen. Um zu zeigen, dass nahezu derselbe Ort reproduzierbar angefahren worden ist, wurde erneut die Intensität an diesem Punkt bestimmt. Die Abweichungen sind kleiner als 7% und daher wird davon ausgegangen, dass der gleiche Ort reproduzierbar vermessen wurde. Die Euler-Kippwinkel  $\theta$  wurden an den Punkten wie folgt bestimmt: (a)  $78^\circ$ , (b)  $64^\circ$ , (c)  $68^\circ$  und (d)  $90^\circ$ . Dies schließt einen Zusammenhang zwischen der Intensität und unterschiedlich orientierten Domänen aus und deutet darauf hin, dass die Depolarisationsverhältnisse auf unterschiedliche molekulare Orientierungen oder ein ungeordnetes Wachstum beruhen.<sup>[45]</sup>

## 4.6. Diskussion

Aus der Kombination von NEXAFS und Raman-Spektroskopie wurden übereinstimmend unterschiedliche molekulare Orientierungen von polaren, nicht planaren Phthalocyaninen bestimmt. Für die letztlich ausgebildete molekulare Orientierung und das Wachstum spielen folgende Parameter eine Rolle, welche nun in ihrer Gesamtheit diskutiert werden sollen: (a) Molekül-Molekül-Wechselwirkungen, (b) Molekül-Substrat-Wechselwirkungen und (c) Substratrauigkeit.

Aus kristallographischen Daten ist bekannt, dass AlClPc im triklinen System kristallisiert.<sup>[42]</sup> Für GaClPc ist ein ähnliches System zu erwarten. Im Gegensatz zu den unpolaren, an der Peripherie nicht substituierten Phthalocyaninen besitzen die am Zentralatom mit Cl verbundenen Pcs noch zusätzlich ein permanentes Dipolmoment. Dies führt dazu, dass nicht nur van-der-Waals-Wechselwirkungen wie  $\pi$  -  $\pi$ -Wechselwirkungen der Ringsysteme vorliegen, sondern auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche im Allgemeinen stärker und langreichweitiger sind als van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Die Winkelabhängigkeit der  $\pi^*$ -Resonanzen in den NEXAFS-Spektren von AlClPc und GaClPc auf Au(100) deuten auf einen hohen Ordnungsgrad der Moleküle

hin. Die liegende Orientierung wurde mit Raman-Spektroskopie bestätigt. Die ersten Moleküle, welche auf der Au(100) Oberfläche adsorbieren, könnten eine höhere Molekül-Substrat-Wechselwirkung an den Adsorptionsstellen erfahren (skizziert in Abb. 4.9(a)).

Zu Beginn des Wachstums spielt das permanente Dipolmoment anscheinend keine signifikante Rolle und erscheint analog zu planaren Phthalocyaninen.<sup>[35]</sup> Die liegende Konfiguration wird also durch die glatte Substratoberfläche favorisiert. Ob nun die M-Cl-Bindung oder der Ring direkt zum Substrat orientiert sind, kann aus den vorhandenen Daten nicht interpretiert werden. Da der Film jedoch mehrere Lagen besitzt und die liegende Konfiguration erhalten bleibt, deutet dies auch darauf hin, dass keine molekulare Umorientierung stattgefunden hat, wie es etwa auf raueren Oberflächen beobachtet wurde.<sup>[35]</sup> Das kann daran liegen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung im aufwachsenden Film dominiert und damit das weitere Wachstum bestimmt, welches aus den Raman-Rastermessungen (Abb. 4.7(a)) hervorgeht und in Abb. 4.9(b) dargestellt ist.



Abbildung 4.9.: Skizze des Wachstums und der Orientierung von MCIPcs auf Au(100). (a) Ausbildung der ersten Lage mit überwiegender Molekül-Substrat-Wechselwirkung. (b) Weiteres Aufwachsen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. (c) Ausbildung von Inseln durch starke Molekül-Molekül-Wechselwirkungen.

Die laterale Auflösung der Raman-Rastermessungen gibt die Morphologie nicht exakt wieder. Die Schichtdicke erscheint zwar innerhalb der lateralen Auflösung aufgrund ähnlicher Intensitäten relativ konstant, aber AFM-Messungen eines 5 nm AlCIPc/Au(100)-Films ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , RMS: 2.2 nm) zeigen, dass ein zusätzliches Inselwachstum stattgefunden hat, welches sich nur ausbildet, wenn starke Molekül-Molekül-Wechselwirkungen vorliegen.<sup>[35]</sup>

Die Inseln sind zwischen 50 - 100 nm breit und zwischen 2 und 6 nm hoch. Das skizzierte, fortgeführte Wachstum ist in Abb. 4.9(c) abgebildet. Vom Wachstumsmodus kann allerdings lediglich ein Lagenwachstum ausgeschlossen werden, da in den AFM-Messungen Inseln beobachtet wurden. Ob nun ein Inselwachstum (Vollmer-Weber) oder Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov) stattfindet, kann hier nicht unterschieden werden. Durch Vergleiche mit der Literatur würde man allerdings ein Stranski-Krastanov-Wachstum erwarten.<sup>[32, 66, 92]</sup>

Vergleicht man nun die beobachteten Vorzugsorientierung auf Au(100) mit denen

auf Au-Folie so ergibt sich ein gemischtes Bild. Au(100) kann als atomar glatt betrachtet werden, wohingegen polykristalline Au-Folie rauer ist. Es zeigt sich jedoch übereinstimmend mit der Literatur für etwa CuPc, dass die erste(n) Lage(n) von AlClPc auf Au-Folie (4.1 nm) ebenfalls liegend ist/sind.<sup>[35,113]</sup> Stehende Moleküle wurden jedoch bei einer dickeren Schicht von AlClPc auf Au-Folie (7.0 nm), analog zu CuPc/Au, beobachtet.

In der Literatur wurde beschrieben, dass bereits ab 1 nm stehende Moleküle aufwachsen können.<sup>[35,113]</sup> Die unterschiedlichen beobachteten molekularen Orientierungen der zwei Schichten auf Au-Folie könnten ein Hinweis darauf sein, dass sich die Oberflächenrauigkeit unterscheidet. Ein möglicher Grund wäre das unterschiedliche Sputtern, da dies der einzig experimentell geänderte Parameter ist. Das Substrat der Schicht mit 4.1 nm wurde mit 1.5 kV gesputtert, das andere Substrat mit einer Schicht von 7.0 nm hingegen mit 3kV. Da für die letztgenannte Schicht lediglich Raman-Daten zur Verfügung stehen kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass die Schicht nahe der Grenzfläche auch bevorzugt liegende Moleküle besitzt, welche unter stehenden begraben sind.<sup>[35,113]</sup> Durch die geringere Rauigkeit der 4.1 nm Schicht könnte die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der zusätzlichen Lagen auch ein weiteres, bevorzugt liegendes geordnetes Wachstum begünstigen, ähnlich wie in Abb. 4.9 dargestellt.

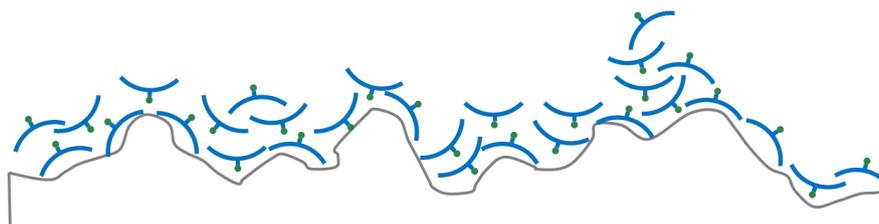


Abbildung 4.10.: ITO-Substrat mit aufgewachsener Schicht von MClPcs.

Auf dem rauen Substrat ITO ist die Lage komplexer. Die  $\pi^*$ -Resonanzen zeigen keine Winkelabhängigkeit und die mit Raman-Spektroskopie gewonnenen Daten deuten auf ungeordnete Filme hin, die durch unterschiedliche molekulare Orientierungen geprägt sein könnten. Dies kann durch unterschiedliche Adsorptionsgeometrien erklärt werden, da hier kein glattes, sondern ein raues, mit Tälern und Hügeln beschreibbares Substrat vorliegt. Aus dem Linienscan mit den lateral aufgelösten bestimmten Orientierungen zeigte sich, dass die Orientierung nicht direkt mit der Intensität und ausgebildeten Domänen zusammenhängt.

Dies geht auch aus der Raman-Rastermessung hervor (Abb. 4.7(b)) da hier verschiedene Schichtdicken beobachtet wurden, die auf die Präsenz von Inseln hinweisen. Einiges spricht dafür, dass die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen größer als die Wechselwirkung zum Substrat sein müssen. Auch die mit Raman lateral aufgelösten bestimmten Orientierungen deuten darauf hin, da vereinzelt aufrecht stehende Moleküle beobachtet wurden.<sup>[66]</sup>

Die Oberflächenchemie von ITO könnte ebenfalls dazu beitragen, dass hier ein völlig anderes Verhalten beobachtet wird. Für ITO ist bekannt, dass es abhängig von der Präparation starke Wechselwirkungen und Reaktionen an seiner Oberfläche eingeht.<sup>[123]</sup> Die Reaktivität von ITO ist deutlich größer gegenüber der quasi inerten Oberfläche von Au. Es wurde allerdings keine Reaktion von ITO mit den polaren Pcs beobachtet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine Wechselwirkung der Metallatome des Substrates an der Grenzfläche mit dem Cl, wie etwa bei CuPcF<sub>4</sub>/ITO beobachtet, stattfindet.<sup>[123]</sup> Insgesamt scheint also nicht die Substrat-Molekül-Wechselwirkung, sondern die Substratrauigkeit dominierend und beeinflusst die molekulare Orientierung maßgeblich. Dies entspricht auch Beobachtungen für planare Phthalocyanine. Eine Skizze dieses Verhaltens ist in Abb. 4.10 dargestellt.

## 4.7. Kurzzusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss der Oberfläche auf die molekulare Orientierung polarer MCIPcs vorgestellt und diskutiert. Im Folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst werden:

- Es konnte gezeigt werden, dass NEXAFS und Raman-Spektroskopie eine geeignete Kombination von Methoden darstellt, um molekulare Orientierungen zu untersuchen. Beide Methoden deuten auf ähnliche Molekülorientierungen hin.
- Die molekulare Orientierung der MCIPcs ist auf Au(100) liegend, auf Au-Folie liegend als auch stehend und auf ITO ungeordnet. Diese unterschiedlichen Orientierungen wurden im Rahmen von Wechselwirkung, Präsenz des permanenten Dipolmoments, welche quantentheoretisch berechnet wurden, und Substratrauigkeit diskutiert. Der wesentliche Einfluss wird über das Substrat ausgeübt.
- Das permanente Dipolmoment scheint keinen signifikanten Einfluss auf die molekulare Orientierung zu besitzen, da die Ergebnisse vergleichbar zu planaren, unpolaren Phthalocyaninen sind.
- Die Schichten wurden mit lateral aufgelösten Ramanrastermessungen untersucht. Der Einfluss der Rauigkeit von Au(100), Au-Folie und ITO wurde diskutiert und die Orientierung lateral aufgelöst diskutiert.
- Zusätzlich zu den Rastermessungen wurden separat aufgenommene Linienscans mit Linien aus den Rastermessungen verglichen, welche Rauigkeit und Schichtdicke bestätigen. Während die Schichtdicke auf Au(100) konstant ist und damit auf eine glatte Oberfläche hindeutet, ist die Schichtdicke auf ITO lateral stark unterschiedlich. Auf Au-Folie ist hingegen ein gemischtes Bild zu beobachten.
- Es konnte gezeigt werden, dass einzelne Intensitätsunterschiede auf lateral unterschiedliche Schichtdicken zurückgeführt werden können und kein Zusammenhang zur Molekülorientierung besteht.

# 5. Orientierung und Reaktion mit Wasser von MCIPcs in dünnen Schichten

## 5.1. Motivation

Der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum, die Schicht oder die Molekülorientierung der Phthalocyanine kann von System zu System unterschiedlich sein. Meist findet während der Temperaturänderung ein Phasenübergang statt, die Filme selbst sind jedoch auch bei hohen Temperaturen chemisch außerordentlich stabil.<sup>[125]</sup>

Viele Beispiele in der Literatur sind bekannt. So kann etwa die Symmetriestörung von CoPc während Resonanz-Raman-Messungen bei tiefen Temperaturen ausgefroren und untersucht werden.<sup>[120]</sup> AlClPc reagiert bei höheren Temperaturen an Luft zu einem  $\mu$ -(oxo)-Dimer,  $(\text{PcAl})_2\text{O}$ .<sup>[95]</sup> Die Temperatur hat hingegen deutlichen Einfluss auf die Morphologie von CoPc und perfluoriertes CoPcF<sub>16</sub>.<sup>[126]</sup> Tempern des Substrats während der *in situ*-Präparation einer Schicht bei Anwesenheit eines elektrischen Feld führt zu deutlichen Unterschieden in Morphologie und molekularer Orientierung.<sup>[15, 33]</sup>

Bei flüssigkristallinen Systemen spielt der thermische Einfluss eine noch deutlichere Rolle. So wird bei kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur eine intermediäre Phase, die Mesophase, erreicht. Das Erhitzen in die flüssigkristalline Phase kann beispielsweise zu hochgeordneten Systemen führen<sup>[70, 83]</sup> oder die Ladungsträgermobilität erhöhen.<sup>[127]</sup>

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die Reaktion von MCIPcs zu  $\mu$ -(oxo)-Dimeren auf Grund von Experimenten in kontrollierter Umgebung durch Wasser und nicht durch Sauerstoff erfolgt. Es wird zusätzlich dargestellt, dass auch GaClPc eine Reaktion zu einem  $\mu$ -(oxo)-Dimer in dünnen Schichten eingeht. Eingeleitet wird die Diskussion mit der bereits bekannten Reaktion von AlClPc zum  $\mu$ -(oxo)-Dimer. Zunächst werden in den experimentellen IR- und Raman-Spektren für die Reaktion wichtige Banden zugeordnet, die spezifisch für die Reaktion sind. Anschließend werden die atmosphärenkontrollierten Experimente mit Schwingungsspektroskopie sowie photoelektronischen Methoden diskutiert.

Im weiteren Verlauf wird gezeigt, dass die Reaktion auch direkt zu verfolgen ist und welche zusätzlichen Informationen man über die Schicht gewinnen kann. Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit der molekularen Orientierung diskutiert sowie der Einfluss der Reaktion auf Morphologie und Oberflächentexturierung. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen dazu, die Reaktion bei GaClPc zu zeigen. Abschließend werden die Ergebnisse der Reaktion mit MnPc verglichen, welches keine Reaktion eingeht.

## 5.2. Reaktion von AlClPc mit Wasser

Wie bereits erwähnt, tendiert AlClPc an Luft ab einer gewissen Temperatur dazu,  $\mu$ -(oxo)-Dimere zu bilden, und auch von GaClPc ist dies aufgrund der Strukturäquivalenz zu erwarten. Der Schluss liegt nahe, dass es sich dabei um eine Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff handeln kann, was durch Tempern im Dunkeln in spezifischen Atmosphären untersucht wird. Dazu werden verschiedene Substrate wie Au-Folie und ITO verwendet, um unterschiedliche Parameter wie Molekülorientierung und den Einfluss durch die Wechselwirkung zum Substrat zu untersuchen. Zuerst soll AlClPc diskutiert werden, da dessen Reaktion aus den zuvor genannten Literaturstellen bekannt ist, jedoch nicht der Mechanismus. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen soll anschließend der Vergleich zu GaClPc aufgezeigt werden.

Die Reaktion von MCIPc-Molekülen kann formal als Reaktion zweier polarer Metall-Phthalocyanin-Chloride unter Reaktion mit Wasser und Abspaltung von Chlorwasserstoff angesehen werden, wie in Abb. 5.1 veranschaulicht. Der genaue

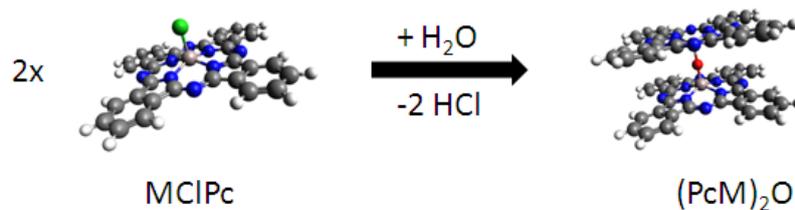


Abbildung 5.1.: Formale Reaktionsgleichung der Reaktion von MCIPc zu  $(\text{PcM})_2\text{O}$ .<sup>[47]</sup>

Reaktionsmechanismus ist unbekannt. Denkbar wären verschiedene Reaktionswege, etwa eine direkte, konzertierte Umsetzung des MCIPc mit Wasser, wie bereits in Abb. 5.1 veranschaulicht. Der Gang über ein Zwischenprodukt, bei dem zuerst Chlorwasserstoff abgespalten und eine Hydroxy-Gruppe eingebaut wird, zu  $\text{M}(\text{OH})\text{Pc}$  ist ebenfalls denkbar und unter Abspaltung eines Wasser-Moleküls zum  $\mu$ -(oxo)-Dimer weiter reagiert. Radikalreaktionen oder komplexere Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff könnten ebenfalls möglich sein.

### 5.2.1. Spektroskopische Beobachtung der Reaktion von AlClPc

Für die Verfolgung der Reaktion eignen sich verschiedene Sonden. Es können die Abnahme der M-Cl-Bindung, die Entstehung einer M-O-M-Bindung oder die Verschiebung von Peaks verfolgt werden, wozu schwingungsspektroskopische Methoden besonders geeignet sind. Auch das Beobachten des Verschwindens oder des Entstehens von verschiedenen Emittoren wie der Cl 2p- oder der O 1s-Spezies im XPS-Spektrum liegt nahe. Die Kombination dieser Methoden wird daher eingesetzt, um eine solche

Reaktion zu untersuchen. Die erfolgreiche Kombination der Methoden ist auch in der Literatur bekannt.<sup>[34, 128–131]</sup>

Da Raman- und FTIR-Spektren eine Vielzahl unterschiedlicher Moden zeigen, ist die Kombination mit quantentheoretisch berechneten Spektren sinnvoll, um spezifische Schwingungen identifizieren zu können, was standardmäßig in der Literatur zu finden ist.<sup>[61, 122, 128, 129, 132–134]</sup> Die Bandenidentifikation anhand der quantentheoretisch berechneten Spektren wird hier beispielhaft für AlClPc anhand von Raman- und FTIR-Spektren gezeigt, da die Spektren sowie Peaklagen von GaClPc aufgrund der Strukturäquivalenz ähnlich sind.

Abb. 5.2 zeigt experimentelle (rot) und berechnete (schwarz) Spektren von AlClPc, wobei in (a) die Raman- und in (b) die IR-Spektren vergleichend gegenübergestellt sind. Die DFT-Rechnungen erfolgten auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau. Abgebildet

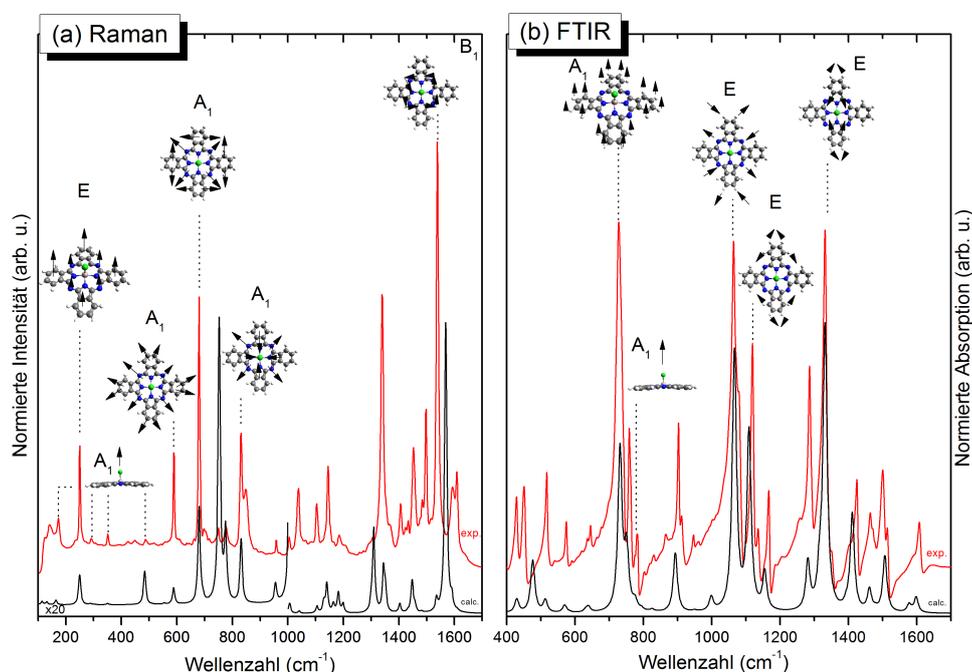


Abbildung 5.2.: Vergleich experimenteller und theoretischer Raman- (a) und IR- (b) Spektren. Die Spektren wurden auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau berechnet und anschließend mit einer Lorentz-Funktionen mit Halbwertsbreiten von  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) und  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  (IR) generiert und mit einem Faktor von 0.98 skaliert.

sind zusätzlich die schematisch angedeuteten Schwingungen verschiedener intensiver Banden. Die skizzierten Schwingungen im Raman-Spektrum sind im Speziellen jene totalsymmetrischen Moden, die zur Auswertung und Modellierung der molekularen Orientierung herangezogen werden. Diese Moden bei  $589$ ,  $680$  und  $831 \text{ cm}^{-1}$  können in-plane Ringschwingungen (auch als Atmungsmoden des Makrozyklus bezeichnet)

zugeordnet werden.<sup>[15,20]</sup>

Die Schwingung bei  $831\text{ cm}^{-1}$  zeigt im experimentellen Spektrum ein benachbartes Signal bei  $848\text{ cm}^{-1}$ . Dieses wird durch die berechneten Raman- und IR-Spektren nicht vorhergesagt, und daher eigentlich nicht erwartet. Dabei könnte es sich um eine Mode handeln, die einer Davydov-Aufspaltung (mit  $17\text{ cm}^{-1}$ ) der Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Denkbar wäre auch, dass die Bande einer bei  $845\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagten  $A_2$ -Mode zugeordnet werden könnte. Moden solcher Symmetrie sind aber weder Raman- noch IR-aktiv.

Eine Möglichkeit, die in Betracht gezogen werden muss, ist, dass die Anregung im on-set der optischen Absorption bereits ausreicht, um eine Molekülverzerrung zu verursachen, die die Molekülsymmetrie soweit stört, dass die  $C_{4v}$ -Symmetrie erniedrigt wird und diese Mode aktiv werden kann. Es sprechen jedoch zwei Beobachtungen gegen eine Anregung dieser Mode: (i) Wäre die Molekülsymmetrie gestört, müssten deutlich mehr Banden in den Raman-Spektren zu sehen sein und die bereits vorhandenen E-Moden aufspalten, da die Schwingungen nicht mehr entartet wären sowie eine zusätzlich Verschiebungen diverser Peaks. (ii) In den polarisationsabhängigen Spektren (vgl. etwa Abb. 4.2) zeigt diese Bande gleiche Depolarisationsverhältnisse wie die bei  $831\text{ cm}^{-1}$  und muss somit  $A_1$ -Symmetrie besitzen. Insgesamt kann diese Bande damit als Davydov-Aufspaltung interpretiert werden.

Bei der intensivsten Mode um  $1540\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um eine Schwingung des Stickstoffgrundgerüsts um das Zentralatom, weshalb diese Mode auch als zentralatomspezifisch angesehen werden kann. Die M-Cl-Streckschwingungen liegen in z-Richtung des Moleküls. Anhand der Charaktertafel ist ersichtlich, dass in IR-Spektren lediglich totalsymmetrische Moden in z-Richtung eine Komponente besitzen und daher E-Moden (x, y) für die Analyse solcher ausscheiden.

In den Raman-Spektren können zusätzlich auch E-Moden Beiträge von M-Cl-Schwingungen enthalten, da diese zusätzlich zu  $A_1$  ( $z^2$ ) in E (xz, yz) Komponenten besitzen. Solche M-Cl-Moden mit  $A_1$ -Symmetrie sind im Ramanspektrum bei  $173$ ,  $291$ ,  $351$  und  $489\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Diese Moden liegen außerhalb des IR-Messbereichs, da ab ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  der Detektor Totalabsorption zeigt, und können so nur mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Im IR-Spektrum ist die Mode bei  $489\text{ cm}^{-1}$  schwach und kann lediglich als Schulter erkannt werden. Eine mit IR und Raman beobachtbare E-Mode befindet sich hingegen bei  $782\text{ cm}^{-1}$ .

Die Beschreibung der absoluten experimentellen Intensitäten durch die berechneten stimmt in den IR-Spektren relativ gut überein. Die Intensitäten in den Raman-Spektren sind jedoch weniger gut durch die berechneten wiedergeben. Grund dafür könnte sein, dass die Intensität der einzelnen Raman-Moden von der Laserwellenlänge und der Lage im Absorptionsspektrum abhängt, was bei der Berechnung nicht berücksichtigt ist, und die Laserwellenlänge ( $532\text{ nm}$ ) im on-set einer optischen Absorptionsbande liegt. Es können auch diverse Festkörpereffekte Grund für die Differenz zur Einzelmolekülrechnung sein. Daher ist es sinnvoll, relative Intensitäten innerhalb eines Spektrums zu einer Mode zu vergleichen. Eine Zusammenfassung gibt

Tab. 5.1 wieder. Die relativen Intensitäten beziehen sich dabei auf die Schwingungen bei  $680\text{ cm}^{-1}$  (Raman) und  $1064\text{ cm}^{-1}$  (FTIR).

Tabelle 5.1.: Vergleich theoretischer (B3LYP/6-311++G(d,p)) und experimenteller Wellenzahlen und deren relative Intensitäten.

Symmetrie	Experiment			Theorie		
	$\tilde{\nu}_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	rel. Int. <sup>exp</sup> IR	Ra	$\tilde{\nu}_{calc}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	rel. Int. <sup>calc</sup> IR	Ra
A <sub>1</sub>	173	-	0.13	164	0	0.08
	291	-	0.04	286	0.01	0.02
	351	-	0.05	350	0.02	0.02
	487	0.09	0.04	483	0.06	0.35
	589	0.02	0.37	588	0	0.18
	680	0.01	1.0	680	0	1.0
	729	1.05	0	731	0.65	0
	831	0.03	0.46	832	0.02	0.69
E	250	-	0.41	250	0	0.32
	1064	1.0	0	1066	1.0	0
	1119	0.72	0	1110	0.72	0
	1331	1.04	0.98	1331	1.09	0.96

Die experimentellen und berechneten Wellenzahlen stimmen gut überein (mittlere Abweichung:  $2.8\text{ cm}^{-1}$ ), was auch zum großen Teil für die relativen Intensitäten gilt. Abweichungen können dadurch zustande kommen, dass im dünnen Film verschiedene Effekte wie intermolekulare Wechselwirkungen, Davydov-Aufspaltung oder Resonanzverstärkung einer Mode auftreten, welche in der Rechnung, die einem einzelnen Molekül in der Gasphase entspricht, nicht berücksichtigt sind.

Um herauszufinden, welche Schwingungen bei der Bildung von  $(\text{PcM})_2\text{O}$  zu erwarten sind, scheint ein Vergleich von theoretischen Spektren sinnvoll. Abb. 5.3 zeigt die theoretischen Spektren mit den wichtigen Banden von AlClPc/GaClPc und  $(\text{PcAl})_2\text{O}/(\text{PcGa})_2\text{O}$  im Vergleich. Die Teilbilder (a) bis (d) zeigen die Raman- bzw. IR-Spektren von AlClPc und dem  $\mu$ -(oxo)-Dimer, während in (e) bis (h) identisches für GaClPc und dessen  $\mu$ -(oxo)-Dimer abgebildet ist. M-O-M-Schwingungen können entweder in z-Richtung durch Streckerschwingungen oder durch Deformationsschwingungen innerhalb der xy-Ebene aktiv sein.

Aus den Rechnungen geht hervor, dass diese Arten von Schwingungen relativ geringe Polarisierbarkeitsänderungen besitzen und daher relativ geringe Raman-Streusignale zu erwarten sind. Die meisten dieser Moden liegen zudem unterhalb

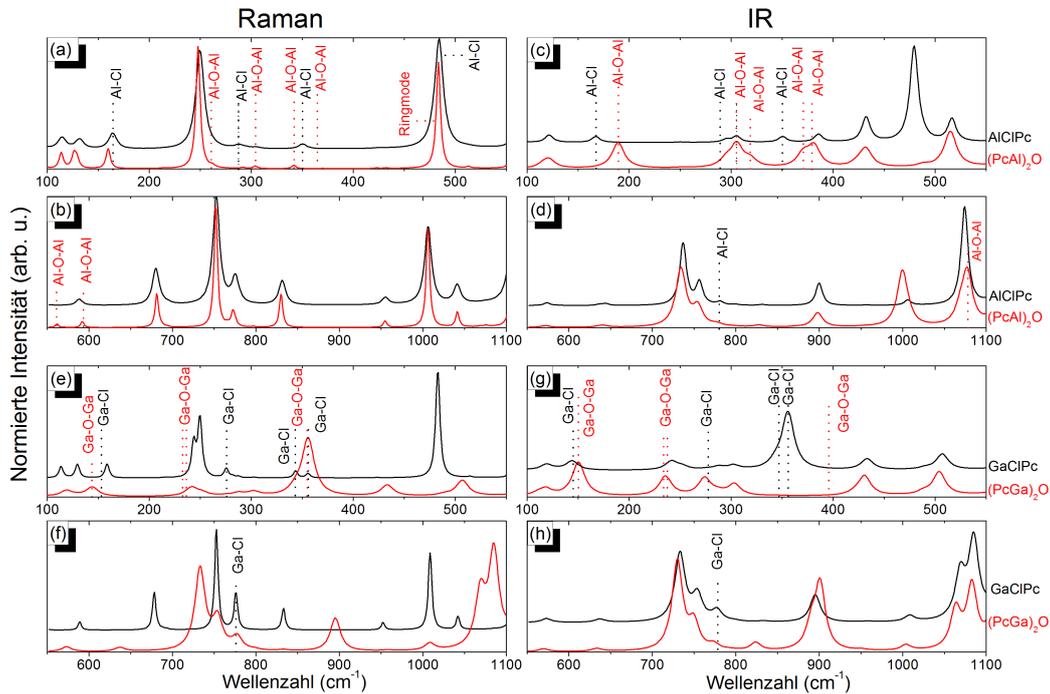


Abbildung 5.3.: Berechnete Raman- und IR-Spektren von AlClPc/GaClPc im Vergleich mit denen von  $(\text{PcAl})_2\text{O}/(\text{PcGa})_2\text{O}$ . Die Rechnungen erfolgten auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau mit anschließender Faltung von Lorentz-Funktionen mit Halbwertsbreiten von  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) und  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  (IR). Die Energiekorrektur erfolgte mit einem Faktor von 0.98.

Tabelle 5.2.: Vergleich theoretischer Wellenzahlen wichtiger Banden von AlClPc/GaClPc sowie  $(\text{PcAl})_2\text{O}/(\text{PcGa})_2\text{O}$ , berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

Schwingung	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
Al-Cl	164, 286, 350, 483, 780	780
Al-O-Al	261, 305, 342, 364, 560, 592	1079
Ga-Cl	153, 276, 342, 355, 782	782
Ga-O-Ga	154, 232, 235, 362	< 400

von  $400 \text{ cm}^{-1}$  und können nicht mit IR-Spektroskopie beobachtet werden, bis auf eine Mode bei rund  $1079 \text{ cm}^{-1}$ . Die aufgrund ihrer ausreichenden relativen Intensität beobachtbaren Moden sind in Tab. 5.2 wiedergegeben.

Um die Reaktion und ihre Parameter zu untersuchen, wurden nominell 50 nm dünne Filme auf ITO- und Au-Folie im UHV präpariert. Die Schichten wurden entnommen und charakterisiert. Das Tempern in einer bestimmten Atmosphäre wurde in einer Kammer, wie in Abb. 3.7 (Kap. 3.1.3.3) dargestellt, durchgeführt. Nachdem die spezifische Atmosphäre im Gleichgewicht und die Kammer gut gespült war (2h), wurde mit dem Tempern (1h bei 300°C) begonnen.

Dabei wurden folgende Atmosphären verwendet: (i) Stickstoff als Inertatmosphäre, (ii) mit Wasser gesättigter Stickstoff sowie (iii) die vorherrschende Laboratmosphäre. Abb. 5.4 zeigt die Raman-Spektren vor dem Tempern (schwarz), nach dem Tempern in einer Stickstoff-Atmosphäre (rot), mit Wasser gesättigter Stickstoffatmosphäre (blau) sowie unter Laborbedingungen (grün).

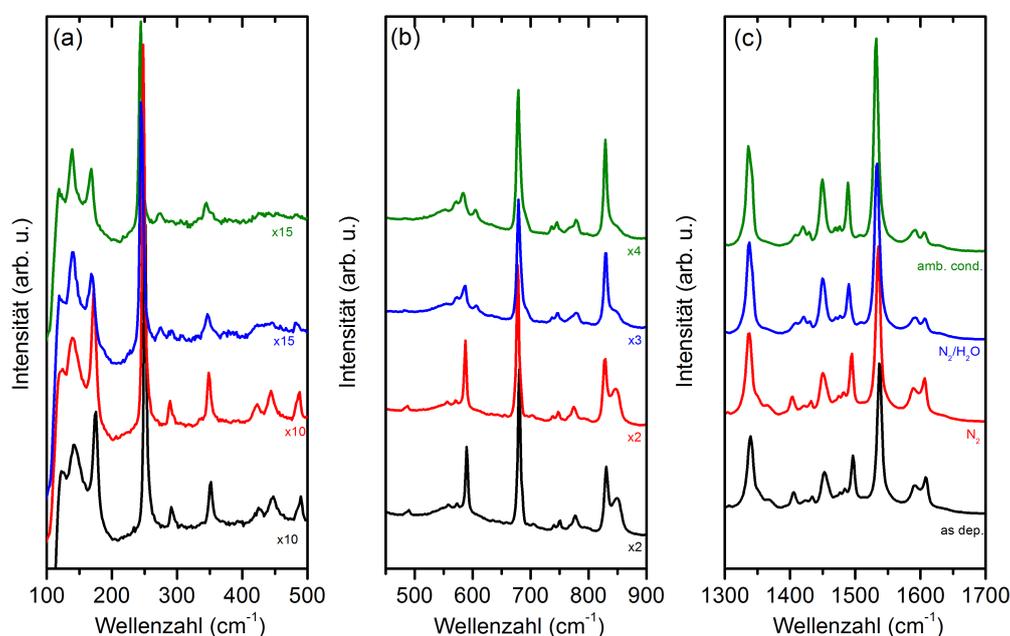


Abbildung 5.4.: Raman-Spektren von nominell 50 nm AlClPc/ITO-Schichten vor dem Tempern (schwarz), Tempern in N<sub>2</sub> (rot), in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (blau) und unter Laborbedingungen (grün).<sup>[47]</sup>

Um die geringen Intensitäten bei niedrigen Wellenzahlen besser darstellen zu können, wurde das Spektrum in ausgewählte Teilspektren (a) bis (c) in Abb. 5.4 aufgeteilt. Die reaktionsrelevanten Moden sind in Tab. 5.2 wiedergegeben und deutlich zu erkennen. Das Spektrum in schwarz entspricht dem frisch präparierten Film. Das Spektrum der frisch präparierten Schicht und jenes nach dem Erhitzen in N<sub>2</sub> aufgenommene sind sehr ähnlich:

Die Al-Cl-Schwingungen sind noch vorhanden und keine aus den Rechnungen

erwarteten Al-O-Al-Schwingungen aufgetreten. Während des Temperns in Stickstoff (Spektrum in rot) tritt also keine Reaktion ein. Dies ändert sich mit dem Tempern in einer mit Wasser gesättigten Stickstoffatmosphäre (Spektren in grün).

Teilspektrum (a) zeigt im Speziellen die Bande bei  $250\text{ cm}^{-1}$  und eine Verschiebung ebendieser um  $3\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen, was der Verschiebung um  $2\text{ cm}^{-1}$  aus den simulierten Spektren in Abb. 5.3 recht nahe kommt. Bei dieser Schwingung handelt es sich sowohl im AlClPc als auch im  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  um eine entartete Schwingung ( $E_g/E_g$ ).

Es ist ersichtlich, dass die Al-Cl-Schwingungen bei  $173$ ,  $291$ ,  $351$  und  $489\text{ cm}^{-1}$  nahezu komplett verschwunden und die entsprechenden Al-O-Al-Schwingungen bei  $273$ ,  $304$  und  $346\text{ cm}^{-1}$  aufgetreten sind. Änderungen in den Teilspektren (b) sind ebenfalls beobachtbar. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Bande, deren Ursprung als Davydov-Aufspaltung vorgeschlagen wurde, bei  $848\text{ cm}^{-1}$  an Intensität verliert, was als Änderung in der Modifikation betrachtet werden kann. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch die Reaktion die Anzahl der gekoppelten molekularen Dipole via Davydov-Aufspaltung abnimmt, da die wechselwirkenden Partner durch die Reaktion weniger werden oder deren Abstand zunimmt.

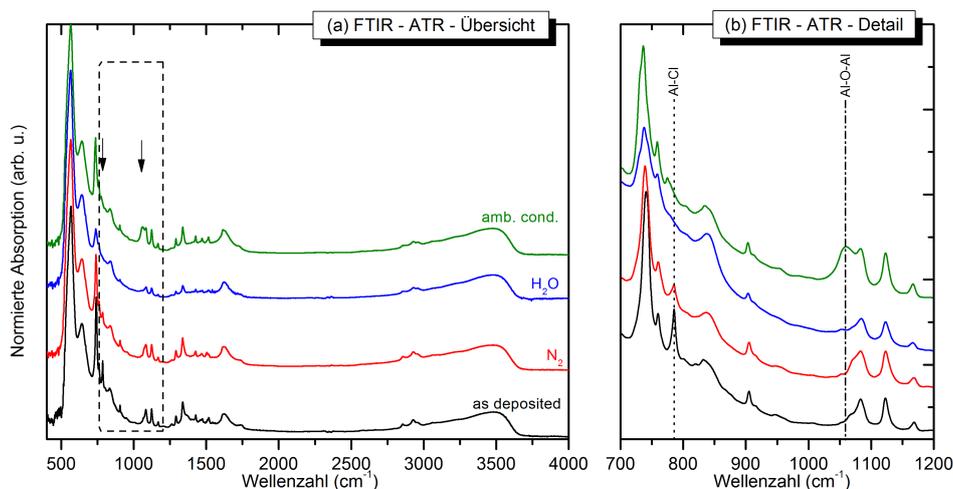


Abbildung 5.5.: FTIR-ATR-Spektren von  $50\text{ nm}$  AlClPc/Au-Schichten vor dem Tempern (schwarz), Tempern in  $\text{N}_2$  (rot), in  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  (blau) und unter Laborbedingungen (grün) als (a) Übersicht und (b) Detaildarstellung der relevanten Banden.

Der Shift der zentralatomspezifischen Bande in Teilspektrum (c) fällt mit  $5\text{ cm}^{-1}$  höher aus als der aus der Berechnung um  $3\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagte Wert. Dies könnte auf eine stärkere Bindung oder Effekte durch intermolekulare Wechselwirkungen schließen lassen. Insgesamt lässt sich daraus interpretieren, dass der Pc-Ring nicht signifikant durch die Reaktion beeinflusst wird, da die generelle Spektrenform und

die Lage einzelner Banden konstant und Pc-typisch geblieben sind.

Auch die theoretisch vorhergesagten Banden im IR mit Schwingungen bei  $780\text{ cm}^{-1}$  für Al-Cl sowie  $1079\text{ cm}^{-1}$  für Al-O-Al konnten experimentell bei  $785\text{ cm}^{-1}$  und  $1069\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die entsprechenden experimentellen FTIR-Spektren sind in Abb. 5.5 gezeigt. Als Messmethode dient aufgrund der kleinen Schichtdicken ATR. Die Absorption wird mit zunehmender Wellenzahl kleiner, da die Eindringtiefe mit der Wellenlänge abnimmt und die C-H-Streckschwingungen die niedrigsten Intensitäten haben. Die ATR-Methode ist ebenfalls oberflächenempfindlich, die Informationstiefe ist jedoch wellenlängenabhängig. Diese beträgt für kleine Wellenzahlen ca. 25 - 50 nm, sodass die Information des gesamten Films im Spektrum enthalten sein sollte. Es zeigt sich, dass die mittels Raman-Spektroskopie beobachtete Reaktion mit IR verifiziert werden kann. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass keine Schwingungen beobachtet wurden, die einer Hydroxyl-Gruppe zugeordnet werden können (erwartet um  $3800\text{ cm}^{-1}$ ). Daher kann die Bildung eines Al(OH)Pcs ausgeschlossen werden.

Ein vervollständigtes Bild etwa über chemische Zustände können XPS-Messungen liefern, wie bereits in der Literatur an vielen Beispielen gezeigt wurde.<sup>[20, 34, 128–131]</sup> Da die Schichten im UHV präpariert worden sind, wurden sie vor der Entnahme charakterisiert. Die zu den bereits gezeigten schwingungsspektroskopischen Spektren gehörenden XPS-Detailspektren sind in Abb. 5.6 dargestellt. Die Auftragung der Bindungsenergie (BE) gegen die Intensität ist nach Rumpfniveaus sortiert, die Farbgebung entspricht den Raman- und FTIR-Spektren. Da keine Substratsignale bei dieser Schichtdicke (nominell 50 nm) sichtbar sind, erfolgt die Referenzierung auf den aromatischen Kohlenstoff, welcher an Wasserstoff gebunden und bei 284.6 eV in Abb. 5.6(b) zu sehen ist.<sup>[20, 128]</sup>

Im C 1s-Detailspektrum (schwarz) erkennt man, dass die Peakform, wie sie von Phthalocyaninen bekannt ist, mit C-C/C-H (C2 - C4) bei 284.6 eV und C-N (C1) bei 286.0 eV im Verhältnis 3:1 mit den entsprechenden Satelliten nach Präparation und Tempern in Stickstoffatmosphäre gleich bleibt.<sup>[35, 44, 66, 113, 135]</sup> Die N 1s-Spektren in (f) zeigen ein Hauptsignal bei 398.8 eV mit einem Satellit bei höheren BE. Das Al 2p-Hauptsignal in (d) zeigt vor der Reaktion ein Signal (Spin-Bahn-Auspaltung 0.4 eV) bei 75.0 eV und das Cl 2p-Signal liegt bei 198.8 eV. Ein Sauerstoffsignal wird nicht beobachtet. Nach Tempern in Stickstoff sind keine Änderungen an den einzelnen Rumpfniveauspektren zu erkennen. Jedoch erscheint ein Signal bei 532.0 eV im O 1s-Spektrum und kann adsorbiertem Wasser zugeordnet werden, welches aus der Luft in den Film diffundiert oder adsorbiert ist.<sup>[136]</sup>

Eine signifikante Änderung tritt jedoch nach dem Tempern in Atmosphären, die Wasser enthalten, ein. Für die Peakformen und die energetischen Positionen von C 1s und N 1s sind keine Änderungen zu beobachten, außer dass die C 1s-Spektren breiter werden. Dies könnte auf eine inhomogene Umgebung oder inhomogen absorbiertes Wasser zurückzuführen sein. Aus den experimentellen Beobachtungen der C 1s- und N 1s-Spektren lässt sich folgern, dass der Pc-Ring durch die Reaktion nicht wesentlich

beeinflusst wird,<sup>[20]</sup> was den Schluss aus den Raman-Spektren bestätigt.

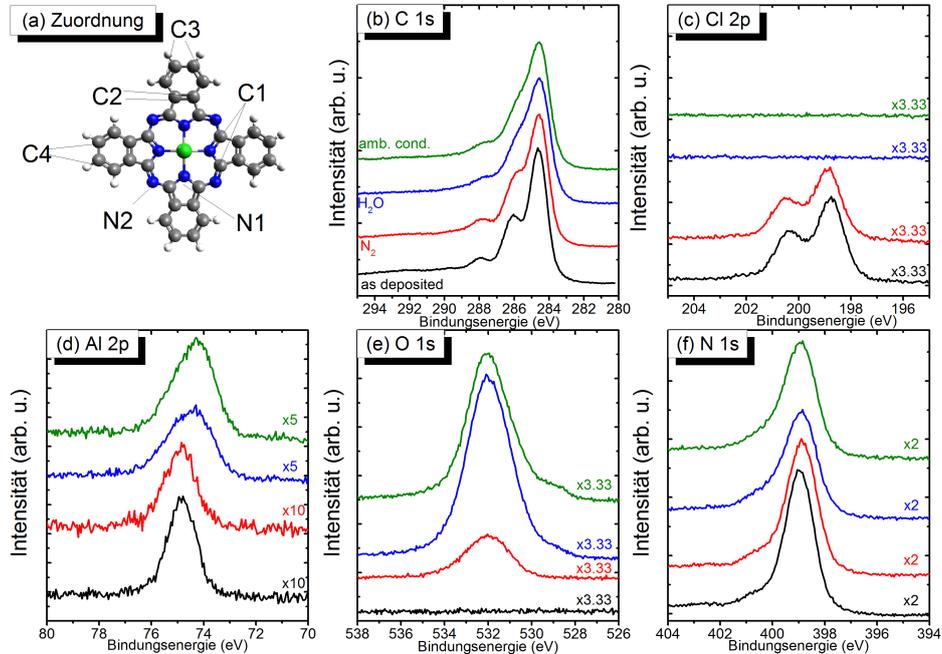


Abbildung 5.6.: XPS-Detailspektren von nominell 50 nm AlClPc/ITO-Schichten vor dem Tempern (schwarz), Tempern in N<sub>2</sub> (rot), in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (blau) und unter Laborbedingungen (grün) der (b) C 1s- (c) Cl 2p- (d) Al 2p- (e) O 1s- und (f) N 1s-Rumpfniveaus. Die Normierung erfolgte auf die jeweiligen C 1s-Spektren.

Sehr deutlich sieht man den Ablauf der Reaktion an den Cl 2p-, Al 2p- und O 1s-Spektren. Nach dem Tempern ist das Al 2p-Signal breiter und das Maximum liegt bei 74.2 eV, wobei das Al 2p<sub>3/2</sub>-Maximum der neuen Al-O-Al-Spezies jenem bei 74.0 eV entspricht. Auch die Cl 2p-Spektren in (c) zeigen deutliche Änderungen. Nach der Reaktion in wasserhaltigen Atmosphären ist kein Cl 2p-Signal mehr zu beobachten und das Chlor des Zentralatoms ist verschwunden. Statt dessen wird ein zusätzliches O 1s-Signal beobachtet. Das Signal, welches nach Tempern in einer Wasser-Atmosphäre oder an Luft einer Al-O-Al-Bindung zugeordnet werden kann, befindet sich bei 529.3 eV in den Spektren.

Die beobachteten Veränderungen in den Cl 2p-, Al 2p- und O 1s-Spektren ergänzen die Aussagen aus den Raman- und IR-Spektren und zeigen sehr deutlich, welche spektralen Änderungen mit der chemischen Umwandlung zum  $\mu$ -(oxo)-Dimer einhergehen. Die Kombination der Methoden ermöglicht die Charakterisierung dieser Produktentwicklung.

Zusätzlich zeigen die UV/vis-Spektren in Abb. 5.7 auf ITO vor, während und

nach dem Tempern deutliche Änderungen. Diese können als Fingerprint für das Fortschreiten der Reaktion angesehen werden.

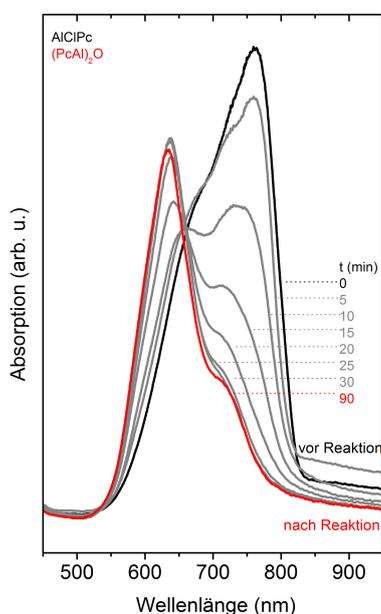


Abbildung 5.7.: UV/vis-Spektren von AlClPc- und (PcAl)<sub>2</sub>O-Schichten.<sup>[47]</sup>

Das Absorptionsmaximum liegt bei 750 nm, ein Hinweis auf die  $\beta$ -Phase, und verschiebt zu 620 nm. Während vor dem Tempern die Dipol-Dipol-Kopplung gemäß der molekularen Excitonentheorie überwiegt und auf eine trikline Phase hinweist, scheint nach dem Tempern das UV/vis-Spektrum durch die Verschiebung auf geringere Wechselwirkungen hinzudeuten, was der Intensitätsabnahme der Davydov-Aufspaltungs-Mode ähnelt, die in den Raman-Spektren beobachtet wurde. Die Verschiebung kann durch einen möglichen -I-Effekt des Sauerstoffs begünstigt sein oder einer zusätzliche Phasenumwandlung entsprechen. Insgesamt korrelieren die Ergebnisse der Raman-, FTIR-, UV/vis- und XPS-Spektren und die Daten deuten auf Wasser als Reaktionspartner hin.

### 5.2.2. *In situ*-Reaktionsverfolgung und molekulare Orientierung

Als weiterer Punkt soll hier diskutiert werden, wie sich die Schicht während der Reaktion verhält und wie dadurch die molekulare Orientierung und Morphologie beeinflusst sein könnten. Dazu wurde eine Schicht an Luft *in situ* unter dem Raman-Mikroskop mittels einer Temperaturrampe erhitzt. Ein eingestellter Strom wurde vorgegeben und Raman-Spektren aufgenommen, wenn die Temperatur auf der Probe für 10 min konstant war.

Typische Raman-Spektren der temperaturabhängigen (und damit zeitlichen) Messungen an Luft sind für AlClPc auf (a) ITO (50 nm) und (b) Au-Folie (50 nm) in Abb. 5.8 gezeigt. Die zeitliche Gliederung der Spektren ist wie folgt: Das unterste Spektrum (AlClPc) entspricht dem Beginn bei Raumtemperatur. Die folgenden Spektren entsprechen aufsteigend nach oben der zunehmenden Temperatur. Nach der höchsten Temperatur erfolgt der Abkühlzyklus und an oberster Stelle erscheint das Spektrum erneut bei Raumtemperatur (PcAl<sub>2</sub>O). Spezielle, bereits vorgestellte Wellenzahlbereiche sind gekennzeichnet, die abhängig von der Temperatur die Änderungen der Schicht besonders verdeutlichen. Die Banden bei 589 cm<sup>-1</sup> und 848 cm<sup>-1</sup> zeigen durch

ihre Veränderungen mit steigender Temperatur den Reaktionsfortschritt. Die Analyse der benannten Banden und der jeweiligen Spektren ergibt, dass erstmals bei etwa 506 K auf ITO und 515 K auf Au-Folie eine spektrale Veränderung stattfindet, die auf die Reaktion schließen lässt und sich mit zunehmender Temperatur fortsetzt. Damit liegt die Reaktionstemperatur deutlich niedriger als der in der Literatur berichtete Wert von 600 K.<sup>[20]</sup>

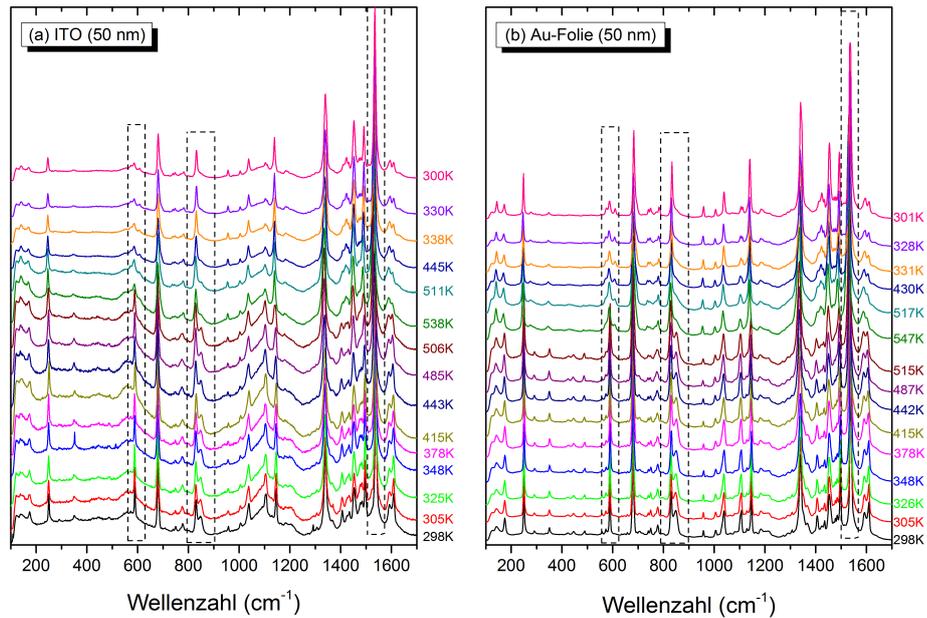


Abbildung 5.8.: Temperaturabhängige Raman-Spektren der Reaktion von AlCl<sub>3</sub>-Schichten auf (a) ITO und (b) Au-Folie mit je nominell 50 nm.

Zusätzlich zu diesen Beobachtungen verschieben sich verschiedene Banden mit der Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen. Auch die Halbwertsbreiten ändern sich. Der temperaturabhängige Verlauf der Bandenpositionen ist in Abb. 5.9 dargestellt. Die Verschiebung der totalsymmetrischen Banden sind in (a) bis (c), die zentralatomspezifische Bande in (d) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zur Vereinfachung wurden die Punkte des Temper- und Kühlzyklus separiert. Die gefüllten schwarzen Rechtecke entsprechen dem Temperzyklus auf Au-Folie, die roten Dreiecke der Messung nach Abschluss des Abkühlens. Die nicht gefüllten Recht- und Dreiecke gehören zum Temper- und Kühlzyklus auf ITO. Die Werte wurden anhand von Kurvenanpassungen mit Voigt-Funktionen bestimmt. Die oberste Reihe der Abbildung zeigt die temperaturabhängigen Peakpositionen, darunter ist die FWHM aufgetragen. Die Werte der FWHM und der Peakposition sind für wichtige Banden vor und nach dem Tempern in Tab. 5.3 dargestellt.

Die einzelnen Moden zeigen dabei unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit

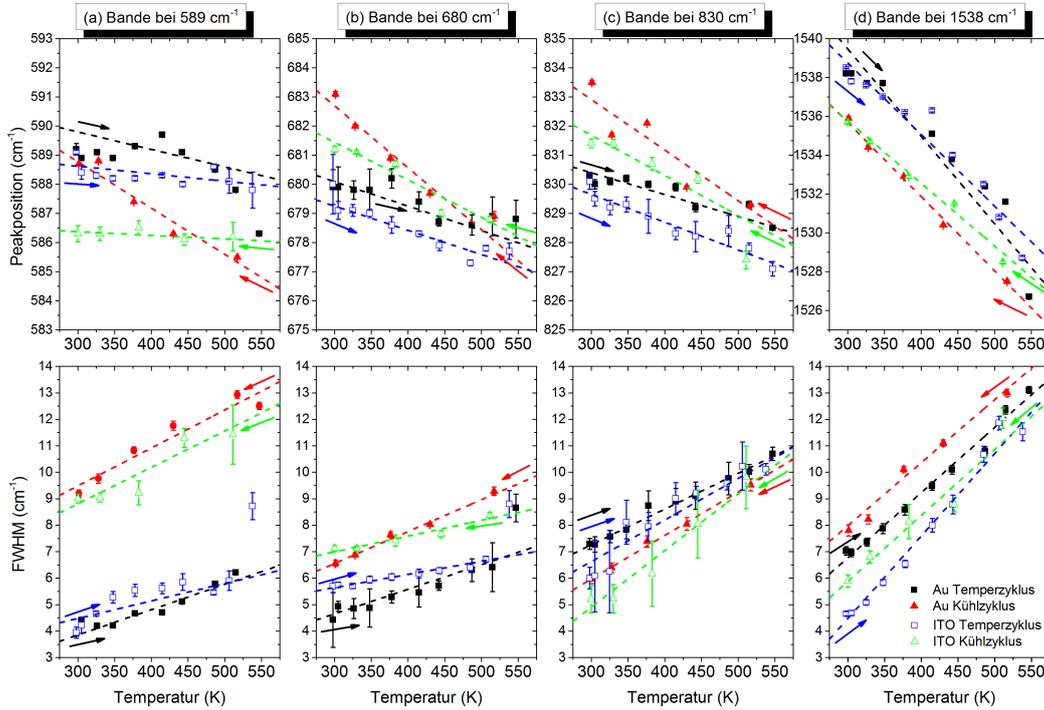


Abbildung 5.9.: Temperaturabhängige energetische Position und FWHM der  $A_1$ -Moden bei (a) 589  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 680  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 830  $\text{cm}^{-1}$  und der  $B_1$ -Mode bei (d) 1538  $\text{cm}^{-1}$ . Die Punkte entsprechen Schichten auf ITO (gerahmte Punkte) und Au-Folie (gefüllte Punkte) mit dem Temperzyklus (blau ITO, schwarz Au-Folie) und dem Abkühlzyklus (grün ITO, rot Au-Folie).

von der Temperatur. Die Position der totalsymmetrischen Mode bei 589  $\text{cm}^{-1}$  ist auf beiden Substraten zu Beginn bei steigender Temperatur nahezu konstant und verschiebt erst bei hohen Temperaturen. Ein ähnlicher Verlauf kann bei den Moden bei 680 und 831  $\text{cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Analoges gilt für die Abkühlphase. Während die Peakposition der Mode bei 589  $\text{cm}^{-1}$  nahezu konstant bleibt, ist bei 680 und 831  $\text{cm}^{-1}$  ein nahezu parallel verlaufender linearer Anstieg zu beobachten. Es zeigt sich ein kleiner Offset nach der Reaktion, welcher ein Hinweis auf diese ist.

Die Verschiebung der Peakposition der  $B_1$ -Mode bei 1538  $\text{cm}^{-1}$  zeigt eine deutlich größere Steigung im Vergleich zu den totalsymmetrischen Moden. Diese Bande ist, wie bereits erwähnt, zentralatomspezifisch, aber die energetische Lage gibt zusätzlich Aufschluss über die Polymorphie, wie anhand von TiOPc gezeigt wurde.<sup>[137,138]</sup> Die von Beginn an bestehende Steigung könnte als zusätzlich überlagerte Polymorphieänderung oder stark temperaturabhängige Wechselwirkung interpretiert werden.

Eine alternative Erklärung könnte sein, dass diese Bande besondere Empfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen besitzt. Der Verlauf des Kühlzyklus zeigt hier Hysterese. Die energetische Lage bei Abkühlung in diesem Zyklus beschreibt wie bei den totalsymmetrischen Moden nicht mehr das Edukt, sondern das Produkt. Durch eine veränderte reduzierte Masse ändert sich auch die energetische Lage einer Bande.

Ähnliches lässt sich für die FWHM sagen. Diese nimmt mit zunehmender Temperatur linear zu und mit dem Abkühlen wieder ab. Um nun zusätzliche Informationen aus der Bandenposition und der FWHM zu entnehmen wurden, diese mit Fitfunktionen angepasst. Das hier gewählte Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit soll analog zu in der Literatur bereits bekannten Systemen angewendet werden. Das Modell wurde erfolgreich für Si-Nanodrähte, Graphen und CuPc verwendet.<sup>[139–141]</sup> Es wird generell davon ausgegangen, dass durch die Temperaturerhöhung Beiträge durch Anharmonizität der potentiellen Energie entstehen können. Weitere Beiträge können durch Kopplung mit Phononen und durch die thermische Expansion gemäß Gl. (5.1) beifesteuert werden:<sup>[140]</sup>

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left( 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left( 1 + \frac{3}{e^x - 1} + \frac{3}{(e^x - 1)^2} \right) \quad (5.1)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A \left( 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left( 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (5.2)$$

$$x = \frac{hc\omega_0}{2k_B T} \quad (5.3)$$

$$y = \frac{hc\omega_0}{3k_B T} \quad (5.4)$$

Dabei sind A, B, C und D Anharmonizitätskonstanten,  $\omega_0$  die Schwingungsfrequenz bei 0 K, c die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche Wirkungsquantum.<sup>[139–141]</sup>  $\omega$  entspricht der Wellenzahl der Schwingung, die Nullpunktschwingung wird hier aus  $\omega_0$  zugänglich und  $\Gamma$  entspricht der FWHM. Die Anpassung erfolgte unter der Annahme, dass nur lineare Terme (und damit keine anharmonischen) aufgrund der Temperaturänderung beitragen (mit  $D = 0$ ). Dieses Verhalten wurde auch für die Moden bei 1335 und 1523  $\text{cm}^{-1}$  für CuPc gefunden.<sup>[141]</sup>

Man kann jedoch für die Moden bei 589  $\text{cm}^{-1}$  leichte Abweichungen vom linearen Verlauf beobachten, was verschiedene Ursachen wie etwa die überlagerte Reaktion haben könnte, wobei Edukt und Produkt unterschiedliche Peakpositionen haben oder anharmonische Beiträge höherer Ordnung, die hier näherungsweise vernachlässigt wurden. Andererseits ist denkbar, dass das Abknicken des Datenverlaufs ein Einsetzen der Reaktion anzeigt, was durch die flache Steigung zu Beginn, die in einen steileren Verlauf übergeht, ausgedrückt wird. Die übrigen Moden hingegen scheinen dem linearen Verhalten zu folgen und unterstützen damit die Annahme, dass keine Beiträge in diesem Temperaturintervall durch Anharmonizität vorliegen.

Die Analyse der Halbwertsbreiten zeigt eine Verbreiterung mit der Temperatur. Diese wird durch unterschiedliche Parameter beeinflusst: Der Schwingungszustand

selbst erfährt eine Verbeitung der natürlichen Linienbreite, welche temperaturabhängig ist. Auch könnte die Einheitszelle eine erhöhte Schwingung erfahren, welche auch auf die internen Schwingungen übertragen wird und dadurch Rückschlüsse auf die Änderung der Kristallinität erlaubt. Als Referenz wird hier die Messung vor dem Tempern gewählt.

Zunächst nimmt die Halbwertsbreite für die diskutierten Moden um Faktoren zwischen zwei und drei zu. Während des Kühlzyklus ist zum Teil eine Abnahme der FWHM zu beobachten. Generell erkennt man bei den Daten von ITO, dass die FWHM außer bei  $831\text{ cm}^{-1}$  nach dem Tempern entweder gleich oder höher ist und damit ein ähnlicher oder geringerer Kristallinitätsgrad relativ zum frisch präparierten Film vorliegt. Die korrespondierenden Werte der Bandenposition und der FWHM für ITO und Au-Folie sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3.: FWHM und energetische Verschiebung einzelner Moden bei der chemischen Umwandlung von AlClPc-Schichten auf ITO und Au-Folie.

Mode ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}$ (Au-Folie)			$\tilde{\nu}$ (ITO)			$\Delta\Delta E_{Subs}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Anfang	Ende	$\Delta E$	Anfang	Ende	$\Delta E$	
589	589.2	588.7	-0.5	589.1	586.3	-3.2	-2.7
680	679.9	683.1	3.2	680.0	681.2	1.2	-2.0
830	828.5	833.5	5.0	830.1	831.4	1.3	-3.7
1538	1538.2	1535.9	-3.7	1538.5	1535.7	-3.2	0.5

Mode	FWHM Au-Folie			FWHM ITO			$\Delta\Delta FWHM$
589	3.90	9.20	6.70	3.94	9.00	5.06	-1.64
680	4.42	6.56	2.14	5.69	7.12	1.57	-0.57
830	7.29	5.96	-1.32	6.77	6.30	-0.47	0.85
1538	7.02	7.80	0.78	7.20	8.10	0.90	0.12

Generell verschieben die Banden des Produktes um  $2 - 5\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Die Anpassung mit Gl. (5.1) beschreibt die Verläufe unter der Annahme der bereits diskutierten Randbedingungen relativ gut. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass höhere Ordnungen zu berücksichtigen sind.<sup>[141]</sup>

Eine vergleichbare Beobachtung kann für die Schicht auf Au-Folie gemacht werden. Die Verläufe der Temper- und Kühlzyklen sind nahezu parallel sowohl für die FWHM als auch für die Bandenposition. Kleinere Abweichungen sind zu beobachten, wobei auf Au-Folie höhere FWHM Werte gefunden werden, die darauf hindeuten, dass es leichte Unterschiede in der Kristallinität gibt, die aber sehr klein ausfallen. Bei diesen Schichtdicken scheint für die Filme das Substrat eine untergeordnete Rolle zu spielen und nur die Reaktion selbst ist ausschlaggebend für die beobachteten Änderungen und Differenzen zu sein.

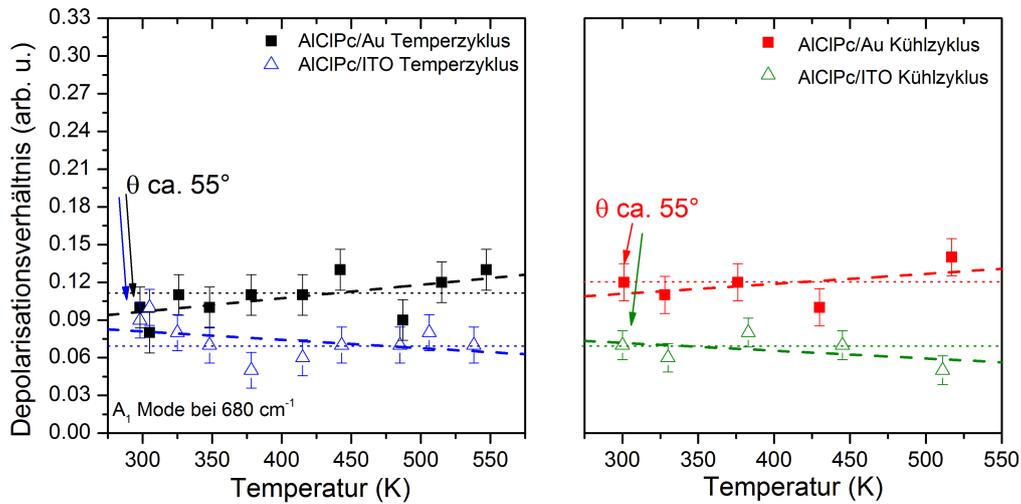


Abbildung 5.10.: Verlauf der Depolarisationsverhältnisse der A<sub>1</sub>-Mode bei 680 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur von AICIPc-Schichten auf Au-Folie (schwarze und rote Punkte) und ITO (blaue und grüne Punkte). (a) Temperzyklus, (b) Kühlzyklus.

Um die Diskussion weiterzuführen, soll nun der Einfluss der Reaktion auf die molekulare Orientierung diskutiert werden. Abb. 5.10 zeigt den Verlauf der Depolarisationsverhältnisse der Bande bei 680 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Farb- und Punktgebung ist analog zu Abb. 5.9 gehalten, um Vergleichbarkeit herzustellen. Beispielhaft sind die bei Raumtemperatur gemessenen Raman-Spektren von AICIPc und (PcAl)<sub>2</sub>O in Abb. 5.11 (a, b) auf ITO und (c, d) Au-Folie nach der Reaktion abgebildet.

Die bestimmten Depolarisationsverhältnisse der Schicht auf Au-Folie variieren mit zunehmender Temperatur in (a) um das Depolarisationsverhältnis 0,1. Ähnliches gilt auch für die Werte auf ITO. Diese variieren allerdings um den Wert 0,07. Innerhalb des azimutal gemittelten Modells lassen sich aus den Depolarisationsverhältnissen im Mittel Werte von 50 - 60° bestimmen. Es scheint aus der zusätzlich eingezeichneten Trendlinie ersichtlich zu sein, dass die Steigung auf ITO anders als auf Au ist. Der Trend kann allerdings auch vorgetäuscht sein, da die Werte variieren und innerhalb desselben Winkelintervalls liegen.

Während des Kühlzyklus in (b) ist die Trendlinie analog zum Temperzyklus und die Depolarisationsverhältnisse variieren um dieselben Werte. Daraus lässt sich schließen, dass im Mittel die Molekülorientierung keine signifikante Änderung erfährt. Die Depolarisationsverhältnisse geben einen Hinweis darauf, dass der Film nach der Präparation und nach der Reaktion wenig geordnet ist.

Zur Überprüfung der mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie gewonnenen Einsicht in die Ordnung der Schicht vor und nach der Reaktion wird zusätzlich

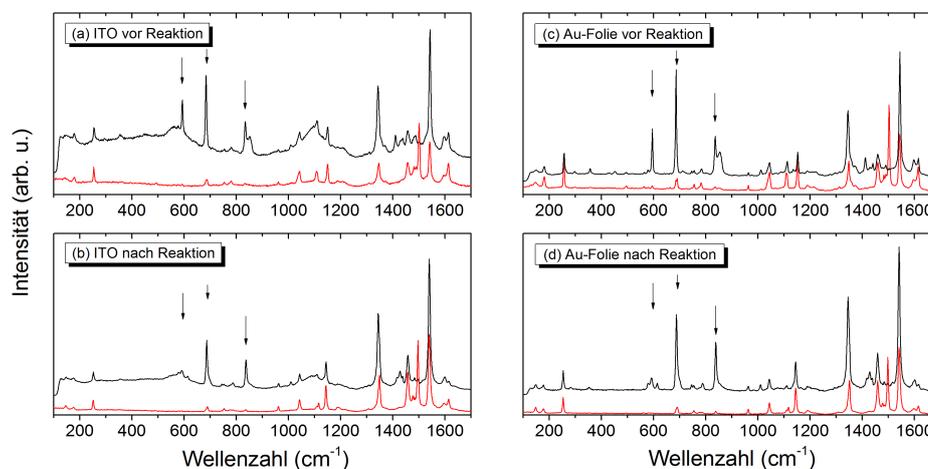


Abbildung 5.11.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von AlClPc-Schichten (a) vor und (b) nach dem Tempern auf ITO sowie (c) vor und (d) nach dem Tempern auf Au-Folie.

NEXAFS angewendet. Dazu wurden 50 nm dicke Schichten vor und nach der Reaktion winkelabhängig untersucht. Die Überprüfung der Reaktion erfolgte mittels XPS. Abb. 5.12 zeigt die fünf winkelabhängigen N 1s-NEXAFS-Spektren in TEY vor und nach der Reaktion.

Vor dem Tempern zeigt sich eine bestimmte, jedoch wenig ausgeprägte Abhängigkeit der Anregung in die  $\pi^*$ -Zustände, wie auch in (c) bei direkter Auftragung zu sehen ist. Der winkelabhängige Verlauf lässt auf tendenziell mehr liegende Moleküle schließen. Insgesamt passt der experimentelle Verlauf aber nicht zu dem für perfekt liegende Moleküle und daher lässt sich nach der Präparation interpretieren, dass zwar ein teils geordnetes System vorliegt, aber ohne Vorzugsorientierung.

Nach der Reaktion nimmt die Winkelabhängigkeit deutlich ab und der Lineardichroismus erscheint schwächer. Daraus kann innerhalb der Signaltiefe (ca. 7 nm)<sup>[87]</sup> geschlossen werden, dass eine zuvor bestehende Vorzugsordnung abgenommen hat. Etwas anderes findet man, wenn man den PEY betrachtet, welcher sensitiv für die ersten Lagen nahe der Oberfläche ist.<sup>[87]</sup> Abb. 5.13 zeigt die Abhängigkeit der selben Probe der N 1s-NEXAFS-Spektren im PEY-Modus vor und nach der Reaktion. Auch hier zeigt sich vor der Reaktion ein sehr ähnlicher, sogar leicht ausgeprägterer Verlauf als im TEY. Der Vorteil des PEY ist die Oberflächenempfindlichkeit (1 - 2 nm).<sup>[87]</sup> Während im TEY-Modus alle angeregten Elektronen zu Signal und Untergrund beitragen, werden im PEY-Modus nur die Elektronen erfasst, die die Vorspannung energieabhängig passieren.

Vor der Reaktion stimmen TEY und PEY relativ gut überein, wohingegen ein Unterschied nach der Reaktion zu beobachten ist. Während im TEY-Modus eine Ab-

nahme des Ordnungsgrades aus der abnehmenden Winkelabhängigkeit interpretiert werden kann, so scheint die Winkelabhängigkeit nahe der Oberfläche relativ konstant im Vergleich zum Kurvenverlauf vor der Reaktion im PEY- und TEY-Modus zu sein. Daraus lässt sich schließen, dass nahe der Oberfläche der Ordnungsgrad fast erhalten bleibt und in der tieferen Schicht abnimmt.

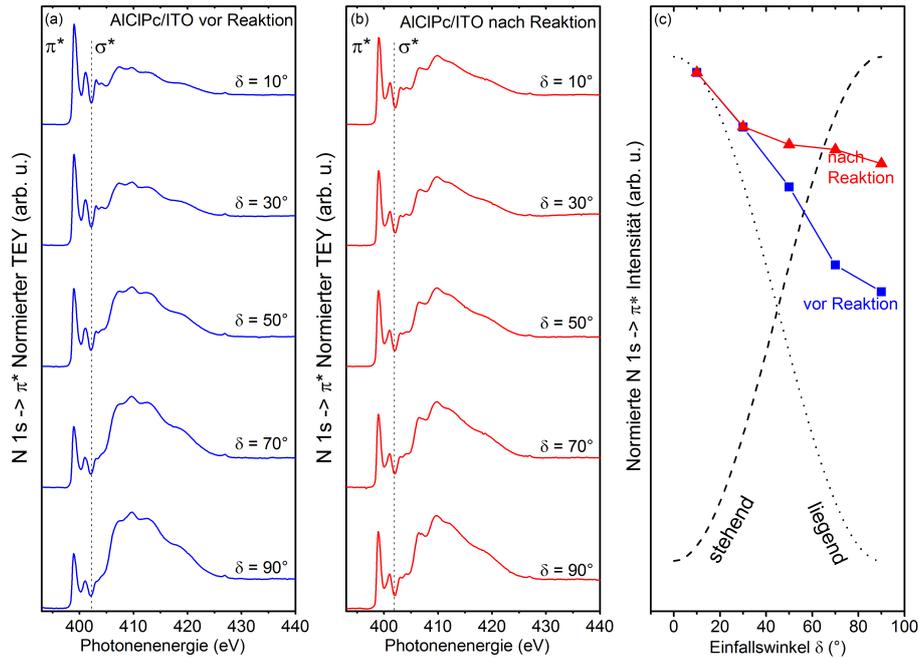


Abbildung 5.12.: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren (TEY) einer AICIPc-Schicht auf ITO (a) vor und (b) nach der Reaktion, sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung.

Dies ergänzt die aus polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie gewonnenen Daten. Die erhaltenen Raman-Daten sind sensitiv für die gesamte Schicht, während der TEY Informationen über etwa die ersten 10 nm und der PEY über 1 - 2 nm enthält, wie Abb. 5.14 illustriert. Der TEY-Modus scheint mit den Raman-Messungen vergleichbar. Der TEY-Modus bestätigt die Raman-Experimente insoweit, als ein wenig geordneter Film vor und nach dem Tempern besteht, wobei aus den NEXAFS-Daten die zusätzliche Information erhalten wird, dass der Ordnungsgrad nahe der Oberfläche insgesamt abnimmt, was aus den Raman-Daten nicht zugänglich ist.

Aus den PEY-Daten wird die Information gewonnen, dass der Ordnungsgrad nahe der Oberfläche konstant bleibt und auch nach einer Reaktion erhalten bleiben kann. Dies könnte auf eine größere Beweglichkeit der Moleküle nahe der Oberfläche zurückzuführen sein, da diese möglicherweise weniger sterisch gehindert sind.

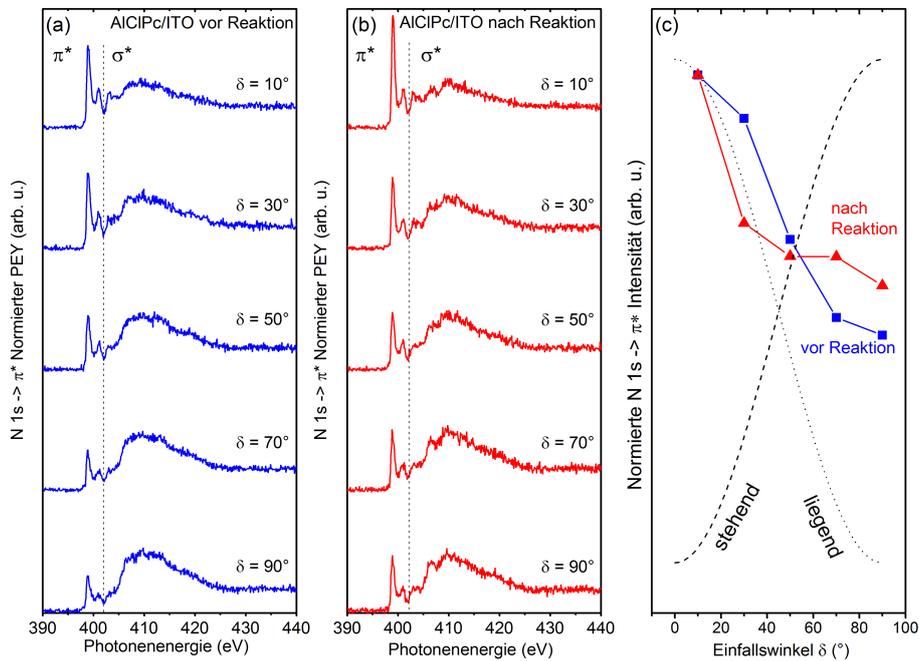


Abbildung 5.13.: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren (PEY) einer AlCIPc-Schicht auf ITO (a) vor und (b) nach der Reaktion, sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung.

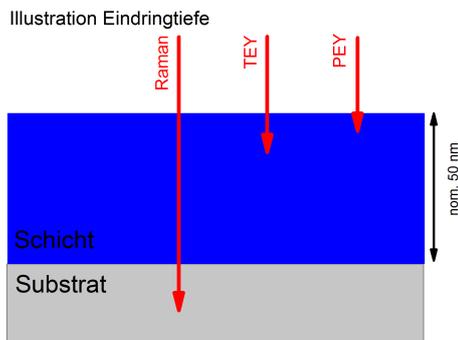


Abbildung 5.14.: Illustration Eindringtiefe Raman und NEXAFS.<sup>[47]</sup>

### 5.2.3. Einfluss der Reaktion auf die Morphologie

Da die Raman- und NEXAFS-Daten Hinweise darauf geben, dass der Ordnungsgrad in der Schicht und an der Oberfläche unterschiedlich sein könnte, wurde der Einfluss der Reaktion auf die Morphologie untersucht. In Abb. 5.15 sind  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  AFM-Messungen einer AlCIPc/ITO-Schicht vor und nach der Reaktion zu erkennen. Betrachtet man die Höhenprofile des Films vor der Reaktion (i) - (iii), erkennt man im Hintergrund inselartige Strukturen, die ähnlich zu in der Literatur bekannten

sind und vergleichbare Breiten zwischen 50 - 100 nm besitzen.<sup>[15,142,143]</sup> Ein größeres Agglomerat zeigt sich in (ii).

Nach dem Tempern bilden sich größere Strukturen mit Breiten zwischen 300 und 500 nm. Neben diesen Strukturen zeigen sich die bereits zuvor beobachteten kleineren inselartigen Strukturen. Der RMS-Wert beträgt vor dem Tempern 6.99 nm und deutet

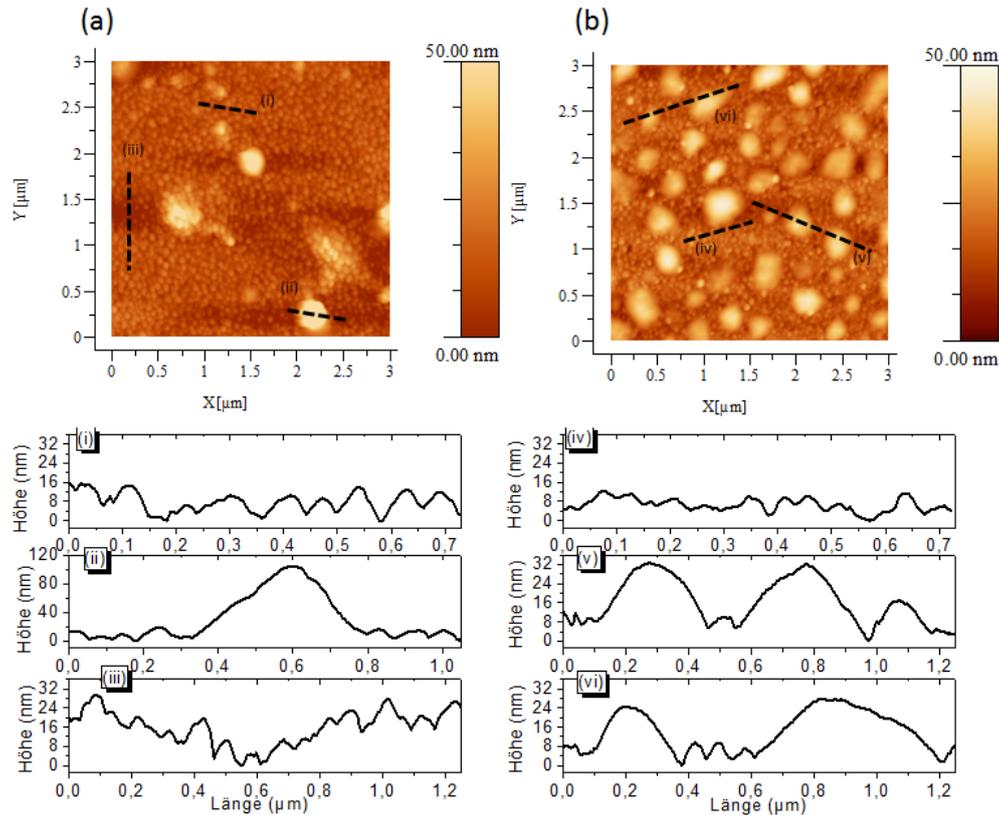


Abbildung 5.15.: AFM von 50 nm AICIPc auf ITO vor (a) und nach (b) dem Tempern in Laboratmosphäre. (i) - (vi) zeigen ausgewählte Höhenprofile, welche in den AFM-Abbildungen gestrichelt markiert sind. RMS: (a) 6.99 nm (b) 9.67 nm

durch die vielen unterschiedlich hohen Inseln insgesamt eine sehr raue Struktur an. Der RMS-Wert erhöht sich jedoch nach der Reaktion zu 9.67 nm um etwa 28%. Das kann zum einen daran liegen, dass die Höhe der Strukturen weniger stark variiert, was an der Ordinate in (iv) zu erkennen ist. Zwischen den größeren Strukturen sind jedoch ähnliche inselartige Strukturen zu erkennen, die auch noch vor der Reaktion zu beobachten waren. Diese könnten mit dem im PEY-Modus beobachtet Erhalt des Ordnungsgrades zusammenhängen.

## 5.3. Reaktion von GaClPc mit Wasser

### 5.3.1. Spektroskopische Beobachtung der Reaktion von GaClPc

Da AlClPc  $\mu$ -(oxo)-Dimere bildet, liegt die Frage nahe, ob auch GaClPc eine solche Umwandlung erfährt, was im Folgenden analog zu AlClPc diskutiert werden soll. Wie anhand eines Vergleichs mit Abb. 5.2 zu erkennen ist, sind die Raman-

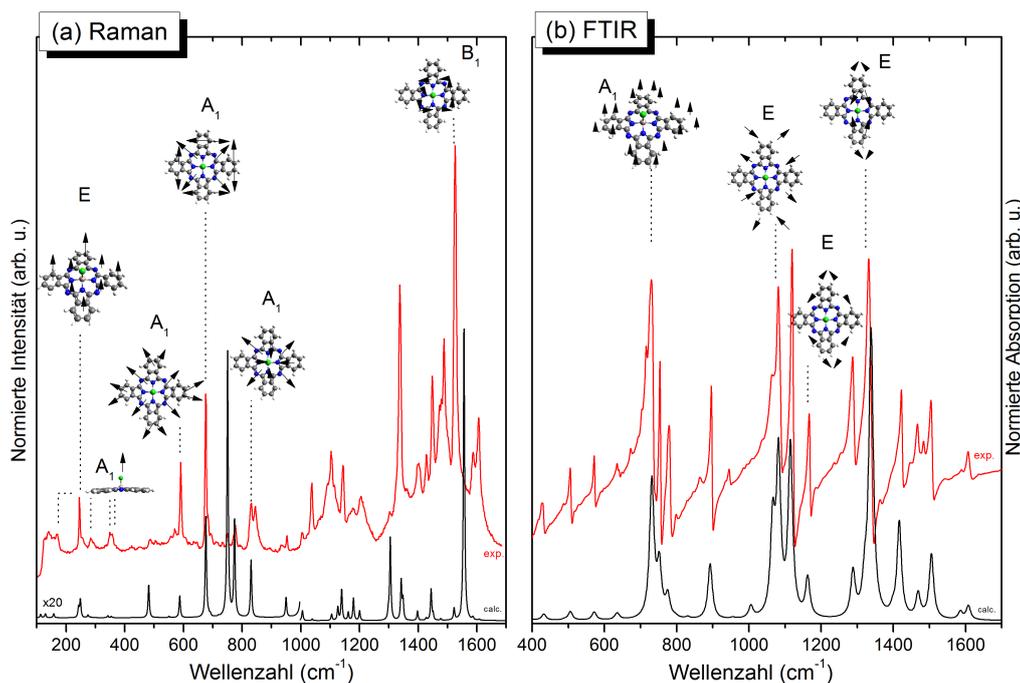


Abbildung 5.16.: Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter (a) Raman- und (b) IR-Spektren. Die Spektren wurden auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau berechnet und anschließend mit einer Lorentz-Funktionen mit Halbwertsbreiten von  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) und  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  (IR) generiert und mit einem Faktor von 0.982 skaliert.

und FTIR-Spektren von GaClPc und AlClPc sehr ähnlich (siehe auch Abb. 4.6). Diese Ähnlichkeit zeigen auch die DFT-Rechnungen in Abb. 5.3. Vergleichend sind Raman und FTIR-Spektren in Abb. 5.16 mit den berechneten Spektren (B3LYP/6-311++G(d,p)) und deren Zuordnung dargestellt. Die schematischen Schwingungen sind identisch zu AlClPc, jedoch aufgrund des Wechsels des Zentralatoms teilweise energetisch verschoben.

Zunächst sollen erneut wichtige Banden genannt werden, die für die folgende Diskussion herangezogen werden. Die totalsymmetrischen Moden spezifisch für den Ring in den Raman-Spektren liegen bei  $591$ ,  $676$  und  $829 \text{ cm}^{-1}$ . Auch hier zeigt sich bei letztgenannter Bande ein zusätzliches Signal bei  $844 \text{ cm}^{-1}$ , welches ebenfalls als

Davydov-Aufspaltung interpretiert werden kann, wobei die Aufspaltung mit  $15\text{ cm}^{-1}$  geringer als bei AlClPc ausfällt. Die zentralatomspezifische Mode liegt bei  $1528\text{ cm}^{-1}$ . Auf einen detaillierten Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Wellenzahlen und relativen Intensitäten soll an dieser Stelle verzichtet werden, da analoge Werte und Ergebnisse wie in Tab. 5.1 für AlClPc gefunden werden. Die theoretischen Werte der spezifischen M-Cl- und M-O-M-Schwingungen sind bereits in Tab. 5.2 gegeben und stimmen gut mit den experimentellen M-Cl-Schwingungen bei  $169$ ,  $283$ ,  $349$  und  $357\text{ cm}^{-1}$  überein.

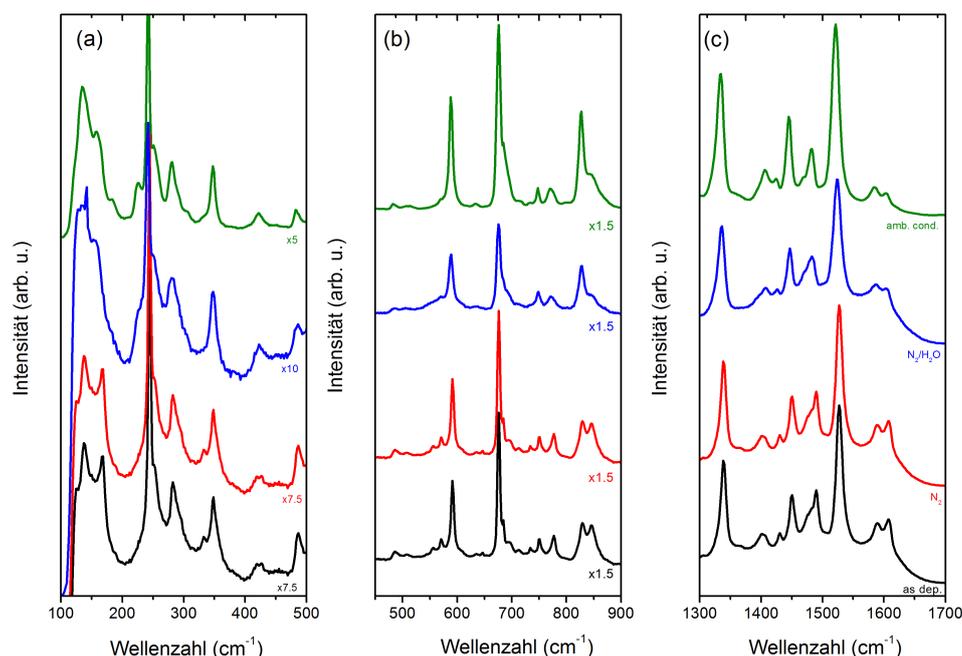


Abbildung 5.17.: Raman-Spektren von 50 nm GaClPc/Au-Schichten vor dem Tempern (schwarz), Tempern in  $\text{N}_2$  (rot), in  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  (blau) und unter Laborbedingungen (grün).

Die experimentelle Durchführung der Reaktionen erfolgte analog zu AlClPc in den Atmosphären  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  und unter Laborbedingungen. Zum Tempern der Schichten wurden die gleichen Atmosphäreneinstellungen verwendet. Das Tempern in Stickstoff führte zu keiner Reaktion, während in der Gegenwart von Wasser die im Folgenden diskutierte Reaktion zum  $\mu$ -(oxo)-Dimer stattfindet. Die Raman-Teilspektren der Reaktionen in verschiedenen Atmosphären sind in Abb. 5.17 dargestellt. Die Darstellung ist analog zu Abb. 5.4 gewählt, sodass in verschiedenen Abschnitten die Änderung der Schwingungen besser zu erkennen ist. Es zeigt sich, dass die größten Änderungen durch Verschiebung und Verschwinden von GaClPc-spezifischen Banden und das Entstehen von zu  $(\text{PcGa})_2\text{O}$  gehörenden Banden bei geringen Wellenzahlen in Teilbereich (a) vorliegen. Die spektralen Änderungen sind sehr ähnlich zu denen,

die bei AlClPc beobachtet wurden.

Die in wasserhaltigen Atmosphären getemperten Proben zeigen den Verlust der Banden, welche Ga-Cl zugeordnet werden können, bei 169 und 283  $\text{cm}^{-1}$ . Der Verlust der Moden bei 349 und 357  $\text{cm}^{-1}$  erscheint weniger deutlich ausgeprägt, da die Ausbildung einer Ga-O-Ga-Bindung bei 345  $\text{cm}^{-1}$  überlagert ist. Weitere neu gebildete Schwingungen, die einer Ga-O-Ga-Schwingung zugeordnet werden können, befinden sich bei 345, 226 und 184  $\text{cm}^{-1}$ . Dies passt zu den theoretisch vorhergesagten Änderungen. Insgesamt liegen die spezifischen Schwingungen an vergleichsweise unterschiedlichen energetischen Positionen relativ zu AlClPc, welche durch die Änderung des Zentralatoms zu begründen sind ( $\nu \propto \mu^{-\frac{1}{2}}$ ).

Einen weiteren deutlichen Hinweis auf die ablaufende Reaktion in (b) liefert die Mode bei 846  $\text{cm}^{-1}$ , die ebenfalls einen Intensitätsverlust im Vergleich zu AlClPc zeigt und als Index der Reaktion verwendet werden kann, was später nochmals detailliert diskutiert werden soll.

Auch hier kann die Veränderung des Bandenverhältnisses als eine Abnahme der durch Davydov-Aufspaltung gekoppelten Dipole interpretiert werden, wobei die Ursache in der Reaktion liegt. Zusätzlich zu den relativen Intensitätsänderungen im Bereich größerer Wellenzahlen (c) fällt die Verschiebung der zentralatomspezifischen Mode mit 5  $\text{cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen gleich hoch wie bei AlClPc aus. Die berechnete Verschiebung wird mit 3  $\text{cm}^{-1}$  vorhergesagt und ist in guter Übereinstimmung zum Experiment. Diese Verschiebung kann als weiteres Indiz für ein neues Schwingungsgrundgerüst gelten. Ähnlich wie bei AlClPc bleibt auch bei GaClPc das Gesamterscheinungsbild der Raman-Spektren Pc-typisch, also vor und nach der Reaktion ähnlich. Das weist auf den Umstand hin, dass keine Reaktion am Ring selbst stattfindet.

Ein Vergleich mit IR-Spektren wird an dieser Stelle nicht durchgeführt, da diese aufgrund der Tatsache, dass die Ga-Cl-Schwingung unterhalb 400  $\text{cm}^{-1}$  liegt, keinen essentiellen Beitrag liefern. Die relevanten Ga-O-Ga-Schwingungen, berechnet bei  $< 400 \text{ cm}^{-1}$ , sind nicht zu beobachten. Es können aus den Spektren keine signifikanten Änderungen entnommen werden. Es sei jedoch angemerkt, dass hier kein Signal beobachtet wurde, das einer OH-Schwingung zugeordnet werden kann, und damit die Präsenz eines Ga(OH)Pcs ausschließt.

Stattdessen erfolgt der Vergleich direkt mit den XPS-Messungen um Informationen über die chemischen Zustände vor und nach der Reaktion zu erhalten (Abb. 5.18). Teilbild (a) zeigt die Zuordnung der Atome, die ähnlich zu AlClPc ist. Die Referenzierung erfolgt analog für C 1s auf 284.6 eV. Die Peakform ist ähnlich zu AlClPc (Abb. 5.6) und Pc-typisch. Prinzipiell zeigen die Spektren ein sehr ähnliches Erscheinungsbild wie die von AlClPc.

Vor dem Tempern erscheint das C 1s-Spektrum so, wie es für Pcs erwartet wird, mit einem Peakmaximum bei 284.6 eV. Die Zuordnung ist analog zu AlClPc. Das N 1s-Signal liegt ebenfalls Pc-typisch bei 398.8 eV und das Cl 2p-Signal bei 198.8 eV. Das Maximum des Ga 3p-Signals ist bei 106.6 eV zu beobachten. Tempern in Stick-

stoff zeigt hier, dass die generelle Spektrenform erhalten bleibt und keine Reaktion stattgefunden zu haben scheint, da alle Peaks ähnlich zu denen vor dem Tempern sind.

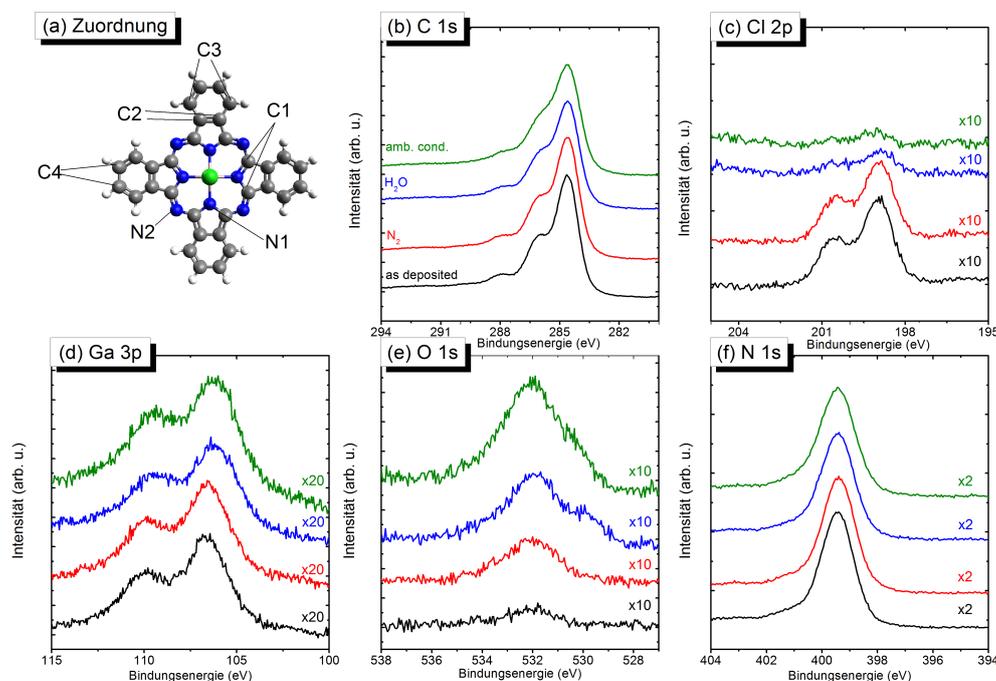


Abbildung 5.18.: XPS-Detaillenspektren von 50 nm GaClPc/Au-Schichten vor dem Tempern (schwarz), Tempern in N<sub>2</sub> (rot), in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (blau) und unter Laborbedingungen (grün) der (b) C 1s- (c) Cl 2p- (d) Ga 3p- (e) O 1s- und (f) N 1s-Rumpfniveaus. Die Normierung erfolgte auf die jeweiligen C 1s-Spektren.

Nach der Reaktion in einer mit Wasser angereicherten Umgebung tritt eine Verbreiterung des C 1s-Signals wie bei AlClPc auf, was möglicherweise auf absorbiertes Wasser oder eine inhomogene Umgebung zurückzuführen sein könnte. Auch das N 1s-Signal zeigt erwartungsgemäß keine Änderung. Insgesamt scheint der Pc-Ring, wie ebenfalls aus den Raman-Spektren geschlossen werden kann, keine signifikante Änderung erfahren zu haben. Das Verhalten der Moleküle scheint dem von AlClPc sehr ähnlich zu sein.

Sehr deutlich sieht man den Ablauf der Reaktion an den Cl 2p-, Ga 3p- und O 1s-Spektren. Das Cl 2p-Signal scheint nicht komplett zu verschwinden. Der verbliebene Anteil beträgt etwa 10%, bezogen auf den frisch präparierten Film. Das könnte darauf hindeuten, dass unter diesen Bedingungen ein Teil nicht reagiert hat oder noch in der Schicht adsorbiert ist.

Das Ga 3p<sub>3/2</sub>-Hauptsignal verschiebt sich um ca. 0.4 eV von 106.6 eV nach 106.2 eV.

Aufgrund der relativ großen Spin-Bahn-Kopplung sind keine zwei Spezies nebeneinander zu beobachten. Dies kann auch damit in Zusammenhang stehen, dass die Reaktion nahezu vollständig abgelaufen ist, obwohl eine verbleibende Cl 2p-Spezies in (c) noch beobachtet werden kann.

Das O 1s-Spektrum zeigt nach dem Tempern in allen Fällen eine Struktur mit einem Maximum bei 532.0 eV, welches adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann.<sup>[136]</sup> Das Signal, welches einer Ga-O-Ga-Bindung zugeordnet wird, befindet sich bei 529.7 eV in den Spektren, die nach dem Tempern in wasserhaltiger Atmosphäre und unter Laborbedingungen aufgenommen wurden. Die Kombination aus XPS und Raman-Spektroskopie kann, durch den Vergleich zu AlClPc, sehr deutlich zeigen, dass auch GaClPc  $\mu$ -(oxo)-Dimere durch Tempern in wasserhaltigen Atmosphären in dünnen Schichten ausbildet.

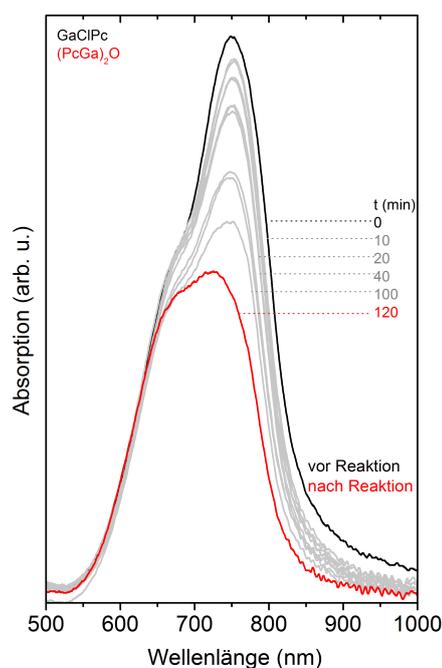


Abbildung 5.19.: UV/vis-Spektren von GaClPc und (PcGa)<sub>2</sub>O.

Auch aus den UV/vis-Spektren können Hinweise auf eine Reaktion entnommen werden. Abb. 5.19 zeigt die zeitabhängigen UV/vis-Spektren des GaClPc-Films. Das Maximum vor dem Tempern liegt bei 745 nm mit einer Schulter bei 675 nm und wird allgemein als eine triklone Phase interpretiert. Mit der Zeit nimmt die Absorption ab und das Maximum verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen. Die Abnahme der Absorption deutet darauf hin, dass die Schichtdicke möglicherweise während der Reaktion abnimmt oder es zur Inselbildung kommt. Die Reaktivität von AlClPc sollte gegenüber GaClPc deutlich höher sein, weshalb in den UV/vis-Spektren von AlClPc eine schnelle Ausbildung zum Dimer zu beobachten ist. Die Ausbildung von GaClPc zum Dimer ist über die Verschiebung des Maximums ersichtlich.

An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass nach dem Beenden des Temporns auf dem Substrat mittels Lichtmikroskopie eine Agglomeration beobachtet werden konnte, welche vergleichbar zu den mit AFM beobachteten Strukturen in Abb. 5.15 bei der Reaktion von AlClPc sind. Die bei GaClPc-Schichten gefundenen Strukturen sind jedoch deutlich größer. Bilder der Schichten sind als Referenz vor und nach dem Tempern in Abb. 5.20 dargestellt. Diese beobachteten Strukturen bilden sich nach dem Tempern unabhängig von der Wahl des Substrates und damit unabhängig von

diesem. Die Strukturen scheinen dabei eine Größe von ungefähr 1 - 2  $\mu\text{m}$  zu besitzen. Denkbar wäre auch hier ein ähnlicher Effekt, wie er bereits bei AlClPc diskutiert wurde, nämlich dass das Wasser den Film quellen lässt und somit zur Strukturbildung führt. Eine detaillierte Diskussion soll in Kap. 5.3.3 geführt werden.

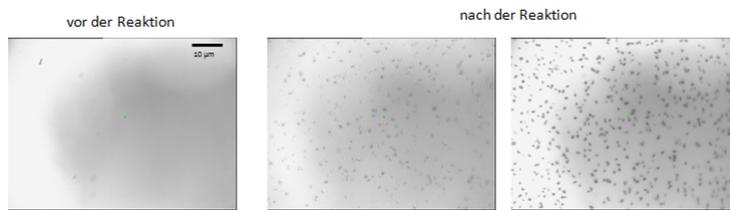


Abbildung 5.20.: 50 nm GaClPc/ITO vor (links) und nach der Reaktion (rechts) zweier verschiedener Proben.

### 5.3.2. *in situ*-Reaktionsverfolgung und molekulare Orientierung

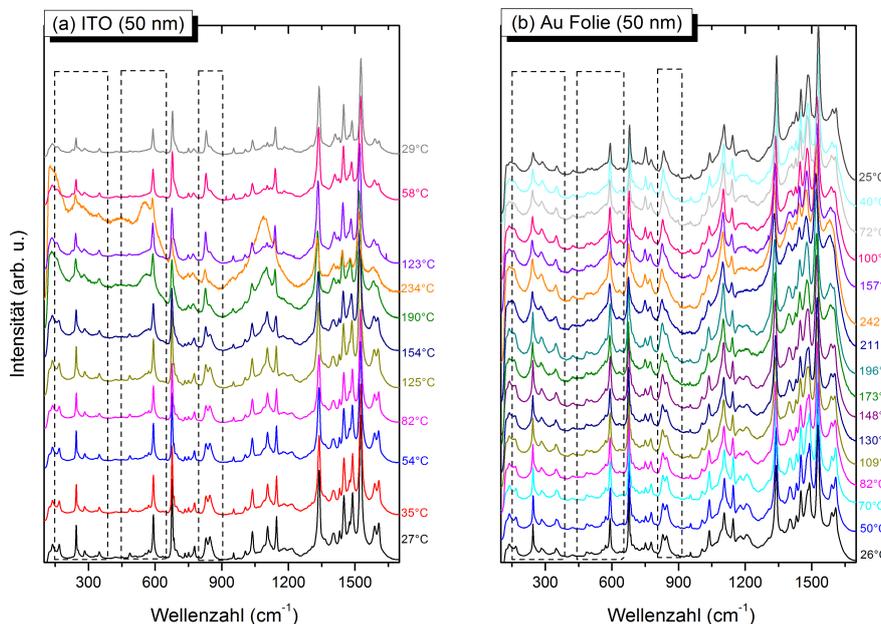


Abbildung 5.21.: Temperaturabhängige Raman-Spektren von GaClPc-Schichten auf (a) ITO und (b) Au-Folie.

Die Reaktion von GaClPc lässt sich ebenso verfolgen wie die von AlClPc. Reaktion, Molekulare Orientierung und Kristallinitätsänderungen sind durch ähnliche Effekte verschiedener Banden beobachtbar und können Aufschluss darüber geben, was

innerhalb des Films geschieht. Zum Vergleich werden wiederum die zwei Substrate ITO und Au-Folie verwendet. Dazu werden Schichten mit 50 nm nomineller Dicke im UHV hergestellt. Die Reaktionsführung erfolgt analog zu AlClPc an Luft direkt unter dem Mikroskop. Abb. 5.21 zeigt die temperaturabhängigen Raman-Spektren von GaClPc auf (a) ITO und (b) Au-Folie.

Die eingerahmten Abschnitte verdeutlichen Bereiche mit spezifischen Änderungen. Verschiedene Banden zeigen durch ihre Veränderung mit steigender Temperatur den Reaktionsfortschritt. Dies ist etwa die Bande bei  $845\text{ cm}^{-1}$ . So folgt aus dem Vergleich der benannten Bande, dass erstmals bei etwa  $150^\circ\text{C}$  spektrale Änderungen in beiden Spektrenserien zu beobachten sind, die auf Änderungen im Film und der molekularen Struktur schließen lassen. Diese Temperatur liegt in der Größenordnung der bei AlClPc beobachteten, ist jedoch geringfügig niedriger. Die Abnahme der Ga-Cl-Bindungen und das Entstehen von neuen Ga-O-Ga-Bereichen zeigen die ersten beiden Bereiche für die Schichten auf jeweils ITO und Au-Folie. Die Spektren vor und nach dem Tempern sind im Detail vergleichbar mit Abb. 5.17(a). Die in Abb. 5.17(b) beobachtete reaktionsspezifische Veränderung der relativen Bandenintensität kann mit zunehmender Temperatur auf beiden Substraten auch für GaClPc in Abb. 5.21 der Bande bei  $845\text{ cm}^{-1}$  deutlich beobachtet werden.

Eine vertiefte Analyse der Peakshifts und FWHM als Funktion der Temperaturabhängigkeit bietet sich mit ähnlichen Moden im Vergleich zu AlClPc an und ist in Abb. 5.22 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die Bandenposition, im unteren die FWHM in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Werte sind aus Anpassungen mit Voigt-Funktionen erhalten, wobei die Bandenposition dem Zentrum der Fitfunktion entspricht.

Alle erhaltenen Datenpunkte wurden mit dem Modell, welches in Kap. 5.2.2 vorgestellt wurde, angepasst. Lineare Abhängigkeit und Vernachlässigung anharmonischer Beiträge ( $D = 0$ ) in Bezug auf die Temperatur dienen erneut als Annahme während des Fittens. Die erhaltenen Datenpunkte für die verschiedenen totalsymmetrischen Moden stimmen relativ gut mit den erhaltenen Trends bei AlClPc überein. Die Werte der Mode bei  $591\text{ cm}^{-1}$  bleiben auch hier zunächst mit zunehmender Temperatur konstant und ändern sich bei höheren Temperaturen sprunghaft. Dies gilt für Schichten auf ITO und Au-Folie.

Die beiden anderen totalsymmetrischen Moden bei  $676$  und  $829\text{ cm}^{-1}$  zeigen ähnlich wie bei AlClPc eine nahezu lineare Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Temperatur, wobei die Mode bei  $829\text{ cm}^{-1}$  auch einen Knick zeigt. Auf beiden Substraten verlaufen die Temper- und Abkühlendenzen ähnlich, sodass man davon ausgehen kann, dass die Schichten sich unabhängig vom Substrat während der Reaktion gleich verhalten.

Ebenfalls sichtbar ist die Temperatursensitivität der zentralatomspezifischen Mode bei  $1528\text{ cm}^{-1}$ . Sie zeigt wie bereits bei AlClPc die größte temperaturabhängige Verschiebung. Der Verlauf auf beiden Substraten ist ebenfalls linear. Eine Übersicht über die Änderungen der Bandenposition, welche ungefähr dieselben Werte ergeben

wie die Auswertung bei der Dimerisierung von AlClPc, gibt Tab. 5.4.

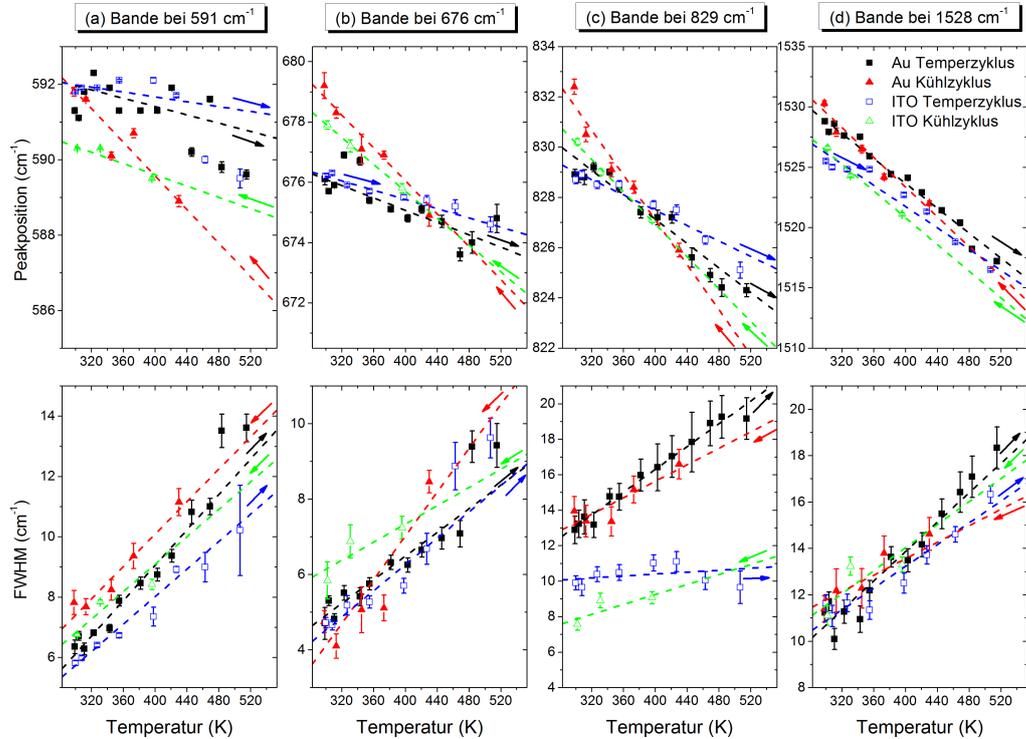


Abbildung 5.22.: Temperaturabhängige energetische Position und FWHM der  $A_1$ -Moden bei (a)  $591\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $676\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $829\text{ cm}^{-1}$  und der  $B_1$ -Mode bei (d)  $1528\text{ cm}^{-1}$ . Die Schichten sind auf ITO (gerahmte Punkte) und Au-Folie (gefüllte Punkte) mit dem Temperzyklus (blau ITO, schwarz Au Folie) und dem Abkühlzyklus (grün ITO, rot Au-Folie).

Es werden jedoch auch hier erneut Abweichungen von der Linearität beobachtet. Die Gründe dafür sind analog zu denen, die bei der Reaktion von AlClPc diskutiert wurden: (i) Die Überlagerung der Verläufe von Produkt und Edukt, welche unterschiedliche temperaturabhängige Bandenpositionen besitzen. (ii) Anharmonische Beiträge, Kopplung zu den Phononen sowie thermische Expansion. Die Abweichungen vom linearen Verhalten sind jedoch deutlich geringer als bei AlClPc, sodass Beiträge durch höhere Ordnungen nur minimale Verbesserungen zeigen, weshalb die genäherte Annahme der Linearität ausreichend ist.

Die totalsymmetrischen Moden zeigen in den hier gezeigten Kurven ebenfalls leichte Hysterese. Das kann so interpretiert werden, als dass der Temperzyklus hauptsächlich durch das Edukt, der Kühlzyklus hauptsächlich durch das Produkt geprägt ist. Die Anfangs- und Endwerte der Peakpositionen geben die Verschiebung der einzelnen Moden wieder und weisen damit auf die abgelaufene Reaktion hin. Die relativen Verschiebungen liegen bei ähnlichen Werten wie bei AlClPc, sodass daraus geschlossen

werden kann, dass ein ähnliches Temperatur- und Umwandlungsverhalten besteht. Dies könnte sogar als Hinweis darauf verstanden werden, dass der Mechanismus der Reaktion ähnlich verläuft.

Tabelle 5.4.: FWHM und energetische Verschiebung einzelner Moden bei der Reaktion von GaClPc-Schichten auf ITO und Au-Folie.

Mode (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{\nu}$ (Au-Folie)			$\tilde{\nu}$ (ITO)			$\Delta\Delta E_{Subs}$ (cm <sup>-1</sup> )
	Anfang	Ende (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$	Anfang	Ende (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$	
591	591.3	591.8	-0.5	591.8	590.3	1.5	-2.0
676	676.1	679.2	-3.1	676.2	677.9	-1.7	-1.4
829	828.9	832.4	-3.5	828.7	830.2	-2.5	-1.0
1528	1528.8	1530.3	-1.5	1527.5	1526.6	0.9	-2.4

Mode	FWHM Au-Folie			FWHM ITO			$\Delta\Delta FWHM$
591	6.35	7.82	-1.47	5.81	6.75	-0.94	-0.53
676	4.7	5.75	-1.05	4.72	5.84	-1.12	0.07
829	12.88	13.95	-0.51	9.9	7.57	2.33	-2.84
1528	11.23	11.39	-0.16	11.63	11.1	0.52	-0.68

Ähnliches gilt auch für die FWHM. Eine Abweichungen von der Linearität wird für beide Schichten nicht beobachtet. Die Steigungen sind für alle Moden, den Temperatur wie auch den Kühlzyklus sehr ähnlich und unterscheiden sich meist nur im Offset. Durch die thermische Expansion der Zelle mit anschließender Kompression können erneut Rückschlüsse über die Kristallinitätsänderung gewonnen werden. Als Referenz hierfür dient die FWHM vor dem Temperaturzyklus. Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite nach Abkühlen entweder gleich oder größer ist als zu Beginn.

Dies deutet auf eine Erniedrigung der Kristallinität hin, was auch bei der Reaktion von AlClPc beobachtet wurde. Ein Hinweis dafür könnte die mit Lichtmikroskopie beobachtete Agglomeration (Abb. 5.20) sein, welche durch thermische Ex- und Kompression zu der Änderung des Kristallinitätsgrades sowohl für Schichten auf ITO als auch auf Au-Folie beiträgt. Die Schichten zeigen unabhängig vom Substrat Änderungen der FWHM, was darauf schließen lässt, dass die Schichten im Umwandlungsprozess ähnliche Effekte zeigen.

Um tiefere Einblicke in dieses Schichtverhalten zu erlangen, wurden die Depolarisationsverhältnisse von GaClPc auf ITO und Au temperaturabhängig bestimmt. Die Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses der A<sub>1</sub>-Mode bei 676 cm<sup>-1</sup> von der Temperatur ist in Abb. 5.23 für Schichten von GaClPc auf Au-Folie (schwarze und rote Punkte) und ITO (blaue und grüne Punkte) aufgetragen. Als Abweichung der Punkte dient hier die Standardabweichung des Mittelwertes, welcher als horizontale, gepunktete Linie für jeden Zyklus eingezeichnet wurde. Die gestrichelten Linien sind

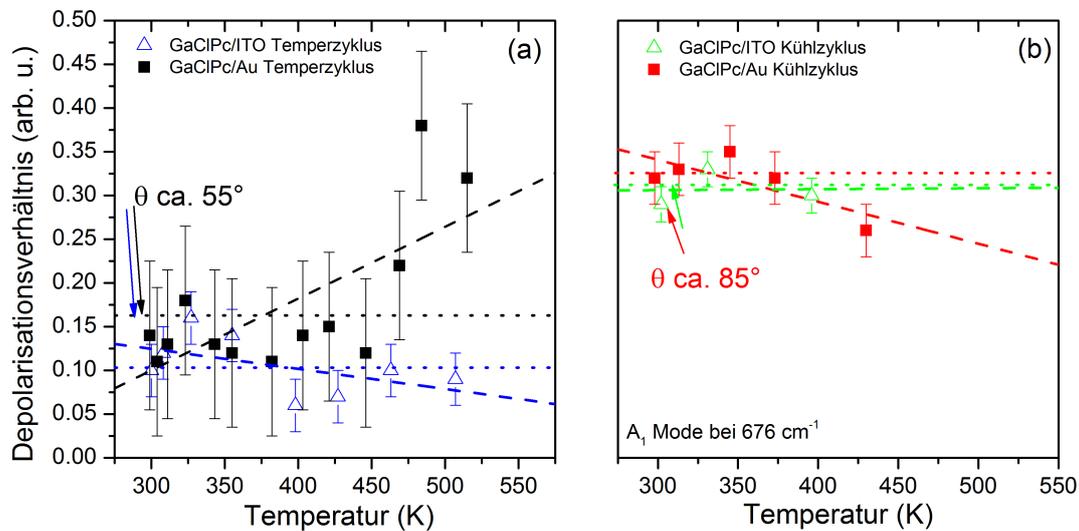


Abbildung 5.23.: Verlauf der Depolarisationsverhältnisse der A<sub>1</sub>-Mode bei 676 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur von GaClPc-Schichten auf Au-Folie (schwarze und rote Punkte) und ITO (blaue und grüne Punkte).

dabei Trendlinien für die einzelnen Temper- und Kühlzyklen und sollen lediglich der Anschaulichkeit dienen.

Die Depolarisationsverhältnisse des Temperzyklus für ITO und Au-Folie liegen zu Beginn bei etwa 0.1 und deuten damit auf eine wenig geordnete oder deutlich gekippte Schicht hin. Mit zunehmender Temperatur bleiben die Verhältnisse für die Schicht auf ITO konstant, während jene auf Au-Folie bis zu 0.35 zunehmen und damit ein Aufrichten der Moleküle andeuten. Die auffälligste Veränderung zeigt sich während des Kühlzyklus. Die Depolarisationsverhältnisse der Schicht auf Au-Folie bleiben konstant zwischen 0.3 und 0.33. Die Werte der Schicht auf ITO während des Abkühlzyklus erreichen ebenfalls Depolarisationsverhältnisse dieser Größe.

Nach Durchführen der Temper- und Kühlzyklen stellt sich jedoch eine bevorzugt stehende Orientierung ein, welche keine azimutale Anisotropie zeigt. Um die spektralen Änderungen zu verdeutlichen, sind in Abb. 5.24 die  $z(xx)\bar{z}$ - und  $z(xy)\bar{z}$ -polarisierten Raman-Spektren vor und nach dem Tempern der Schichten auf den beiden Substraten ITO und Au-Folie dargestellt. Nach dem Tempern sind ähnliche spektrale Änderungen wie in Abb. 5.17 und 5.21 beobachtbar. Man kann jedoch die deutliche Zunahme der relativen  $z(xy)\bar{z}$ -Intensität der A<sub>1</sub>-Moden zu der  $z(xx)\bar{z}$ -Intensität nach dem Tempern für Schichten auf beiden Substraten beobachten.

Die Beobachtung aufgerichteter Moleküle könnte in Zusammenhang mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen, die eine Agglomeration beziehungsweise die Entstehung von Inseln zeigen, stehen. Die Bildung der Inseln auf dem Film, die Temperatur

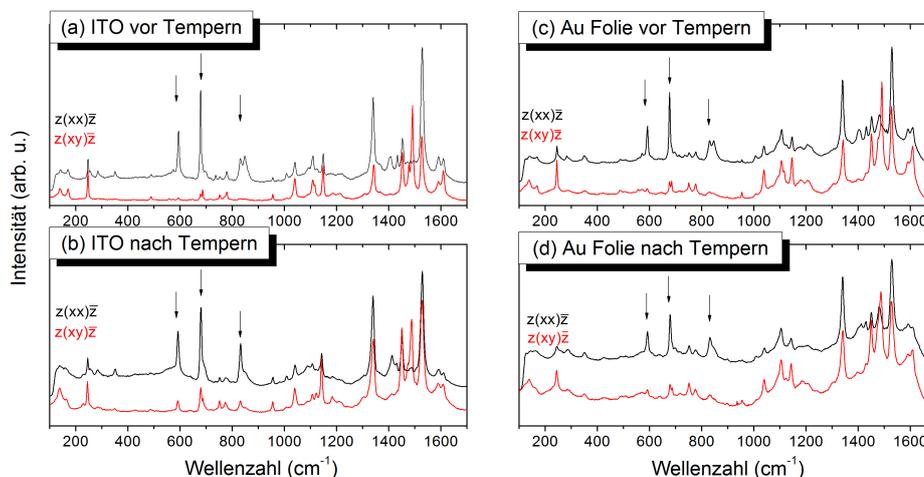


Abbildung 5.24.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von GaCIPc-Schichten (a) vor und (b) nach dem Tempern auf ITO sowie (c) vor und (d) nach dem Tempern auf Au-Folie.

und die Reaktion führen möglicherweise zum Aufrichten der Moleküle, indem die Beweglichkeit erhöht wird. Die Wechselwirkungen bei der Bildung des  $\mu$ -(oxo)-Dimers scheinen zwischen den Molekülen deutlich stärker zu sein und einen zusätzlichen Beitrag zum Aufrichten zu liefern. Dies scheint unabhängig vom Substrat zu sein, da ein gleiches Verhalten auf Au-Folie und ITO gefunden wurde. Dies steht im Kontrast zu AlCIPc, bei dessen Schichten kein Aufrichten der Moleküle nach der Reaktion beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Reaktion bei AlCIPc sehr viel schneller abläuft, sodass die Moleküle wenig Zeit, haben sich zu reorientieren, wohingegen die thermische Energie in den GaCIPc-Filmen ausreichend ist. Eine andere Möglichkeit könnte sein, dass GaCIPc eine deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur als AlCIPc aufweist, was eine Reorientierung begünstigt. Es soll im Folgenden durch Untersuchungen mit Raman-imaging wie auch durch AFM detaillierter auf die Änderung der Morphologie eingegangen werden.

### 5.3.3. Einfluss der Reaktion auf die Morphologie

Die Untersuchung der Strukturen mit AFM und Raman-imaging eignet sich, um sowohl zusätzliche Informationen über spektroskopische Unterschiede, Schichtdicke als auch Morphologie in Kombination zu erhalten. Exemplarisch soll dies anhand der ITO-Schichten gezeigt werden. Die Messbereiche umfassen jeweils  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . Abb. 5.25 zeigt die AFM-Abbildungen der GaCIPc/ITO-Schicht. Vor dem Tempern in (a) sind ähnliche Strukturen zu erkennen wie bei der Präparation von AlCIPc. Die typische Breite dieser inselförmigen Strukturen liegt auch hier bei 50 -

100 nm. Die mittlere Rauigkeit ist mit 3.32 nm im Vergleich zu bereits diskutierten AlClPc-Schichten vor dem Tempern geringer. Die größeren Strukturen, welche lichtmikroskopisch beobachtet werden, sind nach dem Tempern in der AFM-Abbildung (b) nicht in der Häufigkeit wie in Abb. 5.20 zu erkennen und die Morphologie erscheint deutlich anders. Die Rauigkeit hat sich mit einem Wert von 6.58 nm nahezu

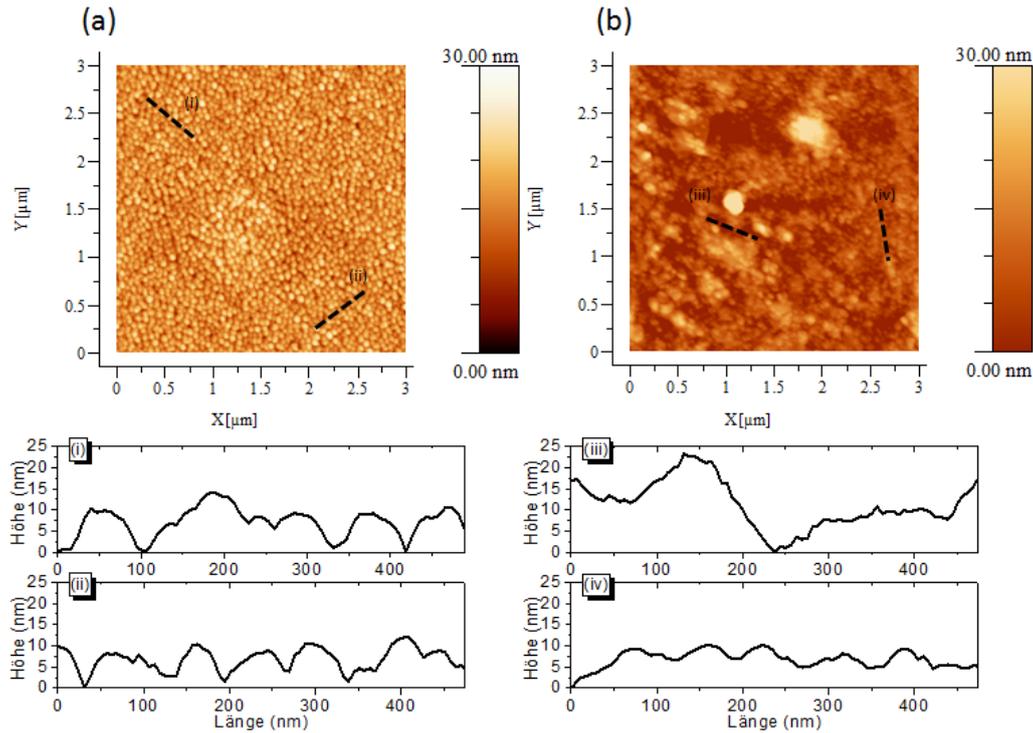


Abbildung 5.25.: AFM von 50 nm GaClPc auf ITO vor (a) und nach (b) dem Tempern in Laboratmosphäre. (i) - (iv) zeigen ausgewählte Höhenprofile, welche in den AFM-Abbildungen gestrichelt markiert sind. RMS: (a) 3.32 nm (b) 6.58 nm.

verdoppelt. Die Breite der Strukturen scheint aber nahezu gleich zu bleiben. Dass die Agglomerate mit AFM nicht abgebildet werden, kann daran liegen, dass zwischen diesen Strukturen gemessen wurde. Einzig eine größere Struktur erscheint, die jedoch kleiner ist, als die lichtmikroskopisch beobachteten Strukturen.

Diese Strukturen können jedoch mit Raman-imaging deutlich abgebildet werden. Abb. 5.26 zeigt  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  auf Au-Folie und ITO vor (a, c) und nach (b, d) dem Tempern. Die mappings auf Au-Folie sind hier zusätzlich abgebildet, um zu zeigen, dass die Ausbildung unabhängig vom Substrat erfolgt. Vor dem Tempern kann das Verhalten, welches bisher für die verschiedenen Oberflächen diskutiert wurde, erneut beobachtet werden. Während auf Au-Folie (a) der Film eher homogen, mit leichten Unebenheiten aufgrund lateral unterschiedlicher Schichtdicken erscheint, so sind

diese auf ITO (c) deutlich stärker ausgeprägt, erkennbar an den unterschiedlichen Farbskalen der normierten internen Raman-Intensität. Vergleicht man die Bilder nun nach dem Tempern, erscheinen die deutlich raueren und lateral aufgelöste Strukturen auf beiden Substraten.

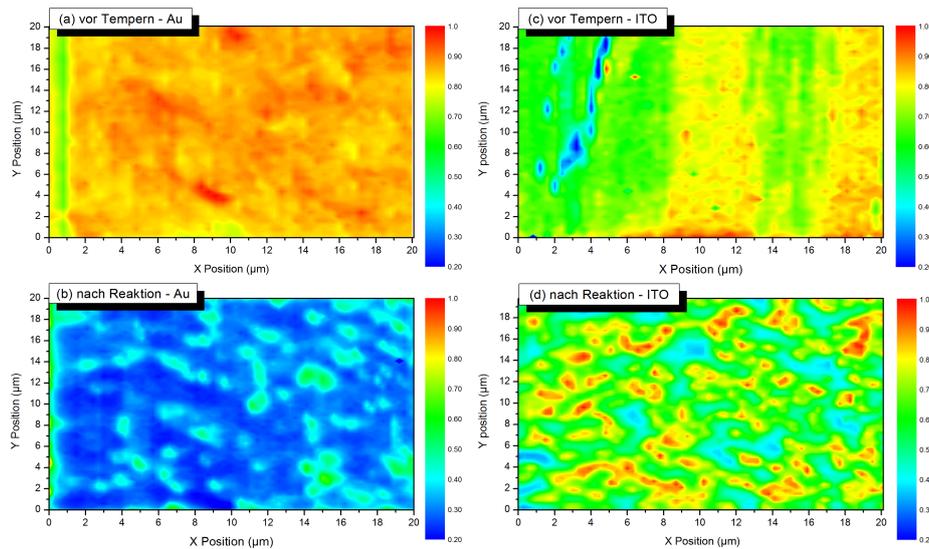


Abbildung 5.26.: Raman-imaging von nominell 50 nm GaClPc-Schichten vor und nach dem Tempern auf (a, b) Au-Folie und (c, d) ITO.

Aus Vergleichen mit der Farbskala, welche bildintern normiert ist, zeigt sich, dass die Strukturen deutlich unterscheidbar sind. Die Größe variiert von 1 - 3  $\mu\text{m}$ . Die relative Farbintensität bezogen auf den Hintergrund der Strukturen scheint auf ITO jedoch größer. Auf Au-Folie ist die relative Höhe der Strukturen (Höhenwerte von 0.5 - 0.6) im Bezug zum Restfilm (Höhenwert ca. 0.3) kleiner als auf ITO, deren relative Höhe zwischen 0.35 - 0.6 schwankt, also nahezu doppelt so hoch ausfällt.

Dies Beobachtung könnte auf lateral unterschiedliches Quellen oder etwa Agglomeration zurückzuführen sein. Damit bewegen sich die relativen Änderungen zwischen den Substraten um Faktoren von 1 bis 2 und sind vergleichbar zu den relativen Werten vor dem Tempern. Dass diese Größenordnungen auch nach dem Tempern erhalten bleiben, könnte durch die unterschiedlichen lokalen Schichtdicken erklärbar sein. Zudem hat Tempern an Luft nicht nur die Reaktion zur Folge, sondern die bereits erwähnten Konkurrenzprozesse Degradation und Reaktion. Dies kann zur Bildung solcher Strukturen beitragen.

## 5.4. Der Vergleich mit MnPc-Schichten

### 5.4.1. Elektronische Charakterisierung und Symmetrie

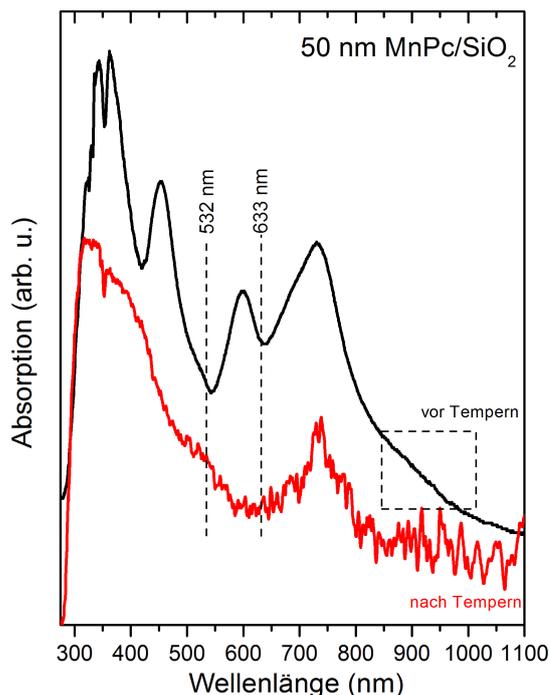


Abbildung 5.27.: UV/vis-Spektren einer MnPc-Schicht auf SiO<sub>2</sub> vor und nach dem Tempern.

Bei MnPc handelt es sich um ein Molekül mit immer noch kontrovers diskutierten Eigenschaften. MnPc zeigt für das Mn<sup>2+</sup>-Ion in der  $\beta$ -Phase einen ungewöhnlichen Spin von  $S = 3/2$ .<sup>[144,145]</sup> Eine Reihe von Experimenten wie EELS<sup>[41,144–146]</sup> oder auch DFT-Rechnungen<sup>[147–150]</sup> versuchten tiefere Einblicke in die elektronischen Eigenschaften und insbesondere in den elektronischen Grundzustand zu erhalten. Jedoch ist dieser für MnPc bis heute unbekannt, aber Kraus et al. konnten für die energetische Reihenfolge der Mn 3d-Metallzustände nahe des HOMO einen Vorschlag machen,<sup>[145]</sup> wobei sie einige theoretische Vorhersagen aus ihren experimentellen Daten ausschließen konnten.<sup>[148,151]</sup> Abb. 5.27 zeigt UV/vis-Spektren eines nominell 50 nm MnPc-Films vor und nach dem Tempern auf SiO<sub>2</sub>.

Das Absorptionsspektrum vor dem Tempern ist vergleichbar zu in der Literatur bekannten Spektren.<sup>[152]</sup> Maxima, welche der ersten elektronischen Anregung zugeordnet werden können, befinden sich bei 730 nm (1.71 eV) mit einer Schulter bei 685 nm (1.8 eV) und bei 598 nm (2.07 eV). Maxima der Anregung zweiter Ordnung befinden sich bei 453 nm (2.74 eV), 362 nm (3.43 eV) und 343 nm (3.64 eV). Im Vergleich zu den UV/vis-Spektren von AlClPc (Abb. 5.7) und GaClPc (Abb. 5.19) ist noch eine zusätzliche Schulter zwischen 850 und 920 nm (1.45 - 1.35 eV) zu erkennen. Diese wurde in der Literatur als charge transfer zwischen dem Pc-Liganden und dem zentralen Mangan-Ion interpretiert.<sup>[145]</sup> Die Struktur bei 730 nm dagegen entspricht der regulär beobachtbaren Q-Bande. Das Spektrum nach dem Tempern zeigt zwar die Q-Bande mit einem Maximum bei 733 nm, jedoch sind einige Strukturen nicht mehr erkennbar. Dies soll im Kontext des temperaturabhängigen Verhaltens diskutiert werden.

Weiterhin versuchten theoretische Ansätze, der elektronischen Struktur näher zu kommen. Marom et al. versuchten durch DFT-Rechnungen die Valenzbandstruktur zu bestimmen. Dabei zeigte sich für viele Funktionale (B3LYP, PBE, PBEh) und Basissätze (AUG-cc-pVQZ, AUG-cc-pVTZ, AUG-cc-pVDZ), dass eine artefaktische Symmetriebrechung der Struktur für  $S = 3/2$ -Berechnungen erhalten wird, welche Symmetrierniedrigung des gesamten Moleküls durch Jahn-Teller-Verzerrung zu  $D_{2h}$  zur Folge hat.<sup>[150]</sup> Stradi et al. verfeinerten diese Berechnungen und fanden heraus,

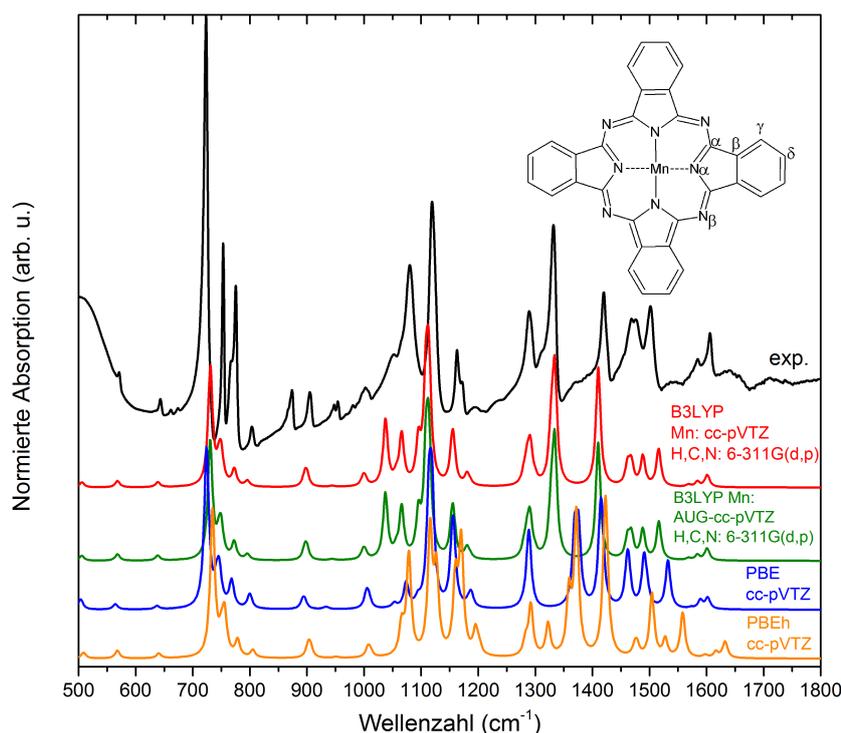


Abbildung 5.28.: Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum von MnPc. Die Rechnungen sind mit B3LYP-, PBE- und PBEh-Funktionalen durchgeführt worden. Die Wellenzahlen wurden mit einer Lorentz-Funktion und einer Halbwertsbreite von  $5 \text{ cm}^{-1}$  gefaltet.

dass PBE/PBEh die geeigneteren Funktionale für diese Berechnungen sind.<sup>[149]</sup> Bisher gibt es keine experimentellen Daten im Vergleich zu simulierten Spektren, die eine symmetrierniedrigte  $D_{2h}$ - oder die erwartete  $D_{4h}$ -Konfiguration bestätigen.

Da die Theorie in vielen Fällen eine Jahn-Teller-Verzerrung voraussagt und noch keine experimentelle Bestätigung der  $D_{4h}$ -Symmetrie bekannt ist, soll nun versucht werden, die Frage nach der Symmetrie voranzubringen. Symmetrien lassen sich durch schwingungsspektroskopische Methoden überprüfen. Da Schwingungsspektren nur indirekt über Verzerrungen sensitiv auf die Spinsituation sind, sollen an dieser Stelle berechnete IR-Spektren mit experimentellen Daten verglichen werden. Dazu

wurden quantentheoretische Rechnungen der Schwingungsspektren durchgeführt, wobei Basissätze und Funktionale identisch zur Literatur gewählt wurden.<sup>[149, 150]</sup> Als Funktionale dienten hier B3LYP, PBE, sowie PBEh und als Basissätze cc-pVTZ, AUG-cc-pVTZ und 6-311G(d,p) sowie der in der Literatur verwendete Spin von  $S = 3/2$ .

Tabelle 5.5.: Vergleich experimenteller und berechneter Wellenzahlen. a - cc-pVTZ; c - AUG-cc-pVTZ; c - 6-311G\*\*.

Mode	Typ	B3LYP a/c	B3LYP b/c	PBE a	PBEh a
cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
723	N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub> , C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -H, C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, OOP	738	729	724	735
753	C <sub>α</sub> -N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub> , Mn-N <sub>α</sub> , N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub> , C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -N <sub>δ</sub>	748	748	745	755
775	C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -H, C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -H OOP	772	772	767	778
1080	N <sub>β</sub> -C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> , N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub>	1067	1066	1073	1078
1119	C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -H, C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, Benzen-Atmung	1111	1113	1116	1116
1289	C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -H, C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1290	1290	1287	1292
1331	Makroring def.	1333	1333	1370	1322
1420	C <sub>β</sub> -C <sub>δ</sub> -H, C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1409	1410	1416	1423
1476	C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> -H, C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub>	1467	1467	1462	1476
1584	C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub> , C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> , C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub>	1584	1584	1589	1599
1606	C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> , C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub>	1601	1601	1602	1616

Die eingegebene Struktur besaß zu Beginn D<sub>4h</sub>-Symmetrie, jedoch ergab sich durch die Strukturoptimierung analog zur Literatur eine Symmetrierniedrigung zu D<sub>2h</sub>.<sup>[149, 150]</sup> Da in allen Rechnungen keine imaginären Frequenzen gefunden wurden, handelt sich bei den optimierten Strukturen um Minima in der Potentialhyperfläche. Abb. 5.28 zeigt den Vergleich des experimentellen Spektrums zu den berechneten. Insgesamt stimmen alle berechneten Spektren gut mit dem experimentellen überein, wobei die Spektren mit dem B3LYP-Funktional die bessere Übereinstimmung zeigen. Tab. 5.5 gibt einen kurzen Überblick über die experimentell beobachtete energetische Position intensiver Peaks im Vergleich zu berechneten Werten und deren Schwingungsmodus. Die Indizes sind in Abb. 5.28 zugeordnet.

Das Vergrößern der Basis sowie die Änderung des Funktionals zeigen keine großen Änderung der Spektren und beschreiben insgesamt das Schwingungsspektrum recht gut. Die Symmetrierniedrigung durch Jahn-Teller-Verzerrung ist relativ klein, wobei die Bindungsunterschiede in x- und y-Richtung des Moleküls klein ausfallen. Schwingungen, die aufgrund der Symmetrierniedrigung formal unterschiedlich sind, haben hingegen so kleine energetische Unterschiede, sodass sie in den Spektren nicht zu unterscheiden sind. Die Anzahl der auftretenden Schwingungen im experimentellen IR-Spektrum wie auch in den später diskutierten Raman-Spektren geben daher im Vergleich zu Spektren anderer Pcs nur den Hinweis, dass sie D<sub>4h</sub>-symmetrietypisch sind. Die berechneten Schwingungsspektren basieren zwar auf D<sub>2h</sub>-Symmetrie, er-

scheinen aber aufgrund der gewählten Halbwertsbreite (die so gewählt wurde, dass sie zum Experiment passt)  $D_{4h}$ -typisch. Sollte tatsächlich eine sehr geringe Verzerrung vorliegen, so kann sie durch Vergleich von Theorie und Experiment nicht bestätigt werden. Daher wird im folgenden MnPc als  $D_{4h}$ -symmetrisch behandelt, was unter anderem relevant für die Bestimmung der Molekülorientierung ist.

#### 5.4.2. Spektroskopische Eigenschaften, Temperatureinfluss und Orientierung

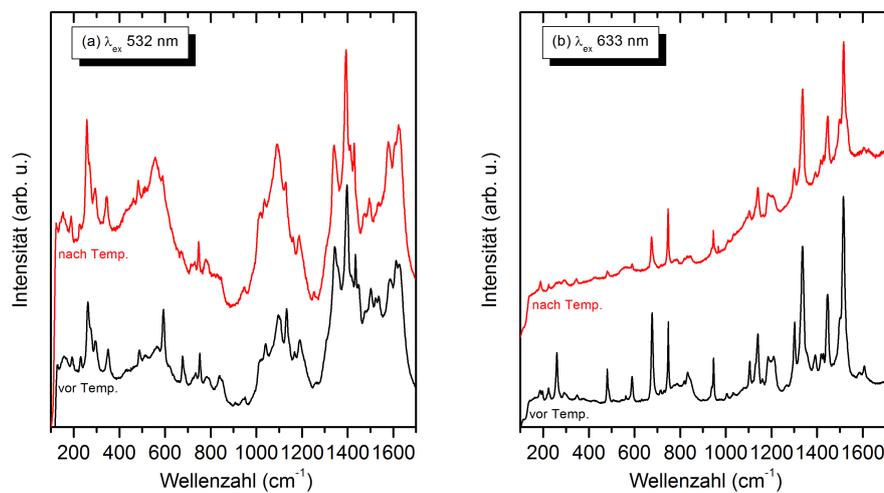


Abbildung 5.29.: Raman-Spektren von MnPc-Schichten auf ITO mit verschiedenen Anregungsenergien: (a) Nd:YAG (532 nm) und (b) HeNe (633 nm), jeweils vor und nach dem Tempern.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die Raman-Spektroskopie sehr detaillierte Einblicke in Struktur, Schichtverhalten, molekulare Orientierung und temperaturabhängige Prozesse geben kann. Um die Frage nach der Symmetrie aufzugreifen, wurden Raman-Spektren mit zwei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen, deren Lage im Absorptionsmaximum in Abb. 5.27 gezeigt ist. Abb. 5.29 zeigt die Raman-Spektren einer Schicht auf ITO mit 50 nm nomineller Schichtdicke vor und nach dem Tempern. Auf die Spektren nach dem Tempern soll später eingegangen werden. Die Spektren vor dem Tempern (schwarz) in Abb. 5.29(a) und (b) zeigen dabei völlig unterschiedliche Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Zunächst fällt auf, dass bei Anregung mit 532 nm noch substrattypischer Untergrund von ITO erkennbar ist (im Bereich 400 - 600  $\text{cm}^{-1}$  sowie 900 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Dies ist bei Anregung mit 633 nm nicht mehr der Fall. Betrachtet man die konfokale Feldtiefe aus Tab. 3.2, so ist diese für alle Linsen größer als die Schichtdicke. Die Tatsache, dass im Falle des HeNe-Lasers in 5.29(b) kein

signifikanter Substratuntergrund beobachtet wird, deutet darauf hin, dass innerhalb der Schicht die komplette Strahlung absorbiert wird. Hinweise darauf erhält man aus dem UV/vis-Spektrum, da hier die Absorption deutlich höher ist. Die relativen Bandenintensitäten bei Anregung mit einem HeNe-Laser entsprechen den für Pcs bekannten Mustern.

Anders hingegen liegt der Fall bei der Anregung mit dem Nd:YAG-Laser in 5.29(a). Hier fallen unterschiedliche Punkte auf, wenn man die Spektren von MnPc untereinander, aber auch mit Spektren von AlClPc oder GaClPc vergleicht: (i) Es verschieben sich einige Banden leicht zu größeren Wellenzahlen. Dies kann auf eine elektronische Anregung zurückgeführt werden, welche sich in verschiedene Schwingungen einkoppeln kann und dadurch eine energetische Verschiebung verursacht.<sup>[153,154]</sup> (ii) Die spektrale Form unterscheidet sich von anderen Pcs, die mit der identischen Anregungsenergie gemessen werden. (iii) Deutliche Intensitätsunterschiede treten im Bereich der Phononen ( $100 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie bei Schwingungen im Bereich von  $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im letztgenannten Bereich sind die Änderungen deutlich ausgeprägt, da hier regulär die zentralatomspezifische Bande zu finden ist (zwischen  $1510 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ), welche die höchste relative spektrale Intensität besitzt.

Stattdessen ist die Schwingungsstruktur auch im Vergleich zu AlClPc und GaClPc deutlich anders ausgeprägt. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben: Die erste Möglichkeit könnte darin bestehen, dass generell eine Symmetrierniedrigung stattfindet, wie in Ref. [150] skizziert. Dagegen spricht, dass bei Anregung mit  $633 \text{ nm}$  ein für Pcs typisches Raman-Spektrum erhalten wird, was bei einer Symmetrierniedrigung zu einer Aufspaltung einzelner Moden führen würde. Weiterhin ist auch denkbar, dass die Anregung eine Verzerrung des Moleküls verursacht, die dann im Spektrum selbst beobachtet wird.<sup>[121]</sup> Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass eine solche spektrale Verzerrung mit einer Anregung von  $633 \text{ nm}$  nicht beobachtet wird. Um die Auswertung zu vereinfachen, erfolgt die Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens mit einer Anregungsenergie von  $633 \text{ nm}$  (HeNe).

Tempern von Pcs kann, wie bereits im Falle von AlClPc und GaClPc gezeigt, unterschiedliche Effekte wie Phasenübergänge, Desorption oder Reaktionen zur Folge haben. Für CuPc ist bekannt, dass mit Erhöhung der Temperatur ein Phasenübergang von der  $\alpha$  in die  $\beta$ -Phase stattfindet.<sup>[155,156]</sup> Das hier diskutierte MnPc und dessen Zentralatom Mn sind dafür bekannt, eine sehr ausgeprägte Oxidationschemie zu besitzen. So wäre es denkbar, dass das formal als +II vorliegende Mn eine Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff eingeht, was aus Experimenten mit Cyclovoltammetrie in DMF bekannt ist und zur Bildung von  $\mu$ -(oxo)-Dimeren führt.<sup>[157]</sup> Daher besteht die Möglichkeit, dass einer der genannten Effekte auch für MnPc-Filme beobachtet werden kann.

Die für die zur Diskussion der temperaturabhängigen Effekte herangezogenen Banden sind vergleichbar mit Moden von AlClPc und GaClPc. Totalsymmetrische Moden ( $A_{1g}$ ) liegen bei  $590, 677$  und  $833 \text{ cm}^{-1}$ . Moden mit  $B_{1g}$ -Symmetrie sind bei  $749, 947, 1517$  und  $1588 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $B_{2g}$  bei  $1034$  und  $1608 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Diese

können teilweise in beiden Spektren in Abb. 5.29 identifiziert werden. Das Tempern erfolgte für den MnPc-Film an Luft. Betrachtet man zunächst die Spektren vor und nach dem Tempern in Abb. 5.29(b), so erkennt man für die internen Moden ( $> 300 \text{ cm}^{-1}$ ), dass keine Peaks verschwinden und neue entstehen. Es fällt jedoch auf, dass sich einzelne Intensitäten relativ zueinander verändert haben.

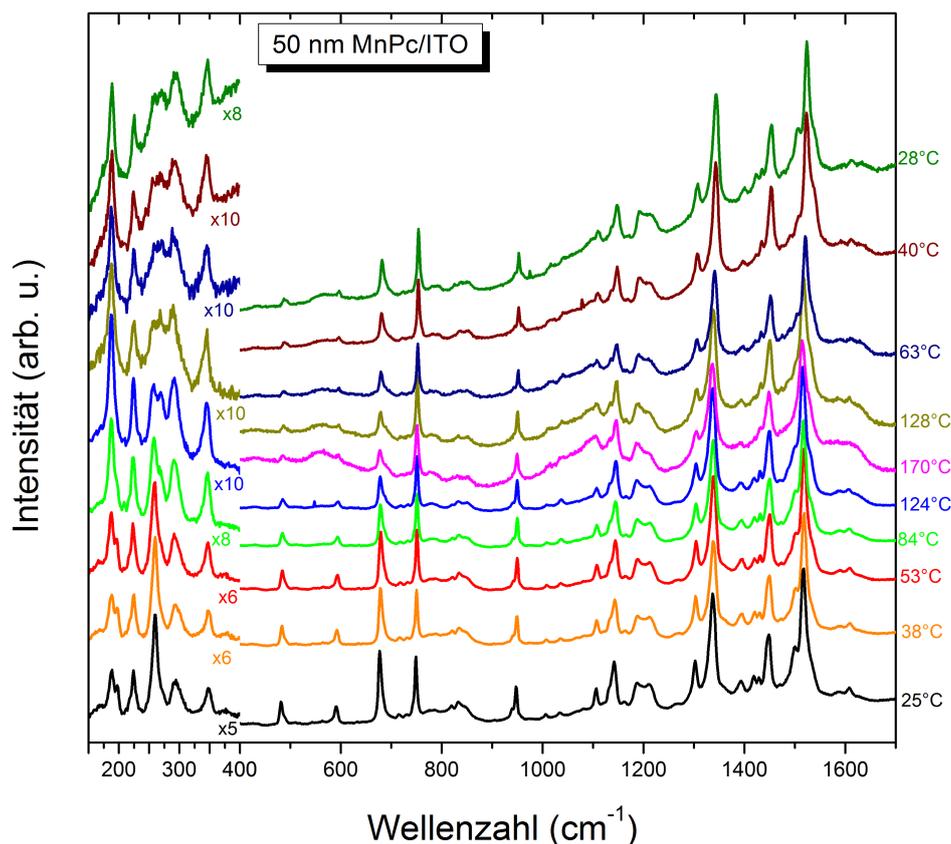


Abbildung 5.30.: Temperaturabhängige Raman-Spektren eines nominell 50 nm MnPc-Films.

Dies kann auch in den temperaturabhängigen Raman-Spektren in Abb. 5.30 gesehen werden. Insgesamt sind die spektralen Änderungen im Vergleich zu AlClPc und GaClPc gering. Weil keine zusätzlichen signifikanten Peaks und ebensowenig das Verschwinden von Peaks beobachtet werden, scheint keine Reaktion mit Komponenten der Luft stattgefunden zu haben. Dies wird zusätzlich durch XPS-Spektren (nicht gezeigt) unterstützt, da keine zusätzliche O1s-Spezies, welche Hinweise auf ein  $\mu$ -(oxo)-Dimer gibt, beobachtet wird.

Mit zunehmender Temperatur zeigt sich jedoch der Untergrund des ITO-Substrats, welcher auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur noch sichtbar ist. Dies lässt auf

Veränderung des Films durch Desorption aufgrund der Verkleinerung der Schichtdicke schließen, die auch durch die geringere Absorption in Abb. 5.27 erkennbar ist. Zusätzlich kann eine weitere Veränderung der Basislinie beobachtet werden. Während vor dem Tempern eine nahezu konstante Basislinie erkannt wird, ist dies in dem bei Raumtemperatur gemessenen Spektrum nach Durchlaufen des Temperzyklus nicht der Fall. Der Untergrundverlauf deutet auf Fluoreszenz hin, welche durch Anregung mit dem Laser erzeugt wird. Sehr deutlich fallen hingegen die Änderungen im Phononenbereich (vergrößerter Bereich) aus. Korreliert man nun diese Änderungen mit dem UV/vis-Spektrum nach dem Tempern in Abb. 5.27, so können diese Änderungen als Phasenübergang interpretiert werden.

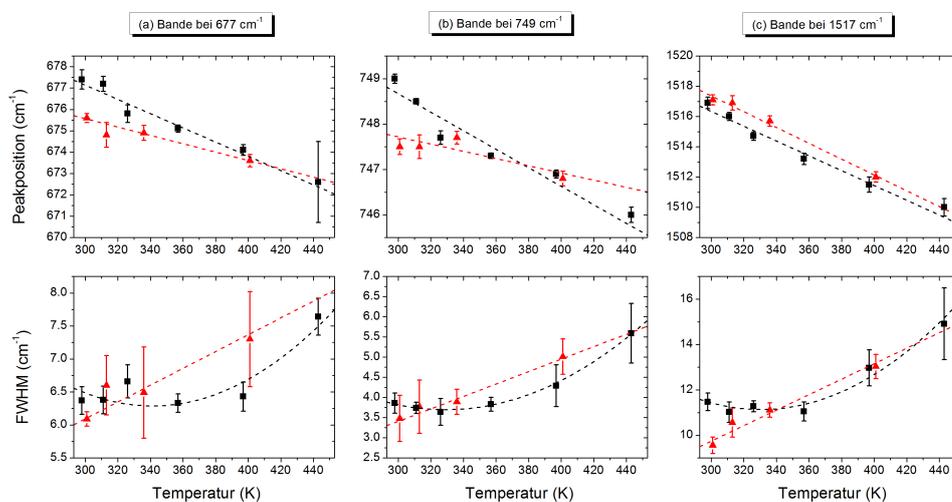


Abbildung 5.31.: Temperaturabhängige energetische Position und FWHM der Moden bei (a)  $677\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $749\text{ cm}^{-1}$  und bei (c)  $1517\text{ cm}^{-1}$ . Die Punkte entsprechen dem Temperzyklus (schwarze Punkte) und dem Abkühlzyklus (rote Punkte).

Eine Analyse des Filmverhaltens während des Temporns anhand ausgewählter Moden kann aus der temperaturabhängigen FWHM und den Peakpositionen erhalten werden. Die Auftragung der Bandenposition (oben) und FWHM (unten) als Funktion von der Temperatur sind in Abb. 5.31 dargestellt. Die Position der Banden aller Moden sind vor und nach dem Temperprozess ähnlich und zeigen einen linearen Verlauf bis  $170^\circ\text{C}$ . Unter der Annahme des Modells aus Kap. 5.2.2 scheinen anharmonische Einflüsse keine signifikante Rolle zu spielen ( $D = 0$ ). Abweichungen vom linearen Verlauf wie bei AlCIPc und GaCIPc, welche etwa durch eine überlagerte Reaktion entstehen, sind in Abb. 5.31 nicht zu erkennen. Das unterstützt den Ausschluss einer Reaktion unter der Annahme, dass die Bandenposition eines möglichen Produktes einen größeren Shift erfährt. Es sei jedoch angemerkt, dass eine Desorption des MnPc-Film bei  $T < 200^\circ\text{C}$  zu beobachten ist.

Ähnliches kann über die FWHM-Werte gesagt werden. Ihre temperaturabhängigen Werte zeigen beim Aufheizen keinen linearen Verlauf, jedoch zeigen sie diesen während des Kühlzyklus. Dies könnte auf anharmonische Beiträge während des Temperns hindeuten, die nach einem möglichen Phasenübergang nicht mehr beitragen. Somit ist ein linearer Abfall zu beobachten ist. Dieser Phasenübergang bewirkt zusätzlich eine Änderung des Kristallinitätsgrades. Dies kann aus der Verkleinerung der FWHM (Abb. 5.31) nach dem Temperzyklus geschlossen werden und deutet auf eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades hin.

Auch die molekulare Orientierung ist im Vergleich vor und nach dem Tempern ähnlich. Die Auswertung der Depolarisationsverhältnisse erfolgt nach den bisher diskutierten Methoden im azimuthal gemittelten Modell. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Depolarisationsverhältnisse durch Resonanzprozesse stark beeinflusst sein können.<sup>[120,121]</sup> Eine Überprüfung der Depolarisationsverhältnisse mit beiden Anregungsenergien liefert nahezu identische Werte, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch mögliche Resonanzprozesse keine Änderung der Depolarisationsverhältnisse erfolgt oder diese Änderung identisch ausfällt.

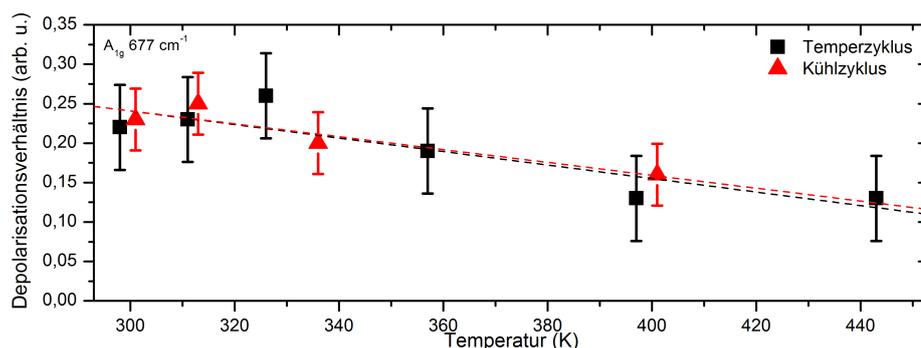


Abbildung 5.32.: Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses der  $A_{1g}$ -Mode bei  $677\text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 5.32 zeigt das Depolarisationsverhältnis der  $A_{1g}$ -Mode bei  $677\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Es liegt zu Beginn bei ca. 0,22 ( $\theta \approx 68^\circ$ ) und zeigt keine azimuthale Anisotropie. Mit zunehmender Temperatur fällt es auf ca. 0,12 ( $\theta \approx 55^\circ$ ) ab und steigt während des Abkühlens wieder auf den ursprünglichen Wert an.

Die skizzierten Trendlinien liegen nahezu übereinander und es kann daraus geschlossen werden, dass es sich zu Beginn um einen ungeordneten Film mit tendenziell aufrecht stehenden Molekülen handelt, dessen molekulare Orientierung nicht signifikant durch Tempern beeinflusst ist. Findet also, wie aus den vorherigen Beobachtungen interpretiert, ein Phasenübergang statt, so erzeugt er keine Vorzugsorientierung, wobei die ungeordnete molekulare Orientierung erhalten bleibt. Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren vor und nach dem Tempern sind in Abb. 5.33 beispielhaft gezeigt. Der Einfluss auf Morphologie und Filmstruktur wurde ebenfalls untersucht.

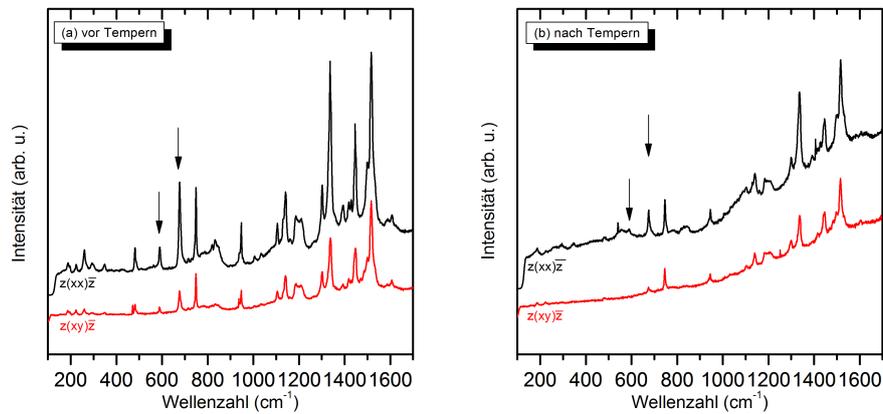


Abbildung 5.33.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren einer MnPc-Schicht vor (a) und nach (b) dem Tempern.

Jedoch zeigten sich in den AFM-Messungen keine neuen Strukturen oder Änderungen der bestehenden Strukturen. Lediglich der RMS-Wert änderte sich von 7.03 nm (vor dem Tempern) zu 5.01 nm (nach dem Tempern) geringfügig. Auch mittels Raman-imaging konnten vor und nach dem Tempern keine erkennbaren Unterschiede außer der lateral variierenden Schichtdicke beobachtet werden. Die Intensitätsverteilungen der Schichten erschienen gleichmäßig und innerhalb derselben Skalenwerte. Es zeigten sich keine Strukturen, welche vergleichbar mit GaClPc sind. Da die Änderungen sehr gering ausgefallen sind, wird auf die Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Es kann aus den einzelnen spektroskopischen Beobachtungen zusammenfassend geschlossen werden, dass Tempern von MnPc zwar einen Phasenübergang induziert, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf Morphologie, Struktur und molekulare Orientierung ausübt oder gar eine Reaktion induziert.

## 5.5. Diskussion

Die Reaktion von AlClPc zum Dimer ist bereits bekannt, nicht jedoch der Reaktionspartner und die Auswirkung auf die Orientierung in dünnen Schichten. In der Literatur sind nur  $\mu$ -(oxo)bis[phthalocyaninato]-Gallium(III)-Verbindungen bekannt, die eine periphere Substitution besitzen.<sup>[121]</sup> Für MnPc ist ebenfalls ein  $\mu$ -(oxo)-Dimer durch Reaktion mit Sauerstoff in DMF bekannt.<sup>[55]</sup> Die verschiedenen Methoden (IR, Raman, UV/vis, XPS) konnten für die Untersuchung der Reaktion von AlClPc und GaClPc über die Beobachtung von dem Verschwinden von Chlor-typischen Banden und dem Entstehen von M-O-M-Bindungen verwendet werden und sind durch theoretische Berechnung von IR- und Raman-Spektren unterstützt. Für MnPc sind keine Bandenänderungen beobachtet worden, die auf eine Reaktion am Pc schließen lassen. Aus den Temperexperimenten in kontrollierten Atmosphären ging hervor, dass lediglich Wasser für die Reaktion nötig ist. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Reaktion über ein Zwischenprodukt oder direkt abläuft, etwa über ein M(OH)Pc. Da experimentell weder mit IR- noch mit Raman-Spektroskopie Hinweise auf OH-Schwingungen gefunden wurden, kann zumindest davon ausgegangen werden, dass ein mögliches Zwischenprodukt direkt zum  $\mu$ -(oxo)-Dimer reagiert.

Während der *in situ*-Ramanuntersuchung von AlClPc und GaClPc zeigte sich im Bandenbereich von 800 - 850  $\text{cm}^{-1}$  eine Abnahme der Mode, die auf Davydov-splitting zurückzuführen ist. Dieser Verlust fällt für AlClPc stärker aus als für GaClPc, was nicht nur aus den Raman-Spektren deutlich wird, sondern darüber hinaus auch aus den UV/vis-Spektren und einen möglichen Phasenübergang andeuten könnte. Dies deutet im Umkehrschluss für das  $\mu$ -(oxo)-Dimers  $(\text{PcGa})_2\text{O}$  darauf hin, dass kein Phasenübergang stattfindet, da die spektralen Formen in den UV/vis-Spektren vor und nach der Reaktion ähnlich sind.

Während der Reaktion konnte für AlClPc auf ITO und Au-Folie keine Änderung der molekularen Orientierung beobachtet werden, da die Depolarisationsverhältnisse vor und nach dem Tempern auf einen ungeordneten Film schließen lassen. Ähnliches gilt für den MnPc-Film auf ITO. Gegenzugliches wurde bei der Reaktion des GaClPc Films beobachtet. Hier wurden auf Au-Folie und ITO vor dem Tempern ungeordnete Strukturen beobachtet, während nach dem Tempern bevorzugt stehende Moleküle vorhanden sind. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, die im AFM jedoch nicht zu beobachten sind. Solche Strukturen werden lichtmikroskopisch für AlClPc- und MnPc-Schichten nicht beobachtet, jedoch sind ähnliche Strukturen mit AFM im nm-Bereich für getemperte AlClPc-Schichten gemessen worden, während der MnPc-Film auch hier keine vergleichbaren morphologischen Änderungen zeigt.

Die Phasenübergänge bei AlClPc und MnPc könnten die Ausbildung hochgeordneter Strukturen unterdrücken, während bei der Reaktion von GaClPc kein Phasenübergang stattfindet und somit die Ausbildung von stehenden Molekülen begünstigt ist.

## 5.6. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von Pc-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Im Folgenden sind die einzelnen Ergebnisse in kurzer Form dargestellt:

- Das Tempern bei 300°C - 350°C in definierten Atmosphären zeigte, dass AlClPc und auch GaClPc in Anwesenheit von Wasser zu  $\mu$ -(oxo)-Dimeren reagieren, wohingegen bei Tempern von MnPc-Schichten bis 170°C statt einer Reaktion ein Phasenübergang stattfindet.
- Es wurde gezeigt, dass die abgelaufene Reaktion mit verschiedenen Methoden, hier IR-, Raman-, XPS- und UV/vis-Spektroskopie, charakterisiert werden kann. Unterstützend sind dabei quantentheoretische Methoden eingesetzt worden.
- Die Reaktion von AlClPc und GaClPc wurde durch spektrale Veränderungen wie Peakshifts, Verschwinden von Cl-Signalen und Entstehen von M-O-M-Signalen verfolgt.
- Durch das Tempern wird die molekulare Orientierung von AlClPc- und MnPc-Schichten nicht beeinflusst, wohingegen bei GaClPc-Schichten unabhängig vom Substrat am Ende stehende Moleküle beobachtet wurden.
- Dies wurde im Zusammenhang mit der Änderung der Filmtextrurierung diskutiert. Im Fall von GaClPc sind lichtmikroskopisch sichtbare Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich und im Fall von AlClPc-Strukturen im nm-Bereich mit AFM beobachtet worden.
- Weiterhin wurde bei AlClPc und MnPc ein Phasenübergang beobachtet, der bei GaClPc nicht zu sehen war. Im Fall von AlClPc und MnPc könnte der Phasenübergang die Erzeugung hochgeordneter Strukturen behindern, was bei GaClPc eben zu jener hohen Ordnung aufgrund der gleichbleibenden Phase führt.
- Diese Beobachtung ist insbesondere wichtig, da für eine mögliche Verwendung in organischer Elektronik die Temperatur niedrig gehalten werden muss, denn sonst könnte eine Reaktion mit der Umgebungsluft die Effizienz dramatisch verändern könnte.

## 6. Wachstum und Orientierung von AlClPc-Schichten auf Ag- und Au-Folie

### 6.1. Motivation

Die Kopplung der Raman-Spektroskopie an die experimentellen Möglichkeiten des UHV ermöglicht die Untersuchung von Eigenschaften, die bei Umgebungsbedingungen nicht zugänglich sind. So lassen sich Grenzflächen, diskrete Schichten und die daraus resultierende Schichtdickenabhängigkeit, kontinuierliches Wachstum und temperaturabhängige Experimente oder Effekte wie Kristallinitätsausbildung, Entwicklung der Davydov-Aufspaltung und die Wechselwirkung zum Substrat untersuchen. *In situ*-Raman-spektroskopische Untersuchungen konnten eindrucksvoll an anorganischen Systemen wie dem Wachstum von Diamant,<sup>[158]</sup> Chrom-Oxiden<sup>[159]</sup> und ZnO<sup>[103]</sup> demonstriert werden. Auch für organischen Schichten wie sub-Pcs,<sup>[160]</sup> CuPc,<sup>[161]</sup> fluorierte Pcs,<sup>[162]</sup> PTCDA und DiMe-PTCDI<sup>[61, 132, 158–160, 163–165]</sup> sind Beispiele bekannt.

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse sollen einen weiteren, vertiefenden Einblick in die Schichten von Pcs auf Metallsubstraten und die daraus resultierende Molekülorientierung geben. Dazu werden Schichten von AlClPc auf Ag und Au untersucht und im Kontext mit analog durchgeführten XPS-Messungen diskutiert. Die Experimente erfolgen separat, da eine Kopplung der Raman-Kammer an das XPS-Spektrometer zu diesem Zeitpunkt nicht möglich war. Es wurde darauf geachtet, dass die Präparation während des Raman- und XPS-Experiments identisch verläuft. So wurden derselbe Verdampfer und Schwingquarz in gleicher Geometrie verwendet. Dadurch konnten sehr ähnliche Aufdampfzeiten von 2 - 5 Å·min<sup>-1</sup> eingestellt werden, sodass die Schichtdicken vergleichbar sind. Weiterhin konnte die Reinigung mittels XPS überprüft und auf die Experimente in der Raman-Kammer übertragen werden.

### 6.2. Beobachtung des Wachstums mit optischer Spektroskopie

Die optische Spektroskopie zur Beobachtung des Filmwachstums im UHV ist seit längerer Zeit etabliert. Es finden sich viele Beispiele auch von Pcs wie ZnPcF<sub>16</sub>,<sup>[166, 167]</sup> VOPcF<sub>16</sub><sup>[162, 168]</sup> oder sub-Pcs.<sup>[160]</sup> Da Untersuchungen an polaren Pcs bereits bekannt, diese jedoch mit F substituiert sind, soll die Diskussion um AlClPc als polarem Pc mit H an der Peripherie erweitert werden. Dies kann zur Unterscheidung der

Wechselwirkung, die durch die Substitution an der Peripherie verschieden sein kann (siehe Kap. 9), beitragen. Dazu wurde zuerst während des Aufdampfens von AlClPc auf SiO<sub>2</sub> in Transmission das Wachstum verfolgt. Die Aufdampfrate betrug  $3 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ ; es wurde bis zu einer nominellen Schichtdicke von 50 nm aufgedampft. Die Messzeit eines Spektrums betrug 30 s. Abb. 6.1 zeigt in (a) die UV/vis-Spektren als Funktion der Zeit (etwa als Funktion der Schichtdicke) und (b) die Projektion in die Ebene, wobei die Farbskala der Absorption entspricht. Ein einzelnes Spektrum besteht aus

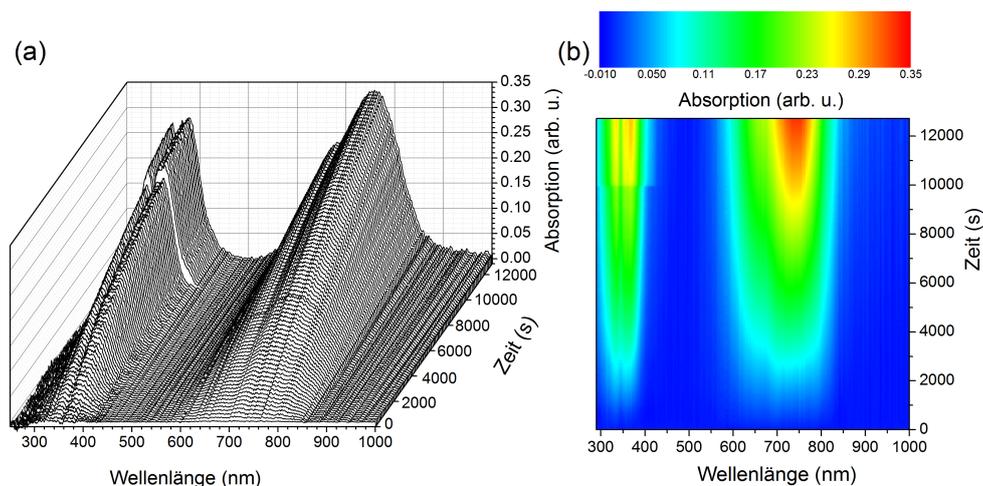


Abbildung 6.1.: *in situ*-UV/vis-Spektren zur Verfolgung des Wachstums von AlClPc auf SiO<sub>2</sub>, dargestellt als (a) Wasserfall und (b) Projektion in die Ebene.

zwei Bereichen: (i) 250 - 450 nm und (ii) 550 - 1000 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass es sich dabei um Soret (i) und Q-Banden (ii) handelt.<sup>[169]</sup> Hier soll im Wesentlichen der Q-Banden Bereich (ii) ausführlich diskutiert werden.

Betrachtet man das finale Spektrum (vergleichbar mit dem aus Abb. 5.7), so kann man prinzipiell zwei Pc-typische Maxima bei 675 und 750 nm erkennen, die auf eine triklone Phase mit zwei Molekülen in der Elementarzelle schließen lassen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Pcs wie ZnPcF<sub>16</sub>, VOPcF<sub>16</sub> oder sub-Pcs während des Aufdampfens auf SiO<sub>2</sub> ihre Peakform, Peakposition und relativen Absorptionen nicht ändern und auch keine neuen Strukturen entstehen.<sup>[160,162,167]</sup>

Auch in Abb. 6.1(a) kann man keine Verschiebungen der Peakpositionen in Abhängigkeit von der Schichtdicke beobachten. Jedoch scheinen sich bei genauerer Betrachtung die relative Absorptionen zu verändern, wenn man diese in den Teilbildern (a) und (b) in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet.

Um diese Beobachtung genauer zu untersuchen, wurde die Absorption bei verschiedenen Wellenlängen gegen die Zeit aufgetragen. Abb. 6.2(a) zeigt den Q-Bandenbereich mit einer Auswahl an Spektren nach einer definierten Aufdampfzeit.

Eingezeichnet sind Senkrechten, deren Absorption in den Teilbildern (b) bis (e) als Funktion der Zeit aufgetragen sind. In (b) ist die Absorption über den kompletten Zeitbereich aufgetragen, während (c) bis (e) kleinere Ausschnitte zeigen. Dabei han-

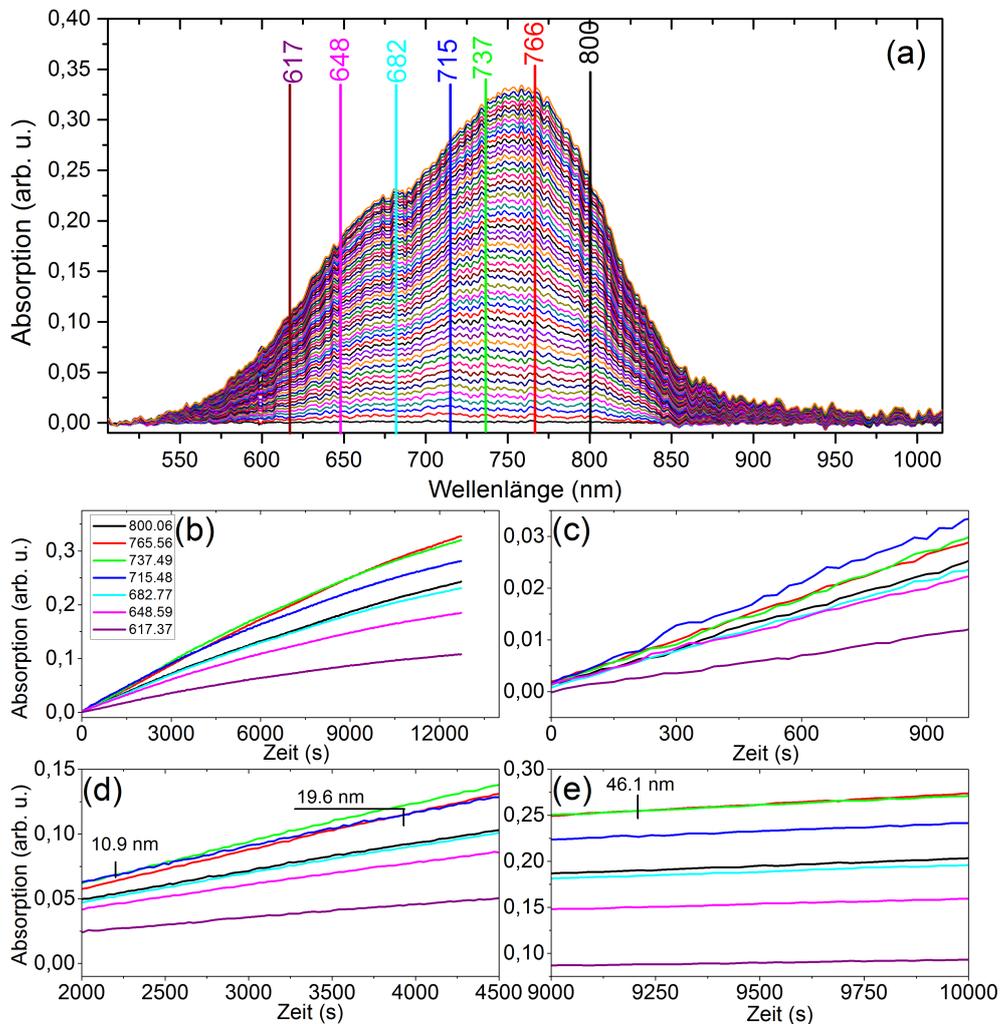


Abbildung 6.2.: (a) Ausgewählte Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments mit eingezeichneten Wellenlängen, deren Absorptionen als Funktion der Schichtdicke in (b) als Gesamtüberblick und in (c) bis (e) in ausgewählten Zeitbereichen dargestellt sind.

delt es sich bei den Teilbereichen um den Beginn in (c), den mittleren Zeitbereich in (d) und um einen Zeitbereich, der dem letzten Viertel zugeordnet wird, in (e). Schon in den Übersichtsspektren in (a) kann eine kleine Variation der Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen festgestellt werden, welche in (b) hervortreten und nachfolgend diskutiert werden. Zu Beginn verlaufen die Absorptionen in (c) nahezu parallel und die relativen Änderungen sind linear zum Schichtwachstum. Im mittleren

Zeitbereich in (d) erkennt man jedoch, dass die Absorption bei 715 nm im Verlauf relativ zu denen bei 737 und 766 nm abnimmt.

Schnittpunkte gibt es hier zwischen den Kurven 715 nm und 737 nm nach etwa 2200 s (nominelle Schichtdicke etwa 10.9 nm) und zwischen 715 nm und 766 nm nach etwa 3900 s (nominelle Schichtdicke etwa 19.6 nm), was ungefähr der doppelten Zeit und damit der doppelten Schichtdicke entspricht. Ein weiterer Schnittpunkt wird zwischen den Absorptionen von 737 nm und 766 nm nach ca. 9200 s (nominelle Schichtdicke ca. 46.1 nm) beobachtet. Diese Kurven verlaufen zu Beginn parallel, nach gewisser Zeit nimmt die Steigung der Kurve bei 737 nm zu und fällt danach unter jene von 766 nm. Die Absorptionen bei 617, 648, 682 und 800 nm zeigen keine signifikanten Schnittpunkte.

Eine ähnliche Beobachtung ist in der Literatur für CuPcF<sub>16</sub> auf SiO<sub>2</sub> durch Hosokai et al. beschrieben.<sup>[170]</sup> Sie interpretierten einen Peak bei 632 nm, welcher bei sehr wenigen ML dominiert, als einen bilayer-Film, in dem die Übergangsdipolmomente nahezu parallel angeordnet sind. Ein weiterer Peak bei etwa 681 nm wurde liegenden Molekülen in einem amorphen bilayer-Film zugeordnet. Eine Struktur bei 779 nm, die hier bei 766 nm auftritt, wurde der triklinen Phase zugeordnet. Der beobachtete Effekt kann aus dem Vergleich mit Ref. [170] auf einen amorphen bilayer-Film ohne Vorzugsorientierung hindeuten, da polare Pcs dafür bekannt sind, dass sie auf amorphen Substraten wie etwa SiO<sub>2</sub> einen solchen Film ausbilden (vgl. etwa Kap. 4 und 9).<sup>[45, 168, 170, 171]</sup>

Das Wachstum der ersten Lage auf SiO<sub>2</sub> bestimmt bei Pcs in der Regel die Modifikation der gesamten Schicht. Die Modifikation bleibt auch hier während des gesamten Wachstums erhalten, da eine zusätzliche Spezies, welche typisch für die monokline Phase I ist, bei etwa 820 nm nicht beobachtet wird. Eine weitere denkbare Möglichkeit wäre, dass eine geringfügige Reorganisation der Übergangsmomente durch sich verändernde intermolekulare Wechselwirkungen stattfindet.<sup>[160]</sup> Dagegen spricht, dass ein Peakshift zu erwarten wäre, wobei stattdessen jedoch eine relative Veränderung der Absorptionen beobachtet wird.

Da für Pcs bekannt ist, dass sie in den ersten Lagen geschlossene Schichten ausbilden können, worauf anschließend ein Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) erfolgt, könnten die Schnittpunkte auch auf eine Änderung des Wachstumsmodus von Lagen zu Inseln hinweisen, bei der die Wechselwirkung innerhalb der Inseln geringfügig anders ausfällt und dadurch die relativen Absorptionsänderungen begründen könnte. Für organische molekulare Halbleiter wurde die Änderung des Wachstumsmodus in dieser Größenordnung der Schichtdicke beobachtet.<sup>[160, 172, 173]</sup>

### 6.3. Schichten von AlClPc auf Ag- und Au-Folie

Im nachfolgenden Abschnitt wird das Schichtwachstum von inkrementell und kontinuierlich abgeschiedenen Lagen von AlClPc auf Ag- und Au-Folie vergleichend dargestellt. Dazu werden *in situ* XPS und Raman-Spektroskopie verwendet. Die

beobachteten Effekte werden unter anderem im Rahmen der Molekülorientierung, welche mittels NEXAFS und polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie bestimmt worden sind, diskutiert.

### 6.3.1. Wachstum- und Dünnschichteigenschaften

#### 6.3.1.1. Die Grenzflächen von AIClPc/Au und AIClPc/Ag

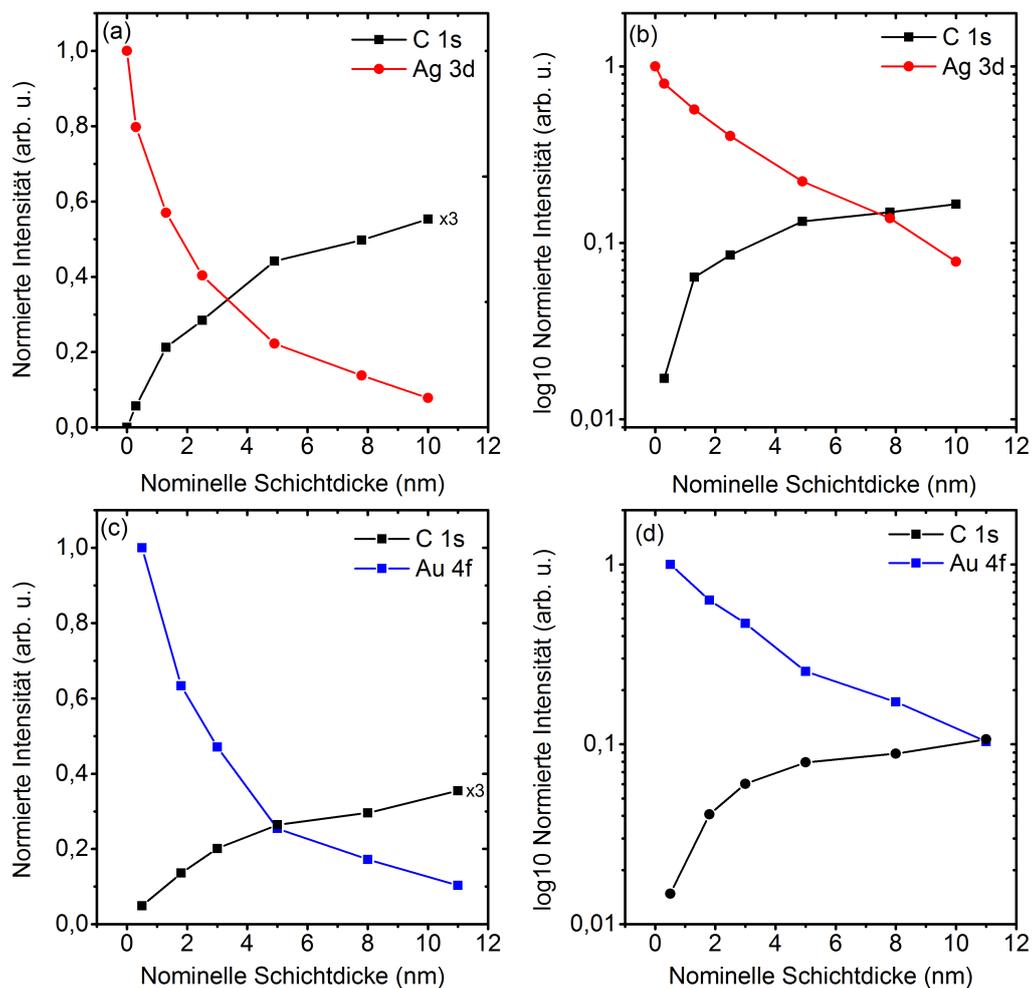


Abbildung 6.3.: (a, c) Nomineller schichtdickenabhängiger Verlauf der Peakflächen von Substrat Ag 3d (rote Linien) und Au 4f (blaue Linien) und AIClPc C 1s (schwarze Linien). (b, d) Zusätzliche logarithmische Auftragung.

Zunächst soll das Wachstum von AIClPc auf Ag- und Au-Folie (gesputtert bei 3 kV), welches mit XPS verfolgt wurde, diskutiert werden. Die Reaktivitäten der Substrate

Ag und Au ist unterschiedlich und wurde in vielen Experimenten gezeigt.<sup>[41,116,174]</sup> Die Präparation der Substrate und der Schichten erfolgte mit denselben Parametern. Das Wachstum kann aus schichtdickenabhängigen Übersichtsspektren anhand der Abnahme des Substratsignals (Ag 3d, Au 4f) oder der Zunahme des AlClPc-Signals (C 1s) entnommen werden, da bei lagenweisem Wachstum die Intensitäten einem Lambert-Beerschen-Verlauf folgen würden. Diese Diskussion soll über den Verlauf des Substratsignals geführt werden, da eine Sättigung des C 1s-Signals von AlClPc eintreten kann, wenn die Informationstiefe ( $3\lambda = 6.9 \text{ nm}$ ) überschritten wird und eine Proportionalität zur aufgewachsenen Schicht nicht mehr bestehen würde.<sup>[63]</sup>

Abb. 6.3 zeigt in (a) die normierten integralen Peakflächen der Ag 3d- und C 1s-Signale und in (c) die normierten integralen Peakflächen der Au 4f- und C 1s-Signale als Funktion der nominellen Schichtdicke, welche aus den Übersichtsspektren bestimmt wurden. In (b) und (d) sind die Peakflächen logarithmisch gegen die Schichtdicke des Schwingquarzes dargestellt, welche in etwa dieselben Verläufe zeigen. Anhand der Ordinatenwerte kann man erkennen, dass das Ag 3d- und Au 4f-Signal zu Beginn nahezu linear abfallen, jedoch bei einem nominellen Wert von etwa 5 nm einen sehr schwachen Knick zeigen und die Verläufe anschließend mit geringerer Steigung ähnlich linear weiter gehen.

Aus diesen anfänglichen Verläufen könnte man zunächst auf ein Lagenwachstum schließen.<sup>[63]</sup> Dieses wird erwartet, wenn die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat jene zwischen den Molekülen überwiegt. Nach einigen Lagen erfahren die aufwachsenden Moleküle keine Wechselwirkung zum Substrat mehr. Die logarithmische Darstellung, welche hier keine linearen Verläufe erkennen lässt, kann als Hinweis auf ein Stranski-Krastanov-Wachstum verstanden werden.

Jedoch sind auch noch bei höheren Schichtdicken Substratsignale zu beobachten, die darauf hindeuten könnten, dass ab einem gewissen Punkt keine homogenen Schichten mehr aufwachsen, sondern Inseln, und damit ein Stranski-Krastanov-Wachstum vorliegt (es sei angemerkt, dass  $3\lambda = 95\% I_\infty$  entspricht). Eine mögliche Fehlerquelle, die in Betracht gezogen werden muss, ist, dass die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  unterschätzt wird.  $\lambda$  ist von Molekül zu Molekül unterschiedlich und experimentell nicht direkt zugänglich.<sup>[66]</sup> Mögliche Gründe dieser Unsicherheit werden im Verlauf des Abschnitts diskutiert.

Um Einblicke in die elektronische Struktur, Wechselwirkungen und chemische Zustände zu erhalten, sollen die schichtdickenabhängigen Rumpfniveauspektren der verschiedenen Atome diskutiert werden. In Abb. 6.4 sind die C 1s- und N 1s-Rumpfniveau-Spektren von inkrementell abgeschiedenen AlClPc-Schichten auf (a, b) Au-Folie und auf (c, d) Ag-Folie als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Die Cl 2p-Spektren werden nachfolgend diskutiert. Die Intensität nimmt für alle Rumpfniveaus mit der Schichtdicke zu; diese wurden auf die Zählrate des jeweiligen Rumpfniveaus normiert. Die Schichten wurden so präpariert, dass vergleichbare Schichtdicken vorliegen.

Die Maxima der C 1s-Signale in (a) und (c) die den C-H/C-C-Bindungen zuge-

ordnet werden, liegen bei 284.3 eV für die Schichtdicken von 0.5 und 0.6 nm. Die entsprechenden Peakmaxima der N 1s-Signale in (b) und (d) liegend bei 398.5 eV. Peak-Verschiebungen von 0.3 eV zu größeren BEs können mit zunehmender Schichtdicke in allen Rumpfniveau-Spektren beobachtet werden. Innerhalb eines stabilen Films sollte die chemische Umgebung keine signifikanten Änderungen erfahren. Die Verschiebungen deuten damit auf einen core-hole-screening-Effekt hin, welcher auf Spiegelladungen im Metallsubstrat zurückzuführen ist.<sup>[17,175,176]</sup> Mit 0.3 eV ist der Effekt klein, liegt jedoch in der Größenordnung für organische Halbleiter.<sup>[17,63,177,178]</sup>

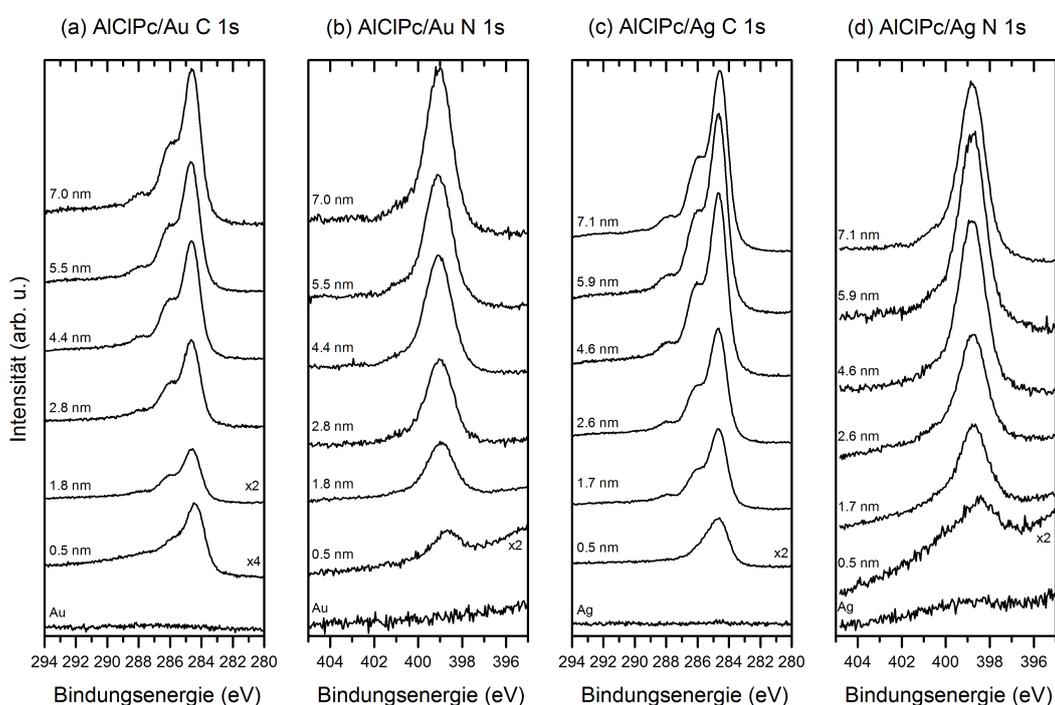


Abbildung 6.4.: (a, c) C 1s- und (b, d) N 1s-Rumpfniveau-Spektren von inkrementell abgeschiedenen AlCIPc-Schichten auf (a, b) Au- und (c, d) Ag-Folie.

Im folgenden sollen die Cl 2p-Spektren in Abb. 6.5 der AlCIPc-Schichten auf Au- und Ag-Folie diskutiert werden. Die Cl 2p-Spektren in (a) gehören zu den C 1s- und N 1s-Spektren in Abb. 6.4(a, b), die in (b) zu den Spektren 6.4(c, d). In Abb. 6.5(c) sind die Cl 2p-Spektren dargestellt, die einem ähnlichen Experiment am Synchrotron ANKA zugeordnet sind, welches später im Rahmen der molekularen Orientierung diskutiert werden. Die Präparation der ANKA Proben erfolgte analog zu den vorherigen Daten mit selber Aufdampftrate, jedoch betrug die Beschleunigungsspannung beim Sputtern 1.5 kV. Die Spektren der Schichten mit ähnlichen Dicken wurden in

derselben Farbe gezeichnet.

Das Maximum des Cl  $2p_{3/2}$ -Signals der Schicht mit 0.5 nm in (a) liegt bei 198.5 eV und zeigt mit zunehmender Schichtdicke eine Verschiebung um 0.3 eV zu höheren BE und liegt bei einer Schicht mit 7.0 nm bei 198.8 eV. Dies kann als Endzustandseffekt betrachtet werden, bei welcher das Rumpfloch durch das Substrat abgeschirmt wird.<sup>[17,175,176]</sup> Die Beobachtungen in den Rumpfniveau-Spektren auf Au-Folie deuten eine sehr schwache Wechselwirkung an der Grenzfläche an und könnten auf eine Physisorption hindeuten, wie sie etwa bei abgeschiedenen Schichten von FePc auf Au-Substraten beobachtet wurde.<sup>[179]</sup>

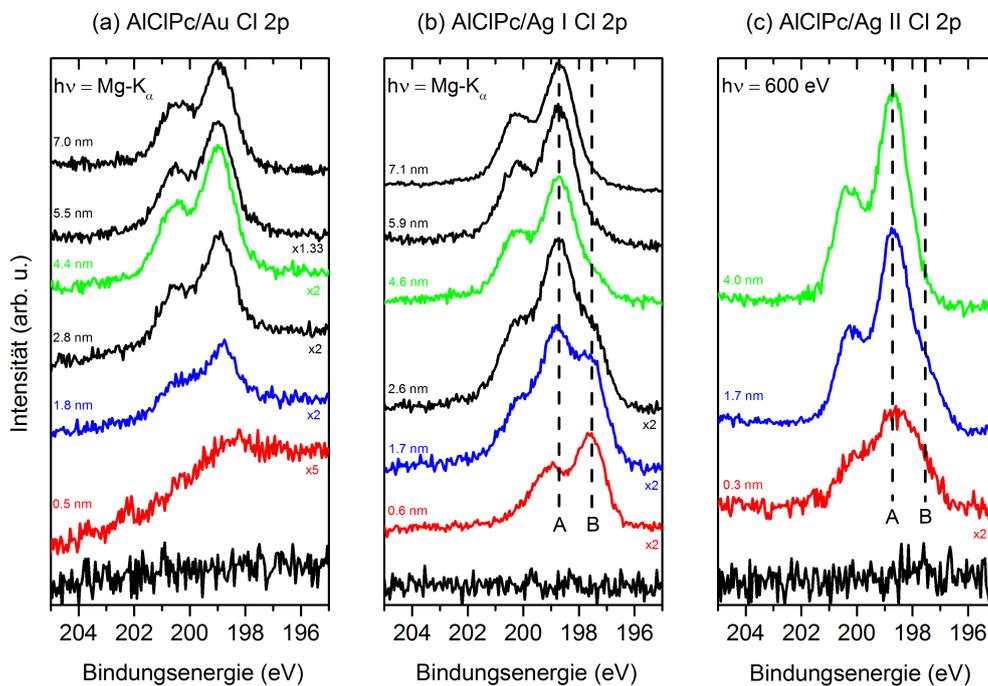


Abbildung 6.5.: Vergleich der Cl 2p-Rumpfniveauspektren von AlCIPc-Schichten auf (a) Au-Folie, (b) Ag-Folie I (Omicron) und (c) Ag-Folie II (ANKA).

Vergleicht man nun das Spektrum in (a) mit 0.5 nm mit den Spektren in (b) mit 0.6 nm und (c) mit 0.3 nm, so kann man beobachten, dass das Maximum des Cl  $2p_{3/2}$ -Signals in (b) bei 197.7 eV liegt und das Signal in (c) deutlich breiter ist als in (b). Mit zunehmender Schichtdicke kann man in (b) eine sich verändernde Peakform beobachten, deren Maximum des Cl  $2p_{3/2}$ -Signals bei einer Dicke von 7.1 nm bei einer BE von 198.8 eV liegt, was der BE der Schicht auf Au-Folie entspricht. Das Maximum des Cl  $2p_{3/2}$ -Signals bei 198.8 eV wurde mit A und das Maximum bei 197.7 eV mit B in den Abbildungen (b) und (c) markiert. In den Spektren mit Schichtdicken von 1.7 nm und 2.6 nm kann die Präsenz beider Spezies A und B mit einer Differenz von 1.1 eV in (b) und (c) beobachtet werden.

Unter der Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren wird Spezies A der Schicht und somit der Al-Cl-Bindung zugeordnet.<sup>[180]</sup> B nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, was auf eine Grenzflächenspezies hindeutet. Vergleicht man nun die kleinen Verschiebungen der C 1s- und N 1s-Spektren von 0.3 eV mit der Verschiebung um 1.1 eV in den Cl 2p-Spektren, so könnte diese größere Verschiebung eine Änderung im chemischen Zustand andeuten, da es sich bei Silber um eine reaktive Oberfläche handelt. Da die Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien erfolgte, muss die Oxidationsstufe von Cl kleiner geworden sein (Formal -I), also eine höhere Elektrodendichte am Cl vorliegen. Eine Verschiebung mit ähnlicher Größe wurde für SubPc auf Ag(111) beobachtet.<sup>[174]</sup> An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch auf Ag(111) eine Grenzflächenspezies von AlClPc beobachtet wurde (nicht dargestellt). Die BE von 197.7 eV wurde auch für adsorbiertes Chlor auf Ag(111) und AgCl-Elektroden gefunden.<sup>[166, 181]</sup>

Die Beobachtung der Spezies B lässt darauf schließen, dass eine starke Wechselwirkung zum Ag-Substrat besteht. Im Fall von SubPc auf Ag(111) wurde diese Verschiebung als charge-transfer interpretiert.<sup>[174]</sup> Es könnte jedoch auch eine Bildung von AgCl an der Grenzfläche stattgefunden haben, obwohl keine Hinweise darauf in den Al 2p- und Ag 3d-Spektren gefunden wurden. Daher könnte diese Wechselwirkung auf Chemisorption hindeuten, bei der das Cl zum Substrat hin orientiert ist, was jedoch genauer diskutiert werden soll.<sup>[174]</sup> Da eine solche Wechselwirkung auf Ag-Folie und auf Ag(111) gefunden wurde, scheint sie unabhängig von der Ag-Substratoberfläche zu sein.

In den Cl 2p-Spektren der Schichten auf Au-Folie in (a) ist keine zweite Spezies in allen Spektren zu beobachten. Würde eine solche Abspaltung theoretisch stattfinden, wären zwei oder mehrere verschiedene neue Zustände möglich. Würde sich an der Grenzfläche Au(I)Cl ausbilden, so wäre eine zusätzliche Spezies bei etwa 198.4 eV zu erwarten.<sup>[182]</sup> Ein erzwungener Fit mit einer Spezies bei dieser energetischen Position ergibt keine sinnvolle Beschreibung des Spektrums. Theoretisch wäre auch eine Ausbildung von Au(III)Cl<sub>3</sub> möglich, wobei ein Signal bei etwa 197.7 eV, also analog zu AgCl, zu erwarten wäre.<sup>[183]</sup> Ein Fit mit einer solchen Spezies ergibt ebenfalls keine gute Beschreibung des experimentellen Spektrums.

Mit zunehmender Schichtdicke lässt sich jedoch eine Verschiebung um 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien beobachten. Innerhalb eines stabilen Films sollte die chemische Umgebung keine signifikanten Änderungen erfahren. Daher kann diese Verschiebung als Endzustandseffekt betrachtet werden, bei welcher das Rumpfloch durch das Substrat abgeschirmt wird. Mit 0.3 eV ist der Effekt sehr klein, liegt jedoch in der Größenordnung für organische Halbleiter.<sup>[17, 63, 177, 178]</sup>

### 6.3.1.2. Beobachtung des Wachstums mit *in situ*-Raman-Spektroskopie

Die XPS-Messungen von AlClPc auf Au- und Ag-Folie dienen mehreren Zwecken. Zum einen sollten die Präparationsbedingungen in der Raman-Kammer überprüft werden, zum anderen können so mittels XPS bestimmte Schichtdicken auf das

Raman-Experiment übertragen werden, da die Apparaturen und Präparationsgeometrie identisch sind. Zusätzlich können die Daten der Experimente verglichen werden.

Zunächst stellt sich die Frage des Detektionslimits in Bezug auf die Schichtdicke. Dazu wird während des Aufdampfens mit  $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  kontinuierlich ein Raman-Spektrum pro Minute gemessen, wobei die Parameter vergleichbar mit in der Literatur bekannten Experimenten sind.<sup>[61]</sup>

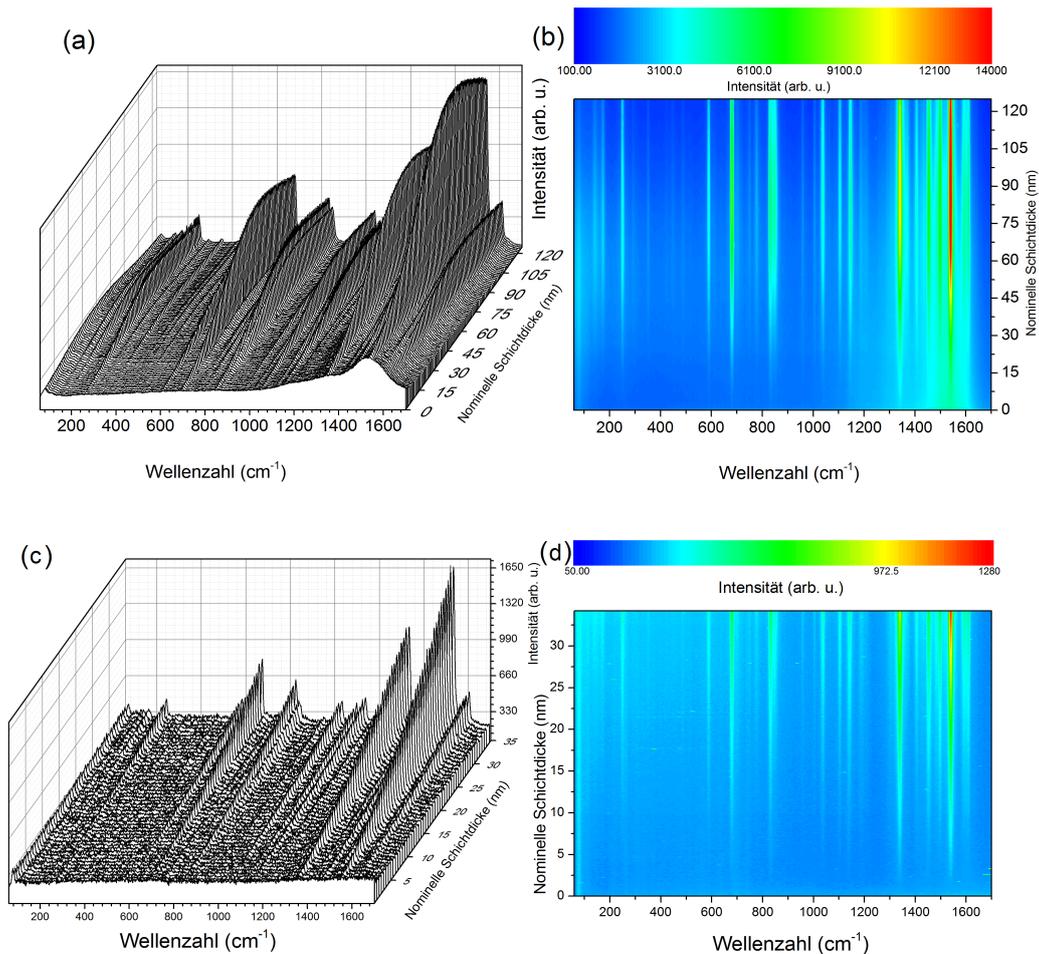


Abbildung 6.6.: Wachstum von AICIPc auf Ag- und Au-Folie als (a, c) kontinuierliche Spektrenfolge und als (b, d) Matrixplot.

Abb. 6.6 zeigt das on-line-Wachstum von AICIPc auf (a) Ag- und (c) Au-Folie als Spektrenfolge und als Funktion der nominellen Schichtdicke und in (b, d) als Matrixplot, wobei die Farbgebung die Intensität wiedergibt. Die Auftragung erfolgt in beiden Fällen mit zunehmender nomineller Schichtdicke. In den Teilen (a) und (c) kann das Spektrum der Ag- beziehungsweise Au-Folie zu Beginn der Experimente

gesehen werden. Vergleicht man beide Spektren, so sind die typischen Strukturen im Bereich von  $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  deutlich geringer ausgeprägt und der Untergrund erscheint linear, wie etwa bei Au(100) in Abb. 4.2.

Insgesamt erkennt man, dass mit zunehmender Schichtdicke Peaks bei diskreten Wellenzahlen entstehen, die den aufwachsenden AlClPc-Schichten entsprechen. Mit zunehmender Schichtdicken nehmen die Intensitäten der Peaks zu und der Untergrund ab. Ähnliches ist in Teil (b) zu erkennen. Anhand der Farbskala zeigt sich, dass der Untergrund insgesamt, dargestellt durch eine bläulich Färbung, in den Darstellungen ähnlich bleibt und mit zunehmender Schichtdicke Farbänderungen bei diskreten Wellenzahlen festzustellen sind, welche die Zunahme der Intensität wiedergeben.

Trägt man die Intensität einiger Moden der Schicht von AlClPc auf Ag gegen die Schichtdicke auf, so zeigt sich, dass nach einer Aufdampfzeit von 600 min (etwa 80 nm nominelle Schichtdicke) die Intensität abfällt. Ein solches Verhalten in einem relativ ähnlichen Schichtdickenbereich wurde bereits beim Wachstum von PTCTA und DIME-PTCDI auf GaAs(100) beobachtet.<sup>[61]</sup> Dies könnte auf eine Fabri-Perot-Interferenz innerhalb der organischen Schicht hindeuten.<sup>[61]</sup> Aufgrund der geringeren Schichtdicke kann dies bei der Schicht auf Au-Folie nicht beobachtet werden, da aus dem Experiment auf Ag-Folie und anderen bekannt war, dass bei größeren Schichtdicken keine spektralen Änderungen auftreten und das Aufdampfen daher bei nominell 35 nm beendet wurde.

Innerhalb der ersten nominell 50 nm kann eine nahezu lineare Zunahme der Peakintensität beobachtet werden, was auf ein insgesamt homogenes Wachstum schließen lassen könnte, wobei aus den XPS-Experimenten bekannt ist, dass kein homogenes Schichtwachstum zu erwarten ist. Im Fall des on-line-Wachstums können erste Signale der AlClPc-Schicht auf Ag-Folie bereits schon in den ersten Spektren beobachtet werden wohingegen bei der Schicht auf Au-Folie erst ab einer nominellen Dicke von 2 nm. Es wird jedoch im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt, dass auch auf Au-Folie dünnere Schichten detektiert werden können.

Um einen tieferen Einblick in das on-line Wachstum von AlClPc auf Ag- und Au-Folie zu erlangen, sollen einzelne Bereiche detailliert dargestellt und diskutiert werden. Die Spektren werden in drei Bereiche eingeteilt: Den Phononenbereich I von  $60$  bis  $500 \text{ cm}^{-1}$ , den Bereich II der totalsymmetrischen Ringmoden von  $450$  bis  $900 \text{ cm}^{-1}$  und den Bereich III um die Zentralatomspezifische von  $1300$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

In den Abb. 6.7(a - c) und 6.8(a - c) sind Teilspektren des gesamten Spektrums der beendeten Messung dargestellt, entsprechend der Einteilung in die drei Bereiche I, II und III. Die jeweiligen Spektrenserien in (d) bis (f), dargestellt als Matrix-Kontur-Plot, zeigen den Verlauf als Funktion der Schichtdicke. Zusätzlich ist eine Vergrößerung der ersten 10 nm in (g) bis (i) abgebildet, da Effekte, die auf das Substrat zurückzuführen sind, in dieser Größenordnung zu beobachten sein könnten. In den Spektren sind bei manchen Schichtdicken einzelne Spikes zu erkennen, die aufgrund ihrer Breite nicht korrigiert wurden.

In den Plots (d) bis (f) in Abb. 6.7 und 6.8 kann das Wachstum einzelner Moden

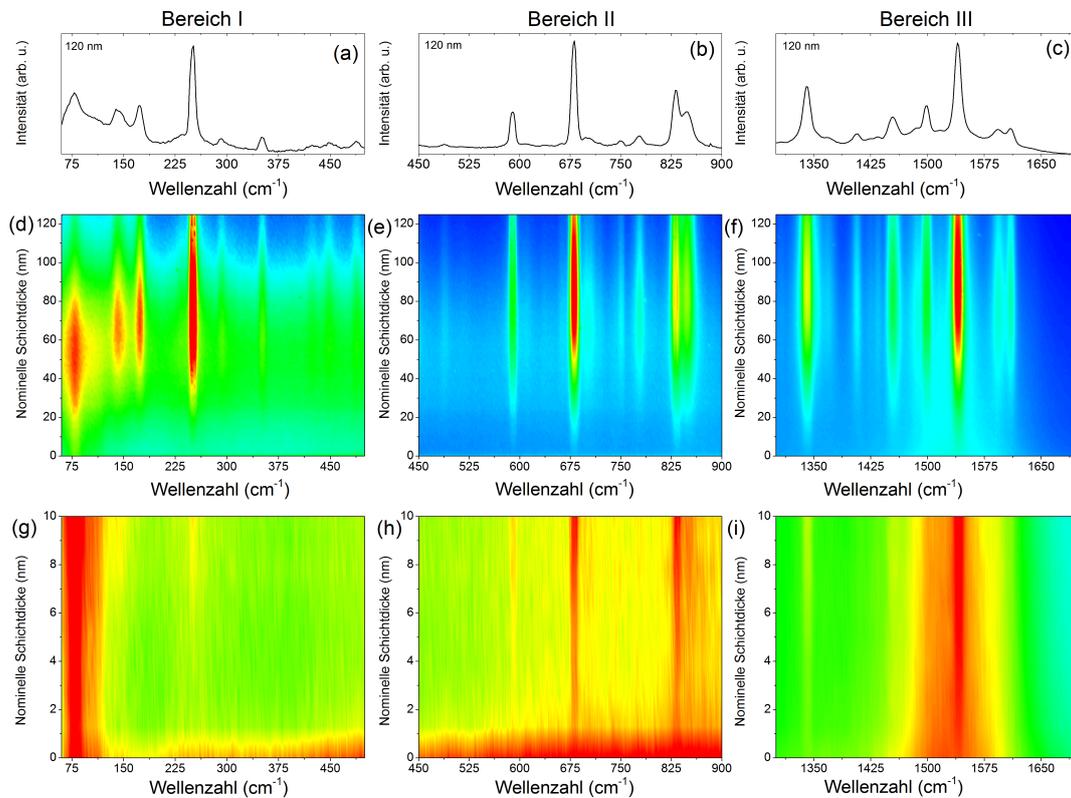


Abbildung 6.7.: Teilbereiche I, II und III der Serie auf Ag-Folie des kompletten Schichtwachstums (d) bis (f) als Matrixplot und der Zoom-in in die ersten nominellen 10nm in (g) bis (i).

beobachtet werden, deren Farbintensität in den Spektren mit zunehmender Schichtdicke von leicht blau über grün bis hin zu rot zunimmt. In den Bereich I (d) ist zu erkennen, dass die Mode bei  $250\text{ cm}^{-1}$ , bei der es sich um eine Streckschwingung des Makrozyklus handelt, mit der Schichtdicke auf beiden Substraten am stärksten zunimmt. In den Spektrenserie der Schicht auf Au-Folie scheint es, als ob die Mode bei  $250\text{ cm}^{-1}$  erst ab nominell 12 nm zu erkennen wäre. Betrachtet man jedoch den Zoom in (g), so sieht man diese ähnlich zu AlClPc/Ag bereits bei nominell 5 nm. Die Mode bei etwa  $78\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Phononen-Mode des Au- und Ag-Substrates.

Diese Moden bei  $78\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 6.7(d, g) und 6.8(d, g) scheinen mit der Schichtdicke an Intensität zuzunehmen. Tatsächlich liegen in unmittelbarer Nachbarschaft zu diesen Substrat-Phononenmoden mehrere Phononenmoden der aufwachsenden AlClPc-Schicht, die zum Intensitätsgewinn beitragen. Sie können auch bei TiOPc auf SiO<sub>2</sub>/Si während des Wachstums beobachtet werden.<sup>[63]</sup> Das Wachstum der Phononenmoden bei  $143$  und  $171\text{ cm}^{-1}$ , die zur AlClPc-Schicht gehören, ist auf beiden Substraten deutlich besser zu verfolgen, im Gegensatz zu den schwachen Intensitäten

der anderen Moden, etwa bei  $352\text{ cm}^{-1}$  und in der unmittelbaren Nachbarschaft. Deren Ausbildung ist erst bei größeren Schichtdicken erkennbar. Betrachtet man die ersten 10 nm des Bereichs I in Abb. 6.7 und 6.8, so erkennt man die Mode des Substrates bei  $78\text{ cm}^{-1}$  sehr genau.

Die in diesem Bereich auftretenden Moden zeigen relativ zu anderen Moden in Bereich II oder III deutlich geringere Intensitäten, weshalb selbst die intensivste Mode bei  $250\text{ cm}^{-1}$  erst bei einer nominellen Schichtdicke von etwa 5 nm zu beobachten ist. Auch lässt sich in Ansätzen bereits das Wachstum weiterer Phononenmoden bei  $143$  und  $171\text{ cm}^{-1}$  ab etwa 8 bis 10 nm nomineller Schichtdicke beobachten. Die

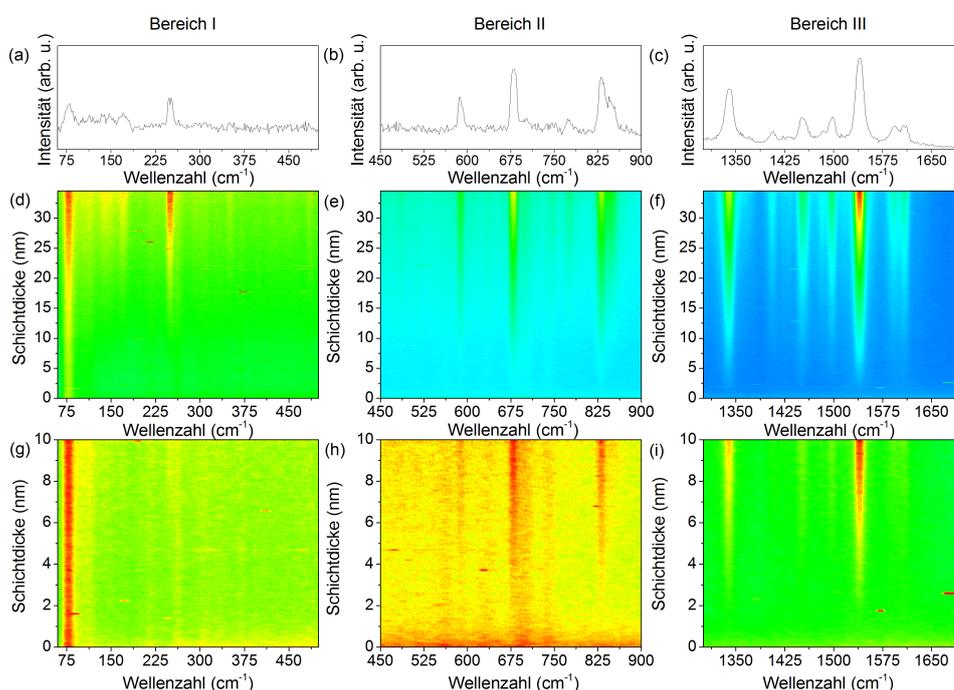


Abbildung 6.8.: Teilbereiche I, II und III der Serie auf Au-Folie des kompletten Schichtwachstums (d) bis (f) als Matrixplot und der Zoom-in in die ersten nominellen 10 nm in (g) bis (i).

Ausbildung dieser Phononenmoden gibt Hinweise darauf, dass ein deutlich kristalliner Film, und damit geordnete Strukturen, bereits bei sehr dünnen Schichtdicken auftreten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ausbildung bei noch geringeren Schichtdicken beginnt, da die Moden aufgrund der geringen Intensität und der relativ schnellen Messungen nicht beobachtet wurden.

Bereits innerhalb der ersten Lagen lassen sich die totalsymmetrischen Moden im Bereich II der Schicht auf Ag-Substrat beobachten. In Abb. 6.7(e) und 6.8(e) erkennt man das kontinuierliche Wachstum durch die Zunahme der Farbintensität bei  $590$ ,  $680$  und  $832\text{ cm}^{-1}$ , welches für die Schichten auf beiden Fällen ähnlich verläuft.

Auch die zentralatomspezifische Mode in Bereich III bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  ist während der ersten Spektren zu erkennen. Innerhalb der ersten Lagen in Abb. 6.7(i) und 6.8(i) sind keine besonderen spektralen Änderungen auszumachen, was darauf schließen lässt, dass das Wachstum der Schicht die zentralatomspezifische Mode nicht signifikant beeinflusst und ebensowenig das Zentralatom selbst, was bei höheren Schichtdicken ebenfalls nicht im XPS beobachtet wurde.

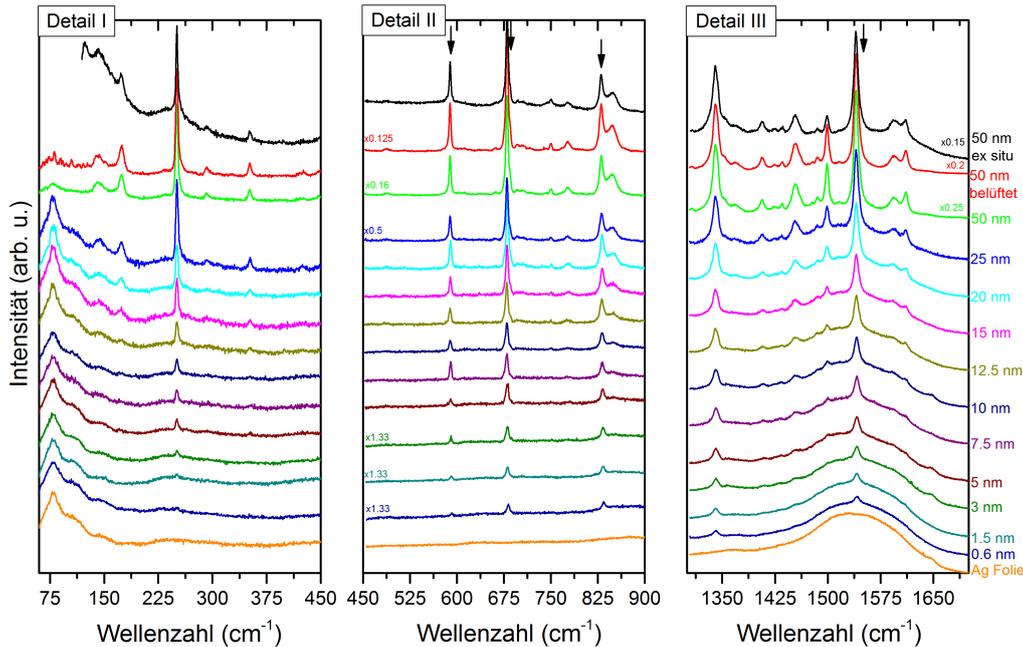


Abbildung 6.9.: Detailspektren der Bereiche I, II und III der inkrementell abgeschiedenen Schichten von AlClPc auf Ag-Folie. Um einen Vergleich zu den bei Umgebungsbedingungen gemessenen Systemen (siehe spätere Kapitel) und zwischen *in* und *ex situ*-Messungen herzustellen, wurde die Probe zusätzlich nach Belüften in der Kammer und am konventionellen (*ex situ*-) System untersucht.

Um diese Beobachtungen genauer zu untersuchen, wurden Messungen mit erhöhter spektraler Auflösung an inkrementell abgeschiedenen Schichten durchgeführt. Die Schichten wurden unter den gleichen Bedingungen präpariert, Übersichtsspektren mit geringer spektraler Auflösung aufgenommen und anschließend die Bereiche I, II und III mit höherer spektraler Auflösung detailliert gemessen. Auf die Darstellung der Übersichtsspektren bei bestimmten Schichtdicken wird verzichtet, die Detailspektren sind in Abb. 6.9 und 6.10 dargestellt. Die Spektren wurden normiert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten.

Eingangs wurde die Frage nach dem Detektionslimit der *in situ*-Raman-Sonde

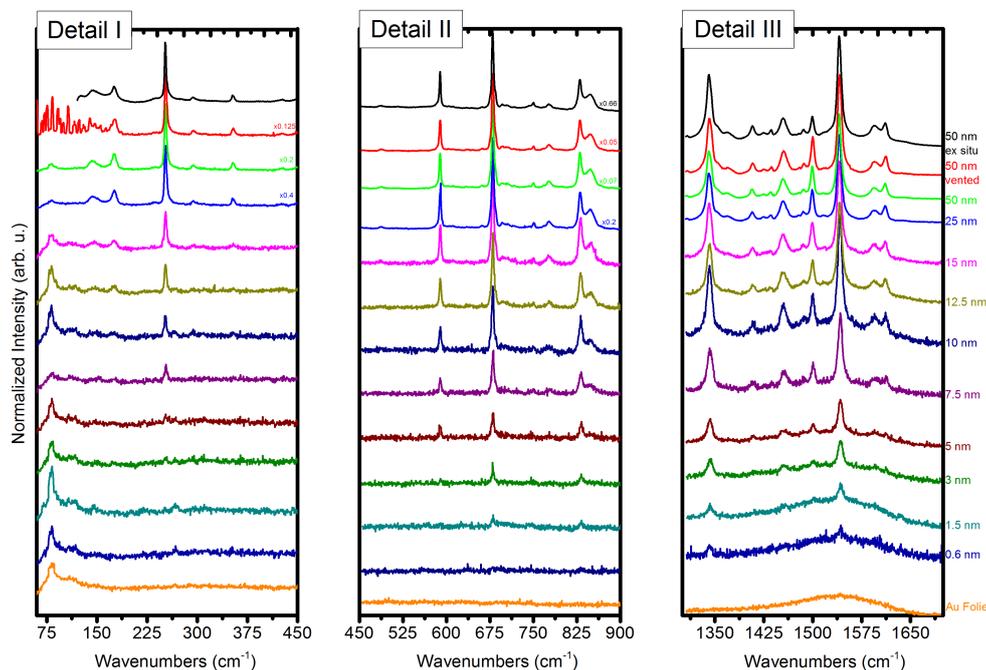


Abbildung 6.10.: Detailspektren der Bereiche I, II und III der inkrementell abgeschiedenen Schichten von AlCIPc auf Au-Folie. Um einen Vergleich zu den bei Umgebungsbedingungen gemessenen Systemen (siehe spätere Kapitel) und einen Vergleich zwischen *in* und *ex situ*-Messungen herzustellen, wurde die Probe zusätzlich nach Belüften in der Kammer und am konventionellen (*ex situ*-) System untersucht.

gestellt. Der während der kontinuierlichen Messungen gefundene Hinweis, dass bereits Monolagen auf Ag detektiert werden können, ist durch detaillierte Messungen zu bestätigen. Die Spektren, die während des on-line-Wachstums von AlCIPc auf Au gemessen wurden, gaben keine konkreten Hinweise auf die Detektion von Monolagen. Jedoch sind bereits Signale der ersten ML bei der inkrementell abgeschiedenen Schicht in Abb. 6.10(III) zu erkennen.

Von Ag ist bekannt, dass es im Energiebereich des Anregungslasers (532 nm) SERS-aktiv sein kann, da die Plasmonenanregung in diesem Energiebereich geschieht (die Anregung der Plasmonen von Au ist mit einem HeNe-Laser mit einer Anregungswellenlänge von ca. 633 nm möglich).<sup>[73, 74]</sup> Es ist daher nicht auszuschließen, dass ein SERS-Effekt zum Signal beiträgt. Da die Aufdampfrate, Aufdampfzeit und Messzeit für die Schichten auf Ag und Au identisch gehalten wurden, erscheint ein Vergleich der absoluten Intensitäten sinnvoll. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Schichtdicken nicht ähnlich sein müssen, obwohl die Präparation identisch zum AlCIPc/Ag-System durchgeführt wurde. Es wird an dieser Stelle davon ausgegangen,

dass ähnliche Schichtdicken für die jeweiligen Systeme präpariert wurden.

Vergleicht man die absoluten Intensitäten der ersten Lagen, so erscheinen diese für AlClPc/Ag deutlich höher, was auch daran zu erkennen ist, dass keine Signale totalsymmetrischer Moden bei nominell 0.6 nm beobachtet werden. Daher ist ein SERS-Beitrag in den Raman-Spektren von AlClPc/Ag wahrscheinlich. Ein Vergleich mit AlClPc auf anderen Substraten, die in keinem der genannten Wellenlängenbereiche, unter anderem aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften, SERS-Aktivität zeigen wie etwa CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub>/Si, würde zusätzliche Klarheit bringen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass im Falle von AlClPc/Ag ein SERS-Effekt zum Signal beiträgt.

In Detail I ist in Abb. 6.9 und 6.10 die Mode bei 250 cm<sup>-1</sup> bereits ansatzweise ab 1.5 nm nomineller Schichtdicke für Schichten auf beiden Substraten zu erkennen. Die Ausbildung der Phononenmoden in den Detail I-Spektren ist auch hier ab 5 nm nomineller Schichtdicke zu beobachten. Das Entstehen der Moden, die auf eine kristallinen Phase hindeuten, ist damit im selben Schichtdickenbereich zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die Ausbildung der kristallinen Phase unabhängig von den Substraten Ag- und Au-Folie ist.

Neben der Ausbildung der Phononenmoden kann auch keine Al-Cl-Schwingung (etwa bei 350 cm<sup>-1</sup>) in den ersten Lagen beobachtet werden. Die intensivste Mode einer Al-Cl-Schwingung ist in den Spektren für die Schichten auf beiden Substraten erst ab nominell 5 nm zu erkennen, jedoch mit sehr geringer Intensität. Daher ist eine Diskussion der Wechselwirkung der Al-Cl-Bindung zum Substrat oder zu benachbarten Molekülen, wie sie mittels XPS beobachtet wurde, nicht möglich. Eine Wechselwirkung der Al-Cl-Bindung oder die Umlagerung zum Substrat kann daher nur über XPS verfolgt werden.

Die totalsymmetrischen Ringmoden in Detail II für die Schicht auf Au sind ebenfalls erst ab 1.5 nm nomineller Schichtdicke zu erkennen, wohingegen sie bei der Schicht auf Ag bereits ab nominell 0.6 nm im Spektrum zu sehen sind. Betrachtet man die Spektren der Schicht auf Ag in Detail II genauer, so kann an den totalsymmetrischen Moden (mit Pfeilen markiert) bei 590, 680 und 832 cm<sup>-1</sup> eine sehr kleine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Schichtdicke beobachtet werden. Die Verschiebungswerte der einzelnen Moden unterscheiden sich dabei leicht von deren erster Beobachtung bis hin zur dicken Schicht (590 cm<sup>-1</sup>: -2.4 cm<sup>-1</sup>; 680 cm<sup>-1</sup>: -2.6 cm<sup>-1</sup>; 832 cm<sup>-1</sup>: -2.9 cm<sup>-1</sup>), liegen jedoch in derselben Größenordnung. Interessanterweise sind die Verschiebungen der totalsymmetrischen Moden bei 590, 680 und 832 cm<sup>-1</sup> in Detail II der Schicht auf Au mit zunehmender Schichtdicke sehr klein bis gar nicht vorhanden. Lediglich die Mode 832 cm<sup>-1</sup> scheint sich um -2.0 cm<sup>-1</sup> zu verschieben, während die beiden anderen nahezu konstant bleiben.

Die Verschiebung der totalsymmetrischen Moden könnte verschiedene Ursprünge haben. (i) Es wäre möglich, dass die mittels XPS beobachtete Wechselwirkung von AlClPc an der Ag-Grenzfläche einen sehr geringen Einfluss auf den Pc-Ring hat. Dafür spricht, dass sich die Peakformen von C 1s- und N 1s-Spektren als Funktion

der Schichtdicke in Abb. 6.4 nicht signifikant ändern. Diese energetische Änderung könnte intern teilweise in die Schwingungen umgewandelt werden. Dagegen spricht, dass keine Verschiebung der zentralatomspezifischen Mode zu beobachten ist. (ii) Wie nachfolgend dargestellt, könnte die geringe Verschiebung auch auf das Wachstum der Schicht zurückgeführt werden. Dies könnte unter anderem mit der Ausbildung einer Mode bei  $848\text{ cm}^{-1}$ , die einer Davydov-Aufspaltung zugeordnet wird, zusammenhängen.

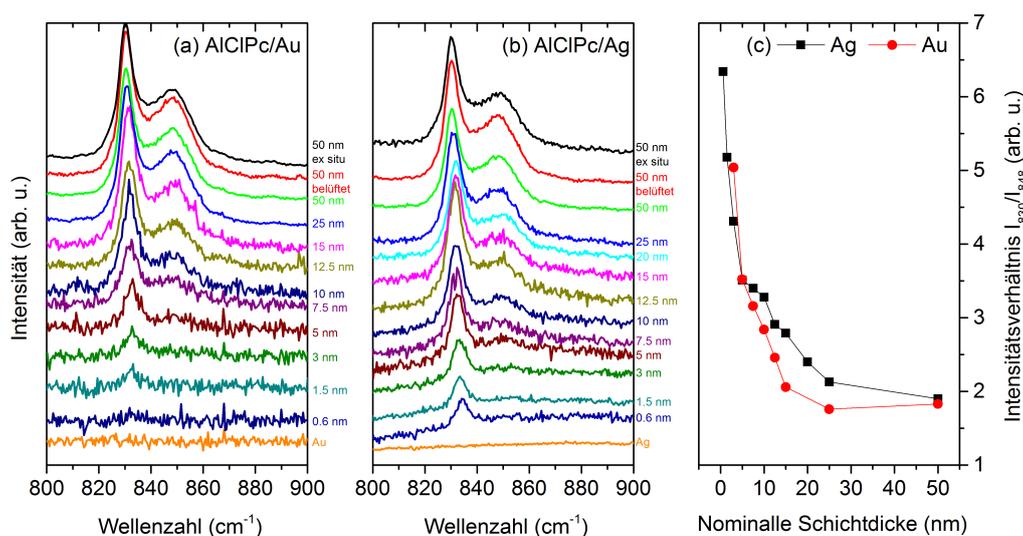


Abbildung 6.11.: Die totalsymmetrische  $A_1$ -Mode bei  $830\text{ cm}^{-1}$  mit ihrer Davydov-Aufspaltungs-Mode bei  $848\text{ cm}^{-1}$  der Schichten auf (a) Au- und (b) Ag-Folie. (c) zeigt den schichtdickenabhängigen Verlauf der Intensitätsverhältnisse der beiden Moden ( $I(830)/I(848)$ ) für AlClPc auf Ag (schwarz) und Au (rot).

Die zentralatomspezifische Mode in Detail III ist aber auf beiden Substraten bei nominellen Schichtdicken von  $0.6\text{ nm}$  zu beobachten. Zusätzlich ist eine kleine Verschiebung der zentralatomspezifischen Mode bei  $1544\text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen zu erkennen. Die Verschiebung beträgt etwa  $-4.0\text{ cm}^{-1}$  und wurde für das System AlClPc/Ag nicht beobachtet.

Ferner ist zu den sehr kleinen Verschiebungen der totalsymmetrischen Moden, die in den Abb. 6.9 und 6.8 in Detail II beobachtet werden, die Zunahme der Bande bei  $848\text{ cm}^{-1}$ , die benachbart zur Mode bei  $830\text{ cm}^{-1}$  liegt, zu erkennen. Die Interpretation dieser Mode als Davydov-Aufspaltung ist in Kap. 5.2.1 bereits diskutiert worden. Abb. 6.11(a, b) zeigt den schichtdickenabhängigen Verlauf detailliert.

Zuerst ist das Signal bei  $830\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten und das Signal bei  $848\text{ cm}^{-1}$  erst bei dickeren Schichten (etwa  $5 - 7.5\text{ nm}$ ) gut zu sehen. Das Verhältnis der beiden Moden kann dabei zur qualitativen Diskussion herangezogen werden. Das Verhältnis

der Peakintensitäten ist als Funktion der Schichtdicke in (c) für AlClPc auf Au- und Ag-Folie dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke wird das Verhältnis kleiner, was der Zunahme der relativen Intensität bei  $848\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Der Abfall ist in beiden Fällen ähnlich. Es sei darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Werte für nominelle Schichtdicken  $< 5\text{ nm}$  am meisten fehlerbehaftet sein können, da die Ausprägung der Mode relativ zur Basislinie gering ist. Ab etwa  $5\text{ nm}$  nomineller Schichtdicke kann die Mode jedoch deutlich beobachtet werden. Vergleicht man diese Beobachtung mit dem Auftreten der Phononenmoden in Abb. 6.9 und 6.8 in Detail I, die bei derselben Schichtdicke zu erkennen ist, so kann aus der Kombination des Auftretens dieser Moden die Ausbildung einer geordneten kristallinen Phase ab einer nominellen Schichtdicke von  $5\text{ nm}$  beobachtet werden. In diesem Zusammenhang scheint es für die beiden untersuchten Systeme AlClPc auf Au und Ag zwei unterschiedliche Möglichkeiten zu geben: (a) Ein Einfluss des Substrates auf die Ausbildung der kristallinen Phase besteht nicht. (b) Der Einfluss der Substrate fällt ähnlich aus. Ein Vergleich mit einem Substrat anderer Natur (etwa einem Isolator) könnte zusätzliche Hinweise liefern.

Nach Beenden der Aufdampfserie im UHV und nach belüften der Kammer wurden erneut Raman-Spektren aufgenommen (Spektren in rot, Abb. 6.9, 6.8). Die Peakpositionen der internen Moden bleiben erhalten, auch die Halbwertsbreiten zeigen keine Änderungen. Dies lässt zunächst darauf schließen, dass die internen Moden keine Beeinflussung durch die Atmosphäre erfahren. Es ist auch kein Phasenübergang zu beobachten, wobei eine Änderung der Phononenbandenstruktur zu erwarten wäre.

Betrachtet man hingegen den Bereich von  $60 - 110\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 6.9 Detail I, so kann man nach dem Belüften eine Vielzahl neuer Moden beobachten, die innerhalb der Spektren im UHV nicht auftreten. Sie sind ebenfalls nicht mit dem konventionellen Raman-Mikroskop zu beobachten, da der Kantenfilter ( $120\text{ cm}^{-1}$ ) des Systems diese abschneidet. Ihr Auftreten legt eine Wechselwirkung zwischen der Schicht und Komponenten der Luft nahe. Wie im Falle von Pentacene beobachtet und in Kap. 9.2.3 noch angesprochen wird, könnte es sich um eine Wechselwirkung mit Wasser handeln.<sup>[184]</sup> Es scheint sich nicht nur um adsorbiertes Wasser zu handeln, da nach erneutem Evakuieren die Moden erhalten bleiben, was darauf deuten würde, dass eine gewisse Diffusion von Wasser in die Schicht wahrscheinlich ist. Eine entsprechende Beobachtung ist auch mit XPS zu machen, wie in den bereits in Abb. 5.6 diskutiert.

### 6.3.2. Molekulare Orientierung auf Ag- und Au-Folie

Da es bei den Schichten von AlClPc auf Ag-Folie zu einer starken Wechselwirkung mit dem Substrat kam, soll an dieser Stelle die Frage nach der Orientierung der Moleküle gestellt werden. Vergleichend soll dabei die Orientierung der Schicht auf Au-Folie diskutiert werden, da die Wechselwirkung zum Substrat dort schwächer ist. Zur Bestimmung der Molekülorientierung wurden NEXAFS und polarisationsabhängige Raman-Spektroskopie angewendet. Die NEXAFS-Messungen wurden am Synchrotron ANKA in Karlsruhe aufgenommen. Die diskutierten Spektren sind den

Cl 2p-Spektren in Abb. 6.5 zuzuordnen.

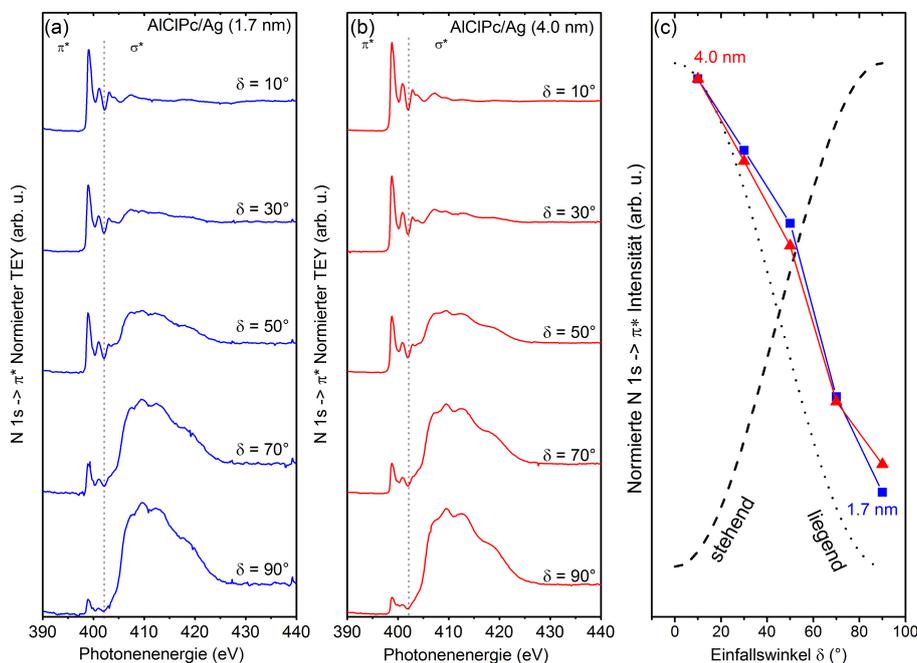


Abbildung 6.12.: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren von AlCIPc-Schichten auf Ag-Folie mit (a) 1.7 nm und (b) 4.0 nm, sowie (c) deren integrale Peakfläche als Funktion des Einfallswinkels der Synchrotronstrahlung.

Zunächst soll die molekulare Orientierung der AlCIPc-Schicht auf Ag diskutiert werden. Die Cl 2p-Spektren in Abb. 6.5(c) zeigen ebenfalls die Spezies B. Der Beitrag von Spezies B zum Cl 2p-Spektrum nimmt in (c) mit zunehmender Schichtdicke stärker ab als in (b). Mögliche Erklärungen für den Unterschied der Verhältnisse in (a) und (b) könnte sein, dass (i) mit einer unterschiedlichen Anregungsenergie gemessen wurde und dabei unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeiten eine Rolle spielen, welche bei diesen Schichtdicken jedoch nicht ausschlaggebend sein sollten. (ii) Dass die Verhältnisse von A:B als Hinweis auf unterschiedlich orientierte Moleküle zu verstehen sind, was im Folgenden diskutiert werden soll.

Abbildung 6.12 zeigt die winkelabhängigen N 1s-NEXAFS-Spektren für die Schichten mit (a) 1.7 nm und (b) 4.0 nm. Die integralen Peakflächen sind in (c) dargestellt. Der winkelabhängige Verlauf der normierten Intensität aus beiden Schichtdickenseerien folgt der Trendlinie für liegende Moleküle und deutet auf ebendiese hin. Dies steht in Einklang mit der Erwartung von liegende Moleküle aus dem Verhältnis A:B. Zieht man die Interpretation aus Ref. [174] heran, so könnten die Beobachtungen der Spezies B und die Winkelabhängigkeit der NEXAFS-Spektren auf liegende Moleküle hindeuten, bei der das Chlor zum Substrat hin orientiert ist.

Die Auswertung der Depolarisationsverhältnisse aus den totalsymmetrischen A<sub>1</sub>-

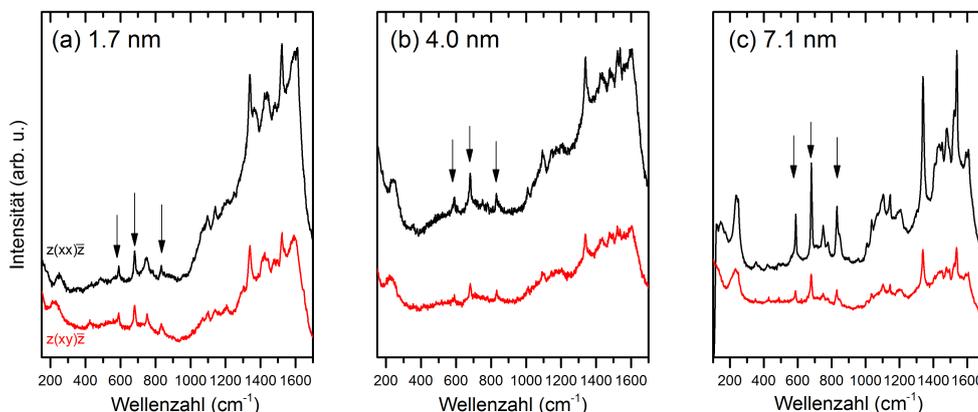


Abbildung 6.13.: Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren von AICIPc/Ag-Schichten mit (a) 1.7 nm, (b) 4.0 nm und (c) 7.1 nm Dicke.

Ringmoden ergibt jedoch widersprüchliche Ergebnisse. Abb. 6.13 zeigt die polarisationsabhängigen Raman-Spektren der Schichten mit (a) 1.7 nm und (b) 4.0 nm die dem ANKA-Experiment zuzuordnen sind, und (c) 7.1 nm, die der finalen Schicht des Experiments in Abb. 6.4(c, d) entsprechen. In diesen Spektren ist der Untergrundbeitrag durch das Ag-Substrat zu sehen. Aus den  $A_1$ -Moden lassen sich Depolarisationsverhältnisse von (a)  $0.71 \pm 0.1$  (1.7 nm), (b)  $0.52 \pm 0.15$  (4.0 nm) und (c)  $0.3 \pm 0.01$  (7.1 nm) bestimmen. Die Depolarisationsverhältnisse  $> 0.33$  liegen dabei deutlich außerhalb der vorhergesagten Werte des azimuthal gemittelten Modells; ihnen lassen sich keine Euler-Winkel zuordnen. Dem Depolarisationsverhältnis von 0.3 könnte aber ein Euler-Winkel von  $80^\circ \pm 5^\circ$  zugeordnet werden, was auf stehende Moleküle hinweist.

Für liegende Moleküle, worauf die winkelabhängigen NEXAFS-Messungen hindeuten, wird ein Depolarisationsverhältnis von 0 erwartet, wie es in Kap. 4.2 und 4.3 für AICIPc auf Au(100) und Au-Folie beobachtet wurde. Grund könnte der vom Ag-Substrat ausgehende SERS-Effekt und die damit verbundenen Oberflächenauswahlregeln sein.<sup>[185]</sup> Ein möglicher SERS-Beitrag wurde bereits bei der Diskussion der schichtdickenabhängigen *in situ*-Raman-Experimente in Abschnitt 6.3.1.2 diskutiert.

In der Literatur wurde berichtet, dass die Depolarisationsverhältnisse starke Veränderungen durch Resonanzphänomene erfahren können und die intrinsische Symmetrie teilweise gestört wird.<sup>[118,121]</sup> Eine mögliche Verstärkung der Intensität in den senkrecht polarisierten Spektren durch das Ag-Substrat und die damit verbundene Überschätzung der Depolarisationsverhältnisse ( $> 0.33$ ) könnte den Widerspruch zu den NEXAFS-Daten erklären. In diesem Fall wäre die Orientierung aus polarisationsabhängigen Raman-Spektren nicht zugänglich. Auch das Depolarisationsverhältnis von 0.3 der Schicht mit 7.1 nm könnte noch durch einen SERS-Beitrag verstärkt sein. Ein Rückschluss auf die (stehende) Orientierung wäre spekulativ, obwohl erwartet

werden kann, dass ein SERS-Beitrag des Substrates mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Es bietet sich ein Vergleich der Depolarisationsverhältnisse der dünnen Schichten mit solchen von dickeren Schichten an. Dazu werden die Depolarisationsverhältnisse der Schichten von AlCIPc aus den *in situ*-Raman-Experimenten mit nominell (a) 50 nm (Schicht-Serie, Abb. 6.9) und (b) 125 nm (on-line, Abb. 6.7) verglichen, abgebildet in Abb. 6.14. Die Bestimmung und Auswertung der mit Pfeilen markierten totalsymmetrischen Moden ergeben für (a)  $\rho(50 \text{ nm}) = 0.35 \pm 0.05$  und (b)  $\rho(125 \text{ nm}) = 0.12 \pm 0.02$ . Daraus lassen sich Kippwinkel von (a)  $\theta(50 \text{ nm}) = 90^\circ \pm 10^\circ$  und (b)  $\theta(125 \text{ nm}) = 57^\circ \pm 15^\circ$  bestimmen.

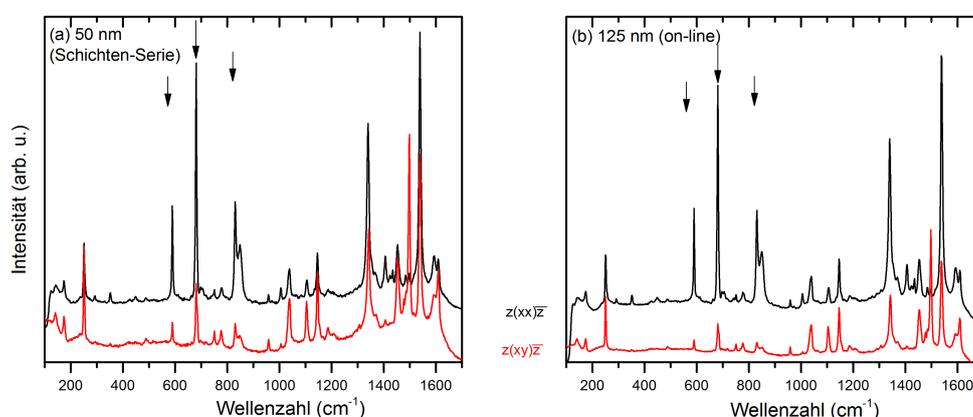


Abbildung 6.14.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von AlCIPc-Schichten auf Ag-Folie mit nominellen Schichtdicken von (a) 50 nm und (b) 125 nm. Die Spektren in (a) gehören zu dem Film der experimentellen Serie bezüglich Abb. 6.9, die Spektren in (b) der kontinuierlichen Aufdampfserie in Abb. 6.6.

Eine stehende Orientierung scheint bei dickeren Schichten mit nominell 50 nm die bevorzugte zu sein, worauf die Depolarisationsverhältnisse in (a) hinweisen. Es könnte jedoch auch möglich sein, dass hier ebenfalls ein SERS-Beitrag vorliegt, da bei dickeren Schichten zumeist Depolarisationsverhältnisse von nahe 0.1 beobachtet werden. Das bei noch dickeren Schichten (125 nm) erhaltene Depolarisationsverhältnis von 0.12 deutet darauf hin, dass sich keine bevorzugte Orientierung ausbildet oder eine Mischung unterschiedlich orientierter Moleküle zu bestehen, was man auch für solche Schichten erwartet.

In Abb. 6.15 sollen nun die molekularen Orientierungen der einzelnen Experimente auf Au-Folie diskutiert werden. Die polarisationsabhängigen Raman-Spektren entsprechen dabei in (a) dem XPS-Experiment aus Abb. 6.4(a, b), in (b) dem Schicht-für-Schicht-Experiment aus Abb. 6.10 und in (c) dem kontinuierlich aufwachsenden Film aus Abb. 6.8. Es sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, dass die polarisati-

onsabhängigen Raman-Spektren *ex situ* am Raman-Mikroskop gemessen wurden.

Die Bestimmung und Auswertung der mit Pfeilen markierten totalsymmetrischen Moden und ihres Depolarisationsverhältnisses erfolgt nach dem Modell von Loudon unter Anwendung von Euler-Koordinaten. Die Depolarisationsverhältnisse ergeben

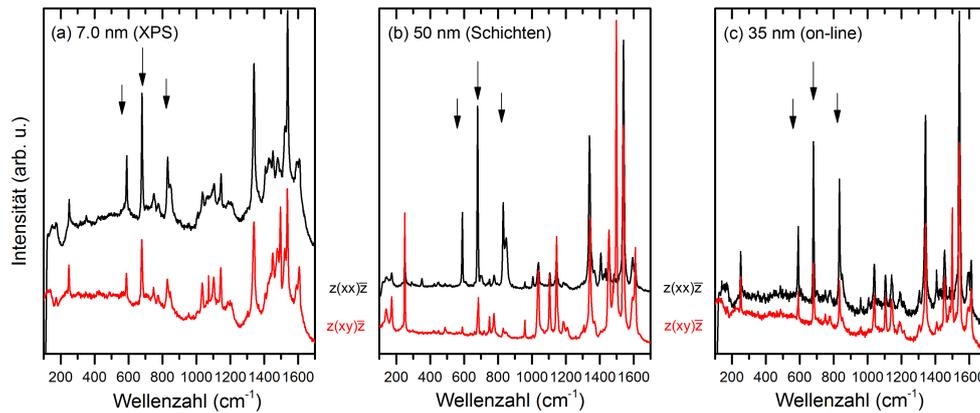


Abbildung 6.15.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von AlClPc-Schichten auf Au-Folie mit nominellen Schichtdicken von (a) 7.0 nm, (b) 50 nm und (c) 35 nm. Die Spektren in (a) gehören zu dem Film des XPS-Experiments aus Abb. 6.4(a, b), die in (b) können der experimentellen Serie bezüglich Abb. 6.10, die Spektren in (c) der kontinuierlichen Aufdampfserie in Abb. 6.8 zugeordnet werden.

sich für (a)  $\rho(7.0 \text{ nm}) = 0.31 \pm 0.07$ , (b)  $\rho(50 \text{ nm}) = 0.2 \pm 0.1$  und (c)  $\rho(35 \text{ nm}) = 0.39 \pm 0.1$ . Daraus lassen sich Kippwinkel relativ zur Substratoberfläche von (a)  $\theta(7.0 \text{ nm}) = 85^\circ \pm 10^\circ$ , (b)  $\theta(50 \text{ nm}) = 67^\circ \pm 15^\circ$  und (c)  $\theta(35 \text{ nm}) = 90^\circ \pm 15^\circ$  bestimmen.

Während im Falle der 7.0 nm dicken Schicht die Depolarisationsverhältnisse auf deutlich aufrecht stehende Moleküle hinweisen, so trifft dies während der Schicht-für-Schicht-Untersuchung nicht mehr zutreffend; dennoch weisen die Euler-Winkel auf tendenziell mehr aufrecht stehende Moleküle hin. Die Schicht des on-line-Wachstums zeigt zwar größere Verhältnisse, diese deuten aber dennoch auf stehende Moleküle hin. Für dünnere Schichten auf Au-Folie wurden bei NEXAFS-Experimenten liegende Moleküle gefunden (Kap. 4.3). Ähnlichkeiten in Bezug auf die Vorzugsorientierung zum AlClPc/Ag-System sind vorhanden. Die an dicken Schichten erhaltenen Depolarisationsverhältnisse deuten darauf hin, dass keine Vorzugsorientierung vorliegt.

## 6.4. Diskussion

Vorgestellt wurde das Wachstum von AlClPc-Schichten auf Ag und Au. Dabei wurden die Untersuchungen mittels eines neu aufgebauten *in situ*-Raman-Setups durchge-

führt und ein Vergleich zu XPS-Experimenten gezogen. Die Abschwächung der Substratintensitäten in den XPS-Übersichtsspektren deutet dabei auf ein Stranski-Krastanov-Wachstum hin. Während der Präparation von inkrementell abgeschiedenen Schichten von AlClPc auf Ag-Folie konnte eine zweite Cl 2p-Spezies an der Grenzfläche beobachtet werden. Mit zunehmender Schichtdicke erscheint das Signal der eigentlich erwarteten Spezies, während eine solche Spezies im Fall von schichtdickenabhängigen XPS-Messungen auf Au nicht zu beobachten ist. Daraus wurde geschlossen, dass eine schwache Wechselwirkung zum Au-Substrat vorliegt (Physisorption) und eine starke zu Ag (charge-transfer-screening).

Mittels NEXAFS wurde eine bevorzugt liegende Konfiguration der AlClPc-Moleküle auf Ag gefunden, wobei das Chlor zum Substrat hin orientiert ist. Die Depolarisationsverhältnisse aus polarisationsabhängigen Raman-Spektren für dünne Schichten scheinen indes durch einen möglichen SERS-Beitrag verändert, worauf Hinweise in den *in situ*-Raman-Spektren der inkrementell abgeschiedenen Schichten gefunden wurden. Es lassen sich keine Rückschlüsse auf die Molekülorientierung machen.

Die Beobachtung der Ausbildung der kristallinen Phase war durch *in situ*-Raman-Spektroskopie ebenfalls verfolgbar. Dabei scheint es keinen signifikanten Unterschied auf den Ag- und Au-Substraten zu geben, da der schichtdickenabhängige Verlauf des Verhältnisses der Moden bei  $832\text{ m}^{-1}$  und  $848\text{ m}^{-1}$ , welcher indirekt Hinweise auf die Ausbildung der kristallinen Phase gibt, auf beiden Substraten ähnlich ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung der Phononenmoden und den Beobachtungen der *in situ*-UV/vis-Messungen.

## 6.5. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Schichten von AlClPc auf Ag und Au präpariert und mittels XPS und *in situ*-Raman-Spektroskopie als Funktion der Schichtdicke untersucht:

- Mit der erfolgreich aufgebauten *in situ*-Raman-Sonde wurden erste Schichten hergestellt und im Vergleich mit XPS diskutiert.
- Die *in situ*-Raman-Spektren deuten darauf hin, dass bereits ML untersucht werden können.
- Es wurde gezeigt, dass das on-line-Wachstum der Schichten mittels *in situ*-Raman-Spektroskopie verfolgt werden kann.
- Die Präparation wurde mittels XPS für das Raman-Experiment verifiziert.
- *In situ*-UV/vis-Spektroskopie wurde für AlClPc/SiO<sub>2</sub> durchgeführt und das Wachstum von amorphen Bilayern beobachtet.
- Die Abschwächung der XPS-Intensitäten deutet für beide Substrate auf ein Stranski-Krastanov-Wachstum hin.

- Auf Ag ist eine Wechselwirkung des Chlor zu beobachten, was auf ein mögliches charge-transfer-screening hindeutet, während im Fall von Au ein solcher Effekt nicht auftritt.
- Dies ist insofern relevant, da Grenzflächeneigenschaften wie Charge-Transfer-Prozesse in organischer Elektronik betroffen sein könnten.
- Es konnte zusätzlich die schichtdickenabhängige Intensitätszunahme der Davydov-Aufspaltung beobachtet und in Zusammenhang mit der Ausbildung der kristallinen Phase der Phononenbandenausbildung gesetzt werden.
- Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass im Falle von Ag ein SERS-Effekt zur Intensität beiträgt und eine Abschätzung der Molekülorientierung stört.
- Mittels NEXAFS wurden bevorzugt liegende Moleküle für dünne Schichten auf Ag beobachtet, wobei das Chlor zum Substrat hin orientiert ist. Dickere Schichten auf Ag und Au zeigen hingegen wenig geordnete Filme.

# 7. Anwesenheit elektrischer Felder während des Pc-Filmwachstums

## 7.1. Motivation

Die Präsenz eines äußeren elektrischen Feldes kann eine Kraft  $\mathbf{F}$  auf Ionen, permanente Dipolmomente oder konjugierte  $\pi$ -Systeme ausüben. Diese Kraft, die durch das elektrische Feld entsteht, kann dabei die molekulare Orientierung und das Wachstum beeinflussen. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes während einer PLD-Präparation auf amorphen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde  $\text{LiNbO}_3$  orientiert abgeschieden.<sup>[186]</sup> Mit Hexa(p-n-dodecylphenyl)hexabenzocoronene wurde aus Lösung durch drop-coating zwischen zwei Elektroden eine hochgeordnete Struktur erzeugt, wobei sich uniaxial ausgerichtete Domänen ausbildeten.<sup>[187]</sup> Für im UHV abgeschiedenes TiOPc auf Saphir konnte eine stehende Konfiguration beobachtet werden.<sup>[33]</sup> Es ist jedoch nicht bekannt, in welche Feldrichtung sich diese Moleküle orientieren und wie das Wachstum im Detail ausfällt. Im Vergleich zu TiOPc soll hier das polare Moleküle AlClPc beispielhaft diskutiert werden.<sup>[15]</sup>

## 7.2. Grundlegende Betrachtungen

$\pi$ -konjugierte Systeme, zu denen auch die Phthalocyanine gehören, können durch elektrische Felder polarisiert und dadurch wird ein elektrisches Dipolmoment erzeugt, welches mit dem Feld wechselwirkt. Zusätzlich zu diesem induzierbaren Dipolmoment planarer Phthalocyanine ( $D_{4h}$ ) besitzen die nicht planaren Phthalocyanine der Punktgruppe  $C_{4v}$  auch ein permanentes Dipolmoment. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden: (a) Ein Drehmoment wird durch ein induziertes Dipolmoment erzeugt. (b) Es wird ein Drehmoment  $\mathbf{M}$  mit Wirkung auf das permanente Dipolmoment durch das homogene elektrische Feld erzeugt. Diese beiden Fälle sollen nun getrennt betrachtet und die stabilsten Konfigurationen aufgezeigt werden.

**Induziertes Dipolmoment:** Für das Drehmoment  $\mathbf{M}$  und die potentielle Energie  $E_{pot}$  gilt:

$$\underline{M} = \underline{\mu} \times \underline{E} \quad (7.1)$$

$$E_{pot} = -\underline{\mu} \times \underline{E} \quad (7.2)$$

Handelt es sich dabei um ein induzierbares Dipolmoment, so kann dies für die Ringebene mit

$$\underline{\mu}_{ind} = \underline{\alpha} \cdot \underline{E} \quad (7.3)$$

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

beschrieben werden. Da die Richtungen x und y in der Ringebene symmetrieäquivalent sind, gilt  $\alpha = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ , und das Drehmoment zu

$$\underline{M}_1 = (\underline{\alpha} \cdot \underline{E}) \times \underline{E} \quad (7.5)$$

$$(7.6)$$

ergibt. Auflösen führt zu

$$\underline{M}_1 = \begin{pmatrix} e_x & e_y & e_z \\ \alpha E_x & \alpha E_y & 0 \\ E_x & E_y & E_z \end{pmatrix} \quad (7.7)$$

Zur Bestimmung, wann die stabilste Konfiguration vorliegt, wird die Determinante von  $\underline{M}_1$  gebildet und 0 gesetzt:

$$\det(\underline{M}_1) = \underline{e}_x(\alpha E_y E_z) - \underline{e}_y(\alpha E_x E_z) = \alpha E_z(\underline{e}_x E_y - \underline{e}_y E_x) \quad (7.8)$$

Daraus resultieren zwei mögliche Lösungen für  $\underline{M} = 0$ :

- $\underline{M} = 0$  für  $\alpha E_z = 0$
- $\underline{M} = 0$  für  $E_y = E_x = 0$

Im ersten Fall ergibt sich ein Minimum, wenn das elektrische Feld parallel zur Ringebene und im zweiten, wenn das Feld orthogonal, also in z-Richtung, steht. Erstgenanntes ist dabei stabiler.

**Permanentes Dipolmoment:** Besteht ein permanentes Dipolmoment in z-Richtung, gilt für dieses

$$\underline{M}_2 = \underline{\mu} \times \underline{E} \quad (7.9)$$

$$\underline{\mu} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu_z \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

und weiter aufgelöst folgt

$$\underline{M}_2 = \begin{pmatrix} e_x & e_y & e_z \\ 0 & 0 & \mu_z \\ E_x & E_y & E_z \end{pmatrix} \quad (7.11)$$

$$\det(\underline{M}_2) = -\underline{e}_x(\mu_z E_y) + \underline{e}_y(\mu_z E_x) = -\mu(\underline{e}_x E_y - \underline{e}_y E_x) \quad (7.12)$$

Daraus ergibt sich nur ein Minimum für  $E_y = E_x = 0$ , wenn das Feld entlang des permanenten Dipolmoments in z-Richtung orientiert ist.

**Gesamtmoment:** Für planare Phthalocyanine ist nur das induzierte Feld, der zuerst diskutierte Fall, relevant. Für die nicht planaren Phthalocyanine mit einem permanentem Dipolmoment muss das Gesamtmoment  $M_{tot}$  betrachtet werden, wobei

$$\underline{M}_{tot} = \underline{M}_1 + \underline{M}_2 \quad (7.13)$$

$$\underline{M}_{tot} = \alpha E_z (\underline{e}_x E_y - \underline{e}_y E_x) - \mu (\underline{e}_x E_y - \underline{e}_y E_x) \quad (7.14)$$

$$\underline{M}_{tot} = (\alpha E_z - \mu) (\underline{e}_x E_y - \underline{e}_y E_x) \quad (7.15)$$

Daraus resultieren wieder zwei mögliche Lösungen für  $\underline{M} = 0$ :

- $\underline{M} = 0$  für  $\alpha E_z = \mu$
- $\underline{M} = 0$  für  $E_y = E_x = 0$

Die Einstellmöglichkeit ist dabei die orthogonale Orientierung der Ringebene zum Feld, wenn das Feld in Richtung des Dipolmoments steht. Zu erwarten ist, dass das Feld einen Einfluss durch ein Drehmoment ausübt, welches einen Einfluss auf die molekulare Orientierung im elektrischen Feld haben kann.

Allerdings muss in diesem Fall zusätzlich zum elektrischen Feld die thermische Energie berücksichtigt werden, die entgegengesetzt wirkt. Entnimmt man die elektrischen Dipolmomente aus quantentheoretischen Rechnungen, Tab. 4.1, sowie die Feldstärke aus Kap. 3.1.1 mit  $1.4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ , so ergibt sich<sup>[188]</sup>

$$\alpha = \frac{\mu E}{kT} = 4.1 \cdot 10^{-3} \quad (7.16)$$

$$W(\alpha) = \frac{1 - e^{-\alpha}}{e^{-\alpha} + e^{\alpha}} = 0.5013 \quad (7.17)$$

bei Raumtemperatur. Dabei ist  $\alpha$  die Energie des Feldes bezogen auf die thermische Energie und  $W(\alpha)$  der Erwartungswert (oder Orientierungsparameter) der Moleküle, deren Dipolmomente bevorzugt in stabiler Konfiguration orientiert sind.<sup>[188]</sup> Bei Raumtemperatur wird erwartet, dass nur etwa die Hälfte aller Moleküle in Feldrichtung orientiert sind. Erhöht man die Temperatur auf  $200^\circ\text{C}$ , so reduziert sich der Anteil auf 0.5008, was eigentlich zu einer nicht signifikant messbaren Änderung beitragen sollte. Würde man hingegen die Probe auf 1K abkühlen, so wäre der Anteil, bei bisher gleichbleibendem elektrischen Feld auf 0.8257 angestiegen. Man erwartet, dass mit Abkühlen der Probe der Anteil der durch das Feld orientierten Moleküle steigt. Durch die Erhöhung der elektrischen Feldstärke von  $1.4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  auf  $1.4 \text{ MV}\cdot\text{mm}^{-1}$  würde ein Orientierungsgrad von 0.9835 erreicht. Der Einfluss gegenüber der thermischen Energie kann durch Abkühlung oder Felderhöhung gesteigert werden.<sup>[188]</sup>

### 7.3. Orientierung nach Schichtwachstum bei Anwesenheit elektrischer Felder

Die polaren Phthalocyanine AlCIPc und GaCIPc besitzen im Gegensatz zum planaren MnPc noch zusätzlich zum induzierbaren ein permanentes Dipolmoment. Die Dipolmomente der beiden Moleküle sind in Tab. 4.1 angegeben. Wie bereits diskutiert, würde man einen Orientierungsparameter von 0.5 bei Raumtemperatur erwarten.<sup>[188]</sup>

Aus Kap. 4 ist bekannt, dass in Abwesenheit von elektrischen Feldern ungeordnete Strukturen ohne bevorzugte Orientierung auf ITO-bedecktem SiO<sub>2</sub> wachsen. Nachfolgend soll hier AlCIPc stellvertretend für die polaren Pcs diskutiert werden, wobei im Falle von GaCIPc analoge Ergebnisse erhalten und daher nicht gesondert diskutiert werden. Die nominelle Schichtdicke für die präparierten Filme beträgt 25 nm, wobei das Substrat Temperaturen von 25°C und 200°C besitzt. Typische Spektren verschiedener Messpunkte und Kontrollstellen sind in Abb. 7.1 dargestellt. Die Teilspektren (a) und (b) sind ausgewählte Spektren verschiedener Punkte entlang des Bereiches, in welchem während des Aufdampfens das elektrische Feld herrscht. Teil (c) zeigt einen Referenzpunkt aus dem Bereich, in welchem das elektrische Feld

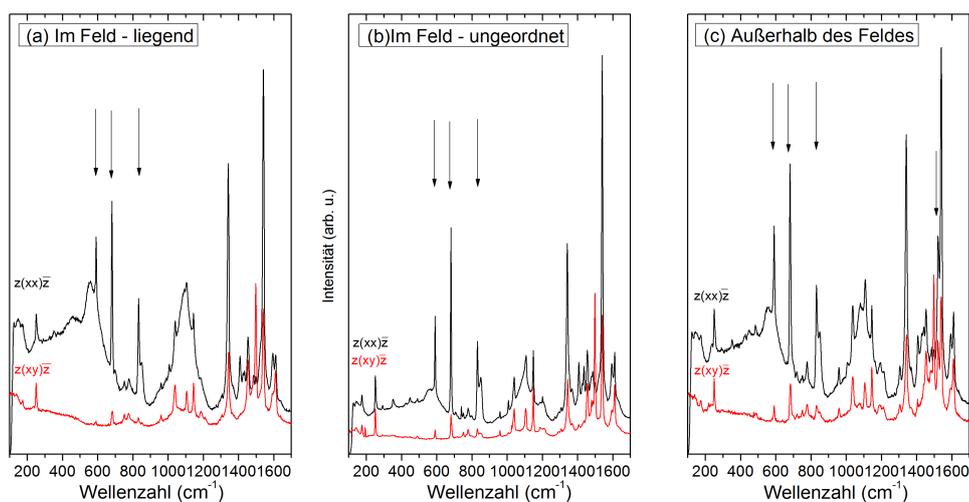


Abbildung 7.1.: AlCIPc mit 25 nm nomineller Schichtdicke, aufgedampft im und ohne elektrisches Feld mit verschiedenen molekularen Orientierungen: (a) liegend, (b) ungeordnet und (c) außerhalb, zwischen zwei gleichartigen Elektroden als Referenz.

abwesend war. Die Referenzmessungen auf den Gold-Elektroden, auf denen eine ungeordnete Struktur gefunden wurde, sind hier nicht gezeigt (Beschreibung vgl. Abb. 3.6 oder Ref. [15, 33]). Die Beschreibung der molekularen Orientierung erfolgt in Euler-Koordinaten nach dem Modell von Aroca.

Es wurden verschiedene molekulare Orientierungen gefunden. Innerhalb des Feld-

bereiches wurden Depolarisationsverhältnisse der totalsymmetrischen Moden bei 590, 680 und 832  $\text{cm}^{-1}$  von  $\rho$  nahe 0 (Abb. 7.1(a)) und ungefähr  $\rho = 0.1$  (Abb. 7.1(b)) bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass liegende und ungeordnete Bereiche in Domänen vorliegen.

Aus den Überlegungen in Kap. 7.2 werden mehrere stabile Konfigurationen erwartet: (i) Eine Orientierung des permanenten Dipolmoments in Feldrichtung (stehend). (ii) Eine liegende Ausrichtung, wobei die Ringebene parallel zur Substratoberfläche liegt. (iii) Eine stehende, azimutale Orientierung, bei der die Ringebene parallel zur Substratnormalen ausgerichtet ist. Prinzipiell ist eine Mischung der beschriebenen Ausrichtungen möglich.

Dabei scheint in diesem Fall die liegende Ausrichtung (ii) der Ringebene zum elektrischen Feld die stabilere Konfiguration zu sein, wobei die Feldstärke nicht ausreichend ist, um das permanente Dipolmoment in Feldrichtung azimutal zu orientieren, wie auch in der Literatur für TiOPc bekannt ist.<sup>[15,33]</sup> Wenn kein Feld zwischen den Elektroden besteht, so verhält sich das Filmwachstum analog zu einem reinen  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  - Substrat, da ungeordnete Strukturen aufwachsen. Dies ist vergleichbar mit den bereits diskutierten Ergebnissen, etwa in Kap. 4.4.

Interessanterweise unterscheidet sich jedoch der Film in seiner Polymorphie. Während im Bereich, in dem das elektrische Feld vorherrscht die häufig auftretende triklin Modifikation vorliegt, scheint in dem Bereich, in dem kein elektrisches Feld während des Aufdampfens bestand auch ein signifikanter Anteil einer monoklinen Modifikation zu bestehen. Dies kann aus der Präsenz der  $B_1$ -Mode bei 1524  $\text{cm}^{-1}$ , in Abb. 7.1(c) mit einem Pfeil markiert, interpretiert werden, wie bereits Aroca et al. gezeigt haben.<sup>[112]</sup> Bei anderen  $B_1$ -Moden kann eine solche benachbarte Mode nicht beobachtet werden. Der Vergleich der Intensitäten der Mode bei 1538  $\text{cm}^{-1}$  und der bei 1524  $\text{cm}^{-1}$  lässt auf ein Verhältnis von etwa 2:1 schließen.

Für Pcs der Punktgruppe  $C_{4v}$  in einer triklinen Modifikation mit zwei Molekülen in der Elementarzelle sind zwei Lagesymmetrien möglich:  $C_i$  und  $C_1$ . Im ungestörten Fall muss die Symmetrie mit der Symmetrie des freien Moleküls oder mit einer seiner Untergruppen übereinstimmen, welche im Fall von Pcs  $C_1$  darstellt. Dabei spalten alle Signale in eine  $A_g$ - und  $A_u$ -Mode auf, es wären also Dubletts zu erwarten. Da jedoch  $A_u$ -Moden Raman-inaktiv sind, ist im triklinen Fall nur eine Mode erkennbar, was auch der experimentellen Beobachtung in den Teilspektren (a) und (b) entspricht. Für monokline Modifikationen, mit vier Molekülen in der Einheitszelle in der Lagesymmetrie  $C_1$  mit der Faktorgruppe  $C_{2h}$  würde die Davydov-Auspaltung in A- und B-Symmetrien erfolgen, welche beide Raman-aktiv sind. Ähnliches wurde bei TiOPc beobachtet.<sup>[33,63]</sup>

Bei MnPc, aufgedampft in Anwesenheit eines elektrischen Feldes, wurde eine andere molekulare Orientierung als bei AlClPc gefunden. Abb. 7.2 zeigt typische polarisationsabhängige Raman-Spektren von MnPc (a) im Bereich mit Anwesenheit eines Feldes und (b) im Kontrollbereich ohne Anwesenheit eines Feldes. Die nominelle Schichtdicke beträgt auch hier etwa 25 nm. Zur Auswertung wurden die

totalsymmetrischen Moden bei 592, 677 und 820  $\text{cm}^{-1}$  verwendet. Bei Anwesenheit

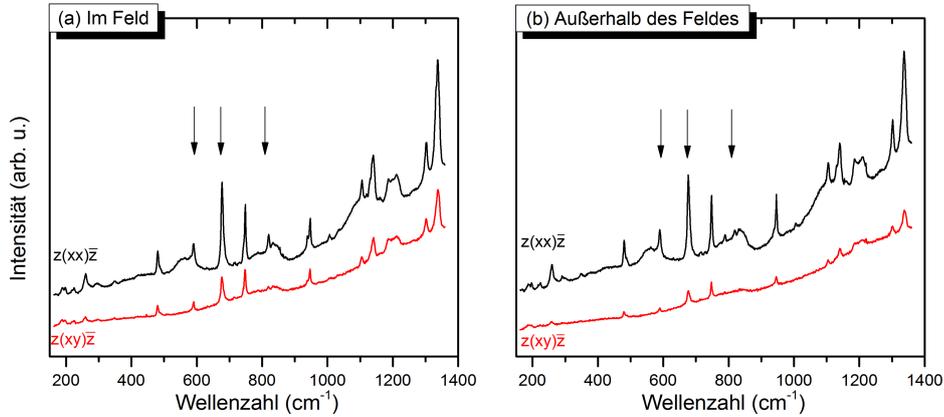


Abbildung 7.2.: MnPc aufgedampft in Anwesenheit (a) und in Abwesenheit (b) eines elektrischen Feldes mit 25 nm nomineller Schichtdicke mit molekularen Orientierungen: (a) stehend und (b) ungeordnet.  $\lambda_{ex} = 633 \text{ nm}$ .

eines elektrischen Feldes sind Depolarisationsverhältnisse von  $\rho = 0.32$  und ohne Feld von  $\rho = 0.13$  zu beobachten. Daraus lassen sich Kippwinkel von  $\theta = 88^\circ$  bzw.  $\theta = 59^\circ$  berechnen, welche im erstgenannten Fall auf stehende Moleküle und im letzteren Fall auf ein ungeordnetes System hindeuten können. Vergleicht man dies nun mit Kippwinkeln aus Kap. 5.4.2 für MnPc auf ITO, so unterscheiden sich die Orientierungen deutlich.

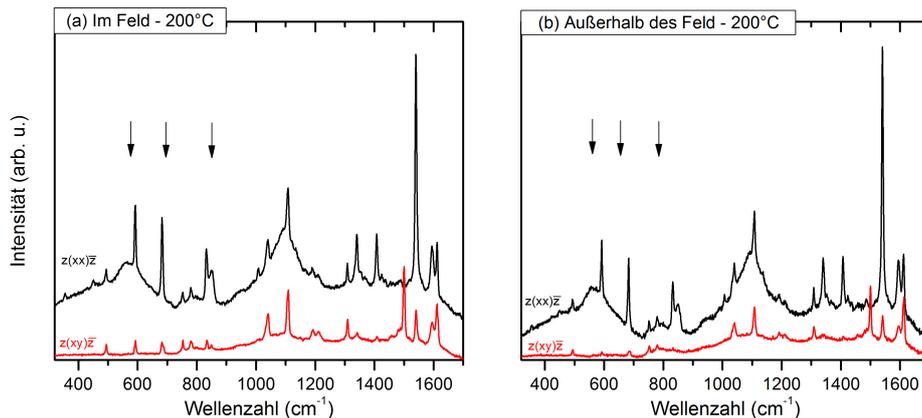
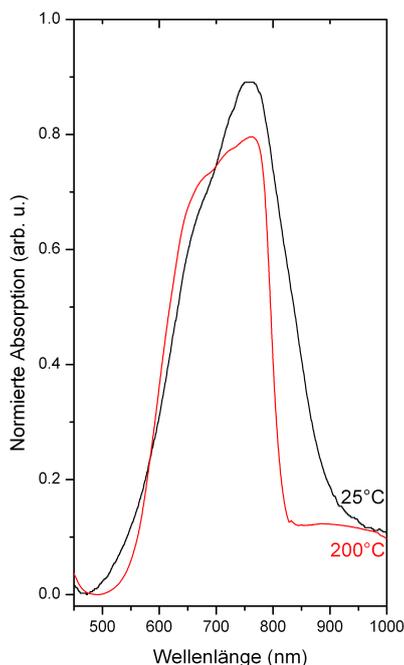


Abbildung 7.3.: AlClPc mit 25 nm nomineller Schichtdicke, aufgedampft (a) im und (b) ohne elektrisches Feld bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$ .

Während die Depolarisationsverhältnisse auf ITO wenig geordnete Strukturen

entsprechen, übereinstimmend mit den Werten, die hier bei Abwesenheit eines Feldes gefunden wurden, so deuten die Depolarisationsverhältnisse bei Anwesenheit eines Feldes auf mehr aufrecht stehende Moleküle hin. Das elektrische Feld scheint damit auch signifikanten Einfluss auf Pc-Systeme mit induzierbarem Dipolmoment zu haben, wie etwa eine theoretische Betrachtung in Kap. 7.2 nahe legt. Während bei Schichten von AlClPc und GaClPc tendenziell liegende Moleküle gefunden wurden, so treten bei MnPc-Schichten mehr aufrecht stehende Moleküle auf. In Abwesenheit eines Feldes stimmen die Depolarisationsverhältnisse und damit die abgeleiteten Euler-Winkel der einzelnen Moleküle überein. Verschiedene Modifikationen wurden für MnPc nicht gefunden.

Erhöht man die Temperatur des Substrates auf 200°C, um die thermische Beweglichkeit der ankommenden Moleküle zu erhöhen, so deuten die gewonnenen Depolarisationsverhältnisse der Raman-Spektren von AlClPc im Feld auf stehende Moleküle hin. Abb. 7.3 zeigt entsprechende Raman-Spektren im Feld sowie die interne Referenz, in deren Bereich zum Zeitpunkt des Aufdampfens kein Feld bestand. Die Depolarisationsverhältnisse betragen im Feld für die totalsymmetrischen Moden  $\rho = 0.22 - 0.29$  mit Euler-Kippwinkeln  $\theta$  von 70° - 80° und außerhalb  $\rho = 0.08 - 0.1$ , was einem mittleren Winkel von 50° - 55° entspricht. Die Winkel sind damit vergleichbar zu den Werten von MnPc, welches jedoch bei einer Substrattemperatur von 25°C präpariert ist.



Hier wurde das gemittelte Modell verwendet, da keine Hinweise auf eine Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses vorliegen. Der Effekt ist vergleichbar mit TiOPc im Feld mit Saphir als Substrat.<sup>[33]</sup> Die ungeordnete Struktur in Abwesenheit des elektrischen Feldes ähnelt dem Fall der Abscheidung bei Raumtemperatur oder auf blanken SiO<sub>2</sub>-Substraten. Der Effekt ist jedoch gegenläufig zum theoretischen Modell, das bei einer Erhöhung der Temperatur eigentlich einen geringeren Orientierungsparameter erwarten lässt.

Abbildung 7.4.: UV/vis-Spektren von AlClPc-Schichten ohne Feld, welche bei 25°C und 200°C Substrattemperatur hergestellt wurden.<sup>[15]</sup>

Dies lässt auch eine Abschätzung der Energie des elektrischen Feldes gegenüber der thermischen Energie gemäß Gl. (7.17) erwarten. In diesem Fall scheint es sich

um einen gemischten Effekt zu handeln. Zum Einfluss des elektrischen Feldes auf den permanenten Dipol, welcher nicht zwangsläufig der Haupteinflussfaktor sein muss, kann zusätzlich die Molekül-Substrat- und Molekül-Molekül-Wechselwirkung berücksichtigt werden.

Wäre das elektrische Feld der größere Einflussfaktor, so würde man eine bevorzugte Orientierung des permanenten Dipols in Feldrichtung erwarten, also die molekulare  $z$ -Achse parallel zum Feld. Dabei würde man vermutlich eine Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses beobachten, was man allerdings nicht tut. Die Messungen deuten somit auf eine statistische, azimuthal gemittelte Verteilung der Dipolmomente hin. Daher könnten die verschiedenen Wechselwirkungen Triebkraft sein, etwa die  $\pi$  -  $\pi$ -Wechselwirkungen der Moleküle untereinander.

Diese sind in den UV/vis-Spektren in Abb. 7.4 durch Davydov-Aufspaltung ersichtlich, die ähnlich zu bereits in der Literatur berichteten Spektren erscheinen.<sup>[33, 189–191]</sup> Im Falle von MnPc, welches bei einer Substrattemperatur von 200°C abgeschieden wurde, sind bei An- und Abwesenheit eines Feldes Depolarisationsverhältnisse von  $\rho = 0.1 - 0.14$  gefunden worden und als ungeordnete Schichten interpretiert. Dies deutet darauf hin, dass die zusätzliche thermische Energie des Substrats einen ausrichtenden Effekt des elektrischen Feldes auf die induzierbaren Dipolmomente bei MnPc stört und so insgesamt keine Vorzugsorientierung entsteht.

Da es experimentell nicht möglich war, UV/vis-Spektren zwischen den Elektroden zu erhalten, wurden Schichten bei entsprechenden Temperaturen auf blanken Substraten hergestellt. Der Unterschied zwischen den UV/vis-Spektren in Abb. 7.4 ist in ihrer Breite zu erkennen. Beide Spektren zeigen dabei Davydov-Aufspaltung, worauf die Verbreiterung der Q-Bande hindeutet.<sup>[192]</sup> Durch Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass die bei 25°C und 200°C hergestellten Filme eine triklinen Phase besitzen.<sup>[15]</sup> Es wird berichtet, dass Temperaturen  $> 150^\circ\text{C}$  zu triklinen Modifikationen führen können, während kleinere Temperaturen bevorzugt amorphe Phasen bilden.<sup>[189]</sup> Die

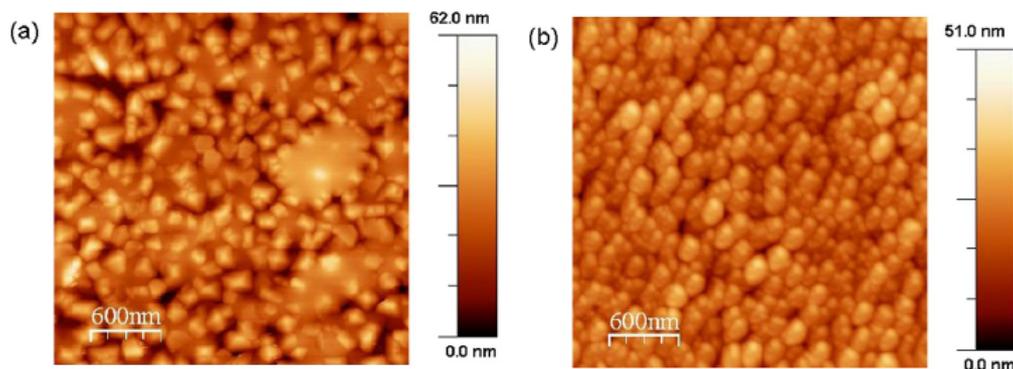


Abbildung 7.5.: AFM-Messungen der Schicht, präpariert bei 200°C mit (a) und ohne (b) Feld.<sup>[15]</sup>

meisten UV/vis-Spektren, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, stammen von Schichten, die bei Raumtemperatur auf  $\text{SiO}_2$ -Substraten präpariert wurden und ähnliche Bandenstrukturen zeigen, was auf triklone Modifikationen schließen lässt.

Der Einfluss von Temperatur auf die Modifikation kann dabei auch Einfluss auf die Oberflächenmorphologie besitzen, was bereits schon für TiOPc gezeigt werden konnte.<sup>[33]</sup> Um diesen Einfluss fortführend zu diskutieren, wurden AFM- und Raman-Rastermessungen angewendet. Die AFM-Messungen sind in Abb. 7.5 dargestellt. Die bei  $200^\circ\text{C}$  hergestellten Strukturen zeigen deutlich, dass das elektrische Feld auch einen Einfluss auf die Morphologie ausübt. Ist kein Feld während des Wachstums präsent, so bildet sich eine Mischung ungeordneter Kristallite mit einer mittleren Rauigkeit von 2.2 nm. Die Strukturen sind eher eckig und sehen tendenziell eher kastenförmig aus, ganz im Gegensatz zu den Strukturen, die während der Anwesenheit eines Feldes ausgebildet werden. Diese sind eher rund und die Strukturen erscheinen geordnet und dichter nebeneinander. Ähnliche Strukturen und Morphologien wurden bereits vorgestellt (etwa in Abb. 5.15). Die mittlere Rauigkeit ist hier mit einem RMS-Wert von 1.7 nm um knapp 23% geringer.

Ein vergleichbares Bild liefern die Raman-Rastermessungen von AlClPc mit und ohne Feld in Abb. 7.6, in welcher die relativen Intensitäten in  $25 \times 25 \mu\text{m}$  abgebildet sind. Vergleicht man Abb. 7.6(b), mit dem Raster auf ITO aus Abb. 4.7(b), so können Ähnlichkeiten festgestellt werden. Der Großteil des Film befindet sich

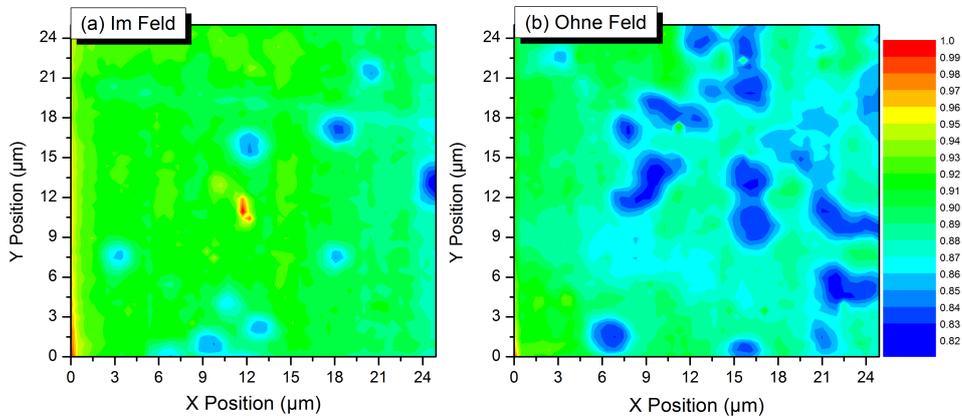


Abbildung 7.6.: Ramanrastrermessungen von AlClPc, gewachsen mit (a) und ohne (b) Anwesenheit eines elektrischen Feldes.

im relativen Intensitätsbereich von 0.8 - 0.9. Auf  $\text{SiO}_2$  bilden sich ähnlich wie auf ITO unterschiedliche lokale Schichtdicken, sodass in diesem Bereich ebenfalls der Haupteinfluss durch das Substrat ausgeübt wird. Dies zeigt, dass im Vergleich zu den AFM-Messungen die ungeordnete Mischung ebenfalls auf größerer Skala vorherrscht. Anders ist dies hingegen bei Anwesenheit eines Feldes. Es sind zwar noch immer kleinere ungeordnete Bereiche  $< 0.9$  sichtbar, jedoch ist die Schichtdicke insgesamt deutlich homogener als ohne Anwesenheit eines Feldes. Teilabbildung (b) erscheint

anhand der Skala deutlich homogener, was möglicherweise auch durch die geordneten Strukturen, die in den AFM-Messungen Abb. 7.5(b) zu sehen sind, beeinflusst wird.

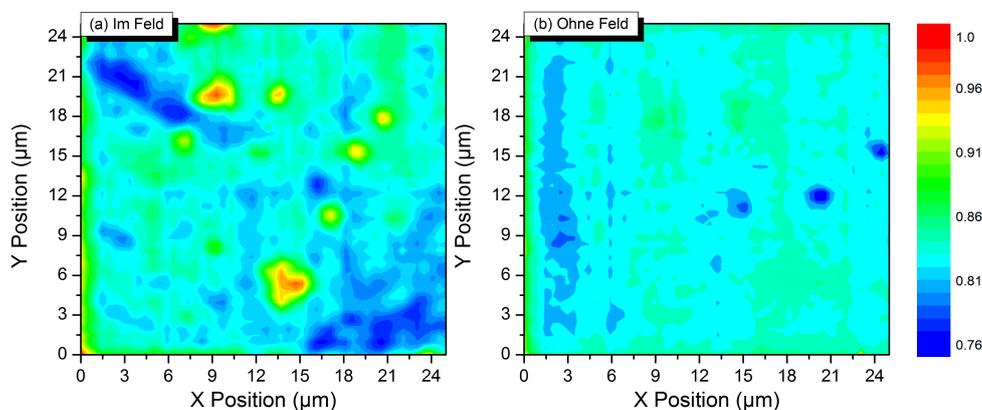


Abbildung 7.7.: Raman-Rastermessungen von MnPc, gewachsen mit (a) und ohne (b) Anwesenheit eines elektrischen Feldes.

Bei MnPc scheint es hingegen zu einer Art Inselbildung gekommen zu sein. Abb. 7.7 zeigt die Raman-Rastermessungen von MnPc (a) bei Anwesenheit eines Feld und (b) bei Abwesenheit. Vergleicht man Abb. 7.7(a) mit Abb. 7.6(a), sind deutliche Unterschiede anhand der Farbskalen erkennbar. Während die Rastermessung bei AlClPc eher homogen erscheint, ist diese bei MnPc deutlich farbintensiver. Es gibt Bereiche hoher relativer Intensität ( $> 0.9$ ), welche auf Inseln hindeuten, und Bereiche niedriger relativer Intensität, welche auf einen eher homogenen Film hindeuten (0.75 - 0.85). Ein ähnliches Verhalten zeigte bereits GaClPc, allerdings in einem anderen Kontext (Reaktion zum  $\mu$ -(oxo)Dimer Kap. 5).

Vergleichbar sind jedoch die Teilabbildungen (b) in Abb. 7.5 und 7.6, welche Rastermessungen von Bereichen ohne Anwesenheit eines elektrischen Feldes darstellen. Lokale Unterschiede zeigen sich in der relativen Intensität. Sie bilden damit lateral unterschiedliche Schichtdicken ab. Im Falle von MnPc scheint diese Variation nicht so stark ausgeprägt zu sein wie bei AlClPc. Filme ohne Au-Elektroden, also reine SiO<sub>2</sub>-Substrate, sind dabei Teilabbildungen (b) häufig ähnlich, was auch auf ITO in Kap. 4.4 zutrifft. Im Vergleich zu AlClPc könnte dies auf unterschiedliche Auswirkungen des elektrischen Feldes auf MnPc hinweisen, was unter anderem an ihrer unterschiedlichen elektronischen Natur liegen könnte.

## 7.4. Diskussion

Wenn ein elektrisches Feld eine Kraft auf Moleküle ausübt, sei es durch Einfluss auf permanente oder induzierbare Dipole, so entsteht ein Moment. Dieses Moment sollte dafür sorgen, dass sich der induzierte oder permanente Dipol im Feld orientiert.

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf Pcs mit permanentem (stellvertretend AlClPc) und induzierbarem (stellvertretend MnPc) Dipolmoment untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes liegende (AlClPc) und stehende (MnPc) Molekülorientierungen beobachtet werden können, während bei Abwesenheit die zu erwartenden ungeordneten Strukturen auf SiO<sub>2</sub>-Substraten zu sehen sind. Erhöht man die Temperatur des Substrates während des Aufdampfens bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes, so kann man stehende AlClPc-Moleküle beobachten, während es bei MnPc keine Hinweise auf eine Vorzugsorientierung gibt. Abb. 7.8 zeigt als Skizze die unterschiedlich beobachteten Molekülorientierungen bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes während des Aufdampfens.

In diesem Kontext müssen verschiedene Parameter diskutiert werden: (a) Stabile Konfigurationen innerhalb eines elektrischen Feldes, (b) permanentes und induzierbares Dipolmoment, (c) intermolekulare Wechselwirkungen, (d) elektronische Situation und (e) der thermische Einfluss.

Nach den eingangs vorgestellten Überlegungen gibt es mehrere stabile Konfigurationen für ein Pc-Molekül im elektrischen Feld: (i) Parallel und (ii) orthogonal zu den elektrischen Feldlinien.

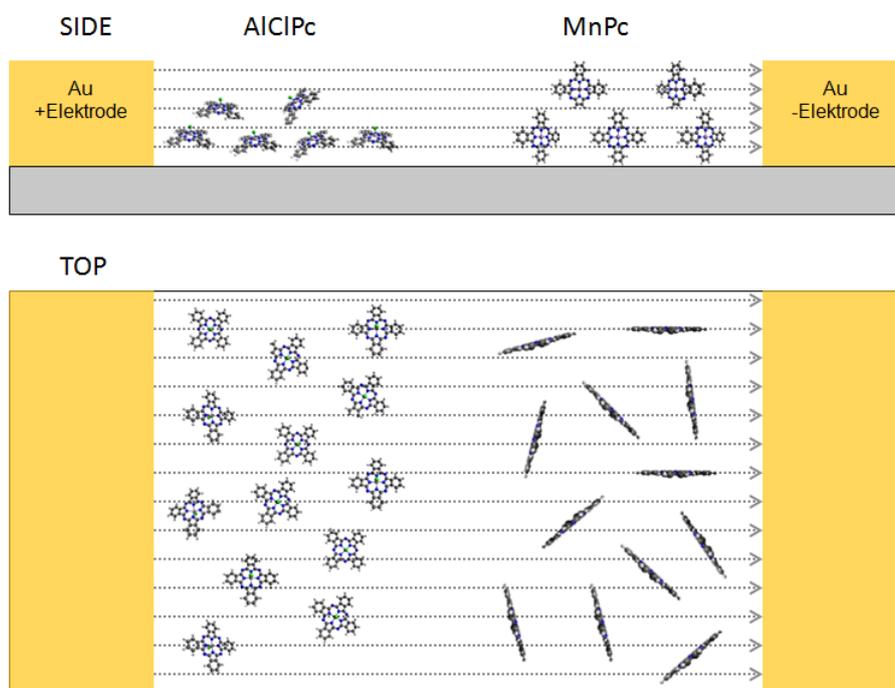


Abbildung 7.8.: Skizze der Molekülorientierung bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes für AlClPc (links) und MnPc (rechts) in Seiten- und Topansicht.

Da die Feldlinien in alle drei Raumrichtungen verlaufen, sind stabile Konfigurationen für stehende und liegende Moleküle denkbar, wie aus der Top- und Side-Ansicht in Abb. 7.8 hervorgeht, und zwar durch Ausrichtung der Ringebeine entlang des Feldes. Die Ausrichtung des permanenten Dipolmomentes (Al-Cl Bindung) entlang des Feldes ist ebenfalls eine stabile Konfiguration, jedoch nur für stehende Moleküle, die bei AlClPc, präpariert bei Raumtemperatur des Substrates, nicht beobachtet wurde.

Denkbar ist, dass ein Konkurrenzprozess zwischen der Ausrichtung des permanenten Dipols und der Ringebeine (induzierbares Dipolmoment) entlang der Feldlinien stattfindet. Da hier in diesem Fall keine stehenden Moleküle beobachtet worden sind, könnte dies auf einen dominierenden Effekt der parallelen Ausrichtung hindeuten. Bei MnPc scheint dabei die stehende parallele Ausrichtung günstiger als die liegende parallele Ausrichtung zu sein. Eine weitere Möglichkeit, die einer orthogonalen Ausrichtung im Feld bei AlClPc gegenläufig sein kann, sind die intermolekularen Wechselwirkungen (Dipol-Dipol), die eine zusätzlich Barriere bilden. Erhöht man jedoch die Substrattemperatur während des Aufdampfens, erhöht man auch die Mobilität der auftreffenden Moleküle, die dadurch die bremsenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen überwinden könnten, was letztlich zu einer parallelen Ausrichtung des permanenten Dipols führt. Die thermische Energie reicht möglicherweise schon, um eine weitere geordnete Strukturbildung in MnPc-Schichten zu verhindern.

Da weder für AlClPc noch für MnPc azimutale Orientierungen durch Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses beobachtet wurden, scheint der ausrichtende Effekt des Feldes sehr klein zu sein, wobei eine statistische Verteilung der Dipol-Orientierungen innerhalb des Feldes oder eine Domänenbildung entsteht.

## 7.5. Kurzzusammenfassung

Im vorherigen Kapitel wurden Schichten von Pcs untersucht, die auf mit Au-Elektroden beschichteten SiO<sub>2</sub>-Substraten bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes gewachsen sind. Folgend sind die einzelnen Ergebnisse in kurzer Form nochmals zusammengefasst:

- Stabile Konfigurationen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes auf ein permanentes und induzierbares Dipolmoment wurden diskutiert.
- Es sind stabile Konfigurationen parallel und orthogonal zum Verlauf der elektrischen Feldlinien zu erwarten.
- Bei Raumtemperatur zeigen AlClPc und MnPc Vorzugsorientierungen, die möglicherweise parallel, aber nicht azimutal zum elektrischen Feld orientiert sind. Dabei wurden bei AlClPc liegende und bei MnPc stehende Moleküle beobachtet. Erhöht man die Substrattemperatur, geht bei MnPc die geordnete Struktur verloren, während bei AlClPc stehende Moleküle gefunden wurden.

- Ohne Feld bilden sich in allen Fällen ungeordnete Strukturen ohne Vorzugsorientierung aus.
- Die beobachteten Effekte sind klein und müssen im Kontext der intermolekularen Wechselwirkung und der thermischen Energie diskutiert werden.
- Die Strukturen bei AlClPc unterscheiden sich nur zwischen Kastenform (200°C) und rund (25°C).
- Auf größerer  $\mu\text{m}$ -Skala sind kleine Unterschiede durch Raman-Rastermessungen beobachtbar, wobei im Falle von AlClPc homogene Schichten entstehen und bei MnPc Filmen Inseln vorhanden sind.



# 8. Strukturzeugung und Orientierung flüssigkristalliner Pcs

## 8.1. Motivation

Die Eigenschaften flüssigkristalliner Moleküle sind ein weites und sehr schnell wachsendes Forschungsfeld. Diese Molekülklassen sind sehr vielversprechend für Anwendungen als OLED,<sup>[68]</sup> OFET,<sup>[68]</sup> Sensoren<sup>[46]</sup> und Solarzellen.<sup>[68]</sup> Heutzutage werden sie bereits in LCDs von Fernsehern und Smartphones verwendet. Vielversprechende Moleküle sind etwa Perylene,<sup>[68]</sup> Triphenylene,<sup>[68]</sup> Cyanobiphenylene,<sup>[193]</sup> Hexa-perihexabenzocoronene<sup>[68, 194, 195]</sup> wie auch Phthalocyanine.<sup>[68]</sup> In diesem Kapitel sollen zwei flüssigkristalline Phthalocyanine mit unterschiedlichen Substituenten auf ihre Strukturbildungen, Morphologie und molekulare Orientierung hin untersucht werden. Die sehr starke Abhängigkeit von der Präparation wird in diesem Kontext diskutiert und wie dadurch Einfluss auf Selbstorganisation und Strukturbildung ausgeübt werden kann.

## 8.2. Selbstorganisation und Orientierung von $\text{MPcR}_4^{aza}$

Zunächst soll der Einfluss von monoaza-Kronenether-Substituenten, abgebildet in Abb. 3.2, diskutiert werden. Von Kronenethern ist bekannt, dass sie Wechselwirkungen mit Alkalimetallionen eingehen können.<sup>[117]</sup> Dies könnte Einfluss auf die molekulare Orientierung haben. Bei den hier untersuchten Substanzen handelt es sich um die in Kap. 3.1.1 vorgestellten  $\text{MPcR}_4^{aza}$  ( $M = \text{Ni}(1), \text{Cu}(2), \text{Zn}(3)$ ), deren Strukturen in Abb. 3.2 dargestellt sind.

### 8.2.1. Charakterisierung der Mesophase

Die Temperaturen der Phasenübergänge von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase ( $C \rightarrow \text{Col}_h$ ) und umgekehrt ( $\text{Col}_h \rightarrow C$ ) sind in Tab. 3.1 angegeben. Die Enthalpieänderungen, bestimmt mittels DSC, für die Phasenübergänge  $C \rightarrow \text{Col}_h$  sind  $67.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für (1),  $60.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für (2) und  $21.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  für (3) während des Erhitzens mit den in Tab. 3.1 angegebenen Temperaturen. Beim Abkühlen ( $\text{Col}_h \rightarrow C$ ) wurden die Enthalpien für (1) mit  $56.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für (2) mit  $69.55 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Für (3) wurde keine Kristallisationsenthalpie gefunden. Nach wiederholtem Erwärmen wurde auch kein weiterer Phasenübergang für (3) beobachtet. Dies weist

darauf hin, dass der Bereich der Mesophase für (3) sich auch unter die Raumtemperatur erstreckt. Damit zeigen (1) und (2) ein thermotropisches flüssigkristallines Verhalten bei leicht höheren Temperaturen, während eine flüssigkristalline Phase für (3) auch unterhalb der Raumtemperatur vorliegt.

Die optische Textur bei 180°C, bereits dargestellt in Kap. 2.1.3 Abb. 2.6 rechts, zeigt mosaikartige Strukturen der Mesophase, und lässt damit auf eine kolumnare hexagonale Struktur schließen, welche vergleichbar mit in der Literatur bekannten Texturen ist.<sup>[84,196]</sup>

### 8.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der einzelnen flüssigkristallinen Substanzen erfolgt mit optischer Spektroskopie. Die Raman-Übersichtsspektren sind für die einzelnen Verbindungen in Abb. 8.1 dargestellt. Es fällt auf, dass die Schwingungsstrukturen sehr

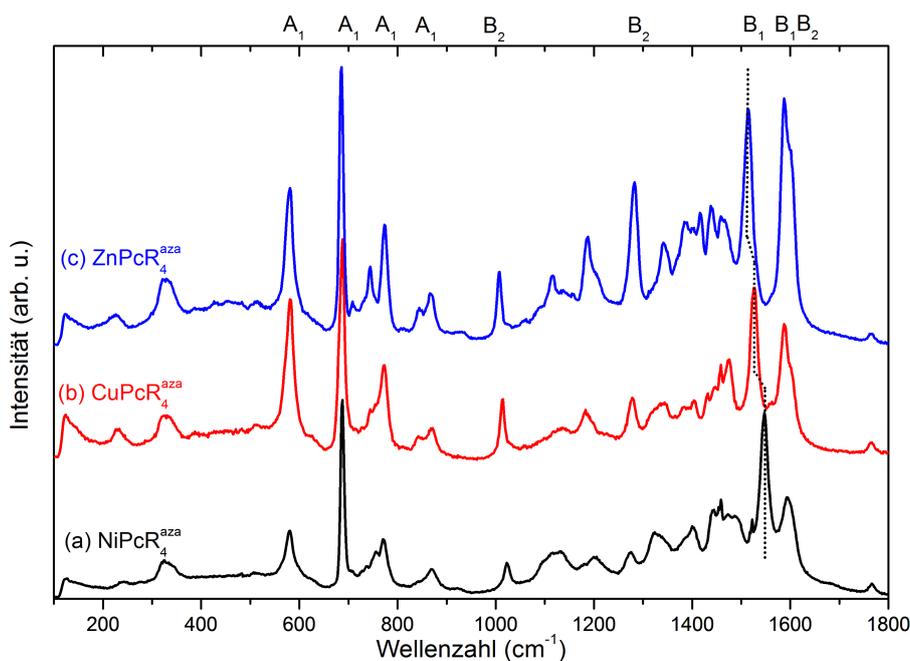


Abbildung 8.1.: Raman-Übersichtsspektren der verschiedenen flüssigkristallinen Pcs (a)  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$ , (b)  $\text{CuPcR}_4^{\text{aza}}$  und (c)  $\text{ZnPcR}_4^{\text{aza}}$ .

ähnlich, die einzelnen Intensitäten relativ zueinander, jedoch teilweise unterschiedlich sind. Einzelne Schwingungen sind relativ zueinander energetisch verschoben, was durch die unterschiedlichen reduzierten Massen erklärbar ist. Die Schwingungen des Ringsystems sind dabei wenig verschoben, jedoch zeigen Banden, bei denen das Zentralatom eine hohe Beteiligung hat, eine größere Verschiebung. Von Ni über Cu zu Zn verschiebt sich die Bande bei 1548 zu 1524 zu 1513  $\text{cm}^{-1}$ . Die Verschiebung

der Zentralatomspezifischen ist in Abb. 8.1 mit einer gepunkteten Linie angedeutet. Diese ist eine sehr empfindliche Bande für das Zentralatom (mit  $B_1$ -Symmetrie), was auch aus der Literatur bekannt ist.<sup>[122]</sup>

Dieser Verschiebungstrend wird auch innerhalb der UV/vis-Spektren sichtbar. Abb. 8.2 zeigt die Spektren der drei verschiedenen flüssigkristallinen Pcs. Die Spektren unterscheiden sich in der Lage des Maximums und der energetischen Position.

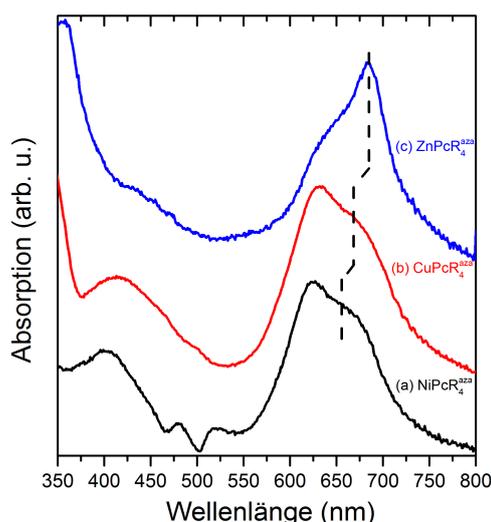


Abbildung 8.2.: UV/vis-Spektren der Schichten von (a)  $\text{NiPcR}_4^{aza}$ , (b)  $\text{CuPcR}_4^{aza}$  und (c)  $\text{ZnPcR}_4^{aza}$ .

Die Unterschiede der spektralen Form beruhen im Wesentlichen darauf, dass bei (a) und (b) der Anteil entkoppelter Moleküle (bei etwa 630 nm), welche keine Davydov-Aufspaltung zeigen, gegenüber denen, die eine zeigen (bei etwa (a) 650 nm, (b) 670 nm und (c) 685 nm), überwiegt. Für (c) gilt entsprechend das Umgekehrte.

Daraus lässt sich auch erklären, dass die energetische Position variiert. Mit zunehmendem Anteil der Kopplung ist eine Rotverschiebung zu beobachten, die auf eine höhere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung hinweist.

### 8.2.3. Präparation und temperaturabhängige Orientierung

Das Temperaturverhalten von Schichten auf verschiedenen Substraten soll anhand von  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  diskutiert werden. Dazu wurde zunächst eine Schicht aus Chloroform auf  $\text{SiO}_2$  mittels spin-coating präpariert. Abb. 8.3 zeigt typische temperatur- und polarisationsabhängige Raman-Spektren.

Zunächst wurde die molekulare Orientierung bei Raumtemperatur (Abb. 8.3(a)) bestimmt, anschließend der Film in die flüssigkristalline Mesophase (Abb. 8.3(b)) erhitzt und weitergehend, bis zur isotropen Flüssigkeit (Abb. 8.3(c)) erwärmt. Durch sehr langsames Abkühlen wurde der Film wieder auf Raumtemperatur gebracht (Abb. 8.3(d)).

Die Bestimmung der Orientierung erfolgte aus den totalsymmetrischen  $A_1$ -Moden bei 585 und 690  $\text{cm}^{-1}$  nach dem azimuthal gemittelten Modell. Die Depolarisationsverhältnisse als Funktion der Temperatur sind in Abb. 8.6(a) für den Film auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat dargestellt. Das Depolarisationsverhältnis von 0.16 bei Raumtemperatur weist zunächst auf einen tendenziell ungeordneten Film hin.

Überführt man den Film jedoch in die Mesophase (120°C), so deutet sich eine bevorzugt aufrecht stehende Konfiguration an ( $\rho = 0.34$ ), die mit weiterer Erwär-

mung bis zum Übergang in die anisotrope Flüssigkeit (300°C) und anschließendem Abkühlen auf 120°C verloren geht ( $\rho = 0.43$ ). Depolarisationsverhältnisse zwischen 0 und 0.75 werden typischerweise in Flüssigkeiten beobachtet (siehe Kap. 2.2.3).<sup>[48,50]</sup> Kühlt man den Film sehr langsam wieder auf Raumtemperatur ab, so zeigt sich, dass

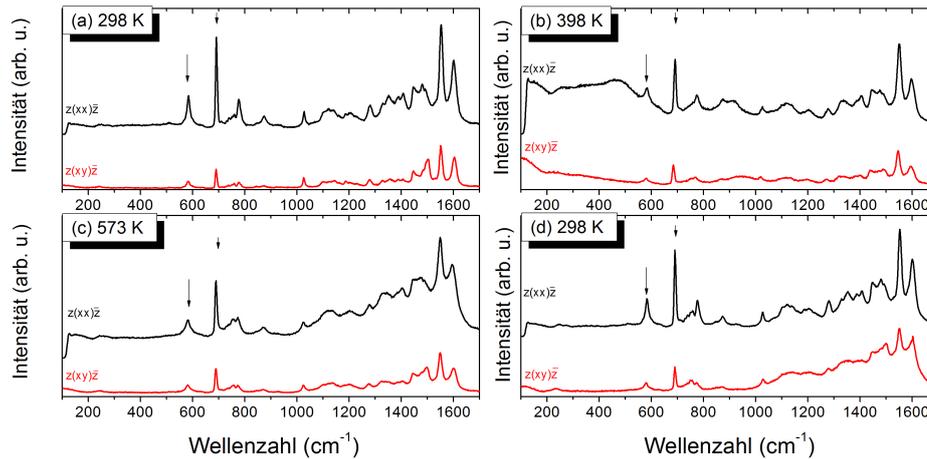


Abbildung 8.3.: Temperatur- und polarisationsabhängige Raman-Spektren von  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$  auf  $\text{SiO}_2$  bei (a) Raumtemperatur, (b) 120°C, (c) von 300°C abgekühlt auf 120°C und (d) nach Abkühlen von 300°C auf Raumtemperatur.

ein ähnliches Depolarisationsverhältnis ( $\rho = 0.32$ ) wie in der Mesophase besteht.

Das Verhalten deutet auf stehende Moleküle mit einem edge-on-alignment, jedoch ohne azimuthale Anisotropie hin.<sup>[68–70]</sup> Dieses Verhalten wurde ebenfalls in der Literatur beobachtet und auf selbstorganisierende Eigenschaften zurückgeführt.<sup>[43]</sup> Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Ringsysteme könnte dabei einen Beitrag liefern. Die Depolarisationsverhältnisse mit den dazugehörigen abgeleiteten Winkeln sind in Tab. 8.1 auch für die nachfolgend diskutierten Fälle zusammengefasst.

Präpariert man einen Film zwischen zwei Substraten und führt ein sehr ähnliches Temperprogramm aus, so stellt sich ein face-on-alignment ein.<sup>[43]</sup> Diese Ausrichtung kann auch für  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$  zwischen zwei  $\text{SiO}_2$ -Substraten anhand der polarisationsabhängigen Raman-Spektren beobachten werden (Abb. 8.4(a)), wobei der Film zuerst auf ein Substrat via dip-coating getropft und dann das zweite Substrat angepresst wurde. Es wurde ein zu der Schicht auf einem Substrat analoges Temperaturprofil durchgeführt. Das Depolarisationsverhältnis in (a) von etwa 0 - 0.09 weist auf eine eher liegende Konfiguration hin. Anschließend (Abb. 8.4(a)) erfolgte das Erwärmen in die Mesophase bei (b) 100°C und (c) 150°C wie auch in die isotrope flüssige Phase bei (d) 300°C. Das folgende langsame Abkühlen erfolgte über (e) 120°C in die Mesophase bis zur Raumtemperatur (f), bei der die Mesophase ebenfalls präsent ist.

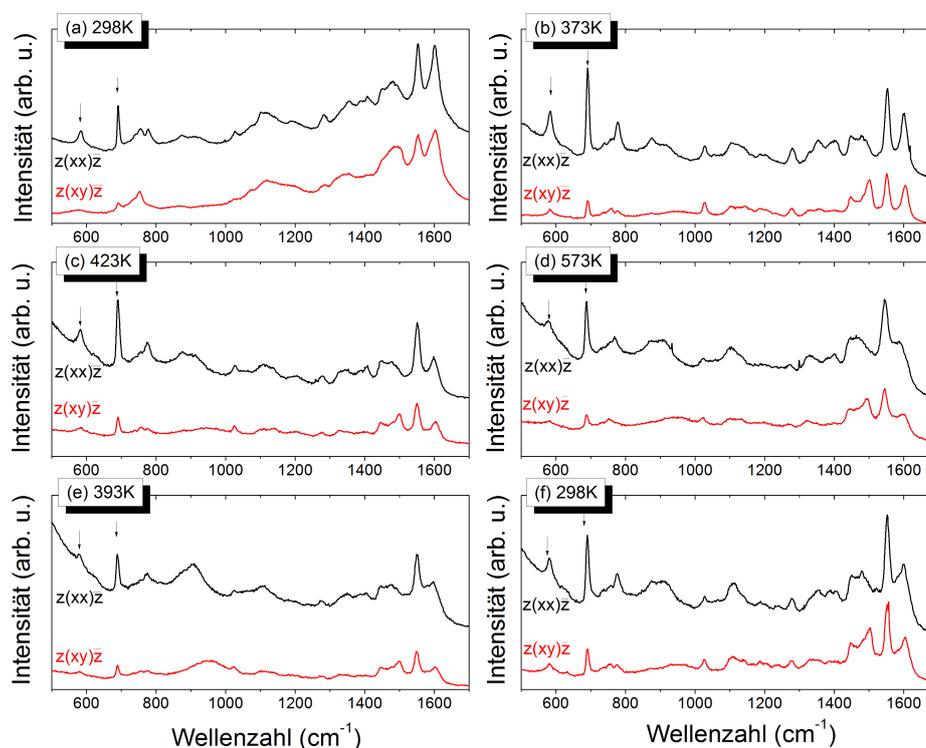


Abbildung 8.4.: Temperatur- und polarisationsabhängige Raman-Spektren von  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  zwischen zwei Gläsern bei (a) Raumtemperatur, (b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$ , (d)  $300^\circ\text{C}$ , mit anschließendem Abkühlen auf (e)  $120^\circ\text{C}$  und (f) Raumtemperatur.

Die entsprechende Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses zwischen den Substraten ist in Abb. 8.6(b) aufgetragen. Der Trend verläuft für das Erwärmen zunächst analog zum Trend auf einem Substrat. Ausgehend von einem face-on-alignment wird durch Aufschmelzen in die Mesophase (Abb. 8.4(b)) zunächst eine ungeordnete Filmstruktur anhand des Depolarisationsverhältnisses von  $\rho = 0.2$  interpretiert. Mit zunehmender Temperatur steigt das Depolarisationsverhältnis jedoch bis auf 0.27 (Abb. 8.4(e)) an und deutet damit auf ein Aufrichten durch Selbstorganisation innerhalb der Mesophase hin. Diese Ordnung verschwindet mit dem Übergang in die isotrope flüssige Phase ( $\rho = 0.14$ ). Im Abkühlzyklus stellt sich die bevorzugt stehende Ordnung allerdings wieder ein (Abb. 8.6, rote Dreiecke). Kühlt man die Schmelze auf  $120^\circ\text{C}$  in die Mesophase ab (Abb. 8.4(e)), so lässt das Depolarisationsverhältnis von 0.32 eine stehende Konfiguration analog zum ersten Fall, bei dem nur ein Substrat verwendet wurde, erwarten. Dieses bleibt während des weiteren Abkühlens auf Raumtemperatur erhalten, wobei die Interpretation analog zum vorherigen Abschnitt ist.

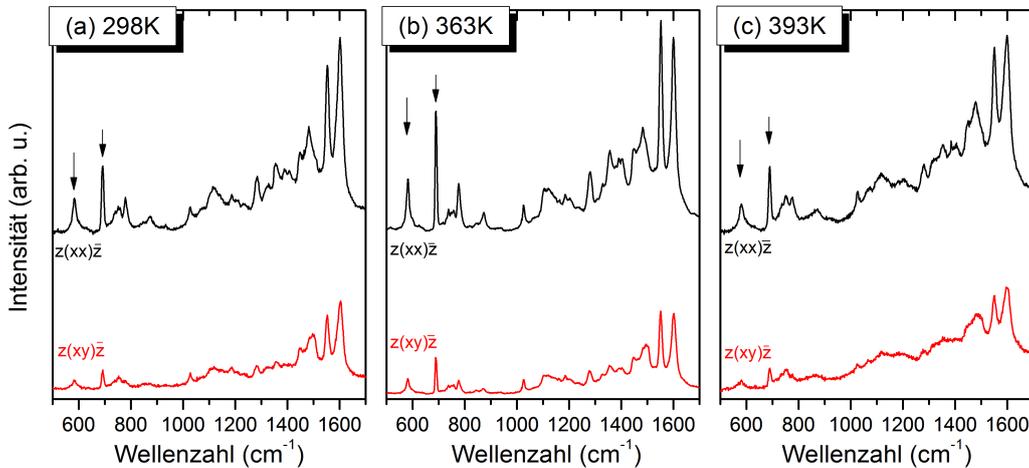


Abbildung 8.5.: Temperatur- und polarisationsabhängige Raman-Spektren von  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$  auf KBr bei (a) Raumtemperatur, (b)  $90^\circ\text{C}$  und (c)  $120^\circ\text{C}$ .

Auf einem KBr-Substrat wird der Prozess für einen  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$ -Film analog zum  $\text{SiO}_2$ -Substrat durchgeführt. Abb. 8.5 zeigt die Messungen bei Raumtemperatur (a) und in der flüssigkristallinen Phase (b, c). Für Alkalimetallionen wird erwartet, dass sie etwa durch Interkalation von  $\text{K}^+$  oder der Ausbildung von Sandwich-Komplexen Wechselwirkungen mit Kronenethersystemen eingehen.<sup>[117,197]</sup> Eine entsprechende Koordination wurde nicht beobachtet. Die via spin-coating hergestellte Schicht zeigt während Raumtemperatur und Übergang in die flüssigkristalline Phase eine konstante, tendenziell aufrecht stehende molekulare Orientierung, da das Depolarisationsverhältnis ( $\rho = 0.27 - 0.29$ ) keine großen Änderungen erfährt. Dies bestätigt die auf einem

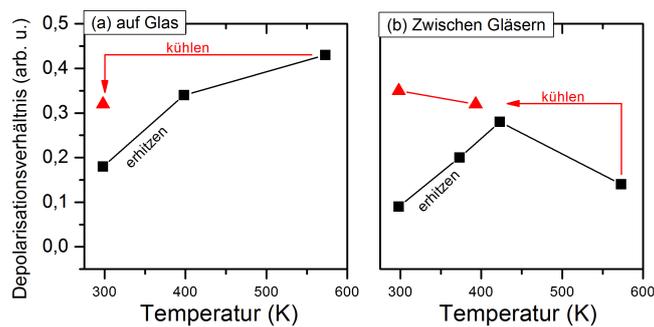


Abbildung 8.6.: Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses von der Temperatur von  $\text{NiPcR}_4^{\text{aza}}$  auf (a) einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat und (b) zwischen zwei  $\text{SiO}_2$ -Substraten.

$\text{SiO}_2$ -Substrat und zwischen zwei Substraten beobachteten Fälle im Bezug auf sehr

starke intermolekulare Wechselwirkungen, die größer als eine mögliche Koordination zum Substrat sind. Das könnte jedoch auch bei einer kolumnaren Struktur mit liegenden Molekülen der Fall sein. Die bevorzugte stehende Orientierung könnte daher auf die unterschiedliche Oberflächenenergie zurückzuführen sein.

Für  $\text{NiPcR}_4^{aza}$ -Filme auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat oder zwischen zweien scheint die Selbstorganisation in der Mesophase abzulaufen, worauf Abb. 8.6 hindeutet, während auf KBr keine Änderungen zu beobachten waren. Auf die Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs für den Film auf KBr wurde verzichtet. Die in der Mesophase generierte Ordnung wird durch weiteres Abkühlen in die feste Phase transportiert. Dabei tritt unabhängig von der Anfangsorientierung nach der Präparation eine bevorzugt stehende Orientierung in der Mesophase auf ( $\rho \approx 0.27 - 0.33$ ), die durch Aufschmelzen in die isotrope Flüssigkeit wieder verloren geht.

Nach Abkühlen in die Mesophase tritt die bevorzugt aufrecht stehende Orientierung wieder ein und kann bis zur Raumtemperatur aufrecht erhalten werden. Dabei spielen die Wechselwirkungen unter den Molekülen und die resultierende Oberflächenenergie eine Rolle.

Tabelle 8.1.: Temperaturabhängige Depolarisationsverhältnisse von  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat, zwischen zwei  $\text{SiO}_2$ -Substraten und auf KBr. Den einzelnen Temperaturen ist dabei zugeordnet, in welchen Temperaturzyklus sie einzuordnen sind ( $T\uparrow$  Temperaturzyklus,  $T\downarrow$  Kühlzyklus).

(a) Temp. ( $\text{SiO}_2$ )	$\rho$ ( $585 \text{ cm}^{-1}$ )	$\rho$ ( $691 \text{ cm}^{-1}$ )	mittlerer Euler-Winkel ( $^\circ$ )
298 K	0.2	0.18	66
393 K ( $T\uparrow$ )	0.36	0.34	90
573 K ( $T\uparrow$ )	0.42	0.43	-
298 K ( $T\downarrow$ )	0.27	0.32	80
(b) Temp. (Zw. Subs.)	$\rho$ ( $585 \text{ cm}^{-1}$ )	$\rho$ ( $691 \text{ cm}^{-1}$ )	mittlerer Euler-Winkel ( $^\circ$ )
298 K	ca. 0	0.09	0 - 50
373 K ( $T\uparrow$ )	0.18	0.2	64
423 K ( $T\uparrow$ )	0.25	0.28	75
573 K ( $T\uparrow$ )	0.15	0.14	59
393 K ( $T\downarrow$ )	0.3	0.35	85
298 K ( $T\downarrow$ )	0.34	0.32	85
(c) Temp. (KBr)	$\rho$ ( $585 \text{ cm}^{-1}$ )	$\rho$ ( $691 \text{ cm}^{-1}$ )	mittlerer Euler-Winkel ( $^\circ$ )
298 K	0.28	0.26	75
363 K ( $T\uparrow$ )	0.27	0.3	80
393 K ( $T\uparrow$ )	0.29	0.25	75

## 8.3. Strukturen, Selbstorganisation und Orientierung von $\text{ZnPcR}_8$

### 8.3.1. Charakterisierung von $\text{ZnPcR}_8$

Bei  $\text{ZnPcR}_8$  handelt es sich ebenfalls um ein flüssigkristallines Phthalocyanin. Dabei sind die Kronenether-Substituenten durch Alkoxy-Substituenten ersetzt. Die Struktur ist in Abb. 3.2 gegeben. Der Übergang in die flüssigkristalline Mesophase von  $\mu\text{m}$ -großen Strukturen ist mittels einer Heiztischapparatur und unter einem Mikroskop zwischen 80 - 90°C durch Beobachten einer Trübungen erkannt worden und erweist sich als signifikant niedriger als in der Literatur mit 135°C berichtet.<sup>[90,198]</sup> Der Übergang in die isotrope Flüssigkeit findet ab etwa 200°C unter Zersetzung statt und ist in der Literatur bestätigt.

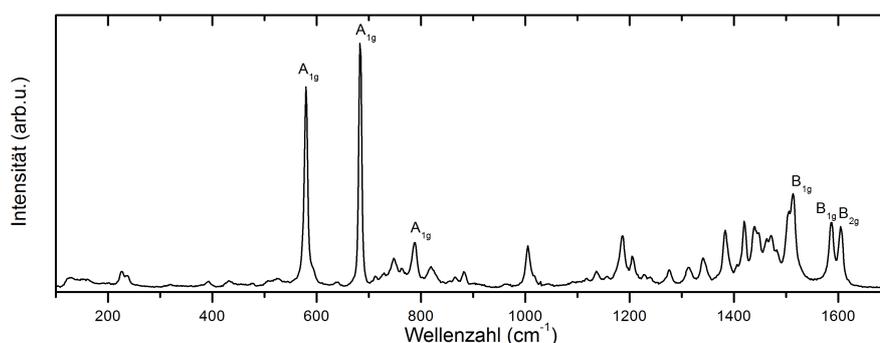


Abbildung 8.7.: Raman-Übersichtsspektrum von  $\text{ZnPcR}_8$ .

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung einzelner Symmetrien ist in Abb. 8.7 dargestellt. Vergleich man hier mit dem flüssigkristallinen  $\text{ZnPcR}_4^{aza}$  in Abb. 8.1, so liegt die für das Zentralatom charakteristische Bande bei 1515  $\text{cm}^{-1}$ , wobei der geringe Unterschied von 2  $\text{cm}^{-1}$  durch die unterschiedlichen Substituenten zu erklären ist. Insgesamt weisen die Spektren einen hohen Ähnlichkeitsgrad auf. Wichtige totalsymmetrische  $A_{1g}$ -Moden bei energetisch relativ ähnlicher Lagen sind im Vergleich zu anderen Phthalocyaninen angegeben, da die Diskussion im Wesentlichen auf ihnen beruht.

### 8.3.2. Präparation und Strukturuntersuchung

Zunächst sollen einige experimentelle Auffälligkeiten diskutiert werden. Die Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie zeigten, dass bei Bestrahlung mit voller Laser-Leistung ein Schmelzen der Strukturen beobachtet werden kann. Dabei handelte es sich um einen Übergang in die Mesophase. Es waren deshalb Abschwächungen von drei Größenordnungen nötig ( $< 30 \mu\text{W}$ ), um keinen thermisch ausgelösten Übergang in die Mesophase anzuregen.

Trotz guter Löslichkeit in  $\text{CHCl}_3$  zeigten die mit spin-coating und doctor-blade-casting präparierten Schichten eine sehr geringe optische Absorption, weshalb auf die Darstellung der UV/vis-Spektren verzichtet wird. Gründe dieser geringen Absorption werden im Verlauf des Kapitels diskutiert. Bei den hier vorgestellten Experimenten erfolgte die Schichtpräparation mit doctor-blade-casting. Die Möglichkeit, die Schichtdicke über verschiedene Präparationsparameter wie Beschichtungsgeschwindigkeit, Messerabstand, Temperatur und Konzentration einzustellen, sind hier vielfältiger als im Vergleich zum spin-coating.

Es wurden Konzentrationen zwischen  $1.5 \cdot 10^{-4}$  und  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$  eingestellt, und Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen 1 bis  $40 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , Messerabstände zwischen 100 und  $500 \mu\text{m}$  sowie Temperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  ausgetestet. Für Konzentrationen  $< 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  sind die Filme unstrukturiert und zeigen eine sehr geringe optische Absorption. Ist die Konzentration jedoch höher, bilden sich Nadeln, welche im  $\mu\text{m}$ -Maßstab wachsen, wie in Abb. 8.8(a) gezeigt. Diese Nadeln bilden sich dabei immer, und zwar unabhängig von der Variation der

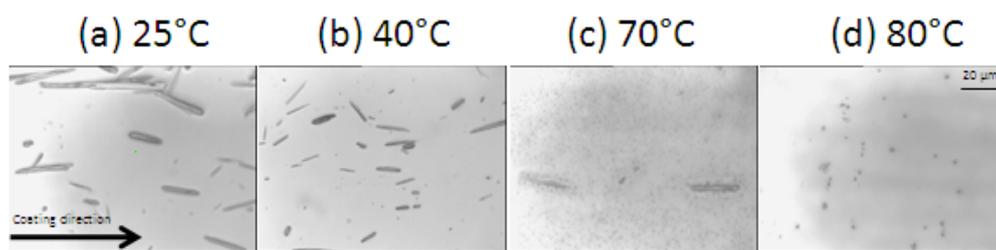


Abbildung 8.8.: Strukturbildung bei Substrattemperaturen von (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $40^\circ\text{C}$ , (c)  $70^\circ\text{C}$  und (d)  $80^\circ\text{C}$  während der Beschichtung. Zusätzlich ist die Beschichtungsrichtung eingezeichnet, die für alle Abbildungen gültig ist.<sup>[198]</sup>

Beschichtungsgeschwindigkeit, dem Messerabstand oder steigender Konzentration. Der Messerabstand scheint prinzipiell keine signifikante Rolle zu spielen. Man beobachtet jedoch, dass die Strukturen in willkürliche Richtung wachsen, wenn die coating-Geschwindigkeit  $1 \text{ mm s}^{-1}$  beträgt. Werden jedoch sehr hohe Beschichtungsgeschwindigkeit verwendet ( $40 \text{ mm s}^{-1}$ ), so wachsen die Nadeln bevorzugt in die Beschichtungsrichtung.

Es zeigt sich dabei eine Abhängigkeit von der Temperatur. Abhängig von der Substrattemperatur bilden sich zuerst Nadeln und mit höheren Temperaturen Inseln. Unter  $60^\circ\text{C}$  sind lediglich Nadeln zu beobachten, ab etwa  $60^\circ\text{C}$  bildet sich eine Mischphase aus Nadeln und Inseln. Erhöht man die Temperatur auf  $80^\circ\text{C}$ , so bilden sich nur noch Inseln aus.

Um die Strukturen genauer zu untersuchen und einen Einblick in die Morphologie zu erhalten, wurden AFM-Bilder von den verschiedenen Strukturen aufgenommen.

Abb. 8.9(i) ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) zeigt eine gewachsene Nadel. Die ausgewählte Nadel ist länger als  $20 \mu\text{m}$  und etwa  $3.5 \mu\text{m}$  breit. Die Höhe der Nadel variiert zwischen  $0.9$  und  $1.2 \mu\text{m}$ , wie aus den Höhenprofilen in (a) und (b) hervorgeht, und erscheint trapezoidal. Dies gibt die lichtmikroskopisch beobachteten Strukturen aus Abb. 8.8 gut wieder. Allerdings ist auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen keinerlei Strukturierung und kein farblich erkennbarer Film neben den Strukturen zu erkennen.

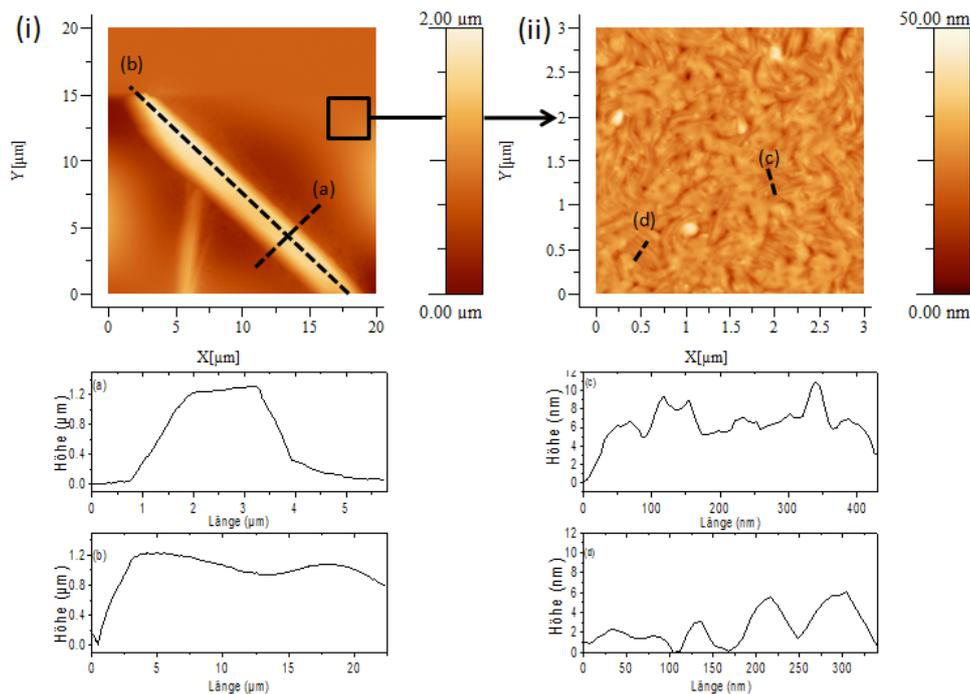


Abbildung 8.9.: AFM-Messungen einer Nadeln (i) von  $\text{ZnPcR}_8$  auf  $\text{SiO}_2$  und im Bereich zwischen Nadeln (ii) als Zoom-in. (a) - (d) zeigen ausgewählte Höhenprofile, die in den AFM-Bildern mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind.<sup>[198]</sup>

Die AFM-Messung in Abb. 8.9(ii) ( $3 \times 3 \mu\text{m}$ ) zeigt jedoch, dass sich auch hier Strukturen befinden, die von ihrer Form her stark an die größeren Pendants erinnern, jedoch sehr viel kleiner sind, wie aus den Längenangaben und den Höhenprofilen in (c) und (d) ersichtlich wird. Auf den lichtmikroskopischen Abbildungen sind vereinzelt Nadeln zu erkennen, die eine Art Korona, einen Schimmer um ihre Struktur, besitzen. Der Bereich in Abb. 8.9(ii) könnte genau diesem Bereich entsprechen. Der RMS-Wert beträgt  $3.56 \text{ nm}$  und deutet auf eher gleichförmige Strukturen hin, die mit einzelnen höheren Strukturen durchsetzt sind, die teilweise nadelartig oder zu Strängen ausgebildet sind. Diese Strukturen sind etwa  $100 \text{ nm}$  breit und  $5 - 10 \text{ nm}$  hoch. Die Ausrichtung erscheint jedoch willkürlich.

Auch die bei  $80^\circ\text{C}$  präparierten Schichten mit inselartigen Strukturen wurden charakterisiert, abgebildet in Abb. 8.10(iii, iv). Die Inseln in Teil (iii), ein  $50 \times 50 \mu\text{m}$ -Ausschnitt, sind um  $2 \mu\text{m}$  breit und  $150 - 300 \mu\text{m}$  hoch, wie aus den Linienprofilen hervorgeht. Da nur vereinzelt Inseln mit solchen Höhen auftreten, ergibt sich die mittlere Rauigkeit zu  $14.1 \text{ nm}$ . Jedoch sind auch hier zwischen den Inseln Strukturen zu erkennen, die entlang der Beschichtungsrichtung wachsen, angedeutet durch die gestrichelten Linien in Teil (iii). Daher wurde der Zwischenbereich deutlicher mit einem  $3 \times 3 \mu\text{m}$ -Ausschnitt untersucht (Abb. 8.10(iv)). Die Strukturen sind den bei Raumtemperatur präparierten sehr ähnlich (vgl. Abb. 8.9(ii)). Die nadelförmigen Strukturen können deutlich erkannt werden. Jedoch ist die mittlere Rauigkeit mit  $5.84 \text{ nm}$  deutlich höher, was auf die erhöhte Temperatur während der Präparation zurückgeführt werden könnte. Diese Bereiche sind in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Inseln teilweise deutlicher zu erkennen (vgl. Abb. 8.8).

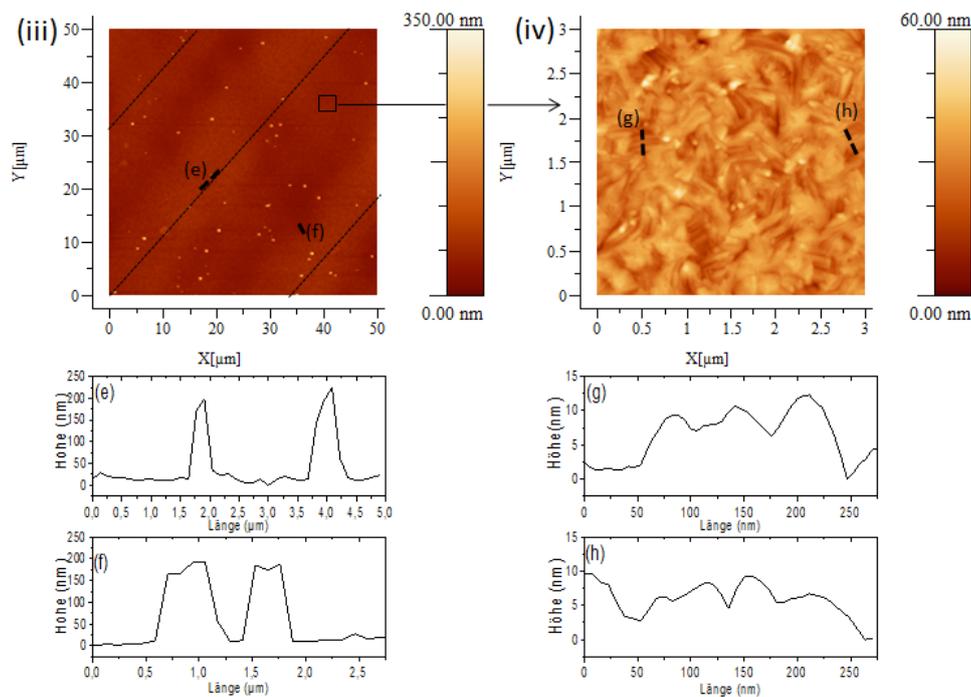


Abbildung 8.10.: AFM-Messungen von Inseln (a) von  $\text{ZnPcR}_8$  auf  $\text{SiO}_2$  und zwischen Inseln (b).<sup>[198]</sup>

Da die Strukturgröße der Nadeln durch die verfügbaren Präparationsparameter nicht signifikant beeinflusst werden kann, ist eine statistische Analyse sinnvoll, um Erwartungswerte und durchschnittliche Größen bestimmen zu können. Abb. 8.11 zeigt dabei die statistische Verteilung von Nadellänge, Nadeldurchmesser und Inseldurchmesser.  $N_Z/N$  wurde als Anzahl einer Größe bei einem Wert im Bezug zur Gesamtzahl

gewählt. Dabei wurden 243 Nadeln von lichtmikroskopischen Bildern und 104 Inseln aus AFM-Messungen ausgewertet.

Die bei Raumtemperatur präparierten Nadeln besitzen eine mittlere Breite von  $1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  und eine mittlere Länge von  $10.1 \pm 8.3 \mu\text{m}$ . Die Nadelbreite ist da-

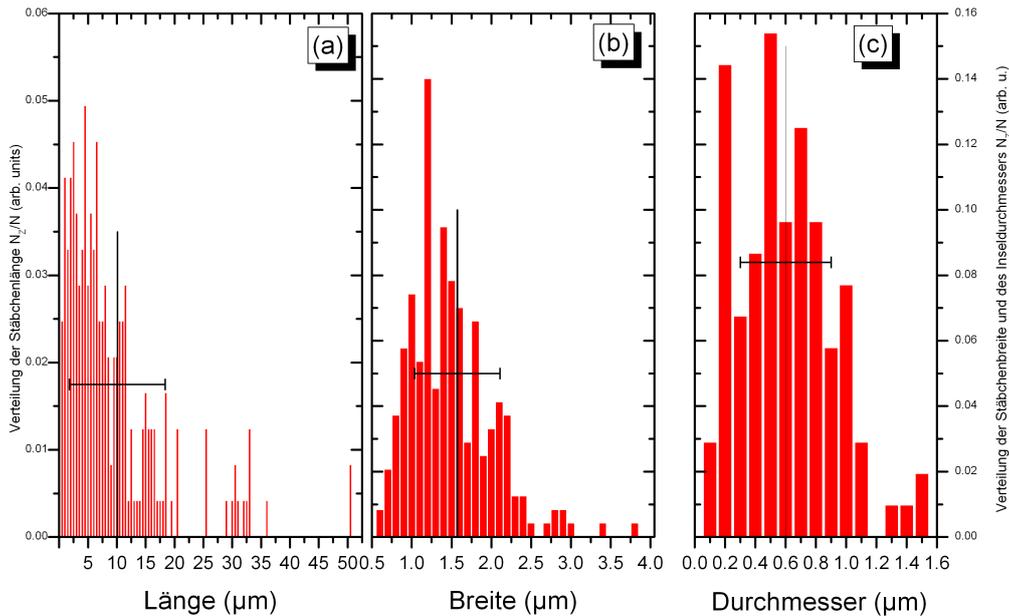


Abbildung 8.11.: Statistische Verteilung im Bezug auf die Gesamtzahl aller Werte von (a) der Nadellänge, (b) Nadelbreite und (c) dem Durchmesser der Inseln. Gekennzeichnet ist zusätzlich der Mittelwert sowie die Standardabweichung der einzelnen Größen.<sup>[198]</sup>

bei in einem sehr schmalen Bereich und variiert um teilweise 33.3%, während die Länge der Nadeln statistisch sehr viel stärker variiert und eine Abweichung von 82% aufweist. Beide Abweichungen sind auf den Mittelwert bezogen. Während des Wachstums variiert die Breite weniger als die Länge, sodass Nadeln tendenziell länger als breiter werden. Ähnliches gilt für die Inseln mit einem mittleren Durchmesser von  $0.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$  mit einer Variation von 50%. Der mittlere Inseldurchmesser ist damit kleiner als die mittlere Breite der Nadeln. Die Gründe für die Ausbildung unterschiedlicher Strukturen und deren unterschiedliche Größen wird in Abschnitt 8.4 diskutiert.

Aufgrund der flüssigkristallinen Eigenschaften wurde das temperaturabhängige Verhalten der Strukturen nach der Präparation untersucht. Die ausgebildeten Strukturen verhalten sich dabei anders als die in Kap. 8.2 vorgestellten von  $\text{MPcR}_4^{aza}$ . Die Filme wurden langsam von Raumtemperatur auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmt und über denselben

Zeitraum wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei verhalten sich Inseln und Nadeln während des Temperzyklus unterschiedlich. Abb. 8.12 zeigt beispielsweise eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Nadel vor und nach dem Tempern. Zunächst fällt auf, dass die Farbsättigung der Nadel zu Beginn größer ist, was auf eine größere Kompaktheit schließen lässt. Zudem ist der bereits angesprochene Corona-Bereich

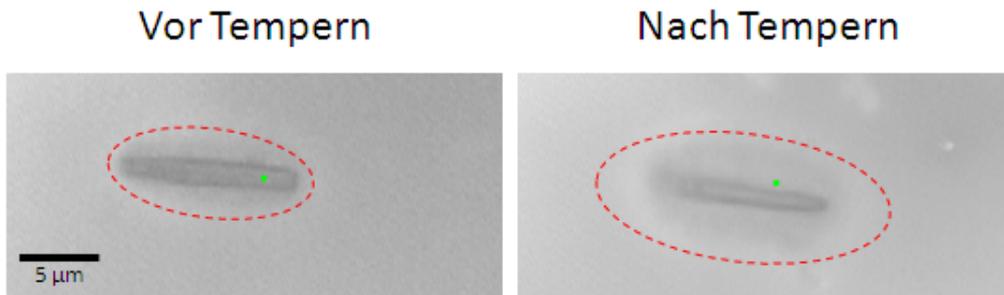


Abbildung 8.12.: Eine Nadel mit einer Länge von ca.  $12 \mu\text{m}$  vor und nach dem Tempern.<sup>[198]</sup>

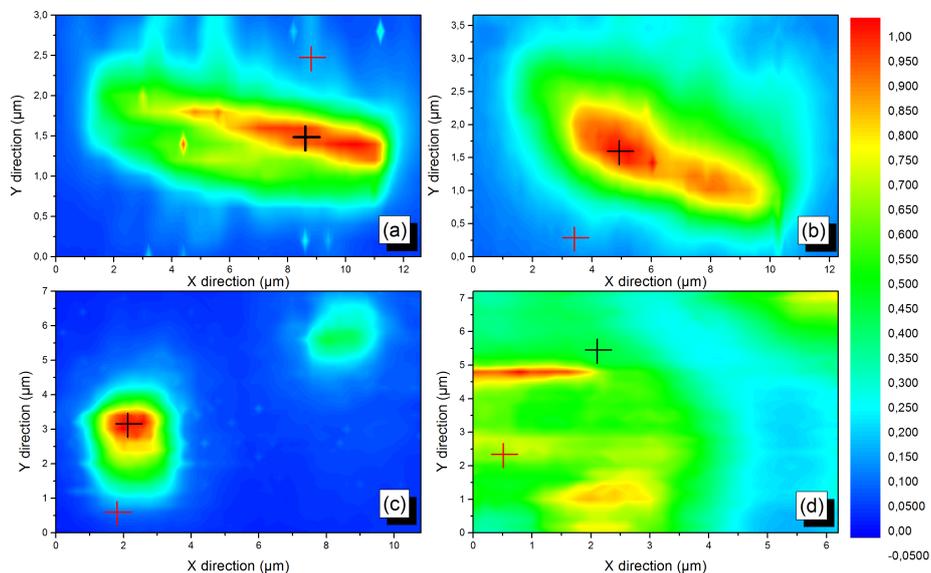


Abbildung 8.13.: Raman-mapping einer Nadel (a) vor und (b) nach dem Tempern. Analog für Inseln in (c) vor und (d) nach dem Tempern. Die Kreuze entsprechen den entnommenen Ramanspektren in Abb.8.14.<sup>[198]</sup>

vor dem Tempern kleiner als danach, was durch eine rote Ellipse kenntlich gemacht wurde.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wurden Raman-mappings vor und nach dem Tempern aufgenommen. Dabei wurden Nadeln (a, b) und Inseln (c, d) untersucht, wobei die entsprechenden Darstellungen in Abb. 8.13 wiedergegeben sind. Aufgetragen ist die Intensität der totalsymmetrischen  $A_{1g}$ -Bande bei  $686\text{ cm}^{-1}$ , intern normiert auf den höchste Wert, in Abhängigkeit von der Position (x, y). Betrachtet man Abb. 8.13(a), so erkennt man auch hier den koronaförmigen Bereich mit relativen Intensitäten zwischen 0.15 und 0.05. Die Nadelform selbst entspricht der des lichtmikroskopischen Bildes. Das Höhenprofil, erkennbar durch die relative Skala, beschreibt eine relativ gleichmäßige Nadel in Länge und Breite, die in ihrer Höhe insgesamt jedoch variiert.

Fährt man den Temperzyklus durch und wiederholt das mapping, zeichnet sich in Abb. 8.13(b) ab, dass die Nadel insgesamt breiter und kürzer geworden ist. Das Intensitätsprofil scheint sich insgesamt im Vergleich zum direkt nach der Präparation durchgeführten mapping homogenisiert zu haben, was anhand der Skala ersichtlich ist. Das Tempern führt also zu einer Homogenisierung der Struktur, da diese sich in

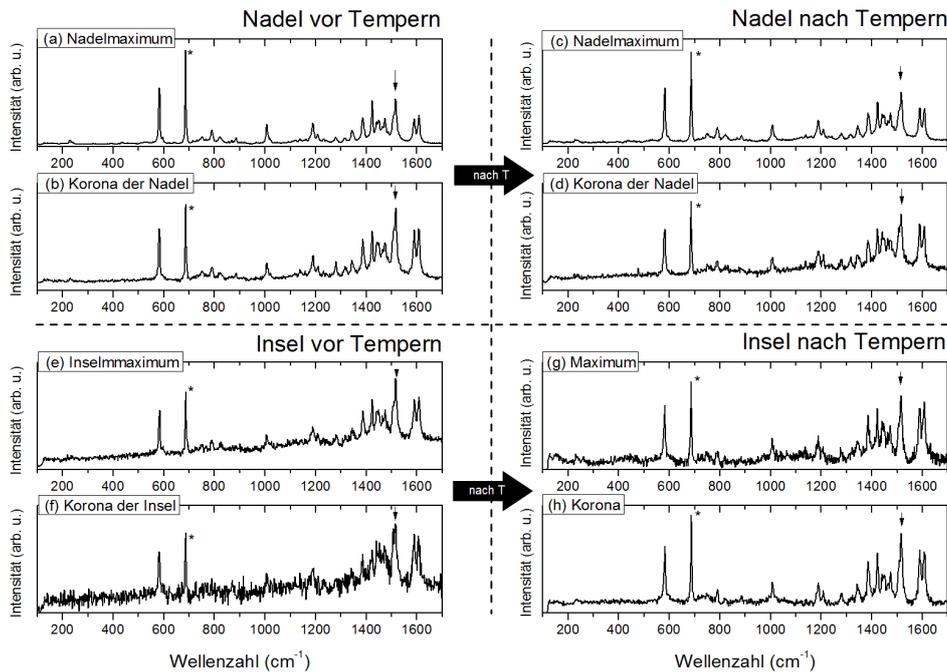


Abbildung 8.14.: Raman-Spektren verschiedener Punkte des mappings in Abb. 8.13. Die Spektren sind paarweise zu den entsprechenden Rastern angeordnet. Die Zuordnung ist ausführlich im Text wiedergegeben.<sup>[198]</sup>

der flüssigkristallinen Phase befindet und teilweise abschmilzt, was die Verkürzung

und Verbreiterung sowie den deutlich vergrößerten Korona-Bereich erklärt.

Um nun den Unterschied zwischen Nadeln, Inseln und Korona zu untersuchen, werden aus den mappings Punkte mit hoher relativer Intensität extrahiert. Die Spektren sind in Abb. 8.14 abgebildet. Sie (a, b) gehören zu den Nadeln vor, (c, d) nach dem Tempern, sowie (e, f) zur Insel vor und (g, h) nach dem Tempern. Die totalsymmetrischen Moden sind, relativ zur zentralatomspezifischen Bande bei  $1516\text{ cm}^{-1}$ , im Korona-Bereich deutlich weniger intensiv als im Maximum der Nadel sowohl vor als auch nach dem Tempern. Dies kann bereits auf einen Orientierungseffekt hindeuten, da die Intensität zusätzlich von der molekularen Orientierung beeinflusst wird, was das Modell in Kap. 2.2.4.5 andeutet.

Durch eine Kurvenanpassung und Bestimmung der Halbwertsbreite können Aussagen über Wechselwirkung und Kristallinität relativ zum Pulver mit  $\omega_L^{\text{Pulver}}/\omega_L^{\text{Struktur}}$  gewonnen werden.<sup>[7, 199]</sup> Dies erfolgt analog zum Ansatz für PET.<sup>[199]</sup> Dafür wird die totalsymmetrische Mode bei  $686\text{ cm}^{-1}$  angepasst, da diese die größte Änderung erfährt (in den Spektren mit einem Stern markiert). Für die Modellierung wurden ein linearer Untergrund und eine Voigt-Funktion gewählt. Der lineare Untergrund setzt sich aus Mehrfachstreuung, welche als Konstante in diesem Bereich angenommen wird, und einem linear ansteigenden, aus Fluoreszenz bestehenden Anteil, zusammen. Dieser fließt ein, da der Laser in den on-set der optischen Absorption anregt. Die Voigt-Funktion wird gewählt, da das Raman-Signal prinzipiell aus einer Lorentz-Funktion besteht (natürliche Linienbreite), das aber durch Spektrometerverbreiterung, etwa durch die Schlitzgröße, einen zusätzlichen Gauss-Anteil besitzt.<sup>[200]</sup> Prinzipiell kann das Signal durch Entfaltung in eine reine Lorentz-Bande überführt werden, wenn die Signale gut isoliert sind.<sup>[200]</sup> Da die Messparameter für alle Spektren identisch sind, wurde der Gauss-Anteil von  $\omega_G = 2.25\text{ cm}^{-1}$  für alle Anpassungsverfahren konstant gehalten. Die bestimmten Lorentz-Werte, die den Signalen aus Abb. 8.14 zugeordnet werden, sind in Tab. 8.2 nochmals wiedergeben.

Tabelle 8.2.: Lorentz-Anteile  $\omega_L$  der  $A_{1g}$ -Mode bei  $686\text{ cm}^{-1}$ . Mit den Zahlenwerten wurde der Verweis auf die Teilspektren in Abb. 8.14 angegeben. Die Angabe der Kristallinität erfolgt relativ zum Kristall-Pulver mit einem Verbreiterungswert von  $4.77\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[198]</sup>

$\omega_L$	vor Temp. ( $\text{cm}^{-1}$ )	nach Temp. ( $\text{cm}^{-1}$ )	rel. Krist.
Nadelmaximum	2.75(a)	3.23(b)	1.73/1.48
Nadel-Korona	3.68(c)	3.97(d)	1.29/1.20
Inselmaximum	3.61(e)	3.93(f)	1.32/1.21
Insel-Korona	3.79(g)	4.1(h)	1.26/1.16

Vergleicht man die die Werte der einzelnen Position, so kann man erkennen,

dass der Lorentz-Anteil nach dem Tempern immer höher ist als zuvor. Die relative Kristallinität bleibt jedoch größer als im Pulver. Vergleicht man nun den Wert des Nadelmaximums mit dem Korona-Bereich, so kann man daraus eine größere Kristallinität relativ zum Pulver erkennen. Dies gilt ebenfalls für den Vergleich der Werte nach dem Tempern. Die kleineren relativen Kristallinitäten im Korona-Bereich könnten auf weniger starke Wechselwirkungen als innerhalb einer Nadel hindeuten. Die Änderung in den einzelnen Bereichen ist nach dem Tempern also deutlich höher, sodass der Übergang in die flüssigkristalline Phase mit anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur keine höhere Ordnung erzeugt, sondern im Gegensatz dazu einen geringeren Ordnungsgrad, was aus der Zunahme des Lorentz-Anteils interpretiert werden kann.

Die Auswertung der Spektren der Inseln liefert mit dem Korona-Bereich der Nadeln vergleichbare Werte. Innerhalb der Spektren sind die totalsymmetrischen Moden von ihrer relativen Intensität ähnlich und nicht deutlich intensiver als die zentralatom-spezifische Bande bei  $1516\text{ cm}^{-1}$ . Innerhalb der Inseln ist der Lorentz-Anteil größer und damit die Kristallinität nach der Präparation geringer als bei den Nadeln, was durch die erhöhte Temperatur während dieser Präparation erklärt werden kann, die unter anderem durch das schneller verdampfende Lösemittel einen störenden Einfluss ausübt. Selbiges gilt für den Korona-Bereich, der auch die Inseln umgibt, wofür die Gründe an späterer Stelle detailliert diskutiert werden.

### 8.3.3. Molekulare Ordnung innerhalb der Strukturen

Um die Unterschiede der Kristallinität und damit weitere Einsicht in den Aufbau der Nadeln und Inseln zu erhalten, wurden polarisationsabhängige Raman-Messungen angewendet, um die molekulare Orientierung innerhalb dieser Strukturen zu bestimmen. Dazu wurde willkürlich eine Nadel und eine Insel ausgesucht und parallel und senkrecht polarisierte Spektren aufgenommen.

Es stellte sich heraus, dass das Depolarisationsverhältnis der Nadeln bei einer  $90^\circ$ -Drehung stark unterschiedlich ist und bei winkelaufgelöster Bestimmung (in  $10^\circ$ -Schritten) starke Anisotropie zeigt. Abb. 8.15 zeigt die Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses vom Drehwinkel  $\gamma$ . Dabei bilden sich insgesamt vier lokale Strukturen aus: (i) bei  $0^\circ$ , (ii) bei  $90^\circ$ , (iii) bei  $180^\circ$ , und (iv) bei  $270^\circ$ . Diese sind entsprechend ihrer Zugehörigkeit gekennzeichnet. Betrachtet man Abb. 2.11, das Schaubild von Gl. (2.48) und Gl. (2.49), so sind lediglich zwei zu erwarten. Die Datenreihe wurde entsprechend dieser Gleichungen modelliert.

Um alle Strukturen modellieren zu können, werden zwei Funktionen zur Anpassung verwendet. Die Einzelfunktionen  $f_1$  und  $f_2$  sind in blau, die Summenkurve in rot über die Datenpunkte gelegt. Da es sich um ein planares Phthalocyaninsystem handelt, wurde angenommen, dass die Depolarisierbarkeit in  $z$ -Richtung der Moleküle näherungsweise 0 ist, und damit kann für die Tensorelemente  $a = 1$  und  $b = 0$  eingesetzt werden.

Die erhaltenen Euler-Winkel für die beiden Funktionen sind in Tab. 8.3 angegeben.

Beide Fit-Funktionen ergeben einen Kippwinkel  $\theta$  relativ zur Substratoberfläche von nahe  $90^\circ$  und weisen auf stehende Moleküle hin. Während  $f_1$  fast keine Verdrehung  $\phi$  um die globale  $z$ -Achse beschreibt, gibt  $f_2$  einen um etwa  $90^\circ$  verdrehten Winkel wieder. Der Fit deutet also zwei unterschiedlich orientierte Moleküle an, wobei beide tendenziell stehend, aber relativ um  $90^\circ$  zueinander verdreht sind. Die Funktion

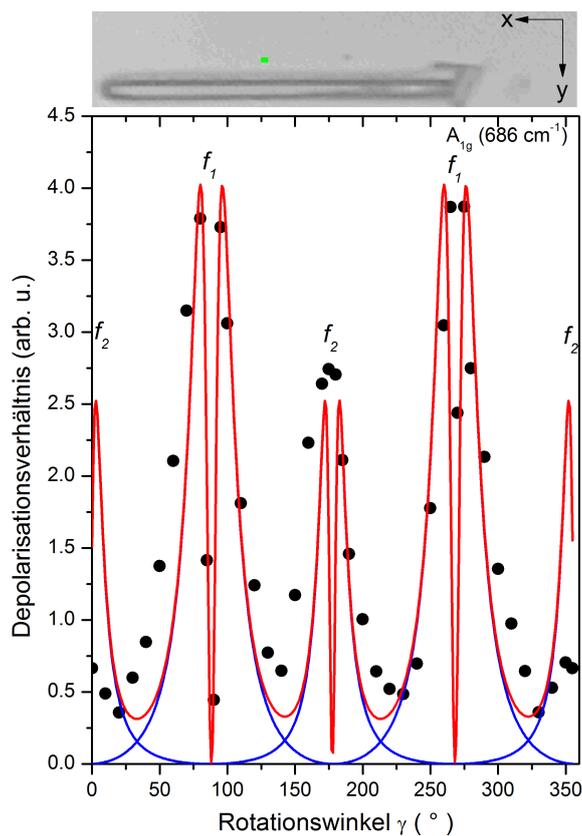


Abbildung 8.15.: Winkelabhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses der  $A_{1g}$ -Mode bei  $686\text{ cm}^{-1}$ . Angepasst sind zwei Modellfunktionen an die Messdaten, welche im Text diskutiert sind.<sup>[198]</sup>

Tabelle 8.3.: Extrahierte Euler-Winkel der Anpassung aus Abb. 8.15.

Funktion	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)	$\psi$ (°)
$f_1$	82	2	0
$f_2$	85	93	0

$f_1$  beschreibt dabei die stehende Orientierung entlang der Nadelhauptachse und  $f_2$  senkrecht dazu. Dies wird auch als edge-on-alignment bezeichnet. Die Funktion  $f_2$  scheint jedoch nur das mittlere, bei  $180^\circ$  liegende Maximum gut zu beschreiben, das bei  $0^\circ$  jedoch nicht zu erfassen.

Im Falle der Inseln gestaltet sich die Lage anders. Aufgrund der Isotropie des Depolarisationsverhältnisses kann für die untersuchten Inseln kein Hinweis auf hochgeordnete Strukturen gefunden werden. Die in Abb. 8.16 dargestellten typischen polarisationsabhängigen Spektren ergeben für die totalsymmetrischen Banden ein Depolarisationsverhältnis von etwa  $0.15 \pm 0.05$  mit einem Euler-Winkel im Bereich von  $50 - 70^\circ$ . Dies lässt auf eine ungeordnete Struktur schließen und steht völlig konträr zu den hochgeordneten Strukturen innerhalb der Nadeln.

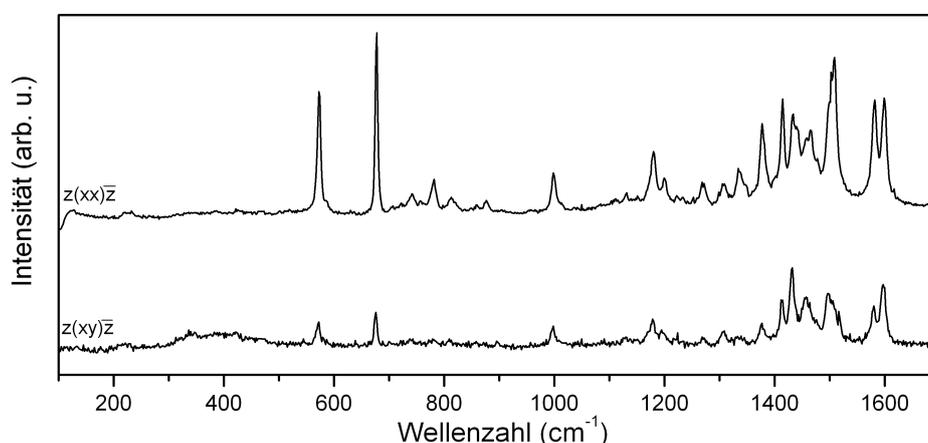


Abbildung 8.16.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren einer Insel, vergleichbar mit Abb. 8.8 und Abb. 8.13.

Bestimmt man das Depolarisationsverhältnis einer beliebigen Nadel nach dem Tempern bei Raumtemperatur, so gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen mit ungeordneten Strukturen wie bei den Inseln, da Depolarisationsverhältnisse zwischen 0.1 und 0.2 gefunden werden. Wie bereits in Abb. 8.13(c) und (d) gezeigt, schmelzen die Inseln nach dem Tempern. An den Stellen, an denen sich eine Inseln befunden hat, zeigen sich jedoch immer noch Spektren, die denen vor dem Tempern ähneln. Nach dem Tempern erkennt man, dass die Strukturen, die zuvor unterschiedliche Raman-Eigenschaften zeigen, in ähnliche, ungeordnete Systeme übergehen.

## 8.4. Diskussion

Der Monoaza-Kronenether-Substituent innerhalb der  $\text{MPcR}_4^{\text{aza}}$  kann als Ligand zur Koordination an Oberflächen fungieren. Dabei können entsprechende terminale Oberflächenfunktionen als zentrale Punkte dienen, die in Wechselwirkung mit der

Seitenkette treten.

Die mit spin-coating nach der Präparation untersuchten dünnen Filme auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat zeigen ungeordneten Strukturen ohne Vorzugsorientierung. Erwärmt man jedoch in die flüssigkristalline Phase, stellt sich eine bevorzugt stehende Orientierung ein, die durch weiteres Erwärmen in die flüssige Phase wieder verloren geht. Kühlt man den Film sehr langsam auf Raumtemperatur ab, ergibt sich eine

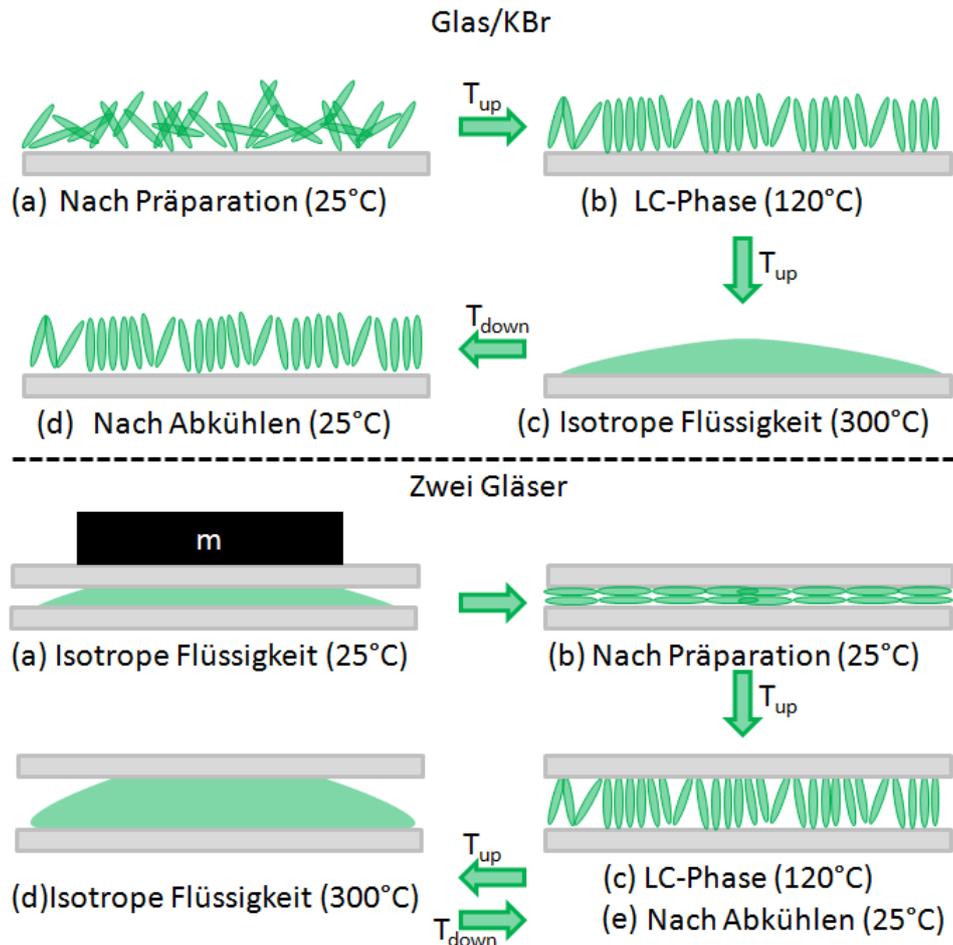


Abbildung 8.17.: Skizze des Temperaturverlaufs auf einem  $\text{SiO}_2$  oder KBr-Substrat (oben) und zwischen zwei Gläsern (unten).

stehende Orientierung. Die zu Beginn beobachtete ungeordnete Struktur könnte auf die Unordnung in der Lösung zurückzuführen sein, die durch das spin-coating nicht beeinflusst wird. Erwärmt man jedoch den Film bis in die flüssigkristalline Phase, reicht die thermische Energie aus, die Beweglichkeit der Moleküle so zu erhöhen, dass sich eine stehende molekulare Orientierung ausbildet. Diese geht durch das Aufschmelzen in die isotrope Flüssigkeit verloren, da die kinetische Energie der

Moleküle groß genug ist, um die dispersiven Wechselwirkungen der Seitenketten zu überwinden. Das langsame Abkühlen auf Raumtemperatur gibt den Molekülen genug Zeit, um in Wechselwirkung zu treten.

Die beobachtete stehende molekulare Orientierung zeigt, dass die Wechselwirkung auch in diesem Fall zwischen den Molekülen größer als zum Substrat ist. Dies kann an der Wechselwirkung der sehr langen Alkyl-Ketten und der Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme liegen. Analog verhält es sich auf KBr, da die intermolekularen Wechselwirkungen deutlich größer als eine Wechselwirkung des monoaza-Kronenether zu den  $K^+$ -Ionen sind.

Ähnliches gilt für einen Film, der unter Druck zwischen zwei Substraten präpariert wurde. Der Unterschied liegt in der Präparation begründet, da währenddessen das Lösemittel zwischen zwei Substraten verdampft. Der Druck ermöglicht eine Stapelausbildung parallel zur Substratoberfläche, wodurch eine liegende molekulare Orientierung erzeugt werden kann.

Das Durchfahren des Temperaturzyklus erzeugt an dessen Ende hingegen erneut eine stehende Konfiguration, da während dieses Zyklus kein Druck bestand und somit die Minimierung der freien Energie durch die Ausbildung einer stehenden Orientierung mit maximaler Wechselwirkung der Seitenketten erreicht wird. Die für die einzelnen Substrate beschriebenen Modelle sind in Abb. 8.17 schematisch dargestellt.

Tauscht man den Substituent gegen eine Alkoxy-Kette ( $ZnPcR_8$ ) aus, beobachtet man ein völlig anderes Wachstum und Temperaturverhalten. Ab einer bestimmten Konzentration kann man die Ausbildung von Nadeln und mit erhöhter Temperatur von Inseln erkennen. Aus den optischen Bildern und den Raman-mappings sowie den Orientierungsmessungen soll nun zunächst für die Nadeln und anschließend für die Inseln ein Wachstumsmodell ähnlich wie in der Literatur aufgestellt werden.<sup>[26,201–204]</sup> Dazu müssen verschiedene Parameter, die Einfluss auf das Wachstum haben, im Folgenden im Kontext diskutiert werden:<sup>[26,67,202–204]</sup>

- (a) Triebkraft und Übersättigung
- (b) Wechselwirkungen
  - (i) Molekül - Molekül
  - (ii) Molekül - Substratoberfläche
  - (iii) Molekül - Lösemittel
- (c) Kinetik des Filmwachstums
- (d) Partikeldiffusion
- (e) Konzentration und Konzentrationsgradient (1. Ficksches Gesetz)
- (f) Flüssigkeit - Luft - Grenzfläche

Die Modellierung erfolgt anhand Abb. 8.18. Nach dem Einspritzen befindet sich die Lösung zwischen Messer und Substrat im thermischen Gleichgewicht (a). Beginnt man den Beschichtungsprozess, so bildet sich ein schwanzförmiger Bereich hinter dem Messer aus, welcher während der Beschichtung mitgezogen wird. Am Ende dieses Schwanzes beginnt die Kristallisation. Die Triebkraft der Kristallisation aus der Lösung ist die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Lösung und Kristall (gemäß Gl. (2.7)) und damit im Zusammenhang der Quotient der einzelnen Konzentrationen, welcher als Übersättigung bezeichnet wird.<sup>[67]</sup> Wenn die Lösung mit  $S > 1$  übersättigt ist, beginnt die Kristallisation, da die treibende Kraft ausreicht. Dies tritt während des Beschichtungsprozesses auf, wenn das Lösemittel mit voranschreitendem Beschichtungsprozess im schwanzförmigen Bereich verdampft.

Aufgrund eines ausreichend hohen Dampfdruckes bei Raumtemperatur, der bei Chloroform gegeben ist, beginnen die gelösten Moleküle, die als Aggregate durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen, sich in Partikeln an der Luft-Lösemittel-Grenzfläche im Lösemittelschwanz des beschichtenden Messers anzusammeln. Die Konzentration dieser Aggregate an der Grenzfläche ist dabei stark abhängig von der Konzentration der Lösung und hängt von der Molekül-Lösemittel-Wechselwirkung ab, wobei mit steigender Konzentration die Aggregatbildung begünstigt wird. Tritt in diesem Bereich die Übersättigung ein, kristallisieren die Partikel im Bezug zur Minimierung der freien Gibbschen Energie zwischen Grund und Endzustand (Kristallisationsarbeit).<sup>[67]</sup> Es entstehen Keimbildungsorte, die das weitere Wachstum durch ankommende Par-

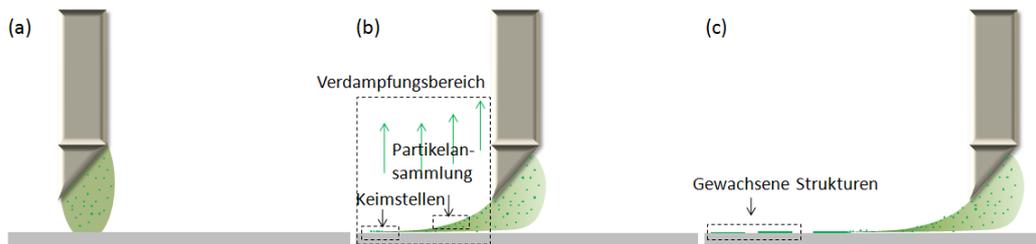


Abbildung 8.18.: Veranschaulichung des Wachstumprozesses der ZnPcR<sub>8</sub>-Strukturen: (a) Gleichgewicht nach Einspritzen, (b) Verdampfungsbereich und Keimbildung während der Beschichtung und (c) gerichtetes Wachstum der Nadeln.<sup>[198]</sup>

tikel durch Auskristallisation begünstigen (b). Diese Keime können auch in den AFM-Abbildungen (Abb. 8.9(b) und 8.10(b)) beobachtet werden. Dass dabei kein geschlossener Film, sondern Strukturen wachsen, deutet auf einen Konzentrationsgradienten hin, der erst ab einer gewissen Konzentration ausreichend hoch ist, um sichtbare Strukturen auszubilden, was zu einer Lokalisierung der Partikel an der Lösemittel-Luft-Grenzfläche führt.<sup>[204, 205]</sup>

Der Konzentrationsgradient scheint lateral unterschiedlich zu sein, da verschieden große Strukturen ausgebildet werden, deren Größe über die möglichen Beschichtungs-

parameter nicht steuerbar ist. Die laterale Orientierung der Nadeln ist steuerbar. Wenn die Beschichtungsgeschwindigkeit hoch (etwa  $40 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ist, so erfolgt gerichtetes Wachstum entlang der Beschichtungsrichtung, was in Abb. 8.8(d) aufgrund eines hohen Konzentrationsgradienten ( $c$ )<sup>[26]</sup> zu erkennen und folglich vergleichbar zur zone-casting-Methode ist.<sup>[206]</sup>

Ein weiterer Grund könnte das Auftreten eines Entropiegradienten sein, da während des Wachstums kein Gleichgewicht herrscht. Ist die Geschwindigkeit jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner (ca.  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), so wachsen die Nadeln lateral willkürlich (Abb. 8.8(c)). Dies deutet darauf hin, dass der Konzentrationsgradient anders als bei hohen Geschwindigkeiten, sehr klein ist und verschieden orientierte Nadeln wachsen können.

Ein Beitrag durch Wechselwirkung mit der Flüssig-Luft-Grenzfläche kann vernachlässigt werden, da in diesem Fall sehr große Agglomerate durch attraktive Wechselwirkungen erwartet würden. Den größten Anteil zur Ausbildung von Nadeln scheinen die intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beizutragen. Aus den mit Raman gewonnenen, azimutal anisotropen Depolarisationsverhältnissen konnte auf eine stehende Orientierung der Moleküle in Nadelrichtung geschlossen werden (Fit  $f_1$ ). Dies deutet ebenso darauf hin, dass die Wechselwirkung zum Substrat klein gegenüber den  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ist. Das Auftreten von um  $90^\circ$  azimutal verdrehten Molekülen (Fit  $f_2$ ) könnte auf defekt eingebaute Moleküle, die aufgrund des Nachrückens weiterer Moleküle keine Zeit zur Umorientierung haben, oder unterschiedliches Lagenwachstum hindeuten, wobei die Lagen abwechselnd in oder senkrecht zur Nadelwachstumsrichtung angeordnet sein könnten. Dies wurde nicht erwartet, da aus der Literatur für Phthalocyanine häufig eine Fischgrätenstruktur und damit kleinere Winkel bekannt sind.<sup>[207]</sup>

Erhöht man die Substrattemperatur auf  $80^\circ\text{C}$ , also nahe der Temperatur, die einen Übergang zur flüssigkristallinen Phase begünstigt, so steigt auch der Dampfdruck des Lösemittels ( $T_V = 61^\circ\text{C}$ ) auf Atmosphärendruck. Dies führt zu einem deutlich kleiner ausgeprägten Lösemittelschwanz hinter dem Messer, da das Lösemittel deutlich schneller verdampft. Es kommt zu einer raschen Ansammlung von Partikeln an der Luft-Lösemittel-Grenzfläche und dadurch zu einer schnellen Kristallisation, da die entsprechenden, oben aufgeführten Randbedingungen erfüllt sind.<sup>[204]</sup>

Die schnelle Verdampfung des Lösemittels mit fortschreitender Beschichtung führt dazu, dass an bereits ausgebildeten Kristallisationskeimen keine neuen Partikel mehr ankommen können, da das Lösemittel als Transportträger der Partikel bereits verdampft ist und neue Kristallisationskeime ausgebildet werden. Der hohe Dampfdruck des Lösemittels verhindert die Ausbildung von Nadeln und führt zu inselartigen Strukturen, die grob als abgebrochene Nadeln angesehen werden können. Der beschriebene Prozess könnte die mit Raman beobachteten ungeordneten Strukturen innerhalb der Inseln erklären, da die Kristallisation keine geordneten Moleküle wie im Falle der Nadeln erzeugt. Dies könnte darauf hindeuten, dass die insel- und nadelförmige Ausbildung der Strukturen thermisch und nicht kinetisch getrieben ist.

Vergleicht man nun die beiden Substituenten, so zeigt sich, dass in beiden Fällen stehende molekulare Orientierungen beobachtet werden. Im Fall von  $\text{ZnPcR}_8$  erfolgte sogar unter gewissen Bedingungen gerichtetes Wachstum. Der Unterschied zwischen den Substituenten liegt darin, dass für  $\text{ZnPcR}_8$  eine stehende Orientierung unmittelbar nach der Präparation erreicht werden kann und dies bei  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  nur nach Fahren eines Temperaturzyklus durch Aufschmelzen in die flüssigkristalline Phase mit anschließendem Abkühlen. Konträr dazu verliert  $\text{ZnPcR}_8$  seine hochgeordnete Struktur, wenn ein Aufschmelzen in die flüssigkristalline Phase mit anschließendem Abkühlen durchgeführt wird.

Der Unterschied liegt in der Präparation, wobei spin-coating hier keine geordneten Strukturen erzeugt, von doctor-blade-casting aber ein gerichtetes Wachstum bekannt ist.<sup>[26]</sup> Die stehende Orientierung kann in beiden Fällen durch starke Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme und der aliphatischen Seitenketten erklärt werden, die deutlich größer als die Wechselwirkung zum Substrat sein müssen. Sollte es gelingen, großflächig orientierte Filme mit  $\text{ZnPcR}_8$  ohne Temperaturzyklus zu präparieren, könnte sich das Material besonders für den Einsatz in OFETs eignen, da dieses elektronische Bauteil von einer stehende Orientierung der Moleküle besonders profitiert und die Ladungsträgermobilitäten deutlich erhöht sein könnten.<sup>[68, 69, 198]</sup>

## 8.5. Kurzzusammenfassung

- Es konnte gezeigt werden, dass einfache Präparationsmethoden aus Lösungen zu geordneten Filmen führen. Spin-coating mit anschließendem Tempern erzeugt stehende Moleküle von  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  auf unterschiedlichen Substraten.
- Die Präparation von  $\text{ZnPcR}_8$  mittels doctor-blade-casting ermöglicht die Herstellung von hochgeordneten Strukturen mit einkristallinen Eigenschaften. Bislang ist dabei die Kontrolle der Größe dieser Strukturen nicht gelungen.
- Durch Variation der Substrattemperatur konnten verschiedene nadelförmige und inselartige Strukturen erzeugt werden. Die Verteilung der erzeugten Strukturen wurde statistisch erfasst und gibt einen Gesamteindruck über die entstehenden Strukturen.
- Die molekulare Orientierung und das Wachstum der beiden verschiedenen substituierten Moleküle sind auf die intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen, die mittels optischer Spektroskopien untersucht werden können.
- Bei  $\text{NiPcR}_4^{aza}$  kann diese Orientierung durch einen Temperaturzyklus generiert werden, wobei die nach der Präparation erzielte Orientierung bei  $\text{ZnPcR}_8$  in einem Temperaturzyklus nicht stabil ist, sondern verloren geht.
- Es wurden Wachstumsmodelle vorgestellt, die verschiedene Präparationsparameter und unterschiedliche Wechselwirkungen berücksichtigen.



## 9. Charakterisierung und Orientierung halogenierter VOPcs in Schichten

### 9.1. Motivation

Effekte durch die Substitution an der Peripherie mit organischen Substituenten, diskutiert in Kap. 8, sind nicht die einzige Möglichkeit der Substitution. Auch die Substitution mit Halogenen statt Wasserstoff an der Peripherie ist bekannt. Zumeist wird mit Fluor substituiert. Bekannte Moleküle stellen  $\text{ZnPcF}_{16}$ ,  $\text{CuPcF}_{16}$ ,  $\text{CoPcF}_{16}$  dar. Dabei wurden beispielsweise Grenzflächeneigenschaften,<sup>[171,208]</sup> Verhalten in Transistoren<sup>[24]</sup> und dünne Schichten<sup>[209]</sup> von  $\text{CuPcF}_{16}$  untersucht. Weiterhin wurde  $\text{CoPcF}_{16}$  als Bestandteil von Silber-Nanopartikel für die Katalyse diskutiert.<sup>[210]</sup>

Da es sich um planare Systeme handelt, soll die Diskussion nun um substituierte nicht planare VOPcs erweitert werden. Zu VOPc und  $\text{VOPcF}_{16}$  gibt es bereits erste Untersuchungen dünner Schichten.<sup>[142,169]</sup> Diese Reihe soll hier mit dem  $\text{VOPcCl}_{16}$  erweitert werden. Dies ist insofern interessant, als auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften erwartet werden, da die Substituenten unterschiedliche push-and-pull-Effekte auf den Benzenring ausüben und dadurch möglicherweise unterschiedliche Eigenschaften induzieren.

Für F und Cl ist bekannt, dass sie -I- und +M-Effekte in aromatischen Systemen ausüben. Es ist zu erwarten, dass  $-I(\text{F}) > -I(\text{Cl})$  und  $+M(\text{Cl}) > +M(\text{F})$  aufgrund der Elektronegativitäten und der Anzahl an Elektronen ist. Zusätzlich werden unterschiedliche Molekül-Molekül- als auch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen durch Substitution der H-Atome erwartet.<sup>[57,211,212]</sup> Die Charakterisierung erfolgte mit optischen Methoden und wird durch Dichtefunktionaltheorie unterstützt.

### 9.2. Charakterisierung, Wechselwirkung und Orientierung dünner Schichten

Wie andere am Zentralatom mit Sauerstoff verbundene Pcs besitzen VOPc und  $\text{VOPcF}_{16}$   $C_{4v}$ -Symmetrie. Dies ist für  $\text{VOPcCl}_{16}$  nicht unbedingt zu erwarten. Geht man für die drei unterschiedlichen Substituenten von  $C_{4v}$ -Symmetrie in der optimierten Struktur aus und betrachtet den Kern-Kern-Abstand der Peripheriesubstituenten zweier Ringe (etwa Position 1 Ring 1, Position 4 Ring 2) für H, F und Cl, so nimmt dieser Abstand erwartungsgemäß ab. Während für zwei H-Atome ein Abstand von 400.4 pm vorhergesagt wird, beträgt dieser bei zwei F-Atomen 375.1 pm und bei

zwei Cl-Atomen 323.2 pm (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Vergleicht man nun diese Werte mit den Ionenradien der Anionen ( $F^-$  133 pm,  $Cl^-$  181 pm), so würde im schlechtesten Fall eine Überlappung der Elektronenhüllen der Chlor-Substituenten bestehen, was sehr starke repulsive Wechselwirkungen zur Folge hätte. Diese elektronische wie auch sterische Hinderung müsste zu einer Relaxation der Struktur führen, indem eine Verkippung der Benzenringe mit ihren Cl-Substituenten zueinander auftritt, jedoch bei  $CuPcCl_{16}$  nicht beobachtet wurde.<sup>[57,211,212]</sup> Dies würde eine Symmetrierniedrigung von  $C_{4v}$  zu  $C_{2v}$  zur Folge haben, dargestellt in Abb. 9.1. Die Instabilität der  $C_{4v}$ -Struktur wird durch theoretische Berechnungen

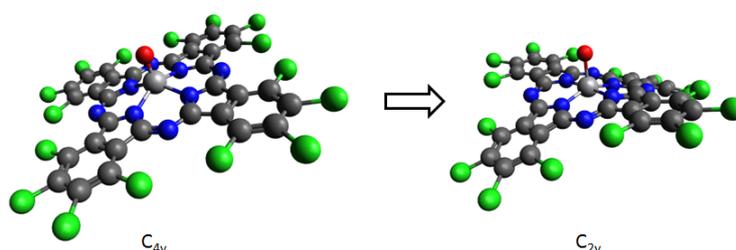


Abbildung 9.1.: Strukturen von VOPc und VOPcF<sub>16</sub> (links) sowie die zu erwartende, symmetrierniedrigte Struktur von VOPcCl<sub>16</sub> (rechts).

vorausgesagt, da keine Minimum auf der Potentialhyperfläche mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen gefunden wird.

### 9.2.1. Elektronische Charakterisierung

Die optischen Absorptionsspektren sind für VOPc<sup>[16,213]</sup> und VOPcF<sub>16</sub><sup>[169,214]</sup> auf unterschiedlichen Substraten in der Literatur bekannt. Die in Abb. 9.2 gezeigten optischen Absorptionsspektren für die drei unterschiedlich substituierten VOPcs sind Schichten auf SiO<sub>2</sub> mit einer nominellen Schichtdicke von 50 nm. Die Absorptionsspektren zeigen Maxima bei verschiedenen Wellenlängen. Generell besitzen alle Pcs in der monoklinen Phase zwei voneinander getrennte Absorptionsbereiche zwischen 200 - 450 nm und 550 - 950 nm. Der erste Bereich zeigt die in der Literatur zugeordnete Soret-Bande, letzterer die Q-Banden, welche hier hauptsächlich diskutiert werden und durch Davydov-Aufspaltung charakterisiert sind.

Die genannten Pcs sollen nun sukzessive diskutiert werden. Das Absorptionsspektrum von VOPc zeigt einen prinzipiellen Unterschied der spektralen Form im Vergleich zu den beiden anderen Pcs. Hier wird zusätzlich zu den beiden ersten Maxima bei etwa 664 nm und etwa 747 nm ein drittes bei etwa 825 nm beobachtet. Diese spektralen Formen sind in der Literatur für viele Pcs und deren Polymorphe bekannt und können für VOPc analog etwa zu TiOPc als Phase I identifiziert werden.<sup>[63]</sup> Dabei handelt es sich um eine vorherrschende monokline Phase mit vier Molekülen in

der Elementarzelle, welche sich auf dem Substrat bei Raumtemperatur ausbildet.<sup>[16]</sup> Yamashita et al. konnten zeigen, dass sich diese Modifikation auch bei bis zu  $-110^{\circ}\text{C}$  ausbildet.<sup>[16]</sup>

Bei  $\text{VOPcF}_{16}$  sind zwei Maxima zu beobachten bei etwa 662 nm und etwa 724 nm; das entspricht den in der Literatur beobachteten Spektren.<sup>[169,215]</sup> Das Absorptionsspektrum deutet auf die Präsenz einer triklinen Phase (Phase II) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle hin. Weiterhin gibt dies Hinweise darauf, dass eine kofaciale, parallele Anordnung der Chromophore besteht.<sup>[169,214]</sup>

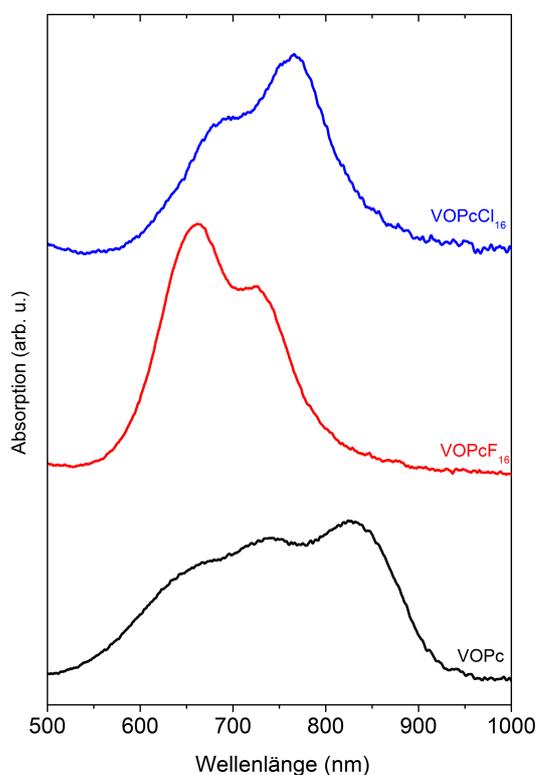


Abbildung 9.2.: UV/vis-Spektren von Schichten der verschieden substituierten VOPcs auf  $\text{SiO}_2$ .

Das Verhältnis der Absorptionen der einzelnen Banden erscheint im Vergleich zu anderen Pcs wie  $\text{TiOPc}$  invers.<sup>[63,169,214]</sup> Dies könnte auf eine kofaciale (face-to-face) Anordnung hindeuten.<sup>[214,215]</sup> Entsprechendes kann für  $\text{VOPcCl}_{16}$  interpretiert werden, wobei hier das Verhältnis der Absorptionen bei 695 nm und 762 nm ähnlich zu anderen Pcs ist und auf eine head-to-tail Anordnung hindeutet.<sup>[15,63,215]</sup> In Analogie zu  $\text{VOPcF}_{16}$  kann das UV/vis-Spektrum als Hinweis auf eine triklinen Phase interpretiert werden. Vergleicht man die Maxima unter Berücksichtigung der verschiedenen Benzensubstituenten, so ähneln sich die energetischen Positionen der Maxima von  $\text{VOPc}$  und  $\text{VOPcF}_{16}$ , wohingegen die Maxima von  $\text{VOPcCl}_{16}$  um 20 - 30 nm deutlich rotverschoben sind. Die energetische Position der HOMO-LUMO-gaps von  $\text{VOPc}$  und  $\text{VOPcF}_{16}$  ähneln sich wiederum.

Anhand von  $\text{CuPc}$  und  $\text{CuPcF}_{16}$  konnte mittels XPS/UPS gezeigt werden, dass Fluorierung die Lage des HOMOs nicht absenkt und damit die hole-injection-barrier nahezu konstant bleibt, jedoch das Ionisierungspotential erhöht wird.<sup>[173]</sup> Dieser Sachverhalt wird durch Berechnungen auf  $\text{B3LYP}/6\text{-311}++\text{G}^{**}$  für die einzelnen VOPcs unterstützt. Tab. 9.1 gibt einen Überblick über die berechneten energetischen Lagen von HOMO, LUMO und deren Differenz wieder. Die Energien beziehen sich

dabei auf das Vakuumniveau.

Die HOMO-LUMO-gaps liegen relativ nah an den experimentellen Werten. Unterschiede können auf intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper und Davydov-Aufspaltung zurückgeführt werden, welche in einer Einzelmolekülrechnung nicht berücksichtigt sind und eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen verursachen. In diesen Trend passen auch der vorhergesagte und der experimentelle Wert von VOPcCl<sub>16</sub>. Das HOMO-LUMO-gap verschiebt sich leicht zu höheren Wellenlängen, bleibt aber ähnlich groß, der energetische Abstand relativ zum Vakuumniveau wird durch die Chlorierung erhöht. Durch die vorhergesagte Relaxation zu C<sub>2v</sub> wird das HOMO insgesamt gestört.

Tabelle 9.1.: Berechnete energetische Lagen von HOMO und LUMO sowie das HOMO-LUMO-gap in verschiedenen Energieeinheiten auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau.

Molekül	HOMO	LUMO	$\Delta$ (LUMO - HOMO)
	eV	eV	eV / nm
VOPc	-5.4	-3.3	2.11 / 587
VOPcF <sub>16</sub>	-6.3	-4.3	2.04 / 608
VOPcCl <sub>16</sub>	-6.1	-4.1	1.99 / 622

Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung zu größeren Wellenlängen könnte der +M-Effekt der Cl-Substituenten darstellen, der gegenüber dem -I-Effekt überwiegt und einen Beitrag zum HOMO leistet. Dieser Beitrag könnte größer sein als die Beiträge durch -I und Symmetrierniedrigung, sodass insgesamt eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen gegenüber VOPc und VOPcF<sub>16</sub> besteht.

### 9.2.2. Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Zunächst sollen die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften anhand von IR- und Raman-Spektren in Kombination mit quantentheoretisch berechneten Spektren diskutiert werden.

Abb. 9.3 zeigt die IR-Spektren mit den dazugehörigen quantentheoretisch berechneten Spektren (rote Linien) der drei Pcs. Die Messung der Pcs erfolgte als KBr-Pressling. Die Auftragung der Einzelspektren erfolgt in Absorption. Die Zuordnung der Banden entspricht der Kombination von Raman- und berechneten Spektren und ist für VOPc und VOPcF<sub>16</sub> in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[215]</sup>

Die energetische Position in den IR-, Raman- und berechneten Spektren ist für wichtige Moden in Tab. 9.2 zusammengefasst. Generell zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Energien mit den theoretisch berechneten für alle drei Moleküle. Abweichungen könnten darauf hindeuten, dass einzelne Schwingungen

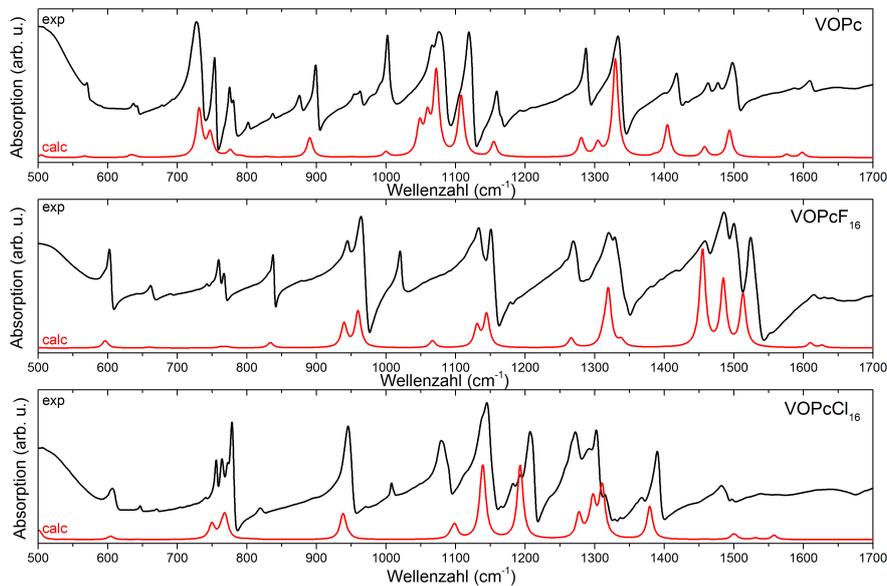


Abbildung 9.3.: IR-Spektren von VOPc, VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> im Vergleich zu auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau berechneten Spektren.

im Film deutliche Wechselwirkungen erfahren, welche in einer Einzelmolekülrechnung nicht erfasst werden. Die berechneten Intensitäten des IR-Spektrums von VOPc

Tabelle 9.2.: Schwingungsmoden, Symmetrie und energetische Position der einzelnen Methoden für die einzelnen Materialien (in cm<sup>-1</sup>), X = H, F, Cl.

Schwingung	Symmetrie	VOPc			VOPcF <sub>16</sub>			VOPcCl <sub>16</sub>		
		IR	R.	DFT	IR	R.	DFT	IR	R.	DFT
N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub>	B <sub>1</sub>		217	214		203	200		225	229
O=V	A <sub>1</sub>		292	293	285		287		286	298
Makroring	A <sub>1</sub>		587	586	602	589	601	607	598	591
Makroring	A <sub>1</sub>	676	674	680		731	723	670	682	675
N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub> , C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -X, C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -X	E	727	735	737	742	745	743	754	755	750
Makroring	A <sub>1</sub>	836	830	832		817	833	820	817	831
C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -X	E	898	896	899		900	833	945		934
C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> -X	E	1001	996	1010	963	973	966	1008	1010	
N <sub>β</sub> -C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> , O=V-N <sub>α</sub> -C <sub>α</sub>	E	1076	1080	1083	1019	1023	1066	1079	1074	1062
C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -X, C <sub>δ</sub> -C <sub>δ</sub> -X, C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	E	1286		1293	1268		1265	1270	1285	1271
Makroring def.	E	1331	1332	1343	1320	1315	1319	1315	1303	1302
C <sub>β</sub> -C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub>	A <sub>1</sub>		1519	1526	1523	1528	1524		1500	1497
C <sub>α</sub> -N <sub>β</sub>	B <sub>1</sub>		1584	1557		1619	1642		1541	1549
C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub>	E	1609	1605	1594	1634		1657		1565	1562

stimmen relativ gut mit den experimentellen überein, während es bei VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> Abweichungen gibt. Mögliche Gründe dafür werden später in Kap. 9.2.3 diskutiert. Größere Abweichungen verzeichnen sich lediglich bei der V=O-Schwingung (> 30 cm<sup>-1</sup>). Anhand der Spektren lässt sich zudem der Einfluss der Substitution von H zu F zu Cl durch Verschiebung der entsprechenden Banden darstellen. Mit zunehmender Masse (Cl > F > H) verschieben die Banden, bei denen diese Atome jeweils zur Schwingung beitragen rot, da die reduzierte Masse die Schwingungsfrequenz erniedrigt ( $\nu \propto \mu^{-\frac{1}{2}}$ ).

Da für VOPc und VOPcF<sub>16</sub> C<sub>4v</sub>-Symmetrie erwartet wird, kann man die Anzahl der vorhandenen Schwingungen mit denen innerhalb des VOPcCl<sub>16</sub>-Spektrums vergleichen, um die Symmetrie zu bestimmen. Zunächst fällt in dem experimentellen Spektrum des VOPcCl<sub>16</sub>-KBr-Presslings auf, dass weniger scharfe Resonanzen als in den VOPc- und VOPcF<sub>16</sub>-Spektren zu beobachten sind. Stattdessen erkennt man breite, sehr stark überlappende Bereiche. Daraus könnte man schließen, dass es sich um C<sub>4v</sub>-Symmetrie handelt, jedoch ist diese Aussage aus dem IR-Spektrum nicht eindeutig, da die starken Verbreiterungen auf Wechselwirkungen oder einige benachbarte Moden schließen lassen. Dies soll im nachfolgenden Kapitel nochmals aufgegriffen und vertieft werden.

Die Raman-Spektren der einzelnen Materialien, deren Frequenzen ebenfalls in Tab. 9.2 den IR- und berechneten Werten gegenüber betrachtet sind, können in Abb. 9.4 erkannt werden. Die Spektren wurden am selben KBr-Pressling wie die IR-Spektren aufgenommen. Die VOPc und VOPcF<sub>16</sub>-Spektren stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[169, 215, 216]</sup> Besonders deutlich erkennt man die Effekte der

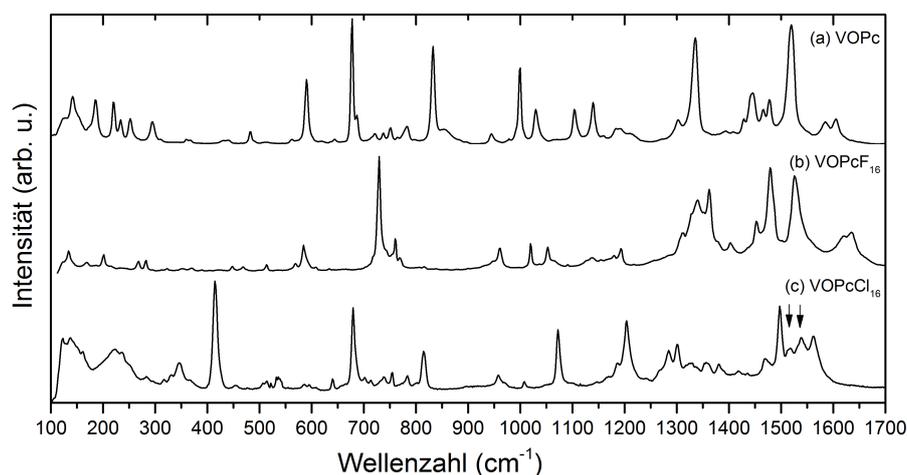


Abbildung 9.4.: Raman-Spektren von VOPc, VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> (KBr-Presslinge).

Substitution an den zentralatomspezifischen Moden, welche durch die Substitution

von  $1526\text{ cm}^{-1}$  (VOPc) zu  $1528\text{ cm}^{-1}$  (VOPcF<sub>16</sub>) zu  $1500/1536\text{ cm}^{-1}$  (VOPcCl<sub>16</sub>) zu größeren Wellenzahlen verschieben. Zusätzlich kann die intensivste Mode bei  $347\text{ cm}^{-1}$  im VOPcCl<sub>16</sub>-Spektrum den C-Cl-Schwingungen zugeordnet werden.

Vergleicht man jedoch das VOPcCl<sub>16</sub>-Spektrum mit denen von VOPc und VOPcF<sub>16</sub>, so sind hier deutlich mehr Signale erkennbar, als bei VOPc und VOPcF<sub>16</sub>. Dies könnte ein Hinweis auf C<sub>2v</sub>-Symmetrie sein, da durch die Erniedrigung der Hauptdrehachse von C<sub>4</sub> nach C<sub>2</sub> mehr Schwingungssignale (168 statt 107) erwartet werden, da alle Symmetrie-Rassen Raman-aktiv werden ( $44A_1 + 40A_2 + 42 B_1 + 42B_2$ ) und entartete Moden entfallen sind.

Ein deutlicher Hinweis auf die Symmetrierniedrigung sind die zugeordneten zentralatomspezifischen Moden bei  $1500$  und  $1536\text{ cm}^{-1}$ , markiert mit Pfeilen in Abb. 9.4. Zunächst fällt auf, dass diese Moden nicht die intensivsten darstellen, wie es sonst bei Pcs zu beobachten ist (vgl. Abb. 9.4 oder 4.2), sondern zusätzlich eine Aufspaltung erscheint. Die Moden können als zwei zentralatomspezifische Schwingungen interpretiert werden, wobei die Schwingungen um das Zentralatom, einmal entlang der Benzenringe, die zum Sauerstoff hin, und einmal entlang der Benzenringe, welche vom Sauerstoff weg verkippt sind, erfolgen. Diese Hinweise legen eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie des VOPcCl<sub>16</sub> nahe.

### 9.2.3. Wechselwirkung mit Komponenten der Luft

Die Charakterisierung der einzelnen Materialien erfolgte anhand der Pulver. Um mehr über die Eigenschaften in dünnen Filmen zu erfahren, wurden Schichten mit  $50\text{ nm}$  nomineller Schichtdicke auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub> durch Aufdampfen im UHV hergestellt. Die Schichten wurden dabei nach der Präparation *in situ* mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert, bevor sie *ex situ* untersucht wurden.

Abb. 9.5 stellt die *in situ* (rot) und *ex situ* (schwarz) gemessenen Spektren von VOPc-, VOPcF<sub>16</sub>- und VOPcCl<sub>16</sub>-Schichten auf Au-Folie dar. Die auf SiO<sub>2</sub> präparierten Schichten zeigten ähnliche Spektren, weshalb auf ihre Darstellung verzichtet wird. Vergleicht man die *in situ*- und *ex situ*-Spektren von VOPc und VOPcF<sub>16</sub>, so lassen sich keine größeren Differenzen erkennen. Die Peakpositionen, spektrale Form und Anzahl der Signale bleiben nach dem Belüften erhalten. Da auch keine Verbreiterungen der Signale zu beobachten sind, lässt dies darauf schließen, dass keine signifikanten Wechselwirkungen zur Luft und insbesondere zum darin enthaltenen Wasser stattfinden. Es sind keine Änderungen im Bereich der Phononen beobachtet worden und es kann eine Phasenumwandlung durch Kontakt zur Luft ausgeschlossen werden. Vergleicht man die relativen Intensitäten der Pulver aus Abb. 9.4, so kann man einige Unterschiede feststellen.

Die Raman-Spektren bezüglich VOPc zwischen Pulver (Abb. 9.4) und Schicht (Abb. 9.5) unterscheiden sich in ihren relativen Intensitäten insoweit, als die zentralatomspezifische Mode bei  $1519\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der Schicht die intensivste darstellt und nicht die totalsymmetrische Mode bei  $676\text{ cm}^{-1}$ . Daraus lässt sich schließen, dass das Pulver wie zu erwarten amorph und die Schicht geordnet ist.<sup>[215]</sup> Dies wird

zusätzlich aus dem UV/vis-Spektrum in Abb. 9.2 ersichtlich. Der höhere Ordnungsgrad resultiert in einer erhöhten Wechselwirkung durch die gesteigerte Änderung der Polarisierbarkeit der zentralatomspezifischen gegenüber den totalsymmetrischen Moden durch eine Anordnung der V=O Gruppe entsprechend der Phase II.

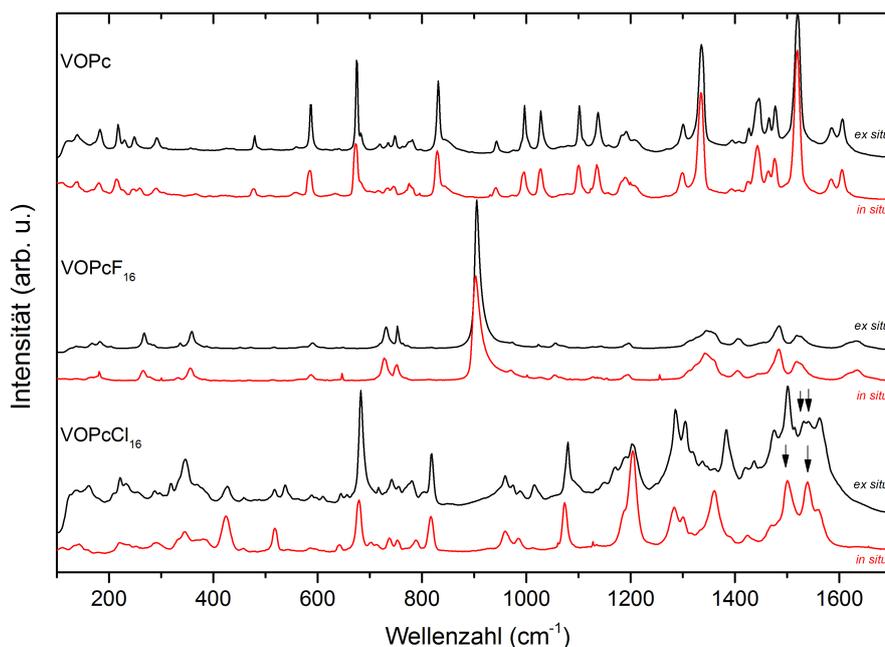


Abbildung 9.5.: Raman-Spektren von VOPc-, VOPcF<sub>16</sub>- und VOPcCl<sub>16</sub>-Schichten auf Au-Folie mit 50 nm nomineller Schichtdicke.

Keine großen Unterschiede lassen sich zwischen den *in situ*- und *ex situ*-Spektren von VOPcF<sub>16</sub> feststellen. Auch hier sind spektrale Form, Anzahl der Signale, Phononenstruktur und Peakpositionen ähnlich, weshalb keine signifikanten Wechselwirkungen zur Luft zu beobachten sind. Größere Differenzen erkennt man allerdings im Vergleich zum Spektrum des KBr-Pressling in Abb. 9.4(b). Besonders fällt der intensive Peak des Schicht-Spektrums bei ca. 905 cm<sup>-1</sup> auf, der im Pulver-Spektrum fast nicht zu sehen ist. Dabei handelt es sich um eine V=O-Schwingung welche durch den höheren Ordnungsgrad innerhalb des Films eine große Änderung des Dipolmoments entlang der z-Achse erfährt. Gleichzeitig wird die C-F-Schwingung bei 973 cm<sup>-1</sup> und die Ringschwingung bei 730 cm<sup>-1</sup> unterdrückt, was man an den abgesenkten Intensitäten erkennt. Ähnliches Verhalten ist für Schichten von VOPcF<sub>16</sub> auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten in der Literatur bekannt.<sup>[215]</sup>

Sehr deutliche Differenzen treten zwischen Pulver-, *in situ*- und *ex situ*-Spektren von VOPcCl<sub>16</sub> auf. Zunächst sollen die Unterschiede zwischen den *in situ*- und *ex situ*-Spektren diskutiert werden. Nach dem Ausschleusen sind zahlreiche In-

tensitätsänderungen zueinander beobachtbar. Betrachtet man zunächst die beiden zentralatomspezifischen Moden bei  $1500$  und  $1536\text{ cm}^{-1}$  des *in situ*-Spektrums, so erkennt man Peaks mit zwei Maxima. Dabei erfährt das Signal bei  $1536\text{ cm}^{-1}$  im *ex situ*-Spektrum eine zusätzliche Aufspaltung, was auf eine zusätzliche Wechselwirkung schließen lässt. Diese Aufspaltung ist auch im Pulverspektrum (Abb. 9.4(c)) zu erkennen.

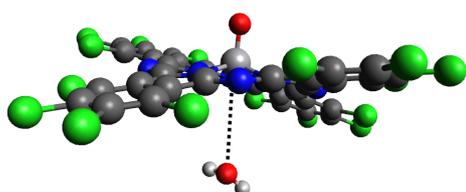


Abbildung 9.6.: Koordination.

Weitere Unterschiede sind in den *in situ*- und *ex situ*-Spektren von  $\text{VOPcCl}_{16}$  durch relative Intensitätsänderungen zu beobachten, wobei der Phononenbereich deutlich unstrukturierter erscheint. Dies könnte darauf hindeuten, dass Teile der Luft in den Film diffundieren und dadurch die Ordnung der Schichtstruktur stören, was zu einer Verminderung

der Kristallinität führt und damit Änderungen der Phononen zur Folge haben sollte.

Aus Analogie zu  $\text{AlClPc}$  und  $\text{GaClPc}$  könnte dies eine Wechselwirkung zum Wasser der Luft darstellen, welches vermutlich den Film durch Eindiffundieren quellen lässt. Hinweise darauf sind auch im IR-Spektrum von  $\text{VOPcCl}_{16}$  in Abb. 9.3 durch die starke Verbreiterung der Banden zu finden, welche auf Wasserstoffbrücken oder ähnliche van-der-Waals-Wechselwirkungen schließen lassen. Eine sehr ähnliche Wechselwirkung wurde in der Literatur für Pentacene beschrieben, bei der die Koordination von Wasser an einen Benzenring mittels Raman-Spektroskopie im selben Energiebereich beobachtet werden konnte.<sup>[184]</sup>

Bringt man den Film erneut ins Vakuum, bleiben die spektralen Änderungen erhalten, was darauf schließen lässt, dass dieser Effekt ohne Tempern nicht reversibel ist und zudem reproduzierbar. Eine Zersetzung durch Kontakt mit Luft scheint nicht stattgefunden zu haben, da ein erneut in UHV eingebrachter Film auf Au-Folie mittels XPS die zu erwartenden Atomverhältnisse zeigt. Da eine Aufspaltung an einer zentralatomspezifischen Mode beobachtet wurde, könnte eine Koordination an das Zentralatom erfolgt sein, wie durch Abb. 9.6 illustriert. Eine Koordination müsste von der gegenüberliegenden axialen Seite erfolgen, da die andere sterisch durch die  $\text{V}=\text{O}$ -Bindung abgeschirmt ist.

Vergleicht man nun das Pulver-Spektrum mit den *in situ*- und *ex situ*-Spektren, so kann man einige Veränderungen beobachten. Da es sich hier um eine Probe handelt, die durchweg Luftkontakt besaß, ist ein direkter Vergleich mit dem *ex situ*-Spektrum der Schicht naheliegend. Zunächst fällt auf, dass eine Mode bei  $413\text{ cm}^{-1}$  im Pulver-Spektrum die intensivste darstellt. Typischerweise treten in diesem Bereich X-Halogen-Schwingungen auf, sodass diese Schwingung den C-Cl-Schwingungen zugeordnet werden kann. Da die Halbwertsbreite dieser Mode größer als bei anderen Moden ist, könnte dies darauf schließen lassen, dass in diesem Bereich zwei Mode nahe beieinander liegen, welche den einzelnen nicht äquivalenten C-Cl-Schwingungen

zugeordnet werden können. Vergleicht man die Wellenzahl mit der von AlClPc und GaClPc in Tab. 5.2, so liegt diese in genau dem Energiebereich, in dem sie zu erwarten ist.<sup>[56]</sup> Jedoch ist die genannte Mode weder im *in situ*- noch im *ex situ*-Spektrum die intensivste. Eine mögliche Erklärung könnte hier analog zu VOPcF<sub>16</sub> sein, dass durch den erhöhten Ordnungsgrad und der damit verbundenen Wechselwirkung mit der Umgebung die Polarisierbarkeit zu Ungunsten der C-Cl-Bindung abnimmt und damit deutlich schwächer im Spektrum ausfällt.

#### 9.2.4. Molekulare Orientierung von Schichten auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub>

Wie an den UV/vis-Spektren der einzelnen Materialien in Abb. 9.2 zu erkennen ist, besitzen diese zusätzliche Strukturen aufgrund von Davydov-Aufspaltung. Das deutet darauf hin, dass eine gewisse Ordnung innerhalb der Schichten besteht. Mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie soll nun ein tieferer Einblick in diese Ordnung erfolgen, indem die bevorzugte molekulare Orientierung der Schichten auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub> untersucht wird. Die Diskussion wird sukzessive für die einzelnen Materialien bezüglich der verwendeten Substraten vorgestellt. Alle Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 50 nm wurden unter denselben Präparationsbedingungen hergestellt.

Übergreifend kann zunächst festgehalten werden, dass für keines der verwendeten Moleküle jeweils auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub> eine Anisotropie des Depolarisationsverhältnisses gefunden wurde, was daher in allen Fällen eine azimutale Vorzugsorientierung ausschließt.

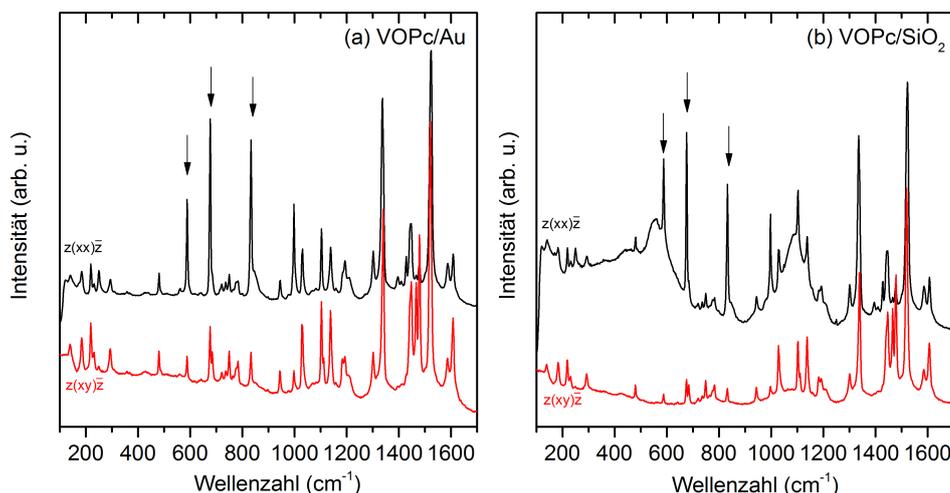


Abbildung 9.7.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von nominell 50 nm VOPc-Schichten auf (a) Au-Folie und (b) SiO<sub>2</sub>.

Abb. 9.7 zeigt typische polarisationsabhängige Raman-Spektren von VOPc auf (a)

Au-Folie und (b) SiO<sub>2</sub>. Da keine Hinweise auf eine azimutale Vorzugsorientierung gefunden wurden, wird das gemittelte Modell zur Bestimmung der Euler-Winkel angewendet. Zur Auswertung werden totalsymmetrische A<sub>1</sub>-Moden bei 588, 676 und 833 cm<sup>-1</sup> verwendet, die in den Schaubildern mit Pfeilen markiert sind. Betrachtet man letztere Mode, so zeigt sich eine benachbarte Struktur bei 846 cm<sup>-1</sup>, welche auf Davydov-Aufspaltung zurückzuführen ist und damit bereits auf eine gewisse Kristallinität hindeutet, jedoch weniger intensiv als im Falle von AlClPc oder GaClPc ausgeprägt ist (vgl. Kap. 5). Die Untergründe unterscheiden sich, wie bereits in Kap. 4 vorgestellt. Während der Untergrund von Au linear verläuft, sind bei SiO<sub>2</sub> ausgeprägte Strukturen bei der Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse zu berücksichtigen.

Die Depolarisationsverhältnisse der totalsymmetrischen A<sub>1</sub>-Moden ergeben sich zu  $\rho(\text{Au Folie}) = 0.27 \pm 0.05$  und  $\rho(\text{SiO}_2) = 0.11 \pm 0.01$ . Daraus lassen sich Euler-Winkel mit  $\theta(\text{Au Folie})$  ca. 80° und  $\theta(\text{SiO}_2)$  ca. 55° bestimmen. Während auf Au-Folie die Euler-Winkel auf eine bevorzugt stehende molekulare Orientierung hindeuten, so können das Depolarisationsverhältnis und der mittlere Euler-Winkel für die Schicht auf SiO<sub>2</sub> entweder als ungeordneter Film, als eine Mischung aus Lagen von stehenden und liegenden Molekülen oder mit einer tatsächlichen Verkippung der Moleküle um 55° interpretiert werden. Der Euler-Winkel, der bisher ungeordneten Strukturen auf SiO<sub>2</sub> zugeordnet wurde, ist dabei typisch für die verschiedenen hier diskutierten Pcs, wohingegen auf Metall-Substraten, wie etwa im Fall von stehenden AlClPc-Molekülen auf Au-Folie (Abb. 6.13), meist Hinweise auf geordnetere Strukturen gefunden werden.<sup>[35]</sup>

Betrachtet man das VOPcF<sub>16</sub>-Spektrum in Abb. 9.5, so erkennt man im Bereich der totalsymmetrischen Moden (500 - 1000 cm<sup>-1</sup>) starke Bandenüberlappungen. Um an die Depolarisationsverhältnisse der totalsymmetrischen Moden zu gelangen, ist es nötig, einen Bereich mit geringem Überlapp anzufitten. Abb. 9.8 zeigt in (a) und (b) typische Bereiche der totalsymmetrischen Moden von VOPcF<sub>16</sub> auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub>. Innerhalb dieser Bereiche wurden drei Ausschnitte ausgewählt, welche totalsymmetrische Moden beinhalten, wobei hier lediglich ein Ausschnitt aus darstellungstechnischen Gründen gezeigt ist, welcher geringen Überlapp der benachbarten Moden aufweist. Der ausgewählte Bereich ist in den übergeordneten Spektren (a) und (b) markiert.

Die Anpassung mit einem Voigt-Profil erfolgte für jedes Teilspektrum mit den gleichen Peakfitparametern unter der Annahme, dass Peakposition, Gauss- und Lorentz-Anteil einer Mode immer identisch waren. Der Untergrund der Spektren auf Au-Folie wurde linear, jener auf SiO<sub>2</sub> als Polynom vierter Ordnung gewählt, um die Struktur des SiO<sub>2</sub>-Untergrundes besser zu erfassen. Die Anzahl der zu fittenden Peaks wurde übereinstimmend mit theoretisch berechneten gewählt. Aus den quantentheoretischen Rechnungen geht hervor, dass im Bereich von 530 - 620 cm<sup>-1</sup> sechs Signale zu erwarten sind. Damit lässt sich qualitativ ein guter Fit für alle Spektren erreichen. Die senkrecht polarisierten Spektren sind um den Faktor zwei vergrößert,

um die Anpassungen deutlicher darstellen zu können.

Die Fits ergaben Moden bei 551.8, 562.9, 571.3, 586.1, 600.2 und 606.6  $\text{cm}^{-1}$ . Dabei wird eine totalsymmetrische Mode bei 602  $\text{cm}^{-1}$  erwartet, welche im experimentellen Spektrum bei 586  $\text{cm}^{-1}$  erscheint. Die Depolarisationsverhältnisse ergeben sich zu  $\rho(\text{Au Folie}) = 0.17$  und  $\rho(\text{SiO}_2) = 0.11$  mit den korrespondierenden Euler-Winkeln von  $\theta(\text{Au Folie})$  etwa  $60^\circ$  und  $\theta(\text{SiO}_2)$  etwa  $55^\circ$  und sind analog zu Werten anderer Moden in benachbarten spektralen Bereichen. Die Werte relativ ähnlich sind könnte man daher in beiden Fällen auf eine ungeordnete Struktur mit unterschiedlich orientierten Molekülen schließen, die eine mittlere ungeordnete Struktur ergeben. Jedoch scheint eine geordnetere Struktur zumindest im Falle der Schicht auf der Au-Folie vorzuliegen.

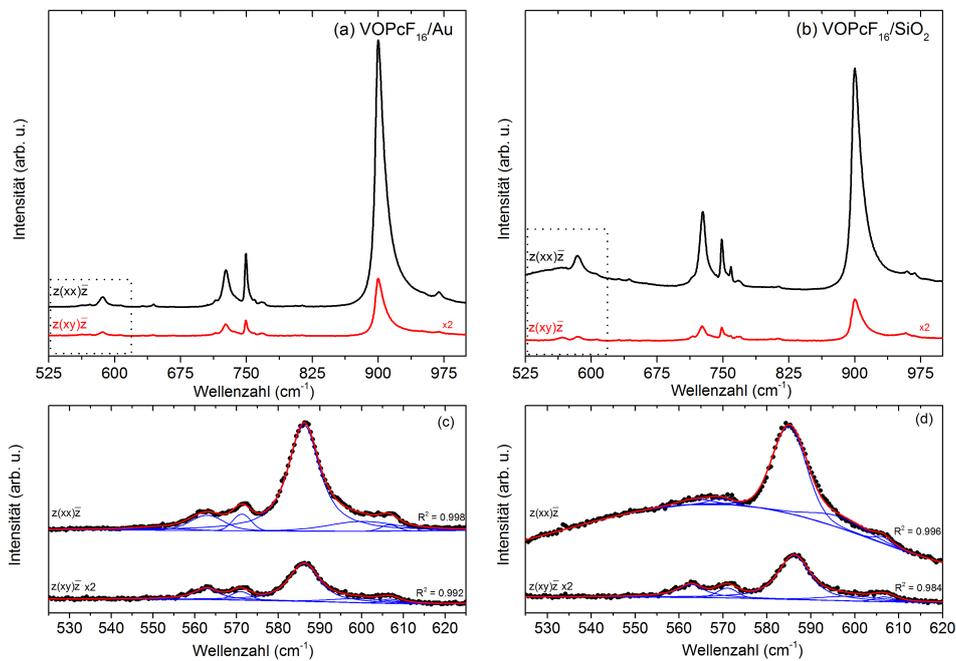


Abbildung 9.8.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von nominell 50 nm VOPcF<sub>16</sub>-Schichten auf (a) Au-Folie und (b) SiO<sub>2</sub>. Die Teilspektren (c) und (d) zeigen den aus (a) und (b) markierten Teilbereich, welcher mit einer Kurvenanpassung dargestellt ist.

Eine Erklärung der Mode bei 900  $\text{cm}^{-1}$  könnte sein, dass das relative Intensitätsverhältnis im Vergleich zu benachbarten Peaks deutlich intensiver ist als in den Spektren der Schicht auf SiO<sub>2</sub>. Gründe dafür sind, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt Kap. 9.2.3 diskutiert, eine erhöhte Änderung der Polarisierbarkeit der O=V-Schwingung, hervorgerufen durch den erhöhten Ordnungsgrad.<sup>[215]</sup> Dies könnte auch auf sehr feine kristalline Bereiche hindeuten, die zu diesem Effekt beitragen.

Ähnlich komplex wie VOPcF<sub>16</sub> sind auch die polarisationsabhängigen Spektren von VOPcCl<sub>16</sub>. Die polarisationsabhängigen Spektren der nominell 50 nm dicken Schichten sind für die Schichten auf (a) Au-Folie und (b) SiO<sub>2</sub> in Abb. 9.9 dargestellt. Die Anpassung mit Voigt-Profil, Auswahl der Peaks und entsprechender Untergrund erfolgte analog zu VOPcF<sub>16</sub>.

Die Fitprozedur ergab 10 Peaks bei 506.9, 513.8, 517.3, 534.6, 542.6, 558.3, 576.7, 594.5 und 607.0 cm<sup>-1</sup>. Fitversuche im Bereich 620 - 830 cm<sup>-1</sup> sind durch die hohe Anzahl an Peaks und ihrer nicht exakt bekannten Anzahl nicht vielversprechend sondern spekulativ. Im angefitzten Bereich befindet sich eine totalsymmetrische A<sub>1</sub>-Mode bei 584 cm<sup>-1</sup>. Deren Depolarisationsverhältnisse bestimmen sich zu  $\rho(\text{Au Folie}) = 0.23$  und  $\rho(\text{SiO}_2) = 0.21$ . Für die Bestimmung der Euler-Winkel muss an dieser Stelle eine weitere Näherung eingeführt werden, da es sich bei VOPcCl<sub>16</sub> um ein Molekül mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie handelt, dessen Struktur ähnlich wie in Abb. 9.1 ist.

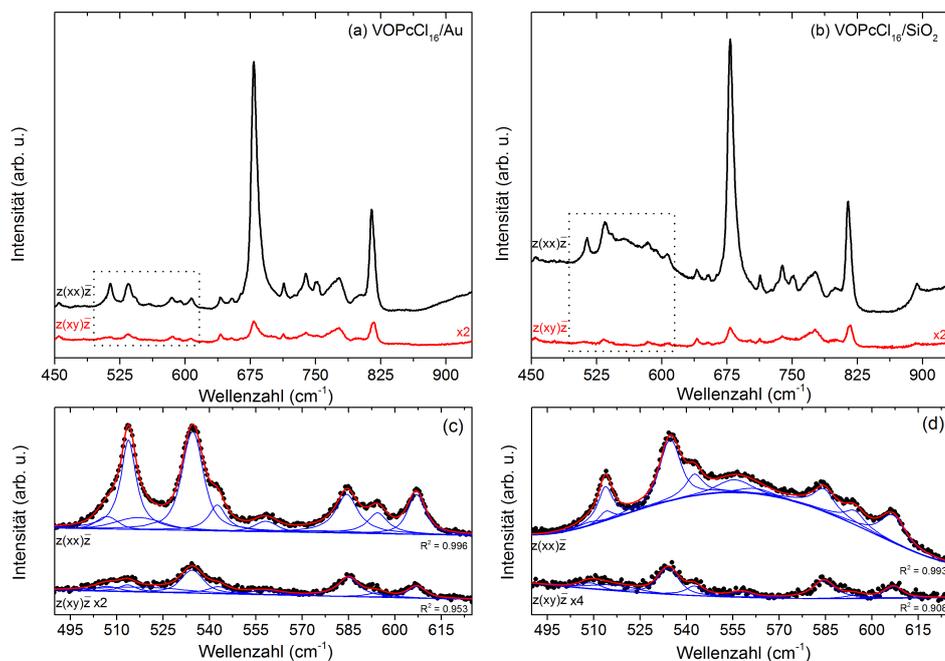


Abbildung 9.9.: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von nominell 50 nm VOPcCl<sub>16</sub> auf (a) Au-Folie und (b) SiO<sub>2</sub>. Die Teilspektren (c) und (d) zeigen den aus (a) und (b) markierten Teilbereich, welcher mit einer Kurvenanpassung dargestellt ist.

Der Tensor besitzt durch die Symmetrierniedrigung drei unterschiedliche Elemente entlang der Hauptachsen (vgl.  $\text{tr}(\underline{\underline{A}}_1) = \frac{1}{3}(a + b + c)$ ). In diesem Fall wäre  $a \neq b$  und  $c > 0$  zu erwarten. Da die absoluten und relativen Werte der Tensorelemente unbekannt sind, wird hier die Vereinfachung  $a = b$  und  $c = 0$ , gemacht um eine

Abschätzung der bevorzugten Euler-Winkel zu erreichen. Damit lässt sich derselbe Ansatz wie bereits bei VOPc und VOPcF<sub>16</sub> durchführen und eine grobe Vergleichbarkeit im Rahmen der Näherungen wird hergestellt.

Es ergeben sich Euler-Winkel von  $\theta(\text{Au Folie})$  etwa  $71^\circ$  und  $\theta(\text{SiO}_2)$  etwa  $67^\circ$ . Wie in Kap. 4 und der Literatur diskutiert, können diese Werte tendenziell auf mehr aufrecht stehende Moleküle hindeuten.<sup>[45]</sup> Auf beiden Substraten stellen sich, wie ebenfalls bei VOPcF<sub>16</sub> beobachtet, ähnliche ungeordnete Strukturen ein.

### 9.3. Diskussion

Die Charakterisierung der einzelnen Materialien konnte mit UV/vis und schwingungsspektroskopischen Methoden durchgeführt werden. Prinzipiell wurde für alle Schichten außer VOPc auf Au-Folie keine bevorzugte molekulare Orientierung gefunden. Für die Schichten auf SiO<sub>2</sub> ist dies wenig überraschend, da, wie in Kap. 4 diskutiert, die raue Oberfläche zumeist ausschlaggebend für das Wachstum ist. Im Falle von SiO<sub>2</sub> (und auch ITO) begünstigt die Oberfläche in den ersten Lagen keine bevorzugte Wachstumsrichtung. Die fehlenden geordneten Strukturen führen durch das Aufwachsen weiterer Lagen zu Domänenbildung, welche unterschiedlich orientiert vorliegen und im Mittel keine Vorzugsrichtung zeigen, wie sie innerhalb eines Raman-Experiments bestimmt werden kann.

VOPc auf Au-Folie zeigt eine stehende Vorzugsorientierung, wie sie auf polykristallinen Metallsubstraten häufig gefunden wird. Durch Substitution von H durch F oder Cl könnten, wie anhand von CuPcCl<sub>16</sub> bekannt ist, andere Wechselwirkungen auftreten. Im Wesentlichen zeigt sich jedoch keine Vorzugsorientierung innerhalb dieser Schichten auf Au-Folie.

Bei VOPcF<sub>16</sub> könnte der Drang zur Ausbildung von Domänen oder einzeln vorliegenden Molekülen, wie das UV/vis-Spektrum vermuten lässt, ausschlaggebend sein. Innerhalb der Raman-Spektren zeigte sich durch die Ausbildung einer sehr starken O=V-Wechselwirkung (Bande bei  $900\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber dem Pulverspektrum ein Ordnungseffekt. Da diese Wechselwirkung stark zu den lokalen Nachbarn ausfallen müsste, könnte dies eine Domänenbildung erklären, die keine bevorzugte mittlere Orientierung begünstigt.

Dass keine Hinweise auf eine geordnete Struktur in den VOPcCl<sub>16</sub>-Schichten auf Au-Folie gefunden wurden, könnte unter anderem damit zusammenhängen, dass weder zwischen den Molekülen noch zwischen Molekül und Substrat größere Wechselwirkungen bestehen, die eine Vorzugsorientierung begünstigen. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass zwischen den *in situ*- und *ex situ*-Spektren deutliche spektrale Unterschiede bestehen, welche auf eine Wechselwirkung zur Luft schließen lassen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine im UHV bestehende Vorzugsorientierung durch Kontakt mit Luft und einer daraus resultierenden Störung der Ordnung aufgehoben wurde. Prinzipiell sind aber auch hier Ordnungseffekte zwischen Pulver und Schicht erkennbar, die sich ähnlich wie bei VOPcF<sub>16</sub> erklären lassen.

## 9.4. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Substitution der peripheren H-Atome durch F und Cl innerhalb eines VOPc auf verschiedenen Substraten untersucht. Die wesentlichen Punkte sind in kurzer Form nochmals dargestellt:

- Schichten von VOPc, VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> wurden auf Au-Folie und SiO<sub>2</sub> durch Aufdampfen im UHV präpariert.
- Anhand von Schwingungsspektren konnte gezeigt werden, dass VOPcCl<sub>16</sub> C<sub>4v</sub>-Symmetrie besitzt.
- Die Moleküle wurden im Vergleich mit quantentheoretischen Rechnungen schwingungsspektroskopisch charakterisiert.
- Auf SiO<sub>2</sub> konnte für VOPc eine vorherrschende Phase I (monoklin), für VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> Phase II (triklin) mittels UV/vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.
- Pulver-Spektren zeigen spektrale Differenzen zu den Schicht-Spektren welche mit Ordnungseffekten korreliert wurden.
- VOPcCl<sub>16</sub> scheint eine deutliche Wechselwirkung zu Atmosphären-Wasser auszubilden, was an spektralen Unterschieden der *in situ*- und *ex situ*-Spektren und insbesondere an den zentralatomspezifischen Moden erkennbar ist.
- Alle Schichten der verschiedenen Materialien wachsen auf SiO<sub>2</sub> in ungeordneten Strukturen auf, was sich aus den Depolarisationsverhältnissen mittels Raman-Spektroskopie zeigen lässt.
- Auf Au-Folie konnten für VOPc Hinweise auf eine bevorzugt stehende molekulare Orientierung gefunden werden, während die Schichten von VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> analog zu den SiO<sub>2</sub>-Schichten keine bevorzugten Ausrichtungen zeigen.
- Die Unterschiede der molekularen Orientierungen sind im Kontext der Substitution auf den entsprechenden Substraten zu verstehen. Die Wechselwirkung der VOPc-Moleküle untereinander durch die unterschiedlichen peripheren Substituenten F und Cl unterscheiden sich wenig und zeigen ähnlich ungeordnete Systeme.



## 10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Präparation, die Modifikation, Charakterisierung, Modellierung und Analyse molekularer Orientierungen von verschiedenen Phthalocyaninen auf verschiedenen Substraten vorgestellt. Die Präparation von Schichten und dünnen Filmen wurde mit verschiedenen Methoden wie Aufdampfen im UHV und während der Präsenz eines elektrischen Feldes, dip- und spin-coating sowie doctor-blade-casting durchgeführt. Die Einflussnahme auf Schichten und deren molekularer Orientierung wurde mit Hilfe von Druck und Temperatur untersucht. Die Charakterisierung der dünnen Filme erfolgte mit optischen und elektronischen Spektroskopien sowie bildgebenden Methoden. Dazu zählen UV/vis-, IR-, Raman-, NEXAF- sowie Photoemissionspektroskopie, unterstützt durch AFM- und Raman-imaging. Zusätzlich wurde der Aufbau einer *in situ*-Raman-Sonde vorgestellt, mit deren Hilfe es möglich war, das Filmwachstum im UHV zu verfolgen und Vergleiche zu *in situ*-Untersuchungen herzustellen.

Charakterisiert wurden Phthalocyanine mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften etwa durch Variation des Zentralatoms, zusätzliche Substitution des Zentralatoms und der damit verbundenen Entstehung eines permanenten Dipolmoments sowie Substitution an der Peripherie mit Halogenen oder organischen Resten, welche zu flüssigkristallinen Eigenschaften führen. Zum Einsatz kommen isolierende ( $\text{SiO}_2$ ), leitfähige (ITO, Au- und Ag-Folie) wie auch einkristalline (Au(100)) Substrate.

Die molekulare Orientierung wurde schwerpunktmäßig mit Raman-Spektroskopie untersucht und im Vergleich zu NEXAFS betrachtet. Um die Grenzen des Modells der Orientierungsanalysen nach Loudon und Aroca zu bestimmen, wurde das Modell zunächst ausführlich diskutiert. Die Fälle azimuthal geordneter und ungeordneter Systeme wurde dabei untersucht. Es zeigte sich für beide Systeme, dass bei Winkeln, die sehr kleine oder nahe aufrecht stehende Moleküle beschreiben, die Änderung der Depolarisationsverhältnisse gering ausfällt und die Sonde damit weniger sensitiv ist, wohingegen bei mittleren Winkeln die Änderungen deutlich größer und die Sonde damit sensitiver ist. Die Grenzfälle von liegend und stehend sind jedoch deutlich unterscheidbar. Stark abhängig sind die entsprechenden Kurven auch von relativen Tensorverhältnissen wie etwa  $a:b$  für totalsymmetrischen Moden der Punktgruppe  $C_{4v}$  und  $D_{4h}$ .

Eingeführt wurde die Untersuchung mit Vergleichen der NEXAFS- und Raman-Messungen der Systeme AlCIPc und GaCIPc auf Au-Folie, Au(100) und ITO. Mit beiden Methoden wurden liegende Moleküle auf dem atomar glatten Substrat Au(100) sowie Au-Folie gefunden. Die Depolarisationsverhältnisse  $\rho$  von etwa 0.1 mit  $\theta = 55^\circ$

für die Schichten auf ITO, sind in Zusammenhang mit den NEXAFS-Daten als ungeordnete Strukturen interpretiert worden. Die Depolarisationsverhältnisse sind aber uneindeutig. Dabei könnte es sich um ungeordnete Strukturen, eine tatsächliche Verkippung um  $55^\circ$  oder eine Summe aus liegenden und stehenden Molekülen handeln.

Die beobachteten Vorzugsorientierungen wurden im Kontext mit Raman-imaging diskutiert, wobei im Fall von Au(100) eine sehr homogene Intensitätsverteilung beobachtet wurde, die bei ITO deutlich abweicht und die Natur der Oberflächenrauigkeit unterstreicht. Es konnte zusätzlich durch Linienscans und Orientierungsbestimmung an einzelnen Punkten gezeigt werden, dass die beobachteten ungeordneten Strukturen nicht ungeordneten Domänen entsprechen, sondern unterschiedlich orientierte Moleküle darstellen. Die bevorzugte molekulare Orientierung der Schicht wird erheblich durch die Rauigkeit des Substrates und die Wechselwirkung an der Grenzfläche beeinflusst.

Von AlClPc ist bekannt, dass es bei Tempern unter Laborbedingungen  $\mu$ -(oxo)-Dimere ausbildet, aber nicht, wie durch die chemische Umwandlung die molekulare Orientierung beeinflusst wird. Da GaClPc strukturell sehr ähnlich ist, wurde zusätzlich untersucht, ob die Bildung eines  $\mu$ -(oxo)-Dimers ebenfalls stattfindet, was es auch tut. In beiden Fällen konnte aufgrund nicht beobachteter OH-Banden im IR eine Hydroxylierung ausgeschlossen werden. Die Kombination verschiedener Methoden (IR, Raman, UV/vis, XPS und quantentheoretische Methoden) konnte ein detailliertes Bild der Reaktion beider Moleküle zu  $\mu$ -(oxo)-Dimeren abbilden. Durch Tempern in spezifischen Atmosphären konnte gezeigt werden, dass lediglich Wasser für die Reaktion notwendig ist.

Die Reaktionen haben erheblichen Einfluss auf den Film und die Modifikation. Dadurch ist ebenfalls die Kristallinität des Films betroffen, die relativ zum ursprünglichen Film geringer wird. Dies führt zur Ausbildung lichtmikroskopisch beobachtbarer Strukturen bei GaClPc und zu kleineren mittels AFM beobachtbaren Strukturen bei AlClPc. Bei Schichten von AlClPc stellte sich nach der Reaktion keine bevorzugte Orientierung ein. NEXAFS-Messungen legen den Schluss nahe, dass nahe der Oberfläche eine tendenziell mehr liegende Orientierung auch nach der Reaktion vorhanden ist, was durch geringe sterische Hinderung der Moleküle an der Oberfläche und an einer größerer Beweglichkeit liegen könnte. Bei GaClPc ist die Bildung von aufrecht stehenden Molekülen, unabhängig vom Substrat, zu beobachten.

Vergleichend wurde das planare MnPc-System ohne Substituenten am Zentralatom untersucht. Von MnPc ist bekannt, dass es in DMF mit Sauerstoff  $\mu$ -(oxo)-Dimere bildet. Die Bildung eines solchen Dimers konnte durch Tempern an der Luft mit IR, Raman und XPS nicht nachgewiesen werden. Die Änderung der UV/vis-Spektren und des Phononenbereichs in den Raman-Spektren deuten jedoch auf einen Phasenübergang hin, ohne dass sich die molekulare Orientierung vor, während und nach dem Tempern geändert hätte.

Im Anschluss wurde das schichtdickenabhängige Wachstum von AlClPc mit *in*

*situ*-Raman, UV/vis-Spektroskopie und XPS auf Ag und Au untersucht. Dabei kam die neu aufgebaute Raman-Sonde zur Untersuchung im UHV zum Einsatz, um Vergleiche zu XPS zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass auch Schichten mit einer ML untersucht werden können. Die Abschwächung der XPS-Intensitäten legten in beiden Fällen ein Stranski-Krastanov-Wachstum nahe. Dennoch unterscheiden sich die Grenzflächen. Auf Ag-Folie wurde mittels XPS eine starke Wechselwirkung des Chlor von AlClPc beobachtet, während auf Au keine derartige Beobachtung gemacht wurde.

Mittels NEXAFS konnte dabei eine liegende Orientierung der Moleküle auf Ag ähnlich als bei Au beobachtet werden, wohingegen die Depolarisationsverhältnisse, die mit polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie wenig zuverlässige Werte ergaben, da sie durch einen möglichen SERS Effekt stark verstärkt werden und im Rahmen des Modells nach Loudon keine Rückschlüsse erlauben.

Ein zusätzlicher Parameter, um die molekulare Orientierung während des Aufdampfens zu beeinflussen, ist das Anlegen eines elektrischen Feldes mit  $1.4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  und zusätzlicher Variation der Substrat-Temperatur. Dabei wurde der Einfluss auf Systeme mit permanentem und induzierbarem Dipolmoment untersucht, wobei sich in beiden Fällen stabile Konfigurationen im Feld ergeben. Stehend als auch liegend stabile Konfigurationen für polare und planare Pcs sind dabei denkbar, wenn sich der Ring parallel zu den Feldlinien anordnet, und zusätzlich im Falle polarer Pcs, wenn die M-X-Bindung (z-Richtung) parallel und der Ring somit senkrecht zu den Feldlinien steht. In einer zusätzlichen Referenzfläche, in der kein elektrisches Feld während des Bedampfens anwesend war, wurden analog zu den Beobachtungen auf ITO ungeordnete Strukturen gefunden.

Ein weiterer Parameter kann Tempern des Substrates während des Aufdampfens im elektrischen Feld sein. Obwohl die zu erwartenden Effekte gegenüber der thermischen Energie klein sind, konnten Vorzugsorientierungen beobachtet werden. Jedoch konnte in keinem Experiment eine azimutale Orientierung gefunden werden, was den Schluss nahe legt, dass das Feld zu klein ist, um eine solche hochgeordnete Struktur zu erzeugen. Ist das Substrat bei Raumtemperatur, scheint die bevorzugt liegende, parallel zu den Feldlinien orientierte Konfiguration mit teilweise ungeordneten Strukturen die günstigste für AlClPc und GaClPc zu sein.

Für MnPc hingegen sind stehende Moleküle zu beobachten, was ebenfalls eine stabile Konfiguration bedeuten kann. Dies legt nahe, dass bei Raumtemperatur die Ausrichtung des Ringes wie auch des permanenten Dipolmoments in Konkurrenz stehen. Erhöht man die Substrattemperatur auf  $200^\circ\text{C}$ , scheint eine bevorzugt stehende Orientierung bei AlClPc und GaClPc ausgebildet zu werden, während bei MnPc keine bevorzugte Orientierung zu beobachten ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass die thermische Energie der Orientierung eines induzierbaren Dipolmoments entgegensteht und dieses stört, wobei die Störung nicht groß genug ist, um eine Vorzugsorientierung eines permanenten Dipolmoments zu unterdrücken. Zusätzlich scheint die Anwesenheit eines Feldes Auswirkungen auf die ausgebildeten Strukturen

zu haben, wie durch AFM und Raman-imaging gezeigt werden konnte.

Die Diskussion wurde auf Pcs ausgedehnt, welche an der Peripherie mit Halogenen oder organischen Resten substituiert sind. Bei den neu synthetisierten flüssigkristallinen Pcs mit Kronenether-Substituenten wurden deren spektroskopische und kalorische Eigenschaften sowie deren flüssigkristallines Verhalten diskutiert. Durch dip-coating wurden Schichten auf einem SiO<sub>2</sub>-, KBr- und zwischen zwei Substraten präpariert. Während auf einem Substrat zu Beginn keine Vorzugsorientierung beobachtet wurde scheint das Anpressen eines zweiten Substrates während des Verdampfens des Lösemittels zu Beginn eine bevorzugt liegende Orientierung zu erzeugen. Durch einen Temperprozess, der bis zum Aufschmelzen in die flüssigkristalline und isotrope Phase mit anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte, konnte in beiden Fällen gezeigt werden, dass eine bevorzugt stehende molekulare Orientierung durch selbstorganisierende Eigenschaften entsteht.

Ersetzt man den Substituenten durch Alkoxy-Gruppen, sind zunächst keine tiefergehenden Änderungen zu erwarten. Mit doctor-blade-casting konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur azimutal hochgeordnete Strukturen durch gerichtetes Wachstum entstehen können. Das Wachstum erfolgt hier in Beschichtungsrichtung und hängt folglich mit der Präparationsmethode zusammen. Dabei entstehen kleine nadelartige Strukturen, die entlang der Wachstumsrichtung zeigen. AFM-Abbildungen zeigen detailliert die gebildeten Strukturen und auch deren strukturierte koronale Umgebung.

Erhöht man die Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses, so entstehen keine Nadeln, sondern kleine Inseln. Dieser Wachstumsunterschied wurde im Kontext von Methode, Lösemittel und Konzentrationsgradienten diskutiert. Im Falle der Nadeln wurde eine stehende Orientierung entlang der Nadeln mit Defekten, die um 90° verdreht orientiert sind, beobachtet, während innerhalb der Inseln keine bevorzugte Orientierung gefunden wurde. Das Aufschmelzen in die flüssigkristalline Phase zerstört die Vorzugsorientierung der Nadeln, wobei deren generelle Struktur erhalten bleibt. Das temperaturabhängige Strukturverhalten wurde zusätzlich mit Raman-imaging untersucht und die kristallinen Eigenschaften in Zusammenhang zu dem temperaturabhängigen Prozess gesetzt.

Zuletzt wurde beispielhaft die Substitution mit Halogenen an VOPc diskutiert. Die Charakterisierung und der Vergleich zum neu synthetisierten VOPcCl<sub>16</sub> wurde mit Raman, IR und quantentheoretischen Methoden auf Au und SiO<sub>2</sub> durchgeführt. Dabei geben IR- und Raman-Spektren Hinweise darauf, dass VOPcCl<sub>16</sub> Symmetrierniedrigung zu C<sub>2v</sub> zeigt. Der Vergleich von *in situ*- und *ex situ*-Raman-Spektren legt nahe, dass im Falle von VOPcCl<sub>16</sub> eine Koordination von Wasser, welches in den Film eindiffundiert, an den freiliegenden Koordinationsstelle stattfindet. Dieser Effekt ist durch erneutes Evakuieren nicht rückgängig zu machen. Auch die Modifikationen auf SiO<sub>2</sub> unterscheiden sich mit Phase I für VOPc und Phase II für VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub>. Auf Au konnte eine bevorzugt stehende Orientierung für VOPc beobachtet werden, während VOPcF<sub>16</sub> und VOPcCl<sub>16</sub> keine solche zeigten. Die starke Wechsel-

wirkung von F innerhalb des Films könnte eine Ordnung stören. Jedoch gibt die sehr deutlich ausgeprägten C-F-Schwingung Hinweise darauf, dass eine gewisse Ordnung besteht. Auf SiO<sub>2</sub> sind hingegen die zu erwartenden ungeordneten Strukturen, welche durch das raue Substrat induziert sind, für alle Pcs zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Raman-Spektroskopie sehr nützlich sein kann, um etwa die molekulare Orientierung, das Schichtwachstum oder Wechselwirkungen zu beobachten. In Kombination mit anderen Methoden ergeben sich deutlich vertiefende Einblicke. Für die hier untersuchten Systeme konnte gezeigt werden, dass Parameter wie Substratnatur, Substratrauigkeit, elektrische Felder, Präparationsmethode, Schichtdicke, die Natur der Wechselwirkung, die Substitution an Zentralatom und Peripherie die molekulare Orientierung von Phthalocyaninen wesentlich beeinflussen und für die Eigenschaften eines Bauteils in organischer Elektronik entscheidend berücksichtigt werden müssen.



# A. Anhang

## A.1. Beispielhafte Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse

Im Folgenden soll kurz dargestellt werden, wie die Depolarisationsverhältnisse aus Raman-Spektren bestimmt und die Euler-Winkel abgeleitet werden. Abhängig von der molekularen Symmetrie und damit der Punktgruppe gibt es teilweise mehrere Moden verschiedener Symmetrie, welche für eine Orientierungsanalyse in Betracht kommen können. Es wird unter anderem beschrieben, warum auf totalsymmetrische Moden fokussiert wird. Im diesem Abschnitt soll nun exemplarisch, ohne Beschreibung der Experimente, die Bestimmung von Depolarisationsverhältnissen aus experimentellen Spektren und die damit verbundene  $\theta$ -Winkelbestimmung beschrieben werden. Dazu wurden Spektren ausgewählt, bei denen der Untergrund und die Depolarisationsverhältnisse unterschiedlich sind.

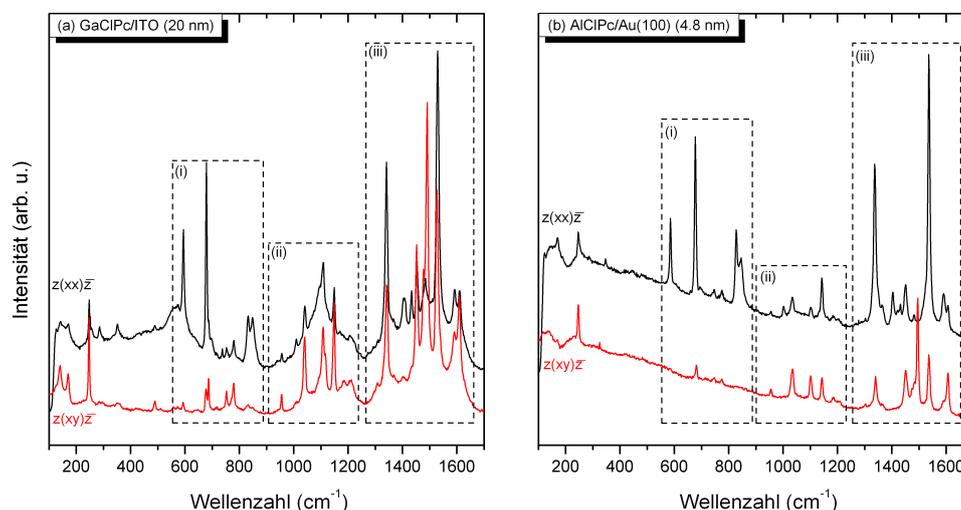


Abbildung A.1.: Parallel (schwarz) und senkrecht (rot) polarisierte Raman-Spektren von (a) GaClPc/ITO (nominell 20 nm) und (b) AlClPc/Au(100) (4.8 nm aus XPS). Die Spektren sind jeweils in die Bereiche der (i) nahen (totalsymmetrischen), (ii) mittleren und (iii) fernen Moden eingeteilt.

Abb. A.1 zeigt beispielhaft Spektren zweier unterschiedlicher Phthalocyanine (AlClPc und GaClPc) auf unterschiedlichen Substraten (Au(100) und ITO). Die unterschiedlichen Depolarisationsverhältnisse der totalsymmetrischen Moden, die der Molekülebene entsprechen, sind im Teilbereich I zu erkennen. Betrachtet man die einzelnen Spektren (a) und (b), so kann man mehrere Unterscheidungen treffen. Der Untergrund der Spektren variiert teils dramatisch. Während das AlClPc/Au(100)-Spektrum in (b) eher flach und mit nur sehr schwachen linearen Steigungen und Krümmungen verläuft, zeigt das GaClPc/ITO-Spektrum in (a) einen deutlich komplexer verlaufenden Untergrund.

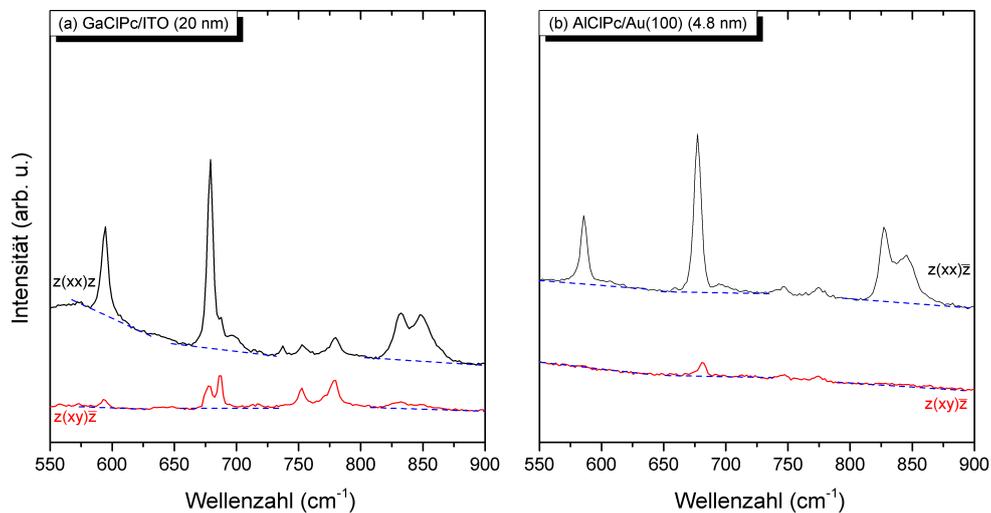


Abbildung A.2.: Wahl des Untergrundes am Beispiel totalsymmetrischer Moden.

Die Bestimmung des Untergrundes zur Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses kann daher, je nach Lage der Bande im Spektrum, einen mehr oder weniger großen Fehler beitragen. Während auf Au(100) für die meisten Moden der Untergrund linear behandelt werden kann, so ist dies auf ITO und im Besonderen in Bereich (ii) weniger gut möglich. In Bereich (iii) ist die Überlappung der vielen Banden kritisch für die Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses.

Die Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses kann mit mehreren gängigen Methoden durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung des Untergrundes kann es über (1.) die Peakmaxima, (2.) die numerisch integrierte Peakfläche und (3.) über einen Peakfit bestimmt werden. Beispielhaft ist die Wahl des Untergrundes, angedeutet durch gestrichelte Linien, für die Bereiche (i) in Abb. A.2 gezeigt, welche in Abb. A.1 hervorgehoben sind. Der linear gewählte Untergrund auf Au(100) beschreibt den tatsächlichen Untergrund recht genau, während auf ITO die Wahl des Untergrundes nur näherungsweise möglich ist. Entsprechend schwieriger gestaltet es sich für die Bereiche

(ii) und (iii). Auf beiden Substraten ist die Wahl des Untergrundes zur Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses aufgrund drastischer Untergrundänderungen oder starker Bandenüberlagerungen essentiell. Die Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse ermöglicht anschließend die Berechnung der Euler-Winkel.

Diese werden mit einem Computer-Algorithmus berechnet, welcher durch das folgende, in Abb. A.3 gezeigte Flussdiagramm beschrieben werden kann und im Detail im in Kap. A.2 dargestellt ist. Dabei können die Euler-Winkel aus einer einzelnen Mode oder aus den einzelnen Beiträgen mehrerer Moden bestimmt werden. Tab. A.1 zeigt die bestimmten Depolarisationsverhältnisse von  $A_1$ -Moden aus Abb. A.2.

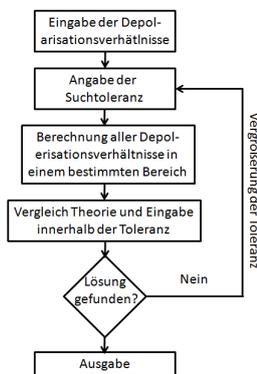


Abbildung A.3.: Flussdiagramm.

Die Verhältnisse wurden dabei mit den verschiedenen Methoden (1) - (3) erhalten und ihre Zahlenwerte angegeben.  $\theta_E$  gibt dabei in der Reihenfolge der zuvor aufgelisteten Depolarisationsverhältnisse der entsprechenden Bestimmungsmethode die einzeln bestimmten Kippwinkel an. Für die Bestimmung von  $\theta_S$  wurde der Mittelwert der Moden innerhalb einer Bestimmungsmethode berechnet und der Euler-Winkel bestimmt. Der Winkel  $\psi$  sei an dieser Stelle vernachlässigt. Aus den dargestellten Werten lässt sich folgendes schließen:

Es ist zu erkennen, dass innerhalb einer Bestimmungsmethode die bestimmten Depolarisationsverhältnisse voneinander abweichen können. Dies hängt zum einen davon ab, wie der Untergrund behandelt wird, zum anderen von der Überlappung mehrerer Banden. Ist der Untergrund linear wie bei Au(100), so ergeben auch unterschiedliche Bestimmungsmethoden sehr ähnliche Werte. So liegen die über die Peakhöhe bestimmten Werte im diskutierten Fall für alle Moden nahe beieinander. Entsprechendes gilt auch für die mittels Peakfitting bestimmten Werte.

Auffallend sind jedoch die Werte der Mode bei 676 beziehungsweise 680  $\text{cm}^{-1}$ , die mittels numerischer Integration bestimmt wurden. In Abb. A.2 erkennt man sehr gut, dass in diesem Bereich zusätzlich eine Mode liegt, die nicht totalsymmetrisch ist (E-Symmetrie bei 692  $\text{cm}^{-1}$ ). Hier ist die Bestimmung über numerische Integration wenig sinnvoll, da die Werte deutlich überschätzt werden und damit höhere Kippwinkel  $\theta$  vorhersagen. Um Depolarisationsverhältnisse in den Bereichen (ii) und (iii) besser abschätzen zu können, sind daher die Bestimmungen mittels Peakhöhe oder Peakfits geeignet. Die Überlappung vieler Signale kann ein genaues Modellieren aber zusätzlich erschweren, etwa durch starke Variation des Untergrundes oder eine unbekannte Anzahl an Moden sowie Obertöne. Es ist also wichtig, die Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses an die Lage der Bande, den Untergrund und den Überlappungsgrad mit anderen Banden anzupassen.

Vergleicht man die Werte von totalsymmetrischen Banden mit Moden anderer

Symmetrie, so sind sie durch geringe Bandenüberlappungen und meist lineare Untergründe gut auszuwerten. Da die Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses unter Einbeziehung von B<sub>1</sub>- oder B<sub>2</sub>-Moden durch starke Überlappung mit anderen Banden oder nichtlinearen Untergründen stark fehlerbehaftet sein können wird in dieser Arbeit darauf fokussiert, den molekularen Kippwinkel  $\theta$  aus den totalsymmetrischen Moden (Bereich (i)) zu bestimmen.

Tabelle A.1.: Depolarisationsverhältnisse von A<sub>1</sub>-Moden, bestimmt mit unterschiedlichen Auswertungsmethoden. Angenommen wurde ein isotropes System mit  $a = 1$  und  $b = 0$ .  $\theta_E$  gibt die Kippwinkel zu den davorstehenden Einzelwerten an, wobei  $\theta_S$  den Mittelwert unter Berücksichtigung aller Moden darstellt.

GaClPc/ITO						
$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Sym.	$\rho$ (arb. u.)			$\theta_E$ (°)	$\theta_S$ (°)
		Peakhöhe	num. Integration	Fit		
594	A <sub>1</sub>	0.10	0.09	0.12	53/51/57	55/62/58
676	A <sub>1</sub>	0.11	0.29	0.13	56/80/58	
829	A <sub>1</sub>	0.11	0.11	0.12	56/56/57	
AlClPc/Au(100)						
$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Sym.	$\rho$ (arb. u.)			$\theta_E$ (°)	$\theta_S$ (°)
		Peakhöhe	num. Integration	Fit		
589	A <sub>1</sub>	~0	<0.01	<0.01	< 30	<30
680	A <sub>1</sub>	~0	0.10	~0	0/55/0	
831	A <sub>1</sub>	~0	<0.01	~0	< 30	

## A.2. Algorithmus zur Bestimmung der Orientierung

Algorithmus zur Bestimmung des Kippwinkels mittels des Programms Matlab am Beispiel der totalsymmetrischen Moden:

```
function Tilt = D4hpick( prompt )
    AbfrageA1 = input( 'Welchen Wert hat A1? \n' );
    toleranz = input( 'Wie groß soll die Bestimmungstoleranz sein (in %)? \n' );
    toleranzfaktor = toleranz*0.01;
    A1h = AbfrageA1 + AbfrageA1*toleranzfaktor;
    A1l = AbfrageA1 - AbfrageA1*toleranzfaktor;
```

```

filename = 'EulerA1.txt';
fid = fopen(filename, 'w');
if( fid < 0)
    fprintf('Fehlfunktion \n', filename);
    return;
end

rotpsi = [cos(psi), -sin(psi), 0; sin(psi), cos(psi), 0; 0 0 1];
rottheta = [1, 0, 0; 0, cos(theta), -sin(theta); 0, sin(theta), cos(theta)];
rotphi = [cos(phi), -sin(phi), 0; sin(phi), cos(phi), 0; 0 0 1];

A1tensor = [ a 0 0; 0 a 0; 0 0 b];
R = rotpsi·rottheta·rotphi;
RT = transpose(rotphi)·transpose(rottheta)·transpose(rotpsi);

xi = [1,0,0];
xs = [1;0;0];
ys = [0;1;0];

RotA1 = RT·A1tensor·R;
ParaA1 = (xi·RotA1·xs)2;
SenkA1 = (xi·RotA1·ys)2;
A1p = (2/pi·int(Para,phi,0,pi/2));
A1s = (2/pi·int(Senk,phi,0,pi/2));
A1g = A1s/A1p;

a = 1;
b = 0;

for( theta = 0:1:90 )
    A1 = (sind(theta)4 · (a - b)2) / (3·a2 · sind(theta)4 - 8·a2 · sind(theta)2
    + 8·a2 - 6·a·b·sind(theta)4 + 8·a·b·sind(theta)2 + 3·b2 · sind(theta)4);
    fprintf(fid, '%4.3e \t%d\r\n', [A1, theta]);
end

zeile = fgetl( fid );
while ( ischar(zeile) )
    zeile = sscanf( zeile, '%f%d' );
    if (zeile(1) > A1l && zeile(1) < A1h )
        DA1 = abs(1 - (zeile(1)) / (AbfrageA1));
        MA = (DA1)/1;
        Tilt = fprintf (' A1 = %g(%3.2f), Winkel(theta) = %g(%4.3f)

```

```

        \n', [zeile(1), DA1, zeile(2), MA]);
    end
    zeile = fgetl( fid );
end

fclose(fid);

```

### A.3. Tabellen

Tabelle A.2.: Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{4v}$ .

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x,y) (R_x, R_y)$	$(xz,yz)$

Tabelle A.3.: Charaktertafel der Punktgruppe  $D_{4h}$ .

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz,yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x,y)$	

## Literaturverzeichnis

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chaing, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, *16*, 578–580.
- [2] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Func. Mater.* **2001**, *11*(1), 15–26.
- [3] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*(6754), 685–688.
- [4] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*(5243), 1789–1791.
- [5] Peisert, H.; Petr, A.; Dunsch, L.; Chasse, T.; Knupfer, M. *ChemPhysChem* **2007**, *8*(3), 386–390.
- [6] Petr, A.; Zhang, F.; Peisert, H.; Knupfer, M.; Dunsch, L. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*(1-2), 140–143.
- [7] Heutz, S.; Salvan, G.; Silaghi, S. D.; Jones, T. S.; Zahn, D. R. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*(16), 3782–3788.
- [8] Zahn, D. R. T.; Gavrilă, G. N.; Salvan, G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(4), 1161–1232.
- [9] Silvestri, F.; Marrocchi, A.; Seri, M.; Kim, C.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Taticchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(17), 6108–6123.
- [10] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2004**, *83*(2-3), 125–146.
- [11] Casu, M. B.; Schuster, B. E.; Biswas, I.; Nagel, M.; Nagel, P.; Schuppler, S.; Chasse, T. *J. Phys. Condens. Mat.* **2009**, *21*(31), 314017.
- [12] Armstrong, N. R.; Wang, W. N.; Alloway, D. M.; Placencia, D.; Ratcliff, E.; Brumbach, M. *Macromol. Rapid Comm.* **2009**, *30*(9-10), 717–731.
- [13] Leznoff, C. C.; Lever, A. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; VCH: Weinheim, 1989.
- [14] Kalugasalam, P.; Ganesanb, S. *Int. J. Eng. Sci.* **2010**, *2*(7), 2567–2573.
- [15] Basova, T. V.; Kiselev, V. G.; Plyashkevich, V. A.; Cheblakov, P. B.; Latteyer, F.; Peisert, H.; Chassé, T. *Chem. Phys.* **2011**, *380*(1-3), 40–47.

- [16] Yamashita, A.; Maruno, T.; Hayashi, T. *J. Phys. Chem.* **2002**, *97*(18), 4567–4569.
- [17] Peisert, H.; Kolacyak, D.; Chassé, T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(44), 19244–19250.
- [18] Ikeue, T.; Sonoda, M.; Kurahashi, S.; Tachibana, H.; Teraoka, D.; Sugimori, T.; Kasuga, K.; Handa, M. *Inorg. Chem. Comm.* **2010**, *13*(10), 1170–1172.
- [19] Wynne, K. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1334–1343.
- [20] Basova, T.; Plyashkevich, V.; Petraki, F.; Peisert, H.; Chassé, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*(12), 124703–8.
- [21] Dieing, R.; Schmid, G.; Witke, E.; Feucht, C.; Dressen, M.; Pohmer, J.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*(6), 589–598.
- [22] Chen, Y.; Araki, Y.; Hanack, M.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *22*, 4655–4658.
- [23] Feng, C. G.; Yi, M. D.; Yu, S. Y.; Ma, D. G.; Feng, C. G.; Zhang, T.; Meruvia, M. S.; Hummelgen, I. A. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*(20), 203501.
- [24] Ye, R.; Baba, M.; Mori, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*(16-19), L581–L583.
- [25] Joseph, C. M.; Menon, C. S. *Mater. Letters* **2002**, *52*(3), 220–222.
- [26] Liu, S. H.; Wang, W. C. M.; Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. E.; Bao, Z. N. *Adv. Mater.* **2009**, *21*(12), 1217–1232.
- [27] Kao, P. C.; Chu, S. Y.; You, Z. X.; Liou, S. J.; Chuang, C. A. *Thin Solid Films* **2006**, *498*(1-2), 249–253.
- [28] Kim, D. Y.; So, F.; Gao, Y. L. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2009**, *93*(9), 1688–1691.
- [29] Yamada, H.; Shimada, T.; Koma, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(24), 10256–10261.
- [30] Zhang, L.; Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Batchelor, D.; Chassé, T. *Surf. Sci.* **2005**, *596*(1-3), 98–107.
- [31] Wang, L.; Qi, D. C.; Liu, L.; Chen, S.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(8), 3454–3458.
- [32] Vearey-Roberts, A. R.; Steiner, H. J.; Evans, S.; Cerrillo, I.; Mendez, J.; Cabailh, G.; O'Brien, S.; Wells, J. W.; McGovern, I. T.; Evans, D. A. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *234*(1-4), 131–137.
- [33] Schuster, B. E.; Basova, T. V.; Peisert, H.; Chassé, T. *ChemPhysChem* **2009**, *10*(11), 1874–1881.

- [34] Schuster, B. E.; Haug, A.; Haffner, M.; Blideran, M.; Fleischer, M.; Peisert, H.; Kern, D.; Chassé, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*(8), 1899–1905.
- [35] Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Chassé, T. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*(7), 1529–1545.
- [36] Knupfer, M.; Peisert, H. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*(6), 1055–1074.
- [37] Aristov, V. Y.; Molodtsova, O. V.; Maslyuk, V. V.; Vyalikh, D. V.; Zhilin, V. M.; Ossipyan, Y. A.; Bredow, T.; Mertig, I.; Knupfer, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*(3), 034703.
- [38] Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*(10), 1005–1011.
- [39] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*(1), 45–61.
- [40] Huang, Y. L.; Wang, R.; Niu, T. C.; Kera, S.; Ueno, N.; Pflaum, J.; Wee, A. T. S.; Chen, W. *Chem. Comm.* **2010**, *46*(47), 9040–9042.
- [41] Petraki, F.; Peisert, H.; Latteyer, F.; Aygül, U.; Vollmer, A.; Chassé, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *43*(115), 21334–21340.
- [42] Hasegawa, M.; Sato, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1997**, *296*, 409–426.
- [43] De Cupere, V.; Tant, J.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Osikowicz, W.; Salaneck, W. R.; Geerts, Y. H. *Langmuir* **2006**, *22*(18), 7798–7806.
- [44] Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Auerhammer, J. M.; Golden, M. S.; Fink, J. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*(8), 4872–4878.
- [45] Latteyer, F.; Peisert, H.; Aygül, U.; Biswas, I.; Petraki, F.; Basova, T.; Vollmer, A.; Chassé, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(23), 11657–11665.
- [46] Basova, T.; Kol'stov, E.; Ray, A. K.; Hassan, A. K.; Gurek, A. G.; Ahsen, V. *Sensors Actuat. B-Chem* **2006**, *113*(1), 127–134.
- [47] Latteyer, F.; Peisert, H.; Uihlein, J.; Basova, T.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Chassé, T. *submitted* **2012**.
- [48] Gardiner, D.; Graves, P. *Practical Raman Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1989.
- [49] Lorenz, I.-P. *Gruppentheorie und Molekülsymmetrie*; Attempto Verlag: Tübingen, 1992.
- [50] Long, D. *The Raman Effect*; Wiley Verlag: Weinheim, 2001.
- [51] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry*; Dover: New York, 1996.

- [52] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [53] Göpel, W.; Ch., Z. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*; B. G. Teubner: Stuttgart, 1994.
- [54] Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer: Berlin, 1992.
- [55] Jiang, J. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*; Springer-Verlag: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [56] Günzler, H.; Gremlich, H.-U. *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [57] Bhushan, B.; Fuchs, H. *Applied scanning probe methods III*; Springer: Berlin Heidelberg, 2006.
- [58] Schwoerer, M.; Wolf, H. C. *Organische Molekulare Festkörper*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [59] Liu, Z. Q.; Zhang, X. X.; Zhang, Y. X.; Jiang, J. Z. *Spectrochim. Acta A* **2007**, *67*(5), 1232–1246.
- [60] Kasha, M.; Rawls, H. R.; Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [61] Salvan, G. *Metal/organic/inorganic semiconductor heterostructures characterized by vibrational spectroscopies* PhD thesis, Universität Chemnitz, **2003**.
- [62] Hiller, W.; Strähle, J.; Kobel, W.; M., H. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 173–183.
- [63] Schuster, B.-E. *Wachstum und Orientierung organischer Halbleiterschichten* PhD thesis, Universität Tübingen, **2009**.
- [64] Virkar, A. A.; Mannsfeld, S.; Bao, Z. A.; Stingelin, N. *Adv. Mater.* **2010**, *22*(34), 3857–3875.
- [65] Bechstedt, F. *Principles of Surface Physics*; Springer: Berlin Heidelberg, 2003.
- [66] Biswas, I. *Untersuchung der Orientierung und der Grenzflächen-Eigenschaften verschiedener Phthalocyanine mit Photoemissions- und Röntgenabsorptions-Spektroskopie und der Kelvinschwinger-Methode* PhD thesis, Universität Tübingen, **2010**.
- [67] Kashchiev, D.; van Rosmalen, G. M. *Cryst. Res. Technol.* **2003**, *38*(7-8), 555–574.
- [68] Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*(12), 1902–1929.
- [69] Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Colloid In.* **2002**, *7*(5-6), 343–354.

- [70] Basova, T.; Latteyer, F.; Atilla, D.; Gurek, A. G.; Hassan, A.; Ahsen, V.; Peisert, H.; Chassé, T. *Thin Solid Films* **2010**, *518*(20), 5745–5752.
- [71] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3*; Springer: Berlin Heidelberg, 2005.
- [72] Maher, R. C.; F., C. L.; Lohsoontorn, P.; Brett, D. J. L.; P., B. N. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1497–1501.
- [73] Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*; John Wiley: Hoboken, 2005.
- [74] Kneipp, J.; Kneipp, H.; Rajadurai, A.; Redmond, R.; Kneipp, K. *J. Raman Spec.* **2009**, *40*(1), 1–5.
- [75] Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B. *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 570–575.
- [76] Loudon, R. *Adv. Phys.* **2001**, *50*(7), 813–864.
- [77] Liu, J. X.; Schupbach, B.; Bashir, A.; Shekhah, O.; Nefedov, A.; Kind, M.; Terfort, A.; Woll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*(17), 4459–4472.
- [78] Arnold, R.; Terfort, A.; Woll, C. *Langmuir* **2001**, *17*(16), 4980–4989.
- [79] Oelkrug, D.; Egelhaaf, H. J.; Haiber, J. *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 267–270.
- [80] Aroca, R.; Jennings, C.; Loutfy, R. O.; Hor, A. M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(21), 5255–5257.
- [81] Munisso, M. C.; Zhu, W. L.; Pezzotti, G. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*(8), 1893–1900.
- [82] Snyder, R. G. *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*(2), 353–365.
- [83] Basova, T.; Kol'tsov, E.; Hassan, A. K.; Ray, A. K.; Gurek, A. G.; Ahsen, V. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*(1), 129–135.
- [84] Basova, T. V.; Kolesov, B. A.; Gurek, A. G.; Ahsen, V. *Thin Solid Films* **2001**, *385*(1-2), 246–251.
- [85] Kolesov, B. A.; Basova, T. V.; Igumenov, I. K. *Thin Solid Films* **1997**, *304*(1-2), 166–169.
- [86] Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*(1), 2–11.
- [87] Harris, M.; Appel, G.; Ade, H. *Macromolecules* **2003**, *36*(9), 3307–3314.
- [88] Ochsenfeld, C.; Kussmann, J.; Lambrecht, D. *Rev. Comp. Ch.* **2007**, *23*, 1–82.
- [89] Latteyer, F. *Wechselwirkung bakteriologisch relevanter Moleküle mit anorganischen Substraten*; Diplomarbeit: Tübingen, 2008.

- [90] Sleven, J.; Cardinaels, T.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. *Arkivoc* **2003**, pages 68–82.
- [91] Oza, A. T.; Patel, S. G.; Patel, R. G.; Prajapati, S. M.; Vaidya, R. *Thin Solid Films* **2005**, *477*(1-2), 153–161.
- [92] Hiesgen, R.; Rübisch, M.; Böttcher, H.; Meisner, D. *Sol. Energ. Mater.* **2000**, *61*, 73–85.
- [93] Basova, T. V.; Kolesov, B. A. *Thin Solid Films* **1998**, *325*(1-2), 140–144.
- [94] Hsiao, Y. S.; Whang, W. T.; Suen, S. C.; Shiu, J. Y.; Chen, C. P. *Nanotechnology* **2008**, *19*(41), 415603–8.
- [95] Owen, E.; M.E., K. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*(2), 334–336.
- [96] Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*(5), 365–377.
- [97] Fedat, D.; N.A., G. *Surf. Sci.* **1967**, *8*, 77–97.
- [98] Rosen, E. *Technical University Eindhoven* **2006**.
- [99] Abbildung ist als gemeinfrei veröffentlicht.  
[de.wikipedia.org/w/index.php?title=datei:atomic\\_\\_resolution\\_\\_au100.jpg](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=datei:atomic__resolution__au100.jpg).
- [100] Adler, H. *Scanning tunneling microscopy studies of annealing effects on the Au(111) reconstruction*; Diplomarbeit: Tübingen, 2012.
- [101] Hintz, H.; Egelhaaf, H. J.; Peisert, H.; Chasse, T. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*(5), 818–825.
- [102] Everall, N. J. *Analyst* **2010**, *135*(10), 2512–2522.
- [103] Bundesmann, C. *Phonons and Plasmons in ZnO-based and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy* PhD thesis, Universität Leipzig, **2005**.
- [104] Origin 8.6. MA, O. N. **2011**.
- [105] Matlab 2010b. MA, T. M. N. **2010**.
- [106] Gaussian09 revision a.1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant,

- J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, .; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.
- [107] Shao, Y.; et al.. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3172 – 3191.
- [108] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.01.
- [109] Schaftenaar, G.; Noordik, J. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123–134.
- [110] Hesse, R.; Chassé, T.; R., S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*(7), 856–863.
- [111] Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez Herrero, J.; A.M., B. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*(1), 013705.
- [112] Aroca, R.; Jennings, C.; Loutfy, R. O.; Hor, A. M. *Spectrochim. Acta A* **1987**, *43*(6), 725–730.
- [113] Biswas, I.; Peisert, H.; Nagel, M.; Casu, M. B.; Schuppler, S.; Nagel, P.; Pellegrin, E.; Chassé, T. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*(17), 174704.
- [114] Peisert, H.; Schwieger, T.; Auerhammer, J. M.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Bressler, P. R.; Mast, M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*(1), 466–469.
- [115] Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fink, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*(16), 2916–2918.
- [116] Petraki, F.; Peisert, H.; Biswas, I.; Aygul, U.; Latteyer, F.; Vollmer, A.; Chassé, T. *J. Phys. Chem. Let.* **2010**, *1*(23), 3380–3384.
- [117] Engelkamp, H.; Middelbeek, S.; Nolte, R. J. M. *Science* **1999**, *284*(5415), 785–788.
- [118] Kneipp, K.; Jorio, A.; Kneipp, H.; Brown, S. D. M.; Shafer, K. Motz, J.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2001**, *8*(63), 081401–1.
- [119] Leng, W.; Kelley, A. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*(26), 5925–5929.
- [120] Bartholomew, C. R.; McConnell, A. A.; Smith, W. E. *J. Raman Spec.* **1989**, *20*(9), 595–600.
- [121] Meyer, M.; Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. *Am. J. Phys.* **2010**, *78*(3), 300–306.
- [122] Tackley, D. R.; Dent, G.; Smith, W. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*(8), 1419–1426.

- [123] Peisert, H.; Knupfer, M.; Fink, J. *Synth. Met.* **2003**, *137*(1-3), 869–870.
- [124] Archambeau, S.; Seguy, I.; Jolinat, P.; Farenc, J.; Destruel, P.; Nguyen, T. P.; Bock, H.; Grelet, E. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*(4), 2078–2086.
- [125] El-Nahass, M. M.; Yaghmour, S. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*(5), 1631–1636.
- [126] Basova, T. V.; Schuster, B. E.; Plyashkevich, V. A.; Peisert, H.; Chassé, T. *Thin Solid Films* **2010**, *518*(23), 7161–7166.
- [127] Cornil, J.; Lemaire, V.; Calbert, J. P.; Bredas, J. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*(10), 726.
- [128] Latteyer, F.; Peisert, H.; Gohring, N.; Peschel, A.; Chasse, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*(6), 2429–2437.
- [129] Haug, A.; Schweizer, S.; Latteyer, F.; Casu, M.; Peisert, H.; Ochsenfeld, C.; Chassé, T. *ChemPhysChem* **2008**, *9*(5), 740–747.
- [130] Yu, J. G.; Yu, H. G.; Cheng, B.; Zhao, X. J.; Yu, J. C.; Ho, W. K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*(50), 13871–13879.
- [131] Wayner, D. D. M.; Boukherroub, R.; Morin, S.; Sharpe, P.; Allongue, P. *Langmuir* **2000**, *16*(19), 7429–7434.
- [132] Friedrich, M.; Gavrila, G.; Himcinschi, C.; Kampen, T. U.; Kobitski, A. Y.; Mendez, H.; Salvan, G.; Cerrillo, I.; Mendez, J.; Nicoara, N.; Baro, A. M.; Zahn, D. R. T. *J. Phys.-Condensed Mater.* **2003**, *15*(38), 2699–2718.
- [133] Sett, P.; Misra, T.; Chattopadhyay, S.; De, A. K.; Mallick, P. K. *Vib. Spec.* **2007**, *44*(2), 331–342.
- [134] Marom, N.; Kronik, L. *Appl. Phys. A-Mater.* **2009**, *95*(1), 159–163.
- [135] Schwieger, T.; Peisert, H.; Golden, M. S.; Knupfer, M.; Fink, J. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*(15), 155207.
- [136] Shchukarev, A.; Boily, J. F. *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*(3-4), 349–353.
- [137] Jennings, C. A.; Aroca, R.; Kovacs, G. J.; Hsiao, C. *J. Raman Spec.* **1996**, *27*(12), 867–872.
- [138] Coppede, N.; Toccoli, T.; Pallaoro, A.; Siviero, F.; Walzer, K.; Castriota, M.; Cazzanelli, E.; Iannotta, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*(49), 12550–12558.
- [139] Chen, Y. Q.; Peng, B.; Wang, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(16), 5855–5858.
- [140] Calizo, I.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2007**, *7*(9), 2645–2649.

- [141] Bala, W.; Grodzicki, A.; Piszczek, P.; Wojdyla, M.; Bratkowski, A.; Szybowicz, M.; Runka, T.; Drozdowski, A. *J. Mol. Struct.* **2006**, *782*(2-3), 177–182.
- [142] Kolotovska, V.; Friedrich, M.; Zahn, D. R. T.; Salvan, G. *J. Cryst. Growth* **2006**, *291*(1), 166–174.
- [143] Ottaviano, L.; Lozzi, L.; Phani, A. R.; Ciattoni, A.; Santucci, S.; Di Nardo, S. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *136*(1-2), 81–86.
- [144] Taguchi, Y.; Miyake, T.; Margadonna, S.; Kato, K.; Prassides, K.; Iwasa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(10), 3313–3323.
- [145] Kraus, R.; Grobosch, M.; Knupfer, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*(1-3), 121–124.
- [146] Suzuki, T.; Kurahashi, M.; Ju, X.; Yamauchi, Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(44), 11553–11556.
- [147] Calzolari, A.; Ferretti, A.; Nardelli, M. B. *Nanotechnology* **2007**, *18*(42), 1–8.
- [148] Reynolds, P. A.; Figgis, B. N. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(10), 2294–2300.
- [149] Stradi, D.; Diaz, C.; Martin, F.; Alcamì, M. *Theo. Chem. Acc.* **2011**, *128*(4-6), 497–503.
- [150] Marom, N.; Kronik, L. *Appl. Phys. A-Mater.* **2009**, *95*(1), 165–172.
- [151] Schaffer, A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *30*(1), 9–30.
- [152] Rajesh, K. R.; Menon, C. S. *Europ. Phys. J. B* **2005**, *47*(2), 171–176.
- [153] Champion, P. M.; Albrecht, A. C. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 353–376.
- [154] Tonks, D. L.; Page, J. B. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*(2), 247–253.
- [155] Yim, S.; Heutz, S.; Jones, T. S. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*(6), 3632–3636.
- [156] Park, M.; Yoo, H.; Yoo, H.; Na, S.; Kim, S.; Lee, K.; Friedman, B.; Lim, E.; Iwamoto, M. *Thin Solid Films* **2006**, *499*(1-2), 318–321.
- [157] Obirai, J.; Nyokong, T. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*(16-17), 3296–3304.
- [158] Mermoux, M.; Marcus, B.; Abello, L.; Rosman, N.; Lucazeau, G. *J. Raman Spec.* **2003**, *34*(7-8), 505–514.
- [159] Mougín, J.; Rosman, N.; Lucazeau, G.; Galerie, A. *J. Raman Spec.* **2001**, *32*(9), 739–744.
- [160] Mattheus, C. C.; Michaelis, W.; Kelting, C.; Durfee, W. S.; Wohrle, D.; Schlettwein, D. *Synthetic Met.* **2004**, *146*(3), 335–339.

- [161] Schäfer, P.; Himcinschi, C.; Chis, V.; Zahn, D. R. T. *Phys. Status Solidi C* **2010**, *7*(2), 232–235.
- [162] Michaelis, W.; Wohrle, D.; Schlettwein, D. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*(7), 2040–2048.
- [163] Salvan, G.; Silaghi, S.; Paez, B.; Baumann, G.; Kampen, T. U.; Scholz, R.; Zahn, D. R. T. *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*(1-2), e1155–e1162.
- [164] Salvan, G.; Silaghi, S.; Paez, B.; Kampen, T. U.; Zahn, D. R. T. *Synthetic Met.* **2005**, *154*(1-3), 165–168.
- [165] Zahn, D. R. T.; Salvan, G.; Paez, B. A.; Scholz, R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, *22*(4), 1482–1487.
- [166] Strydom, C. A.; Vanstaden, J. F.; Strydom, H. J. *J. Elect. Chem.* **1990**, *277*(1-2), 165–177.
- [167] Schlettwein, D.; Hesse, K.; Tada, H.; Mashiko, S.; Storm, U.; Binder, J. *Chem. Mater.* **2000**, *12*(4), 989–995.
- [168] Schlettwein, D.; Graaf, H.; Meyer, J. P.; Oekermann, T.; Jaeger, N. I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(16), 3078–3086.
- [169] Basova, T.; Plyashkevich, V.; Hassan, A. *Surf. Sci.* **2008**, *602*(14), 2368–2372.
- [170] Hosokai, T.; Gerlach, A.; Hinderhofer, A.; Frank, C.; Ligorio, G.; Heinemeyer, U.; Vorobiev, A.; Schreiber, F. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*(6), 063301–3.
- [171] Peisert, H.; Liu, X.; Olligs, D.; Petr, A.; Dunsch, L.; Schmidt, T.; Chasse, T.; Knupfer, M. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*(7), 4009–4011.
- [172] Grobosch, M. *Experimentelle Bestimmung der elektronischen Eigenschaften anwendungsrelevanter Grenzflächen organischer Halbleiter mittels Photoelektronenspektroskopie* PhD thesis, TU Dresden, **2011**.
- [173] Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fuentes, G. G.; Olligs, D.; Fink, J.; Schmidt, T. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*(12), 9683–9692.
- [174] Berner, S.; de Wild, M.; Ramoino, L.; Ivan, S.; Baratoff, A.; Guntherodt, H. J.; Suzuki, H.; Schlettwein, D.; Jung, T. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*(11).
- [175] Casu, M. B.; Schuster, B. E.; Biswas, I.; Raisch, C.; Marchetto, H.; Schmidt, T.; Chassé, T. *Adv. Mater.* **2010**, *22*(33), 3740–4.
- [176] Schuster, B. E.; Casu, M. B.; Biswas, I.; Hinderhofer, A.; Gerlach, A.; Schreiber, F.; Chassé, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*(40), 9000–9004.

- [177] Peisert, H.; Petershans, A.; Chasse, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(15), 5703–5706.
- [178] Hill, I. G.; Makinen, A. J.; Kafafi, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*(2), 889–895.
- [179] Petraki, F.; Peisert, H.; Aygul, U.; Latteyer, F.; Uihlein, J.; Vollmer, A.; Chassé, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*(20), 11110–11116.
- [180] Yeh, J. J.; Lindau, I. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*(1), 1–155.
- [181] Briggs, D.; Marbrow, R. A.; Lambert, R. M. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *53*(3), 462–464.
- [182] Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, national institute of standards and technology gaithersburg, <http://srdata.nist.gov/xps/>, v 3.5, 2003.
- [183] Kim, S. M.; Kim, K. K.; Jo, Y. W.; Park, M. H.; Chae, S. J.; Duong, D. L.; Yang, C. W.; Kong, J.; Lee, Y. H. *ACS Nano* **2011**, *5*(2), 1236–1242.
- [184] De Angelis, F.; Das, G.; Di Fabrizio, E. *Chem. Phys. Letters* **2008**, *462*(4–6), 234–237.
- [185] Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*(3), 783–826.
- [186] Liu, Z. G.; Hu, W. S.; Wu, Z. C.; Chen, Y. F.; Feng, D. *Ferroelectrics* **1999**, *221*(1–4), 229–236.
- [187] Cristadoro, A.; Ai, M.; Rader, H. J.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(14), 5563–5566.
- [188] Hulliger, J.; Losada, M.; Gervais, C.; Wust, T.; Budde, F. *Chem. Phys. Letters* **2003**, *377*(3–4), 340–346.
- [189] Azim-Araghi, M. E.; Krier, A. *Pure Appl. Opt.* **1997**, *6*(4), 443–453.
- [190] Yanagi, H.; Douko, S.; Ueda, Y.; Ashida, M.; Wohrle, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(3), 1366–1372.
- [191] Santerre, F.; Cote, R.; Lalande, G.; Gastonguay, L.; Guay, D.; Dodelet, J. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(47), 17198–17206.
- [192] Williams, V. S.; Mazumdar, S.; Armstrong, N. R.; Ho, Z. Z.; Peyghambarian, N. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(11), 4500–4505.
- [193] Jeong, K. U.; Jing, A. J.; Monsdorf, B.; Graham, M. J.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(4), 767–777.
- [194] Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Watson, M. D.; Pisula, W.; Mullen, K.; Pakula, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(7), 1682–1683.

- [195] Wu, J. S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*(1), 41–52.
- [196] Slevin, J.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. *Mat. Sci. Eng. C - Bio. S.* **2001**, *18*(1-2), 229–238.
- [197] Fenton, D. E.; Mercer, M.; Truter, M. R. *Biochem. Bioph. Res. Co.* **1972**, *48*(1), 10–15.
- [198] Latteyer, F.; Savu, S.; Peisert, H.; Chasse, T. *J. Raman Spec.* **2012**, *43*(9), 1227–1236.
- [199] Lagaron, J. M. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*(19), 4101–4107.
- [200] Presser, V. *J. Raman Spec.* **2009**, *40*(5), 491–498.
- [201] Bao, Z. N.; Becerril, H. A.; Roberts, M. E.; Liu, Z. H.; Locklin, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*(13), 2588.
- [202] Li, Q. C.; Kumar, V.; Li, Y.; Zhang, H. T.; Marks, T. J.; Chang, R. P. H. *Chem. Mater.* **2005**, *17*(5), 1001–1006.
- [203] Parikh, H.; De Guire, M. R. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117*(1363), 228–235.
- [204] Bigioni, T. P.; Lin, X. M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*(4), 265–270.
- [205] Bao, Z. N.; Liu, S. H.; Wang, W. C. M.; Mannsfeld, S. C. B.; Locklin, J.; Erk, P.; Gomez, M.; Richter, F. *Langmuir* **2007**, *23*(14), 7428–7432.
- [206] Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Siringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. *Adv. Mater.* **2005**, *17*(6), 684.
- [207] Weber, P.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Liq. Cryst.* **1991**, *9*(3), 369–382.
- [208] Peisert, H.; Knapfer, M.; Zhang, F.; Petr, A.; Dunsch, L.; Fink, J. *Surf. Sci.* **2004**, *566*, 554–559.
- [209] Basova, T.; Kol'tsov, E.; Hassan, A.; Tsargorodskaya, A.; Ray, A.; Igumenov, I. *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*(4), 822–827.
- [210] Guo, J.; Li, H.; He, H.; Chu, D.; Chen, R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(17), 8494–8502.
- [211] Irie, S.; Hoshino, A.; Kuwamoto, K.; Isoda, S.; Miles, M. J.; Kobayashi, T. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *113*, 310–315.
- [212] Abel, M.; Oison, V.; Koudia, M.; Maurel, C.; Katan, C.; Porte, L. *ChemPhys-Chem* **2006**, *7*(1), 82–85.

- [213] Nanai, N.; Yudasaka, M.; Ohki, Y.; Yoshimura, S. *Thin Solid Films* **1997**, *298*(1-2), 83–88.
- [214] Schlettwein, D.; Tada, H.; Mashiko, S. *Langmuir* **2000**, *16*(6), 2872–2881.
- [215] Basova, T.; Kiselev, V.; Dubkov, I.; Latteyer, F.; Peisert, H.; Chassé, T. *submitted* **2013**.
- [216] Battisti, D.; Aroca, R.; Loutfy, R. O. *Chem. Mater.* **1989**, *1*(1), 124–128.

# Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht. Die vollständige Liste enthält alle eigenen Arbeiten und Beiträge in chronologischer Reihenfolge.

Artikel in Fachzeitschriften:

[1] Basova, T.; **Latteyer, F.**; Atilla, D.; Gurek, A. G.; Hassan, A.; Ahsen, V.; Peisert, H.; Chassé, T.: Effects of interactions with the surface on the orientation of the mesogenic monoazacrown-substituted phthalocyanine films *Thin Solid Films* **2010**, 518, 5745.

[2] Basova, T. V.; Kiselev, V. G.; Plyashkevich, V. A.; Cheblakov, P. B.; **Latteyer, F.**; Peisert, H.; Chassé, T.: Orientation and morphology of chloroaluminum phthalocyanine films grown by vapor deposition: Electrical field-induced molecular alignment *Chem. Phys.* **2011**, 380, 40.

[3] **Latteyer, F.**; Peister, H.; Aygül, U.; Biswas, I.; Petraki, F.; Basova, T.; Vollmer, A.; Chassé, T.: Laterally resolved orientation and film thickness of polar metal chlorine phthalocyanines on Au and ITO *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11657.

[4] **Latteyer, F.**; Savu, S.; Peister, H.; Chassé, T.: Self assembly and structure formation in liquid crystalline phthalocyanine thin films studied by Raman spectroscopy and AFM, *J. Raman Spec.* **2012**, 95, 818.

[5] **Latteyer, F.**; Peister, H.; Uihlein, J.; Basova, T.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Chassé, T.: Aluminum phthalocyanine films: reaction and molecular orientation in thin films, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, 405, 4895.

[6] Basova, T.; Kiselev, V.G.; Dubkov, I.; **Latteyer, F.**; Peisert, H.; Chassé, T.: Optical Spectroscopy and XRD Study of Molecular Orientation, Polymorphism, and Phase Transitions in Fluorinated Vanadyl Phthalocyanine Thin Films, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7097.

Sonstige Beiträge:

[7] Haug, A.; Schweizer, S.; **Latteyer, F.**; Casu, M. B.; Peisert, H.; Ochsenfeld, C.; Chassé, T.: Thin-film properties of DNA and RNA bases: A combined experimental and theoretical study *ChemPhysChem* **2008**, 9, 740.

[8] Hintz, H.; Peisert, H.; Aygül, U.; **Latteyer, F.**; Biswas, I.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Breusov, D.; Allard, S.; Scherf, U.; Chassé, T.: Electronic Structure and Interface Properties of a Model Molecule for Organic Solar Cells *ChemPhysChem* **2010**, 11, 269.

[9]Haffner, M.; Schneider, K.; Schuster, B. E.; Stamm, B.; **Latteyer, F.**; Fleischer, M.; Burkhardt, C.; Chassé, T.; Stett, A.; Kern, D. P.: Plasma enhanced chemical vapor deposition grown carbon nanotubes from ferritin catalyst for neural stimulation microelectrodes *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 734.

[10]**Latteyer, F.**; Peisert, H.; Göhring, N.; Peschel, A.; Chasse, T.: Vibrational and electronic characterisation of Staphylococcus aureus wall teichoic acids and relevant components in thin films *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 2429.

[11]Petraki, F.; Peisert, H.; Biswas, I.; Aygul, U.; **Latteyer, F.**; Vollmer, A.; Chassé, T.: Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold Studied by X-ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3380.

[12]Petraki, F.; Peisert, H.; **Latteyer, F.**; Aygül, U.; Vollmer, A.; Chassé, T.: Impact of the 3d-electronic states of transition metal Phthalocyanines on the electronic structure at the interface to Ag(111) *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21334.

[13]Tönshoff, Ch; Müller, M; Kar, T; **Latteyer, F.**; Chassé, T; Eichele, K; Bettinger, H.F.: B3N3 Borazine Substitution in Hexa-peri-hexabenzocoronene: Computational Analysis and Scholl Reaction of Hexaphenylborazine *ChemPhysChem* **2012**, *13* 1173.

[14]Petraki, F.; Peisert, H.; Aygül, U.; **Latteyer, F.**; Uihlein, J.; Vollmer, A.; Chassé, T.: Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100) *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, online.

# Danksagung

Mein größter Dank gilt Hrn. Prof. Dr. Thomas Chassé für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit unter seiner Anleitung verfassen zu dürfen. Für die Diskussionen, sein entgegengebrachtes Vertrauen und die überlassene Freiheit in der Arbeit gilt mein herzlichster Dank.

Hrn. Prof. Dr. Dines Christen danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Hrn. PD. Dr. Heiko Peisert danke ich besonders für die zahlreichen Diskussionen und praktischen und theoretischen Erklärungen vor allem rund um XPS, UHV und BESSY.

Mein Dank gilt auch Dr. Tamara Basova für die gute Kooperation, die synthetisierten Phthalocyanine und Messungen.

Hrn. Dr. Dilling vom ZDV und dem bwGRiD Projekt danke ich für die Rechenzeit am Cluster des ZDV. Hrn. PD Hans-Georg Mack für zahlreiche Tipps rund um den HPC-BW-Cluster.

Danke an Antje Vollmer und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für die Synchrotronmesszeit an der SurICat sowie die finanzielle Unterstützung und dem Synchrotron ANKA, Peter Nagel und Stefan Schuppler.

Ganz spezieller Dank gilt Hrn. Wolfgang Neu. Ohne seine unendlich großen Kenntnisse über den Aufbau und die Wartung von UHV-Systemen sowie sein zahlreichen Ideen wäre es im Labor deutlich schwieriger. Seinen lockeren Sprüchen haben wir viel Lachen zu verdanken.

Hrn. Dr. Carsten Bundesmann für die Konstruktionspläne der in situ-Raman-Sonde und dem Team von Klaus Schaub für deren Anfertigung sowie die vielen kleinen weiteren Konstruktionen in dieser Zeit. Johannes Uihlein für die Diskussionen, die Hilfe und den Aufbau der Sonde und UHV-Kammer. Sabine Savu sei gedankt für die AFM-Einführung

Holger Hintz für die sehr kollegiale Zeit in Labor und Büro. Sein spezieller Humor und die vielen lustigen Gespräche haben die Arbeit sehr bereichert.

Dem ganzen restlichen AK: Catharina Sessler, Christoph Raisch, Dr. Fotini Petraki, Hilmar Adler, Mathias Glaser, Ulf Dettinger und Umut Aygöl für die freundliche und lockere Atmosphäre.

Gedankt sei dem Promotionsverbund Bakterien-Material-Wechselwirkungen und der DFG (PE 546/5-1 und CH 132/23-1) für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Freundin Nadja Kimmerle, die mit mir durch diese Zeit gegangen ist und unermüdlich Korrektur las. Danke für alles.