

Alkalimetall-Dotierung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)

Charakterisierung mit oberflächenanalytischen, elektrischen und
quantentheoretischen Methoden

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

THOMAS ERTL

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter Prof. Dr. Ch. Ziegler

2. Berichterstatter Prof. Dr. M. Aeschlimann

für Birgit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Elektronik mit organischen Materialien	3
1.2	Motivation	4
1.3	Zielsetzung	7
2	Physikalische Grundlagen.....	13
2.1	Methoden zur Untersuchung der geometrischen Struktur	13
2.1.1	Rasterkraftmikroskopie	13
2.1.1.1	Wechselwirkungskräfte.....	13
2.1.1.2	Das Funktionsprinzip.....	14
2.1.1.3	Der Kontakt-Modus.....	15
2.1.1.4	Der Tapping-Modus.....	16
2.1.2	Winkelaufgelöste polarisierte UV-VIS Spektroskopie	17
2.1.2.1	Qualitative Bestimmung der Molekülorientierung.....	17
2.1.2.2	Quantitative Bestimmung der Molekülorientierung	20
2.1.2.3	Bestimmung der optischen Konstanten.....	23
2.2	Methoden zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur	24
2.2.1	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie.....	24
2.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
2.2.2.1	Qualitative XPS-Analyse.....	26
2.2.2.2	Quantitative XPS-Analyse	28
2.2.3	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	34
2.2.3.1	Qualitative UPS-Analyse.....	36
2.2.3.2	Relaxations- und Korrelationseffekte in organischen Materialien	37
2.2.3.3	Simulation von UP-Spektren.....	40
2.3	Methoden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	43
2.3.1	Theorie des Ladungsträgertransports.....	43
2.3.1.1	Bandleitung gegenüber Leitung in lokalisierten Zuständen	43
2.3.1.2	Transportmodelle für geordnete Systeme mit lokalisierten Zuständen.....	44
2.3.1.3	Leitung in ungeordneten Systemen	47
2.3.2	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	49

2.3.2.1	Definition der spezifischen Leitfähigkeit	49
2.3.2.2	Leitfähigkeit im Bändermodell.....	50
2.3.2.3	Leitfähigkeit bei Hopping-Transport.....	51
2.3.2.4	Leitfähigkeit im Davis-Mott-Modell.....	52
2.3.3	Der Seebeck-Effekt	53
2.3.3.1	Definition des Seebeck-Koeffizienten.....	54
2.3.3.2	Seebeck-Koeffizienten bei Breitbandhalbleitern	56
2.3.3.3	Seebeck-Koeffizienten bei Hopping-Transport.....	57
2.3.3.4	Seebeck-Koeffizienten im Davis-Mott-Modell	57
2.3.3.5	Seebeck-Koeffizienten im Hubbard-Modell	58
2.4	Quantentheoretische Beschreibung von Molekülen	60
3	Experimentelles	67
3.1	Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA	67
3.1.1	Reinigung des Rohmaterials	67
3.1.2	Massenspektrometrische Reinheitskontrolle	68
3.2	Oberflächenanalytische Methoden	68
3.2.1	Photoelektronenspektroskopie	68
3.2.1.1	Ultrahochvakuum-(UHV)-Apparatur.....	68
3.2.1.2	Spektrometer und apparative Parameter	69
3.2.2	UV-VIS Spektroskopie	70
3.2.3	Rasterkraftmikroskopie (SFM).....	71
3.3	Probenpräparation.....	71
3.3.1	Herstellung der Proben für XPS/UPS-Untersuchungen	71
3.3.2	Probenpräparation für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen.....	72
3.3.3	Probenpräparation für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen.....	73
3.4	Leitfähigkeits- und Seebeck-Messungen.....	74
3.4.1	UHV-Apparatur für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung.....	74
3.4.2	UHV-Apparatur für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen	76
4	Ergebnisse und Diskussion.....	87
4.1	Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA	87
4.2	Geometrische Struktur von aufgedampften PTCDA-Filmen	94
4.2.1	Schichtmorphologie	94

4.2.2	Wachstumsmechanismus	97
4.2.3	Molekülorientierung.....	99
4.3	Spektroskopische und elektrische Untersuchungen an reinen PTCDA-Schichten	101
4.3.1	Charakterisierung der chemischen Struktur.....	101
4.3.1.1	Qualitative und quantitative XPS-Analyse.....	101
4.3.2	Charakterisierung der elektronischen Struktur.....	104
4.3.2.1	UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS).....	104
4.3.2.2	Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren	106
4.3.3	Elektrische Eigenschaften.....	108
4.3.3.1	Elektrische Leitfähigkeit	108
4.3.3.2	Thermoelektrische Kraft	114
4.3.3.3	Ladungstransport in UHV-präparierten PTCDA-Filmen	116
4.4	Alkalimetall-Dotierung von in-situ präparierten PTCDA-Schichten	120
4.4.1	Chemische Analyse des Dotierprozesses	120
4.4.1.1	XPS an Na-dotierten Schichten	120
4.4.1.2	XPS an Cs-dotierten Schichten.....	123
4.4.1.3	Zusammenfassende Diskussion.....	125
4.4.2	Elektronische Struktur von dotierten PTCDA-Schichten.....	127
4.4.2.1	UPS an Na-dotierten Schichten	127
4.4.2.2	UPS an Cs-dotierten Schichten.....	129
4.4.2.3	Zusammenfassende Diskussion.....	132
4.4.3	Dynamische Prozesse in dotierten PTCDA-Schichten	134
4.4.3.1	Diffusion und Beweglichkeit des Dotiermittels	134
4.4.3.2	Stabilität der n-Dotierung gegenüber Luft	135
4.4.4	Theoretische Berechnungen zur Na-Dotierung von PTCDA.....	140
4.4.4.1	Thermodynamische Stabilität.....	140
4.4.4.2	Wechselwirkungsgeometrie und Elektronendichteverteilung.....	142
4.4.4.3	MO-Betrachtungen	142
4.4.4.4	Simulation von UP-Spektren.....	144
4.4.5	Elektrische Charakterisierung des Dotierprozesses mit Na	147
4.4.5.1	Elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft	147
4.4.5.2	Ladungstransport in Na-dotierten Schichten	150
5	Zusammenfassung.....	157
5.1	Seebeck-UHV-Apparatur	157
5.2	Reine PTCDA-Schichten	158

5.3	Alkalimetall dotierte PTCDA-Schichten.....	159
6	Literaturverzeichnis	165
7	Anhang.....	173
7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen.....	173
7.2	Liste der verwendeten Symbole.....	174
7.3	Veröffentlichungen.....	178

KAPITEL 1

Einleitung

Inhalt:

1.1	Elektronik mit organischen Materialien	3
1.2	Motivati on.....	4
1.3	Zielsetzung	7

1 Einleitung

1.1 Elektronik mit organischen Materialien

Organische Materialien im Allgemeinen und dabei insbesondere Polymere sind Materialien, die uns aus dem täglichen Leben wohl bekannt sind. Sie finden Anwendung in einer Vielzahl verschiedenster Kunststoffprodukte, die wir umgangssprachlich als Plastik bezeichnen. Eine Eigenschaft, die man normalerweise mit diesen Materialien verbindet, ist ihr elektrisches Isolationsverhalten. So sind zum Beispiel elektrische Stromleitungen meistens mit einem Kunststoffmantel zur Isolation versehen. Anfang der 70er Jahre haben drei Forscher aus den USA und Japan allerdings entdeckt, dass manche organischen Materialien unter bestimmten Bedingungen auch elektrisch leitend sein können. Dies hat in den letzten 20 Jahren zu einer großen Anzahl von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet organischer molekularer Materialien und deren Anwendbarkeit in elektronischen Bauelementen geführt. Etwa 30 Jahre nach ihrer Entdeckung haben Alan Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa im letzten Jahr den Nobelpreis für Chemie erhalten. Im Laufe der letzten 10 Jahre sind vor allem in der Materialoptimierung und dem Verständnis von Grenzflächenphänomenen dieser Materialien enorme Fortschritte gemacht worden, was dazu geführt hat, dass mittlerweile auf dem optoelektronischen Sektor erste Produkte auf dem Markt sind (z.B. OLED-Displays; OLED = *organic light emitting diode*).

Der Schwerpunkt der Forschung liegt heutzutage im Wesentlichen auf halbleitenden organischen Materialien. Man versucht dabei, in klassischen Bauteilen der Elektronik, wie z.B. Dioden oder Transistoren, die anorganischen kovalenten Halbleiter durch organische molekulare Halbleitermaterialien zu ersetzen. Die Vorteile einer solchen Elektronik liegen vor allem in der Möglichkeit, besonders leichte und mechanisch flexible Bauelemente herzustellen. Darüber hinaus können die Kosten für den Herstellungsprozess solcher Bauelemente gegenüber der heutigen Siliziumtechnologie um ein Vielfaches reduziert werden. Die meisten Materialien können über Druckprozesse oder Tauchbeschichtungen großflächig aufgebracht werden. Strukturierungsverfahren über lithographische Techniken sind nicht mehr unbedingt notwendig. Dadurch ist prinzipiell ein großflächiger, kontinuierlicher und somit kostengünstiger Herstellungsprozess möglich. Ferner bietet die große Vielzahl von organischen Molekülen und vor allem die relativ einfachen Modifizierungsmöglichkeiten dieser Moleküle ein enormes Potential, neue Eigenschaften zu erzielen, die mit anorganischen kovalenten Halbleitern zumindest bisher nicht erreicht wurden. Diese Technologie einer organischen Elektronik ist für *low-end*-Anwendungen, wo großflächige und mechanisch flexible Schaltkreise benötigt werden, prädestiniert. Konkrete Anwendung findet diese Technologie zum Beispiel in Form von aufklebbaren elektronischen Etiketten oder bei großen flexiblen Superflachbildschirmen mit organischer LED-Matrix. Diese Technologie ist aber nicht in der Lage, die Leistungsfähigkeit der Si-Technologie zu erreichen, da vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeiten in den meisten organischen Schichten um Größenordnungen geringer sind als bei den anorganischen Halbleitern.

1.2 Motivation

Betrachtet man die klassische Si-Technologie, so wird deutlich, dass der entscheidende Durchbruch dieser Technologie erst dann erfolgte, als die elektrischen Transporteigenschaften der Materialien durch gezielte Dotierung mit Fremdatomen kontrolliert eingestellt werden konnten. Dies ist bei den organischen Materialien ebenso eine unverzichtbare Voraussetzung, um Bauelemente auf organischer Basis mit einer hohen Effizienz realisieren zu können. Beispielsweise kann durch eine effektive p-Dotierung der organischen Schicht das Sperrverhalten einer Mip- (*metal-interlayer-p-type semiconductor*) –Diode deutlich verbessert werden [PFExx]. Ferner führt sowohl die p-Dotierung der Löcher transportierenden Schicht als auch die n-Dotierung der Elektronen transportierenden Schicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs) zu einer drastischen Reduktion der minimalen Betriebsspannung und zu einer Erhöhung der Elektrolumineszenz-Effizienz [ZHOxx] [BLO98] [KID98].

Die p-Dotierung wurde an vielen Materialien bisher erfolgreich durchgeführt. Beispiele zur p-Dotierung von Oligothiophenen findet man in [OET94a], [OET94b] und [ZIE96] sowie für Phthalocyanine in [PFE98] und [SCH98]. Dagegen gibt es bisher relativ wenige Berichte über eine erfolgreiche n-Dotierung von organischen Halbleitern. Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften von p- und n-dotierten Oligothiophenschichten zeigen, dass diese Schichten im p-dotierten Zustand eine hohe Leitfähigkeit von bis zu einigen S/cm besitzen. Bei n-Dotierung ergibt sich allerdings eine um mehrere Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit von maximal 10^{-6} S/cm [MUR98]. Durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die durch die Dotierung auf dem Oligothiophen erzeugte negative Ladung stark am S-Atom lokalisiert ist, was zu einer geringen Beweglichkeit der Ladungsträger führt und somit die relativ schlechte Leitfähigkeit erklärt. n-dotierte Ni- and Zn- Phthalocyanine wurden zwar erfolgreich präpariert, die Dotierung führt aber wie bei den Oligothiophenen nur zu einer geringen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit [MAI86]. Darüber hinaus bilden Phthalocyanine nur auf wenigen ausgewählten Substraten wie HOPG oder MoS₂, die aber für technische Anwendungen nicht geeignet sind, geordnete Schichten aus. Ähnliches gilt für die n-Dotierung von Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA). Maximal n-dotiertes NTCDA weist eine Leitfähigkeit von 10^{-6} S/cm auf [NOL00]. Die Leitfähigkeit von Fullerenen kann dagegen, wie am Beispiel des C₆₀ gezeigt wurde [BEN91] [PRA92], durch Alkalimetall-Dotierung auf deutlich höhere Werte gesteigert werden. Allerdings ist bei Fullerenen durch die kugelförmige Gestalt eine Heteroepitaxie mit flachen organischen Molekülen, wie sie typischerweise als p-Halbleiter verwendet werden (s.o.), wahrscheinlich nur schlecht zu realisieren und so von möglichen Interdiffusionseffekten an der Grenzfläche zu einem zweiten organischen Halbleitermaterial auszugehen, was eine Herstellung von stabilen pn-Übergängen problematisch macht.

In dieser Arbeit wurde ein organisches Halbleitermaterial untersucht, welches prinzipiell zur Herstellung von geordneten n-dotierten Schichten besser geeignet sein sollte. Es handelt sich dabei um das Perylenderivat PTCDA (**P**erylentetracarbonsäuredianhydrid). Als Dotiermittel wurden die Alkalimetalle Natrium und Cäsium verwendet. Alkalimetalle besitzen für eine n-Dotierung den Vorteil, dass sie sehr starke Elektronendonatoren darstellen und durch nachträgliches Aufdampfen des Metalls auf eine geordnete undotierte Halbleiterschicht eine Dotierung hervorgerufen werden kann, ohne dass dadurch der Ordnungsgrad der Schicht drastisch verändert wird.

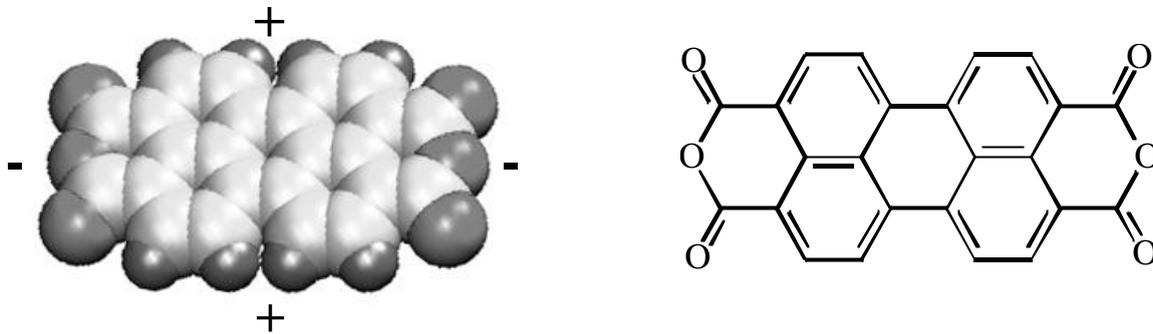
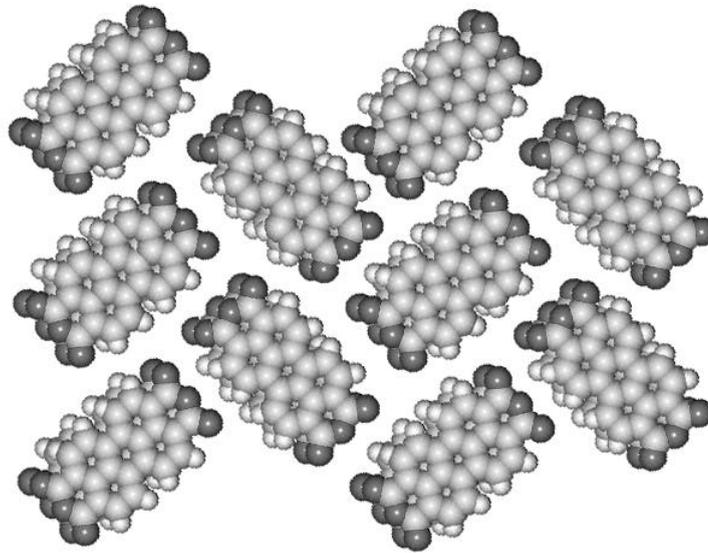


Abbildung 1-1: Chemische Struktur von PTCDA. Rechts ist die Valenzstrukturformel gezeigt und links ein Kalottenmodell inklusive Orientierung des Quadrupolmoments.

PTCDA wurde als Material ausgewählt, weil es eine Reihe von Eigenschaften aufweist, die eine erfolgreiche n-Dotierung ermöglichen sollten:

- PTCDA ist ein planares Molekül mit einem zweidimensional konjugierten π -Elektronensystem, das über das Perylengerüst delokalisiert ist.
- Die Grenzorbitale (HOMO und LUMO), die im Allgemeinen für den Ladungstransport in molekularen Materialien verantwortlich sind, besitzen nur geringe Beiträge der Sauerstoffatome, sodass bei n-Dotierung (Übertragung negativer Ladungsdichte auf das PTCDA-Molekül) eine relativ hohe Beweglichkeit der Überschussladungen innerhalb des Moleküls zu erwarten ist.
- PTCDA besitzt aufgrund der elektronenziehenden Anhydridgruppen eine hohe Elektronenaffinität von ca. 4 eV und sollte deshalb leicht eine zusätzliche negative Ladung aufnehmen können.
- PTCDA besitzt ein Quadrupolmoment (vgl. Abbildung 1-1), was dafür verantwortlich ist, dass sich die Moleküle im Festkörper in einer Art Fischgrätenstruktur anordnen (vgl. Abbildung 1-2a). Die relativ starke π - π -Wechselwirkung über das Perylengerüst führt zusätzlich zu einer Ausbildung von Molekülstapeln. Diese starken intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper des PTCDA sind dafür verantwortlich, dass dieses Molekül auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate sehr flache homogene Schichten ausbildet [FOR94], was es für den Einsatz in technischen Bauelementen ideal geeignet macht.

A



B

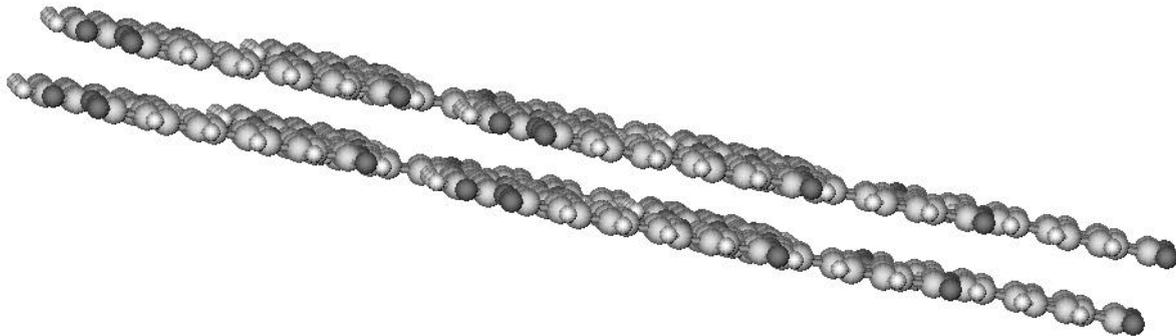


Abbildung 1-2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von PTCDA. Dargestellt ist die Projektion senkrecht (A) und parallel (B) zur (102)-Netzebene. Es existieren 2 Kristallmodifikationen (α und β), die sich allerdings nur im Winkel, den die Flächennormale der (102)-Netzebene mit den PTCDA-Stapeln bildet, unterscheiden. Beiden Modifikationen ist die Schicht-Stapel-Struktur gemeinsam. In der (102)-Ebene bildet sich eine Fischgrätenstruktur aus, so dass die Anhydridgruppe (negativ polarisiert) direkt benachbart zum Perylenrumpf (positiv polarisiert) eines weiteren PTCDA-Moleküls ist. Die Schichten ordnen sich so an, dass senkrecht zur Ebene Molekülstapel entstehen, in denen je nach Modifikation die PTCDA-Moleküle mehr oder weniger stark gegeneinander verschoben sind. In Richtung der Stapelachse besitzen die Moleküle einen Abstand von 3,22 Å, und somit einen kleineren als im Graphit (3,35 Å).

1.3 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von dünnen halbleitenden PTCDA-Aufdampfschichten mit gezielt einstellbarer n-Leitfähigkeit. Die Einstellung der Leitfähigkeit durch kontrollierte n-Dotierung ist eine wichtige Voraussetzung für einen möglichen Einsatz dieses Materials als n-leitende Komponente in elektrischen Bauelementen. Neben der Charakterisierung von reinen PTCDA-Filmen lag der wesentliche Schwerpunkt auf der Untersuchung der Alkalimetall-Dotierung von PTCDA. Ziel war es, zum einen zu untersuchen, ob die Wechselwirkung mit Alkalimetallatomen zu einer erfolgreichen n-Dotierung des organischen Halbleiters führt, und zum anderen, diesen Dotierprozess detailliert zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde eine Kombination von oberflächenanalytischen, elektrischen und quantentheoretischen Untersuchungsmethoden verwendet, die eine systematische Charakterisierung ermöglichen (vgl. Abbildung 1-3).

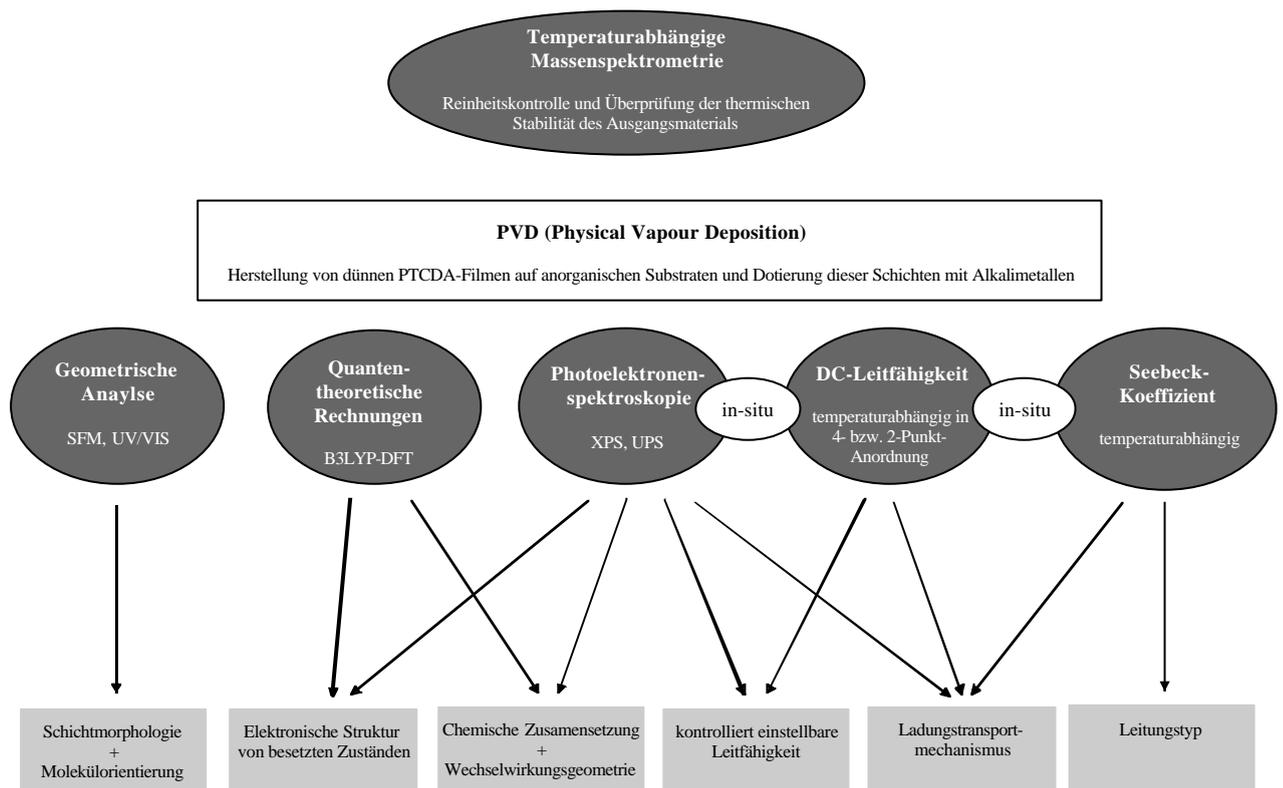


Abbildung 1-3: Darstellung der Untersuchungsmethoden zur systematischen Charakterisierung der Alkalimetall-Dotierung von PTCDA.

Die Analyse der geometrischen, chemischen und elektronischen Struktur der Schichten erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (SFM), UV/VIS-Spektroskopie und Röntgen- bzw. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. UPS). Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der spezifischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten. Dazu wurde eine vollständig neue UHV-Apparatur aufgebaut, die eine kombinierte und temperaturabhängige Bestimmung der o.g. elektrischen Messgrößen an in-situ präparierten PTCDA-Schichten erlaubt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In *Kapitel 2* werden die physikalischen Grundlagen für die verwendeten Analysemethoden ausführlich dargestellt. Dabei wird besonders auf die Charakteristika des Ladungsträgertransports in molekularen Festkörpern eingegangen. Ein weiterer Schwerpunkt bildet die ausführliche Beschreibung der besonders zu beachtenden Effekte bei der Photoionisation an molekularen Festkörpern und der Auswirkung dieser Effekte auf die Simulation von UP-Spektren mittels quantenmechanischer Methoden.

Kapitel 3 beinhaltet die experimentellen Versuchsaufbauten und die Präparationsmethoden. Im Detail wird dabei die neu aufgebaute Seebeck-UHV-Apparatur beschrieben.

Die Messergebnisse und deren Diskussion werden in *Kapitel 4* vorgestellt. Der erste Teil beinhaltet dabei die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Reinigung und Reinheitsanalyse des PTCDA-Rohmaterials. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur geometrischen Struktur von PTCDA-Filmen vorgestellt. Der Hauptteil dieses Kapitels umfasst die Resultate zur chemischen und elektronischen Struktur sowie der elektrischen Eigenschaften von reinen und Alkalimetall-dotierten PTCDA-Schichten. Ein umfassendes Bild des Dotierprozesses sowie ein Modell des Ladungsträgertransports wird vorgestellt.

In *Kapitel 5* werden die wesentlichen Ergebnisse nochmals zusammengefasst.

Kapitel 6 enthält eine Auflistung der verwendeten Literaturzitate.

Im Anhang, *Kapitel 7*, sind alle in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole erklärt.

KAPITEL 2

Physikalische Grundlagen

Inhalt:

2.1	Methoden zur Untersuchung der geometrischen Struktur	13
2.1.1	Rasterkraftmikroskopie	13
2.1.2	Winkelaufgelöste polarisierte UV-VIS Spektroskopie	17
2.2	Methoden zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur	24
2.2.1	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie.....	24
2.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
2.2.3	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	34
2.3	Methoden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	43
2.3.1	Theorie des Ladungsträgertransports	43
2.3.2	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	49
2.3.3	Der Seebeck-Effekt	53
2.4	Quantentheoretische Beschreibung von Molekülen.....	60

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Methoden zur Untersuchung der geometrischen Struktur

2.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (SFM), entwickelt von Binnig, Quate und Gerber im Jahre 1986 [BIN86], ist eine heutzutage weit verbreitete Methode aus der Familie der Rastersondenmethoden, mit der Oberflächen im Nanometermaßstab abgebildet werden können. Sie stellt eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM) dar, welche seit ihrer Entwicklung im Jahre 1982 durch Binnig und Rohrer [BIN82] das Feld der klassischen Licht- und Elektronenmikroskopie revolutioniert hat. Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche davon abgeleitete Rastersondenmethoden (SXM) entwickelt, die neben der Topographie auch weitere Eigenschaften wie elektronische, elektrische, elektrochemische, magnetische oder mechanische Charakteristika von Oberflächen abbilden können, wobei laterale Auflösungen von wenigen Nanometern, oft sogar atomare Auflösung, erzielt werden können. Während im STM ein extrem abstandsempfindlicher Tunnelstrom zwischen einer feinen Spitze und der Oberfläche gemessen wird, treten beim SFM Wechselwirkungskräfte zwischen der Probenoberfläche und einer scharfen Spitze auf, die als Abstandssonde dienen.

2.1.1.1 Wechselwirkungskräfte

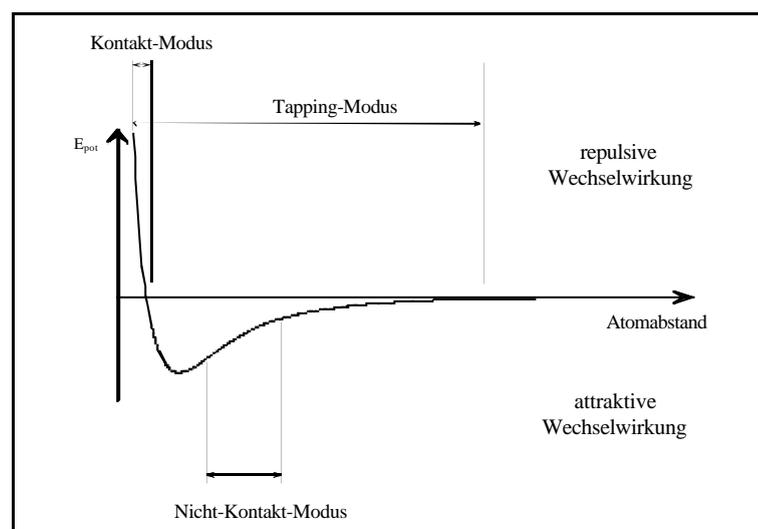


Abbildung 2-1: Lennard-Jones-Potential als idealisiertes Modell für die Wechselwirkung zwischen SFM-Spitze und Oberfläche. Dargestellt sind die Bereiche, in denen die verschiedenen Abbildungsmodi des SFM arbeiten.

Im idealen Fall, dass nur eine Wechselwirkung zwischen dem vordersten Atom der Spitze und einem Oberflächenatom der Probe besteht, kann dies durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben werden (Abbildung 2-1):

$$E_{\text{pot}}(r) = 4E_e \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

mit

- r: Atomabstand
- σ : Abstand zwischen zwei Atomen im Potentialminimum
- E_e : Energie des Potentialminimums
- $E_{\text{pot}}(r)$: Potentielle Energie im Abstand r

Demnach sind die attraktiven Van der Waals-Kräfte proportional zu r^{-7} und die auf dem Pauli-Prinzip beruhenden repulsiven Kräfte proportional zu r^{-13} . Die Kraft, vor allem im repulsiven Bereich, ist also eine sehr empfindliche Abstandssonde und erlaubt die Detektion von Höhenunterschieden bis in den Sub-Ångström-Bereich. In Abbildung 2-1 ist dargestellt, in welchen Wechselwirkungsbereichen die verschiedenen Abbildungsmodi des SFM arbeiten.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass ein Lennard-Jones-Potential nur einen idealisierten Fall darstellt. In der Realität finden Wechselwirkungen zwischen vielen Atomen der Spitze und der Oberfläche statt. Dadurch kann sich der Potentialverlauf für die weitreichenden attraktiven Van der Waals-Wechselwirkungen bei verschiedenen Wechselwirkungsgeometrien erheblich ändern. Mit der einfachsten Annahme, dass die einzelnen Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Atomen in zwei makroskopischen Körpern unabhängig voneinander sind und sich diese Paarpotentiale additiv zum gesamten Wechselwirkungspotential zusammensetzen (Hamaker-Näherung), ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Atom und einer planaren Oberfläche ein Van der Waals-Term $E_{\text{pot}} \sim 1/r^3$. Für die Wechselwirkungsgeometrie zwischen einer Kugel und einer planaren Oberfläche ergibt sich theoretisch ein attraktiver Potential-Term $E_{\text{pot}} \sim 1/r$ [ISR91]. Ferner dürfen andere Kräfte, die zum Beispiel auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen geladenen Oberflächen beruhen und oft in Flüssigkeiten auftreten, sowie Adhäsions- und Kapillarkräfte nicht unberücksichtigt bleiben.

2.1.1.2 Das Funktionsprinzip

Die bei der Rasterkraftmikroskopie verwendeten Spitzen sind im Allgemeinen mehrere Mikrometer lang und weisen am vordersten Ende einen Krümmungsradius von oft weniger als 10 nm auf. Diese befinden sich am Ende eines beweglichen Cantilevers. Die Kraft zwischen Oberfläche und Spitze führt zu einer Verbiegung des Cantilevers, welche detektiert werden kann. Der Cantilever ist direkt mit einem Substrat verbunden, das elektrisch an ein Piezoelement gekoppelt ist. Über dieses Piezoelement kann beim Arbeiten im Tapping-Modus (s.u.) der Cantilever zur Schwingung angeregt werden. Das zur Schwingungsanregung benutzte Piezoelement ist direkt mit dem z-Piezoelement gekoppelt, welches die Auslenkung der SFM-Spitze in vertikaler Richtung reguliert. Daran schließt sich der eigentliche Scanner an, eine Piezokeramik, die für das

Rastern der Spitze in xy -Richtung verantwortlich ist. Die durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche erzeugte Verbiegung des Cantilevers kann auf verschiedene Art und Weise detektiert werden: Die ersten SFM-Geräte benutzten ein nachgeschaltetes STM zur Registrierung der Cantilverbiegung [BIN86]. Dieses System ist heutzutage durch eine einfachere optische Detektionsmethode ersetzt worden. Dabei wird ein fein fokussierter Laserstrahl auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert und gelangt über mehrere Ablenkspiegel in einen Photodetektor, in dem die Lichtintensität in einzelnen Segmenten miteinander verglichen wird, was für die jeweilige Cantilverbiegung zu einem bestimmten Ausgangssignal führt. Mit den in den neueren Geräten verwendeten viergeteilten Photodioden kann sowohl die vertikale als auch die horizontale Verbiegung des Cantilevers detektiert werden, so dass neben den Normalkräften auch laterale Reibungskräfte gemessen werden können.

Mit dem Ausgang des Photodetektors ist eine *feed-back*-Schleife gekoppelt, die über die Kontroll-Elektronik während des Rasterns das z -Piezoelement nachregelt.

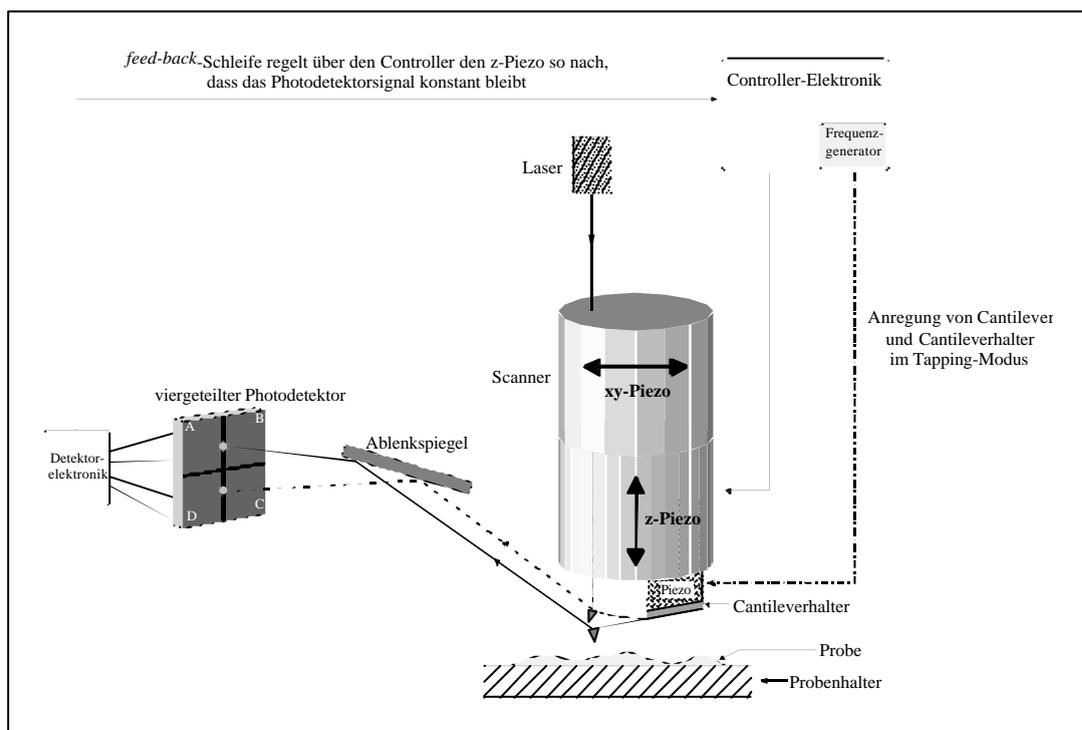


Abbildung 2-2: Das Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops.

2.1.1.3 Der Kontakt-Modus

Im *Kontakt-Modus* wird die SFM-Spitze in physikalischen Kontakt mit der Oberfläche gebracht (vgl. Abbildung 2-1), bis eine bestimmte Kraft zwischen Oberfläche und Spitze wirkt, welche zu einer charakteristischen Verbiegung des Cantilevers führt. Die vertikale Cantilverbiegung wird im Photodetektor aus den Lichtintensitäten in den einzelnen Segmenten (A-D, vgl. Abbildung 2-2) gemessen. Der Ausgang des Detektors liefert als Signal die Differenz der

Lichtintensitäten aus der Summe von A und B und der Summe von C und D relativ zur Gesamtintensität der detektierten Strahlung:

$$\frac{[I(A)+I(B)]-[I(C)+I(D)]}{I(A)+I(B)+I(C)+I(D)} \quad (2.2)$$

Beim Rastern über die Oberfläche verändert sich aufgrund von Topographieunterschieden die Verbiegung des Cantilevers. Diese Abweichungen werden durch eine Höhenänderung des z-Piezoelements, gesteuert über die Regelschleife, wieder ausgeglichen, so dass bei annähernd konstanter Kraft abgebildet wird. In diesem sogenannten *constant-force*-Modus wird die Rastergeschwindigkeit durch die Zeit, die von der Regelschleife benötigt wird, um reagieren zu können, eingeschränkt, aber die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche kann gut kontrolliert werden. Es ist auch möglich, die Regelschleife auszuschalten und bei konstanter Höhe des z-Piezoelements abzubilden (*constant-height*-Modus), wobei dann direkt die Cantileververbiegung in Abhängigkeit der xy-Position aufgetragen wird. Von großem Nachteil ist dieser Modus aber besonders bei Abbildungen von weichen Proben, die durch die dauernde Änderung der momentanen Auflagekraft stark deformiert oder sogar zerstört werden können.

2.1.1.4 Der Tapping-Modus

Im *Tapping-Modus* wird über ein Piezoelement der Cantileverhalter und dadurch der ganze Cantilever mit der integrierten SFM-Spitze zu einer Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und über die zu untersuchende Oberfläche gerastert. Der Photodetektor registriert wie im Kontakt-Modus die Cantileververbiegung, aus der die Detektorelektronik eine mittlere Schwingungsamplitude berechnet, genauer gesagt, die Wurzel des mittleren Auslenkungsquadrats (RMS), welches als Regelsignal für die *feed-back*-Schleife verwendet wird. Die Schwingungsamplituden variieren typischerweise von 20 bis 100 nm, je nachdem wie groß die zu detektierenden Höhenunterschiede auf der Probe sind. Während des Rasterns wird jeweils im Amplitudenminimum einer Schwingung die Oberfläche von der Spitze kurz berührt. Die dabei auftretende Wechselwirkung führt zu einer gewissen Dämpfung der Cantileveramplitude, die charakteristisch für einen bestimmten Abstand zwischen z-Piezoelement und Oberfläche ist. Die *feed-back*-Schleife regelt das z-Piezoelement so nach, das eine vorgegebene Amplitude konstant gehalten wird. Genauso wie im *Kontakt-Modus* kann dann durch Auftragen der Höhe des z-Piezoelements in Abhängigkeit der lateralen Position ein dreidimensionales Bild der Oberflächentopographie erhalten werden.

Bei der Abbildung an Luft erlaubt die Amplitude der Cantileveroszillation von bis zu 100 nm, dass die Spitze die Oberfläche durch die adsorbierte Flüssigkeitsschicht hindurch berührt, ohne dass sie auf der Probe hängen bleibt. Dadurch werden die im Kontakt-Modus dauernd wirkenden Adhäsionskräfte eliminiert, wodurch mit wesentlich geringeren Auflagekräften gearbeitet werden kann und Beschädigungen am abgebildeten Objekt verhindert werden. Ferner werden auch laterale Reibungskräfte bis auf ein Minimum reduziert, was auch unter Flüssigkeit gegenüber dem Kontakt-Modus erhebliche Vorteile bringt. Schwach adsorbierte Moleküle können so nicht mehr so leicht verschoben oder vom Substrat heruntergekratzt werden. Aus dem gleichen Grund kann auch die laterale Auflösung bei der Abbildung von weichen Oberflächen deutlich erhöht werden.

Ein Nachteil des Tapping-Modus besteht darin, dass mit kleineren Rastergeschwindigkeiten abgebildet werden muss, da die Regelschleife leichter zu Oszillationen neigt. Dies kann bei der Verfolgung von dynamischen Prozessen am abgebildeten Objekt ein limitierender Faktor sein, ist aber für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht relevant.

2.1.2 Winkelaufgelöste polarisierte UV-VIS Spektroskopie

Die UV-VIS Spektroskopie ist eine in der Molekularelektronik sehr wichtige Untersuchungsmethode, die in Lösung bzw. in der Gasphase zur Charakterisierung der dynamischen elektronischen Struktur einzelner Moleküle, aber auch an dünnen Aufdampfschichten angewandt wird, um Informationen über die optischen Festkörpereigenschaften des zu untersuchenden Materials zu erhalten. Werden an solchen dünnen Schichten winkelabhängige optische Absorptionsspektren mit linear polarisiertem Licht aufgenommen, können sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die räumliche Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche gemacht werden. Im Falle von uniaxial anisotrop orientierten Filmen (d.h. die Moleküle sind in der Schicht bezüglich einer Raumachse ausgerichtet und in den beiden anderen Raumrichtungen statistisch verteilt) wird die winkelabhängige Intensität von bestimmten Absorptionsbanden im Spektrum stark von der Polarisationsrichtung der verwendeten Strahlung beeinflusst. Im Folgenden soll dies genauer dargestellt werden.

2.1.2.1 Qualitative Bestimmung der Molekülorientierung

Bei elektronischen Anregungen, die in der Molekülebene polarisiert sind (bei PTCDA z.B. der HOMO-LUMO-Übergang), ist die Intensität der Absorptionsbande bei gegebener Molekülorientierung und gegebenem Winkel α zwischen einfallender Strahlung und Oberflächennormale (\vec{n}) abhängig von der Polarisationsrichtung der Primärstrahlung. In Abbildung 2-3 sind die beiden zueinander orthogonalen Polarisations Ebenen durch die jeweiligen elektrischen Feldvektoren mit \vec{E}_p für parallele bzw. \vec{E}_s für senkrechte Polarisation gekennzeichnet. Dabei bedeutet senkrechte Polarisation, dass der elektrische Feldvektor mit der Ebene, die durch die Einfallrichtung der Primärstrahlung und die Oberflächennormale aufgespannt wird, einen Winkel von 90° einschließt. Bei paralleler Polarisationsrichtung ist dieser Winkel 0° . Die Intensität der Strahlung vor Wechselwirkung mit der Probe beträgt I_0 und die der transmittierten Strahlung I_T .

Die geometrische Messanordnung ist in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt.

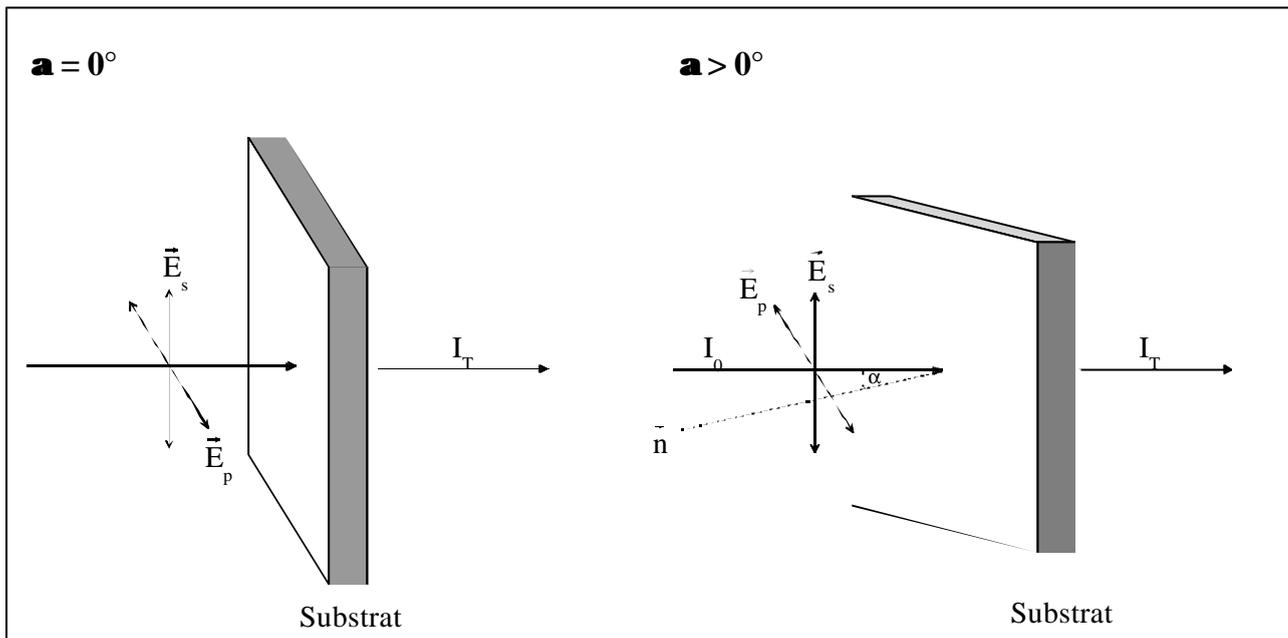


Abbildung 2-3: Geometrie der Versuchsanordnung bei winkelaufgelöster polarisierter UV-VIS Spektroskopie für Proben auf transparenten Substraten.

Das Verhältnis I_0/I_T kann, mit gewissen Einschränkungen, wie für verdünnte Lösungen auch für dünne Filme auf transparenten Substraten durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden.

$$E = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

mit

E = Extinktion

T = Transmission

ϵ_λ = dekadischer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration der Oszillatoren

d = durchstrahlte Schichtdicke

ϵ_λ ist für eine konstante Wellenlänge, Polarisationsrichtung und konstanten Einfallswinkel α nur noch abhängig vom Anteil der Moleküle, die aufgrund der relativen Orientierung des Übergangsdipolmoments zum elektrischen Feldvektor der Primärstrahlung angeregt werden können. Exemplarisch ist in Tabelle 2-1 der Fall für einen elektronischen Übergang eines Moleküls mit D_{2h} -Symmetrie vorgestellt, bei dem das Übergangsdipolmoment entlang der langen C_2 -Achse in der Molekülebene orientiert ist.

Anteil der Oszillatoren, die zu einem elektronischen Übergang beitragen, der entlang der **langen C₂-Achse** in der Molekülebene polarisiert ist

Einfallswinkel α relativ zur Oberflächennormalen	<i>Orientierung der Molekülhauptachse (lange C₂-Achse) zur Oberflächennormalen: 90°</i>	<i>Orientierung der Molekülhauptachse (lange C₂-Achse) zur Oberflächennormalen: 0°</i>
0° (s-Polarisation)	25%	0%
"90°" (s-Polarisation)	25%	0%
0° (p-Polarisation)	25%	0%
"90°" (p-Polarisation)	0%	100%

Tabelle 2-1: Prozentualer Anteil der Moleküle, die bei einem elektronischen Übergang angeregt werden können, bei dem das Übergangsdipolmoment in Richtung der langen C₂-Achse in der Molekülebene orientiert ist. Die angegebenen Werte sind nur für Moleküle mit D_{2h}-Symmetrie gültig (vgl. PTCDA). Es ist zu beachten, dass ein Winkel von 90° im Experiment nicht realisierbar ist.

Liegen die Moleküle auf der Substratoberfläche, d.h. schließt die lange C₂-Achse in der Molekülebene mit der Oberflächennormalen einen Winkel von 90° ein, so ist bei senkrecht polarisiertem Licht beim Übergang von $\alpha = 0^\circ$ zu größeren Winkeln in erster Näherung keine Intensitätsänderung der Absorptionsbande zu erwarten, wobei bei p-Polarisation die Extinktion langsam abnimmt. Dagegen kann im Fall, dass die Moleküle mit ihrer langen C₂-Achse auf der Substratoberfläche stehen, bei s-Polarisation für keinen Winkel eine nennenswerte Absorption beobachtet werden. Bei parallel polarisiertem Licht nimmt die Intensität der Bande allerdings mit steigendem Winkel deutlich zu.

Dieses Vorgehen erlaubt eine grobe qualitative Beurteilung der geometrischen Orientierung von Molekülen in dünnen, adsorbierten Filmen. Es werden dabei aber mehrere Näherungen gemacht, die eine eindeutige und vor allen Dingen quantitative Bestimmung der Orientierung nicht zulassen: Zum einen ist die im Lambert-Beerschen Gesetz als konstant angenommene durchstrahlte Schichtdicke bei winkelabhängigen Messungen nicht konstant, sondern abhängig vom Einstrahlwinkel und nimmt proportional zu $1/\cos\alpha$ zu. Des Weiteren dürfen Reflexionseffekte nicht unberücksichtigt bleiben. Diese sind abhängig vom Einfallswinkel, können an allen Phasengrenzen des Gesamtsystems auftreten und führen bei Schichten, die dünner sind als die Kohärenzlänge des Lichtes, zu Interferenzerscheinungen. Streueffekte, aufgrund von inhomogenen oder rauen Oberflächen, führen ebenfalls zur einer Schwächung der transmittierten Strahlung und somit scheinbar zu einer erhöhten Absorption.

2.1.2.2 Quantitative Bestimmung der Molekülorientierung

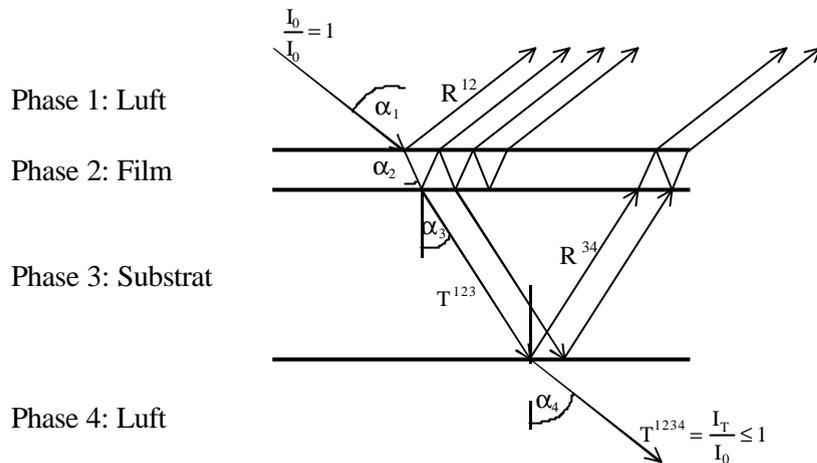


Abbildung 2-4: Typischer Strahlengang in einem 4-Phasensystem, ohne Berücksichtigung von möglichen Streueffekten. $\alpha_1 - \alpha_4$ bezeichnen die einzelnen Brechungswinkel. $T^{xy\dots}$ und $R^{xy\dots}$ stellen die zum entsprechenden Strahlenverlauf gehörenden Transmissions- bzw. Reflexionsgrade dar.

Um o.g. Effekte berücksichtigen zu können, muss das Transmissionsexperiment für absorbierende Dünnschichten auf transparenten Substraten unter Zugrundelegung eines 4-Phasensystems ausgewertet werden. Der typische Aufbau eines solchen Systems ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Es besteht aus Phase 1: Luft, Phase 2: Film (Dicke: wenige nm bis mehrere 100 nm), Phase 3: Substrat (Dicke: mehrere Millimeter) und Phase 4: Luft. Sowohl der Transmissionsgrad, kurz Transmission genannt, als auch der Reflexionsgrad eines 4-Phasensystems kann theoretisch über die Fresnelschen Gleichungen beschrieben werden.

Bei uniaxial anisotropen Schichten gilt in einem 2-Phasensystem für das Fresnelsche Transmissionsverhältnis bei senkrechter Polarisationsrichtung des Primärstrahls

$$t_s^{12} = \frac{2 \cdot \hat{n}_{1t} \cdot \cos \alpha_1}{\hat{n}_{2t} \cdot \cos \alpha_2 + \hat{n}_{1t} \cdot \cos \alpha_1} \quad (2.4a)$$

und für parallele Polarisation beim Lichteintritt in das anisotrope Medium (2)

$$t_p^{12} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1}{\hat{n}_{2n} \cdot \hat{n}_{2t} \cdot \cos \alpha_1 + \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_{2n}} \cdot \frac{\cos \alpha_{2n}}{\cos \alpha_{2n}} \quad (2.4b)$$

sowie für den Lichtaustritt aus der anisotropen Phase (1)

$$t_p^{12} = \frac{2 \cdot \hat{n}_{1t} \cdot \cos \alpha'_{1n}}{\hat{n}_2 \cdot \cos \alpha_{1n} + \hat{n}_{1t} \cdot \cos \alpha_2} \quad (2.4c)$$

Dabei setzt sich der komplexe Brechungsindex \hat{n} aus dem realen Brechungsindex n und der Absorptionskonstante k gemäß

$$\hat{n} = n - i \cdot k \quad (2.5)$$

zusammen.

Für 2-Phasensysteme, bei denen beide Phasen isotrop orientiert sind, erhält man

$$t_s^{12} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1}{\hat{n}_2 \cdot \cos \alpha_2 + \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1} \quad (2.6a)$$

bzw.

$$t_p^{12} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1}{\hat{n}_2 \cdot \cos \alpha_1 + \hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_2} \quad (2.6b)$$

Die Indizes p und s bezeichnen die Polarisationsrichtung der Strahlung. Mit dem Index t bzw. n werden Komponenten einer betrachteten Größe parallel (t) und senkrecht (n) zur Oberfläche der Schicht beschrieben. Die Zahlen 1 und 2 dienen zur Kennzeichnung der jeweils durchstrahlten Phase. Auf den Winkel α' soll hier nicht näher eingegangen werden. Er dient lediglich der korrekten mathematischen Beschreibung des Transmissionskoeffizienten und mittelt sich bei der Berechnung des Transmissionsgrades wieder heraus (s.u.). Die Transmission erhält man durch Multiplikation des Transmissionskoeffizienten mit seiner komplex konjugierten Größe:

$$T_{s,p}^{12} = t_{s,p}^{12} \cdot t_{s,p}^{12*} \cdot \frac{\hat{n}_2 \cdot \cos \alpha_2}{\hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1} \quad (2.7)$$

Diese grundlegenden Zusammenhänge müssen nun für die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtsysteme auf ein 4-Phasensystem erweitert werden. Formal wird dies durch die Zusammenlegung von drei 2-Phasensystemen erreicht. Als Transmissionsgrad ergibt sich

$$T_{s,p}^{1234} = \frac{T_{s,p}^{123} \cdot T_{s,p}^{34}}{1 - R_{s,p}^{321} \cdot R_{s,p}^{34}}, \quad (2.8)$$

wobei die hochgestellten Zahlen die Reihenfolge der durchstrahlten Phasen angeben.

$T_{s,p}^{34}$ berechnet sich analog zu Gleichung 2.7. Die Reflexionsgrade $R_{s,p}^{34}$ und $R_{s,p}^{321}$ sind hier nicht näher ausgeführt, ergeben sich aber ähnlich wie die Transmissionsgrade aus den Fresnelschen

Reflexionskoeffizienten. Eine ausführliche Darstellung findet man in [HAI00]. Für die Transmission im 3-Phasensystem Luft/Film/Substrat erhält man

$$T_{s,p}^{123} = t_{s,p}^{123} \cdot t_{s,p}^{123*} \cdot \frac{\hat{n}_3 \cdot \cos \alpha_3}{\hat{n}_1 \cdot \cos \alpha_1} \quad (2.9)$$

mit

$$t_{s,p}^{123} = \frac{t_{s,p}^{12} \cdot t_{s,p}^{23} \cdot e^{-i\Delta}}{1 + r_{s,p}^{12} \cdot r_{s,p}^{23} \cdot e^{-2i\Delta}}, \quad (2.10)$$

wobei sich $t_{s,p}^{12}$ und $t_{s,p}^{23}$ analog zu den Gleichungen 2.4a-2.4c ergeben.

Der Ausdruck Δ berücksichtigt Phasenunterschiede von Strahlen, die an verschiedenen Grenzflächen reflektiert worden sind. Verknüpft mit der Exponentialfunktion werden dadurch Interferenzeffekte beschrieben. Δ ist abhängig von der Polarisationsrichtung und ergibt sich für anisotrope Systeme zu

$$\Delta_s^{123} = \frac{2\pi \cdot d_2 \cdot \hat{n}_{2t} \cdot \cos \alpha_{2t}}{\lambda} \quad (2.11a)$$

und

$$\Delta_p^{123} = \frac{2\pi \cdot d_2 \cdot \hat{n}_{2t} \cdot \cos \alpha_{2n}}{\lambda} \quad (2.11b)$$

mit d_2 = optische Schichtdicke des Films und λ = Wellenlänge der Primärstrahlung.

Die geometrische Orientierung des Übergangsdipolmoments für den betrachteten elektronischen Übergang kann aus dem dichroitischen Verhältnis D ermittelt werden.

Für D gilt:

$$D = \frac{\kappa_n}{\kappa_t} \quad (2.12)$$

mit den Absorptionsindizes

$$\kappa_n = \frac{k_n}{n_n} \text{ und } \kappa_t = \frac{k_t}{n_t} \quad (2.13)$$

Zwischen dem dichroitischen Verhältnis D und dem mittleren Winkel θ des Übergangsdipolmoments relativ zur Oberflächennormalen besteht folgender Zusammenhang [MIC89]:

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{D}{D+2}} \quad (2.14)$$

Ist also für den im Spektrum betrachteten Übergang die Lage des Übergangsdipolmoment innerhalb des Moleküls bekannt, so kann aus den optischen Konstanten des Films die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberflächennormalen berechnet werden. Für statistische Orientierung beträgt der mittlere Neigungswinkel $\theta = 54,74^\circ$.

2.1.2.3 Bestimmung der optischen Konstanten

Die optischen Konstanten des aufgedampften Films werden durch Anpassen der experimentell gemessenen Absorptionsspektren unter Zuhilfenahme der Fresnelschen Gleichungen iterativ bestimmt. Dabei wird der bei bestimmter Wellenlänge, bestimmter Polarisationsrichtung und für verschiedene Winkel gemessene Transmissionsgrad T^{1234} nach Gleichung 2.8 modelliert. Die optischen Konstanten des Substrats sind gut untersucht und können zum Beispiel aus [HAI00] übernommen werden. Zunächst führt man eine Anpassung der experimentellen Transmission für s-Polarisation bei einer Wellenlänge durch, bei der der Film nicht absorbiert. Dadurch sind alle Absorptionskonstanten null und der Brechungsindex des Films wird real. Diese erste Modellierung liefert somit Werte für die optische Schichtdicke d und den tangentialen Brechungsindex n_t der Schicht. In einem zweiten Schritt können die so erhaltenen Werte als Startwerte für die Modellierung der winkelabhängigen Transmission bei der Wellenlänge des interessierenden Übergangs benutzt werden. Diese Anpassung wird sowohl für s- als auch für p-Polarisation durchgeführt und liefert als Ergebnis die optischen Konstanten des Films n_n , n_t , k_n und k_t .

Der bei der Anpassung mögliche Fehlerbereich kann durch zusätzliche Modellierung von Reflexionsspektren für beide Polarisationsrichtungen noch weiter verringert werden. Ohne Miteinbeziehung von Reflexionsspektren können die Konstanten k_t und k_n durchaus mit Fehlern von 10-20 % behaftet sein. Im Allgemeinen sind die Fehler der Brechungsindizes $\leq 10\%$.

2.2 Methoden zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur

2.2.2 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der äußere Photoeffekt. Trifft elektromagnetische Strahlung mit einer für einen Stoff spezifischen Mindestenergie auf einen Festkörper, so werden Elektronen emittiert. Aus der Energieverteilung der Elektronen kann die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche bestimmt werden.

Je nach Anregungsenergie unterscheidet man zwischen XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie), wobei $E_{\text{prim}} > 100 \text{ eV}$ gilt, und UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie), wobei $E_{\text{prim}} < 100 \text{ eV}$ beträgt. Obwohl mit Synchrotronstrahlung heutzutage eine kontinuierliche Anregungsquelle zur Verfügung steht, wird diese Unterscheidung beibehalten, da man bei XPS vor allem Rumpfelektronen, bei UPS aber Valenzelektronen spektroskopiert und sich daher die erhaltenen Informationen in charakteristischer Weise unterscheiden. Mit XPS ist es ebenfalls möglich, Valenzelektronen zu spektroskopieren, jedoch eignet sich UPS aufgrund der geringeren natürlichen Linienbreite von VUV-Licht besser dazu.

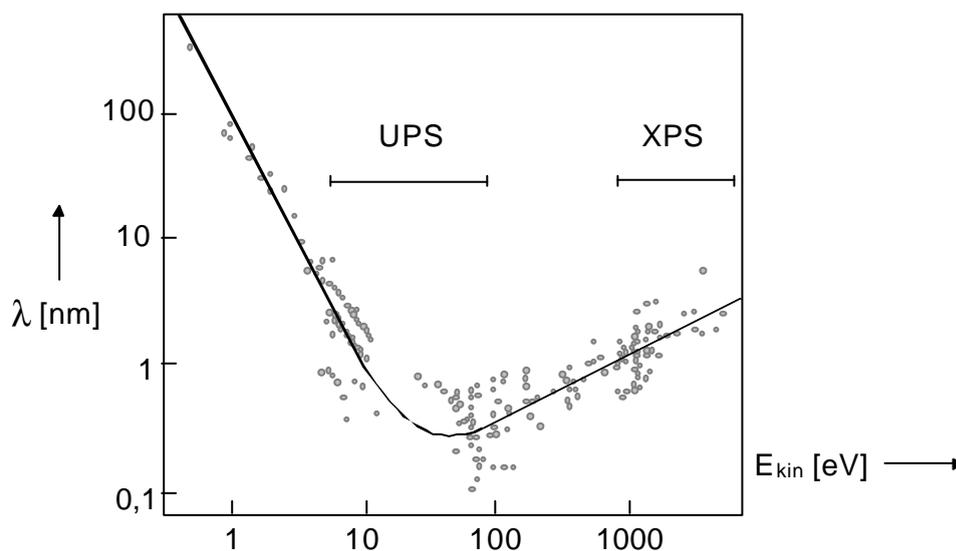


Abbildung 2-5: Die IMFP von Elektronen in Abhängigkeit der Energie [BS92], die Punkte repräsentieren Messwerte an Metallen.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie wird bestimmt durch die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP, inelastic mean free path) der Elektronen, da die Eindringtiefe der Photonen um Größenordnungen höher liegt. Die IMFP ist materialspezifisch und ist von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Diese Energieabhängigkeit zeigt Abbildung 2-5. Daraus wird ersichtlich, dass die Oberflächenempfindlichkeit von UPS besser ist als die von XPS, da UPS vor allem das Minimum von Abbildung 2-5 umfasst.

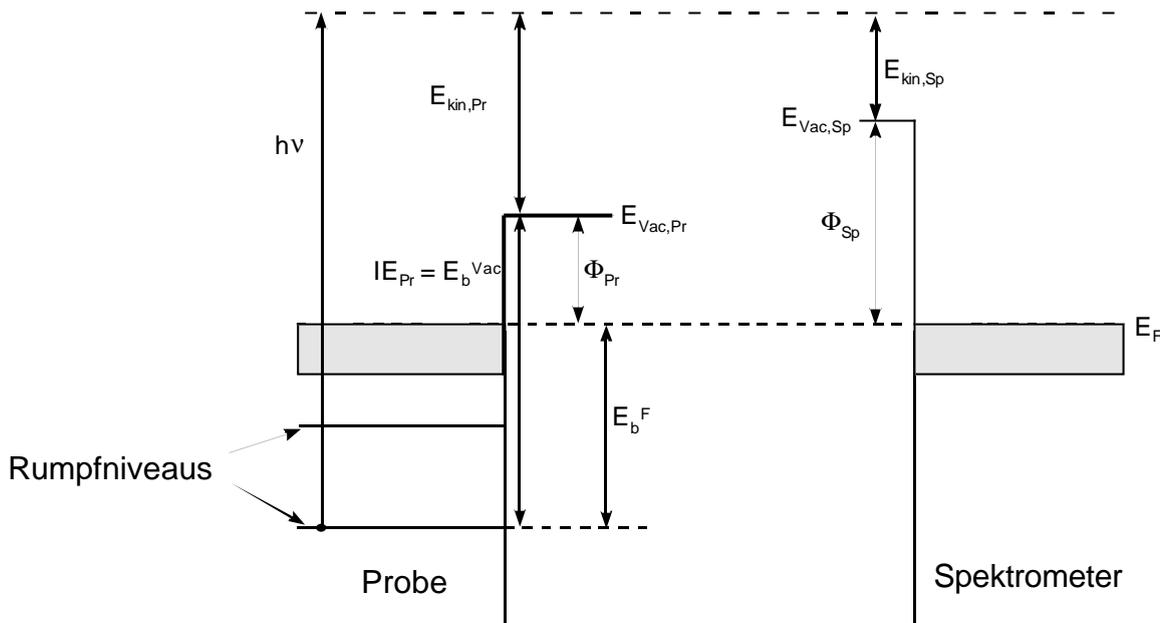


Abbildung 2-6: Schematisches Energiediagramm zur Photoemission an einem Metall.

In Abbildung 2-6 sind die energetischen Zusammenhänge dargestellt, wenn Photonen auf eine Oberfläche treffen und Elektronen ausgelöst werden. Dabei wird ein Teil der Energie des Photons zur Überwindung der Bindungsenergie und zur Überführung des Elektrons ins Vakuum benötigt; den Rest behält es in Form von kinetischer Energie $E_{kin,Pr}$ (kinetische Energie bei Verlassen der Probe). Diese ist nicht gleich der kinetischen Energie, mit der das Elektron in das Spektrometer ($E_{kin,Sp}$) gelangt, da die Austrittsarbeiten des Spektrometers und der Probe unterschiedlich groß sein können. Somit gilt:

$$E_{kin,Pr} = h \cdot \nu - IE_{Pr} = h \cdot \nu - E_b^{Vac} = h \cdot \nu - E_b^F - \Phi_{Pr} \quad (2.15a)$$

$$E_{kin,Sp} = E_{kin,Pr} + \Phi_{Pr} - \Phi_{Sp} = h \cdot \nu - E_b^F - \Phi_{Sp} \quad (2.15b)$$

$h\nu$:	Energie der Primärstrahlung = Anregungsenergie
IE_{Pr} :	Ionisierungsenergie der Probe
E_b^{Vac} :	effektive Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuumniveau
E_b^F :	effektive Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-Niveau
Φ_{Pr} :	Austrittsarbeit der Probe
Φ_{Sp} :	Austrittsarbeit des Spektrometers

Die Bindungsenergie E_b eines Zustandes wird bei Festkörpern in der Spektroskopie nicht auf das Vakuumniveau E_{Vac} bezogen. Als Referenz für die Energieskala verwendet man das Fermi-niveau E_F , da es als Bezugsgröße experimentell direkt zugänglich ist. Hierfür müssen die Probe und das Spektrometer geerdet werden, so dass gilt:

$$E_{F,Pr} = E_{F,Sp}$$

$E_{F,Pr}$: Ferminiveau der Probe
 $E_{F,Sp}$: Ferminiveau des Spektrometers

Somit liegen Probe und Spektrometer auf dem gleichen Potential, wodurch die Verwendung der auf E_F bezogenen Bindungsenergie als Referenz gewährleistet ist. Um aus der experimentell gemessenen kinetischen Energie $E_{kin,Sp}$ auf die Bindungsenergie schließen zu können, muss Φ_{Sp} nicht bekannt sein. Durch Kalibrierung an einer Probe mit bekannten Bindungsenergien (z.B. Platin, Silber, Gold) kann für das jeweilige Spektrometer eine Kalibriergerade aufgestellt werden (vgl. 3.2.1.2).

2.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

2.2.3.1 Qualitative XPS-Analyse

Da die Rumpfelektronenenergieniveaus für jedes Element charakteristisch sind, erhält man aus XP-Spektren Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe. Man bezeichnet die Methode deswegen auch mit ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*).

Die primären Effekte, die die Bindungsenergie des aus einem Rumpfelektronenniveau emittierten Photoelektrons bestimmen, werden im Folgenden näher beschrieben:

$$E_{b,eff} = E_{b,atom} + \Delta E_{chem} + \Delta E_{NNN} + \Delta E_R \quad (2.16)$$

$E_{b,Atom}$: Bindungsenergie des Elektrons im freien Atom
 ΔE_{chem} : chemische Verschiebung
 ΔE_{NNN} : Term für Nicht-Nächste-Nachbarn-Wechselwirkungen (NNN-Term)
 ΔE_R : elektronische Relaxationsenergie

Die **chemische Verschiebung** ist ein statischer Effekt. Er wird dadurch hervorgerufen, dass die Energiezustände eines Atoms, sobald es eine chemische Bindung eingeht (diese kann sowohl kovalenter als auch ionischer Natur sein), gegenüber denen im freien Atom verschoben werden. Dieser Effekt ist auf eine veränderte effektive Ladungsdichte des betreffenden Atoms

zurückzuführen und kommt durch Wechselwirkung des Atoms mit seinen nächsten Nachbarn in einer chemischen Verbindung zustande.

Der **NNN-Term** erfasst ebenfalls statische Effekte, die durch Wechselwirkungen mit anderen Atomen in der näheren Umgebung des Atoms hervorgerufen werden und ebenfalls die Energiezustände in einem Atom ändern. Beide Effekte wirken sich also auf die Lage der Energiezustände im ungestörten Zustand des Systems vor dem Photoemissionsprozess aus, weshalb man sie allgemein als Anfangs- bzw. Grundzustandseffekte bezeichnet.

Relaxationseffekte wirken sich ebenfalls auf die im Experiment gemessene Bindungsenergie aus, beeinflussen aber im Gegensatz zu den o.g. Grundzustandseffekten die energetische Lage der Elektronenzustände nach dem Entfernen des Photoelektrons und werden deshalb als Endzustandseffekte bezeichnet. Je nach betrachtetem System haben diese Effekte allerdings unterschiedlich starken Einfluss auf die gemessenen Bindungsenergien. Hierauf soll in Abschnitt 2.2.3.2 ausführlicher eingegangen werden.

Des Weiteren können sog. **Sekundäranregungen** zu einer Verminderung der kinetischen Energie der Photoelektronen und damit zu Satellitenpeaks mit einer definierten, niedrigeren Energie führen. Dazu zählen **Shake-up-** und **Shake-off-Prozesse**, bei denen das Photoelektron während der Transferzeit auch andere Elektronen definiert anregen kann. Diese Anregungsenergie fehlt dem Photoelektron dann relativ zu den anderen. Bei Shake-up-Prozessen bleibt das angeregte Elektron an das Ion gebunden, d.h. es wird in unbesetzte Zustände des Moleküls oder Atoms angeregt, wohingegen bei Shake-off-Prozessen das angeregte Elektron ebenfalls emittiert wird. Diese Prozesse liegen in der Größenordnung einiger Elektronenvolt.

Darüber hinaus treten in vielen Fällen auch kollektive Anregungen von **Plasmonen** und **Phononen** auf [GZ94]. Diese Energieverluste liegen im Bereich von bis zu 20 eV.

Die Feinstruktur von Rumpfniveau-Linien in XP-Spektren kann über eine **Multiplett-Aufspaltung** beschrieben werden. Die Aufspaltung kann durch zwei Arten hervorgerufen werden: Zum einen durch die **Spin-Bahn-Kopplung** eines Elektrons. Sie stellt einen Anfangszustandseffekt dar. Der Betrag des Gesamtdrehimpulses eines Elektrons ist je nach Kopplung

$$|\vec{j}| = |\vec{l}| + |\vec{s}| \text{ bei paralleler Kopplung oder}$$

$$|\vec{j}| = |\vec{l}| - |\vec{s}|, \text{ wenn Spin- und Bahndrehimpuls antiparallel koppeln,}$$

wobei ersteres energetisch günstiger ist und somit zu einer geringeren Photoelektronenenergie führt. Für einen Gesamtdrehimpuls \vec{j} sind $2j+1$ Kopplungsmöglichkeiten möglich, was sich im relativen Intensitätsverhältnis der beobachteten Multiplettlinien widerspiegelt. Zum anderen kann es durch **Spin-Spin-Kopplung** des Photoelektrons mit den verbleibenden ungepaarten Elektronen im Molekül bzw. Atom zu einer Multiplett-Aufspaltung kommen. Dabei entspricht das Flächenverhältnis der aufgespaltenen Signale der Multiplizität $2S+1$ des Gesamtspins, wobei sich S als Summe bzw. Differenz der Einzelspins ergibt: $S = |\vec{s}_i| \pm |\vec{s}_j|$. Dies stellt einen Effekt des Endzustands dar.

Neben den bisher betrachteten Eielektronprozessen können aber auch Mehrelektronenprozesse auftreten. Dazu gehört der nach seinem Entdecker benannte **Auger-Effekt**. Das durch den

Photoemissionsprozess primär gebildete Rumpfloch kann durch ein Elektron aus einem höherliegenden Zustand aufgefüllt werden. Die dabei frei werdende Energie kann durch zweierlei Arten abgegeben werden: Entweder durch ein Photon (dies wird in der Röntgenfluoreszenzanalyse, kurz RFA, ausgenutzt) oder durch Emission eines Elektrons aus einem höherliegenden Zustand. Diese alternative, strahlungslose Emission wird als Auger-Effekt bezeichnet.

Im Falle der Auger-Elektronen-Emission ergibt sich für die kinetische Energie des emittierten Elektrons:

$$E_{\text{kin}} = E(A) - E(B) - E(C^*) \quad (2.17)$$

Es handelt sich also um einen Drei-Elektronenniveau-Prozess, wobei $E(A)-E(B)$ dem durch das Auffüllen des primär gebildeten Rumpfloches freigesetzten Energiebetrags und $E(C^*)$ der Energie des Niveaus C im Atom mit Rumpfniveauloch entspricht. Diese weicht normalerweise deutlich von der des neutralen Atoms ab.

Auger-Elektronen erscheinen also bei geringerer kinetischer Energie als die primären Photoelektronen und sind wie diese elementspezifisch. Beide lassen sich sehr einfach unterscheiden, da die kinetische Energie der Auger-Elektronen im Gegensatz zur Energie der Photoelektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist.

2.2.3.2 Quantitative XPS-Analyse

Im Rahmen dieser Arbeit stellt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine wichtige Methode dar, um zum einen die relative Konzentration des Dotiermittels in der organischen Halbleiterschicht zu bestimmen und zum anderen die chemische und thermische Stabilität des verwendeten Matrixmaterials während der Dotierung zu überprüfen. Dazu ist die Betrachtung der stöchiometrischen Zusammensetzung wichtig, die aus der quantitativen Analyse der XPS-Emissionen bestimmt werden kann. Die Grundlagen der quantitativen XPS-Analyse und die dabei nötigen Näherungen sind zum Beispiel in [FAD74] [SEA80] [TOU88] [POW78] ausführlich beschrieben.

Für das stöchiometrische Verhältnis zweier Elemente in einer untersuchten Probe ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \cdot T_2(E_{\text{kin},2}, E_{\text{Pass}}) \cdot \lambda_2(E_{\text{kin},2}) \cdot d\sigma_2 / d\Omega}{I_2 \cdot T_1(E_{\text{kin},1}, E_{\text{Pass}}) \cdot \lambda_1(E_{\text{kin},1}) \cdot d\sigma_1 / d\Omega} \quad (2.18)$$

Dabei sind

- n_1, n_2 : relative Konzentration des Elements 1 bzw. 2 in der Probe.
- I_1, I_2 : Intensität der Photoemissionslinie, bestimmt über den relativen Flächeninhalt
- T_1, T_2 : Analysatortransmissionsfunktion in Abhängigkeit der verwendeten Passenergie E_{Pass} und der kinetischen Energie E_{kin} , bei der die betrachteten Photoelektronen eines Elements im Analysator nachgewiesen werden.

- λ_1, λ_2 : inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) der Photoelektronen in der Probe als Funktion ihrer kinetischen Energie.
- $d\sigma_1/d\Omega, d\sigma_2/d\Omega$: differentieller Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des Elements aus einem bestimmten Atomorbital.

Der **differenzielle Photoionisationsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$** ist gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{n,l}(E_{\text{Ph}}) \cdot L(\beta, \gamma) = \sigma_{n,l}(E_{\text{Ph}}) \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left[1 - \frac{\beta_{n,l}(E_{\text{Ph}})}{2} \cdot \left(\frac{3\cos^2\gamma - 1}{2} \right) \right] \quad (2.19)$$

$\sigma_{n,l}(E_{\text{Ph}})$ ist der totale Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation aus einem Orbital mit den Quantenzahlen n und l und ist abhängig von der Energie der verwendeten Primärstrahlung E_{Ph} . Der Faktor $L(\beta, \gamma)$ berücksichtigt die Winkelasymmetrie, wobei der Asymmetriefaktor β und der Winkel γ zwischen Photonenstrahl und Energieanalysator eingehen. Für die Bestimmung von relativen Konzentrationsverhältnissen nach Gl. 2.18, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen werden, ist es allerdings ausreichend, nur den totalen Wirkungsquerschnitt zu betrachten, vor allem, wenn Emissionen aus gleichen Atomorbitalen betrachtet werden. Ferner wird in erster Näherung angenommen, dass der totale Wirkungsquerschnitt von der chemischen Umgebung des Atoms unabhängig ist. Tabellierte Werte für $\sigma_{n,l}$ bei Verwendung einer MgK_{α} -Strahlungsquelle findet man zum Beispiel in [SCO76].

Für die Beschreibung der **inelastischen mittleren freien Weglänge λ (IMFP)** von Photoelektronen existieren in der Literatur verschiedene Ansätze, die zwar alle für den bei XPS interessierenden Energiebereich (100-1500 eV) eine Zunahme der IMFP mit steigender kinetischer Energie beschreiben, sich aber im genauen Verlauf dieses Anstiegs unterscheiden. Penn und Mitarbeiter versuchen, die Abhängigkeit von der kinetischen Energie über inelastische Streueffekte theoretisch zu beschreiben [TAN88], [TAN91a], [TAN91b]. Basierend auf der Streuung von Elektronen an Plasmonen im Leitungsband von Festkörpern kann für den Energiebereich >150 eV folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$\lambda = \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{p}}^2 \cdot \beta \cdot \ln(\gamma \cdot E_{\text{kin}})} \quad (2.20)$$

Darin sind die Parameter β und γ über empirisch bestimmte Zusammenhänge mit Materialkonstanten wie Dichte, Molekülmasse, Bandlückenenergie, Anzahl der Valenzelektronen und der Energie des Volumenplasmons E_{p} verknüpft, was eine theoretische Berechnung der mittleren freien Weglänge für verschiedene Verbindungen aus materialspezifischen Parametern erlaubt. Dieses theoretische Modell geht von der Annahme aus, dass die Streuung von Elektronen im Festkörper in erster Näherung auf einer Anregung von delokalisierten Valenzelektronen beruht. Nur für wenige Materialien, bei denen man die Valenzelektronen als quasi frei bezeichnen kann, ist Gl. 2.20 gut erfüllt und theoretisch berechnete IMFPs stimmen mit experimentellen Daten gut überein. In den meisten Fällen zeigt aber der Vergleich mit experimentell bestimmten mittleren freien Weglängen, dass der von Penn postulierte Verlauf $\lambda \propto (E/\ln E)$ eine zu starke Energieabhängigkeit aufweist [SEA79].

Seah und Mitarbeiter zeigten, dass es sowohl für Elemente als auch für anorganische und organische Verbindungen folgenden, allgemein gültigen Zusammenhang zwischen λ und der Elektronenenergie E_{kin} gibt [SEA79]:

$$\lambda = \frac{A}{E_{\text{kin}}^2} + B \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}} \quad (2.21a)$$

Dies entspricht dem in Abbildung 2-5 gezeigten Verlauf. Die Parameter A und B werden dabei durch Anpassen von Gl. 2.21a an experimentell bestimmte Werte für mehrere hundert Elemente und Verbindungen empirisch bestimmt. Im Fall organischer Verbindungen ergibt sich:

$$\lambda = \frac{49}{E_{\text{kin}}^2} + 0,11 \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}} \quad (2.21b)$$

Für den bei XPS interessierenden Energiebereich > 150 eV kann der quadratische Term vernachlässigt werden, so dass für die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im XPS-Experiment an organischen Verbindungen Gl. 2.21c resultiert:

$$\lambda(E_{\text{kin}}) = 0,11 \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}} \quad (2.21c)$$

Der Absolutwert des Parameters B in Gl. 2.21a ist für die Bestimmung von relativen Stoffmengenverhältnissen allerdings unbedeutend, da er sich nach Gl. 2.18 wieder herausmittelt. Wichtig ist lediglich die Wurzelabhängigkeit der IMFP, welche die experimentell bestimmten Werte wesentlich besser wiedergibt als der theoretisch berechnete Verlauf nach Penn (Gl. 2.20). Deshalb sind alle in dieser Arbeit bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse aus den XPS-Intensitäten unter Verwendung von Gl. 2.21c berechnet worden.

Die Bestimmung der **Transmissionsfunktion des Elektronenenergieanalysators $T(E_{\text{kin}})$** kann ebenfalls nach verschiedenen Methoden erfolgen. Das hier angewandte Verfahren beruht auf dem Modell von Cross und Castle [CRO81] und ist für alle hemisphärischen Energieanalysatoren zulässig, die sowohl im Modus konstanter Passenergie (constant analyzer energy, CAE) als auch im Modus mit konstantem Retardierungsverhältnis (constant retarding ratio, CRR) betrieben werden können. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zu anderen Methoden besteht darin, dass der Transmissionskoeffizient vollkommen unabhängig ist von der mittleren freien Weglänge der Elektronen in der zur Bestimmung verwendeten Probe. Da die Ungenauigkeit, mit der diese IMFP-Werte bestimmt werden können (s.o.), bei diesem Modell nicht wie bei anderen Methoden in die Bestimmung von $T(E_{\text{kin}})$ eingeht (vgl. z.B. [BUF93]), kann somit der Fehler dieses Faktors in Gl. 2.18 deutlich reduziert werden.

Details zum Aufbau des hier verwendeten hemisphärischen Analysators (EA-125 HR, OMICRON) findet man in [RUF00]. Für diesen Analysatortyp ergibt sich die Transmissionsfunktion als Produkt der Transmission des Linsensystems $L(E_{\text{kin}})$ und der Transmission der Analysatorhalbkugel $H(E_{\text{kin}})$.

$$T(E_{\text{kin}}) = L(E_{\text{kin}}) \cdot H(E_{\text{kin}}) \quad (2.22)$$

Es lässt sich zeigen, dass im CAE-Modus für die beiden Faktoren in Gl 2.22 gilt [CRO81]:

$$H_{\text{CAE}} = PE \cdot k \quad (2.23a)$$

und

$$L_{\text{CAE}}(E_{\text{kin}}) = \frac{PE}{E_{\text{kin}}} \quad (2.23b)$$

In den Gl. 2.23a und 2.23b ist PE eine feste Analysator-Passenergie, E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons und k eine für den Analysator charakteristische Konstante. Die entsprechenden Gleichungen im CRR-Modus lauten:

$$H_{\text{CRR}}(E_{\text{kin}}) = \frac{E_{\text{kin}}}{RR} \cdot k \quad (2.24a)$$

und

$$L_{\text{CRR}} = RR^{-1} \quad (2.24b)$$

RR entspricht dem Retardierungsverhältnis und hängt über $RR = E_{\text{kin}}/PE$ mit der Passenergie zusammen. Aus den Gl. 2.22 – 2.24 ergibt sich das Intensitätsverhältnis $R(E_{\text{kin}})$ zweier XP-Spektren, die bei gleichen Bedingungen (gleicher Photonenfluss, gleiche Blenden im Eintrittsspalt des Analysators, gleicher Messbereich, etc.) einmal im CAE- und einmal CRR-Modus aufgenommen worden sind, zu

$$R(E_{\text{kin}}) = \frac{T_{\text{CAE}}}{T_{\text{CRR}}} = \frac{[(PE) \cdot (RR)]^2}{E_{\text{kin}}^2} \quad (2.25)$$

Gl. 2.25 gilt für einen idealen Analysator, d.h. ohne Berücksichtigung von Linsenfehlern. Diese Fehler führen zu Abweichungen, die durch Einführung einer Variablen κ im Exponenten berücksichtigt werden können:

$$R(E_{\text{kin}}) = \left(\frac{(PE) \cdot (RR)}{E_{\text{kin}}} \right)^{1+\kappa} \quad (2.26)$$

Bei Messungen im CRR-Modus liegen für alle Elektronenenergien, die nachgewiesen werden, konstante Potentiale am Linsensystem an, d.h. der Linsenfehler ist für den gesamten Messbereich eine konstante Größe und somit kann nach Gl. 2.24a T_{CRR} proportional zu E_{kin} angenommen werden. Aus Gl. 2.26 folgt daraus für die Transmissionsfunktion im CAE-Modus, dem Messmodus, der für die Aufnahme der XP-Spektren im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde:

$$T_{\text{CAE}}(E_{\text{kin}}) = [(PE) \cdot (RR)]^{1+\kappa} \cdot E_{\text{kin}}^{-\kappa} \quad (2.27)$$

Zur Bestimmung des Parameters κ werden XP-Spektren sowohl im CRR- als auch im CAE-Modus aufgenommen und das experimentell ermittelte Intensitätsverhältnis mit Gl. 2.26 angepasst. Es ist zu beachten, dass die so erhaltenen κ -Werte nur für eine bestimmte Passenergie und Blende im Eintrittsspalt des Analysators Gültigkeit besitzen.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten quantitativen XPS-Analysen wurde die Transmissionsfunktion des Elektronenenergieanalysators bei Verwendung einer 6 x 12 mm Eingangsblende und einem konstanten Retardierungsverhältnis (RR=20) für Passenergien von 20 und 50 eV an einer frisch gesputterten Pt-Folie (Reinheit > 99,99%) bestimmt. Für PE=20 eV und RR=20 sind die Übersichtsspektren in Abbildung 2-7a gezeigt.

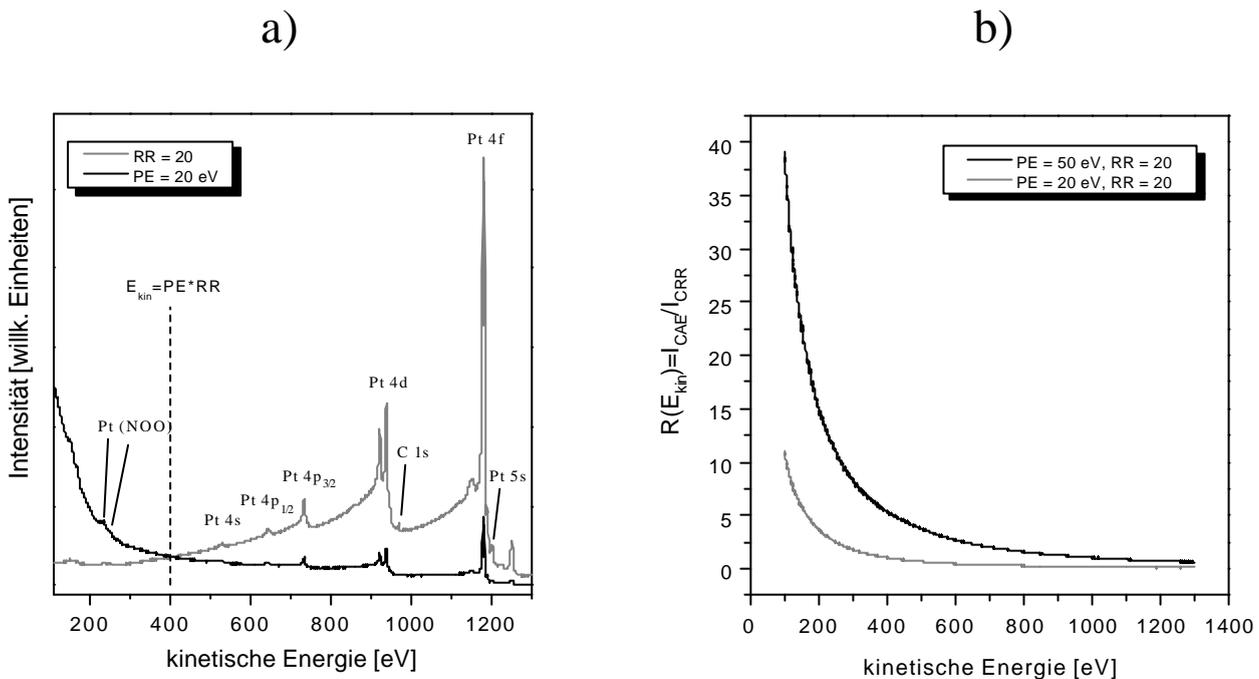


Abbildung 2-7: XPS-Daten, aufgenommen mit einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (OMICRON, Typ: EA-125 HR) an einer polykristallinen Pt-Folie, a) Vergleich der XPS-Übersichtsspektren, gemessen im CAE-Modus mit 20 eV Passenergie bzw. im CRR-Modus mit einem konstanten Retardierungsverhältnis von 20. b) Intensitätsverhältnis $I_{\text{CAE}}/I_{\text{CRR}}$ für PE=20 bzw. 50 eV und RR = 20.

Wie theoretisch zu erwarten ist, schneiden sich die beiden Spektren bei einer kinetischen Energie, die dem Produkt aus Passenergie und Retardierungsverhältnis entspricht (hier: 400 eV). Im CRR-Spektrum nimmt die Linienbreite mit steigender Energie zu. Dies ist auf eine Reduzierung der Energieauflösung des Halbkugelanalysators für schnellere Elektronen zurückzuführen. Die in Abbildung 2-7b gezeigten Intensitätsverhältnisse werden, um optimale κ -Werte für die in dieser Arbeit benötigten Energiebereiche zu erreichen, in vier Abschnitte unterteilt und jeweils, wie in Abbildung 2-8 (a-d) für PE=20 eV gezeigt, mit Gl. 2.26 iterativ angepasst.

Wie Abbildung 2-8 zeigt, gelingt die iterative Anpassung mit Gl. 2.26 für alle Energiebereiche sehr gut. Der Fehler bei der Bestimmung von κ ist für alle Fälle kleiner als 1%. In Tabelle 2.2 sind alle mit dieser Methode bestimmten κ -Werte noch einmal zusammengefasst.

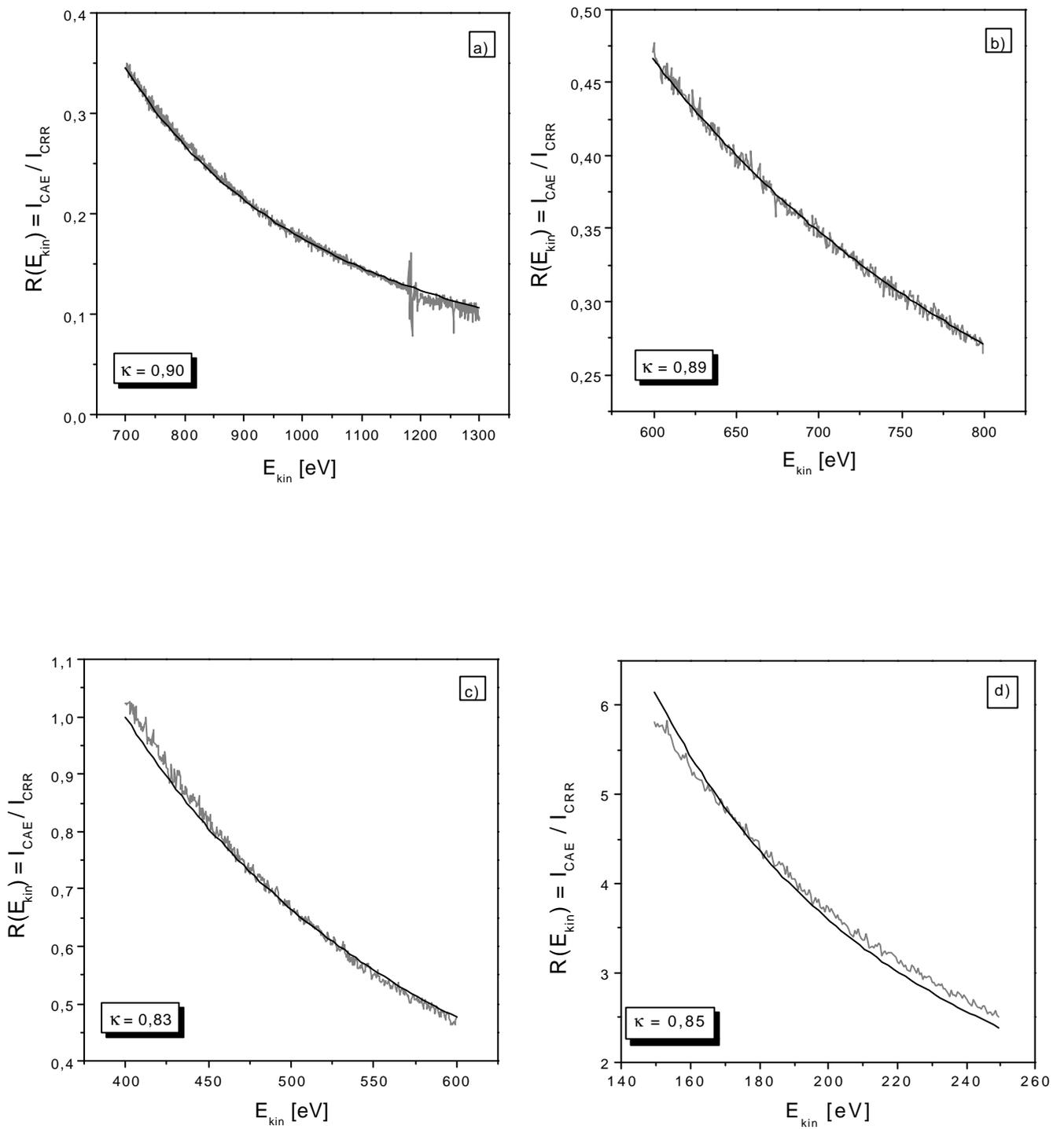


Abbildung 2-8: Anpassung von Gl. 2.26 an das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis I_{AE}/I_{CRR} für vier Energiebereiche (a-d). PE=20 eV und RR=20.

Passenergie	150 - 250 eV	400 - 600 eV	600 - 800 eV	800 - 1256 eV
20 eV	0,85 ($\pm 0,003$)	0,83 ($\pm 0,005$)	0,89 ($\pm 0,001$)	0,90 ($\pm 0,001$)
50 eV	0,68 ($\pm 0,001$)	0,87 ($\pm 0,002$)	0,96 ($\pm 0,001$)	1,08 ($\pm 0,007$)

Tabelle 2-2: Korrekturparameter κ der Analysatortransmissionsfunktion nach Gl. 2.27 für verschiedene Energiebereiche. Die Werte wurden durch Anpassung von Gl. 2.26 an experimentell gemessene Intensitätsverhältnisse bestimmt. Der relative Fehler (\pm) beträgt für alle Bereiche weniger als 1 %.

Unter Berücksichtigung von Gl. 2.21c und 2.27 und mit der Annahme, dass der differenzielle Wirkungsquerschnitt durch den totalen Photoionisationsquerschnitt angenähert werden kann, ergibt sich für die über XPS bestimmten Stöchiometrieverhältnisse folgender Zusammenhang:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \cdot [(PE) \cdot (RR)]^{1+\kappa_2} \cdot (E_{kin,2})^{\frac{1}{2}-\kappa_2} \cdot \sigma_2(E_{Ph})}{I_2 \cdot [(PE) \cdot (RR)]^{1+\kappa_1} \cdot (E_{kin,1})^{\frac{1}{2}-\kappa_1} \cdot \sigma_1(E_{Ph})} \quad (2.28)$$

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten stöchiometrischen Verhältnisse wurden mit Gl. 2.28 aus gemessenen XPS-Intensitäten bestimmt. Der typische Fehlerbereich liegt dabei zwischen 5% und 10%.

2.2.4 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) werden Elektronen durch Anregung mit Photonen niedriger Energie (<100 eV) freigesetzt. Durch diese geringe Anregungsenergie werden im Gegensatz zu XPS nur die Valenzelektronen spektroskopiert. Darüber hinaus stellt die UV-Photoelektronenspektroskopie aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der niederenergetischen Elektronen eine oberflächenspezifischere Methode dar (vgl. Abbildung 2-5).

Für die kinetische Energie $E_{kin,vac}$ der emittierten Photoelektronen nach Austritt aus der Probe gilt analog zur XP-Spektroskopie:

$$E_{kin,vac} = h\nu - E_b^F - \Phi_{Pr} \quad (2.29)$$

E_b^F : Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-niveau;

Φ_{Pr} : Austrittsarbeit der Probe

gerade noch ausreicht, die Probe zu verlassen. Somit lässt sich über E_E die Austrittsarbeit Φ_{Pr} der Probe bestimmen. Im Anschluss an die Einsatzkante folgt eine breite Bande hoher Intensität, hervorgerufen durch Sekundärelektronen. Hierbei handelt es sich um Elektronen, die durch inelastische Prozesse einen Teil ihrer kinetischen Energie verloren haben. Im Bereich hoher kinetischer Energie wird der Valenzbandbereich durch aufgelöste Banden abgebildet. Der Abbruch des Spektrums erfolgt im Falle eines Halbleiters an der Valenzbandkante E_V .

2.2.4.1 Qualitative UPS-Analyse

Das UP-Spektrum liefert Aussagen über die Absolutwerte von Austrittsarbeit Φ_{Pr} , Ionisierungsenergie IE und Lage der Valenzbandkante relativ zur Fermienergie ($E_F - E_V$), die durch Referenzmessung an einem Metall bestimmt werden kann.

Für Bandhalbleiter gilt:

$$\Phi_{Pr} = h\nu - (E_F - E_E) \quad (2.30)$$

$$IE = h\nu - (E_V - E_E) \quad (2.31)$$

Neben der Bestimmung von Absolutwerten lassen sich auch Angaben über Änderungen der Austrittsarbeit $\Delta\Phi_{Pr}$ und Änderungen der Lage der Valenzbandkante bezüglich der Fermienergie $\Delta(E_F - E_V)_s = \Delta(E_F - E_V)_b - e\Delta V_s$ machen (s steht für surface, b für bulk). Für eine Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Pr}$ sind folgende Effekte maßgeblich:

- Änderung der Lage der Fermienergie im Volumen $\Delta(E_F - E_V)_b$, hervorgerufen z.B. durch Dotierung.
- Oberflächendipolschicht $\Delta\chi$, hervorgerufen durch Veränderung der Zusammensetzung der Probenoberfläche, z.B. durch Adsorption von Teilchen aus der Gasphase.
- Bandverbiegung $-e\Delta V_s$, hervorgerufen durch ausgedehnte Raumladungsschichten, die entstehen, wenn Oberflächenladungen nicht durch eine ausreichende Zahl beweglicher Ladungsträger in den ersten Monolagen der Probe ausgeglichen werden können. Diese kann in molekularen Festkörpern in erster Näherung vernachlässigt werden.

Somit ergibt sich für die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Pr}$ durch die oben genannten Effekte:

$$\Delta\Phi_{Pr} = \Delta(E_F - E_V)_b + \Delta\chi + (-e\Delta V_s) \quad (2.32)$$

Im Spektrum führt eine Austrittsarbeitsänderung zur Verschiebung der Einsatzkante E_E um $\Delta\Phi_{Pr}$. Die Verschiebung der Valenzbandkante enthält dagegen nur die Anteile der Fermienergieverschiebung im Volumen $\Delta(E_F - E_V)_b$ und einer möglichen Bandverbiegung $-e\Delta V_s$. Eine ausführliche Erläuterung der Aufspaltung in einzelne Komponenten ist in [GZ94] dargestellt.

2.2.4.2 Relaxations- und Korrelationseffekte in organischen Materialien

Die bei Photoemissionsexperimenten gemessene kinetische Energie der Photoelektronen entspricht nur dann der Differenz zwischen der Photonenenergie ($h\nu$) und der Bindungsenergie des betreffenden Elektrons relativ zur Vakuumenergie (E_b^{Vac}), wenn man annehmen kann, dass während des Photoionisationsprozesses die elektronische Struktur der Probe unverändert bleibt und der des neutralen Atoms bzw. Moleküls entspricht (KOOPMANS'SCHES Theorem, [KOO33]).

Diese Voraussetzung ist für Metalle und Halbleiter mit breiten Energiebändern im Allgemeinen gut erfüllt. Sie besitzen eine hohe Konzentration an frei beweglichen Ladungsträgern, so dass das beim Photoemissionsprozess primär entstehende positive Loch keinen Einfluss auf die Lage der Energiezustände im Festkörper hat. Bei organischen molekularen Festkörpern ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt. Die in den Photoemissionsspektren gemessenen Bindungsenergien können deshalb in vielen Fällen nicht direkt mit den Energien der neutralen Moleküle verglichen werden. Diese Tatsache ist besonders für den Vergleich von experimentellen UP-Spektren mit theoretisch berechneten Zustandsdichten wichtig (siehe 2.2.3.3).

Vom Autor wird zur Erklärung dieses Sachverhalts folgende Modellvorstellung vorgeschlagen, in der im wesentlichen 4 Effekte wichtig sind:

- 1) In molekularen Festkörpern sind die Ladungsträger stärker lokalisiert und die Energiebänder deutlich schmäler als bei anorganischen Halbleitern. Die Ladungsdelokalisation beschränkt sich im Wesentlichen auf das einzelne Molekül, d.h. dass in Festkörpern mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen das Verhalten der Elektronen eher mit denen in Molekülen oder Atomen zu vergleichen ist. Mikroskopisch betrachtet können sich die Elektronen in Atomen bzw. Molekülen nicht unabhängig voneinander bewegen, d.h. sie sind untereinander stark korreliert.

EXKURS: *Quantentheoretische Betrachtung der Elektronenkorrelation*

Quantentheoretisch ist die Korrelationsenergie definiert als die Differenz zwischen der mit einem bestimmten quantenmechanischen Näherungsverfahren berechneten Gesamtenergie eines Systems und der Gesamtenergie bei exakter Lösung des N-Teilchen Problems. Zunächst soll das Modell eines homogenen, freien Elektronengases betrachtet werden, mit dem die Elektronen im Leitungsband von Metallen oder Breitbandhalbleitern gut beschrieben werden können. Solche Systeme können mit relativ einfachen quantenmechanischen Verfahren (z.B. X_α -Dichtefunktional-Theorie) berechnet werden, wobei für die einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie wie kinetische Energie, Elektron-Kern-Anziehung, Elektron-Elektron-Abstoßung nur die klassischen Ausdrücke verwendet werden [JEN99]. Für die Elektron-Elektron-Abstoßung bedeutet das zum Beispiel, dass nur reine Coulomb-Wechselwirkungen (klassisch) und ein einfacher Elektronen-Austauschterm berücksichtigt wird. Mit diesem einfachen Ansatz lassen sich experimentell beobachtete Eigenschaften von solchen delokalisierten Systemen (Metalle und Breitbandhalbleiter) sehr gut wiedergeben. Das impliziert, dass die Abweichung von der exakten Lösung gering ist und man spricht deshalb von schwach korrelierten Systemen. Beim Übergang zu molekularen Festkörpern muss die

Betrachtung eines freien Elektronengases eingeschränkt werden, da die Elektronen in einem mittleren Kernpotential des Moleküls "eingesperrt" sind und das Elektronengas auch nicht mehr als homogen angenommen werden kann. Werden solche Systeme weiterhin mit den o.g. Ausdrücken berechnet, so stellt man fest, dass sie im Vergleich zum Experiment nicht mehr ausreichend gut beschrieben werden. Zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung reicht dann zum Beispiel die Betrachtung der reinen Coulomb-Abstoßung und eines einfachen Austauschterms nicht mehr aus. Die notwendigen Korrekturen für die einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie (s.o.) werden formal in einem Korrelationsterm zusammengefasst, dessen Beitrag zur Gesamtenergie in diesen Systemen viel größer ist als bei Breitbandsystemen. Man spricht deshalb bei solchen lokalisierten Systemen von stärkerer Elektronenkorrelation. Für die im Korrelationsterm zusammengefassten Korrekturen wurden in der Dichtefunktionaltheorie im Laufe der Zeit verschiedene Ausdrücke (Korrelationsfunktionale) entwickelt, die versuchen, der exakten Lösung des N-Teilchen Problems so nahe wie möglich zu kommen (zu der in dieser Arbeit verwendeten quantenmechanischen Methode siehe 2.4).

In molekularen Festkörpern sind Elektronenkorrelationseffekte also relativ stark und deshalb nicht zu vernachlässigen. Der Photoemissionsprozess stellt eine Störung des neutralen Systems dar und hat eine Änderung der Elektronenkorrelation zur Folge. Diese Änderung kann in schwach korrelierten Systemen in erster Näherung vernachlässigt werden, spielt aber bei lokalisierten und damit stärker korrelierten Systemen eine wichtige Rolle und äußert sich in einer energetischen Anhebung der Molekülorbitale. Dies stellt einen endothermen Prozess dar, so dass das Photoelektron das Molekül mit einer geringeren kinetischen Energie verlässt und im Spektrum bei höherer Bindungsenergie erscheint. In der Sprache der Festkörperphysik kann dies als Verschiebung der Fermienergie verstanden werden, so dass die Fermienergie von Probe und Spektrometer während der Photoionisation nicht angeglichen sind.

- 2) Das positive Loch kann nachfolgend durch eine Polarisierung der Umgebung abgeschirmt werden. Dabei findet zunächst eine **intramolekulare Relaxation** statt, die in aromatischen Molekülen durch die π -Elektronenwolke erfolgt.
- 3) Die **intermolekulare Relaxation**, die im Festkörper zusätzlich zur oben erwähnten intramolekularen Relaxation auftritt, rührt von der Abschirmung des positiven Loches durch Polarisierung der benachbarten Moleküle her. Sie macht den Großteil der Relaxationsenergie aus. Gesamtenergiebeiträge (intra- + intermolekulare Polarisierung) von 1,5 – 2 eV können dabei freigesetzt werden.
- 4) Um eine vollständige Neutralisation zu erreichen, muss das Primärloch durch ein Elektron wieder aufgefüllt werden. Die dafür benötigte Zeit hängt vom elektrischen Leitungsmechanismus ab und liegt bei den meisten molekularen Halbleitern im Bereich der Hopping-Zeit (10^{-13} – 10^{-14} s). Die dabei frei werdenden Energiebeiträge liegen zwischen 0,1 und 1 eV.

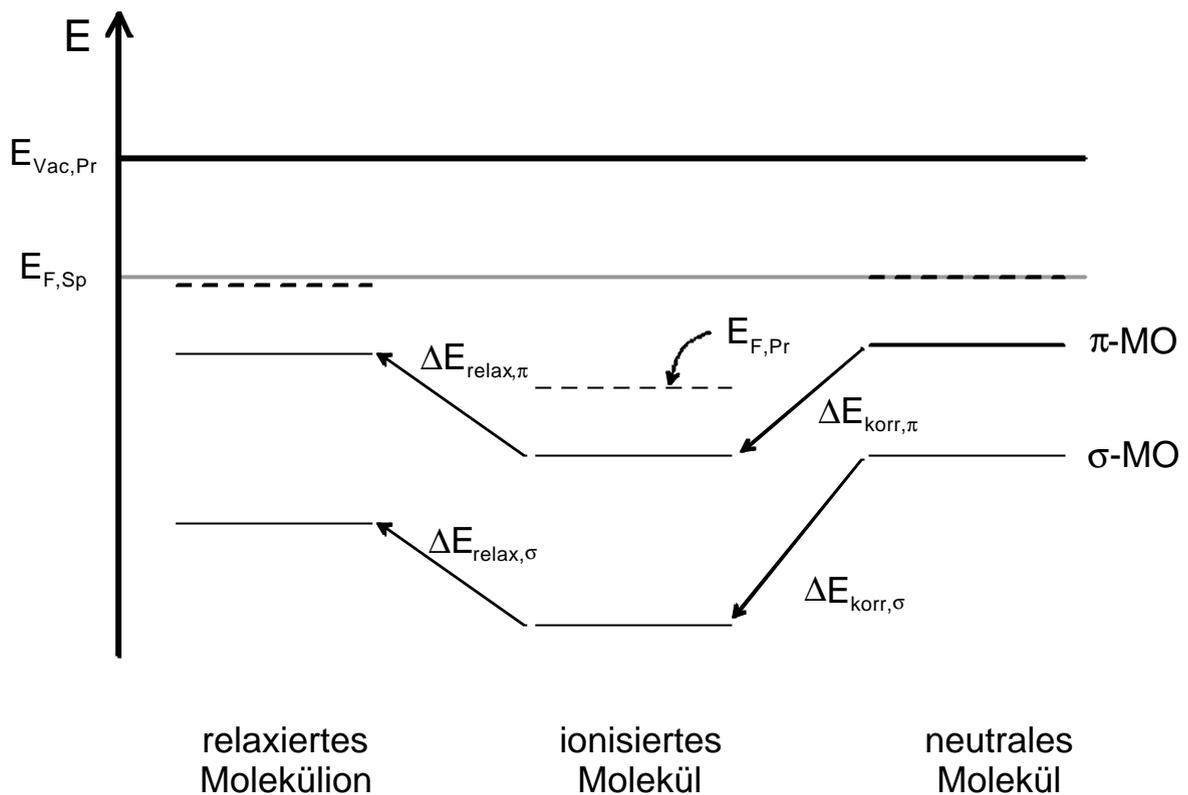


Abbildung 2-10: Darstellung der bei der Photoelektronenspektroskopie an molekularen Materialien theoretisch zu messenden Bindungsenergien. **Rechts** sind die Verhältnisse für einen neutralen Festkörper vor der Photoionisation gezeigt. Die Fermienergien von Probe $E_{F,Pr}$ und Spektrometer $E_{F,Sp}$ sind angeglichen. **In der Mitte** sind die hypothetisch zu messenden Bindungsenergien gezeigt, ohne Beiträge von Relaxationsphänomenen. Dabei ist berücksichtigt, dass bei Emissionen aus π - und σ -Orbitalen unterschiedliche Änderungen der Elektronenkorrelationsenergie (ΔE_{korr}) auftreten können. Die Fermi-niveaus sind nicht mehr angeglichen. Die **linke** Situation entspricht den Bindungsenergien nach intra- und intermolekularer Relaxation. Für beide Orbitaltypen sind identische Relaxationsenergien ΔE_{relax} angenommen. Die Verhältnisse nach vollständiger Neutralisation können im Idealfall wieder der Ausgangssituation rechts entsprechen. Für diesen Idealfall ist im hier gezeigten Beispiel die Neutralisationsenergie gegenüber der Relaxationsenergie, zumindest für das π -Orbital, minimal.

Für die kinetische Energie, mit der das Photoelektron effektiv im Spektrometer nachgewiesen wird, ist entscheidend, auf welchen Zeitskalen die o.g. Prozesse ablaufen. Die Zeit für die Locherzeugung beträgt $10^{-16} - 10^{-18}$ s. Anschließend benötigt das Photoelektron $10^{-15} - 10^{-16}$ s, um das Molekül zu verlassen (Transferzeit). Die intra- und intermolekulare Relaxation liegen in der gleichen Größenordnung wie die Transferzeit des Elektrons, so dass zumindest ein Teil der frei werdenden Energie auf das Photoelektron übertragen werden kann. Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) haben die Relaxationseffekte allerdings mehr Gewicht als bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), da bei UPS die Elektronen wesentlich langsamer sind. Die Neutralisationsenergie kann in aller Regel nicht mehr auf das Photoelektron übertragen werden. Wie stark also die im Experiment gemessene Bindungsenergie vom exakten Wert abweicht, kann von Probe zu Probe verschieden sein und hängt in entscheidendem Maße davon ab,

wie groß die noch verbleibende Neutralisationsenergie ist. Diese Prozesse sind in Abbildung 2-10 nochmals verdeutlicht.

Der Unterschied zwischen Photoelektronenexperimenten an Breitbandsystemen und molekularen Materialien soll an folgendem Gedankenexperiment nochmals verdeutlicht werden:

Nimmt man an, dass der Photoionisationsprozess unendlich langsam abläuft, können alle Relaxationsenergien auf das emittierte Photoelektron übertragen werden. In diesem Fall würde man für einen Breitbandhalbleiter bei der Emission aus Zuständen an der Valenzbandkante als Bindungsenergie im Spektrum nicht die Ionisationsenergie IE , sondern die Austrittsarbeit Φ_{Pr} messen (Korrelationseffekte machen sich nicht bemerkbar). Bei einem molekularen Halbleiter dagegen wirken die Relaxationseffekte der Änderung der Elektronenkorrelation entgegen, was im Idealfall dazu führen kann, dass die wirkliche Ionisierungsenergie im Spektrum beobachtet wird.

Besonders wichtig sind diese Effekte, wie anfangs schon erwähnt, für den Vergleich von experimentell bestimmten mit theoretisch berechneten Zustandsdichten. Auf dies soll im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden.

2.2.4.3 Simulation von UP-Spektren

Für die theoretische Simulation von experimentellen Zustandsdichten der UP-Spektren wird oft das KOOPMANS'SCHE Theorem zu Grunde gelegt (s.o.). Dabei werden für die Bindungsenergien der Photoelektronen die aus quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Energieeigenwerte des neutralen Moleküls angesetzt. Dies gilt, wie in Abschnitt 2.2.3.2 beschrieben, allerdings nur, wenn Elektronenkorrelations- und Relaxationseffekte die gemessene Bindungsenergie nicht beeinflussen. Für Valenzelektronen können sich beide Effekte annähernd kompensieren, so dass für eine grobe qualitative Simulation der Zustandsdichte im Valenzbereich dieses Vorgehen oft angewandt wird [KUG95].

Eine wesentlich bessere Simulation, vor allem für Zustände bei höheren Bindungsenergien, kann erreicht werden, wenn man quantenmechanische Rechenverfahren anwendet, bei denen explizit Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigt werden (dies ist bei der in dieser Arbeit verwendeten Dichtefunktionalmethode B3LYP der Fall).

Um das Vorgehen zu erläutern, soll zunächst ein isoliertes Molekül in der Gasphase betrachtet werden.

Methode 1: Die Bindungsenergie eines Energiezustands k im Gasphasen-UP-Spektrum ergibt sich aus der Differenz der Gesamtenergien des neutralen und des ionisierten Moleküls, wenn aus dem Molekülorbital k ein Elektron entfernt worden ist.

$$I_k = E_{\text{tot},k=0} - E_{\text{tot},k=1} \quad (2.33)$$

$E_{\text{tot},k=1}$ entspricht der Gesamtenergie des neutralen Moleküls, wobei das betrachtete Molekülorbital k mit einem α -Spin Elektron und einem β -Spin Elektron besetzt ist.

$E_{\text{tot},k=0}$ ist die berechnete Gesamtenergie, wenn ein α -Spin Elektron aus dem Molekülorbital k entfernt worden ist. Die Berechnung der Gesamtenergie des ionisierten Moleküls erfolgt dabei mit der Geometrie des neutralen Systems, da während des schnellen Photoionisationsprozess (10^{-16} s) keine geometrische Relaxation des ionisierten Moleküls (10^{-12} s) erfolgen kann. Folglich enthält die berechnete Gesamtenergie des ionisierten Systems den Anteil der intramolekularen Relaxation $\Delta E_{\text{relax,intra}}$ und berücksichtigt die Änderung der Elektronenkorrelation $\Delta E_{\text{kor},k}$ bei Ionisation aus dem Molekülorbital k . Beide Anteile können immer nur als Summe erfasst werden:

$$\Delta E_{\text{kor},k} + \Delta E_{\text{relax,intra}} = I_k - \varepsilon_k(1) \quad (2.34)$$

$\varepsilon_k(1)$ entspricht dabei dem Energieeigenwert des k -ten Molekülorbitals im neutralen Molekül. Um ein komplettes Spektrum simulieren zu können, müssen diese Berechnungen nicht nur für ein Molekülorbital k , sondern auch für die Ionisation aus allen anderen Molekülorbitalen mit $j \neq k$ durchgeführt werden. Dies ist zum einen für Orbitale unterhalb des HOMO ein nicht triviales Problem und zum anderen sehr zeitintensiv. Deshalb wurden Methoden entwickelt, bei denen der Rechenaufwand durch gewisse Näherungen drastisch reduziert werden kann.

Methode 2: Eine dieser Methoden basiert auf dem *verallgemeinerten Konzept des Übergangszustands* (generalized transition state model, GTS) nach Slater [WIL75]. Innerhalb dieses Formalismus ergibt sich die Bindungsenergie eines Zustands im UPS-Experiment als eine Art gewichteter Mittelwert aus den Energieeigenwerten des neutralen und des teilweise ionisierten Moleküls gemäß

$$I_k = \frac{1}{4} \cdot [\varepsilon_k(1) + 3 \cdot \varepsilon_k(1/3)] \quad (2.35)$$

Dabei entspricht $\varepsilon_k(1)$ dem Energieeigenwert des k -ten Molekülorbitals im neutralen Molekül, das mit einem α -Spin Elektron und einem β -Spin Elektron besetzt ist. $\varepsilon_k(1/3)$ ist dementsprechend der Energieeigenwert, wenn $2/3$ Elektronen mit Spin α aus dem Orbital k entfernt worden sind. Dieses Konzept benötigt zwar immer noch genauso viele Einzelberechnungen, wie die oben beschriebene Methode über die Differenz der Gesamtenergien, kann aber durch eine zusätzliche Näherung weiter vereinfacht werden. Diese Näherung besteht darin, dass die durch partielle Ionisation entstandene positive Ladung ($2/3$ Elektronen fehlen im Orbital k) über alle Valenzorbitale gleichmäßig verteilt wird [DUF93] und anschließend dieses System mit „verschmierter“ positiver Ladung einer Dichtefunktionalrechnung unterzogen wird. Dadurch können die Energieeigenwerte aller Molekülorbitale in einer einzigen Rechnung bestimmt werden. Dies stellt zwar eine drastische Näherung dar, ist aber mit einer enormen Zeit- und Kostenersparnis verbunden.

Vergleicht man nun die so berechneten Orbitalenergien für isolierte Atome mit experimentellen UPS-Daten an adsorbierten dünnen Filmen, so muss die Festkörperpolarisation (intermolekulare Relaxation, siehe 2.2.3.2) noch mit berücksichtigt werden. Dies kann in einer konstanten Verschiebung aller berechneten Orbitalenergien zu höherer Bindungsenergie erfolgen.

In der Literatur existieren Beispiele für Ionisierungsenergien diverser organischer Verbindungen, die nach Methode 2 berechnet wurden und mit experimentellen Daten sehr gut übereinstimmen [DUF93]. Simulierte UP-Spektren für Alq_3 -Komplexe mit K-Atomen, einem System, das sehr ähnlich zu dem in dieser Arbeit untersuchten Alkalimetall/PTCDA-System ist, zeigen zumindest im Valenzbereich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment [JOH99].

Für die Berechnung der Ionisierungsenergien nach Methode 2 werden spezielle Computerprogramme benötigt, die ein „Verschmieren“ der Ladung ermöglichen. Diese Programme standen allerdings während der Anfertigung dieser Arbeit am Institut nicht zur Verfügung. Da eine Berechnung aller Orbitalenergien nach Methode 1 einen zu hohen Rechenaufwand darstellt, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Simulation der UP-Spektren folgende Vorgehensweise angewandt:

1. Für alle betrachteten Systeme (reines PTCDA und verschiedene Na/PTCDA-Komplexe) wird die Summe aus intramolekularer Relaxation und Elektronenkorrelation nach Gl. 2.33 und 2.34 für die Photoemission aus dem HOMO berechnet und näherungsweise angenommen, dass diese Energie für alle Zustände im Spektrum gleich ist. Diese Näherung ist für Molekülorbitale ähnlicher Symmetrie (z.B. π -Orbitale), wie das in den PTCDA-Systemen bis zu einer Energie von etwa 5 eV unterhalb der Fermienergie der Fall ist, sehr gut erfüllt. Die Betrachtung dieses Energiebereichs ist insofern wichtig, da die elektronische Struktur speziell in diesem Valenzbereich sowohl bei reinem als auch bei dotiertem PTCDA entscheidend für die elektrischen Eigenschaften ist. Zu den berechneten Energieeigenwerten aller Orbitale des neutralen Moleküls wird nun dieser Korrekturterm addiert.
2. Die auf diese Weise erhaltenen Orbitalenergien werden mit einem konstanten Offset (Festkörperpolarisation) beaufschlagt, so dass die energetische Lage des experimentellen und des berechneten HOMOs exakt übereinstimmen.
3. Um aus der Bindungsenergie der Zustände nun ein Spektrum der Zustandsdichte zu erhalten, werden alle Orbitalenergien mit Gauß-Funktionen gefaltet, wobei eine identische Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen für alle Orbitale angenommen wird. Sie entspricht dem für das HOMO experimentell gemessenen Wert (0,5-0,6 eV). Die simulierte Zustandsdichte erhält man als Summe aller Gauß-Kurven. Dabei ist zu beachten, dass keine Photoionisationsquerschnitte in die Simulation eingehen. Die relativen Intensitätsverhältnisse der Zustandsdichte können dadurch in Experiment und Simulation verschieden sein.

2.3 Methoden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

2.3.2 Theorie des Ladungsträgertransports

In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über die wichtigsten Modelle zur Beschreibung des Ladungsträgertransports in anorganischen und organischen Materialien gegeben werden. Dies erfolgt insbesondere im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten elektrischen Eigenschaften von molekularen Materialien. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, deren Gitterbausteine durch starke kovalente oder ionische Wechselwirkungen gebunden sind, werden in molekularen Festkörpern die Gitterbausteine durch schwache Van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Die Wechselwirkung benachbarter Moleküle ist deshalb für diese Systeme sehr gering.

Auf mikroskopischer Ebene sind zwei Größen für die Art des Ladungstransportes entscheidend, das Resonanzintegral und die Lokalisierungsenergie.

Das Resonanzintegral

$$J = \int \Psi_j^* \hat{H} \Psi_i d\tau \quad (2.36)$$

beschreibt dabei die Delokalisierungsenergie des Elektrons. Es setzt sich zusammen aus den beiden Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_j der zwei Gitterplätze i und j , über die sich das Elektron bewegen soll. Eng verknüpft mit dieser Größe ist die Bandbreite W . Für eindimensionale Systeme gilt folgender Zusammenhang [COX87]: $W=4|J|$. Die zweite Größe, die Lokalisierungsenergie, entspricht der Energie, die frei wird, wenn das Elektron an einem Gitterplatz lokalisiert wird. Sie besteht aus zwei Anteilen, der Gitterpolarisation und der Elektronenpolarisation. Die Gitterpolarisation entsteht durch eine Kopplung der Elektronen an Gitter- bzw. Molekülschwingungen (Phononen) und wird in der Festkörperphysik als Polaron bezeichnet. Dadurch ist die Lokalisierungsenergie stark temperaturabhängig, sie wird mit sinkender Temperatur geringer.

2.3.2.1 Bandleitung gegenüber Leitung in lokalisierten Zuständen

Ist die Lokalisierungsenergie in Relation zum Resonanzintegral gering, so kann die Kopplung der Ladungsträger an das Kristallgitter vernachlässigt werden (adiabatische Näherung). Es liegen freie Elektronen vor, die sich schnell von einem Gitterplatz zum anderen bewegen können, d.h. die Beweglichkeit u und damit die mittlere freie Weglänge λ des Elektrons sind groß, die Verweilzeit τ_G am Gitterplatz gering. Dementsprechend groß ist wiederum die Lebensdauer τ_B der Blochwellen, die die quasifreien Elektronen beschreiben. Dieser Grenzfall wird durch das Bändermodell beschrieben. Im anderen Extremfall ist die Lokalisierungsenergie sehr groß und das Resonanzintegral klein. Dieser lokalisierte Fall wird durch **Hopping-** oder **Tunnelmodelle** beschrieben.

Die Grenze zwischen beiden Extremen kann über die Lebensdauer τ_B der Blochwellen abgeschätzt werden. Die Beschreibung im Bändermodell ist nur dann physikalisch sinnvoll, wenn die Energieunschärfe ΔE_B des Blochzustandes kleiner ist als die Bandbreite W .

$$W \gg \Delta E_B \geq \frac{\hbar}{2\tau_B} \quad (2.37)$$

Ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ_B , der mittleren freien Weglänge λ und der Ladungsträgerbeweglichkeit u gelingt über die Boltzmann-Gleichung [SCH77]:

$$u = \frac{e}{kT} \cdot \tau \cdot v^2 = \frac{e \cdot \tau}{m^*} = \frac{e \cdot \lambda}{m^* \cdot |v|} \quad (2.38)$$

Dabei ist m^* die effektive Masse der Ladungsträger. τ ist umso größer, je größer die Beweglichkeit, d.h. die mittlere freie Weglänge λ bei konstanter Ladungsträgergeschwindigkeit v ist. Die Bandbreite W hängt über

$$v = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)}{\hbar} \approx \frac{W \cdot a}{\hbar} \quad (2.39)$$

mit der Ladungsträgergeschwindigkeit v und dem Gitterabstand a zusammen. Durch Einsetzen von Gl. 2.38 in 2.37 und unter Berücksichtigung von Gl. 2.39 resultiert, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit

$$u \geq \frac{e \cdot a^2 \cdot W}{\hbar \cdot kT} \quad (2.40)$$

sein muss, damit eine Beschreibung des Leitungsmechanismus mit dem Bändermodell erlaubt ist [POP82]. Dies ermöglicht eine Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der Transportmodelle über experimentell bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeiten. Organische Kristalle weisen Bandbreiten in der Größenordnung von kT auf. Für $W \approx kT$ und typische Gitterabstände von etwa 300 pm erhält man für den Anwendungsbereich des Bändermodells eine untere Beweglichkeitsgrenze von ungefähr $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

2.3.2.2 Transportmodelle für geordnete Systeme mit lokalisierten Zuständen

In Festkörpern der meisten organischen molekularen Materialien ist die Lokalisierungsenergie so hoch, dass sich ein gekoppelter Elektron-Phonon Zustand ausbildet, das sogenannte Polaron. Die Gitterverzerrung beschränkt sich bei organischen Kristallen meist auf ein einzelnes Molekül und man spricht dann von kleinen Polaronen. Der Ladungstransport kann, zumindest für hohe Temperaturen, nicht mehr im Bändermodell beschrieben werden. Ob sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Ladungsträger getrennt von der Gitterverzerrung oder als Polaron fortbewegen, hängt in entscheidendem Maße von der Temperatur ab. Bei sehr tiefen Temperaturen

sind die Gitterschwingungen so schwach, dass die auf der Elektron-Phonon-Kopplung basierende Lokalisierungsenergie kleiner wird als das Resonanzintegral und ein bandähnlicher Transport stattfindet, bei dem Ladungsträger ohne die Gitterverzerrung zwischen zwei Gitterplätzen tunneln können.

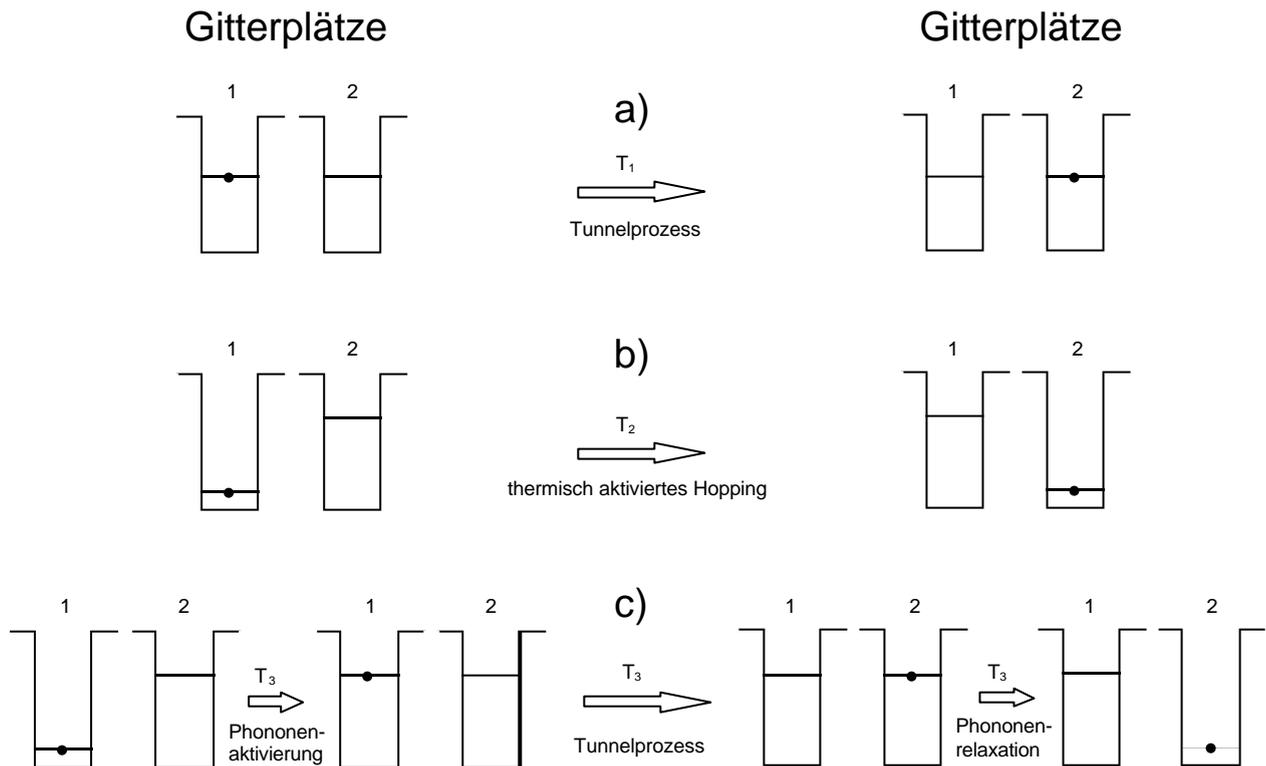


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung verschiedener Hopping- und Tunnelprozesse für 3 verschiedene Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$ nach [EMI89]. Gezeigt ist das für den Ladungstransport verantwortliche Energieniveau für ein Teilchen im Kasten.

- Tunnelprozess bei sehr tiefen Temperaturen (tritt nur bei Systemen auf, bei denen ein Transport entlang Niveaus gleicher Energie möglich ist, wie z.B. bei radikalischen Molekulkristallen)
- Thermisch aktiviertes nearest neighbour Hopping für mittlere Temperaturen.
- Phononenunterstütztes Tunneln bei höheren Temperaturen.

Tunnelprozesse sind nur dann möglich, wenn die Energieniveaus vor und hinter der Barriere auf gleicher Höhe liegen (vgl. Abbildung 2-11a). Diese Angleichung kann für tiefe Temperaturen dadurch entstehen, dass

- ein hohes elektrisches eine geeignete Verschiebung der Energieniveaus bewirkt, oder
- bei radikalischen Systemen partiell besetzte Zustände an der Fermienergie existieren, die energetisch sehr dicht beieinander liegen.

Bei höheren Temperaturen liegen in den meisten Fällen die beiden Energieniveaus, zwischen denen ein Ladungsträgerübergang stattfindet, nicht auf gleicher Höhe, da eine höhere Lokalisierungsenergie zu einer energetischen Absenkung besetzter Molekülorbitale führt. Hier werden Ladungsträger als Polaronen, d.h. mit Gitterverzerrung, im elektrischen Feld transportiert. Prinzipiell können die Polaronen entweder durch die Potentialbarriere zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen tunneln, oder sie können bei ausreichender thermischer Aktivierung die Energiebarriere klassisch überwinden (Abbildung 2-11b). Letzteres wird über Hüpf- oder **Hopping-Prozesse** zwischen nächsten Nachbarn (**nearest neighbour hopping**) beschrieben. Der Tunnelprozess bei höheren Temperaturen ist allerdings nur durch thermische Aktivierung bzw. Phononenunterstützung möglich. Der Ladungsträger kann dabei thermisch auf ein höheres Niveau angehoben werden, das am benachbarten Gitterplatz unbesetzt ist, oder es können Gitterschwingungen dazu führen, dass sich die Energieniveaus zufällig zu einem bestimmten Zeitpunkt angleichen können (Abbildung 2-11c). In diesen Fällen spricht man von **thermisch aktiviertem** oder auch **phononenunterstütztem Tunneln**.

Von **Hopping-Leitung** wird meist dann gesprochen, wenn die thermisch aufgenommene Aktivierungsenergie ausreicht, um die Potentialbarriere zwischen zwei Gitterplätzen klassisch zu überwinden. Dies kann als formales Kriterium zwischen phononenunterstütztem Tunneln und Hopping herangezogen werden. Beide Prozesse ähneln sich aber sehr, weshalb im Folgenden keine strenge Unterscheidung mehr vorgenommen wird. Beiden Leitungsmechanismen ist gemeinsam, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit nach dem allgemeinen Zusammenhang

$$u \propto T^{-m} \cdot e^{-\frac{E_H}{kT}} \quad (2.41)$$

thermisch aktiviert ist. E_H entspricht der Aktivierungsenergie des Hopping-Prozesses. Der Faktor m kann abhängig vom betrachteten Festkörper zwischen 0 und 1,5 liegen.

Der Tatsache starker Elektronenkorrelationseffekte in Festkörpern mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen und somit schmalen Energiebändern trägt das **Hubbard-Modell** Rechnung [HUB63]. Die Bewegung der Elektronen in solchen Systemen ist untereinander stark korreliert, d.h. der Transport der Elektronen von Gitterplatz zu Gitterplatz kann nicht unabhängig voneinander stattfinden. Dagegen ist die Bewegung der Elektronen in breiten Energiebändern von anorganischen Halbleitern oder Metallen nur schwach korreliert, da diese Elektronen als quasi frei betrachtet werden können. In molekularen Festkörpern sind solche Elektronenkorrelationseffekte aber relativ stark und deshalb nicht zu vernachlässigen (Details zur **Elektronenkorrelation** in Schmalbandsystemen findet man z.B. in [HUB63]). Auf der Grundlage des Hubbard-Modells beruhen theoretische Berechnungen der thermoelektrischen Kraft (vgl. 2.3.3.5), welche die temperaturunabhängigen Seebeck-Koeffizienten erklären, die an zahlreichen radikalischen organischen Systemen wie den Ladungstransfersalzen [CHA76] [KWA76a] [KWA76b] und an quasi-eindimensionalen, metallorganischen Verbindungen des Perylens [GAM91] oder der Phthalocyanine beobachtet wurden [ORI87] [YAK93]. In diesem Modell hängt die Thermokraft nur noch vom Verhältnis der besetzten Transportzustände zur Gesamtzahl an Zuständen ab. Der Seebeck-Koeffizient wird somit zu einem Maß für die Entropie pro Ladungsträger.

2.3.2.3 *Leitung in ungeordneten Systemen*

Die in die Kapitel 2.3.1.2 vorgestellten Transportmodelle sind streng genommen nur für einkristalline Festkörper gültig. Sie beschreiben die mikroskopische Leitfähigkeit, d.h. den Ladungstransport zwischen einzelnen Molekülen oder Atomen in geordneten Bereichen eines Festkörpers. Die makroskopisch messbare Leitfähigkeit wird darüber hinaus noch von anderen Parametern wie Korngrenzen zwischen kristallinen Bereichen oder den Grenzflächen zu den elektrischen Kontakten sowie chemischen Verunreinigungen beeinflusst. Die Berücksichtigung solcher Effekte ist äußerst wichtig, um experimentelle Messergebnisse an makroskopischen Proben richtig interpretieren zu können. In diesem Kapitel wird deshalb ein Modell vorgestellt, welches versucht, den Transportmechanismus in ungeordneten Systemen zu beschreiben.

Im **Davis-Mott-Modell** wird das Auftreten von lokalisierten Zuständen in ungeordneten Materialien aufgrund von chemischen oder strukturellen Defekten postuliert [MOT79], [MOT69]. Ausgehend vom Bändermodell entstehen durch statistische Gitterstörungen zusätzliche Niveaus unterhalb des Leitungsbands (Bereich E_C bis E_A) und oberhalb des Valenzbands (Bereich E_V bis E_B) sowie in der Mitte der Bandlücke am Fermienergielevel (vgl. Abbildung 2-12). Dadurch werden die Kanten des Leitungs- und des Valenzbandes unscharf. In den Bereichen zwischen E_C und E_A bzw. E_V und E_B sind die Zustände lokalisiert und der Ladungstransport kann nur über Hopping-Prozesse beschrieben werden. Oberhalb von E_C und unterhalb von E_V befinden sich ausgedehnte delokalisierte Zustände, in denen Bandtransport stattfindet. E_C und E_V stellen in diesem Bild die Beweglichkeitsgrenzen zwischen Hopping- und Bandleitung dar.

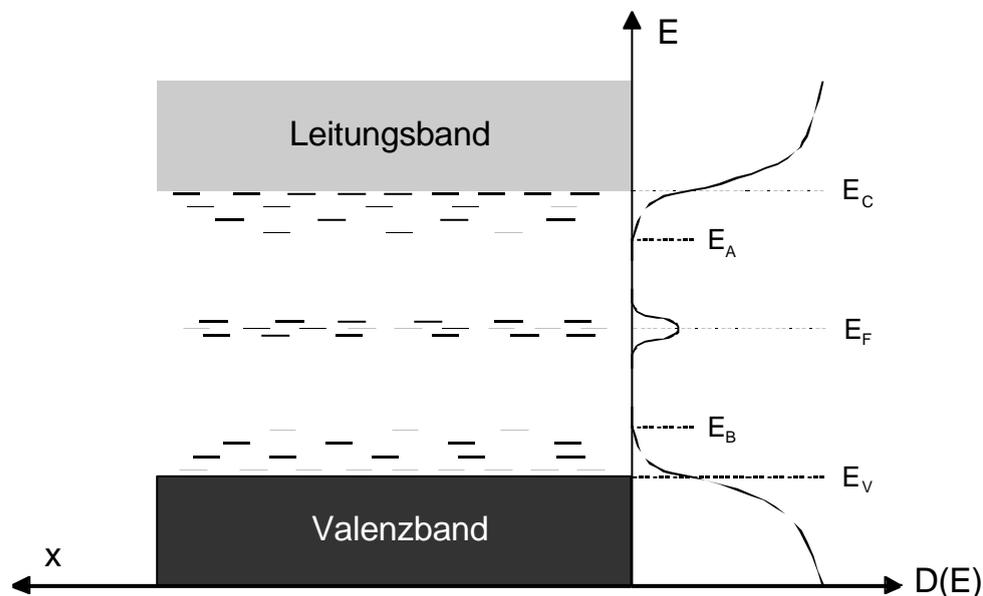


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Energiezustände nach dem **Davis-Mott-Modell**. Zwischen E_C und E_A bzw. E_V und E_B sowie in der Nähe der Fermienergie E_F sind die Zustände lokalisiert. E_C und E_V stellen die Beweglichkeitsgrenzen dar. Oberhalb von E_C und unterhalb von E_V findet die Leitung in delokalisierten Energiebändern statt.

Ähnliche Verhältnisse erhält man auch durch chemische Verunreinigungen eines Kristall, allerdings führen solche Defekte in der Regel zu einer weniger breiten Verteilung der Störstellen. Die durch Verunreinigungen induzierten Störstellen liegen bei exakten energetischen Positionen relativ zu den Bandkanten und können im Sinne einer extrinsischen Dotierung auch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen.

Im Rahmen dieses Modells kann der Ladungstransport für drei verschiedene Temperaturbereiche unterschieden werden ($T_1 < T_2 < T_3$):

- T_1 : Für sehr tiefe Temperaturen tragen nur die Niveaus an der Fermienergie zum Transport bei. Es findet ein Übergang zu bandähnlichem Transport statt, bei dem Ladungsträger nicht nur zu direkt benachbarten sondern auch zu weiter entfernt liegenden Gitterplätzen mit energetisch sehr nahe liegenden Niveaus hüpfen können. Dieser Prozess wird als **variable range hopping** bezeichnet. Für die Hoppingwahrscheinlichkeit sind zwei gegenläufige Prozesse wichtig. Die Wahrscheinlichkeit für einen Hüpfprozess nimmt allgemein exponentiell mit der Hoppingdistanz ab ($\sim e^{-2\alpha R}$). Die Anzahl der Zustände mit geeigneter Energie nimmt allerdings mit R^3 zu, so dass ein optimaler Abstand mit maximaler Hoppingwahrscheinlichkeit existiert. Bei etwas höheren Temperaturen können sich Ladungsträger auch durch Hüpfprozesse bzw. durch thermisch aktiviertes Tunneln (s.o.) fortbewegen.
- T_2 : Bei höheren Temperaturen werden auch Zustände in den Bandausläufern besetzt, in denen sich die Ladungsträger ebenfalls nur über Hoppingprozesse fortbewegen können.
- T_3 : Bei sehr hohen Temperaturen werden Zustände oberhalb (bei n-Leitung) bzw. unterhalb der Beweglichkeitsgrenze (bei p-Leitung) besetzt und es gelten die Beschreibungen des Bändermodells.

In der Literatur finden sich Hinweise auf eine mögliche Beschreibung organischer Systeme mit dem **Davis-Mott-Modell** [ZAB90].

Im Folgenden sollen die quantitativen Zusammenhänge zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur bei den hier vorgestellten Transportmodellen beschrieben werden. Da die Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit leicht zugänglich ist, können darüber erste Hinweise auf den Leitungsmechanismus erhalten werden.

2.3.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

2.3.3.1 Definition der spezifischen Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit ist über die allgemeinste Formulierung des Ohmschen Gesetzes

$$\vec{j} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{E} \quad (2.42)$$

definiert, wobei einer möglichen anisotropen Leitfähigkeit der Probe Rechnung getragen wird. Die Stromdichte \vec{j} und die elektrische Feldstärke \vec{E} besitzen deshalb Vektorcharakter. Die spezifische Leitfähigkeit $\underline{\underline{\sigma}}$ ist folglich ein Tensor. Die Stromdichte j ist für inhomogene Stoffe definiert über den Strom durch eine infinitesimal kleine Fläche dA :

$$j = \frac{dI}{dA} \quad (2.43)$$

Bei homogenen Proben vereinfacht sich der Ausdruck zu $j = I/A$ und man kann bei Betrachtung des Ladungstransports in nur einer Richtung bzw. bei isotropen Materialien die Stromdichte und Feldstärke als skalare Größen betrachten. Mit der für diesen Fall gültigen Formulierung des Ohmschen Gesetzes ($R = U \cdot I$) und dem Zusammenhang $E = U/l$ erhält man für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{el}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.44)$$

mit l als Länge des Leiters, A als Querschnittsfläche, R als gemessenem Widerstand und ρ_{el} als spezifischem Widerstand. Die gemessene Leitfähigkeit kann Beiträge verschiedener Ladungsträger (Elektronen, Löcher, geladene Quasiteilchen, Ionen) enthalten, die sich additiv zur Gesamtleitfähigkeit zusammensetzen:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum u_i \cdot N_{(v)i} \cdot q_i \quad (2.45)$$

Dabei entspricht $N_{(v)i}$ der Volumendichte der Ladungsträger der Sorte i und q_i ihrer elektrischen Ladung. u_i ist die Beweglichkeit des Ladungsträgers i . Nach Gl. 2.45 wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit sowohl durch die Ladungsträgerdichte als auch durch die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflusst. Dies soll im Folgenden genauer behandelt werden.

2.3.3.2 Leitfähigkeit im Bändermodell

Metalle

Metalle besitzen eine sehr hohe Dichte an frei beweglichen Elektronen, so dass die Ladungsträgerkonzentration näherungsweise als temperaturunabhängig angenommen werden kann. Die Beweglichkeit der Elektronen wird durch verschiedene Streuprozesse im Festkörper mehr oder weniger stark beeinflusst. Für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur dominiert die Streuung der Ladungsträger an akustischen Gitterschwingungen (Phononen), was zur Folge hat, dass die Beweglichkeit proportional zu T^{-1} ist. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur gemäß

$$\sigma \approx \sigma_{(298)} \cdot \frac{298}{T} \quad (2.46)$$

wobei $\sigma_{(298)}$ der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur entspricht.

Halbleiter

Für klassische Breitbandhalbleiter gilt sowohl bei intrinsischer n-Leitung als auch bei intrinsischer p-Leitung, dass die Ladungsträgerdichte thermisch aktiviert ist und gemäß Gl. 2.47a bzw. Gl. 2.47b vom Abstand der Fermienergie zu den Bandkanten abhängt:

$$\sigma_n = e \cdot N_{(v)n}(T) \cdot u_n(T) = e \cdot N_{(v)n}^{\text{eff}} \cdot \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \cdot u_n(T) \quad (2.47a)$$

$$\sigma_p = e \cdot N_{(v)p}(T) \cdot u_p(T) = e \cdot N_{(v)p}^{\text{eff}} \cdot \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] \cdot u_p(T) \quad (2.47b)$$

$N_{(v)n}$ und $N_{(v)p}$ entsprechen der Dichte von Elektronen und Löchern im Leitungs- bzw. Valenzband. $N_{(v)}^{\text{eff}}$ stellt die effektive Volumendichte der Transportzustände dar. Liegen Elektronen- und Löcherleitung simultan vor, tragen n- und p-Leitung additiv zur Gesamtleitfähigkeit bei:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (2.48)$$

Im Falle einer extrinsischen Dotierung bilden sich unterhalb und oberhalb von Leitungs- bzw. Valenzband sogenannte Donator- (bei n-Dotierung) oder Akzeptorniveaus (bei p-Dotierung) aus. Die Ladungsträgerdichte hängt für niedrige Temperaturen vom Abstand dieser Niveaus vom Leitungs- bzw. Valenzband ab.

n-Dotierung:
$$N_{(v)n}(T) = \sqrt{\frac{N_{(v)n}^{\text{eff}} \cdot N_{(v)D}}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{E_C - E_D}{2kT}\right] \quad (2.49a)$$

p-Dotierung:
$$N_{(v)p}(T) = \sqrt{\frac{N_{(v)p}^{\text{eff}} \cdot N_{(v)A}}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{E_A - E_V}{2kT}\right] \quad (2.49b)$$

$N_{(v)A}$ und $N_{(v)D}$ entsprechen den Zustandsdichten der Donatoren bzw. Akzeptoren.

Für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von Löchern (u_p) und Elektronen (u_n) ist analog zu Metallen bei nicht zu tiefen Temperaturen die Streuung an akustischen Phononen dominierend. Dies führt für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zu einer Abhängigkeit nach

$$u(T) \propto \frac{1}{T^{3/2}} \quad (2.50a)$$

Mit abnehmender Temperatur überwiegen immer mehr Streueffekte an ionisierten Störstellen, was zu einer Temperaturabhängigkeit von

$$u(T) \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (2.50b)$$

führt und für sehr tiefe Temperaturen, bei denen die Störstellen nicht mehr ionisiert werden können und eine Streuung an neutralen Defekten stattfindet, in eine Abhängigkeit nach

$$u(T) \propto \sqrt{T} \quad (2.50c)$$

übergeht.

Es ist allerdings zu bemerken, dass im Falle intrinsischer Leitung (bei hohen Temperaturen) und bei extrinsischer Leitung (bei tieferen Temperaturen) das exponentielle Ansteigen der Ladungsträgerdichte die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt.

2.3.3.3 Leitfähigkeit bei Hopping-Transport

Nach Gl. 2.41 ist im Falle von Hüpfprozessen die Beweglichkeit der Ladungsträger thermisch aktiviert. Der Faktor T^m ist nur für $E_H \approx kT$ zu berücksichtigen. Für Bereiche oberhalb der Raumtemperatur gilt deshalb für ein Hopping der kleinen Polaronen:

$$u(T) \propto \exp\left[-\frac{E_H}{kT}\right] \quad (2.51)$$

Dabei ist E_H gleich der Aktivierungsenergie für den Hopping-Prozess. Außer im Falle von Systemen mit teilweise besetzten Zuständen (Ladungstransfersalze oder hochdotierte Systeme) müssen Ladungsträger in unbesetzte Zustände angeregt werden, damit sie überhaupt zum Ladungstransport beitragen können. Für die Leitfähigkeit ergibt sich dann:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right] = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_H + E_T - E_F}{kT}\right] \quad (2.52)$$

Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_A enthält also den Anteil der Ladungsträgererzeugung ($E_T - E_F$) und der Ladungsträgerbeweglichkeit (E_H). E_T entspricht der Energie der Transportniveaus.

2.3.3.4 Leitfähigkeit im Davis-Mott-Modell

In diesem Modell dominieren, abhängig von der Temperatur, verschiedene Transportprozesse die elektrische Leitfähigkeit. Im Folgenden gilt $T_1 < T_2 < T_3$:

a) T_1 :

Bei sehr tiefen Temperaturen sind nur Zustände nahe der Fermienergie besetzt. Für Temperaturen, bei denen die thermische Energie kleiner ist als die Bandbreite des Störstellenbandes am Fermienergielevel ($kT < W$), findet der Ladungstransport durch ein **variable range hopping** zu weiter entfernten Gitterplätzen statt. Nach [MOT79] erhält man für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp\left[-\frac{B}{T^{1/4}}\right] \quad (2.53)$$

σ_1 und B sind Konstanten, die für tiefe Temperaturen als temperaturunabhängig angenommen werden können. Bei etwas höheren Temperaturen ($kT \approx W$) sind diese Hopping-Prozesse thermisch aktiviert und die Leitfähigkeit hängt exponentiell mit der Hoppingenergie zusammen:

$$\sigma = \sigma'_1 \cdot \exp\left[-\frac{E_H}{kT}\right] \quad (2.54)$$

Die Ladungsträgerdichte ist konstant. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist allein auf die Beweglichkeit zurückzuführen.

b) T_2 :

Bei weiterer Temperaturerhöhung können auch Zustände in den Bandausläufern besetzt werden und die Leitung findet durch ein **variable range hopping** zwischen Zuständen nahe E_A bzw. E_B statt (vgl. Abbildung 2-12). Es ergibt sich ein analoger Ausdruck zum thermisch aktivierten Hopping der kleinen Polaronen (vgl. Gl. 2.52). Für n-Leitung gilt:

$$\sigma = \sigma_{2,A} \cdot \exp\left[-\frac{E_H + E_A - E_F}{kT}\right] \quad (2.55a)$$

Besitzen Löcher eine höhere Beweglichkeit, findet die Leitung nahe E_B statt und in Gl. 2.55a muss E_A durch E_B ersetzt werden. Für p-Leitung gilt:

$$\sigma = \sigma_{2,B} \cdot \exp\left[-\frac{E_H + E_F - E_B}{kT}\right] \quad (2.55b)$$

c) T_3 :

Für sehr hohe Temperaturen dominiert die Leitung in den Bändern oberhalb von E_C bzw. unterhalb von E_V und es gelten die Gleichungen 2.47a bzw. 2.47b.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, unterscheiden sich die vorgestellten Transportmodelle vor allem in den Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerdichten und Ladungsträgerbeweglichkeiten. Da die spezifische Leitfähigkeit immer nur das Produkt aus beiden Faktoren erfasst (vgl. Gl. 2.45), ist über reine Leitfähigkeitsmessungen meist keine Aussage über den Ladungsträgertransportmechanismus möglich. Deshalb ist es notwendig, die beiden Beiträge voneinander zu separieren. Eine Möglichkeit besteht in der Messung der thermoelektrischen Kraft einer Probe, was in vielen Fällen Aussagen über die Ladungsträgerdichte und deren Temperaturabhängigkeit ermöglicht. Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen des dafür wichtigen Seebeck-Effekts vorgestellt.

2.3.4 Der Seebeck-Effekt

Werden zwei Seiten einer Probe auf unterschiedliche Temperaturen gebracht, so bildet sich zwischen ihnen eine elektrische Spannung aus, die sogenannte Thermospannung, auch thermoelektrische Kraft genannt. Das Auftreten von Thermospannungen wurde 1821 zum ersten Mal von Thomas Johann Seebeck (1770-1831) beobachtet. Der nach ihm benannte Effekt stellt eine klassische Methode zur Bestimmung des Leitungstyps in Halbleitern dar, denn er gibt wichtige Hinweise auf die Majoritätsladungsträger.

Physikalisch betrachtet ist die Ursache für den Seebeck-Effekt in einer Ladungsträgerdiffusion begründet, die durch einen thermisch induzierten Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Wird über einer Probe eine Temperaturdifferenz ΔT erzeugt, so bildet sich wegen der Verbreiterung der Ladungsträgerverteilung mit steigender Temperatur an der wärmeren Seite eine höhere Konzentration an freien Ladungsträgern aus. Die Ladungsträger mit der höchsten Beweglichkeit (Majoritätsladungsträger) diffundieren zur kalten Seite. Daraus resultiert ein Nettostrom, dessen Vorzeichen von der Polarität der Majoritätsladungsträger abhängt. Besitzen Elektronen die höchste Beweglichkeit (n-Leitung), so wird an der kälteren Seite ein negatives und an der warmen Seite ein

positives Potential aufgebaut (für p-Leitung genau umgekehrt). Diese Spannung ist dem Diffusionsstrom entgegengesetzt und wird als **Seebeck- oder Thermospannung** U_{SE} bezeichnet. Sie baut sich so lange auf, bis der Gesamtstrom gleich null ist.

2.3.4.1 Definition des Seebeck-Koeffizienten

Der Seebeck-Koeffizient ist definiert über die Seebeck-Spannung, die bei einer bestimmten Temperatur und für einen infinitesimal kleinen Temperaturgradienten auftritt:

$$S(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U_{SE}(T, \Delta T)}{\Delta T} \quad (2.56)$$

Das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten gibt direkten Aufschluss über den Leitungstyp, d.h. welche Ladungsträger den Hauptteil zum Stromfluss im Halbleiter beitragen. Bei n-Leitung besitzt $S(T)$ negatives, bei p-Leitung positives Vorzeichen.

Nach Fritzsche [FRI71] kann ein allgemeiner Ausdruck für den Seebeck-Koeffizienten theoretisch abgeleitet werden, welcher völlig unabhängig vom Leitungsmechanismus ist und bei dem das Vorzeichen von $S(T)$ nur davon abhängt, ob die für die Leitfähigkeit verantwortlichen Transportniveaus oberhalb oder unterhalb der Fermienergie liegen:

$$S(T) = -\frac{k}{e} \cdot \int \frac{(E_T - E_F)}{kT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad (2.57)$$

Dabei ist E_T die Energie des Transportniveaus und $\sigma(E)dE$ der Beitrag der Zustände im Energieintervall $E+dE$ zur Gesamtleitfähigkeit σ .

In Abbildung 2-13 ist der prinzipielle Aufbau für die praktische Messung der thermoelektrischen Kraft schematisch gezeigt. In Abhängigkeit der Temperaturen T_1 und T_2 bildet sich an den beiden Kontaktstellen eine Thermospannung aus, die sich aus der Summe der Thermospannungen von Probe und den elektrischen Zuleitungen zusammensetzt. Folglich stellt die gemessene thermoelektrische Kraft die Summe der Seebeck-Koeffizienten von Probe und Zuleitung dar:

$$S_{AB}(T) = S_A(T) + S_B(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U_{AB}(T, \Delta T)}{\Delta T} \quad (2.58)$$

Wählt man die Temperaturdifferenzen klein, damit die Seebeck-Koeffizienten im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant bleiben, vereinfacht sich Gleichung 2.58 zu:

$$S_{AB}(T) = \frac{U_{AB}(\bar{T}_{1,2})}{T_2 - T_1} \quad (2.59)$$

Diese Gleichung liefert die Messvorschrift für die praktische Durchführung von Seebeck-Messungen: Es wird die Thermospannung U_{AB} für verschiedene Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ um

eine mittlere Temperatur $\bar{T}_{1,2}$ mit einem hochohmigen Messgerät gemessen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperaturintervalle nur so groß gewählt werden, dass noch ein lineares Verhalten vorliegt. Aus der Steigung der Geraden $U_{AB} = f(1/\Delta T)$ erhält man den Seebeck-Koeffizienten S_{AB} bei $\bar{T}_{1,2}$.

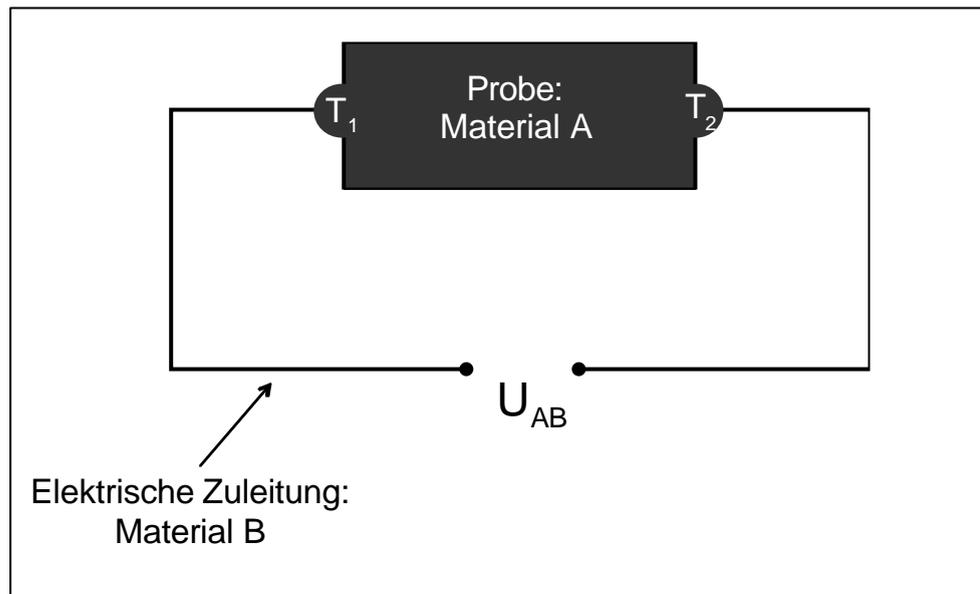


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung von Seebeck-Koeffizienten. Wird die Probe auf zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 gebracht, so stellt sich zwischen den beiden Kontakten eine Thermospannung U_{AB} ein, die der Diffusion von Ladungsträgern von der wärmeren zur kälteren Seite entgegenwirkt, bis im Gleichgewicht der Gesamtstrom null ist.

Bei bekannter Thermokraft des Kontaktmaterials (S_A) kann nach Gl. 2.58 die Thermokraft der Probe (S_B) bestimmt werden. Die elektrischen Zuleitung und Kontakte bestehen meist aus edlen Metallen wie Cu, Ag oder Au, deren Seebeck-Koeffizienten für verschiedene Temperaturen tabelliert sind (siehe z. B. [HEI61]). Bei der Untersuchung von Halbleitern kann jedoch in erster Näherung auf diese Korrektur verzichtet werden, da ihre Seebeck-Koeffizienten um 2-3 Größenordnungen höher liegen als die der Metalle (vgl. 2.3.3.2 und 2.3.3.4).

Ausgehend von Gl. 2.57 können die Zusammenhänge für die in 2.3.1 vorgestellten Transportmodelle abgeleitet werden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

2.3.4.2 Seebeck-Koeffizienten bei Breitbandhalbleitern

Im Falle von intrinsischen Halbleitern lässt sich der Abstand zwischen dem Fermienergielevel und den am Ladungstransport beteiligten Zuständen im Leitungs- bzw. Valenzband aus der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten ermitteln:

$$\text{n-Leitung:} \quad S_n(T) = -\frac{k}{e} \cdot \left[\frac{E_C - E_F(T)}{kT} + A_C \right] \quad (2.60a)$$

$$\text{p-Leitung:} \quad S_p(T) = \frac{k}{e} \cdot \left[\frac{E_F(T) - E_V}{kT} + A_V \right] \quad (2.60b)$$

Vergleicht man diese Zusammenhänge mit den Gleichungen 2.47a-b, wird ersichtlich, dass der Seebeck-Koeffizient in diesen Fällen ein Maß für die Ladungsträgerkonzentration darstellt; je kleiner sein Betrag, umso höher die Dichte an frei beweglichen Ladungsträgern. Die Konstanten A_C und A_V berücksichtigen verschiedene Streueffekte, die schon in 2.3.2.2 besprochen wurden. Es ergeben sich folgende typische Werte für $A_{C/V}$:

- Für Streuung an akustischen Phononen (hohe Temperaturen) ist $A = 2$.
- Bei Streuprozessen an ionisierten Störstellen (tiefere Temperaturen) ist $A = 4$.

Liegt in intrinsischen Halbleitern sowohl n- als auch p-Leitung vor, kann der Seebeck-Koeffizient über

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (2.61)$$

ausgedrückt werden und es ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit [GUT83]:

$$S(T) = \frac{k}{e} \cdot \left[\left(\frac{1-b}{1+b} \right) \frac{E_C - E_V}{2kT} + \ln \left(\frac{N_{(v)n}^{\text{eff}}}{N_{(v)p}^{\text{eff}}} \right) \right] \quad (2.62)$$

mit b als Verhältnis der Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten ($b = u_n/u_p$) und $N_{(v)n/p}^{\text{eff}}$ als effektive Volumenzustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband.

In nicht zu großen Temperaturintervallen, in denen die Fermienergie noch als temperaturunabhängig angenommen werden kann, erhält man also einen reziproken Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient und Temperatur. Die thermoelektrische Kraft von intrinsischen, kovalenten oder ionischen Halbleitern liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung von 1 bis 2 mV/K. Dotierungen führen zu einer Verringerung der Energiebarriere für die Ladungsträgererzeugung und somit zu einem kleineren Seebeck-Koeffizienten. Für Phosphor dotiertes a-Si beträgt die thermoelektrische Kraft bei Raumtemperatur je nach Dotiergrad zwischen 0,4 und 0,8 mV/K [JON77].

2.3.4.3 Seebeck-Koeffizienten bei Hopping-Transport

Wie in 2.3.2.3 erwähnt, müssen auch bei Hopping-Leitung in den meisten Fällen zunächst Ladungsträger in unbesetzte Zustände thermisch angeregt werden, damit sie zur Leitfähigkeit beitragen können. Der Seebeck-Koeffizient enthält nur den Anteil der Ladungsträgererzeugung und kann geschrieben werden als:

$$S(T) = -\frac{k}{e} \cdot \left[\frac{E_T - E_F(T)}{kT} + A \right] \quad (2.63)$$

mit E_T als Energie des Transportniveaus und A als temperaturunabhängiger Konstante. Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten hängt von der Differenz $E_T - E_F$ ab und liegt in den meisten Fällen ebenfalls im Bereich von wenigen mV/K. Analog zur Temperaturabhängigkeit bei Breitbandhalbleitern hängt die thermoelektrische Kraft auch in diesem Fall reziprok von der Temperatur ab.

2.3.4.4 Seebeck-Koeffizienten im Davis-Mott-Modell

Für die drei Transportprozesse, die im Davis-Mott-Modell den Ladungsträgertransport bei verschiedenen Temperaturen dominieren, gelten folgende Zusammenhänge:

a) T_1 :

Bei sehr tiefen Temperaturen findet der Ladungsträgertransport am Fermi-niveau durch ein **variable range hopping** statt. Dieser Fall ist sehr ähnlich zur Bandleitung bei Metallen. Für Metalle gilt folgender Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient und Temperatur:

$$S(T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.64)$$

Im Gegensatz zu Halbleitern nimmt hier die Thermokraft mit steigender Temperatur zu. Für ungeordnete halbleitende Systeme ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Nach Overhof [OVE75] gilt für das **variable range hopping** am Fermi-niveau:

$$S(T) = \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2}{e} \cdot \sqrt{B} \cdot T \cdot \left[\frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.65)$$

B ist definiert über Gleichung 2.53.

Beiden Gleichungen ist gemeinsam, dass S mit steigender Temperatur zunimmt. Zum Absolutwert der Thermokraft tragen allerdings nur Beiträge aufgrund der Asymmetrie der Verteilungsfunktion bei, die zu Werten von weniger als 10 μ V/K führen.

Für ein thermisch aktiviertes Hopping an der Fermienergie, das bei etwas höheren Temperaturen ebenfalls zur Leitung beiträgt, nimmt S ebenfalls mit der Temperatur zu und $S \rightarrow \infty$ für $1/T \rightarrow 0$ [MOT79].

b) T_2 :

Bei höheren Temperaturen findet die Leitung durch Hopping-Prozesse zwischen lokalisierten Zuständen in den Bandausläufern statt und für den Seebeck-Koeffizienten erhält man analog zu Gleichung 2.63

$$S(T) = -\frac{k}{e} \cdot \left[\frac{E_A - E_F(T)}{kT} + A \right] \quad (2.66)$$

E_A entspricht der Energie der lokalisierten Zustände (vgl. Abbildung 2-12). Die Konstante A nimmt für diesen Fall den Wert 1 an.

c) T_3 :

Für sehr hohe Temperaturen dominiert die Leitung in den Bändern oberhalb von E_C bzw. unterhalb von E_V und für den Seebeck-Koeffizienten gelten die Zusammenhänge analog zu denen für Breitbandssysteme (Gl. 2.60a-b).

Im Davis-Mott-Modell lässt sich der Mechanismus für Hopping-Leitung in den Bandausläufern (T_2) von der Leitung in ausgedehnten Zuständen (T_3) durch einen Vergleich der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit ($E_{a\sigma}$) und des Seebeck-Koeffizienten (E_{aS}) unterscheiden. Im Falle der Hopping-Leitung ist die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit aufgrund einer thermisch aktivierten Beweglichkeit um den Betrag der Hopping-Energie E_H größer als die Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten:

$$E_{a\sigma} = E_{aS} + E_H \quad (2.67)$$

Bei Bandleitung sind beide Aktivierungsenergien identisch.

2.3.4.5 Seebeck-Koeffizienten im Hubbard-Modell

Bei Systemen, in denen der elektrische Ladungstransport in sehr schmalen Bändern (Bandbreite $W < kT$) stattfindet, so dass die Transportzustände energetisch nahe beieinander liegen, kann, ausgehend vom Hubbard-Modell [HUB63], die thermoelektrische Kraft theoretisch abgeleitet werden [CHA76]. Behandelt man die Ladungsträger zunächst als spinlose Fermionen, ohne Berücksichtigung von Coulomb-Wechselwirkungen, so ist die Korrelation ihrer Bewegung einzig und allein über den Fermionencharakter bestimmt (Transportzustände dürfen immer nur von einem Teilchen besetzt werden). Dies führt zur sogenannten **Heikes-Formel**:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k}{e} \cdot \ln \left[\frac{1-\rho}{\rho} \right] \quad (2.68)$$

In diesem Grenzfall wird der Seebeck-Koeffizient temperaturunabhängig und hängt nur noch vom Verhältnis ρ der besetzten Zustände zur Gesamtzahl an Transportzuständen ab, wobei ρ gleich 1 wird, wenn jeder Zustand von zwei Elektronen besetzt ist. Wird der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen und Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern mit berücksichtigt, so kann Gleichung 2.68 erweitert werden zu:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k}{e} \cdot \ln \left[\frac{2(1-\rho)}{\rho} \right] \quad (2.69a)$$

Dies gilt für den Fall starker intramolekularer Elektron-Elektron-Abstoßung ($kT \ll U_0$). Treten zusätzlich auch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen auf, ist also die intramolekulare (U_0) und die intermolekulare Coulomb-Abstoßung (U_1) viel größer als die thermische Energie kT , so ergibt sich für die thermoelektrische Kraft:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k}{e} \cdot \ln \left[\frac{2(1-2\rho)^2}{\rho(1-\rho)} \right] \quad (2.69b)$$

Auf der Grundlage dieses Modells konnten die temperaturunabhängigen Messergebnisse des Seebeck-Koeffizienten an diversen Ladungstransfersalzen des Tetracyanochinodimethan (TCNQ) bei Temperaturen oberhalb von etwa 150K erklärt werden. Diese Ladungstransfersalze besitzen ein sehr schmales Transportband, in dem Zustände nur partiell besetzt sind. Theoretische Berechnungen sowohl des Temperaturverlaufs des Seebeck-Koeffizienten als auch des Absolutwertes für verschiedene TCNQ-Salze stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment [KWA76a] [KWA76b].

2.4 Quantentheoretische Beschreibung von Molekülen

Heutzutage existiert eine Vielzahl an quantenmechanischen Verfahren, die es erlauben, Moleküle und deren Eigenschaften theoretisch zu beschreiben. Diese Methoden liefern Information über die geometrische Struktur und Gesamt- bzw. Orbitalenergien von Molekülen sowie Eigenschaften wie Dipolmoment, Polarisierbarkeit, NMR-Kopplungskonstanten, etc.. Für die Beschreibung der elektronischen Struktur eines quantenmechanischen Systems muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein N -Teilchen System gelöst werden. Methoden, die zumindest theoretisch eine exakte Lösung erlauben, ohne dabei Parameter aus experimentellen Daten zu benutzen, werden allgemein als *ab initio* Methoden bezeichnet, im Gegensatz zu den sog. *semiempirischen* Verfahren. Letztere stellen einen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Rechengenauigkeit dar, da gegenüber den *ab initio* Methoden die Anzahl an Zweielektronenintegralen (diese skaliert in Hartree-Fock-Rechnungen mit der 4. Potenz der Basisfunktionen) durch gewisse Näherungen reduziert wird. Um den dabei gemachten Fehler zumindest teilweise wieder zu kompensieren, werden bestimmte Integrale parametrisiert, indem sie an experimentelle Daten angepasst werden.

Die in dieser Arbeit verwendete **Dichtefunktionaltheorie (DFT)** kann sowohl als eine *ab initio* als auch als *semiempirische* Methode betrachtet werden, da sie zum einen eine Theorie darstellt, die prinzipiell in der Lage ist, die Gesamtenergie eines N -Teilchen-Systems exakt zu berechnen, auf der anderen Seite aber die dazu benötigten exakten Austausch- und Korrelationsfunktionale (s.u.) oft nicht bekannt sind und deshalb über eine Anpassung an experimentelle Daten angenähert werden müssen. Die Dichtefunktionalmethode wurde aus folgenden Gründen für die theoretische Beschreibung der hier behandelten Systeme gewählt:

- 1) Bei DFT-Methoden werden explizit Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigt. In semiempirischen Verfahren werden diese Effekte oft unterbewertet. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde (vgl. 2.2.3.3), ist die Elektronenkorrelation für den Vergleich von theoretischen berechneten mit experimentell bestimmten Orbitalenergien äußerst wichtig. Ferner trägt die Korrelationsenergie zwar nur einen geringen Prozentsatz (meist $< 1\%$) zur Gesamtenergie eines Moleküls bei, macht sich aber bei der Betrachtung von relativen Energiebeträgen (Wechselwirkungsenergien) deutlich bemerkbar. Wechselwirkungsenergien zwischen Molekülen oder zwischen Atomen und Molekülen können genauer berechnet werden, wenn Elektronenkorrelation mit berücksichtigt wird.
- 2) Im Vergleich zu reinen *ab initio* Verfahren kann durch den DFT-Ansatz vor allem bei elektronenreichen Systemen und bei Verwendung von großen Basissätzen der Rechenaufwand drastisch reduziert werden (Skalierung mit $\leq N^3$, N = Zahl der Basisfunktionen).
- 3) In der Literatur finden sich hervorragende Ergebnisse von DFT-Rechnungen an Systemen, welche den in dieser Arbeit betrachteten Alkalimetall/PTCDA-Komplexen sehr ähnlich sind. Auf DFT-Basis theoretisch berechnete Dipolmomente, Bindungsenergien und geometrische Strukturen für Na-Komplexe des 8-Hydroxychinolin werden in [ZHA00] beschrieben. Salaneck und Mitarbeiter haben gezeigt, dass mit der B3LYP-DFT Methode die elektronische Zustandsdichte von Alq₃-Komplexen mit Kalium sehr gut simuliert werden kann [JOH99].

Im Folgenden sollen die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie und speziell der hier verwendeten B3LYP-Methode kurz vorgestellt werden (eine ausführlichere Beschreibung findet man z.B. in [JEN99]).

Die Grundlage für die moderne Dichtefunktionaltheorie stellt das Theorem von Hohenberg und Kohn dar, welches besagt, dass die Grundzustandsenergie eines Systems vollständig durch die Elektronendichte ρ bestimmt ist. Dabei ist das Ziel der DFT-Methoden, geeignete Funktionale zu entwickeln, welche die Elektronendichte mit der Gesamtenergie verknüpfen. Analog zur Wellenmechanik kann das Energiefunktional der Gesamtenergie $E_{\text{tot}}[\rho]$ in Funktionale der kinetischen Energie $T[\rho]$, der Elektron-Kern-Anziehung $E_{\text{ne}}[\rho]$ und der Elektron-Elektron-Abstoßung $E_{\text{ee}}[\rho]$ aufgeteilt werden.

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.70)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann noch weiter unterteilt werden in einen Coulomb- und einen Austausch-Korrelations-Term $J[\rho]$ bzw. $K[\rho]$. Für $E_{\text{ne}}[\rho]$ und $J[\rho]$ können die klassischen Ausdrücke (vgl. [JEN99]) verwendet werden. Die Beschreibung der anderen Funktionale basiert auf dem *KOHN-SHAM (KS) Formalismus*. Die Grundidee dabei ist, dass die kinetische Energie in zwei Anteile aufgespalten wird, von denen der eine unter der Annahme nicht wechselwirkender Elektronen wie in der Wellenmechanik exakt berechnet werden kann. Diesen Anteil erhält man analog zur Wellenmechanik aus der Berechnung einer Slater-Determinanten, weshalb auch der Index S verwendet wird ($T_{\text{S}}[\rho]$). Der zweite Teil, der durch die Wechselwirkung der Elektronen bestimmt ist, wird zum Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ zusammengefasst und es ergibt sich für die Gesamtenergie der allgemeine Ausdruck

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.71)$$

Das Hauptproblem der DFT ist es, geeignete Ausdrücke für den Austausch-Korrelations-Term zu finden. Genau darin unterscheiden sich auch die verschiedenen Dichtefunktionalmethoden. Hat man nun ein solches Funktional gefunden, ist die Bestimmung der Gesamtenergie des Systems ähnlich zum Vorgehen in der Hartree-Fock Theorie. Ziel ist es, einen Satz von orthogonalen Orbitalen zu finden, die die Gesamtenergie minimieren. Dies führt über die Lagrange Multiplikatorenmethode zu Einelektronen-Eigenwertgleichungen, den sog. Kohn-Sham Gleichungen:

$$\mathbf{h}_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.72)$$

Die Wellenfunktionen ϕ_i werden als Kohn-Sham Orbitale bezeichnet, ε_i sind die Energieeigenwerte dieser Orbitale. Der Hamilton-Operator \mathbf{h}_{KS} setzt sich aus dem Anteil der kinetischen Energie und einem Operator für eine effektive potentielle Energie zusammen, welcher wiederum aus Operatoren für die Elektron-Kern-Wechselwirkung, die reine Elektron-Elektron-Coulombwechselwirkung sowie die Korrelations- und die Austauschwechselwirkung besteht.

$$\mathbf{h}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \quad (2.73a)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.73b)$$

Wenn das exakte Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ und somit der entsprechende Energieoperator $V_{xc}(r)$ bekannt wäre, würde die DFT also in der Lage sein, das N-Teilchen-Eigenwertproblem exakt zu lösen. Praktisch können aber nur Näherungen gemacht werden, die je nach Methode und betrachtetem System unterschiedlich gute Ergebnisse liefern.

Die in dieser Arbeit verwendete B3LYP-Methode verwendet für den Austauschterm in $E_{xc}(\rho)$ ein *Becke-3-Parameterfunktional*. Dabei wird die Austauschenergie $E_x(\rho)$ als eine Kombination von Austauschfunktionalen der lokalen Spindichtenäherung (LSDA), der gradientenkorrigierten Spindichte (z.B. B88) und des exakten Hartree-Fock Austauschfunktionalen angesetzt:

$$E_x^{B3} = (1-a) \cdot E_x^{LSDA} + a \cdot E_x^{exakt} + b \cdot E_x^{B88} \quad (2.74)$$

Die Parameter a und b wurden darin durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt.

Bei der LSDA-Näherung wird die lokale Elektronendichte an den einzelnen Atompositionen innerhalb eines Molekül als homogenes Elektronengas angenommen und zwischen den Atomen interpoliert. Diese Näherung führt dazu, dass die Austauschenergie oft um bis zu 10% unterbewertet wird, während der Beitrag der Elektronenkorrelation meist überschätzt wird. Eine Verbesserung stellt die gradientenkorrigierte Spindichtenäherung dar. Bei dieser Methode werden das Austauschfunktional und das Korrelationsfunktional als Funktion sowohl der Elektronendichte als auch des Dichtegradienten angesetzt.

Zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation ($E_c(\rho)$) wird im Falle der B3LYP-Methode ein Funktional nach *Lee, Yang und Parr (LYP)* verwendet, das ebenfalls durch Anpassung an experimentelle Daten parametrisiert ist (für Details siehe [JEN99]). So ergibt sich also für das Austausch-Korrelations-Funktional der B3LYP Methode folgender Ausdruck:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a) \cdot E_x^{LSDA} + a \cdot E_x^{exakt} + b \cdot E_x^{B88} + E_c^{LYP} \quad (2.75)$$

KAPITEL 3

Experimentelles

Inhalt:

3.1	Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA	67
3.1.1	Reinigung des Rohmaterials	67
3.1.2	Massenspektrometrische Reinheitskontrolle	68
3.2	Oberflächenanalytische Methoden	68
3.2.1	Photoelektronenspektroskopie	68
3.2.2	UV-VIS Spektroskopie	70
3.2.3	Rasterkraftmikroskopie (SFM)	71
3.3	Probenpräparation	71
3.3.1	Herstellung der Proben für XPS/UPS-Untersuchungen.....	71
3.3.2	Probenpräparation für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen.....	72
3.3.3	Probenpräparation für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen.....	73
3.4	Leitfähigkeits- und Seebeck-Messungen	74
3.4.1	UHV-Apparatur für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung.....	74
3.4.2	UHV-Apparatur für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen.....	76

3 Experimentelles

3.1 Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA

3.1.2 Reinigung des Rohmaterials

Die Reinigung des PTCDA-Rohmaterials erfolgte durch thermische Gradientensublimation im Hochvakuum (HV) bei einem Druck von 10^{-7} mbar. Dazu wird eine etwa 30 cm lange Quarzglassublimille verwendet (Innendurchmesser: 35 mm), die an ihrem offenen Ende über einen UHV-Flansch (CF35) und ein VAT-Ventil an einen Vakuum-Pumpstand angeschlossen ist. Am anderen Ende (geschlossen) wird ein Keramikscheffchen mit mehreren Gramm des Rohmaterials positioniert. Mittels eines Röhrenofens, der über 3 PID-Temperaturregler (Eurotherm) unabhängig voneinander geheizt werden kann, wird über die gesamte Länge der Sublimille ein definierter Temperaturgradient eingestellt. Die Temperatur der Sublimille in den 3 Heizzonen wird durch Ni/NiCr-Thermoelemente, die auf der Außenseite angebracht sind, kontrolliert. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur an der Position des zu reinigenden Rohmaterials nicht zu schnell erhöht wird, um eine unerwünschte PTCDA-Hydrolyse und Polymerisation durch Spuren von Restwasser (führt zu sehr schlechten Ausbeuten) so weit wie möglich zu unterdrücken. Deshalb wird die Temperatur über mehrere Tage hinweg sehr langsam bis knapp unter die Sublimationstemperatur von PTCDA (280°C) erhöht. Dabei stellt man zunächst noch keinen Temperaturgradienten ein, sondern heizt die Sublimille gleichmäßig. Erst ab der Sublimation des PTCDA wird der Temperaturgradient so eingestellt, dass in der Mitte der Sublimille (an der Stelle, an der das PTCDA wieder kondensiert) eine konstante Temperatur von 250°C gehalten wird und man die Temperatur am geschlossenen Ende sukzessive erhöht. Dieser Prozess wird ebenfalls so langsam wie möglich durchgeführt (über mehrere Tage hinweg), um mögliche Verunreinigungen, die erst bei der Sublimation des PTCDA freigesetzt werden, so effektiv wie möglich zu entfernen. Bei Erreichen einer Sublimationstemperatur von 340°C wird diese Temperatur noch über 2 Tage gehalten, bevor die Sublimation beendet wird. Durch das VAT-Schiebeventil kann die Sublimille unter Vakuum vom Pumpstand abgekoppelt und zur weiteren Verarbeitung des sublimierten Materials in eine Glove-Box überführt werden.

In der Glove-Box wurde anschließend eine Effusionszelle mit sublimiertem Material befüllt, sofort an die zur Schichtpräparation verwendete UHV-Apparatur angeflanscht und langsam auf 250°C hochgeheizt. Bei dieser Temperatur kann das organische Material im UHV stabil gelagert werden, wobei gleichzeitig die Kontamination mit Restgasen minimiert wird.

3.1.3 Massenspektrometrische Reinheitskontrolle

Die Untersuchung der Reinheit des verwendeten PTCDA wird mit Hilfe der Massenspektrometrie in einer UHV-Kammer durchgeführt (Basisdruck $1 \cdot 10^{-9}$ mbar). Dabei wird das organische Material durch sukzessives Hochheizen einer Effusionszelle zur Sublimation gebracht. Zur Temperatursteuerung dient ein PID-Regler (Eurotherm) mit Netzgerät sowie ein Thermoelementanschluss (Ni/NiCr). Nach Erhöhung der Effusionszellentemperatur um 10°C wird jeweils ein Massenspektrum bei konstanter Temperatur gemessen.

Der Molekularstrahl aus der Effusionzelle tritt senkrecht zum Elektronenstrahl und senkrecht zur Ablenkrichtung in die Ionisationskammer des Massenspektrometers ein. Auf diese Weise wird verhindert, dass nicht ionisierte Teilchen in das Quadrupolfeld gelangen können. Das verwendete Massenspektrometer (Balzers QMG 420) kann Ionen mit einem Ladungs/Masse-Verhältnis (m/z) von 0 bis 2000 detektieren. Eine ausführlichere Beschreibung der Apparatur findet man in [OET94a].

3.2 Oberflächenanalytische Methoden

3.2.2 Photoelektronenspektroskopie

3.2.2.1 Ultrahochvakuum-(UHV)-Apparatur

Die für die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen verwendete UHV-Apparatur besteht aus drei voneinander durch VAT-Ventile getrennte Vakuumkammern. Die Basisdrücke betragen in der Schleusenkammer $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, in der Präparationskammer $5 \cdot 10^{-10}$ mbar und in der Analysenkammer $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage mit den wichtigsten Komponenten. Nach Herstellung der Probe in der Präparationskammer durch thermisches Verdampfen aus einer Effusionszelle lässt sich diese durch einen Linearmanipulator ohne Luftkontakt in die Analysenkammer transferieren. Dort befinden sich die Röntgen- und UV-Quelle für XPS und UPS. Die Probe kann somit in-situ spektroskopisch untersucht werden. In der Analysenkammer wird die Probe durch einen drehbaren x,y,z-Präzisionsmanipulator in der gewünschten Orientierung relativ zu Strahlungsquelle und zum Detektor positioniert. Dadurch sind prinzipiell auch winkelabhängige Messungen möglich.

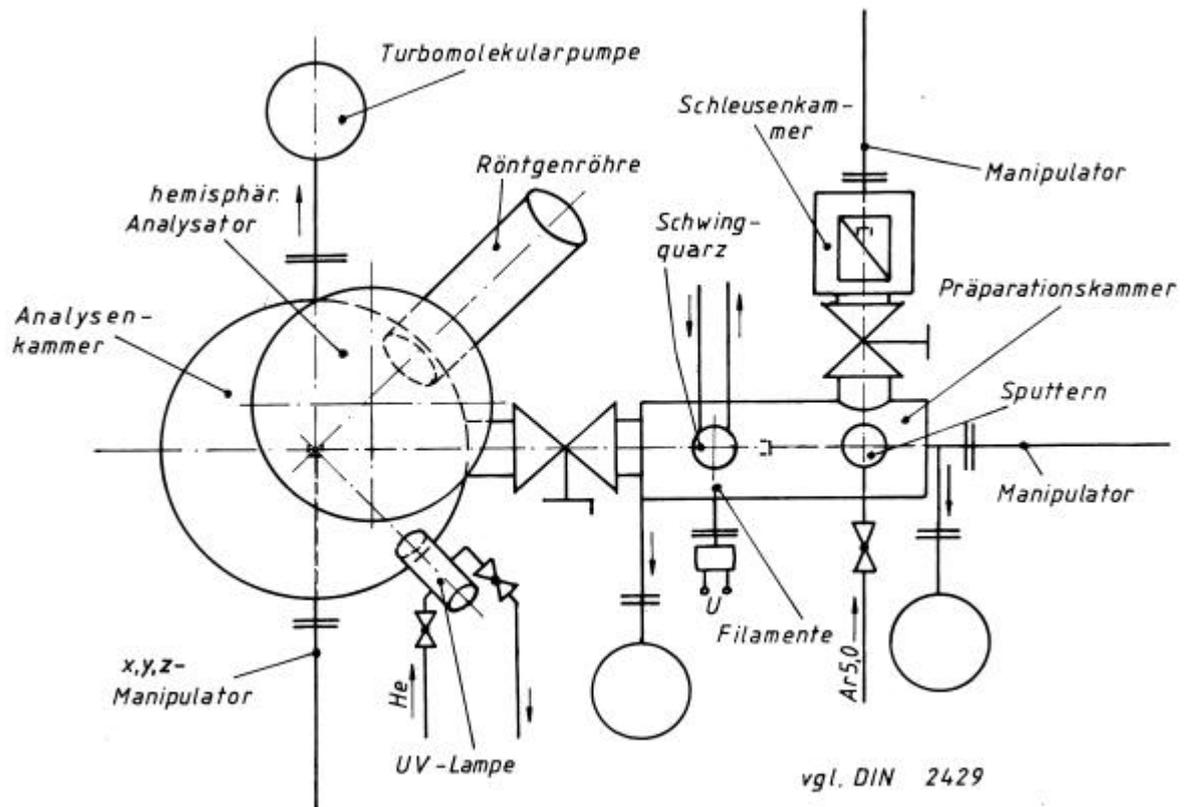


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der für die Photoelektronenexperimente verwendeten UHV-Apparatur.

3.2.2.2 Spektrometer und apparative Parameter

Die Aufnahme der XP-Spektren erfolgte mit einer MgK_{α} -Strahlungsquelle (Doppelanode mit Mg- und Al-Target) bei einer Primärenergie von 1253,6 eV. Alle Spektren wurden mit einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (OMICRON EA-125HR) im Messmodus konstanter Pass-Energie aufgenommen. Für die Übersichtsspektren wurde eine Pass-Energie von 50 eV und für die Einzelspektren mit höherer Energieauflösung eine Pass-Energie von 20 eV verwendet. Das Auflösungsvermögen wurde anhand der Halbwertsbreite (FWHM) des $Ag3d_{5/2}$ -Peaks zu 0,9 eV (Pass-Energie 20 eV) bzw. 1,6 eV (Pass-Energie 50 eV) bestimmt. Die Kalibration der Energieskala erfolgte durch Vergleich der Bindungsenergien von fünf gemessenen Pt-Rumpfemissionen mit Literaturwerten [WAG78].

Satellit-Nr.	Verschiebung [eV]	Intensität [% des Hauptpeaks]
1	8,4	8,0
2	10,2	4,1
3	17,5	0,55

Tabelle 3-1: Satellitenlinien für MgK_{α} -Strahlung. Im XP-Spektrum führt dies zum Auftreten von Emissionen, die mit der angegebenen relativen Intensität um einen definierten Energiebetrag zum Primärpeak verschoben sind.

Für quantitative Untersuchungen wurden die Rohspektren bzgl. der MgK_{α} -Satelliten korrigiert und der Untergrund mit Hilfe der Auswertesoftware *PConvertit!* [RUM99] nach der Methode von Shirley [SHE83] subtrahiert. Die Satellitensubtraktion für MgK_{α} -Strahlung erfolgte mit den in Tabelle 3-1 aufgeführten Werten. Zur Bestimmung von Stöchiometrieverhältnissen wurden die gemessenen Intensitäten mit der Analysatortransmissionsfunktion und der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen korrigiert (für Details siehe 2.2.2.2).

Für die Messung der UP-Spektren wurde als Strahlungsquelle eine Helium-Gasentladungslampe verwendet, die abhängig vom Druck in der Entladungszone He-I Strahlung mit einer Photonenenergie von 21,22 eV bzw. He-II Strahlung mit 40,81 eV liefert. Das Auflösungsvermögen wurde anhand der Fermikante einer frisch gesputterten Platinfolie (Heraeus, Reinheit > 99,99%) zu 90 meV bestimmt. Während der Messung wurde an die Probe eine Bias-Spannung von -6 V bei He-II und sowohl -6 V als auch -7 V bei He-I angelegt. Letzteres erlaubt es, anhand der Differenz der Einsatzkanten bei verschiedenen Bias-Spannungen eine homogene Erdung der Probe und die Konstanz der Bias-Spannung zu überprüfen. Die Lage der Fermienergie auf der Energieskala wurde an einer Platin-Folie bestimmt, die auf dem gleichen Potential liegt wie die Probe.

3.2.3 UV-VIS Spektroskopie

UV-VIS Absorptionsspektren an den im UHV aufgedampften PTCDA-Filmen wurden mit einem Zweistrahlenspektrometer *Lambda 2* der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Alle Spektren sind bei Raumtemperatur in Transmissionsgeometrie und unter Verwendung eines Polarisationsfilters zwischen Lichtquelle und Probe gemessen worden. Eine spezielle Probenhalterung ermöglicht verschiedene Orientierung der Probe relativ zum einfallenden Lichtstrahl und erlaubt somit die Aufnahme von winkelabhängigen Spektren. Alle Spektren wurden gegen Luft als Referenz aufgenommen.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von aufgedampften PTCDA-Schichten diente ein *Nanoscope Multimode AFM* (Digital Instruments) mit einer *Nanoscope IIIa* Controller-Elektronik. Dieses SFM ist mit einem "100µm-Scanner" (AS-130JV) ausgestattet, der maximale Rasterbereiche von 125 µm x 125 µm und einen maximalen z-Hub von 5 µm erlaubt. Alle Abbildungen erfolgten im Tapping-Modus (vgl. 2.1.1.4) an Luft und unter Verwendung von Si-Cantilevern (Resonanzfrequenz ca. 300 kHz). Zur Bildbearbeitung wurden die Rohdaten mit der Software *Nanoscope IIIa* Version 4.22r2 (Digital Instruments) verarbeitet. Bei allen Abbildungen wurde das Bild der Rohdaten mit einer Funktion erster Ordnung geglättet. Dabei wird für jede Rasterlinie ein Polynom erster Ordnung berechnet und von den Rohdaten der entsprechenden Linie abgezogen. Dadurch wird zum einen ein eventueller Offset zwischen zwei benachbarten Rasterlinien und zum anderen die Neigung der gesamten Probe eliminiert.

3.3 Probenpräparation

3.3.2 Herstellung der Proben für XPS/UPS-Untersuchungen

Die Präparation der PTCDA-Filme für die Photoelektronenspektroskopie erfolgte durch thermisches Aufdampfen im UHV in der oben beschriebenen Apparatur auf einen auf Raumtemperatur gehaltenen HOPG-Kristall (s.u.). Die Aufdampfrate wurde mit einem Schwingquarz kontrolliert, welcher in die Position gefahren werden kann, in welcher sich die Probe während des Aufdampfens befindet. Der Schwingquarz wurde durch vergleichende Schichtdickenmessungen mit dem SFM kalibriert. Über die Aufdampfrate und die Aufdampfdauer kann damit die Dicke der aufgedampften Schicht bestimmt werden. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden 50 nm dicke Schichten hergestellt. In Tabelle 3-2 sind typische Aufdampfparameter zusammengefasst.

Als Substrat wurde ein frisch abgezogener HOPG-Kristall (10 mm x 10 mm) verwendet, welcher in der Präparationskammer über Nacht bei 400°C ausgeheizt wurde, um die Oberfläche von möglichen Adsorbaten zu befreien. Die Reinheit wurde mittels XPS kontrolliert, wobei als Reinheitskriterium die völlige Abwesenheit von Sauerstoff und ein symmetrischer C1s-Peak herangezogen wurde.

Temperatur der Effusionszelle ϑ [°C]	Druck in Präparationskammer p [mbar]	Aufdampftrate [$\text{\AA}/\text{min.}$]
272	$9,4 \cdot 10^{-10}$	0
289	$1,5 \cdot 10^{-9}$	1
305	$2,9 \cdot 10^{-9}$	2,5
317	$5,0 \cdot 10^{-9}$	6
324	$6,5 \cdot 10^{-9}$	10

Tabelle 3-2: Typische Präparationsparameter beim Herstellen einer PTCDA-Schicht für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen in der in Abbildung 3-1 gezeigten Apparatur.

Die Dotierung der in-situ hergestellten PTCDA-Schichten erfolgte ebenfalls in der in Abbildung 3-1 gezeigten Präparationskammer. Auf die organische Schicht wird schrittweise Natrium bzw. Cäsium aufgedampft, welches in einer SAES-getter-source in situ hergestellt wird. Das Funktionsprinzip der SAES-getter-source beruht auf einer thermischen Zersetzung des Alkalimetallchromats (Na_2CrO_4 bzw. Cs_2CrO_4), wobei als Reduktionsmittel ein Gemisch aus 84 % Zr und 16 % Al dient. Die aufgedampfte Menge Alkalimetall wurde wie beim PTCDA mit einem Schwingquarz kontrolliert. Der Dotiergrad der Schicht wurde durch Vergleich der Peakflächen aus XPS-Messungen nach Satellitenkorrektur und Untergrundsubtraktion bestimmt (z.B. Fläche von Na1s/C1s und Na1s/O1s), wobei zusätzlich die Transmissionsfunktion des Analysators und die mittlere freie Weglänge der Elektronen berücksichtigt wurde. Um den Einfluss von Luft zu studieren, wurden maximal dotierte Schichten für fünf Minuten der Raumluft ausgesetzt (Reinraumbedingungen).

3.3.3 Probenpräparation für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen

Die Präparation sowohl der Probe als auch der Ca-Elektroden erfolgte durch thermische Verdampfung im UHV (Aufdampfparameter analog zu Tabelle 3-2). Zur Bestimmung der jeweiligen Aufdampftraten und somit der Schichtdicken wurde ein Schwingquarz (LH Inficon) verwendet. Als Substrat diente flammenpoliertes Quarzglas (Suprasil) mit den Maßen 20 mm x 20 mm x 1 mm, das zuvor in Piranha-Lösung (30 : 70-Mischung von H_2O_2 (30%) und konzentrierter H_2SO_4 (95%)) 12 Stunden gereinigt wurde. Dieses Substrat wurde mit Silberlot auf einen massiven Probenhalter aus Aluminium aufgeklebt. Nach Einschleusen des Substrats in die UHV-Kammer (vgl. 3.4.1) wurde zur weiteren Reinigung der Probenhalter bei $T = 200^\circ\text{C}$ ausgeheizt (12 h). Anschließend erfolgte die Präparation der Elektroden durch Knudsenverdampfung von Calcium (Heraeus). In Abbildung 3-2 links ist die hierbei verwendete Aufdampfgeometrie dargestellt.

Die Präparation der dotierten PTCDA-Schichten ($d = 100$ nm) erfolgte entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 3.3.1. Um eine Schicht mit definierten Abmessungen zu erhalten, wurde eine Aufdampfmaske verwendet. Die so präparierte Geometrie ist auf der rechten Seite in Abbildung 3-2 dargestellt. Sämtliche Aufdampfschritte und die anschließende Vermessung der Probe wurden unter UHV-Bedingungen ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt durchgeführt. Die Bestimmung der Dotierkonzentration erfolgte im Anschluss an die Leitfähigkeitsmessungen über eine XPS-Messung in der Analysenkammer.

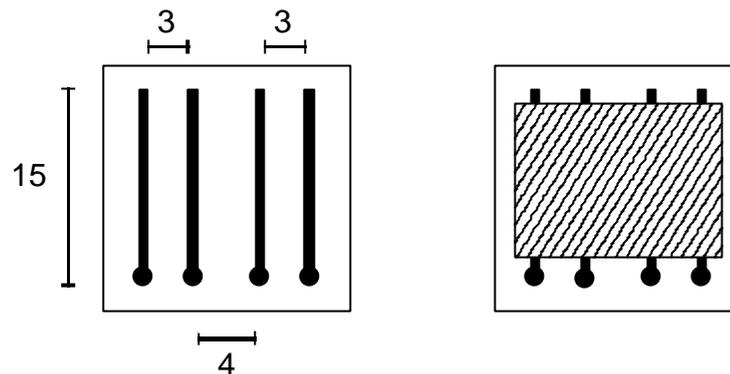


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Vierpunktstruktur (links) sowie eines typischen Aufdampfmusters (rechts). Die organische Schicht (Breite: 13 mm) ist schraffiert dargestellt. Alle Angaben sind in mm. Die Dicke der aufgetragenen Elektroden beträgt 100 nm bei einer Länge von 15 mm und einer Breite von 1 mm. Die Abstände zwischen den beiden äußeren Elektroden sind jeweils 3 mm, derjenige zwischen den inneren Elektroden 4 mm.

3.3.4 Probenpräparation für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen

Die Präparation der Proben für die kombinierte Messung von temperaturabhängigen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten in der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Apparatur erfolgte in 2 Schritten. Zunächst werden die zur elektrischen Kontaktierung der Probe notwendigen Goldelektroden in einer separaten Aufdampfapparatur durch thermisches Verdampfen hergestellt. Diese Apparatur ist in [WEI98] ausführlich beschrieben. Als Substrat wurde wie bei den 4-Punkt-Messungen mit Ca-Elektroden flammenpoliertes Quarzglas verwendet (Abmessungen: 30 mm x 30 mm x 1 mm). Die geometrische Anordnung der Kontakte ist in Abbildung 3-3 gezeigt. Die beiden Goldkontakte sind 13 mm lang, 1 mm breit und 100 nm hoch. Ihr Abstand beträgt 7 mm und ist um 2 mm größer als der Abstand zwischen den beiden Heizblöcken der Probenhalterung. Damit sollen Einflüsse möglicher Temperaturinhomogenitäten an den Kanten der Heizblöcke vermieden werden (vgl. 3.4.2). Im gleichen Abstand und elektrisch voneinander isoliert sind 2 Ni/NiCr-Thermoelemente mit Leitsilber auf dem Substrat angebracht. Nach der Präparation der Au-Kontakte werden diese wie in Abbildung 3-3 gezeigt elektrisch kontaktiert und auf dem Probenhalter für die

kombinierten Seebeck/Leitfähigkeits-Messungen befestigt (vgl. 3.4.2). Nach Ausheizen des Substrats bei 200°C für 12 Stunden in der Seebeck-Apparatur (Abbildung 3-6) wurde eine PTCDA-Schicht ($d = 70 \text{ nm}$) durch thermisches Verdampfen über eine Aufdampfmaske hergestellt, so dass nur die Au-Kontakte mit organischem Material belegt sind und die Thermoelementkontakte weiterhin elektrisch isoliert bleiben (vgl. Abbildung 3-3). Die Dotierung der PTCDA-Schichten erfolgte wie bei den photoelektronenspektroskopischen Experimenten durch nachträgliches Aufdampfen von Alkalimetall auf die in-situ hergestellte Schicht.

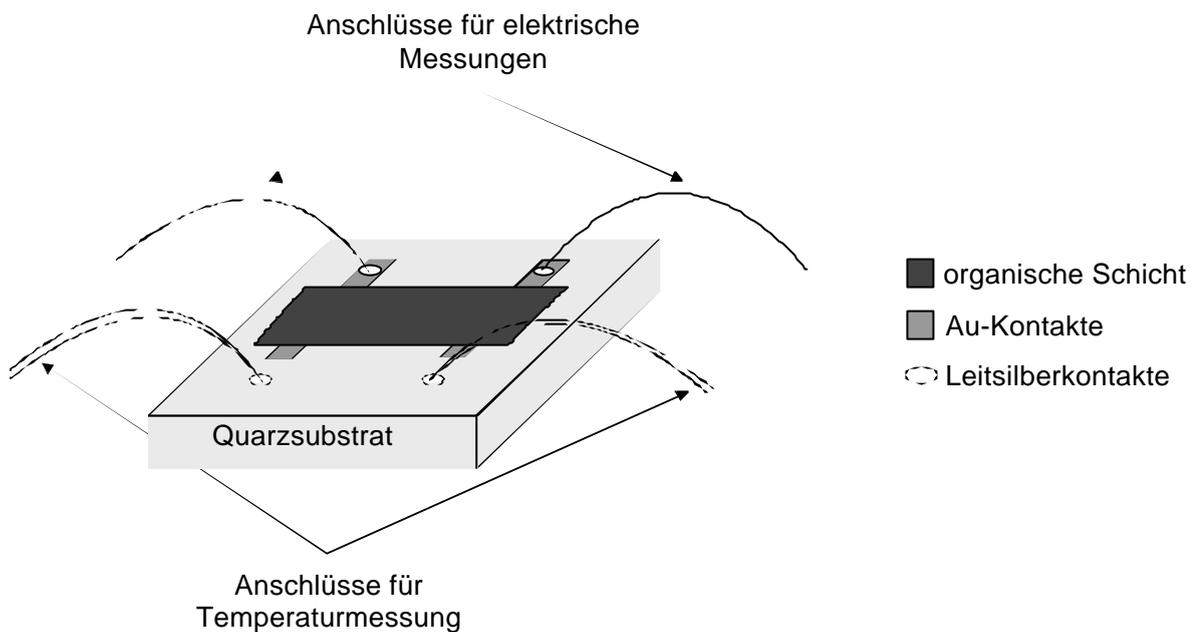


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung von Goldkontakten und PTCDA-Schicht zur kombinierten Messung von Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

3.4 Leitfähigkeits- und Seebeck-Messungen

3.4.2 UHV-Apparatur für 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung

Die 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer kombinierten Hochdruck-UHV-Apparatur der Firma Leibold-Heraeus (LH), bestehend aus drei Vakuumkammern

(Hochdruckkammer, Präparationskammer und Analysenkammer) durchgeführt. Der Basisdruck in der Hochdruckkammer betrug $6 \cdot 10^{-7}$ mbar, in der Präparationskammer $5 \cdot 10^{-10}$ mbar und in der Analysenkammer $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Abbildung 3-4 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

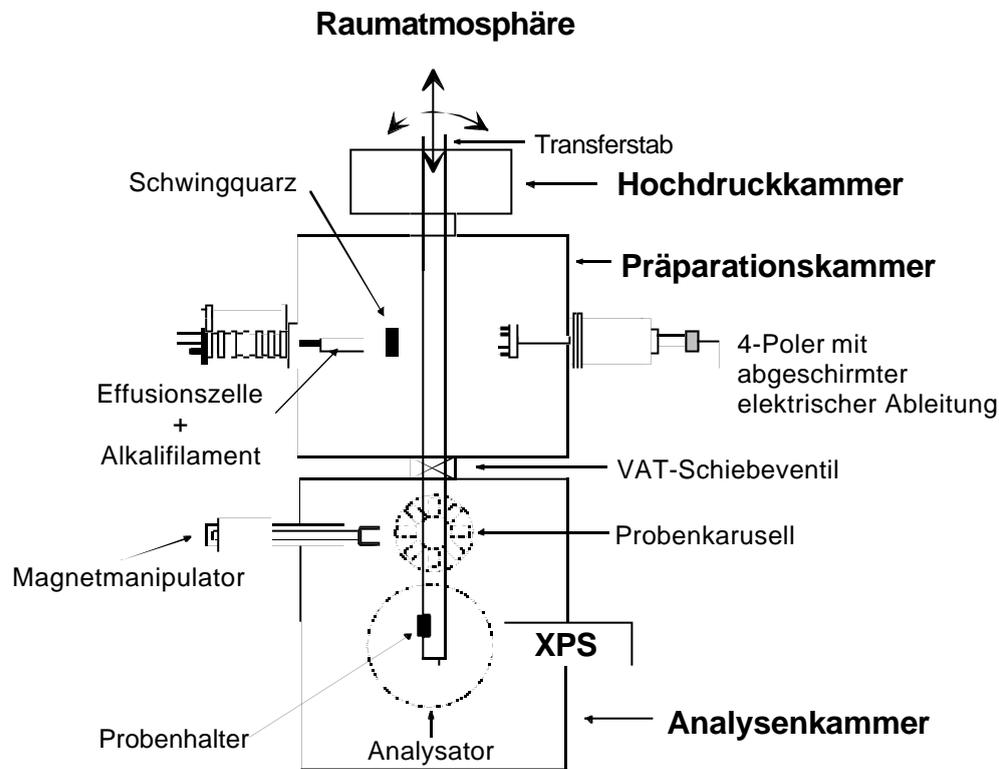


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der Hochdruck-UHV-Apparatur zur Messung von 4-Punkt-Leitfähigkeiten und XP-Spektren an in-situ n-dotierten PTCDA-Schichten.

Nach der Probenpräparation in der Präparationskammer kann sofort mittels eines linear beweglichen 4-Polers die 4-Punkt-Leitfähigkeit gemessen werden. Als Messgerät dient eine *Source Measure Unit* der Firma Keithley (Modell 237; vgl. 3.4.2). Auf der UHV-Seite werden die Federkontaktstifte des 4-Polers durch abgeschirmte Kabel an die BNC-Buchsen des Flansches herangeführt. Die Verbindung vom Flansch zum Messgerät erfolgt über abgeschirmte Triaxialkabel möglichst kleiner Kabellänge. Alle Messungen wurden bei abgedunkelter Kammer und ausgeschalteten Druckmessköpfen durchgeführt.

Anschließend lässt sich die Probe mittels des Transferstabes in die Analysenkammer bringen. Dort befindet sich die Röntgenquelle für die Aufnahme von XP-Spektren, wodurch die Dotierkonzentration (an der Oberfläche) bestimmt werden kann. Dieses System bietet zwei entscheidende Vorteile:

- Die Probe kann nach erfolgter Präparation in-situ, d.h. ohne Kontakt mit Luft vermessen werden.
- Die Abtrennung der Analysenkammer von der Präparationskammer durch ein VAT-Schiebeventil gestattet simultanes Probenpräparieren auf dem Transferstab und Probenvermessen auf dem Präzisionsmanipulator.

Die einzelnen Vakuumkammern werden durch getrennte Pumpen evakuiert. Dies bedeutet, dass durch Arbeiten in der Präparationskammer die Bedingungen in der Analysenkammer nicht beeinflusst werden. Eine ausführliche Beschreibung der kombinierten Hochdruck-UHV-Apparatur erfolgt in [HOR87] und [FAU89].

3.4.3 UHV-Apparatur für kombinierte Seebeck- und Leitfähigkeitsmessungen

Zur Messung von Seebeck-Koeffizienten und spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten und deren Temperaturabhängigkeit wurde eine neue UHV-Apparatur aufgebaut, die die Bestimmung beider physikalischer Größen in-situ erlaubt. Wesentlicher Bestandteil dieses Aufbaus ist eine Probenhalterung, die so ausgelegt ist, dass sie prinzipiell an jede UHV-Kammer angeflanscht werden kann und somit je nach Problemstellung auch kombinierte elektrische und spektroskopische Untersuchungen an einer in-situ hergestellten Probe möglich sind. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten müssen die beiden Kontaktstellen zwischen der organischen Schicht und dem Kontaktmetall (zur Probengeometrie siehe 3.3.3) auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden. Um stabile und reproduzierbare Messdaten zu erhalten, sind an den Probenhalter folgende Anforderungen gestellt:

- Es müssen zwei voneinander unabhängig regelbare Heizungen vorhanden sein, die entlang einer Raumrichtung einen homogenen Temperaturgradienten über das Substrat und somit über die darauf adsorbierte organische Schicht erzeugen. Wie unten gezeigt wird, erfolgt die Temperatureinstellung auf der Probe durch zwei Heizblöcke, die über eine Widerstandsheizung geheizt werden können.
- Die beiden Heizblöcke müssen voneinander thermisch isoliert sein, um einen hinreichend großen Temperaturgradienten über der Probe erzeugen zu können.
- Die elektrische Leitfähigkeit der organischen Schicht darf nicht zu gering sein (d.h. der Abstand zwischen den elektrischen Kontakten darf nicht zu groß sein), da sonst keine stabilen Thermospannungen mehr messbar sind.
- Die Temperaturverteilung an den elektrischen Kontaktstellen (aufgedampfte Goldkontakte) orthogonal zum Temperaturgradienten, also entlang der Goldelektroden, muss homogen sein. Voraussetzung dafür ist zum einen, dass die Oberfläche der Heizblöcke eine homogene Temperatur aufweist und zum anderen muss gewährleistet sein, dass der mechanische Kontakt zwischen Heizblock und Substrat ebenfalls sehr homogen ist, um unterschiedlich starken Wärmetransport zu vermeiden.
- Um die Messzeit möglichst niedrig zu halten muss gewährleistet sein, dass die erforderlichen Temperaturen schnell eingestellt werden können. Dies gilt sowohl für das Aufheiz- als auch das Abkühlverhalten. Deshalb sollte die Balance zwischen Kühl- und Heizleistung möglichst variabel reguliert und damit für unterschiedliche Substrate angepasst werden können.

- Die elektrischen Anschlüsse sollten sowohl innerhalb als auch außerhalb des UHV lückenlos abgeschirmt sein, um Störeinflüsse möglichst gering und somit das Signal/Rausch-Verhältnis möglichst hoch halten zu können.
- Alle Komponenten müssen UHV-kompatibel sein.

Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen wurde die in Abbildung 3-5 gezeigte Probenhalterung entwickelt.

Die Basis bildet ein Kühlzylinder aus Edelstahl, dessen Oberfläche aus einer Kupferplatte besteht. Diese erlaubt einen sehr schnellen und homogenen Wärmefluss zu den darüber angeordneten Komponenten. Direkt mit der Kühleinheit verbunden ist ein Edelstahlrohr, das als Zu- und Abfluss für das Kühlmittel dient und über das die gesamte Probenhalterung mit einem UHV-Flansch (CF 100) verbunden ist. Als Kühlmedien sind Pressluft, Wasser und flüssiger Stickstoff einsetzbar. Auf der Kühleinheit sind zwei Kupferblöcke in einem Abstand von 5 mm angeordnet, die über eine Tantal-Widerstandsheizung unabhängig voneinander geheizt werden können. Zwischen diesen Heizblöcken und der Kühleinheit befinden sich 2 mm dicke Edelstahlplatten. Diese dienen als thermische Widerstände und können sowohl in ihrer Geometrie als auch in ihrer Dicke variabel gestaltet werden. Auf diese Weise kann je nach Anforderung die Balance zwischen Heiz- und Kühlleistung so reguliert werden, dass zum einen die erforderlichen Maximaltemperaturen auf der Probe erreicht werden können und zum anderen eine schnelle Abkühlung der Probe möglich ist. Alle diese Komponenten sind miteinander verschraubt, damit die nötige mechanische Stabilität gewährleistet ist, wobei zur Vermeidung eines Wärmetransports über die Verschraubungen alle Schrauben mit einer Keramik isoliert sind. Auf die beiden Heizblöcke wird ein Quarzglassubstrat (30 mm x 30 mm) mit Leitsilberpaste aufgeklebt. Zusätzlich wird das Substrat durch zwei seitlich angebrachte Kupferklammern arretiert. Um einen möglichst homogenen Kontakt zwischen Heizblock und Substrat zu erreichen, werden, nachdem alle Komponenten miteinander verschraubt sind, die beiden Heizblockoberflächen plan gedreht. Durch die Leitsilberpaste können zusätzlich noch geringste Unebenheiten auf der Oberfläche ausgeglichen werden. Auf dem Substrat sind die zum Abgreifen der Thermospannung (bei Seebeck-Messungen) und zum Anlegen einer Gleichspannung (für Leitfähigkeitsmessungen) erforderlichen Goldelektroden parallel zur langen Kante der Heizblöcke angeordnet (zur Herstellung der Au-Kontakte siehe 3.3.3). Damit mögliche Temperaturinhomogenitäten an der Kante der Heizblöcke die elektrischen Messungen nicht beeinflussen, sind die beiden Elektroden um 1 mm nach außen versetzt. Sowohl die zur Temperaturmessung auf dem Substrat verwendeten Thermoelemente (Ni/NiCr) als auch die Cu-Leitungen für die elektrischen Messungen werden mit Leitsilber auf der Substratoberfläche befestigt. Die Cu-Leitungen werden ausgehend von der Messposition elektrisch abgeschirmt und mit möglichst kurzer Kabellänge an zwei BNC-Vakuumdurchführungen angeschlossen (vgl. Abbildung 3-6). Ebenso sind die Thermoelementleitungen UHV-seitig mit einer Vakuumdurchführung (Typ K, Ni/NiCr) verbunden. Die elektrischen Leitungen für die Widerstandsheizungen sind über UHV-Stromdurchführungen ebenfalls direkt am Probenhalter angebracht. Die gesamte Halterung mit allen Vakuumdurchführungen ist als kompakte Einheit auf einer Lineardurchführung angeordnet. Dadurch sind ungehinderte eindimensionale Bewegungen des Substrats in der UHV-Kammer möglich.

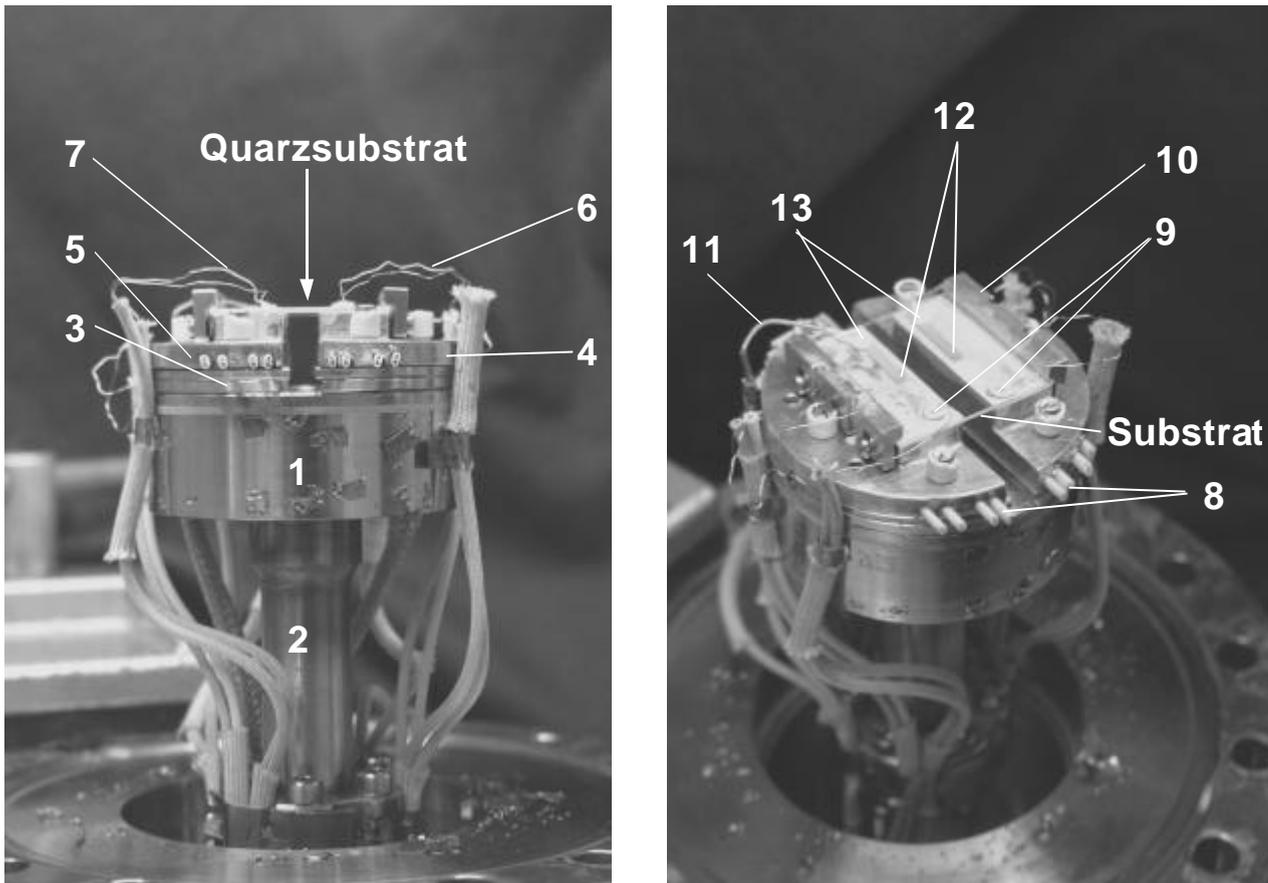


Abbildung 3-5: UHV-Probenhalterung zur kombinierten Messung von Seebeck-Koeffizienten und spezifischen Leitfähigkeiten (beides temperaturabhängig) an in-situ aufgedampften Dünnschichten. Die gesamte Probenhalterung ist auf einem UHV-Flansch (CF100) montiert

- 1 Kühlzylinder aus Edelstahl mit aufgesetzter Cu-Platte für optimalen Wärmetransport zwischen Heizung und Kühlung
- 2 Zu- und Ableitung von Kühlflüssigkeit (Material: Edelstahl)
- 3 Edelstahl-Halbschalen als variable thermische Isolatoren zur Regulierung der Balance zwischen Kühlung und Heizung.
- 4+5 Heizblöcke I und II (Material: Cu)
- 6+7 Thermoelemente I und II (Ni/NiCr)
- 8 Widerstandsheizungen aus Ta-Draht mit Keramikisolation zum unabhängigen Heizen der Blöcke I und II
- 9 Befestigung der Thermoelemente I und II auf der Substratoberfläche mittels Leitsilber
- 10 Cu-Klammer zur Arretierung des Substrats (beidseitig)
- 11 geschirmte elektrische Zuleitung (Material: versilberter Kupferdraht)
- 12 Goldkontakte (ex-situ hergestellt) zur Messung von Leitfähigkeiten und Thermospannungen
- 13 Befestigung der elektrischen Leitungen an den aufgedampften Goldkontakten (mit Leitsilber)

In Abbildung 3-6 ist ein Bild der kompletten Messkammer gezeigt. Die Probenhalterung ist wie oben erwähnt als kompakte Einheit auf der Kammer senkrecht angeordnet. Mit Hilfe der Lineardurchführung kann sie in die Kammer hinein und heraus gefahren werden. Im Folgenden werden die in Abbildung 3-6 nummerierten Komponenten näher beschrieben.

Die Vakuumdurchführungen für die Thermoelemente (2) sind über Ni/NiCr-Ausgleichsleitungen an die Temperaturmessgeräte (HP Nanovoltmeter 34420A) angeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt mit einer internen Vergleichsstelle und liefert Messwerte mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 2,2^\circ\text{C}$. Der Temperaturunterschied zwischen den beiden Messgeräten wurde bei Raumtemperatur zu $1,50^\circ\text{C}$ bestimmt und kann als konstanter Offset bei der Messung berücksichtigt werden. Da für die Bestimmung von Seebeck-Koeffizienten nur Temperaturdifferenzen wichtig sind, stellt die relative Messgenauigkeit ein wichtiges Kriterium dar. Diese ist wesentlich höher und beträgt $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Über die Stromdurchführungen (3) werden die Widerstandsheizungen mit zwei separat regelbaren Spannungsquellen (HP Netzgerät E 3632A, 0-7 A bei 0-30 V) verbunden. Zur Bestimmung der Strom-Spannungscharakteristik und der Seebeck-Spannungen dient eine *Source Measure Unit* der Firma Keithley (Modell 237). Dieses Gerät fungiert gleichzeitig als hochohmiges Voltmeter (Eingangswiderstand $> 10^{14} \Omega$), empfindliches Elektrometer (Stromauflösung 10 fA) und Strom-Spannungs-Quelle. Die Verbindung der BNC-Vakuumdurchführungen (4) mit dem Messgerät erfolgt über Triaxialkabel möglichst kurzer Kabellänge. Am oberen Ende der Probenhalterung befindet sich der Anschluss für die Kühlflüssigkeit (1). Für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurde eine Wasserkühlung verwendet (thermostatisiert bei 5°C mit einem COLORA Thermostat FK 1500).

Zur Herstellung der PTCDA-Schicht durch thermisches Verdampfen ist von unten an die Kammer eine Effusionszelle angeflanscht (5), die über eine Lineardurchführung bis auf den gewünschten Abstand an das Substrat herangefahren werden kann. Analog dazu ist unter einem Winkel von 45° das Alkalimetall-Filament auf einer Lineardurchführung angebracht (6). Über einen x,y,z-Präzisionsmanipulator (7) kann zwischen Effusionszelle und Substrat eine Maske positioniert werden, um eine definierte Probenabmessung beim thermischen Aufdampfen der PTCDA-Schicht zu gewährleisten. Die Aufdampfprate wird über einen Schwingquarz kontrolliert, der exakt in die Aufdampfposition des Substrats gefahren werden kann. Eine Detailansicht der geometrischen Anordnung zur Probenherstellung und in-situ Dotierung ist in Abbildung 3-7 gezeigt. Das Ultrahochvakuum wird über eine Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Titan-Sublimationspumpe (TSP) realisiert. Der Basisdruck in der Kammer beträgt $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. An den Positionen (8) und (9) sind zwei Druckmessköpfe angebracht.

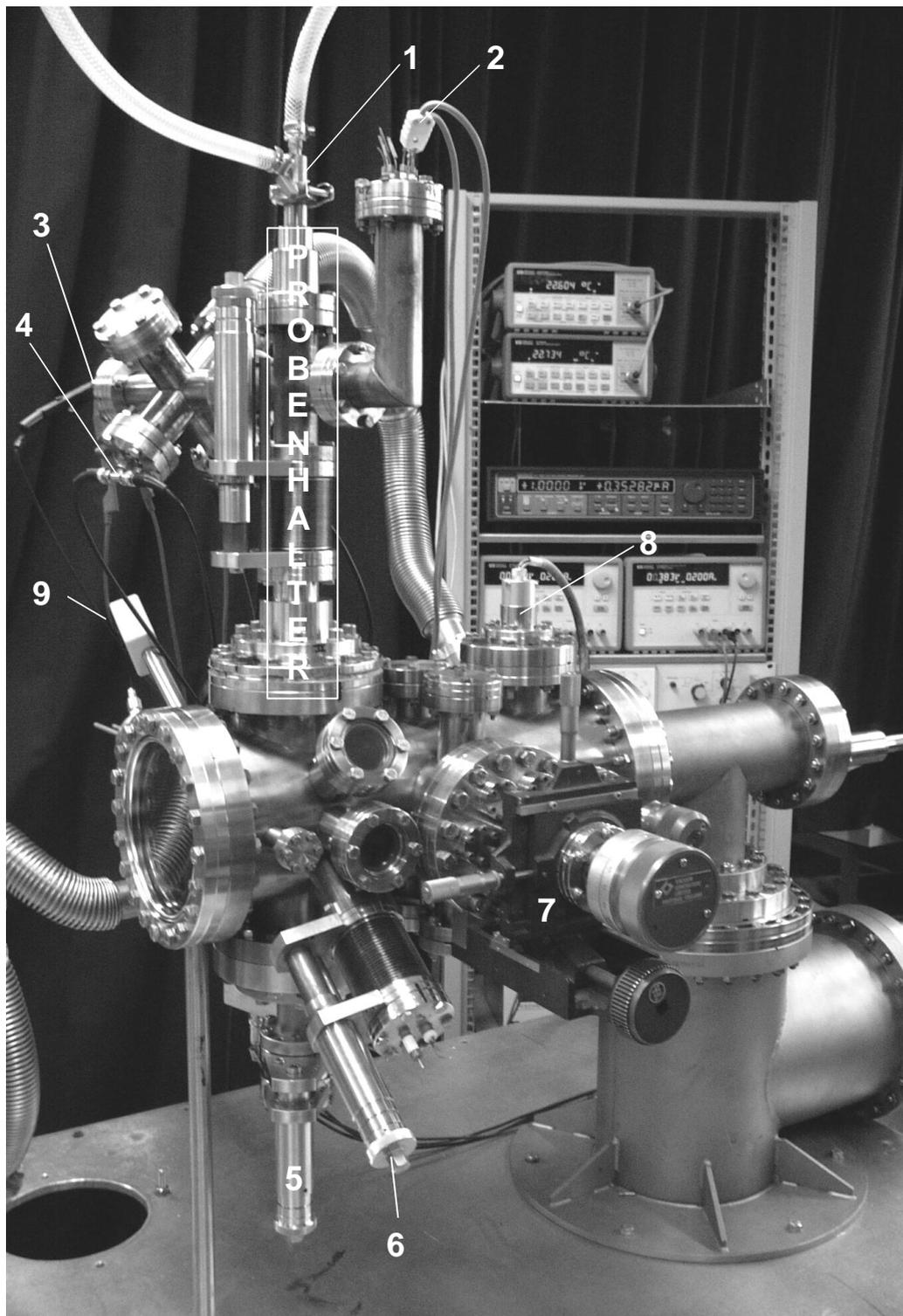


Abbildung 3-6: UHV-Kammer zur kombinierten Messung von Seebeck-Koeffizienten und spezifischen Leitfähigkeiten. Der in Abbildung 3-5 gezeigte Probenhalter ist senkrecht angeordnet und kann über eine Lineardurchführung in die Kammer hinein gefahren werden. Zur Beschreibung der nummerierten Komponenten siehe Text.

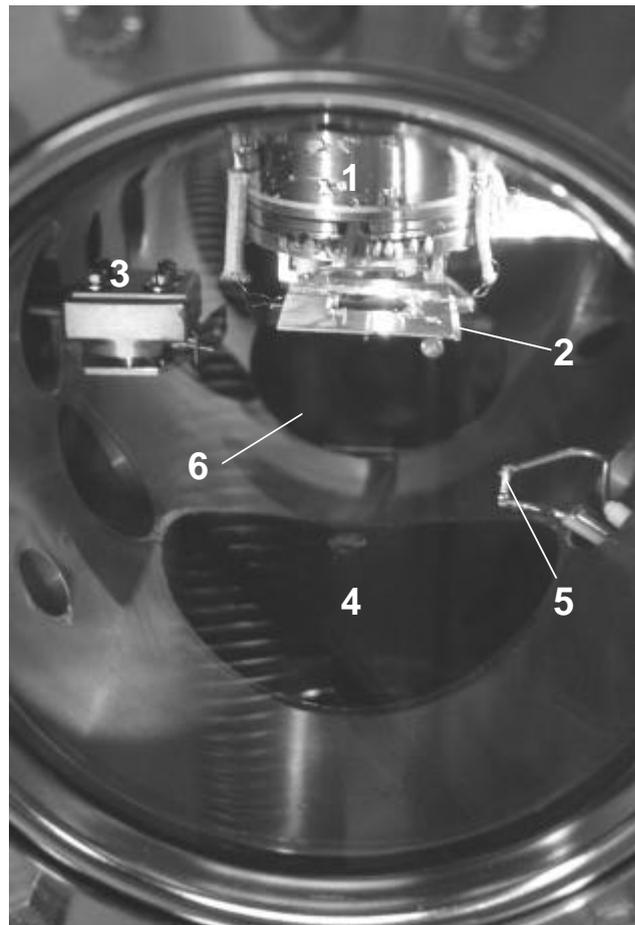


Abbildung 3-7: Detailansicht der relativen Anordnung von Probenhalter (1), Aufdampfmaske (2), Schwingquarz (3), Effusionszelle (4) und Alkalimetallfilament (5) für die Präparation von n-dotierten PTCDA-Schichten und anschließender elektrischer Charakterisierung in-situ. Zur genauen Positionierung der Aufdampfmaske relativ zum Substrat ist ein linear beweglicher Spiegel eingebaut (6).

Testmessungen an dieser Apparatur zeigen, dass mit dem hier entwickelten Probenhalter problemlos Temperaturgradienten von über 100°C zwischen den beiden Goldelektroden auf dem Substrat eingestellt werden können (vgl. Abbildung 3-8). Dies wird sogar bei einem relativ geringen Elektrodenabstand von 7 mm erreicht, der für die Seebeck-Messungen von halbleitenden dünnen Schichten noch eine ausreichend hohe Leitfähigkeit gewährleistet.

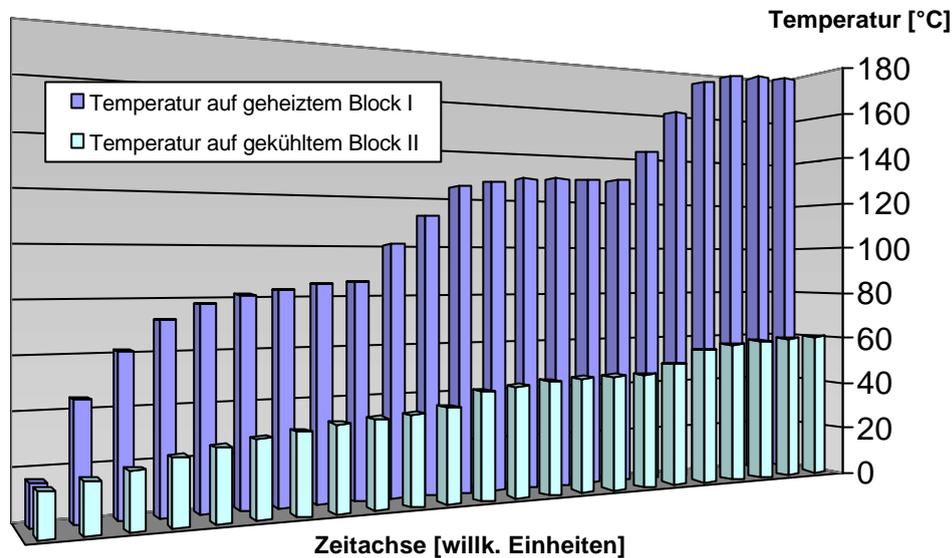


Abbildung 3-8: Darstellung des mit oben beschriebener Probenhalterung maximal einstellbaren Temperaturgradienten auf dem Quarzsubstrat. Dabei wurde bei konstanter Kühlung nur der Block I geheizt.

Ferner zeigt Abbildung 3-9 eine sehr homogene Temperaturverteilung auf den einzelnen Heizblöcken. T1(a) entspricht dabei der Temperatur an der Temperatur-Messposition auf Block I (Positionen 9 in Abbildung 3-5) und T1(b) der Temperatur an der Kontaktstelle zwischen der Cu-Leitung für die elektrischen Messungen und der Goldelektrode (Position 13 in Abbildung 3-5). T2(a) und T2(b) entsprechen den Temperaturen an den entsprechenden Positionen auf Heizblock II. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen den Positionen a und b auf einem Heizblock beträgt $0,6^{\circ}\text{C}$. Da wie oben erwähnt bei der Messung von Seebeck-Koeffizienten nur Temperaturdifferenzen von Bedeutung sind, hat dieser absolute Fehler in der Temperaturmessungen keinen Einfluss auf die Thermospannung, solange er im Bereich des angelegten Temperaturgradienten konstant ist. Wie Abbildung 3-9 zeigt, ist der Temperaturmessfehler ΔT über einen Temperaturbereich von 10°C (dies entspricht dem angelegten Temperaturgradienten) annähernd konstant.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle eingangs erwähnten Anforderungen an die Apparatur erfüllt sind. Dies äußert sich in sehr stabilen und reproduzierbaren Messergebnissen. Die Streuung der Messwerte für die Seebeck-Spannungen an den am schlechtesten leitenden Schichten ($\sigma = 10^{-6} \text{ S/cm}$) beträgt $\pm 20 \mu\text{V}$ bei einem mittleren Messwert von $3000 \mu\text{V}$.

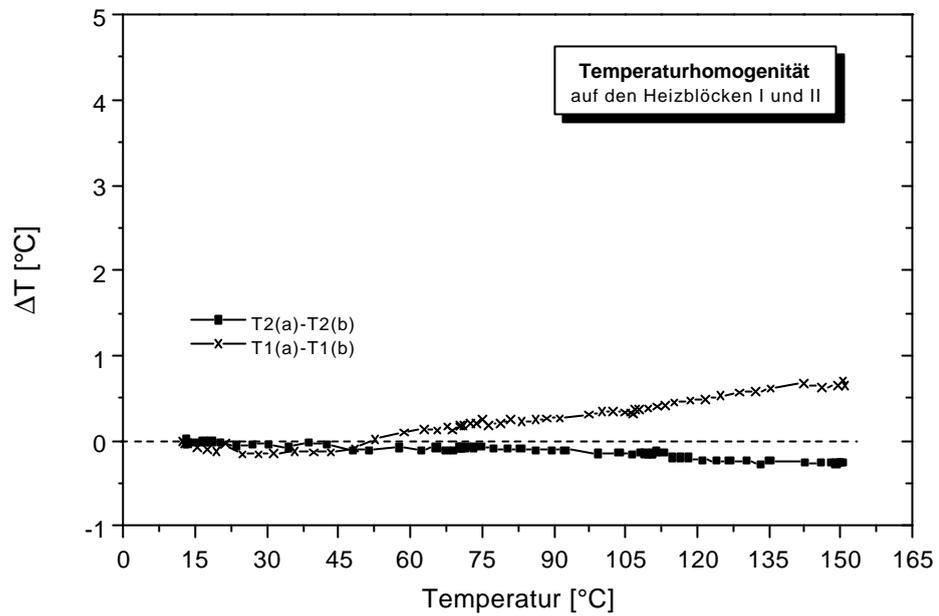


Abbildung 3-9: Untersuchung der Temperaturhomogenität auf der Probe. Dies ist erforderlich, da die Temperaturmessung und die elektrische Messung nicht an identischen Stellen auf der Probe stattfinden.

KAPITEL 4

Ergebnisse und Diskussion

Inhalt:

4.1	Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA	87
4.2	Geometrische Struktur von aufgedampften PTCDA-Filmen.....	94
4.2.1	Schichtmorphologie	94
4.2.2	Wachstumsmechanismus	97
4.2.3	Molekülorientierung.....	99
4.3	Spektroskopische und elektrische Untersuchungen an reinen PTCDA-Schichten	101
4.1.1	Charakterisierung der chemischen Struktur.....	101
4.1.2	Charakterisierung der elektronischen Struktur.....	104
4.1.3	Elektrische Eigenschaften.....	108
4.4	Alkalimetall-Dotierung von in-situ präparierten PTCDA-Schichten	120
4.4.1	Chemische Analyse des Dotierprozesses	120
4.4.2	Elektronische Struktur von dotierten PTCDA-Schichten.....	127
4.1.3	Dynamische Prozesse in dotierten PTCDA-Schichten	134
4.1.4	Theoretische Berechnungen zur Na-Dotierung von PTCDA.....	140
4.1.5	Elektrische Charakterisierung des Dotierprozesses mit Na	147

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Reinigung und Reinheitsanalyse von PTCDA

Das Perylenderivat PTCDA ist kommerziell erhältlich. Von der Firma ALDRICH-CHEMIE wird für PTCDA eine chemische Reinheit von >98% garantiert. Um untersuchen zu können, ob für die Messung von elektrischen und elektronischen Eigenschaften aufgedampfter PTCDA-Schichten ein möglicher Einfluss von chemischen Verunreinigungen besteht, müssen diese Substanzen zuerst auf ihre Reinheit untersucht und, falls erforderlich, weiter aufgereinigt werden.

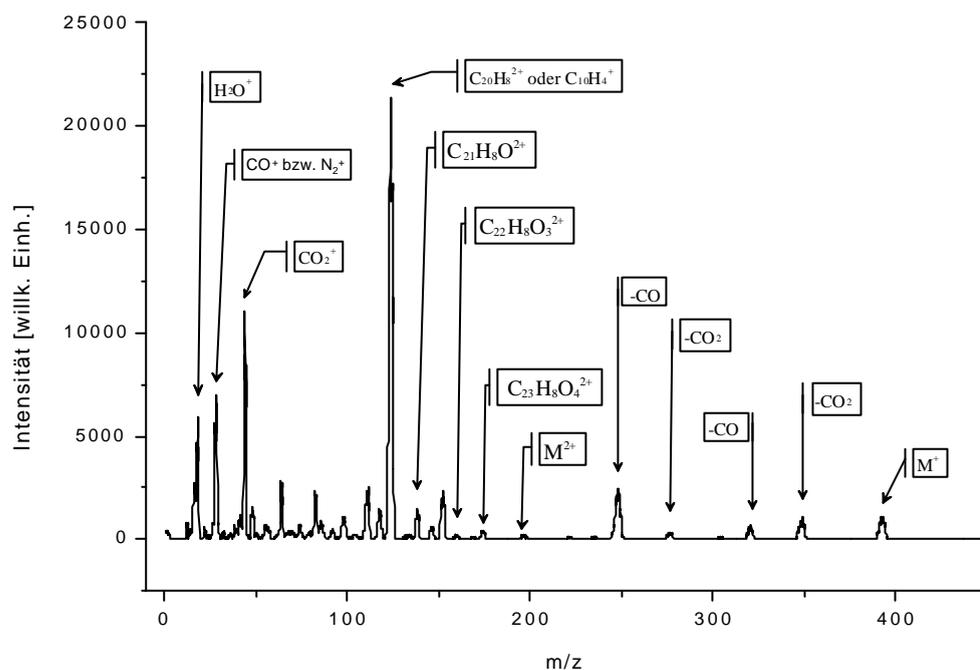


Abbildung 4-1: Massenspektrum von PTCDA nach 4 Tagen Tempern bei 110°C; aufgenommen bei einer Sublimationstemperatur von 360°C.

Da PTCDA in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und seine Sublimationstemperatur zwischen 300 und 400°C sehr hoch liegt, scheiden für seine Analyse die gängigen Methoden wie HPLC (Hochdruck-Flüssigchromatographie) oder GC (Gaschromatographie) und alle Spektroskopiearten, die in Lösung durchgeführt werden, aus. PTCDA wird deshalb in der Gasphase über temperaturabhängige Massenspektrometrie analysiert. Diese Methode eignet sich ebenfalls, um die thermische Stabilität der Substanz zu untersuchen.

Zur chemischen Analyse der von ALDRICH-CHEMIE gelieferten Substanz wurden im UHV bei einem Basisdruck $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar in einem Temperaturbereich von 100-360°C Massenspektren aufgenommen. Die Substanz wird dazu aus einer Effusionszelle mit Graphittiegel sublimiert und senkrecht zur Ablenkrichtung in die Ionisationskammer des Quadrupolmassenspektrometers eingestrahlt. Abbildung 4-1 zeigt ein typisches Massenspektrum der PTCDA-Rohsubstanz, nachdem diese 4 Tage bei 110°C im UHV ausgeheizt worden war. Das Spektrum wurde bei einer Sublimationstemperatur von 360°C aufgenommen. Bei $m/z = 392$ amu ist der Molekülpeak zu erkennen. Die Peaks bei 348, 320, 276 und 248 amu können eindeutig einer sukzessiven Decarboxy- bzw. Decarbonylierung zugeordnet werden (vgl. Abbildung 4-2). Bei $m/z = 196, 174, 160, 138$ und 124 amu erscheinen jeweils die doppelt ionisierten Molekülfragmente, wobei das Signal bei 124 amu den intensivsten Peak des Spektrums darstellt und man somit daran erkennen kann, ab welcher Temperatur PTCDA zu sublimieren beginnt. Dies ist ab einer Temperatur von etwa 270°C der Fall. Diese Signale können alle durch sinnvolle Fragmentierungsreaktionen erklärt werden (vgl. [MAR95]).

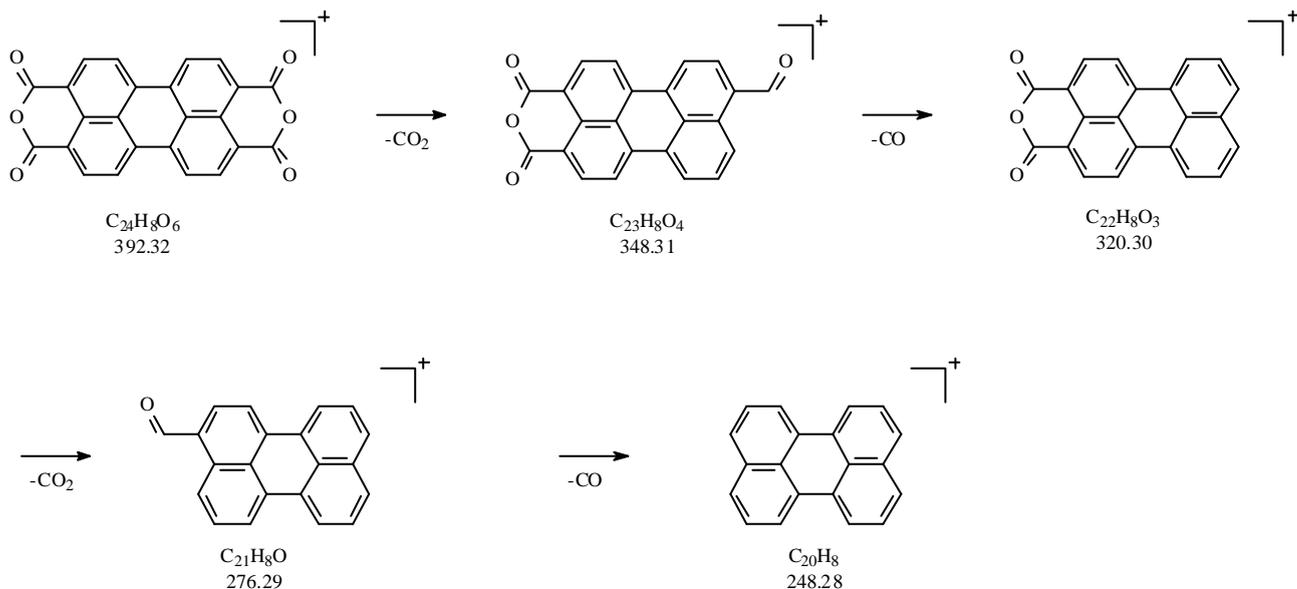


Abbildung 4-2: Fragmentierungsmuster des PTCDA im Elektronenstrahl der Ionisationskammer

Außerdem zeigen sie alle einen vergleichbaren Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 4-3) oder, genauer, ihre relativen Intensitätsverhältnisse bleiben mit steigender Temperatur konstant. Die übrigen Signale mit $m/z \geq 111$ amu zeigen ebenfalls das gleiche Intensitäts-Temperatur-Verhalten und können somit auch als Fragmente des PTCDA verstanden werden (Abbildung 4-4). Einen zusätzlichen Hinweis, dass es sich um Peaks von PTCDA handeln sollte, liefern die Ergebnisse aus einem weiteren Experiment: Dabei wurde vor die Effusionszelle eine Blende eingebaut und Massenspektren mit offener und geschlossener Blende aufgenommen. Diese Spektren zeigen, dass die typischen Peaks des PTCDA ($m/z = 392, 348, 320, 276, 248, 124$ amu) nur bei geöffneter Blende zu sehen sind. Genau das Gleiche ist auch für alle anderen Peaks oberhalb von $m/z = 111$ amu zu beobachten, was darauf hindeutet, dass auch sie von PTCDA herrühren und nicht etwa von irgendwelchen Verunreinigungen.

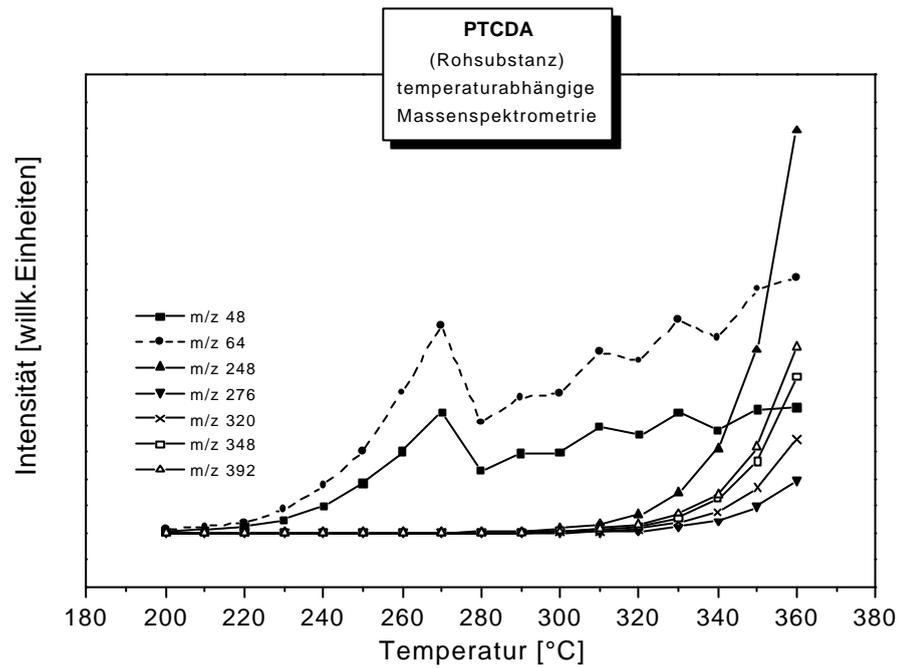


Abbildung 4-3: Intensitäten der typischen PTCDA-Fragmentpeaks in Abhängigkeit der Temperatur und Intensitäts-Temperatur-Verlauf für 2 Peaks (m/z 64 und m/z 48) einer chemischen Verunreinigung.

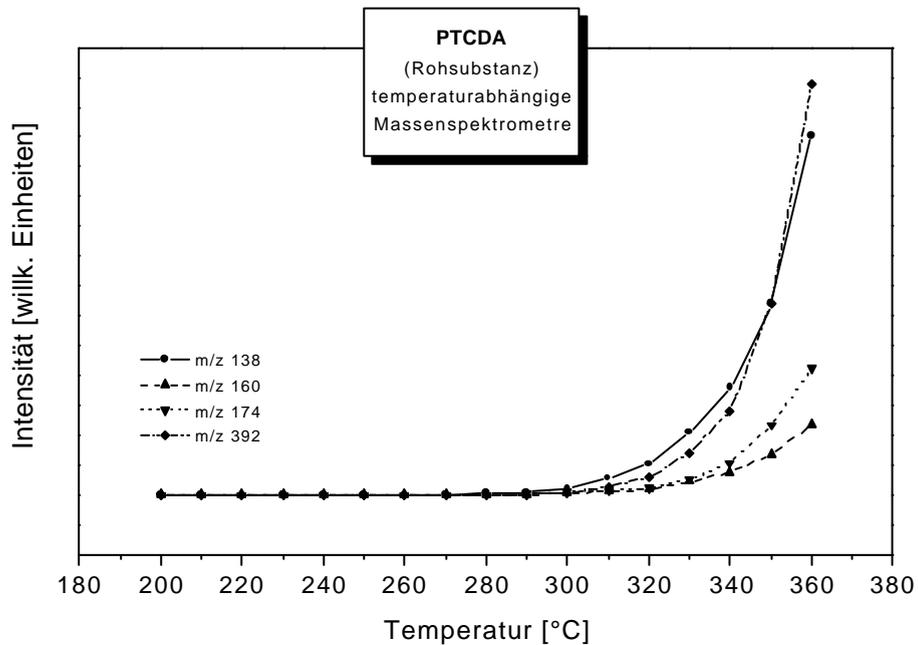


Abbildung 4-4: Intensitäts-Temperatur-Verlauf für Fragment-Peaks, die nicht durch einen eindeutigen Fragmentierungsmechanismus erklärt werden können.

Die beiden Signale bei 48 bzw. 64 amu stellen eindeutig Verunreinigungspeaks dar. Sie treten in den Massenspektren schon ab etwa 180°C deutlich auf und zeigen beide dasselbe Intensitäts-Temperatur-Verhalten, welches sich aber deutlich von dem der PTCDA-Fragmente unterscheidet (Abbildung 4-3). Möglicherweise handelt es sich dabei um Reste von Dimethylsulfoxid (DMSO), das beim Herstellungsprozess verwendet wird. Außerdem sind diese beiden Peaks bei den Experimenten mit geschlossener Blende mit der gleichen Intensität wie bei geöffneter Blende zu beobachten. Der Peak bei $m/z = 55$ zeigt ebenfalls ein anderes Intensitätsverhalten als die für PTCDA typischen Fragmente. Er tritt zum ersten mal ab einer Temperatur von 270°C im Spektrum auf, d.h. die entsprechende Verunreinigung wird erst bei der Sublimation des PTCDA freigesetzt. Die chemische Natur dieser Komponente ist allerdings nicht bekannt. Alle Signale unter 100 amu, mit Ausnahme von $m/z = 48, 64$ und 55 amu, können anhand ihres temperaturabhängigen Intensitätsverlaufs (analog zu Abbildung 4-4, hier aber nicht gezeigt) dem PTCDA zugeordnet werden. Diese systematische Analyse der Spektren ist notwendig, da in der Literatur keine Angaben zu Massenspektren von PTCDA zu finden sind.

Allgemein wird bei der Aufnahme von temperaturabhängigen Massenspektren beobachtet, dass sich alle Peaks, die eindeutig als chemische Verunreinigungen identifiziert werden konnten, vor allem ab der Sublimationstemperatur deutlich ansteigen. Ein weiterer Peak, der genau das gleiche Verhalten zeigt, liegt bei $m/z = 18$ amu (H_2O^+). Solange noch kein PTCDA verdampft, bleibt die Intensität dieses Peaks annähernd konstant und erst ab der Sublimationstemperatur steigt diese deutlich an. Deshalb wurde versucht, die Substanz durch Tempern im UHV knapp unter der Sublimationstemperatur von diesen Verunreinigungen und vor allem von Wasser zu befreien. Die Temperung des PTCDA erfolgte in der Effusionszelle im UHV 6 Tage bei Temperaturen zwischen 200°C und 240°C. Die folgende Abbildung 4-5 zeigt einen Vergleich der Massenspektren vor und nach dem Tempern der Substanz.

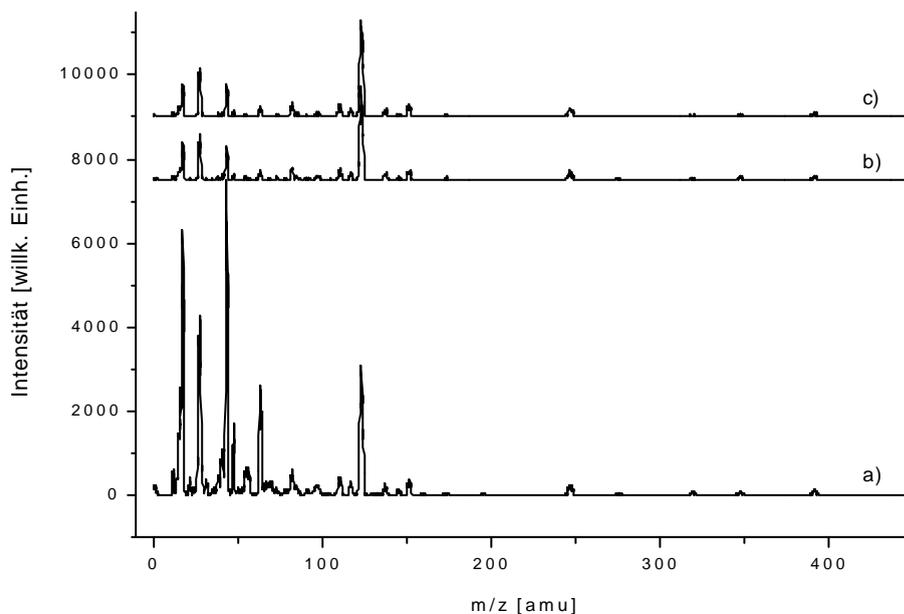


Abbildung 4-5: Massenspektren der PTCDA-Rohsubstanz, aufgenommen bei $T = 360^\circ\text{C}$ (zur Peakidentifikation siehe Abbildung 4.1). Alle Spektren wurden mit dem gleichen Parametersatz aufgenommen. a) 4 Tage bei 110°C und 1 Tag bei 200°C getempert; b) 2 weitere Tage bei 200°C getempert; c) 4 weitere Tage bei 240°C getempert.

Es zeigt sich, dass sowohl die Verunreinigungen als auch der H₂O-Gehalt in der Substanz deutlich abgenommen haben. Allerdings sind immer noch Verunreinigungen enthalten, die auch durch längeres Tempern nicht entfernt werden können (vgl. Spektrum b und c). Außerdem wird der Effekt, dass vor allem die Intensität des H₂O-Peak ab der Sublimationstemperatur des PTCDA deutlich ansteigt, weiterhin beobachtet, was dafür spricht, dass sich vermutlich Spuren von Wasser in das polykristalline Material einlagern und erst mit der Substanz freigesetzt werden. Deshalb ist eine weitere Aufreinigung der Rohsubstanz über Sublimationsmethoden erforderlich.

Für eine weitere Reinigung bietet sich die Sublimation dieser organischer Substanzen im Vakuum an [FOR94]. Die Methode der Wahl stellt dabei die thermische Gradientensublimation in einem Quarzrohr dar. Dabei wird die Rohsubstanz im Hochvakuum ($p < 10^{-7}$ mbar) bei einem Temperaturgradienten von ca. 100 °C zwischen den beiden Enden des Rohres sublimiert. Es kann sich beim Transport der Substanz durch das Rohr an jedem Punkt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Molekülen in der Gasphase und kondensierten Molekülen auf der Innenwand einstellen, wodurch eine bessere Trennung der Komponenten erreicht wird. Die Endtemperaturen in den verschiedenen Zonen des Ofens werden erst nach sehr langsamem Hochheizen (über mehrere Tage hinweg) erreicht. Dies hat sich als sehr geeignet erwiesen, um jegliche Art von chemischen Reaktionen in der Rohsubstanz zu minimieren. Aus der Literatur ist zum Beispiel bekannt, dass sich PTCDA ab etwa 450°C durch Decarboxy- bzw. Decarbonylierung unter anderem unter Bildung des Monoanhydrids und des Polymers zersetzt [IQB88]. Sind Spuren von Wasser anwesend, kann dieser Prozess schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ablaufen. Dabei reicht die thermische Energie aus, um das Anhydrid zu hydrolysieren, wodurch die freie Säure entsteht, die sofort decarboxyliert.

Dieser Zersetzungsprozess konnte eindeutig über temperaturabhängige Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Erkennbar ist dies an einer deutlichen Intensitätszunahme der Peaks bei $m/z = 18$ (H₂O), 28 (CO⁺) und 44 (CO₂⁺) schon weit unter der Sublimationstemperatur des PTCDA. Verdeutlicht wird dieser erhöhte Wassergehalt des Rohmaterials in Abbildung 4-7a. Des Weiteren ist im Rohmaterial eine deutliche Abnahme des CO/CO₂-Verhältnisses mit steigender Temperatur zu erkennen (Abbildung 4-7b). Dieses Verhalten kommt dadurch zustande, dass Spuren von Wasser in der PTCDA-Rohsubstanz bei ausreichend hoher Temperatur zur Hydrolyse des Anhydrids führen, wodurch intermediär die freie Carbonsäure entsteht, welche aber sofort unter Bildung von CO₂ thermisch decarboxyliert und damit die Intensität des CO₂-Peaks relativ zum CO-Peak deutlich ansteigt. Im gradientensublimierten und damit vollständig wasserfreien PTCDA ist dagegen sowohl der H₂O-Gehalt in der Gasphase (Abbildung 4-7a) als auch das CO/CO₂-Verhältnis (Abbildung 4-7b) konstant. Abbildung 4-6 zeigt das Massenspektrum von gradientensublimiertem PTCDA für zwei exemplarisch herausgegriffene Temperaturen. Bei 270°C beginnt die Substanz zu sublimieren und mit 340°C ist eine Temperatur erreicht, die für ausreichend hohe Aufdampfraten sorgt. Die Spektren zeigen deutlich einen konstante Intensität des H₂O-Peaks und eine Erhöhung des CO- bzw. CO₂-Peaks, die aber nur bei geöffnetem Shutter zu beobachten ist und somit auf Fragmentierungsreaktion in der Ionisationskammer des Massenspektrometers zurückgeführt werden kann.

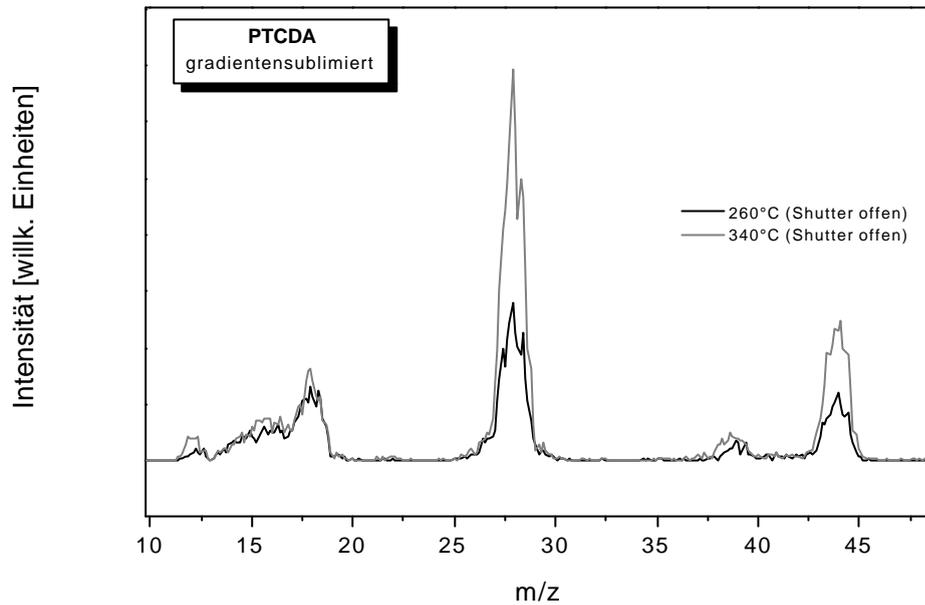


Abbildung 4-6: Intensitäten der H_2O -, CO -, und CO_2 -Peaks von gradientensublimiertem PTCDA in Abhängigkeit der Temperatur.

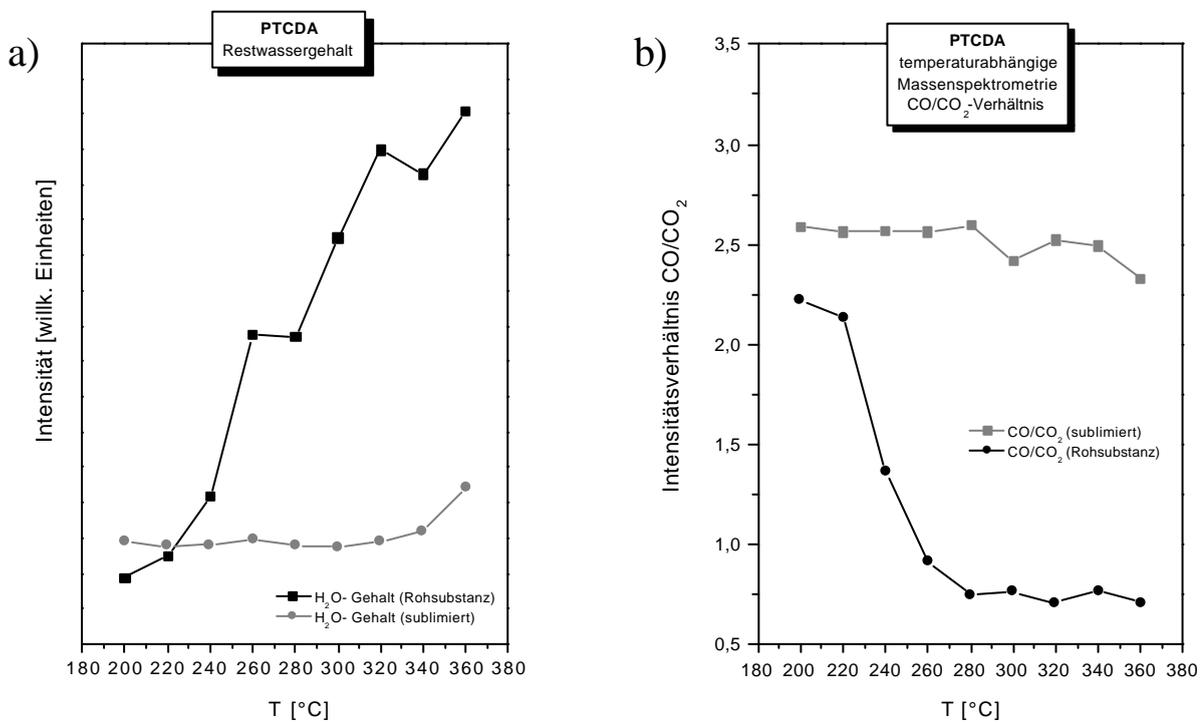


Abbildung 4-7: Quantitative Auswertung der Massenspektren der PTCDA-Rohsubstanz und von gradientensublimiertem PTCDA. Gezeigt ist der gemessene Restwassergehalt in Abhängigkeit der Sublimationstemperatur (links) und das CO/CO_2 -Verhältnis (rechts).

Die thermisch unterstützte Hydrolyse von PTCDA-Molekülen bei der Sublimation kann durch spontanen Zerfall der freien Perylentetracarbonsäure zur Erzeugung von Perylenradikalen in der Gasphase führen, welche sich beim Herstellen von PTCDA-Schichten in den organischen Film einlagern können und dort zu Störstellenzuständen führen, die die relativ hohe Eigenleitfähigkeit frisch hergestellter Proben erklären können (vgl. 4.3.3.1). Leitfähigkeiten von PTCDA-Schichten, die aus gradientensublimiertem Material hergestellt wurden, liegen bis zu einem Faktor 10 niedriger als die der Rohsubstanz-Proben (vgl. 4.3.3.1), was mit dem o.g. deutlich geringeren Restwassergehalt erklärt werden kann.

Des Weiteren kann durch die Gradientensublimationsmethode die Verunreinigung mit dem Signal bei $m/z = 48$ bzw. 64 amu bis auf ein Minimum reduziert werden (Abbildung 4-8). Darüber hinaus zeigt Abbildung 4-8, dass in den Spektren der Rohsubstanz diese beiden Verunreinigungspeaks zwei Fragmente des PTCDA bei $m/z = 50$ bzw. 62 amu überdeckt haben. Sie sind erst im Spektrum der gereinigten Substanz deutlich erkennbar. Die Verunreinigung mit einem Peak bei $m/z = 55$ amu ist in der gradientensublimierten Substanz vollständig verschwunden. Bei 55 amu ist zwar im Spektrum noch ein sehr schwaches Signal zu erkennen, dies kann aber nicht von der sublimierten Substanz herrühren, da es auch im Restgasspektrum mit leerer Effusionszelle mit der gleichen Intensität auftritt.

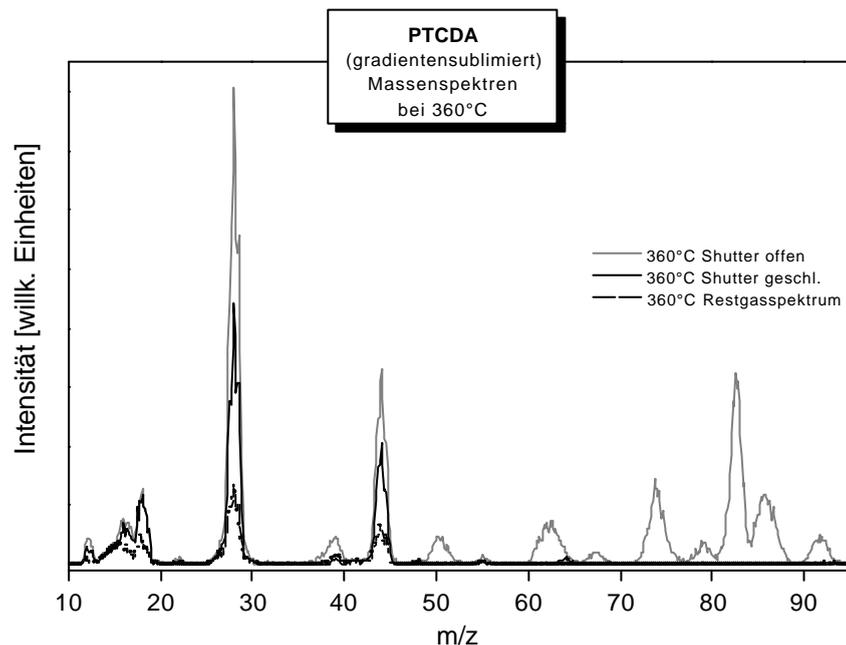


Abbildung 4-8: Massenspektren von gradientensublimiertem PTCDA, aufgenommen bei einer Sublimationstemperatur von 360°C. Gezeigt sind Spektren mit offenem (—) und geschlossenem Shutter (- -) sowie ein mit leerer Zelle bei der gleichen Temperatur aufgenommenes Restgasspektrum (-•-).

4.2 Geometrische Struktur von aufgedampften PTCDA-Filmen

4.2.2 Schichtmorphologie

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Schichtmorphologie von verschiedenen hergestellten PTCDA-Schichten vorgestellt. Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (SFM) im Tapping-Modus. Die Herstellung der PTCDA-Filme erfolgte analog zur Schichtpräparation für Leitfähigkeits- bzw. Seebeck-Messungen auf Quarzglas (Suprasil) und auf HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), welches als leitfähiges Substrat für die Photoelektronenspektroskopie-Experimente verwendet wurde.

PTCDA auf Quarzglas:

In Abbildung 4-9 ist die topographische Struktur einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht gezeigt, die bei Raumtemperatur mit einer Rate von $10 \text{ \AA}/\text{min}$. auf Quarzglas aufgedampft wurde. Dies entspricht den typischen Parametern bei der Herstellung von Proben für die Leitfähigkeits- und Seebeck-Messungen. Es ist zu erkennen, dass sich ein sehr homogener PTCDA-Film ausbildet (c), der nur vereinzelt kleine Defektstellen aufweist. Die Oberflächenrauigkeit, gemittelt über einen Bereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (b), beträgt 1,45 nm und ist somit sehr gering. Eine Aufnahme mit hoher Vergrößerung in Abbildung 4-9a zeigt, dass der homogene Film aus einzelnen Inseln aufgebaut ist. Eine statistische Auswertung (vgl. Abbildung 4-10) ergibt eine Korngrößenverteilung mit einem Maximum des Partikeldurchmessers zwischen 90 und 120 nm.

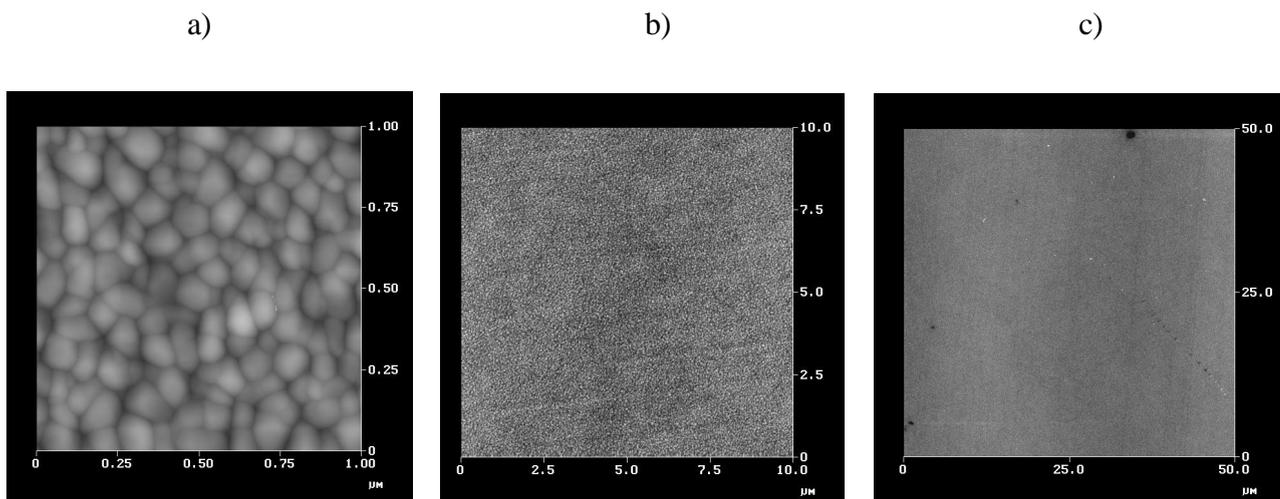


Abbildung 4-9: SFM-Aufnahmen einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht auf Quarzglas (Suprasil) bei verschiedenen Vergrößerungen. Die Probe wurde bei Raumtemperatur mit einer Aufdampftrate von $10 \text{ \AA}/\text{min}$. hergestellt.

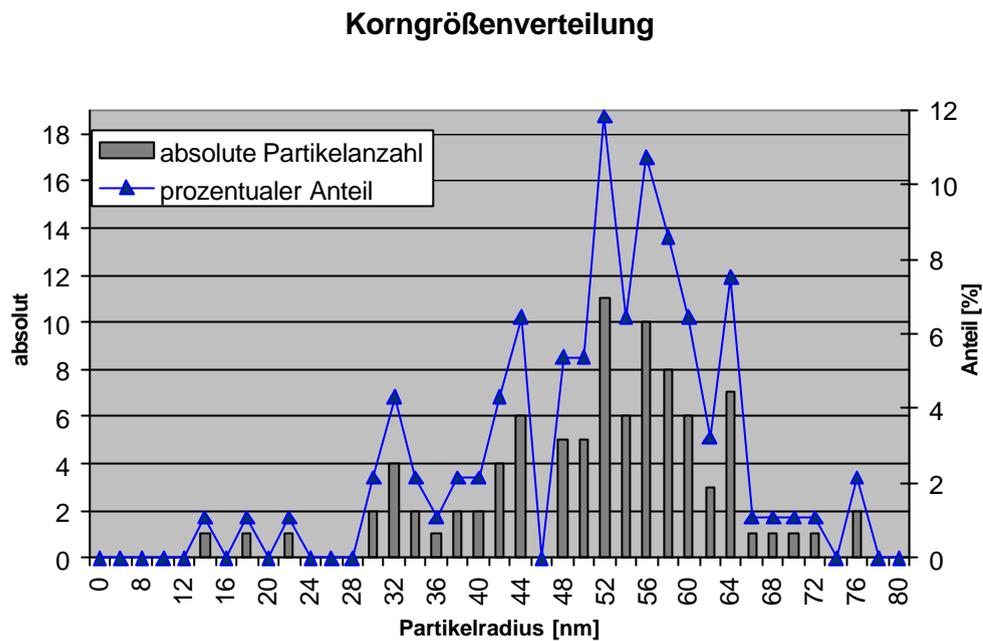


Abbildung 4-10: Korngrößenverteilung einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht auf Quarzglas. Die statistische Auswertung erfolgte an der in Abbildung 4-9a gezeigten Schicht.

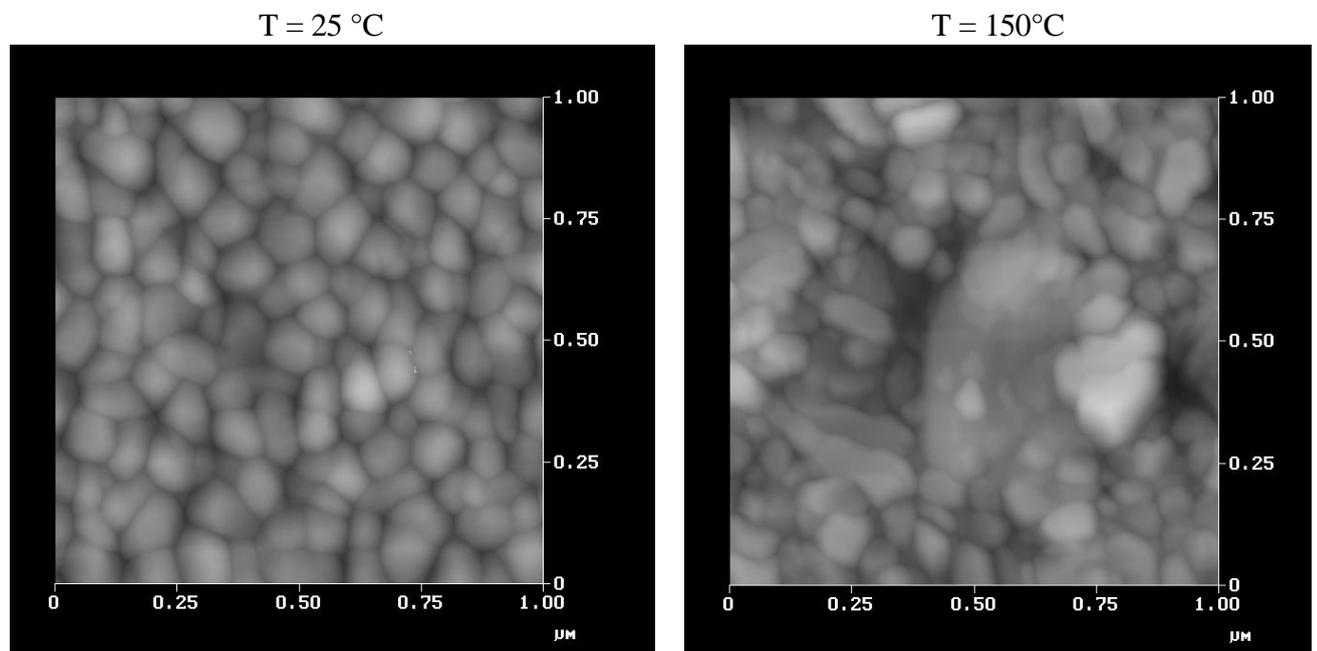


Abbildung 4-11: SFM-Aufnahmen einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht auf Quarzglas sofort nach der Herstellung (links) und nach 1 Stunde Tempern im UHV bei 150°C (rechts). Beide Abbildungen wurden bei Raumtemperatur (25°C) an Luft durchgeführt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften (vgl. z.B. 4.3.3) ist es von äußerster Wichtigkeit, mögliche Einflüsse einer erhöhten Substrattemperatur auf die Schichtmorphologie zu untersuchen, um die elektrischen Messdaten richtig interpretieren zu können. Aus dem Vergleich der SFM-Aufnahmen von Schichten, die bei 25°C bzw. 150°C getempert wurden (Abbildung 4-11), wird deutlich, dass offensichtlich ein nicht zu vernachlässigender Temperatureinfluss auf die Oberflächenmorphologie besteht. Beim Tempern einer bei Raumtemperatur hergestellten PTCDA-Schicht bei $T = 150^\circ\text{C}$ findet ein Verschmelzen von kleinen PTCDA-Inseln zu größeren Kristalliten statt. Dadurch wird die Anzahl der Korngrenzen reduziert und es können neue Leitfähigkeitspfade entstehen, die zu einer erhöhten spezifischen Leitfähigkeit führen (vgl. 4.3.3.1).

PTCDA auf HOPG:

Für die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden Schichten auf HOPG präpariert. HOPG stellt ein leitfähiges Substrat mit einer definierten Oberfläche dar. Die Morphologie der darauf präparierten PTCDA-Schichten ist in Abbildung 4-12 gezeigt. Es ist ein deutlicher Unterschied zu den auf Quarzglas präparierten Schichten zu erkennen. Die SFM-Bilder zeigen zunächst, dass auch diese Schichten aus einzelnen Inseln aufgebaut sind, allerdings ist die mittlere Korngröße deutlich größer als bei PTCDA-Filmen auf SiO_2 . Außerdem besitzen die Inseln eine gewisse Orientierung in der xy-Ebene. Die einzelnen Körner weisen deutlich eckige Konturen auf, was bei den Schichten in Abbildung 4-9 nicht beobachtet werden kann. Dort sind die Konturen der Körner durch zufällig runde Strukturen bestimmt. Dies ist ein Hinweis auf einen höheren Kristallinitätsgrad in den auf HOPG präparierten Schichten gegenüber den Filmen auf SiO_2 . Die Bildung von geordneten und sogar quasi-epitaktischen PTCDA-Schichten auf der einkristallinen Oberfläche des HOPG wird auch in der Literatur von verschiedenen Autoren beschrieben [FOR94] [LUD94]. Dies ist insofern verständlich, da das Perylengerüst einen kleinen Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Graphits darstellt und somit kommensurable Gitterstrukturen vorliegen.

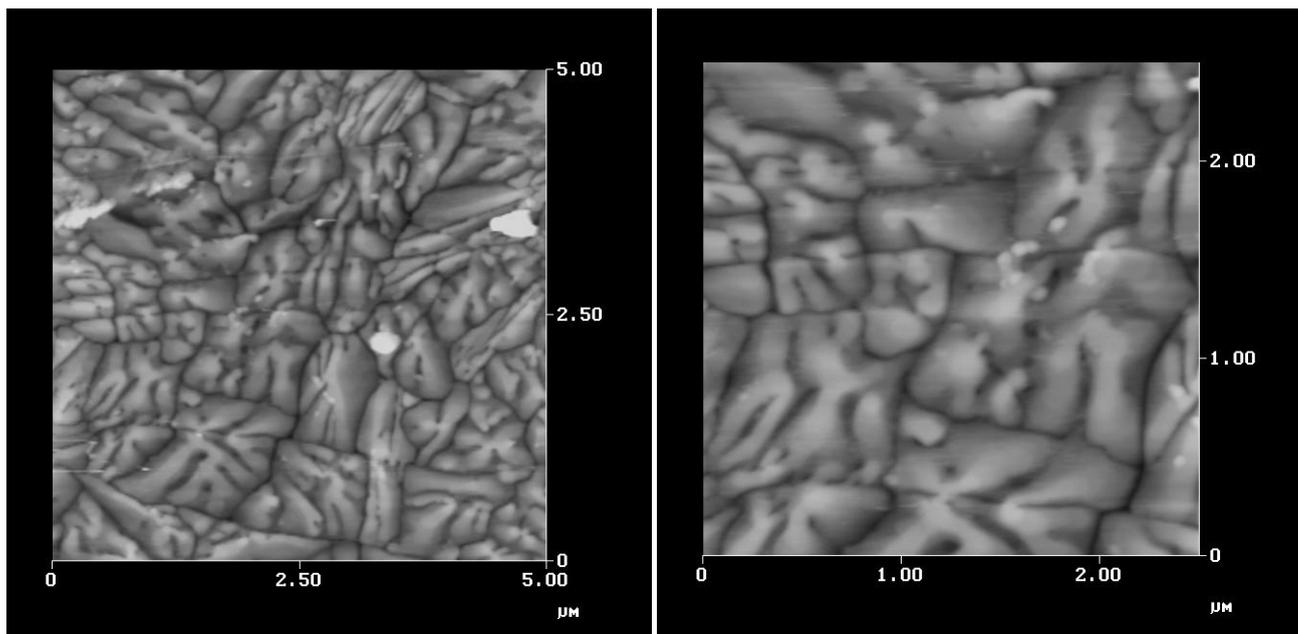


Abbildung 4-12: Oberflächenmorphologie einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht auf HOPG, aufgenommen mit dem SFM bei zwei verschiedenen Vergrößerungen.

4.2.3 Wachstumsmechanismus

Das Wachstum der PTCDA-Filme auf Quarzsubstraten wurde in erster Linie durch die Messung der Leitfähigkeit während des Aufdampfens untersucht. SFM-Untersuchungen an Filmen unterschiedlicher Schichtdicke geben zusätzliche Hinweise auf den Wachstumsmechanismus.

In Abbildung 4-13 ist der typische Verlauf für die Schichtdickenabhängigkeit des Leitwerts einer PTCDA-Schicht gezeigt, die mit einer Aufdampftrate von $9 \text{ \AA}/\text{min}$. und bei einer Substrattemperatur von 25°C hergestellt wurde. Der erste messbare Stromfluss tritt erst bei einer Schichtdicke von etwa 18 nm auf. Dieses Verhalten ist typisch für ein Inselwachstum. Es bilden sich zunächst isolierte Inseln aus, die erst bei größeren Schichtdicken zusammenwachsen, so dass leitfähige Pfade zwischen den Elektroden entstehen und Stromfluss beobachtet werden kann. Es werden also in den ersten Monolagen keine geschlossenen Schichten gebildet. Danach wächst der Strom zunächst linear mit der Schichtdicke an. Wahrscheinlich erfolgt hier ein gleichförmiges Wachstum in einer Dimension. Ab einer Schichtdicke von etwa 30 nm weicht der Leitwert von diesem linearen Verlauf ab, d.h. der Wachstumsmechanismus ändert sich wieder. Das gleichmäßige Anwachsen der Schicht in einer Dimension geht dabei wieder über in eine verstärktes Inselwachstum. Dabei werden die Inseln mit zunehmender Schichtdicke höher und tragen somit immer weniger zur Gesamtleitfähigkeit der Schicht bei. Dieses Verhalten wird durch SFM-Untersuchungen an PTCDA-Schichten auf SiO_2 bei verschiedenen Schichtdicken bestätigt. Wie in Abbildung 4-14 gezeigt, wird mit steigender Schichtdicke die Anzahl der Inseln zwar reduziert, ihre Höhe nimmt aber gleichzeitig immer mehr zu, was sich in einem deutlichen Anstieg der mittleren Oberflächenrauigkeit von 1,45 nm bei $d = 30 \text{ nm}$ auf 2,74 nm bei einer Schichtdicke von 100 nm äußert.

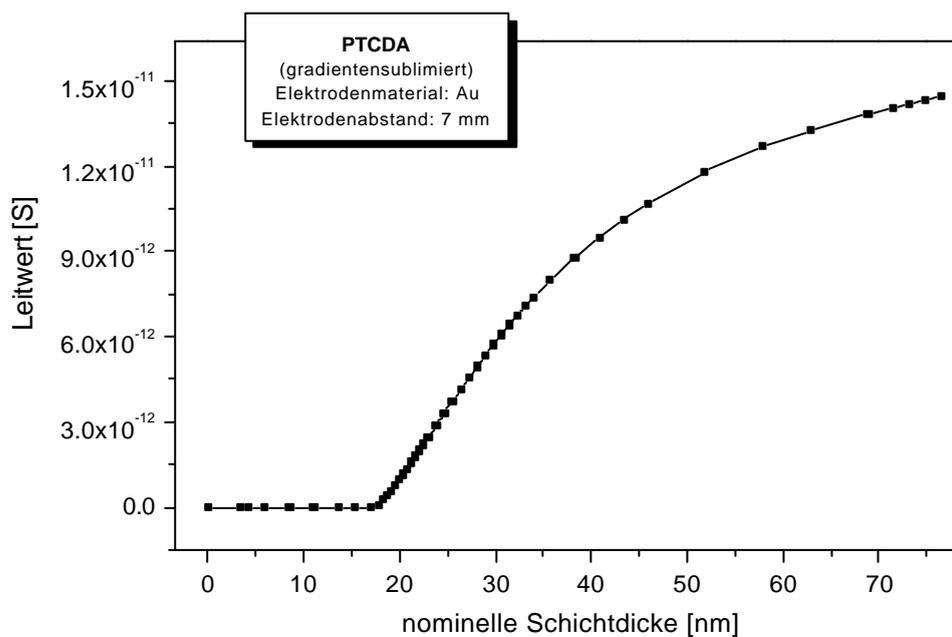
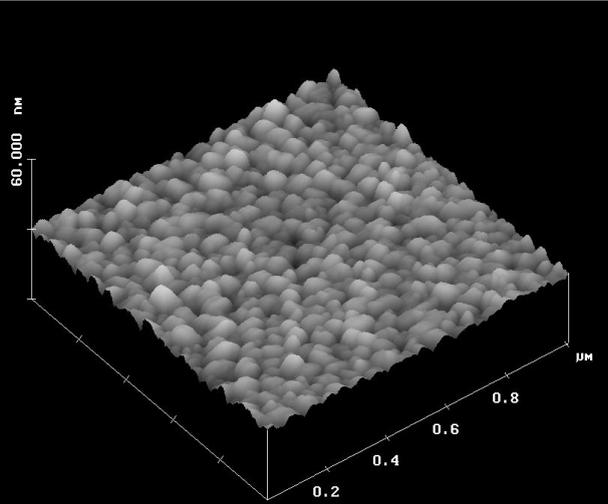
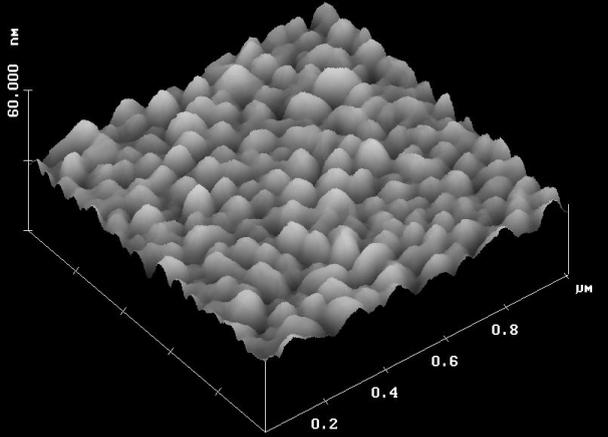


Abbildung 4-13: Leitwert einer PTCDA-Schicht während des Aufdampfens auf ein Quarzsubstrat (Suprasil). Aufdampftrate: $9 \text{ \AA}/\text{min}$.; elektrische Feldstärke: 10 V/cm .

$d = 30 \text{ nm}$



$d = 50 \text{ nm}$



$d = 100 \text{ nm}$

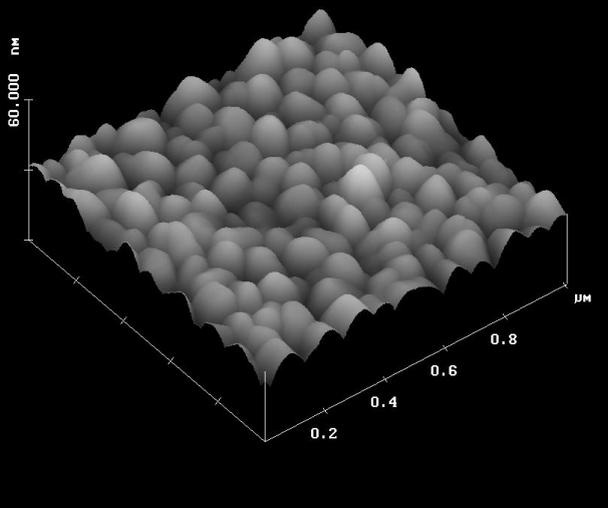


Abbildung 4-14: Oberflächenmorphologie von PTCDA-Schichten auf Quarzglas bei 3 verschiedenen Schichtdicken. Herstellungsparameter: Substrattemperatur = 25°C, Aufdampfrate = 9 Å/min.

4.2.4 Molekülorientierung

In der Literatur wird für PTCDA-Aufdampfschichten eine starke Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben [OST97] [FOR84], was damit zusammenhängt, dass sich die PTCDA-Moleküle im Festkörper stapelförmig anordnen [MAR95] und auf dem Substrat in einer bevorzugten Orientierung relativ zur Oberfläche adsorbieren. Karl und Mitarbeiter zeigten mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden, dass PTCDA-Moleküle auf SiO_2 -Substraten bevorzugt mit ihrer Molekülebene parallel zur Substratoberfläche adsorbieren [MOE92]. Da die in [MOE92] angegebenen Präparationsparameter und auch die Natur des verwendeten SiO_2 -Substrats nicht mit denen in dieser Arbeit verwendeten Parametern identisch sind, kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, dass in den hier präparierten Schichten die gleiche Molekülorientierung vorliegt. Deshalb wurden eigene Versuche zur Bestimmung der Molekülorientierung durchgeführt. Dies erfolgte über winkelaufgelöste polarisierte UV/VIS-Spektroskopie an einer für die elektrischen Messungen verwendeten PTCDA-Schicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

Das PTCDA-Molekül besitzt D_{2h} -Symmetrie und das Übergangsdipolmoment für den HOMO-LUMO-Übergang ($\mu_{\text{HOMO-LUMO}}$) ist entlang der langen C_2 -Achse in der Molekülebene orientiert (vgl. Abbildung 4-15).

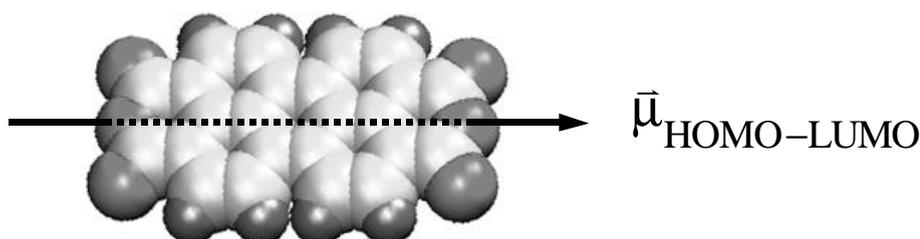


Abbildung 4-15: Orientierung des Übergangsdipolmoments $\bar{\mu}$ für den HOMO-LUMO-Übergang im PTCDA-Molekül.

Zur qualitativen Bestimmung der Molekülorientierung wird nun der HOMO-LUMO-Übergang betrachtet. Unter der Annahme, dass die Moleküle mit ihrer Molekülebene parallel zur Substratoberfläche adsorbieren, gelten für den Anteil der PTCDA-Moleküle, die bei einem bestimmten Winkel α zwischen Primärstrahl und Oberflächennormalen zur Intensität des Übergangs beitragen, die Werte in Tabelle 2-1 (Abschnitt 2.1.2.1). Somit sollte für p-Polarisation beim Übergang von $\alpha = 0^\circ$ zu $\alpha = 90^\circ$ die Intensität der HOMO-LUMO-Anregung deutlich abnehmen. Dagegen müsste die Extinktion bei s-Polarisation für alle Winkel in erster Näherung konstant bleiben. Genau dieses Verhalten wird auch in den experimentellen Spektren beobachtet (Abbildung 4-16). Der HOMO-LUMO-Übergang ist im Spektrum als intensive Bande bei $\lambda = 477\text{nm}$ erkennbar. Bei Verwendung von p-polarisiertem Licht ist die Intensität dieses Übergangs für $\alpha = 0^\circ$ maximal und nimmt mit zunehmendem Winkel sukzessive ab. Bei s-polarisierter Primärstrahlung tritt ein schwacher Anstieg der Intensität mit zunehmendem Winkel α auf. Dies

kann hauptsächlich auf eine Zunahme der durchstrahlten Schichtdicke mit steigendem Winkel zurückgeführt werden, weshalb man in erster Näherung annehmen kann, dass die Intensität des HOMO-LUMO-Übergangs konstant bleibt. Ferner zeigt dieser Übergang bei $\alpha = 0^\circ$ für s- und p-Polarisation fast identische Intensitäten. Dies wird nach Tabelle 2-1 für liegende PTCDA-Moleküle auf der Substratoberfläche auch erwartet. Würden die Moleküle auf der Oberfläche stehen, so sollte der Übergang rein theoretisch gar nicht beobachtet werden. Diese rein qualitative Analyse der UV/VIS-Spektren in Abbildung 4-16 macht also deutlich, dass die PTCDA-Moleküle auch in einer relativ dicken Schicht (100 nm) bevorzugt liegend adsorbiert sind. Die quantitative Analyse nach der in 2.1.2.2 beschriebenen Methode liefert einen Wert für den Winkel zwischen der Molekülebene und der Oberflächennormalen von $78,5^\circ$. Berücksichtigt man noch die Unebenheiten der Substratoberfläche (mittlere Oberflächenrauigkeit: 1-2 nm), bedeutet dieses Ergebnis nahezu perfekte Orientierung der Molekülebenen parallel zur Oberfläche. Ob die Moleküle nun wirklich mit der Molekülebene flach auf der Substratoberfläche liegen oder ob sie seitlich liegend angeordnet sind (zwischen Molekülebene und Oberfläche besteht dann ein Winkel von 90°), lässt sich mit dieser Methode nicht entscheiden. Allerdings zeigen die o.g. Röntgenbeugungsuntersuchungen der Karl-Gruppe [MOE92], dass Letzteres wohl auszuschließen ist.

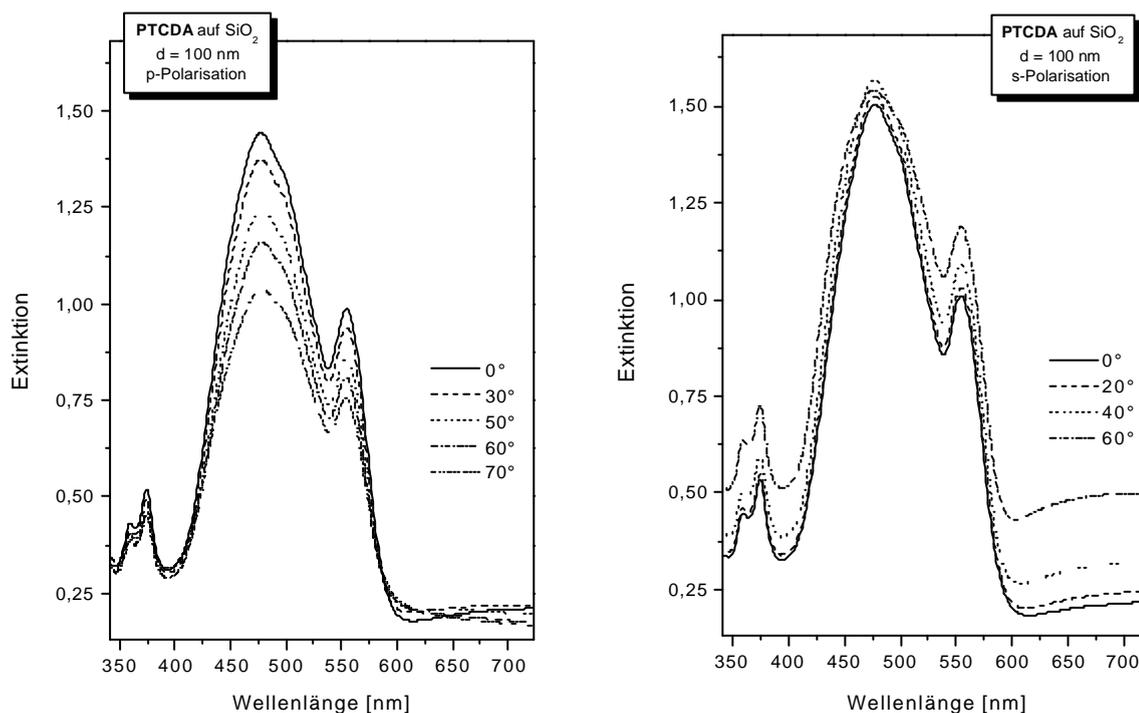


Abbildung 4-16: Winkelabhängige UV/VIS-Absorptionsspektren einer 100 nm dicken PTCDA-Schicht auf SiO₂ für p-Polarisation (links) und s-Polarisation (rechts). Der angegebene Winkel stellt den Winkel zwischen der Einfallsrichtung der Primärstrahlung und der Oberflächennormalen dar. Das Extinktionsmaximum bei $\lambda = 477$ nm entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang. Die Schulter bei $\lambda = 555$ nm stellt ein Charge-Transfer-Exziton dar. Die PTCDA-Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 25°C und einer Aufdampftrate von $9 \text{ \AA}/\text{min}$ hergestellt.

4.3 Spektroskopische und elektrische Untersuchungen an reinen PTCDA-Schichten

4.3.2 Charakterisierung der chemischen Struktur

4.3.2.1 Qualitative und quantitative XPS-Analyse

Abbildung 4-17 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum einer 50 nm dicken PTCDA-Schicht auf einem Platinsubstrat (Pt-Folie, Reinheit > 99,99%). Bei einer Bindungsenergie von 990 eV sind die Kohlenstoff-Auger-, bei 750 eV die Sauerstoff-Auger-Emissionen, bei 530 eV der Sauerstoff-1s-Peak und bei 285 eV der Kohlenstoff-1s-Peak zu sehen. Bei 51 eV tritt ein Al-ghost* des Kohlenstoff-1s-Peaks im Spektrum auf. Anhand der fehlenden Platinemissionen kann festgestellt werden, dass die Schicht geschlossen aufgewachsen ist. Bei Verwendung eines HOPG-Substrats ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Substrat und adsorbiertem Molekül die Geschlossenheit der Schicht nicht über eine Abschwächung des Substratsignals im XPS verfolgbar. PTCDA-Schichten, die auf HOPG hergestellt wurden, zeigen aber ein zu Pt-Proben vergleichbares XP-Spektrum, vor allem im Bereich der C1s-Emissionen. Außerdem ist in den SFM-Aufnahmen an PTCDA-Filmen auf HOPG eine sehr homogene Schichtstruktur ohne tiefe Defektstellen erkennbar, so dass davon ausgegangen werden kann, dass auch auf HOPG die Schicht geschlossen aufwächst.

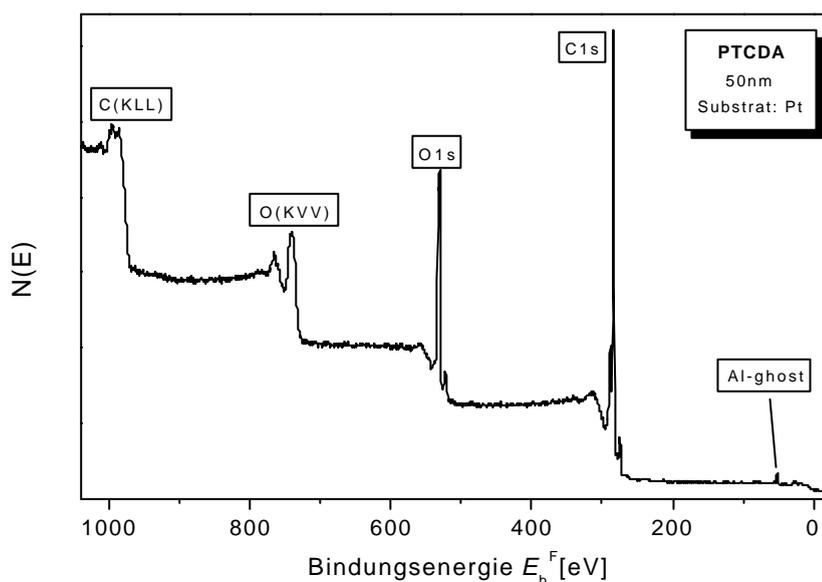


Abbildung 4-17: XP-Übersichtsspektrum einer PTCDA-Schicht (50 nm) auf Pt-Substrat.

* entsteht durch zusätzliche AlK_{α} -Anteile in der Primärstrahlung (zu möglichen Ursachen siehe [WAG78])

Für alle weiteren Photoelektronenexperimente wurde HOPG als Substrat verwendet, da die darauf adsorbierten PTCDA-Schichten einen höheren Ordnungsgrad im Vergleich zu Schichten auf polykristallinen oder amorphen Substraten aufweisen (vgl. 4.2.1).

In Abbildung 4-18 sind die Bereiche der C1s- und O1s-Emissionen mit höherer Auflösung gezeigt. Die experimentellen Spektren wurden nach Satellitensubtraktion und Untergrundkorrektur durch Voigt-Kurven angepasst, deren Lorentz-Anteil auf < 30 % beschränkt wurde.

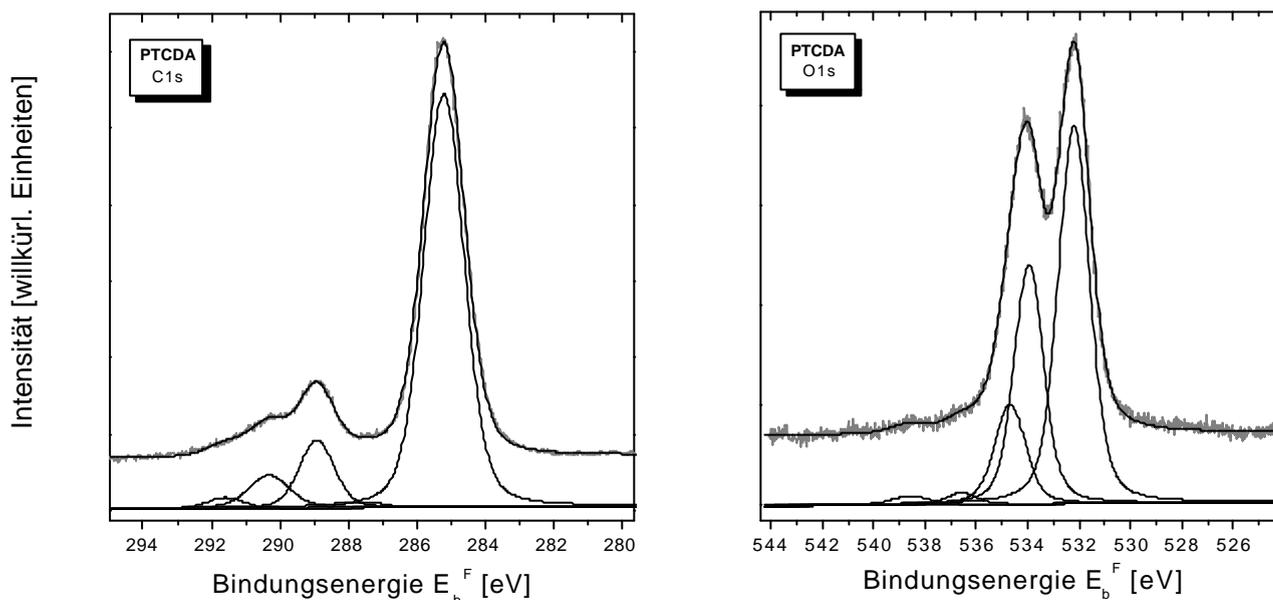


Abbildung 4-18: XP-Spektren einer reinen PTCDA-Schicht (50 nm) auf HOPG. Die experimentellen C1s- und O1s-Emissionen (3/4) wurden mit Voigt-Kurven (Lorentz-Anteil < 30%) angepasst. Die aus der Anpassung resultierende Kurve ist über das experimentelle Spektrum gelegt (3/4).

In den Kohlenstoffspektren erscheinen die beiden Hauptsignale bei 285,2 eV und 288,9 eV Bindungsenergie. Sie stammen von aromatischen Kohlenstoffatomen des Perylengerüsts bzw. von den Carbonyl-Kohlenstoffen der Anhydridgruppen. Literaturwerte für C1s-Bindungsenergien von Anhydridgruppen in aliphatischen Verbindungen [BEA92a] liegen zwischen 289,4 und 289,5 eV. Ist eine COOR-Gruppe an ein aromatisches System gebunden, wird die C1s-Bindungsenergie zu kleineren Werten verschoben. Literaturwerte [BEA92a] liegen zwischen 288,8 und 289,0 eV. Dies stimmt sehr gut mit der für PTCDA gemessenen Bindungsenergie überein. In den Sauerstoffspektren tritt die Emission für den Carbonyl-Sauerstoff bei 532,2 eV auf und liegt damit zwischen den Literaturwerten für aromatische COOR-Gruppen (531,6 – 531,7 eV) und den Bindungsenergien für Anhydridgruppen in aliphatischen Verbindungen (532,5 – 532,8 eV). Der verbrückende Sauerstoff in der Anhydridgruppe zeigt ein Signal bei 534,0 eV und entspricht somit den Literaturwerten für aliphatische Anhydride (533,9 – 534,0 eV, [BEA92a]). Sowohl die absoluten Bindungsenergien der verschiedenen Kohlenstoff- und Sauerstoffspezies als auch ihre relativen Differenzen stimmen sehr gut mit den XPS-Ergebnissen anderer Gruppen überein [SCH95a] [SCH95b] [SCH99] [HIR96a].

In Tabelle 4-1 sind die Bindungsenergien, die Halbwertsbreiten und die relativen Flächeninhalte der angepassten Voigt-Kurven sowohl für die C1s- als auch die O1s-Emissionen zusammengefasst.

	E_b^F [eV]	Halbwertsbreite [eV]	rel. Flächeninhalt
C1s, Aryl	285,2	1,40	79,2 %
1. Shake-up (eV)	287,6	1,37	1,1 %
2. Shake-up (eV)	290,3	1,40	6,6 %
C1s, Carbonyl	288,9	1,21	11,2 %
1. Shake-up (eV)	291,6	1,24	1,9 %
O1s, Carbonyl	532,2	1,45	52,5 %
1. Shake-up (eV)	534,7	1,42	13,6 %
2. Shake-up (eV)	538,6	1,76	1,4 %
O1s, verbrückend	534,0	1,35	31,0 %
1. Shake-up (eV)	536,6	1,37	1,5 %

Tabelle 4-1: Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und relative Flächeninhalte der angepassten Voigt-Kurven für die C1s- und O1s-Emissionen einer undotierten PTCDA-Schicht.

Der 1. Shake-up, sowohl für die C1s- als auch die O1s-Emissionen, entspricht dem S_0-S_1 (HOMO-LUMO)-Übergang des PTCDA, welcher in optischen Spektren bei 2,6 eV auftritt [BUL96]. Der 2. Shake-up zur $C1s_{(Aryl)}$ -Emission kommt durch höhere elektronische Übergänge zustande, die im optischen Spektrum zu einer breiten Absorptionsbande zwischen 4,7 eV und 5,3 eV führen [GUS97]. Prinzipiell kann dieser Peak auch durch Photoelektronen des $C1s_{(Aryl)}$ überlagert werden, die durch 2-malige Anregung eines HOMO-LUMO-Übergangs einen charakteristischen Energieverlust von ca. 5 eV erfahren haben. Dieser Prozess ist allerdings sehr unwahrscheinlich und kann deshalb allein die hohe Intensität des 2. Skake-up nicht erklären. Der 2. Shake-up des $O1s_{(Carbonyl)}$ ist auf die Anregung des $\pi-\pi^*$ -Übergangs in der Carbonylgruppe zurückzuführen (typische Anregungsenergien: 6-7 eV [BEA92b]). Die energetischen Verschiebungen aller Shake-up Signale relativ zum jeweiligen Hauptpeak stimmen gut mit den theoretisch zu erwartenden Werten überein. Zu beachten ist, dass das Kohlenstoffverhältnis $C_{Carbonyl}/C_{Aryl}$ geringer ist als das theoretisch zu erwartende Verhältnis von 1:5. Folgender Prozess kann dafür verantwortlich gemacht werden: Das C1s-Photoelektron, welches aus der Carbonylgruppe emittiert wird, kann analog zum O1s-Photoelektron einem zusätzlichen Shake-up-Ereignis unterliegen ($\pi-\pi^*$ -Übergang in der Carbonylgruppe), dessen Signal allerdings im inelastischen Untergrund bei größeren Bindungsenergien relativ zum Hauptpeak liegt und darin nicht mehr aufgelöst werden kann. Dadurch wird die gemessene Intensität des Carbonyl-Kohlenstoff-Signals relativ zum aromatischen C-Atom geringer. Bei der O1s-Emission ist dieses Shake-up-Signal im Spektrum zu erkennen. Im Vergleich zur C1s-Emission ist hier der inelastische Untergrund (entsteht durch *nicht charakteristische Energieverluste* aller 6 O-Atome) relativ zum Shake-up-Signal deutlich geringer, da vier der sechs O-Atome zum Shake-up-Prozess beitragen, beim C1s-Signal sind das nur 4 von 24

Kohlenstoffatomen. In der Literatur wird dieser Effekts ebenfalls beschrieben. Bei Polymeren mit Carbonylgruppen wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyvinylmethyleton (PVMK) kann dies zu deutlichen Abweichungen (bis zu 10%) von der idealen Stöchiometrie führen [BEA92b].

Das aus dem XP-Spektrum ermittelte C:O-Verhältnis von 4,05 stimmt mit der theoretischen Stöchiometrie (4:1) sehr gut überein.

Betrachtet man alle in diesem Abschnitt beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse, sowohl zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff als auch zwischen den einzelnen Komponenten jedes Elements, so zeigt dies deutlich, dass das PTCDA-Molekül stabil sublimiert werden kann und die hergestellten Schichten auf HOPG geschlossen sind. Man kann also davon ausgehen, dass im XPS-Experiment nur Moleküleigenschaften von PTCDA ohne Substrateinfluss gemessen werden.

4.3.3 Charakterisierung der elektronischen Struktur

4.3.3.1 UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

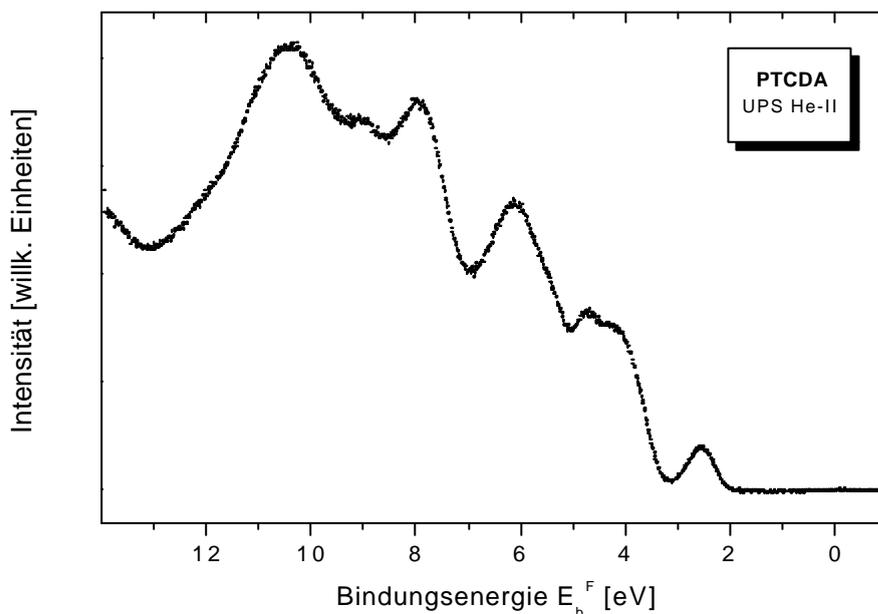


Abbildung 4-19: UPS He-II Spektrum einer reinen PTCDA-Schicht (50 nm) auf HOPG. Die Lage des Fermineaus entspricht dem einer Pt-Referenz, die auf dem gleichen Potential liegt wie die PTCDA-Probe.

Abbildung 4-19 zeigt das He-II Spektrum einer 50 nm dicken PTCDA-Schicht auf HOPG. UP-Spektren an molekularen Festkörpern weisen keine scharfen Molekülorbital-Emissionen auf, sondern zeigen mehr oder weniger stark verbreiterte Banden. Zur Bandenverbreiterung tragen im Wesentlichen die natürliche Breite der Energiebänder im Festkörper, zusätzliche Schwingungsanregungen und die apparativ bedingte Spektrometerverbreiterung bei. Im Folgenden wird bei Auswertung der UP-Spektren bzgl. der Peakmaxima immer von Molekülorbital-Bindungsenergien gesprochen. Messungen an mehreren identisch hergestellten Schichten ergeben für das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) eine auf die Fermienergie bezogene Bindungsenergie von $2,5 \pm 0,1$ eV. Wertet man die Spektren im Bändermodell aus, ergibt sich die Lage der Valenzbandkante als Schnittpunkt der Basislinie mit der Tangente an die Zustandsdichte des HOMO-abgeleiteten Bands und man erhält einen Wert von $2,0 \pm 0,1$ eV. Diese Bindungsenergien liegen im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte (siehe z.B. [HIR96b], [RAJ98a]). Verschiedene Autoren bestimmen die energetische Position des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) bei $1,0 \pm 0,1$ eV oberhalb von E_F [WU97] [HIR97] [SAT00]. Es ist also offensichtlich, dass in den aufgedampften PTCDA-Schichten die Fermienergie nicht in der Mitte der Bandlücke liegt, sondern näher am LUMO lokalisiert ist. Dafür verantwortlich ist höchstwahrscheinlich eine ungewollte Dotierung durch chemische Verunreinigungen, die in der Bandlücke teilweise besetzte Störstellen unterhalb des LUMO-abgeleiteten Bands ausbilden und dadurch an ihrer energetischen Position die Fermienergie festgehalten (gepinnt) wird (vgl. 4.3.3.3). Die Elektronendichte in diesen Zuständen ist allerdings so gering, dass sie im UPS nicht detektiert werden können. Wie semiempirische MO-Rechnungen zeigen [JUN93] [ADA95], besitzen die Zustände mit Bindungsenergien bis etwa 5 eV π -Charakter, die Molekülorbitale mit größerer Bindungsenergie weisen σ -Symmetrie auf. Über He-I UP-Spektren kann, wie in Kapitel 2.2.3 gezeigt, die Lage des Vakuumniveaus und somit die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 4-20 dargestellt.

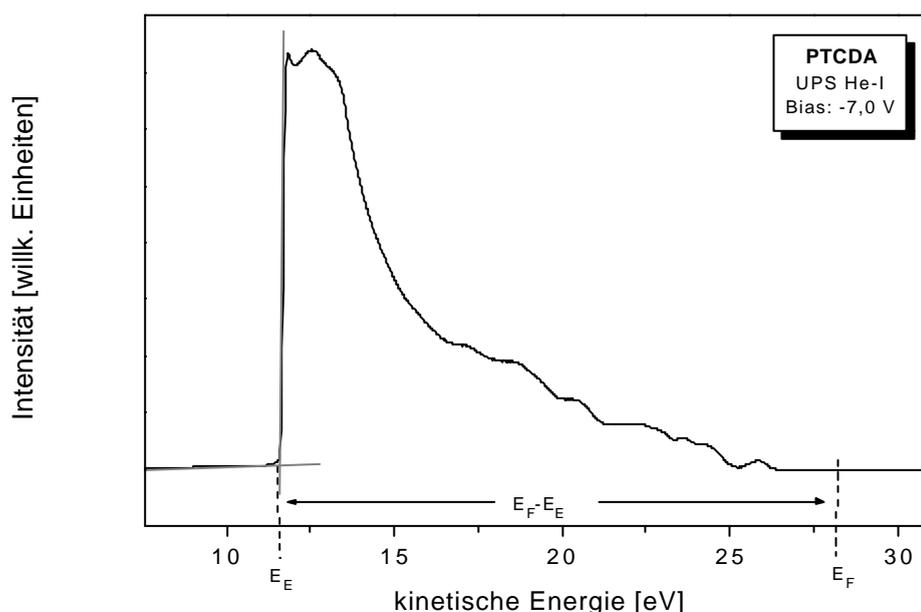


Abbildung 4-20: UPS He-I Spektrum einer reinen PTCDA-Schicht (50 nm) auf HOPG. Aus der Spektrenweite $E_F - E_E$ kann die Austrittsarbeit bestimmt werden (vgl. 2.2.3).

Für die Austrittsarbeit Φ_{PTCDA} erhält man $4,6 \pm 0,1$ eV und somit im Molekülorbitalbild eine Ionisierungsenergie (Bindungsenergie des HOMO-Maximums bezüglich E^{Vac}) von $7,1 \pm 0,1$ eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der in der Literatur beschriebenen Ionisierungsenergie von 7,3 eV (gemessen über UPS) überein [RAJ98a].

4.3.3.2 Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren

Die elektronische Valenzstruktur von PTCDA wurde nach dem in 2.2.3.3 beschriebenen Verfahren auf der Grundlage der mit der B3LYP-Methode (vgl. 2.4) berechneten Molekülorbitalenergien simuliert. Abbildung 4-21 zeigt die theoretische Simulation des UP-Spektrums.

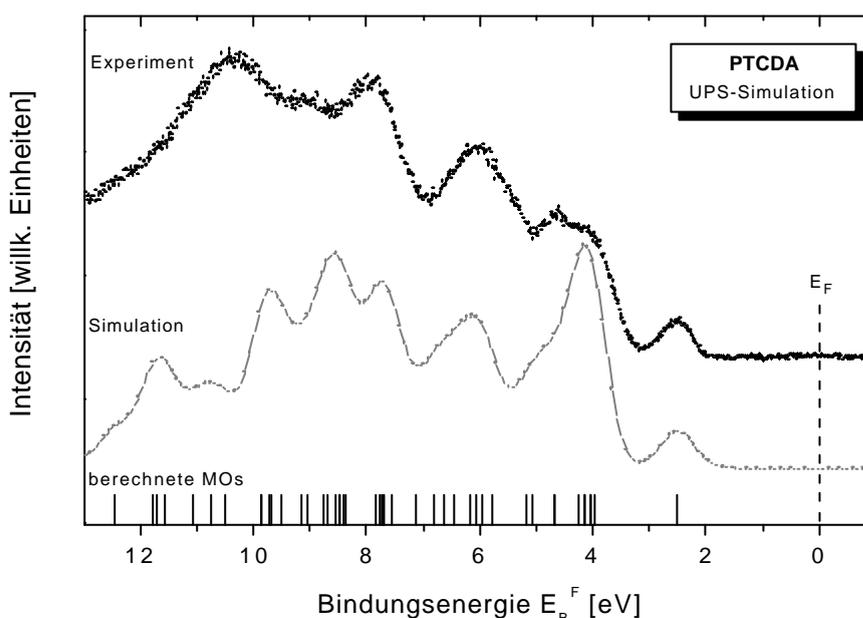


Abbildung 4-21: Theoretische Simulation des UP-Spektrums von PTCDA. Die senkrechten Balken auf der Bindungsenergieachse markieren die energetische Lage der über die B3LYP-Methode berechneten Bindungsenergien. Durch Falten der MOs mit Gauß-Funktionen der Halbwertsbreite 0,6 eV erhält man das simulierte Spektrum (---). Zum Vergleich ist oben das experimentelle He-II UP-Spektrum (●) einer adsorbierten PTCDA-Schicht gezeigt.

Das simulierte Spektrum ist in der Lage, alle Maxima der experimentellen Zustandsdichte qualitativ richtig wiederzugeben. Für Bindungsenergien bis 7 eV kann sogar eine exzellente Übereinstimmung bezüglich der energetischen Lage der einzelnen Emissionen festgestellt werden. Unterschiede in den relativen Intensitätsverhältnissen sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass

bei der Simulation keinerlei Photoionisationsquerschnitte berücksichtigt werden können. Die drei Zustandsdichte-maxima zwischen 8 und 10 eV können im simulierten Spektrum ebenfalls deutlich wiedergegeben werden, sind aber gegenüber dem Experiment um 0,2 bis 0,6 eV zu kleinerer Bindungsenergie hin verschoben. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da es sich bei diesen Zuständen um stark lokalisierte σ -Orbitale handelt, bei denen die Änderung der Elektronenkorrelation während des Photoemissionsprozesses deutlich größer sein kann als bei den π -Orbitalen mit kleineren Bindungsenergien. Wie in Kapitel 2.2.3.3 beschrieben, wird bei der Simulation der Spektren in erster Näherung nur die Elektronenkorrelation für die Ionisation aus dem HOMO berücksichtigt und für alle Ionisationsprozesse aus anderen MOs als konstant angenommen. Für die energetisch tiefer liegenden σ -Orbitale, die ja auch eine deutlich andere Symmetrie aufweisen als die π -MOs nahe des HOMOs, gilt diese Näherung offensichtlich nicht mehr. Trotz dieser leichten Abweichung stellt das hier gezeigte, theoretisch berechnete UP-Spektrum eine sehr gute Simulation der elektronischen Zustandsdichte von PTCDA dar. Über semiempirische Verfahren simulierte Spektren zeigen stärkere Abweichungen vom experimentellen Verlauf [JUN93] [HIL00].

Für die Summe aus der Änderung der Elektronenkorrelationsenergie und der intramolekularen Relaxationenergie bei einer Ionisation aus dem HOMO (vgl. 2.2.3.3) ergeben die theoretischen Rechnungen einen Wert von 1,75 eV. Um diesen Betrag muss die berechnete Orbitalenergie des neutralen PTCDA-Moleküls korrigiert werden und man erhält für die theoretisch zu erwartende Ionisationsenergie von PTCDA in Gasphasen-Spektren einen Wert von 8,53 eV. Experimentell wird für gasförmiges PTCDA im UPS eine HOMO-Bindungsenergie von 8,2 eV gemessen [KAH01]. Die Ionisationsenergie im Festkörper beträgt 7,1 eV (s.o.). Somit erhält man für die Festkörperpolarisation einen Energiebetrag von 1,4 eV. Dies entspricht einem typischen Wert für intermolekulare Relaxationsenergien in Festkörpern (vgl. 2.2.3.2). Abschließend ist festzuhalten, dass das hier angewandte Verfahren zur Simulation von UP-Spektren, welches auf dem in 2.2.3.2 vom Autor vorgeschlagenen Modell beruht, zu sehr guten Werten sowohl für die Ionisationsenergie in der Gasphase als auch für die Festkörperpolarisation führt und in der Lage ist, die experimentell bestimmte Zustandsdichte über einen weiten Energiebereich hinweg sehr gut zu simulieren.

4.3.4 Elektrische Eigenschaften

4.3.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von aufgedampften PTCDA-Filmen wurden mit verschiedenen Kontaktmaterialien und verschiedenen Kontaktgeometrien durchgeführt. Falls nicht speziell erwähnt, erfolgten alle Messungen bei Raumtemperatur (25°C) und abgedunkelter Messkammer.

Für Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur erfolgte die Kontaktierung der Schicht über vier planparallele Ca-Elektroden (zur Herstellung vgl. Kapitel 3.3.2), die sowohl 2-Punkt- als auch 4-Punkt-Messungen in VALDES-Konfiguration erlauben. 4-Punkt-Messungen besitzen gegenüber der konventionellen 2-Punkt-Technik den Vorteil, dass der Spannungsabfall über die zu untersuchende Schicht stromlos gemessen werden kann und dadurch die gemessene Leitfähigkeit nicht durch mögliche Durchtrittswiderstände an der Grenzfläche Elektrode/Halbleiter oder Widerstände in den elektrischen Zuleitungen beeinflusst wird. Ca wurde als Kontaktmaterial gewählt, um eine Ausbildung von Schottky-Kontakten an der Metall/PTCDA-Grenzfläche zu verhindern. Theoretisch betrachtet muss für n-Halbleiter, zumindest bei Gültigkeit des Bändermodells, die Austrittsarbeit des Kontaktmetalls kleiner sein als die des Halbleiters, damit ein ohmscher Kontakt entsteht. Diese Voraussetzung ist für PTCDA ($\Phi = 4,5$ eV) und Ca ($\Phi = 2,9$ eV) erfüllt. Aber auch bei Kontaktmaterialien mit größerer Austrittsarbeit kann im Einzelfall ein ohmscher Kontakt resultieren. Organische Materialien sind im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern vor allem gegenüber unedlen Metallen chemisch nicht stabil. Dies kann zur Ausbildung von Bandlückenzuständen an der Grenzfläche führen, was zu Folge hat, dass eine theoretisch erwartete Potentialbarriere und ein damit verbundener sperrender Kontakt im Experiment nicht beobachtet wird [HIR96a].

In Abbildung 4-22 (A) sind Strom/Spannungs-Kennlinien für verschiedene Kontaktgeometrien bei Verwendung von Ca-Elektroden gezeigt. Sie zeigen deutlich ohmsches Verhalten. Die leichte Abweichung vom idealen linearen Verlauf bei +5V, die bei allen drei Kennlinien auftritt, ist kein Anzeichen auf einen möglicherweise überproportionalen Verlauf für höhere Spannungen, sondern kann auf kapazitive Effekte der Messanordnung zurückgeführt werden. Bei den hier gemessenen geringen Stromstärken (pA) sind kapazitive Ströme nicht zu vernachlässigen. Man kann sie auf ein Minimum reduzieren, indem man nach Anlegen der Spannung die Strommessung erst dann durchführt, wenn der Strom auf einen relativ konstanten Wert gesunken ist. Die "settling-time", bis die Stromstärke auf $1/e$ abgesunken ist, kann über

$$\tau = R_p \cdot C_M \quad (4.1)$$

abgeschätzt werden, wobei R_p dem Widerstand der Probe und C_M der Kapazität des Messkreises entspricht. Bei einem Schichtwiderstand von $10^{13} \Omega$ und einer Kapazität im pF-Bereich liegt τ in der Größenordnung von Sekunden. Deshalb wurde bei allen Messungen erst 5 Minuten nach Anlegen der Spannung die Stromstärke gemessen.

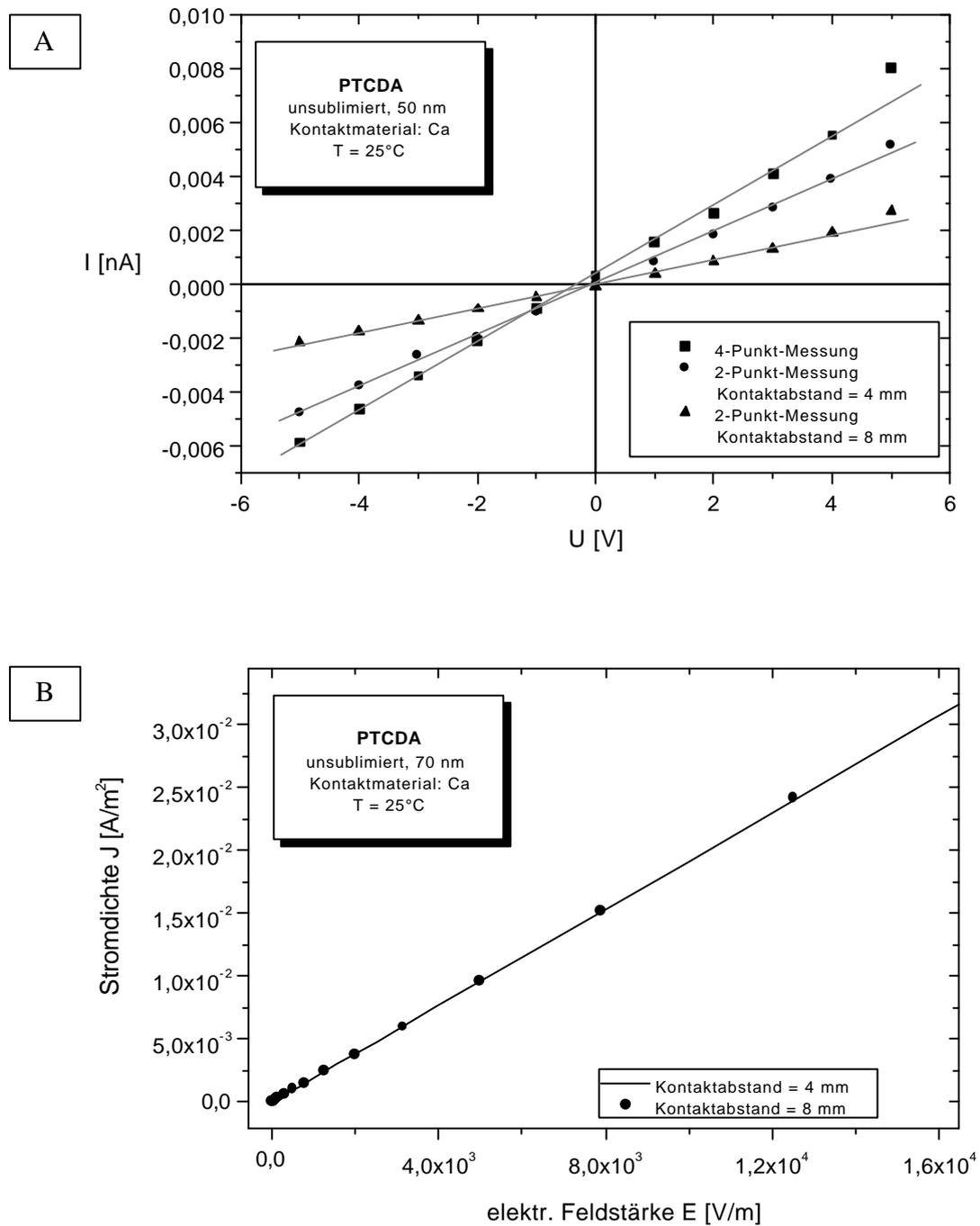


Abbildung 4-22: DC-Leitfähigkeit von UHV-präparierten PTCDA-Filmen mit Ca-Kontakten. **A:** Strom/Spannungskennlinie in 4-Punkt-Geometrie (■), 2-Punkt-Geometrie mit einem Kontaktabstand von 4 mm (●) und 2-Punkt-Geometrie mit 8 mm Kontaktabstand (▲). **B:** Stromdichte gegen elektrische Feldstärke für 2 verschiedene Kontaktabstände; 4 mm (○) und 8 mm (●).

Die in Abbildung 4-22 (A) gezeigten Messreihen sind bei einer Spannung von +5 V gestartet worden. Beim ersten Messpunkt ist deshalb der kapazitive Stromanteil noch größer als bei den folgenden Messpunkten. Messreihen, die bei -5 V begonnen wurden, zeigen diese leichte Abweichung vom linearen Verlauf bei -5 V. Messungen bei Spannungen bis zu 100 V zeigen über den gesamten Spannungsbereich ebenfalls einen streng linearen Verlauf (vgl. Abbildung 4-1 (B)).

Die PTCDA-Schichten können also mit Ca-Elektroden ohmsch kontaktiert werden. Vergleicht man die mit der 4-Punkt-Anordnung gemessenen Widerstände mit denen der 2-Punkt-Messungen (reziproke Steigung der Geraden in Abbildung 4-22 (A)), so ist zu erkennen, dass zumindest ein weiterer ohmscher Widerstand zwischen Elektrode und Halbleiterschicht vorliegen muss. Dieser resultiert möglicherweise aus einer dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche der Ca-Elektroden, die sich zwischen dem Herstellen der Kontakte und dem Aufdampfen der PTCDA-Schicht auch unter UHV-Bedingungen ausbilden kann. XPS-Voruntersuchungen an frisch hergestellten Ca-Schichten im UHV zeigten deutlich, dass schon innerhalb von 1 Stunde die Oberfläche der Kontakte teilweise oxidiert wird. Nach Lagern der Schicht bei Raumtemperatur im UHV für 24 Stunden ist die Ca-Oberfläche, zumindest bis zur Nachweistiefe von XPS (5-10 nm), vollständig durchoxidiert. Durch einen Vergleich von 2- und 4-Punkt-Messungen kann der Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Ca/PTCDA für das in Abbildung 4-22 (A) untersuchte System zu $10^{12} \Omega$ bestimmt werden. Er ist damit um 1 Größenordnung kleiner als der Widerstand der PTCDA-Schicht und verfälscht deshalb die gemessene 2-Punkt-Leitfähigkeit nur gering. Die Tatsache, dass bei der 4-Punkt-Messung bei 0V ein endlicher Strom auftritt, kann derzeit nicht erklärt werden. In Abbildung 4-22 (B) sind feldstärkeabhängige Messungen der Stromdichte für zwei verschiedene Kontaktabstände gezeigt. Diese Messungen weisen zum einen für beide Kontaktabstände einen linearen Verlauf auf, was nach Gl. 2.42 für ohmsches Verhalten erwartet wird, und besitzen zum anderen identische Steigungen, was einer identischen spezifischen Leitfähigkeit (vgl. Gl. 2.42) entspricht. Dieses Verhalten ist ein weiterer Beweis dafür, dass es sich bei den gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten um reine Volumeneigenschaften des PTCDA handelt.

Die spezifische Leitfähigkeit (bei $T=25^\circ\text{C}$) der Ca-kontaktierten PTCDA-Schichten variiert je nach Qualität des Ausgangsmaterials um 1-2 Größenordnungen. Schichten, die aus unsublimiertem PTCDA hergestellt wurden, weisen Leitfähigkeiten von $1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ auf, wogegen bei gradientensublimiertem Ausgangsmaterial Schichten mit spezifischen Leitfähigkeiten von bis zu $6 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ erhalten werden können (vgl. auch Kapitel 4.1).

Temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden in einer UHV-Apparatur durchgeführt, die kombinierte Messungen von Thermospannungen und Leitfähigkeiten ermöglicht (vgl. Kapitel 3.4.2). Aus apparativen Gründen war dabei allerdings die Verwendung von Ca-Elektroden nicht möglich. Deshalb wurden ex-situ zwei Au-Elektroden hergestellt, auf die anschließend der PTCDA-Film im UHV aufgedampft wurde. Die Verwendung von Au führt ebenfalls zu ohmschen Metall/PTCDA-Kontakten (vgl. Abbildung 4-24). Dies sollte aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Au ($\Phi = 5,1 \text{ eV}$) und seiner chemischen Stabilität nicht erwartet werden. Wie aber später gezeigt wird (5.3.3.3), kann dieses Verhalten mit dem vorliegenden Leitungsmechanismus durchaus erklärt werden.

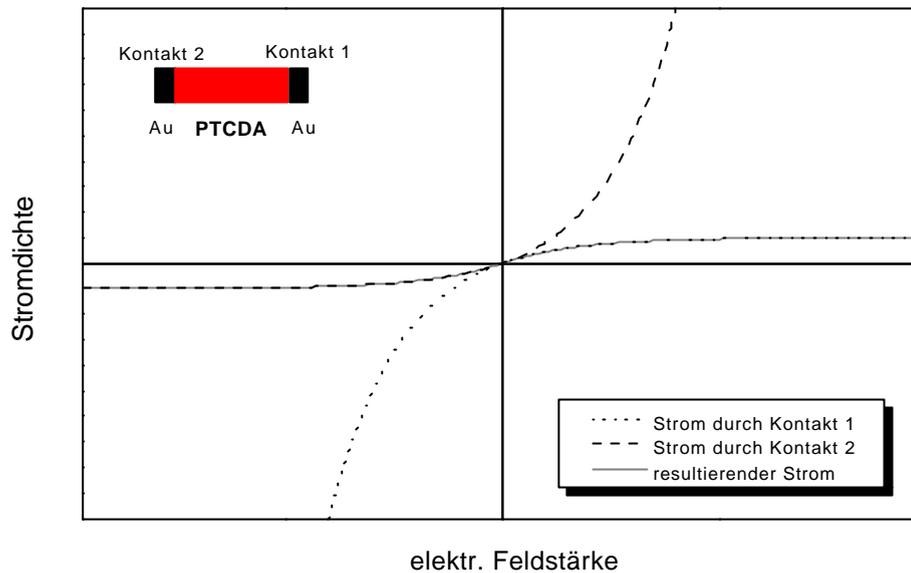


Abbildung 4-23: Theoretische Strom/Spannungs-Kennlinie bei zwei sperrenden Kontakten.

Arbeiten von Böhm an n-leitenden Au/PTCDA-Systemen bei planparalleler Kontaktgeometrie [BOE95], [BOE97] zeigen keinerlei Hinweise auf sperrendes Kontaktverhalten. Würden sich Schottky-Kontakte ausbilden, so wäre immer ein Kontakt in Durchlassrichtung und der andere in Sperrichtung geschaltet. Als Resultierende ergibt sich ein S-förmiger Verlauf aus der Überlagerung zweier Diodenkennlinien (vgl. Abbildung 4-23).

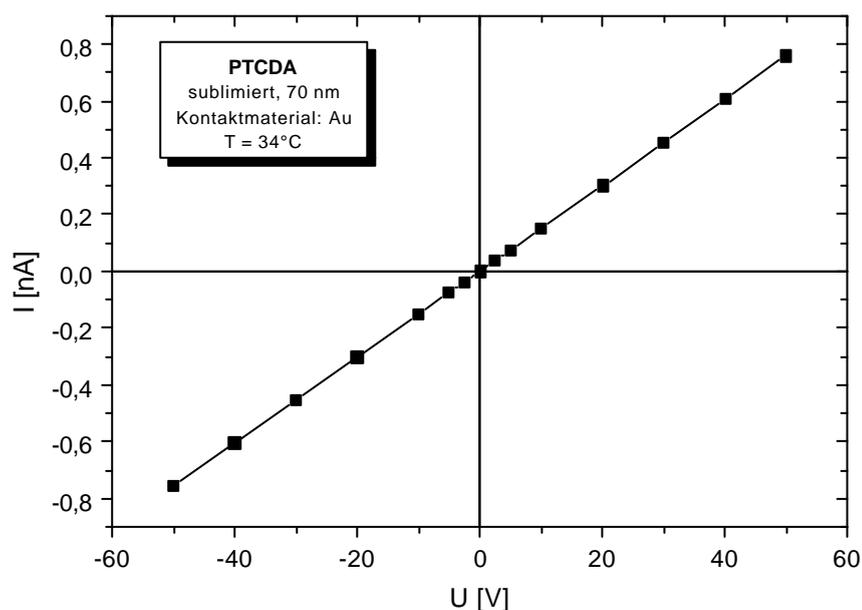


Abbildung 4-24: Strom/Spannungs-Kennlinie einer frisch hergestellten PTCDA-Schicht auf Au-Elektroden. Die streng lineare Abhängigkeit deutet auf ohmsches Verhalten hin.

Im Experiment wird aber immer ein linearer Verlauf beobachtet (vgl. Abbildung 4-24). Die elektrischen Feldstärken sind dabei aber so klein, dass die experimentellen Kennlinien nur den annähernd linearen Teil der S-förmigen Kurve im Bereich des Wendepunkts wiedergeben. Ein sperrender Kontakt ist bei dieser Messgeometrie somit nicht zu sehen. Um zu überprüfen, ob die Leitfähigkeitsmessungen mit Au-Kontakten ebenfalls Volumeneigenschaften des PTCDA repräsentieren und nicht durch Grenzflächeneinflüsse (von Substrat und/oder Elektroden) bestimmt sind, wurden schichtdickenabhängige Messungen durchgeführt. In Abbildung 4-25 sind die Ergebnisse für einen Bereich homogener Schichtstruktur gezeigt. Sie weisen einen streng linearen Zusammenhang zwischen Leitwert und Schichtdicke auf und bestätigen somit das Vorliegen von Volumeneigenschaften. Bei größeren Schichtdicken ändert sich die Schichtstruktur. Die Kristallite werden größer, was zu veränderten Leitfähigkeitspfaden in der Schicht führt und somit der Leitwert nicht mehr linear mit der Schichtdicke korreliert sein muss (vgl. 4.2.2).

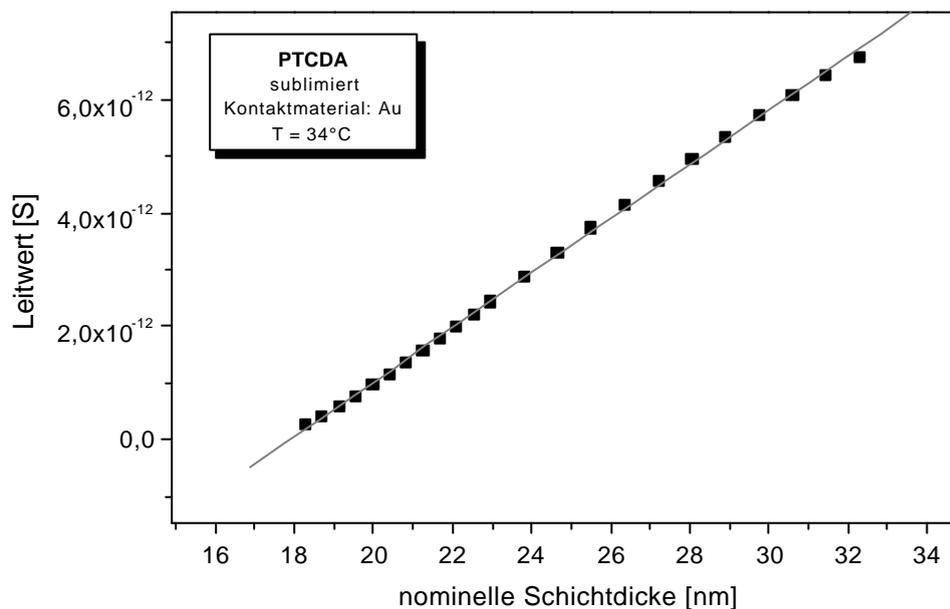


Abbildung 4-25: Schichtdickenabhängigkeit des Leitwerts von PTCDA auf Au-Elektroden. Der lineare Zusammenhang beweist, dass dabei Volumeneigenschaften gemessen werden.

Frisch hergestellte und mit Au-Elektroden kontaktierte PTCDA-Schichten (gradientensublimiertes Material) zeigen bei Raumtemperatur eine spezifische Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Diese liegt um mehr als zwei Größenordnungen höher als bei Ca-kontaktierten Schichten. In der Literatur finden sich zwar Hinweise auf unterschiedliche Leitfähigkeiten je nach verwendetem Kontaktmaterial [BOE95], allerdings führen diese zu deutlich geringeren Abweichungen (maximal Faktor 10). Mögliche Erklärungen beruhen auf unterschiedlichen effektiven Kontaktflächen zwischen Metallelektrode und PTCDA-Schicht oder auf unterschiedlichen Schichtmorphologien. Letzteres kann ausgeschlossen werden, da alle Schichten unter identischen Bedingungen präpariert wurden (vgl. 3.3) und SFM-Untersuchungen an diesen Schichten immer vergleichbare Schichtmorphologien zeigten. Die Tatsache, dass die in-situ hergestellten Ca-Kontakte auch im UHV langsam oxidieren (s.o.), wodurch möglicherweise ein Kontaktwiderstand zur PTCDA-

Schicht entsteht, darf in diesem Zusammenhang nicht unberücksichtigt bleiben. Dagegen sprechen allerdings die Ergebnisse der 4-Punkt-Messungen, bei denen solche Kontakt- oder Durchtrittswiderstände, zumindest theoretisch, nicht mit erfasst werden sollten. Trotzdem wurden an 4 identisch präparierten und mit Ca-Elektroden kontaktierten PTCDA-Schichten Leitfähigkeiten zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ S/cm und $6 \cdot 10^{-9}$ S/cm gemessen. Eine genauere Erklärung dieses Phänomens ist nach dem momentanen Kenntnisstand nicht möglich.

Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt wurde, ist die Schichtmorphologie der PTCDA-Filme stark temperaturabhängig. Um Einflüsse veränderter Schichtmorphologien auf die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen ausschließen zu können, wurden die bei Raumtemperatur frisch präparierten Filme für 12 Stunden bei 200°C getempert. Diese Temperatur liegt zum einen um ca. 50°C über der höchsten Messtemperatur und ist auf der anderen Seite noch etwa 70°C von der Sublimationstemperatur von PTCDA entfernt. Somit kann gewährleistet werden, dass sich eine für den gesamten Messtemperaturbereich stabile Morphologie einstellt, während ein Abdampfen von PTCDA-Molekülen verhindert wird. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit einer bei 200°C getemperten PTCDA-Schicht ist in Abbildung 4-26 gezeigt.

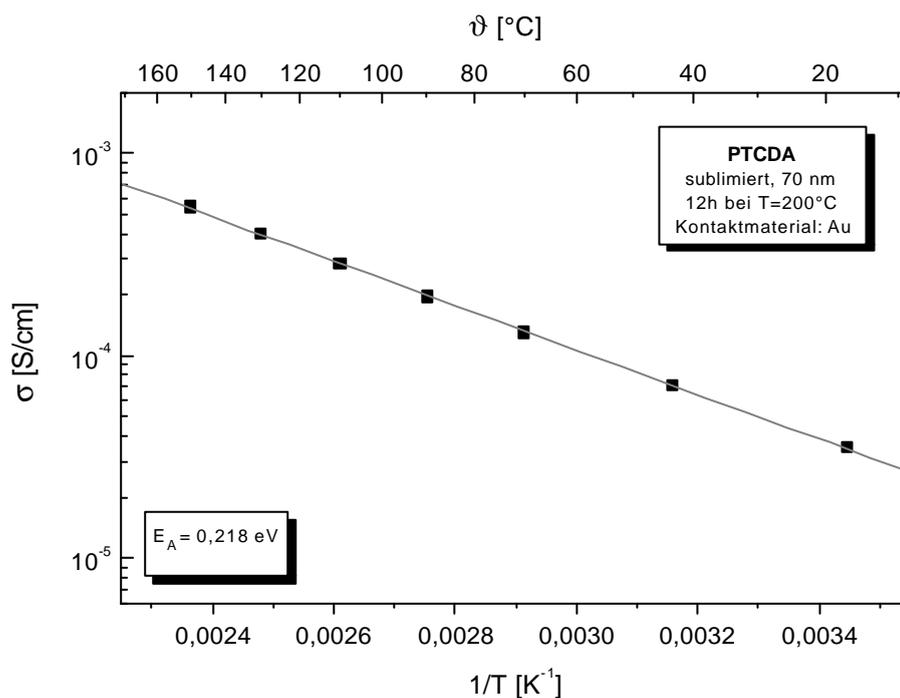


Abbildung 4-26: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von PTCDA. Die Schicht wurde nach Herstellung bei Raumtemperatur für 12 Stunden bei $T=200^\circ\text{C}$ getempert. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_A=0,218$ eV.

Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wird durch das Tempern gegenüber der frisch hergestellten Schicht von $1,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm auf $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm erhöht. Dies kann auf eine veränderte Schichtmorphologie zurückgeführt werden, die durch Verschmelzen kleinerer Kristallite zu großen leitfähigen Bereichen oberhalb von 150°C entsteht (vgl. 4.2.1).

Die Leitfähigkeit ist thermisch aktiviert, wie dies auch allgemein für Halbleiter erwartet wird. Die Aktivierungsenergie kann, unabhängig vom Transportmechanismus, über Gleichungen 2.47 oder 2.52 berechnet werden und beträgt 0,218 eV.

4.3.4.2 Thermoelektrische Kraft

Die Messung von Seebeck-Koeffizienten erfolgt, analog zur Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten, an Schichten, die bei 200°C getempert worden sind. Wie Abbildung 4-27 zeigt, besteht über einen weiten Temperaturbereich ein streng linearer Zusammenhang zwischen Thermospannung und Temperaturgradient. Es ist ersichtlich, dass der Schnittpunkt mit der Spannungsachse nicht im Koordinatenursprung liegt, sondern um etwa +0,5 mV verschoben ist. Dieser Offset kann auftreten, wenn die Temperatur an der Grenzfläche Elektrode/PTCDA nicht der wirklich gemessenen Temperatur entspricht. Aufgrund der hier verwendeten Messgeometrie (vgl. Abbildung 3-3) ist dies durchaus möglich, da die Position der zur Temperaturmessung verwendeten Thermoelemente auf dem Substrat nicht mit der Position des PTCDA-Films übereinstimmt. Voruntersuchungen zur Temperaturhomogenität auf der Probe (vgl. Abbildung 3-9) haben gezeigt, dass maximale Temperaturunterschiede von 0,5°C auftreten können, die aber innerhalb von Temperaturintervallen bis $\pm 10^\circ\text{C}$ konstant sind. Das bedeutet, dass eine der beiden Temperaturen immer zu hoch und die andere immer zu niedrig gemessen wird. Durch diesen Effekt wird die Thermospannungsgerade zwar verschoben, wichtig für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten ist allerdings nur die Steigung. Diese wird durch solche systematische Fehler nicht beeinflusst.

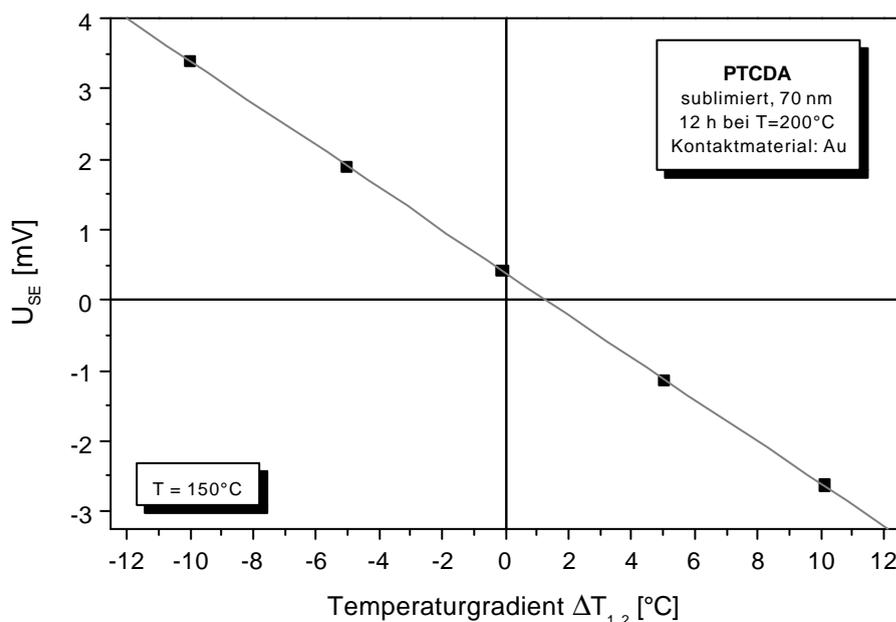


Abbildung 4-27: Thermospannungen einer 70 nm dicken PTCDA-Schicht (gradientensublimiertes Material) auf Quarzglas bei $T=150^\circ\text{C}$. Für Temperaturgradienten bis zu $\pm 10^\circ\text{C}$ kann ein streng linearer Verlauf beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten ist deshalb die Messung der Thermospannung bei drei verschiedenen Temperaturgradienten ausreichend. Praktisch wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Die Probe wird zunächst auf eine mittlere Temperatur \bar{T} gebracht, bei der sowohl die Messung der Leitfähigkeit als auch der Thermospannung U_{SE} erfolgt.
- Anschließend wird ein Temperaturgradient von $\Delta T = +10$ K eingestellt und die Thermospannung gemessen.
- Der Temperaturgradient wird umgekehrt ($\Delta T = -10$ K) und wiederum die Thermospannung gemessen.

Durch lineare Regression von $U_{SE}=S*\Delta T$ erhält man aus den gemessenen Thermospannungen den Seebeck-Koeffizient.

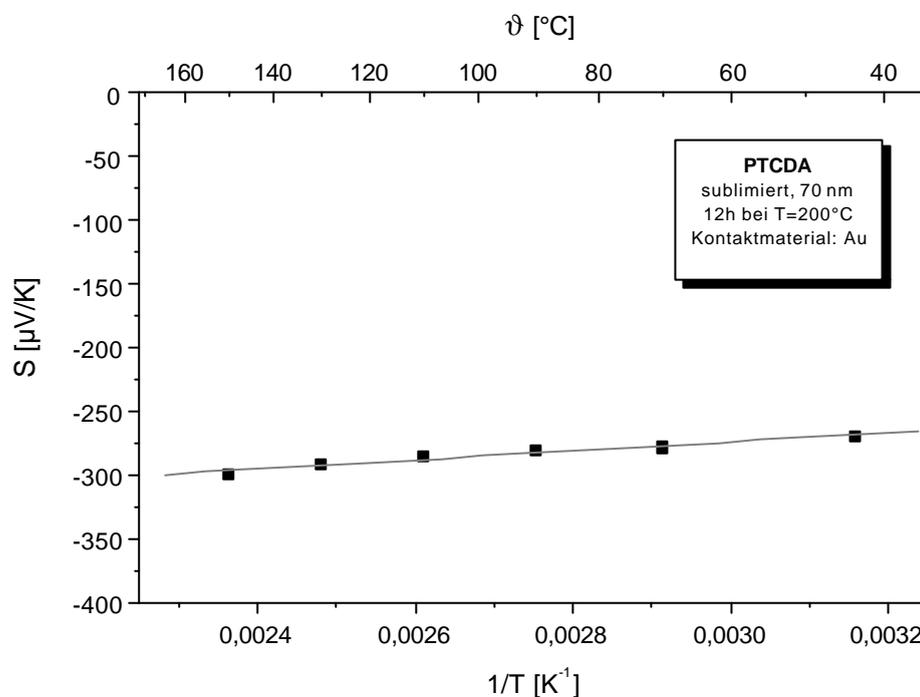


Abbildung 4-28: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten einer 70 nm dicken PTCDA-Schicht (gradientensublimiertes Material) auf Quarzglas.

In Abbildung 4-28 sind die Seebeck-Koeffizienten eines 70 nm dicken PTCDA-Films in einem Temperaturintervall von 40 – 150°C gezeigt. Für alle Temperaturen besitzt die thermoelektrische Kraft ein negatives Vorzeichen. Es liegt also parallel zur Molekülebene n-Leitung vor (zur Molekülorientierung siehe 4.2.3). Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten nimmt zwischen 43°C ($S=-270$ µV/K) und 150°C ($S=-300$ µV/K) mit steigender Temperatur nur leicht zu, was auf eine Lokalisierung der Transportzustände am Fermi-niveau hindeutet. Die Aktivierungsenergie, berechnet nach Gleichung 2.63, beträgt $-0,035 \pm 0,004$ eV, d.h. der Seebeck-Koeffizient kann annähernd als konstant betrachtet werden. In der Literatur wird allerdings ein anderes Verhalten für PTCDA beschrieben. Leo und Mitarbeiter berichten von einem etwa 4 mal so großen Seebeck-Koeffizienten für aufgedampfte PTCDA-Filme [BOE97], der bei 50°C etwa $-1,1$ mV/K beträgt.

Darüber hinaus messen sie einen reziproken Zusammenhang zwischen S und der Temperatur, mit einer Aktivierungsenergie von ungefähr $+0,2$ eV. Auf den ersten Blick stellt dies ein völlig widersprüchliches Ergebnis zu den hier vorgestellten Messungen dar. Mit Hilfe des im folgenden Abschnitt diskutierten Modells des Ladungsträgertransports können diese unterschiedlichen Ergebnisse allerdings erklärt werden.

4.3.4.3 Ladungstransport in UHV-präparierten PTCDA-Filmen

Für intrinsische Halbleiter sollte man nach Gleichung 2.47 bzw. 2.52 eine Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit beobachten, die, unabhängig vom Mechanismus des Ladungsträgertransports, mindestens der halben Bandlückenenergie E_g entspricht. Übertragen auf das PTCDA bedeutet das eine Aktivierungsenergie von mindestens $1,1$ eV (bei einer optischen Bandlücke von $2,2$ eV [BUL96] [WU97] [KOM99]). Gemessen wird aber ein deutlich niedrigerer Wert von $0,22$ eV. Eine Leitung in lokalisierten Zuständen unterhalb des Leitungsbandes, wie es das Davis-Mott-Modell für ungeordnete Systeme postuliert, könnte zwar prinzipiell mit einer geringeren Aktivierungsenergie erklärt werden, ist aber mit dem annähernd temperaturunabhängigen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten nicht zu vereinbaren. Bei den in dieser Arbeit untersuchten PTCDA-Filmen kann also kein intrinsischer Ladungsträgertransport vorliegen. Vielmehr können die experimentellen Ergebnisse nur über eine ungewollte extrinsische "Dotierung" erklärt werden (zu möglichen Ursachen dafür siehe 4.1). Der für alle Temperaturen geringe Betrag des Seebeck-Koeffizienten deutet ebenfalls auf eine relativ hohe Ladungsträgerdichte hin und wäre bei rein intrinsischer Leitung nicht plausibel. Die Tatsache, dass die thermoelektrische Kraft keine reziproke Abhängigkeit von der Temperatur, sondern eher eine leichte thermische Aktivierung zeigt, deutet auf einen Ladungstransport in Zuständen nahe der Fermienergie hin. Metallisches Verhalten kann aber aufgrund der thermisch aktivierten Leitfähigkeit ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit des Transports am Fermienergielevel wird durch das *variable range hopping* zwischen lokalisierten Zuständen beschrieben, was zu einer temperaturabhängigen Leitfähigkeit nach Gleichung 2.53 führen sollte. Trägt man die gemessene Leitfähigkeit gegen $1/T^{1/4}$ auf, so ergibt sich, wie in Abbildung 4-26, ebenfalls ein linearer Zusammenhang (hier nicht gezeigt). Die lineare Regression ergibt, bei Betrachtung des Korrelationskoeffizienten, eine leichte Bevorzugung (um ca. 1%) der $1/T$ -Abhängigkeit gegenüber einem $1/T^{1/4}$ -Zusammenhang. Die Leitfähigkeitsmessungen alleine erlauben also keine Entscheidung für oder gegen das Modell des *variable range hopping*. Betrachtet man allerdings den Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 4-28), so ist zu erkennen, dass die für dieses Modell erwartete $T^{1/2}$ -Abhängigkeit eher nicht erfüllt ist. Das Vorliegen eines *variable range hopping*-Mechanismus ist insofern auch fraglich, als dieser eigentlich nur für sehr tiefe Temperaturen ($T \ll$ Raumtemperatur) zu erwarten ist. Deshalb ist folgende Vorstellung des Ladungsträgertransports, die sowohl die temperaturabhängigen Leitfähigkeits- als auch die Seebeck-Ergebnisse erklären kann, zu favorisieren:

Durch chemische Verunreinigungen (dies sind möglicherweise Perylenradikale, die bei der Sublimation von PTCDA durch eine Reaktion mit Spuren von H_2O entstehen können, vgl. 4.1) wird die PTCDA-Schicht schon bei der Herstellung ungewollt dotiert. Diese chemische Dotierung führt zur Entstehung eines sehr schmalen Störstellenbandes in der eigentlichen Bandlücke des PTCDA. Aufgrund der sehr geringen Breite des Störstellenbandes ($W < kT$) ist die Ladungsträgerdichte bei

den hier verwendeten Messtemperaturen konstant. Dies erklärt sowohl den annähernd temperaturunabhängigen Seebeck-Koeffizienten als auch seinen relativ kleinen Absolutwert. Theoretisch können solche Schmalbandsysteme im Hubbard-Modell (siehe 2.3.1.2 und 2.3.3.5) behandelt werden. Wertet man die gemessene thermoelektrische Kraft nach der erweiterten Heikes-Formel (Gl. 2.69a) aus, so ergibt sich das Besetzungsverhältnis der Transportzustände ρ zu 0,06, d.h. annähernd jeder zehnte Zustand ist von einem Elektron besetzt. Der Hauptanteil an der elektrischen Leitfähigkeit wird von Elektronen getragen (n-Leitung). Diese bewegen sich innerhalb des Störstellenbandes durch ein phononenunterstütztes Hopping, wodurch die thermisch aktivierte Leitfähigkeit erklärt werden kann. Das Auftreten eines Störstellenbandes am Fermieniveau kann, je nach energetischer Lage der Defekte, dazu führen, dass die Fermienergie aus der Mitte der Bandlücke heraus in Richtung des HOMO bzw. LUMO verschoben wird. Damit können auch die UPS-Ergebnisse erklärt werden, die eine Verschiebung der Fermienergie in Richtung des PTCDA-LUMO zeigen (vgl. 4.3.2.1).

In Abbildung 4-29 ist eine schematische Darstellung des Ladungstransports gezeigt.

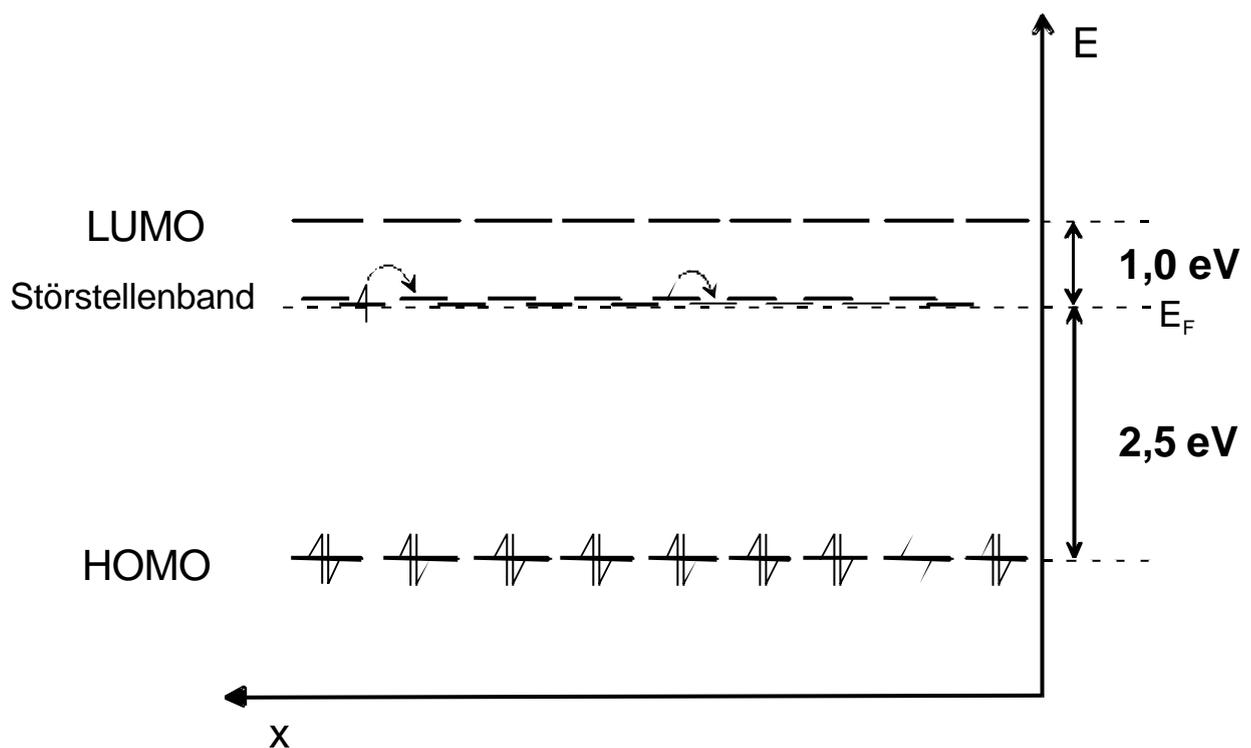


Abbildung 4-29: Energiediagramm für den Ladungsträgertransport in UHV-präparierten PTCDA-Filmen. Die energetische Lage des HOMO bezüglich der Fermienergie entspricht der in den UPS-Experimenten bestimmten Bindungsenergie (vgl. 4.3.2.1). Die Lage des LUMO stammt aus IPE-Messungen (Inverse Photoemission) und ist [WU97] entnommen. Die räumliche Ausdehnung und der Abstand der Molekülorbitale in x -Richtung ist nicht maßstabsgetreu. Die hier verwendete schematische Darstellung soll lediglich die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen in PTCDA-Kristallen verdeutlichen.

Ähnliche Transportmodelle werden in der Literatur auch für andere n-leitende molekulare Halbleiter wie N-Methyl-Perylentetracarbonsäurediimid (MePTCDI) oder das Phthalocyaninderivat $F_{16}PcZn$ beschrieben [MEY97]. Allerdings ist bei MePTCDI das Transportverhalten extrem abhängig von den Präparationsbedingungen [MEY95].

Bei Anwesenheit von Sauerstoff können im oben diskutierten Modell (Abbildung 4-29) sogenannte Sauerstoffstörstellen gebildet werden, die energetisch unterhalb des Fermi-niveaus liegen und für die Ladungsträger im Störstellenband als Fallen (Traps) wirken. Dies führt zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerdichte und hat zur Folge, dass die Leitfähigkeit geringer und der Seebeck-Koeffizient betragsmäßig größer wird. Sind sehr viele Sauerstofftraps vorhanden, so wird die Ladungsträgerdichte im Störstellenband so gering, dass ein zweiter Prozess für den Ladungstransport bedeutend wird. Dabei kann eine thermisch aktivierte Ladungsträgererzeugung aus dem Trap-niveau in Zustände des Störstellenbandes dominierend werden und sowohl zu einer thermisch aktivierten Leitfähigkeit als auch einer reziproken Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten führen.

Damit könnten die experimentellen Ergebnisse der Leo-Gruppe (s.o.) erklärt werden. Die Experimente dieser Gruppe wurden im Vergleich zu den hier vorgestellten Messungen im Hochvakuum ($p=10^{-5}$ mbar), also in einem um 5 Größenordnungen schlechteren Vakuum durchgeführt. Dabei zeigen die Seebeck-Koeffizienten von frisch präparierten Filmen ähnliches Temperaturverhalten, wie es hier gefunden wird. Mit zunehmendem Alter der Schicht geht dieses Verhalten aber in eine reziproke Temperaturabhängigkeit über, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit sinkt [BOE95]. Dieser Effekt kann höchstwahrscheinlich auf den oben beschriebenen Einbau von Sauerstofftraps in die PTCDA-Schicht zurückgeführt werden. Somit sind die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nicht widersprüchlich, sondern stellen vielmehr das Ergebnis einer saubereren Messatmosphäre dar.

Mit dem hier vorgestellten Leitungsmechanismus kann auch die Tatsache erklärt werden, dass bei n-Leitung (Messungen mit planparalleler Kontaktgeometrie) unabhängig vom Kontaktmaterial immer ohmsches Verhalten beobachtet wird. Nimmt man elektrochemisches Gleichgewicht an, so sind die Fermi-niveaus von Probe und Kontaktmetall immer angeglichen. Für n-Leitung am Fermi-niveau tritt deshalb an keinem Kontakt eine Potentialbarriere auf und es resultiert immer ein ohmscher Übergang.

PTCDA zeigt eine starke Anisotropie der Leitfähigkeit, die sich dadurch äußert, dass senkrecht zur Molekülebene bevorzugt Löchertransport stattfindet und parallel dazu Elektronen transportiert werden [OST97]. Dafür verantwortlich ist offensichtlich eine extrem geringe Beweglichkeit der Elektronen senkrecht zur Molekülebene. Bei der p-Leitung in PTCDA-Stapeln senkrecht zur Molekülebene (Messungen in Sandwich-Anordnung) und Kontaktierung mit edlen Metallen wie Au oder Ag kann man sich den Ladungstransport wie folgt vorstellen: Im elektrochemischen Gleichgewicht sind die Fermi-niveaus von PTCDA und Kontaktmetall angeglichen und es tritt an der Grenzfläche PTCDA/Kontakt keine Bandverbiegungen auf (dies konnte über UPS-Experimente für Ag/PTCDA gezeigt werden [HIR96a]). Damit entspricht die effektive Energiebarriere für den Löchertransport der in Abbildung 4-29 gezeigten Differenz zwischen dem PTCDA-HOMO und der Fermienergie des Kontaktmetalls von 2,5 eV (bzw. bei der Auswertung der UP-Spektren im Bändermodell 1,9 eV). In einer Sandwichanordnung (p-Leitung) ist somit ein Ag/PTCDA- oder Au/PTCDA-Kontakt bei Anlegen eines positiven Potentials immer in Sperrrichtung und bei Anlegen eines negativen Potentials in Durchlassrichtung geschaltet. Tatsächlich wird dieses Verhalten auch in der Literatur an Au/PTCDA-Kontakten beobachtet [HIR96a], [FOR82]. Würde

senkrecht zur Molekülebene n-Leitung vorliegen, so müsste ein blockierender Ag/PTCDA-Kontakt bei Anlegen eines negativen Potentials auftreten.

Zu den in Abbildung 4-29 angegebenen energetischen Verhältnissen ist anzumerken, dass der mittels UPS gemessene Abstand zwischen HOMO und Fermi-niveau mit 2,5 eV sehr gut mit dem Maximum des intensivsten optischen Übergangs bei 2,6 eV übereinstimmt [BUR96] und somit eine Anregung vom HOMO in Zustände des Störstellenbandes vermuten lässt. Optische Absorptionsspektren in Lösung für verschiedene PTCDA-Konzentrationen [BUR96] zeigen allerdings, dass dieser Übergang auch in hoch verdünnten Lösungen auftritt und einer reinen Monomer-Anregung ohne Beteiligung von benachbarten Molekülen entspricht. Der optische Übergang bei 2,6 eV stellt also einen HOMO-LUMO-Übergang dar ohne Beteiligung von chemisch induzierten Störstellen. Die Anregung entspricht der Bildung eines Frenkel-Exzitons, bei dem das Elektron-Loch-Paar auf dem Molekül lokalisiert ist. Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-spektroskopie (HREELS) [SHK00] an dünnen Filmen wie auch die optischen Spektren in höher konzentrierten Lösungen [BUR96] weisen noch eine zusätzliche Anregung bei 2,2 eV auf, die auf einen Charge-Transfer-Übergang in PTCDA-Dimeren zurückzuführen ist.

4.4 Alkalimetall-Dotierung von in-situ präparierten PTCDA-Schichten

4.4.2 Chemische Analyse des Dotierprozesses

4.4.2.1 XPS an Na-dotierten Schichten

Tabelle 4-2 zeigt die Entwicklung der C1s-Emission des ungesättigten Perylen-Gerüsts sowie die des Carbonyl-Sauerstoffes in Abhängigkeit der nominellen Dotierkonzentration (unter der Annahme, dass sich Na homogen in der Schicht verteilt) und der über XPS gemessenen stöchiometrischen Zusammensetzung. Man erkennt, dass die Verschiebung bei sehr geringer Natriumkonzentration zunächst zu höheren Bindungsenergien, bei zunehmender Dotierung anfangs schnell, dann immer langsamer in Richtung niedriger Bindungsenergien verläuft. Die anfängliche Zunahme der Bindungsenergie, die ebenfalls für die C1s_(Carbonyl)- und die O1s-Emission des verbrückenden Sauerstoffes auftritt, kann auf eine Verschiebung des Fermi-niveaus bei der ersten Dotierung zurückgeführt werden (vgl. 4.4.2.1). Die anschließende Abnahme der Bindungsenergien bei annähernd konstanter Lage der Fermienergie ist mit einer chemischen Verschiebung aufgrund eines Transfers von negativer Ladungsdichte auf das PTCDA-Molekül erklärbar (s.u.).

Na / PTCDA (nominell)	Na / PTCDA (gemessen aus XPS)	Bindungsenergie C1s [eV]	Bindungsenergie O1s [eV]
0	0	285,20	532,16
0,001	0,04	285,34	532,35
0,002	0,09	285,25	532,31
0,004	0,24	285,12	532,19
0,011	0,94	284,86	531,82
0,017	1,13	284,83	531,76
0,033	1,31	284,71	531,59

Tabelle 4-2: Bindungsenergien der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Rumpfniveaus für verschiedene nominelle und gemessene Na/PTCDA-Verhältnisse. Im Kohlenstoffspektrum wurde die Lage der C1s_(Aryl)-Emissionen und im Sauerstoffbereich die O1s-Linie des Carbonyl-Sauerstoffes ausgewertet.

In Abbildung 4-30 sind die Verläufe für die C1s-Emission der aromatischen Kohlenstoffatome und die O1s-Linien der Carbonyl-Sauerstoffe nochmals graphisch dargestellt. Beide Bindungsenergien verschieben sich annähernd parallel zu niedrigeren Werten. Die maximale Bindungsenergieänderung bezüglich des neutralen PTCDA beträgt für C1s 0,49 eV und für O1s 0,57 eV. Dies lässt eher eine homogene Verteilung der negativen Überschussladung vermuten als eine Lokalisierung z.B. an den Heteroatomen.

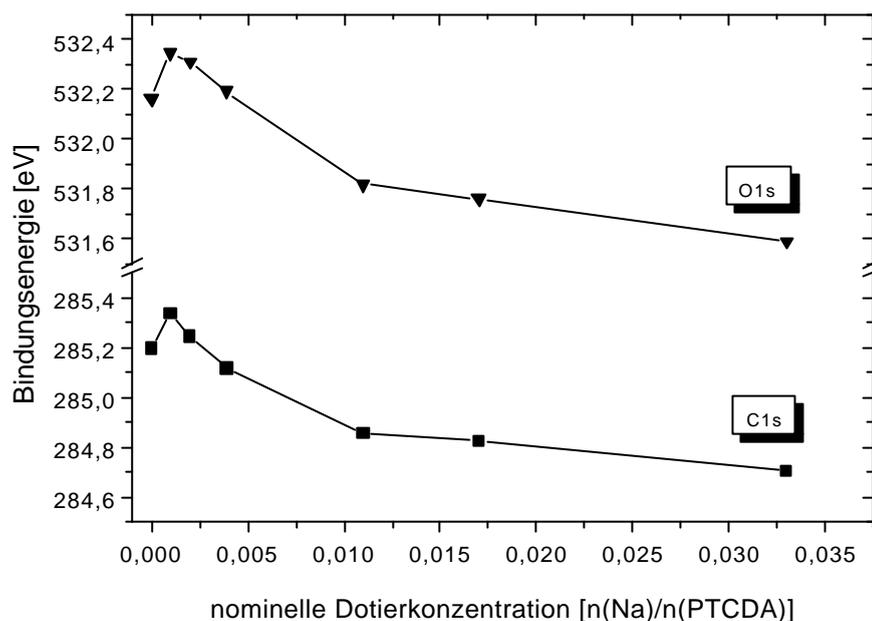


Abbildung 4-30: Verschiebung der C1s- und O1s-Bindungsenergien des PTCDA bei Dotierung mit Natrium. Beide Bindungsenergien werden gleichmäßig verschoben, was auf eine homogene Verteilung der durch die Dotierung auf das Molekül übertragenen negativen Ladungsdichte hindeutet.

Betrachtet man die O1s-Spektren in Abbildung 4-31, so ist deutlich zu erkennen, dass die Bande des Carbonyl-Sauerstoffs (B) mit zunehmender Natriumkonzentration an Intensität verliert und sich das relative Verhältnis zur Bande, in welcher die Emission des verbrückenden Sauerstoffs zu liegen kommt (A), deutlich ändert. Ferner zeigen die C1s-Spektren einen Rückgang der C1s_(Carbonyl)-Emission mit steigender Dotierung, während das Signal der aromatischen C-Atome erhalten bleibt und sich zu kleiner Bindungsenergie verschiebt (s.o.). Daraus kann gefolgert werden, dass die Wechselwirkung von Na mit dem PTCDA-Molekül über die Anhydridgruppe verläuft (vgl. dazu auch die theoretisch berechnete Wechselwirkungsgeometrie in Abschnitt 4.4.4.2). Neben der Verschiebung der Peakmaxima mit zunehmender Dotierung wird eine Verbreiterung sowohl der C1s- als auch der O1s-Emissionen beobachtet. Dies kann auf Sauerstoff- und Kohlenstoffatome zurückgeführt werden, die durch die Dotierung unterschiedliche effektive Ladungsdichten erhalten. Dies wiederum kann durch eine ungleichmäßige Verteilung der negativen Ladungsdichte im Molekül entstehen oder ist darauf zurückzuführen, dass nicht jedes PTCDA-Molekül von Na koordiniert wird und somit das XP-Spektrum eine Überlagerung von dotiertem und undotiertem PTCDA darstellt (vgl. 4.4.4.4). Zur Verbreiterung auf der Seite höherer Bindungsenergie können noch zusätzliche Shake-up-Prozesse beitragen, die ihren Ursprung in neuen, dotierungsinduzierten Zuständen in der Bandlücke des neutralen PTCDA haben (vgl. 4.4.2.1). Eine Anpassung der

experimentellen Spektren mit Voigt-Kurven analog zum neutralen PTCDA (vgl. 4.3.1.1) ist nicht möglich, da aufgrund mangelnder Informationen über die elektronische Struktur der unbesetzten Zustände in dotierten PTCDA-Filmen keine Aussagen über mögliche neue Shake-up-Prozesse gemacht werden können.

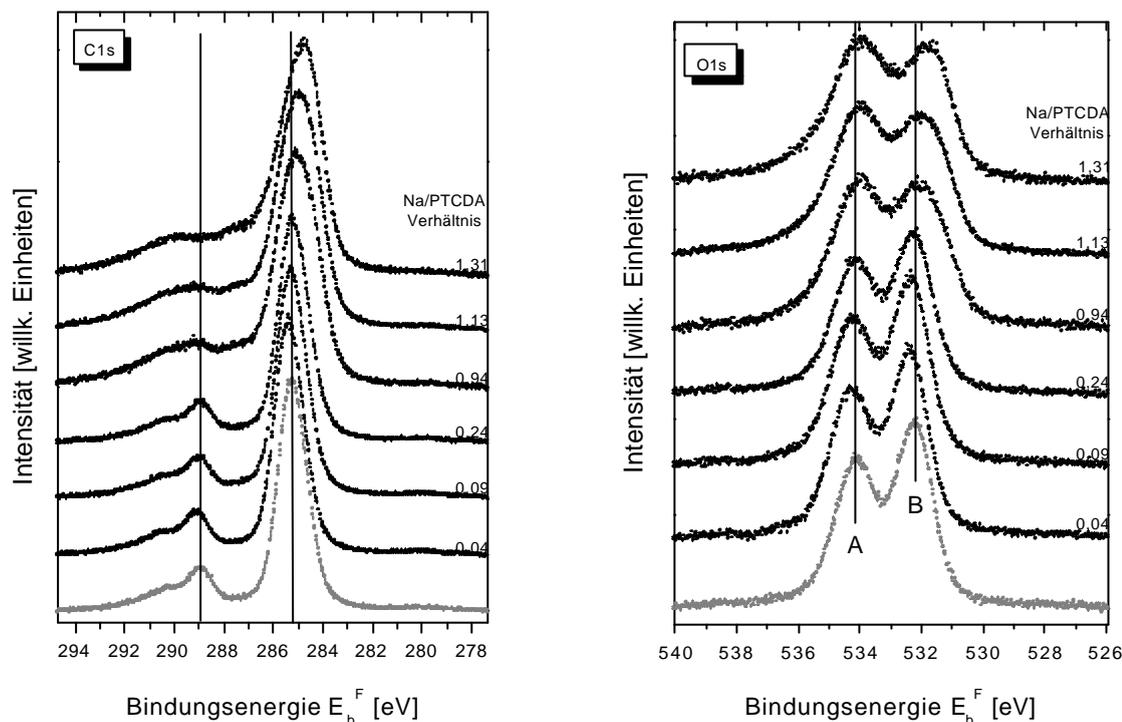


Abbildung 4-31: C1s- und O1s-Spektren von PTCDA in Abhängigkeit der Natriumkonzentration. Die Spektren des undotierten Materials sind jeweils unten gezeigt (•).

Abbildung 4-32 zeigt die Na1s-Emission in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Die Bindungsenergie beträgt 1073,2 eV, vergleichbar zu Na1s-Bindungsenergien in oxidischen Natriumverbindungen (1072-1073 eV, [WAG78]). In der Literatur werden für metallisches Na Bindungsenergien zwischen 1071 und 1072 eV beschrieben [WAG78]. Die energetische Lage der Na1s-Emission ist völlig unabhängig vom Dotiergrad. Bei nicht zu geringen Na-Konzentrationen kann auf der Seite höherer Bindungsenergie das Auftreten einer Schulter beobachtet werden, die auf Shake-up-Prozesse zurückzuführen ist.

Durch die Wechselwirkung mit PTCDA wird das Natriumatom offensichtlich oxidiert und überträgt, zumindest teilweise, seine Elektronendichte aus dem 3s-Orbital auf das PTCDA-Molekül. Aufgrund der Na1s-Bindungsenergie kann die Anwesenheit von metallischen Natriumspesies ausgeschlossen werden.

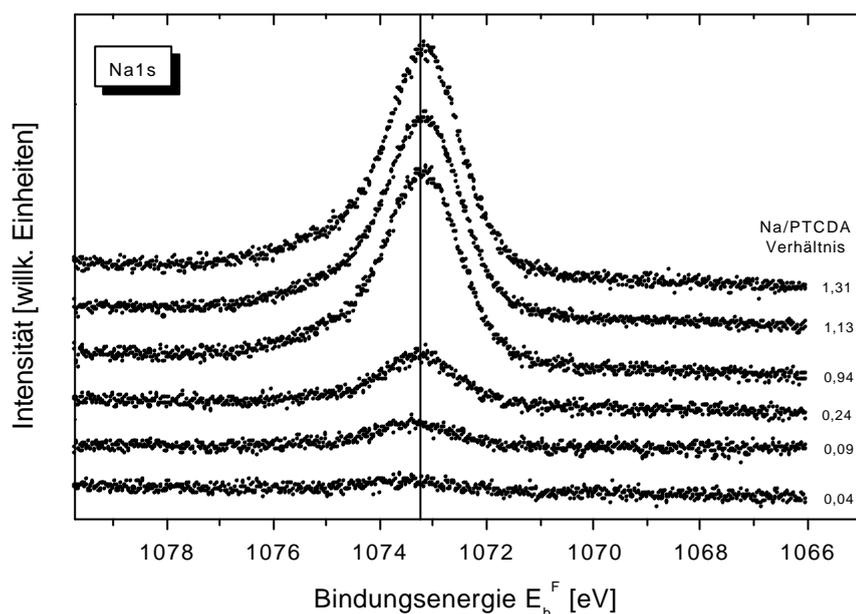


Abbildung 4-32: Na1s-Spektren mit steigendem Dotiergrad. Die Bindungsenergie bleibt für alle Na-Konzentrationen annähernd konstant.

4.4.2.2 XPS an Cs-dotierten Schichten

In Abbildung 4-33 sind die C1s- und O1s-XP-Spektren in Abhängigkeit der gemessenen Cs-Konzentration dargestellt. Die Entwicklung der Signale verläuft analog zur Na-Dotierung. Im Wesentlichen bestehen auch hier die wichtigsten Veränderungen (relativ zum undotierten Material) in einer energetischen Verschiebung aller Rumpfemissionen zu kleinerer Bindungsenergie, einem Rückgang der C1s_(Carbonyl)-Emission (bei hohen Dotiergraden verschwindet diese völlig im Untergrund) und einer deutlichen Änderung des Sauerstoffverhältnisses $O_{(A)}:O_{(B)}$.

Die maximalen Änderungen in den Bindungsenergien der O- bzw. C-Spezies liegen bei der Cs-Dotierungen bei 0,6 eV für C1s_(Aryl) und 0,8eV für O1s_(B) und sind damit nur minimal größer als bei der Na-Dotierung. Auch die Differenz beider maximalen Verschiebungen ist nur wenig größer als bei der Wechselwirkung mit Na. Führt man diese Verschiebung auf einen reinen Anfangszustandeffekt zurück, lässt man also unterschiedliche Relaxationsenergien in Na- und Cs-dotierten Schichten außer Acht, so bedeutet dies, dass bei der Wechselwirkung mit Cs mehr Elektronendichte auf das PTCDA-Molekül übertragen wird als bei der Na-Dotierung, was aufgrund der geringeren Ionisationsenergie von Cs (2,14 eV gegenüber 2,75 eV für Na) auch erwartet werden sollte. Ferner deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass bei Dotierung mit Cs eine etwas stärkere Lokalisierung der negativen Ladungsdichte an den Sauerstoffen auftritt.

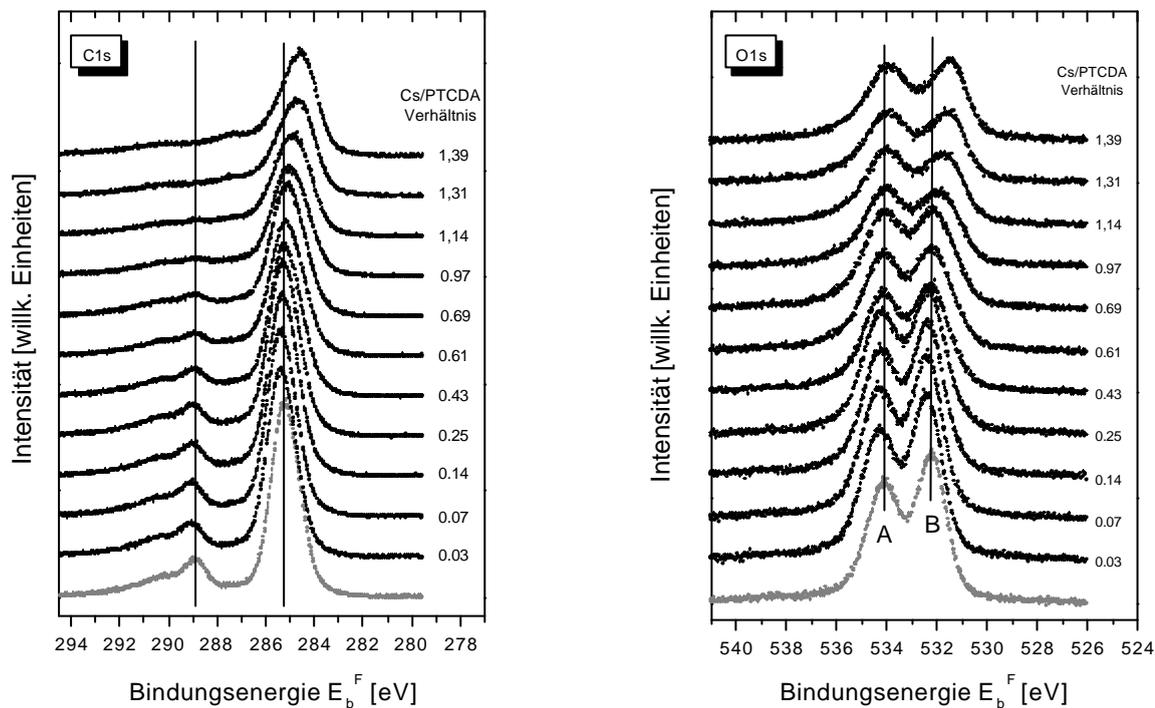


Abbildung 4-33: C1s- und O1s-Spektren von PTCDA in Abhängigkeit der gemessenen Cs-Konzentration. Die Spektren von neutralem PTCDA sind zum Vergleich unten gezeigt (•).

Das oben beschriebene sehr ähnliche Verhalten der C1s- und O1s-Emissionen bei Na- und Cs-Dotierung ist in Abbildung 4-34 nochmals graphisch verdeutlicht.

Die Bindungsenergie der Cs $3d_{5/2}$ -Emission in den dotierten PTCDA-Schichten beträgt 725,5 eV und ist damit um etwa 1,5 eV größer als in oxidischen Cs-Verbindungen. Das Cs-Atom wird also bei der Wechselwirkung mit PTCDA ebenfalls wie im Falle des Natriums oxidiert. Für die höhere Bindungsenergie im Vergleich zu Cs-Kationen in anorganischen Matrices ist wahrscheinlich eine schwächere Abschirmung des positiven Loches in der PTCDA-Matrix verantwortlich (Endzustandseffekt).

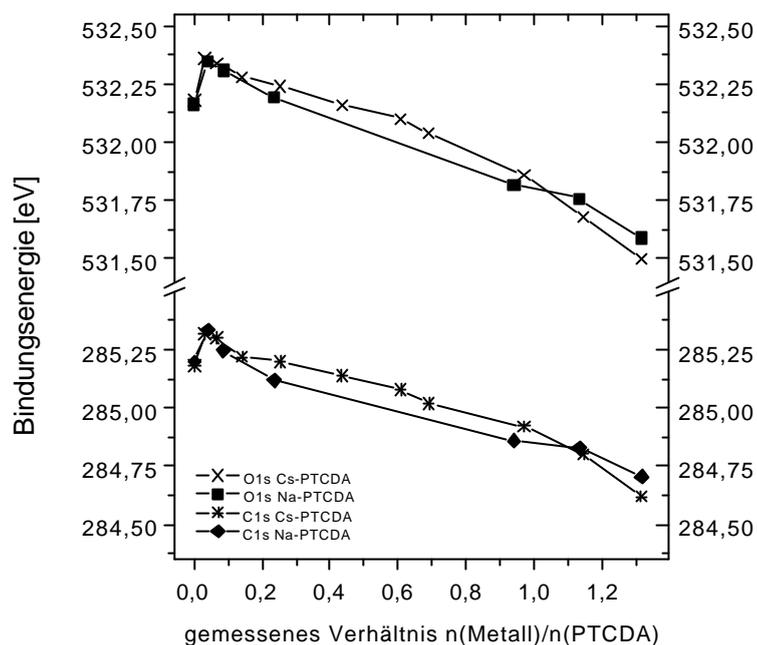


Abbildung 4-34: $\text{C1s}_{(\text{Carbonyl})}$ - und $\text{O1s}_{(\text{B})}$ -Bindungsenergien für Na-dotiertes und Cs-dotiertes PTCDA in Abhängigkeit des Dotiergrades. Für beide Dotiermittel wird ein vergleichbares Verhalten gefunden.

4.4.2.3 Zusammenfassende Diskussion

Die Veränderungen der Rumpfemissionen für Sauerstoff und Kohlenstoff im XPS mit zunehmender Dotierung lassen sich wie folgt erklären:

- Die Verschiebung der C- und O- Emissionen zu höheren Bindungsenergien bei geringen Alkalimetallkonzentrationen rührt von einer Verschiebung der Fermienergie her, welche konform ist mit der Verschiebung des Fermi-niveaus in den UPS-Experimenten (vgl. 4.4.2). Im klassischen Bändermodell wird für Halbleiter bei n-Dotierung diese Fermienergieverschiebung weg von der Valenzbandkante auch erwartet. Bei höheren Dotiergraden findet eine Verschiebung der Rumpfemissionen zu niedrigeren Bindungsenergien statt. Dies kann durch einen Transfer negativer Ladungsdichte vom Alkalimetall auf PTCDA erklärt werden. Die energetische Lage der Rumpfemission des Metalls deutet darauf hin, dass das Dotiermittel für alle Konzentrationen in oxidiertem Form vorliegt.
- Die bei höheren Dotiergraden für alle Rumpfemissionen auftretenden Schultern auf der Seite höherer Bindungsenergie sind auf zusätzliche Shake-up-Ereignisse durch neue Zustände innerhalb der Bandlücke zurückzuführen (vgl. 4.4.2). Da keine Informationen über die Shake-

up-Prozesse in den dotierten Schichten vorliegen, ist eine theoretische Anpassung der XP-Spektren von diesen Schichten nicht mehr einfach möglich. Wie in Kapitel 4.4.4.4 gezeigt wird, muss bei den maximal dotierten Schichten außerdem davon ausgegangen werden, dass nur ein Teil der PTCDA-Moleküle vom Alkalimetall koordiniert wird und somit auch die XP-Spektren bei hohen Metallkonzentrationen eine Überlagerung von neutralen und reduzierten PTCDA-Molekülen darstellen.

- Die gleichmäßige Verschiebung der O1s- und der C1s-Bindungsenergien in den XP-Spektren ist ein Hinweis darauf, dass sich die vom Alkalimetall auf das PTCDA übertragene negative Ladungsdichte relativ gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt und nur im Falle der Cs-Dotierung eine leichte Lokalisierung an den Heteroatomen vermutet werden kann.
- Die Intensitätszunahme der Bande des verbrückenden Sauerstoffs und die Intensitätsabnahme des Carbonyl-Sauerstoffs bei konstantem Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis im XPS deuten darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und PTCDA über die Anhydridgruppe verläuft (vgl. dazu auch 4.4.4.2).
- Wie Tabelle 4-3 zeigt, bleibt das Verhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff bei allen Dotiergraden und für beide Dotiermittel im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und entspricht dem theoretischen Verhältnis von 4:1. Dies deutet darauf hin, dass das PTCDA-Molekül während der Dotierung intakt bleibt.

Na-Dotierung												
Na / PTCDA (aus XPS)	0	0,04	0,09	0,24	0,94	1,13	1,31					
C:O-Verhältnis	4,05	4,24	3,64	4,41	4,58	4,31	4,63					Æ = 4,21
Cs-Dotierung												
Cs / PTCDA (aus XPS)	0	0,04	0,08	0,17	0,30	0,45	0,71	0,79	1,02	1,20	1,39	
C:O-Verhältnis	4,10	3,71	3,64	3,86	3,88	4,28	4,02	3,96	4,46	4,17	4,16	Æ = 4,03

Tabelle 4-3: Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnisse bei der Dotierung von PTCDA mit Na und Cs. Das theoretisch zu erwartende Verhältnis für ein PTCDA-Molekül beträgt 4:1.

4.4.3 Elektronische Struktur von dotierten PTCDA-Schichten

4.4.3.1 UPS an Na-dotierten Schichten

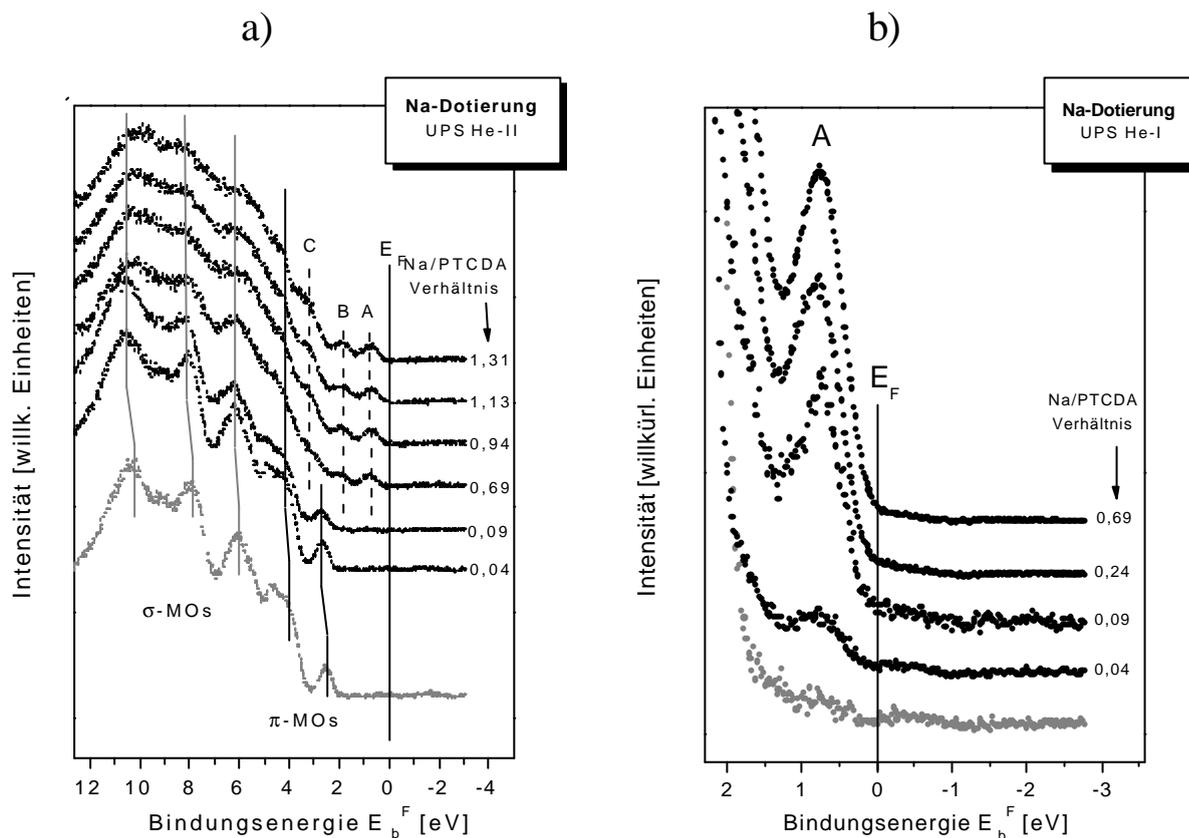


Abbildung 4-35: a) He-II UP-Spektren für verschiedene Na/PTCDA-Verhältnisse. Alle Spektren sind auf die σ -Emission bei 6 eV normiert. In b) ist eine Vergrößerung des Valenzbereichs aus den He-I UP-Spektren gezeigt (normiert auf die Intensität des HOMOs im neutralen PTCDA). Das untere Spektrum in beiden Abbildungen (\bullet) entspricht dem undotierten PTCDA.

Abbildung 4-35a zeigt He-II-UP-Spektren mit fortschreitender Dotierung, welche auf die Bande der σ -Bindungen bei 6 eV normiert wurden. Diese Spektren zeigen das Auftreten zweier neuer elektronischer Zustände (A, B) oberhalb des HOMOs bei 0,7 eV und 1,9 eV Bindungsenergie. Ferner ist ein weiterer neuer Zustand (C) bei 3,2 eV Bindungsenergie ab einem Dotiergrad von 0,69 Na/PTCDA sichtbar. Bei der ersten Dotierung kann eine gleichmäßige Verschiebung aller Emissionen (σ und π) um etwa 0,14 eV zu höheren Bindungsenergien detektiert werden. Für höhere Dotiergrade bleibt dagegen die Lage der Emissionen annähernd konstant. Die Spektren in Abbildung 4-35a zeigen, dass zumindest bis zu einer Dotierkonzentration von 0,09 Na/PTCDA die gesamte elektronische Valenzstruktur des PTCDA erhalten bleibt. Bei höheren

Natriumkonzentrationen verbreitern sich die Banden in den UP-Spektren. Die für das PTCDA-Gerüst charakteristischen Emissionen der σ -Molekülorbitale sind allerdings auch bis zur Sättigungskonzentration von Natrium bei konstanter Bindungsenergie erkennbar. Die Intensität des HOMOs im neutralen PTCDA nimmt im gleichen Maße ab, wie die der neuen Zustände in der Bandlücke zunimmt. Das Intensitätsverhältnis der beiden Zustände A und B zueinander bleibt über den gesamten Dotierbereich konstant.

Abbildung 4-35b zeigt eine Ausschnittsvergrößerung aus den He-I UP-Spektren, welche auf das HOMO des neutralen PTCDA normiert worden sind. Hier ist aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses der He-I Spektren zu erkennen, dass die neuen Zustände bereits bei der ersten Dotierung, also bei geringsten Natriumkonzentrationen, auftreten. Im Bereich des Fermi-niveaus ist keine signifikante Zustandsdichte feststellbar.

Dotiergrad n(Na)/n(PTCDA)	HOMO				Austrittsarbets- änderung	Oberflächen- dipol
	E_b^F [eV]	ΔE_b^F [eV]	E_b^{Vac} [eV]	ΔE_b^{Vac} [eV]	$\Delta\Phi$ [eV]	$\Delta\chi$ [eV]
0	2,43	0	7,12	0	0	0
0,04	2,57	0,14	7,02	0,10	-0,25	-0,10
0,09	2,56	0,13	6,98	0,14	-0,28	-0,14
0,24	2,59	0,15	7,09	0,03	-0,18	-0,03
0,69	-	-	-	-	-0,24	-
0,94	-	-	-	-	-0,22	-
1,13	-	-	-	-	-0,25	-
1,31	-	-	-	-	-0,26	-

Tabelle 4-4: Ergebnisse der qualitativen UPS-Analyse: HOMO-Bindungsenergien bzgl. E_F und E^{Vac} und deren Änderung in Abhängigkeit der Dotiermittelkonzentration sowie Änderungen der Austrittsarbeit und des Oberflächendipols relativ zum neutralen PTCDA.

In Tabelle 4.4 sind die aus der Analyse der He-I Spektren erhaltenen Werte für die Bindungsenergie des HOMOs bezüglich der Fermienergie (E_b^F) und bezüglich des Vakuumniveaus (E_b^{Vac}) sowie die aus der Spektrenweite ermittelte Änderung der Austrittsarbeit relativ zum neutralen PTCDA ($\Delta\Phi$) und die Größe des Oberflächendipols ($\Delta\chi$) zusammengefasst. Das HOMO verschiebt sich bei der ersten Dotierung stark, bei den folgenden dann kaum noch zu höheren Bindungsenergien. Die Einsatzkante verschiebt sich bei der ersten Dotierung zu geringerer kinetischer Energie und bleibt

für die weiteren Dotiergrade annähernd konstant. Die Austrittsenergieänderung ist also negativ. Die Unterschiede in der Verschiebung von HOMO und Austrittsenergieänderung lassen auf einen zusätzlichen Oberflächendipol $\Delta\chi$ durch die Koordination von oxidierten Na-Spezies an PTCDA-Molekülen in der ersten Monolage der Schicht schließen. Ab der vierten Dotierung ist die Lage des HOMOs nicht mehr sicher feststellbar, weshalb auch keine Werte für den Oberflächendipol angegeben werden können. Die Variation der HOMO-Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau (E_b^{Vac}) ist auf einen sich verändernden Oberflächendipol zurückzuführen. Der veränderliche Oberflächendipol kann eine Folge der hier angewandten Dotiermethode (nachträgliches Dotieren einer in-situ hergestellten PTCDA-Schicht durch sequentielles Aufdampfen von Na) sein. Deshalb wird auf eine Darstellung der UPS-Spektren relativ zur Vakuumenergie verzichtet, da sie für die Untersuchung von energetischen Verschiebungen der Molekülorbitale wenig Aussagekraft besitzt. Hier könnte eine andere Dotiermethode (z.B. durch Kosublimation von PTCDA und Dotiermittel) zu einer Verringerung der $\Delta\chi$ -Variation und somit zu vergleichbareren Ergebnissen führen.

4.4.3.2 UPS an Cs-dotierten Schichten

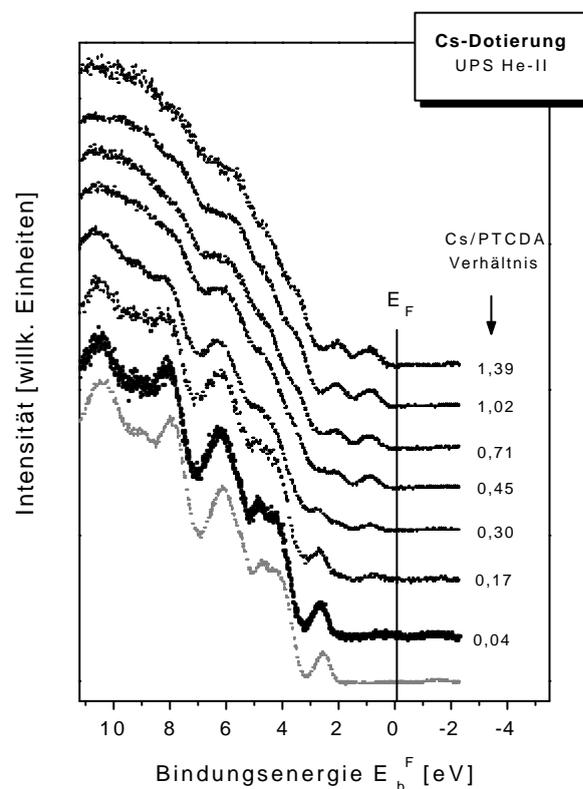


Abbildung 4-36: He-II UPS-Spektren von Cs-dotiertem PTCDA. Alle Spektren sind auf die σ -Emission bei 6 eV Bindungsenergie normiert. Die elektronische Struktur verändert sich mit zunehmendem Dotiergrad analog zur Entwicklung bei Na-Dotierung (vgl. Abbildung 4-35a).

Wie die XPS-Untersuchungen (vgl. 4.4.1) gezeigt haben, treten bei der Dotierung von PTCDA mit Alkalimetallen charakteristische Veränderungen in der chemischen Struktur auf, die aber unabhängig vom verwendeten Dotiermittel sind. Analoges gilt auch für die Entwicklung der elektronischen Struktur während der Dotierung. Die hier vorgestellten UPS-Ergebnisse an Cs-dotierten PTCDA-Schichten sind qualitativ identisch mit denen, die bei Na-Dotierung beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-35a und 4-36). Deshalb sollen im Folgenden besonders die quantitativen Unterschiede herausgestellt werden. Abbildung 4-37 zeigt nochmals deutlich, wie die beiden neuen Zustände in der Bandlücke des PTCDA analog zur Na-Dotierung entstehen und in gleichem Maße die Intensität des HOMO's abnimmt. Die Bindungsenergien der Zustände A und B entsprechen mit 0,8 bzw. 2,0 eV denen bei Na-Dotierung und ihre Intensitäten sind ebenfalls annähernd gleich groß. Wie bei der Wechselwirkung mit Na bleibt das Intensitätsverhältnis der neuen Zustände für alle Metallkonzentrationen konstant. Des Weiteren ist zu beobachten, dass nach der ersten Dotierung die energetische Lage aller Emissionen annähernd konstant bleibt. Die Auswertung der He-I UPS-Spektren analog zu Tabelle 4-4 ergibt eine mittlere Austrittsenergieänderung $\Delta\Phi$ von $-0,35$ eV, die für verschiedene Cs-Dotiergrade um $\pm 0,05$ eV variiert (analoges Verhalten bei Na-Dotierung, vgl. Tabelle 4-4). Die Verschiebung des HOMO bei der ersten Dotierung ist mit 0,15 eV identisch zur Verschiebung bei der Wechselwirkung mit Na. Daraus resultiert ein Oberflächendipol $\Delta\chi$ von durchschnittlich $-0,2$ eV, der damit ungefähr doppelt so groß ist wie im Falle des Na, was mit einer höheren Oxidation des Cs und einem damit stärker ausgeprägten Ladungstransfer auf das PTCDA-Molekül erklärt werden kann.

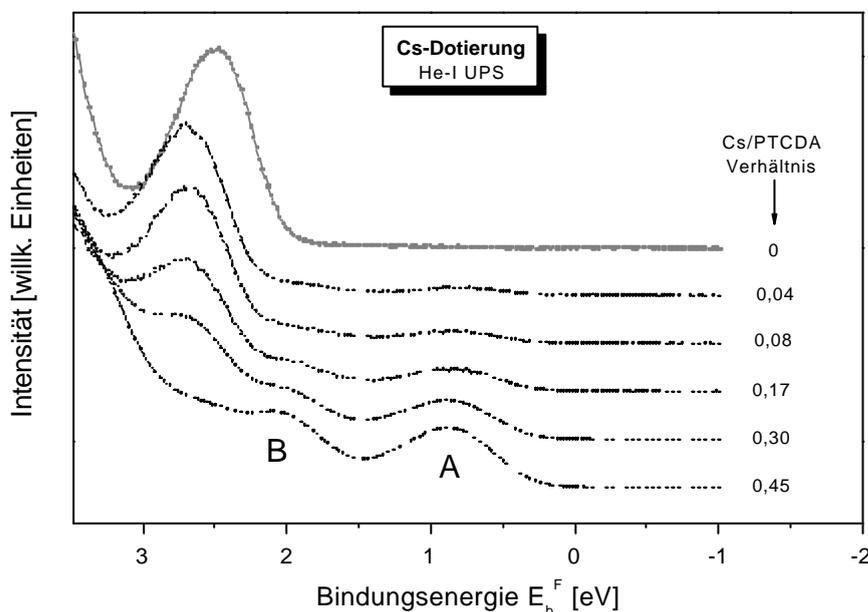


Abbildung 4-37: Entwicklung der elektronischen Valenzstruktur von PTCDA mit zunehmender Cs-Konzentration. Die Intensitäten der gezeigten Spektren sind mit den aus den He-II UPS-Experimenten bestimmten Normierungsfaktoren korrigiert worden. (Im He-II UPS werden alle Spektren auf die Intensität der σ -Emission bei 6 eV Bindungsenergie normiert; diese Normierung ist im He-I UPS aufgrund des von Dotierung zu Dotierung unterschiedlichen Sekundärelektronenuntergrunds nicht direkt möglich.)

Ein stärker ausgeprägter Transfer negativer Ladungsdichte vom Cs-Atom auf das PTCDA-Molekül wird auch bei dem in Abbildung 4-38 gezeigten Vergleich der elektronischen Valenzstruktur für Cs- und Na-Dotierung deutlich. Die Intensitäten der neuen Zustände A und B nehmen in Abhängigkeit der gemessenen Dotierkonzentration im Falle von Cs als Dotiermittel deutlich stärker zu als bei der Dotierung mit Na. Bei einer Dotierkonzentration von etwa 0,3 Metallatomen pro PTCDA-Molekül sind die Zustände A und B bei Cs-Dotierung ungefähr dreimal so intensiv wie bei der Na-dotierten Schicht. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die UP-Spektren für Na- und Cs-Dotierung zwar an verschiedenen PTCDA-Schichten aufgenommen worden sind, ein direkter Vergleich aber trotzdem zulässig ist, da in beiden Spektren alle Emissionen auf die Intensität des HOMOs im undotierten PTCDA normiert sind.

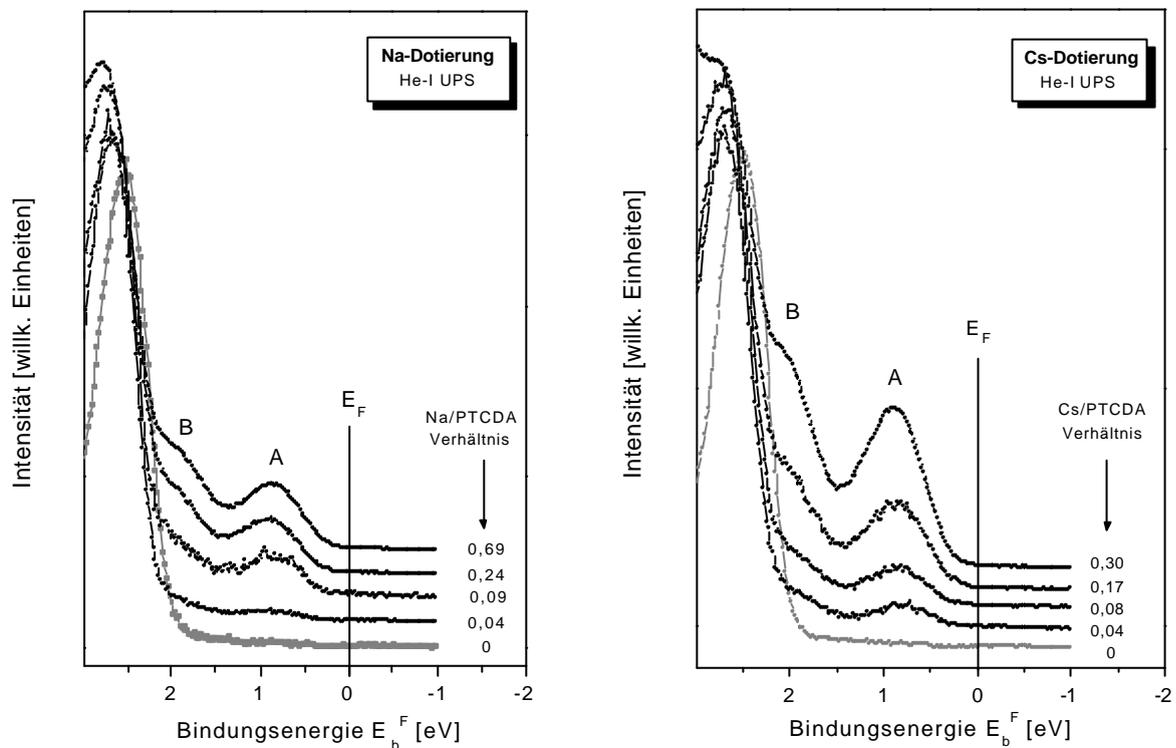


Abbildung 4-38: Vergleich der elektronischen Zustandsdichte von PTCDA für verschiedene Dotierungen mit Na (links) und Cs (rechts). In beiden Fällen wurden die Spektren auf die Intensität des HOMOs im neutralen PTCDA normiert.

4.4.3.3 Zusammenfassende Diskussion

Die Auswirkungen der Dotierung von PTCDA mit Alkalimetallen auf die elektronische Struktur kann ähnlich zur Situation, wie sie in Breitbandhalbleitern auftritt, diskutiert werden. Sowohl die Verschiebung der Fermienergie weg von der Valenzbandkante mit zunehmender Dotierung als auch das Auftreten der beiden neuen Zustände (A, B) in der Bandlücke lassen sich im Bändermodell mit einer n-Dotierung durch Elektronenübertrag vom Alkalimetall auf das PTCDA erklären. In Analogie zu eindimensional konjugierten Polymeren bzw. Oligomeren, bei welchen im Zuge einer Dotierung durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung Polaronen- oder Bipolaronen-Zustände in der Bandlücke entstehen, kann man im Falle des 2-dimensional konjugierten π -Elektronensystems bei PTCDA von der Ausbildung von Polaronen- und Bipolaronen-ähnlichen Zuständen sprechen. Die auf das PTCDA übertragenen Elektronen verursachen eine strukturelle Deformation des Moleküls (dies wird u.a. durch theoretische Rechnungen bestätigt, soll hier aber nicht ausführlicher dargestellt werden). Als Folge dieser Deformation tritt eine Destabilisierung des HOMOs im neutralen Molekül auf, während das LUMO mit Elektronen besetzt und stabilisiert wird. In der Sprache der Festkörperphysik wird dies als Elektron-Phonon-Kopplung bezeichnet. Die elektronische Struktur der n-dotierten Schichten ist unabhängig von der Natur des Dotiermittels, weshalb der Dotierprozess eher im Sinne einer physikalischen Dotierung analog zu Bandhalbleitern aufzufassen ist als als eine chemische Reaktion zwischen Matrixmolekülen und den Dotieratomen.

Unter Voraussetzung dieser Theorie könnte man für niedrige Alkalimetallkonzentrationen zunächst das Entstehen von Polaronen-ähnlichen Zuständen (ein Elektron wird in das LUMO des PTCDA eingebaut) und erst für höhere Dotiergrade eine Ausbildung von Bipolaronen (Einbau von zwei Elektronen in das LUMO des neutralen PTCDA) annehmen. Dies würde aber für kleine Dotiermittelkonzentrationen eine endliche Elektronendichte an der Fermikante bedeuten, da das neue HOMO dann nur halb besetzt ist. Beim Übergang zum Bipolaron sollte die Fermienergie dann zwischen den oberen Zustand A und das unbesetzte neue LUMO verschoben werden. Außerdem sollte das Intensitätsverhältnis A/B mit steigender Dotierung zunehmen. Die UP-Spektren zeigen jedoch für keine Alkalimetallkonzentration eine Zustandsdichte an der Fermikante und für alle Dotiergrade ein konstantes Intensitätsverhältnis A/B bei konstanter Lage von A und B sowohl zueinander als auch relativ zur Fermikante. Daher ist anzunehmen, dass auch bei geringsten Dotiergraden ein PTCDA-Molekül von 2 Alkalimetallatomen koordiniert wird und daher sofort Bipolaronen-ähnliche Zustände in der Bandlücke entstehen.

Andere Autoren kommen in Arbeiten zur Wechselwirkung von PTCDA mit Metallen zu ähnlichen Ergebnissen. Sato und Mitarbeiter zeigen über Inverse Photoemission (IPE) am System K/PTCDA, dass ein negativer Ladungstransfer vom Alkalimetall in das LUMO des PTCDA stattfindet [SAT00]. In einer Arbeit von Hirose und Mitarbeitern [HIR96a] wird ebenfalls deutlich, dass durch Wechselwirkung von Übergangsmetallen mit PTCDA zwei neue Zustände in der Bandlücke entstehen, deren energetische Lage gut mit diesen Experimenten übereinstimmt. Neuere spektroskopische und strukturelle Untersuchungen am System K/PTCDA werden von Umbach und Mitarbeitern [SHK01] mit einem Übergang von K(PTCDA)-Komplexen für niedrige K-Konzentrationen zu K_2 (PTCDA)-Komplexen bei höherem K-Anteil interpretiert. Allerdings sind diese Untersuchungen an ultradünnen (2-4 Monolagen) und vor allem getemperten Schichten durchgeführt worden und somit nicht unbedingt vergleichbar mit den hier vorgestellten Ergebnissen an dicken (50 nm \approx 150 ML), ungetemperten Schichten.

Die UP-Spektren zeigen, wie sich die Elektronenstruktur bei höheren Dotiermittelkonzentrationen im Bereich der π -Orbitale ändert. Dagegen bleibt die Struktur im Bereich der σ -Bindungen bis auf eine Verbreiterung der Banden weitestgehend erhalten. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Molekülstruktur des PTCDAs beim Dotieren nicht zerstört wird.

Die Kombination der Ergebnisse aus den XP- und UP-Spektren ergibt folgendes Bild für die n-Dotierung von PTCDA mit Alkalimetallen:

Die Wechselwirkung des Dotiermittels mit PTCDA stellt eine Ladungstransfer-Dotierung dar, wobei zwei Alkalimetallatome mit einem PTCDA-Molekül über die Anhydridgruppe wechselwirken können und dabei zumindest teilweise ihre Valenzelektronendichte auf das PTCDA übertragen. Die negative Ladungsdichte wird in das LUMO des neutralen Moleküls eingebaut, was zu einer Ausbildung von Bipolaronen-ähnlichen Zuständen in der Bandlücke führt. Das PTCDA-Molekül bleibt dabei für alle Dotierkonzentrationen intakt.

4.4.4 Dynamische Prozesse in dotierten PTCDA-Schichten

4.4.4.1 Diffusion und Beweglichkeit des Dotiermittels

Die n-Dotierung von PTCDA erfolgt, wie in 3.3.1 beschrieben, durch sequentielles Aufdampfen von Alkalimetall auf die in-situ hergestellte Schicht, wobei sich im Idealfall das Dotiermittel durch Diffusion gleichmäßig in der PTCDA-Schicht verteilen sollte. Wie Abbildung 4-39 zeigt, ist dies allerdings nicht der Fall. Unabhängig vom Dotiermittel reichert sich zu Beginn der Dotierung das Alkalimetall in den ersten Monolagen der PTCDA-Schicht an, d.h. jedes Metallatom, das auf der Oberfläche adsorbiert, reagiert sofort mit einem PTCDA-Molekül ab. Für beide Dotiermittel stellt sich mit zunehmender Dotierung eine mittlere Sättigungskonzentration von 1,3 – 1,4 Metallatomen pro PTCDA-Molekül ein. Dieses stöchiometrische Verhältnis stellt offensichtlich einen thermodynamisch günstigen Zustand des Systems dar (vgl. dazu auch die theoretischen Rechnungen in 4.4.4.1).

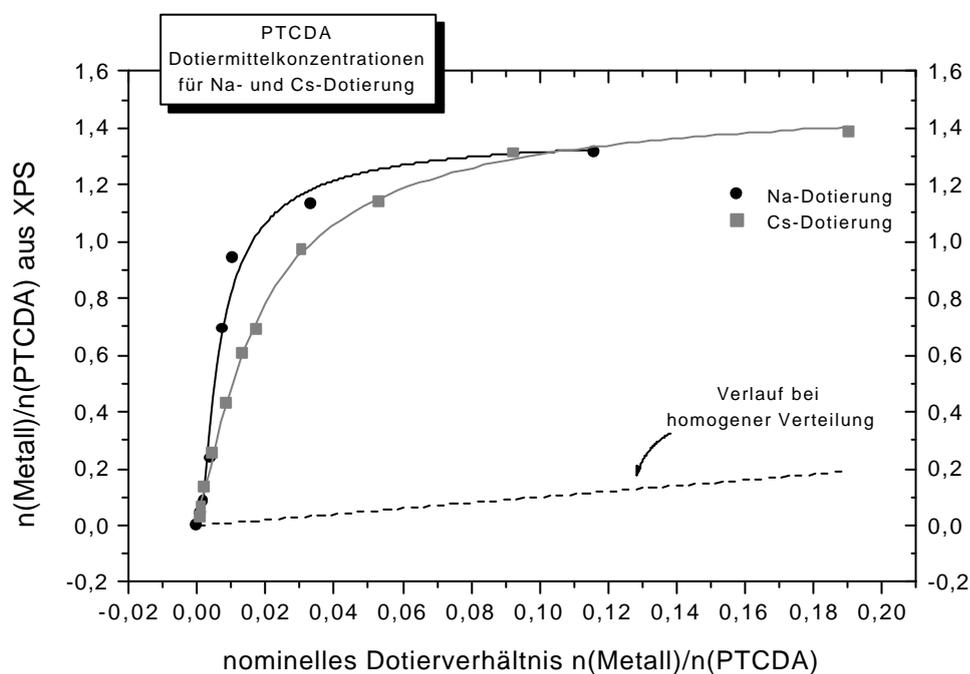


Abbildung 4-39: Verlauf der über XPS gemessenen Metallkonzentrationen für Na- und Cs-Dotierung in Abhängigkeit der nominellen Dotierkonzentration. Das experimentelle Verhältnis $n(\text{Metall})/n(\text{PTCDA})$ wurde als Mittelwert der Messungen bei 50 bzw. 20 eV Pass-Energie ermittelt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren exponentielle Anpassungen an die experimentellen Werte. Gestrichelt ist der ideale Verlauf gezeigt, wenn sich das Dotiermittel homogen in der PTCDA-Schicht verteilen würde.

Bei weiter zunehmender Dotierung ändert sich die gemessene Alkalimetallkonzentration kaum noch. Es ist also anzunehmen, dass weitere auf der Oberfläche adsorbierende Metallatome in das Volumen hinein diffundieren und somit im XPS nicht mehr detektiert werden können. Aus Abbildung 4-39 wird deutlich, dass bei der Dotierung mit Cs das Dotiermittel etwas schneller in die Schicht eindiffundiert als im Falle von Na. Legt man die Einkristallstruktur von PTCDA zugrunde [LOV84] [MAR95], in der sich die Moleküle stapelförmig anordnen und zwischen den einzelnen Stapeln 4-5 Å breite Kanäle entstehen, so sind diese Kanäle groß gegenüber dem Atomradius von Na (1,86 Å) und sollten somit einen geeigneten Diffusionspfad für das Dotiermittel darstellen. Im Falle von Cs mit einem deutlich größeren Atomradius (2,65 Å) sollte die Diffusion entlang dieser Kanäle nicht mehr so leicht möglich sein und man sollte deshalb ein genau entgegengesetztes Verhalten erwarten als es in Abbildung 4-39 beobachtet wird. Geometrische Faktoren können das Diffusionsverhalten des Dotiermittels also nicht erklären. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass eine stärkere Coulomb-Abstoßung zwischen den oxidierten Cs-Spezies zu einer schnelleren Diffusion führt. Wie die XPS- und UPS-Ergebnisse zeigen (vgl. 4.4.1 und 4.4.2), wird im Falle der Cs-Dotierung mehr Elektronendichte auf das PTCDA übertragen, was zu einer höheren Oxidation des Alkalimetalls gegenüber der Wechselwirkung mit Na führt. Das Verhalten der dotierten Schichten gegenüber Luftkontakt lässt darüber hinaus auch eine höhere Bindungsenergie für die Cs/PTCDA-Systeme gegenüber den Na/PTCDA-Systemen vermuten (siehe 4.4.3.2). Die höhere Affinität von Cs zu PTCDA könnte ebenfalls ein Grund für eine stärker ausgeprägte Diffusion sein.

Das Diffusionsverhalten lässt allerdings keine direkten Rückschlüsse auf die Beweglichkeit des Dotiermittels in der PTCDA-Matrix zu. Experimente zur Luftstabilität der dotierten Schichten weisen nämlich auf eine höhere Beweglichkeit der Metallatome in Na-dotierten PTCDA-Filmen hin. Dies wird deutlich, wenn man die Konzentrationsverhältnisse des Dotiermittels an der Oberfläche vor und nach Luftkontakt betrachtet. Das über XPS bestimmte Metall/PTCDA-Verhältnis von maximal dotierten Schichten nimmt bei Na-Dotierung nach Luftkontakt von 1,3 auf 4,0 zu, während in Cs-dotierten Schichten die Konzentration des Dotiermittels an der Oberfläche annähernd konstant bleibt. Wie im nächsten Abschnitt (4.4.3.2) gezeigt wird, diffundiert Na aus dem Volumen heraus an die Oberfläche und bildet dort mit adsorbierten Sauerstoff- und Wassermolekülen oxidische bzw. hydroxidische Na-Verbindungen aus. Die Bildungsenthalpien für Oxide bzw. Hydroxide von Na und Cs liegen alle in der gleichen Größenordnung und betragen zwischen 90 und 100 kcal/mol. Somit können die oben beschriebenen Unterschiede nach Luftkontakt nur durch eine höhere Beweglichkeit von Na in der PTCDA-Matrix erklärt werden, die ihren Ursprung in einem kleineren Ionenradius von Natriumkationen (0,97 Å gegenüber 1,67 Å für Cs⁺) und in einer vermutlich höheren Bindungsenergie der Cs/PTCDA-Komplexe hat.

4.4.4.2 Stabilität der n-Dotierung gegenüber Luft

Abbildung 4-40 zeigt die Änderung der elektronischen Struktur von Na- und Cs-dotierten Schichten, nachdem diese für 5 Minuten mit Luft in Kontakt gebracht worden sind. Dabei sind deutliche Unterschiede feststellbar. Im Falle von Na ist die Dotierung reversibel. Die durch die Dotierung hervorgerufenen neuen Zustände sind nicht mehr zu erkennen. Dagegen tritt das HOMO des neutralen PTCDA andeutungsweise wieder auf. Die n-Dotierung mit Cs ist, zumindest was die elektronische Valenzstruktur angeht, gegenüber Luft relativ stabil. Die beiden dotierungsinduzierten Zustände in der Bandlücke bleiben auch nach Luftkontakt erhalten.

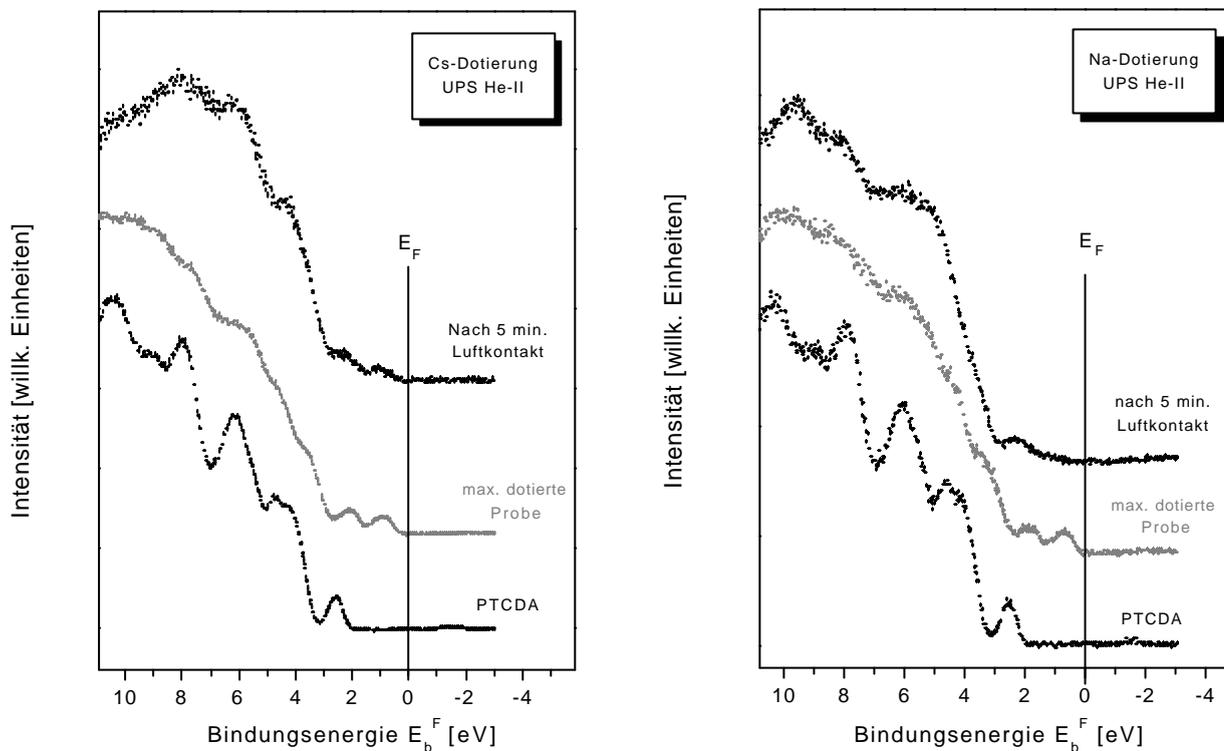


Abbildung 4-40: Änderungen in der elektronischen Valenzstruktur von Na- und Cs-dotierten Schichten, nachdem diese für 5 Minuten mit Luft (Reinraumatmosfera) in Kontakt gebracht worden sind.

Wie in Abschnitt 4.4.3.1 schon erwähnt, diffundiert das Alkalimetall in Na-dotierten PTCDA-Schichten bei Kontakt mit Luft aus dem Volumen heraus an die Oberfläche, wogegen in Cs-dotierten Filmen keine Ausdiffusion festgestellt werden kann. Dies äußert sich auch in einer Änderung des Oberflächendipols in Na-dotierten Schichten. Eine maximal dotierte Schicht zeigt eine Austrittsarbeitänderung $\Delta\Phi$ relativ zum neutralen PTCDA von $-0,26$ eV. Nach Luftkontakt beträgt diese $-0,72$ eV, was einer Änderung $\Delta\Delta\Phi$ von $-0,46$ eV entspricht. In den UP-Spektren der Na-dotierten Schichten nach Luftkontakt (vgl. Abbildung 4-40) kann das HOMO des neutralen Moleküls wieder detektiert werden und es lässt sich eine Verschiebung der Fermienergie aufgrund des Luftkontaktes von $+0,4$ eV bestimmen. Daraus erhält man, nachdem die Probe der Luft ausgesetzt war, eine deutliche Änderung des Oberflächendipols von $\Delta\Delta\chi = -0,86$ eV. Bei den Cs-dotierten Schichten tritt bei Luftkontakt keine Änderung der Austrittsarbeit auf und das HOMO des neutralen PTCDA ist in den Spektren ebenfalls nicht zu erkennen. Es wird somit keine Änderung des Oberflächendipols festgestellt. Da beide Schichten für eine identische Zeitspanne (5 min.) der Umgebungsluft ausgesetzt worden sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich in etwa gleich viele Sauerstoff- und Wasseradsorbate auf beiden Oberfläche abgeschieden haben. Die O1s-Xp-Spektren in Abbildung 4-41b zeigen die Emissionen dieser Adsorbate bei einer mittleren Bindungsenergie von $531,5$ eV. Es wird deutlich, dass sich bei den Cs-dotierten Schichten weniger O- bzw. OH-Adsorbate an der Oberfläche ausbilden, da diese in die PTCDA-Matrix hinein diffundieren müssen, um mit dem Cs abzureagieren zu können. Die Cs-Oxide bzw. -Hydroxide

besitzen zwar mit NaOH oder Na₂O vergleichbare Bildungsenthalpien, Cs-Kationen sind aber in der PTCDA-Schicht wesentlich schlechter beweglich.

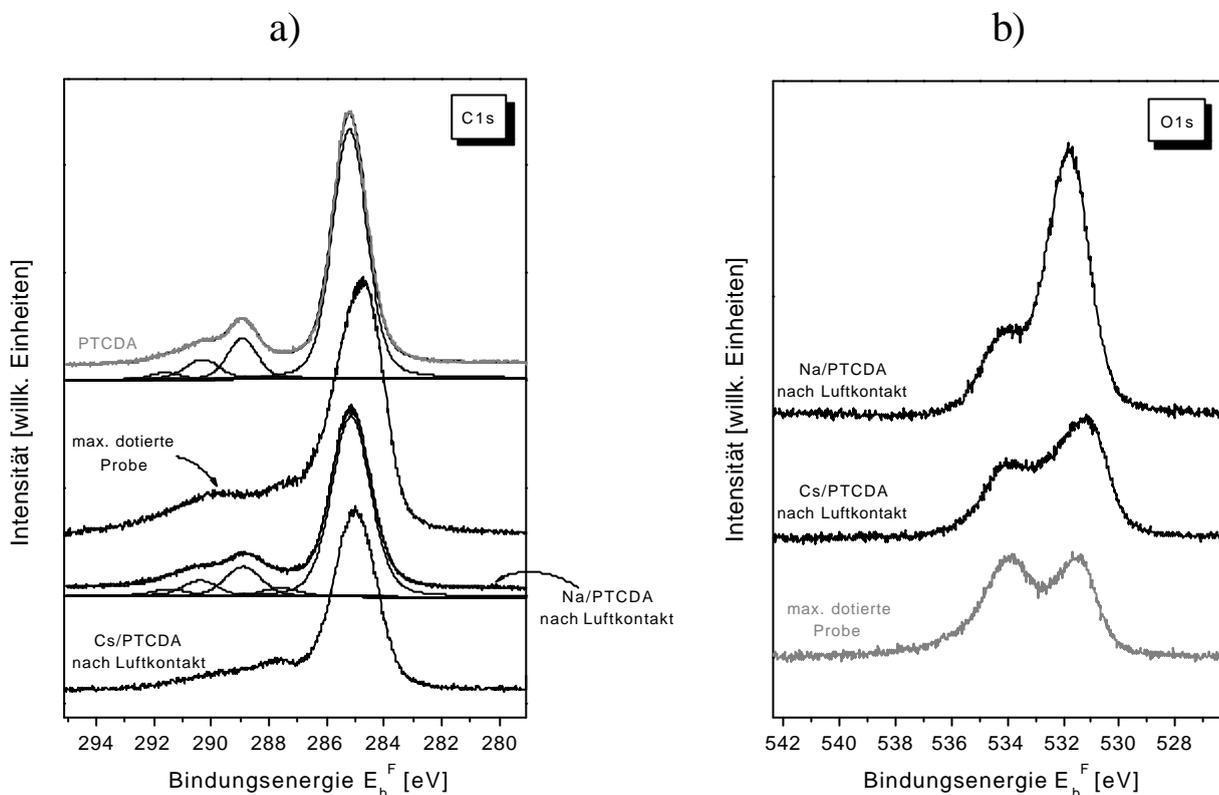


Abbildung 4-41: Entwicklung der C1s-Rumpfemissionen und O1s-XP-Spektren für Na- und Cs-dotierte Proben nach Luftkontakt.

In Abbildung 4-41a ist ein Vergleich der XP-Emissionen der Kohlenstoffatome von neutralem und maximal dotiertem PTCDA vor und nach Luftkontakt dargestellt. Bei Na-Dotierung gleicht sich die energetische Lage und die Form des Kohlenstoff-Peaks nach Luftkontakt deutlich derer der undotierten Schicht an und lässt sich mit 5 Voigt-Kurven anpassen, deren Lorentz-Anteile, Bindungsenergien und Intensitätsverhältnisse identisch sind mit der Anpassung bei neutralem PTCDA (vgl. Tabelle 4-1). Dies stellt einen eindeutigen Beweis dafür dar, dass das PTCDA-Molekül bei der Dotierung nicht zerstört worden ist. In Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse der Anpassung zusammenfassend dargestellt. Die durch die neuen Energiezustände in der Bandlücke hervorgerufenen Shake-up-Ereignisse sind nach Luftkontakt ebenfalls verschwunden. Im Falle der Cs-dotierten Schichten ist zwischen den C1s-Spektren vor und nach Luftkontakt annähernd keine Veränderung feststellbar, was mit der o.g. Vorstellung übereinstimmt, dass die n-Dotierung für dieses Dotiermittel luftstabil ist.

Betrachtet man das Verhalten der Na1s-Emission in den XP-Spektren (Abbildung 4-42), so wird deutlich, dass sich die Bindungsenergie des Peakmaximums nach Luftkontakt um 0,4 eV zu kleinerer Bindungsenergie verschiebt und somit identisch ist mit der aus den UP-Spektren

ermittelten Fermienergieverschiebung (vgl. Abbildung 4-40). Ferner sind nach dem Kontakt mit Luft die Shake-up-Emissionen auf der höherenergetischen Seite des Na1s-Peaks nicht mehr vorhanden, was wiederum für eine Anreicherung der Na-Atome auf der Filmoberfläche spricht.

	E_b^F [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Rel. Flächeninhalt
C1s, Aryl	285,2	1,58	75,0 %
1. Shake-up (eV)	287,6	1,58	3,6 %
2. Shake-up (eV)	290,4	1,45	6,4 %
C1s, Carbonyl	288,9	1,49	12,0 %
1. Shake-up (eV)	291,6	1,47	2,9 %

Tabelle 4-5: Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und relative Flächeninhalte der Voigt-Kurven, mit denen die C1s-Emission von maximal Na-dotiertem PTCDA nach Luftkontakt angepasst werden kann. Der Lorentzanteil in den Kurven ist dabei identisch mit dem, der bei der Anpassung des neutralen PTCDA verwendet wurde (siehe Tabelle 4-1).

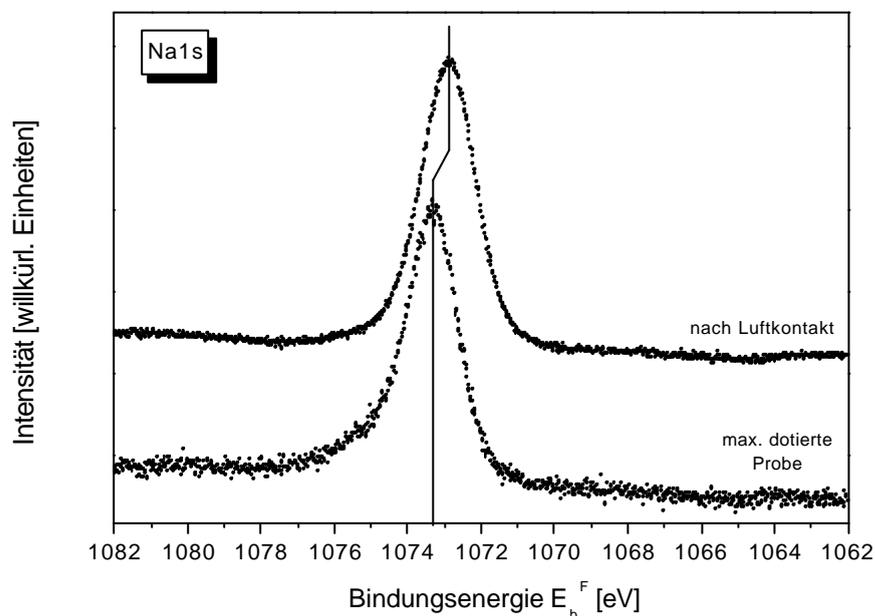


Abbildung 4-42: Na1s-Emission einer maximal dotierten Probe vor und nach Luftkontakt.

Abschließend sollen die in diesem Abschnitt vorgestellten experimentellen Befunde zum Verhalten der dotierten PTCDA-Schichten gegenüber Luftkontakt nochmals zusammengefasst werden.

Na-dotierte Schichten:

Die Dotierung ist nicht luftstabil. Nach Luftkontakt verschwinden die dotierungsinduzierten Zustände in der Bandlücke und das HOMO des neutralen PTCDA tritt in den UP-Spektren wieder auf. Die Verschiebung des PTCDA-HOMOs zu geringeren Bindungsenergien nach Luftkontakt kann durch eine Verschiebung der Fermienergie erklärt werden, welche durch eine p-Dotierung durch Luftsauerstoff verursacht wird. Die Tatsache, dass die UP-Spektren von reinem PTCDA und einer der Luft ausgesetzten Probe nicht identisch sind, kann auf Adsorbate auf der Oberfläche zurückgeführt werden, welche zusätzliche Emissionen verursachen und dadurch die Banden des reinen PTCDA überdecken.

Der starke Anstieg der Natriumkonzentration kann mit einer Anreicherung des Natriums an der Oberfläche durch Diffusion aus dem Volumen heraus erklärt werden. Ursache für die Anreicherung ist die hohe Beweglichkeit des Natriums in der PTCDA-Schicht und seine hohe Affinität zu Sauerstoff.

Die Tatsache, dass der Natriumpeak nach Luftkontakt sehr symmetrisch ist, deutet ebenfalls darauf hin, dass sich das Natrium an der Oberfläche angereichert hat, da die Photoelektronen die Probe verlassen können, ohne dass sie die für PTCDA charakteristischen Energieverluste erleiden. Nach Luftkontakt kann der C1s-Peak der Probe analog zu dem der undotierten Probe mit 5 Voigt-Kurven angepasst werden. Bis auf eine Erhöhung der Halbwertsbreite sind alle Fit-Parameter denen gleich, mit welchen das Spektrum des undotierten PTCDA angepasst wurde. Die Verbreiterung der Peaks kann auf eine veränderte Schichtmorphologie, verursacht durch ausdiffundierendes Natrium, zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis und die Tatsache, dass im UP-Spektrum nach Luftkontakt die beiden neuen Zustände A und B vollständig verschwunden sind, zeigen eindeutig, dass die n-Dotierung aus einem reversiblen Ladungstransfer vom Alkalimetall auf das PTCDA-Molekül besteht, welches bei der Dotierung intakt bleibt.

Würde das Natrium beim Ladungstransfer nicht vollständig ionisiert, d.h. sollte es nur einen Teil seiner Valenzelektronendichte über eine Art kovalente Bindung an das PTCDA-Molekül abgeben, müsste nach Luftkontakt, wo das Natrium in oxidischer bzw. hydroxidischer Form, also vollständig ionisiert vorliegt, die Na1s-Bindungsenergie gegenüber der vor Luftkontakt erhöht sein. Experimentell beobachtet man aber eine Verschiebung zu kleinerer Bindungsenergie, die identisch ist mit der Verschiebung der Fermienergie (0,4 eV). Es ist also keine chemische Verschiebung der Na1s-Bindungsenergie feststellbar. Daher kann man davon ausgehen, dass das Natrium sein 2s-Elektron vollständig auf das PTCDA-Molekül überträgt (vgl. dazu auch die theoretisch berechneten Elektronendichten in 4.4.4.2).

Cs-dotierte Schichten:

Die Cs-Dotierung ist, was die elektronische Struktur betrifft, luftstabil. Dies wird eindeutig durch die XPS- und UPS-Ergebnisse bestätigt. Dafür verantwortlich ist zum einen die geringe Beweglichkeit von Cs in der PTCDA-Matrix und zum anderen eine vermutlich höhere thermodynamische Stabilität der Cs/PTCDA-Komplexe gegenüber den Na-Komplexen. Theoretische Berechnungen der Bindungsenergien für Na- und Cs-Komplexe könnten diese

Vermutung untermauern. Die mit der hier verwendeten Dichtefunktionaltheorie berechenbaren Gesamtenergien sind allerdings nicht vergleichbar, da es momentan keine DFT-Methode gibt, die für Na und Cs gleichermaßen parametrisiert ist. Deshalb werden in Abschnitt 4.4.4.1 nur Ergebnisse am System Na/PTCDA vorgestellt.

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass sich die hier postulierte Luftstabilität der Cs-dotierten PTCDA-Schichten nur auf die spektroskopisch erfassbare chemische und elektronische Struktur bezieht. Wie sich die elektrischen Eigenschaften bei Luftkontakt verhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

4.4.5 Theoretische Berechnungen zur Na-Dotierung von PTCDA

Alle hier vorgestellten theoretischen Berechnungen am System Na/PTCDA sind mit der B3LYP-Dichtefunktionalmethode unter Verwendung eines 6-31+G* Basissatzes durchgeführt worden. Eine Beschreibung dieser Methode findet man in Kapitel 2.4. Berechnungen am System Cs/PTCDA konnten mit dieser Methode nicht durchgeführt werden, da sie für Cs nicht parametrisiert ist.

4.4.5.1 Thermodynamische Stabilität

In Tabelle 4-6 sind die theoretisch berechneten Wechselwirkungsenergien für 3 verschiedene Na/PTCDA-Komplexe aufgeführt. Die absolute Bindungsenergie lässt sich dabei in zwei Beiträge aufteilen. Der Transfer negativer Ladungsdichte vom Alkalimetall auf das PTCDA-Molekül führt zu einer strukturellen Deformation, wodurch die negative Ladung an das Molekül "gebunden" wird (Elektron-Phonon-Kopplung). Die dadurch hervorgerufene Gesamtenergieänderung wird als Deformationsenergie E_{def} bezeichnet und ergibt sich theoretisch aus der Differenz der Gesamtenergien von neutralem PTCDA und einem PTCDA-Molekül mit der Geometrie, die im betrachteten Na/PTCDA-Komplex vorliegt. Der zweite Anteil beinhaltet nur noch die reine elektronische Wechselwirkungsenergie $E_{\text{el,b}}$ und kann als Differenz zwischen der absoluten Bindungsenergie E_{b} und der Deformationsenergie E_{def} berechnet werden. Betrachtet man nur die absoluten Bindungsenergien, so wird deutlich, dass der $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplex eine genau doppelt so große Stabilität besitzt wie ein einfach koordiniertes Molekül. Es sollte bei dieser einfachen Betrachtung demnach egal sein, ob ein zweites auf der Oberfläche adsorbierendes Na-Atom mit einem $\text{Na}(\text{PTCDA})$ -Komplex oder mit einem noch unkoordinierten Molekül abreagiert. Für ein drittes Na-Atom, das auf der Oberfläche adsorbiert wird, wird aufgrund der Gesamtenergie von $\text{Na}_3(\text{PTCDA})$ eine Koordination mit neutralem oder einfach koordiniertem PTCDA bevorzugt. Die Bildung von $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplexen stellt also einen thermodynamisch stabilen Zustand dar. Wird diese Zusammensetzung durch weitere Dotierung überschritten, so ist zu erwarten, dass das Dotiermittel in das Volumen hinein diffundiert und dort mit noch unkoordinierten PTCDA-Molekülen wechselwirkt. Dies wird, wie in 4.4.3.1 gezeigt, experimentell auch beobachtet, die Eindiffusion findet allerdings schon ab einer durchschnittlichen Stöchiometrie von ungefähr 1 Na-Atom pro PTCDA-Molekül statt. Zieht man nun zusätzlich noch die rein elektronische

Wechselwirkungsenergie in Betracht, so wird deutlich, dass diese für $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ mehr als doppelt so groß ist als für $\text{Na}(\text{PTCDA})$ und somit die Bildung eines Bipolarons gegenüber 2 isolierten Polaronen begünstigt ist. Es ist also anzunehmen, dass bei Erreichen der Sättigungskonzentration von Na in erster Näherung nur jedes zweite PTCDA-Molekül von 2 Na-Atomen koordiniert wird. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass diese theoretischen Berechnungen nur für isolierte Komplexe in der Gasphase Gültigkeit besitzen und Festkörpereffekte, wie sie in den dotierten Schichten auftreten können, nicht berücksichtigt werden. Somit können sterische Effekte und Coulomb-Abstoßung zwischen Na-Kationen in benachbarten Komplexen dazu führen, dass eine doppelte Koordination aller PTCDA-Moleküle im Festkörper nicht realisiert wird.

	Bindungsenergie E_b [kcal/mol]	Deformationsenergie E_{def} [kcal/mol]	elektronische Wechselwirkungsenergie $E_{\text{el,b}}$ [kcal/mol]
NaPTCDA	-45,2	+8,3	-53,5
Na_2PTCDA	-90,8	+23,4	-114,6
Na_3PTCDA	-112,1	-	-

Tabelle 4-6: Bindungsenergie, Deformationsenergie und elektronische Wechselwirkungsenergie für 3 verschiedene Na/PTCDA-Komplexe. Die Bindungsenergie berechnet sich als Stabilisierung des Komplexes gegenüber isoliertem Na und PTCDA ($E_b = E_{\text{tot}}(\text{Na}_i\text{PTCDA}) - E_{\text{tot}}(\text{PTCDA}) - i \cdot E_{\text{tot}}(\text{Na})$; i entspricht dem stöchiometrischen Koeffizienten von Na im betrachteten Komplex). E_{def} resultiert aus einer Deformation des PTCDA-Moleküls aufgrund der Wechselwirkung mit Na und berechnet sich als Differenz der Gesamtenergie des neutralen PTCDA-Moleküls und der Gesamtenergie eines PTCDA-Moleküls mit der Geometrie, die im Na_iPTCDA -Komplex vorliegt. Die rein elektronische Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann als Differenz der Deformationsenergie und der absoluten Bindungsenergie ($E_{\text{el,b}} = E_b - E_{\text{def}}$)

Die thermodynamisch zu favorisierende Bildung von $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplexen steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem im UPS von dotierten Schichten beobachteten Bipolaronencharakter der neuen Zustände in der Bandlücke. Im Folgenden soll deshalb nur noch auf die theoretisch berechneten Eigenschaften des $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplexes eingegangen werden.

4.4.5.2 Wechselwirkungsgeometrie und Elektronendichteverteilung

Abbildung 4-43 zeigt die berechnete Geometrie und die Gesamtelektronendichte von neutralem PTCDA (a) und dem $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplex (b).

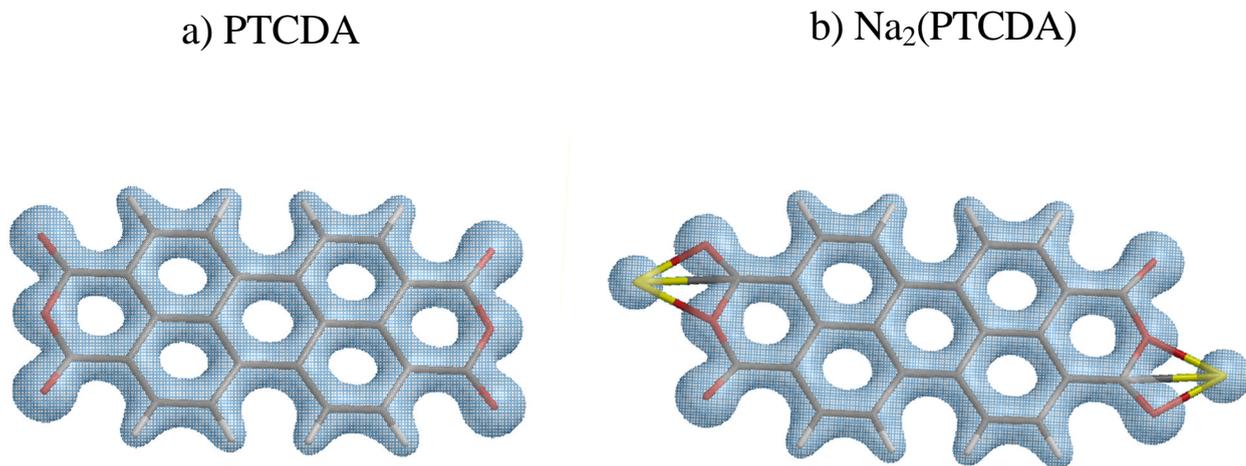


Abbildung 4-43: Gesamtelektronendichte und Geometrie für PTCDA und $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$. Die hier gewählte Darstellung zeigt eine Iso-Oberfläche der Elektronendichte, bei der diese die kovalenten Bindungen innerhalb des Moleküls repräsentiert.

Unkoordiniertes PTCDA besitzt D_{2h} -Symmetrie, welche bei Koordination durch 2 Na-Atome in eine C_1 -Symmetrie übergeht (Deformation aufgrund Elektron-Phonon-Kopplung). Das Molekül bleibt dabei allerdings planar. Die beiden Na-Atome koordinieren die Anhydridgruppen auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls und liegen ebenfalls in der Molekülebene. Die berechnete Elektronendichte des Natriums im Komplex ist für beide Na-Atome identisch und besitzt einen Wert von +0,91, d.h. das Natrium liegt im Komplex fast vollständig ionisiert vor. Ferner zeigt Abbildung 4-43, dass zwischen den Na-Atomen und den Sauerstoffatomen der Anhydridgruppe keine nennenswerte Elektronendichte vorhanden ist und somit keine kovalente Anbindung des Dotiermittels an das PTCDA-Molekül vorliegt. Nach diesen Rechnungen kann man eher von einem ionischen $(\text{Na}^+)_2(\text{PTCDA}^{2-})$ -Komplex sprechen. Dies ist wiederum in Einklang mit den XPS-Ergebnissen, die eine vollständige Oxidation des Natriums vermuten lassen (vgl. 4.4.3.2).

4.4.5.3 MO-Betrachtungen

Die UPS-Ergebnisse an Na-dotierten Schichten lassen eine Interpretation des Dotierprozesses unter Ausbildung von Bipolaronen-ähnlichen Zuständen zu, wobei durch Ladungstransfer vom Alkalimetall auf das PTCDA das LUMO mit Elektronen besetzt und energetisch abgesenkt wird und im Spektrum als oberer Bipolaronenzustand (A) detektiert wird. In gleichem Maße wird dabei

das HOMO des neutralen PTCDA destabilisiert und erscheint im Spektrum als unteres Bipolaronenniveau (B) (vgl. Abbildung 4-35). Diese Interpretation kann durch die theoretisch berechneten Grenzorbitale für undotiertes und zweifach koordiniertes PTCDA bestätigt werden. Diese Orbitale sind in Abbildung 4-44 graphisch dargestellt. Das LUMO des neutralen PTCDA wird durch die Dotierung mit 2 Elektronen besetzt und entspricht dann dem HOMO im $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplex. Analog dazu entsprechen sich HOMO von PTCDA und HOMO-1 von $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$.

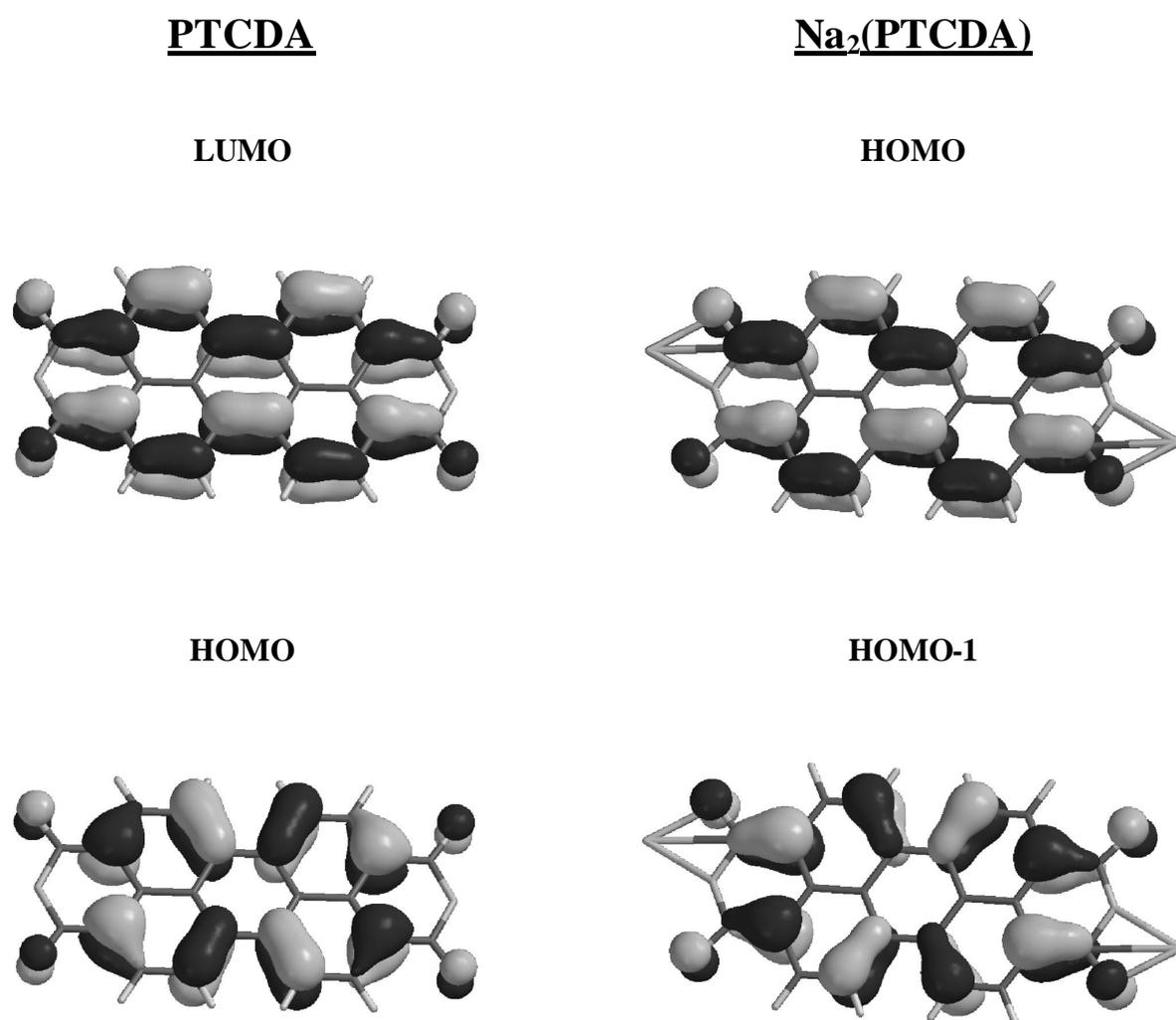


Abbildung 4-44: Grenzmolekülorbitale für PTCDA und $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von PTCDA sind annähernd identisch mit HOMO-1 und HOMO im $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$ -Komplex.

Die theoretischen Rechnungen zeigen also deutlich, dass ein Ladungstransfer vom Na in das LUMO des PTCDA stattfindet. Dieses Molekülorbital besitzt keinerlei Beiträge von Na-Wellenfunktionen und auch die Beiträge der Sauerstoffatome sind nur sehr schwach. Dies wiederum erklärt die Tatsache, dass die elektronische Valenzstruktur von dotierten PTCDA-Schichten unabhängig ist vom Dotiermittel. Der Dotierprozess kann also besser in einem Quasi-Bandmodell beschrieben werden als mit einer chemischen Reaktion zwischen Alkalimetallen und dem Matrixmaterial. Darüber hinaus wird die auf das PTCDA-Molekül übertragene Ladung aufgrund des delokalisierten Charakters des PTCDA-LUMOs relativ gut über das gesamte Molekül verteilt, was zum einen die XPS-Ergebnisse in Abschnitt 4.4.1.1 erklärt und mit ein Grund für den starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ist (vgl. Abschnitt 4.4.5.1).

4.4.5.4 Simulation von UP-Spektren

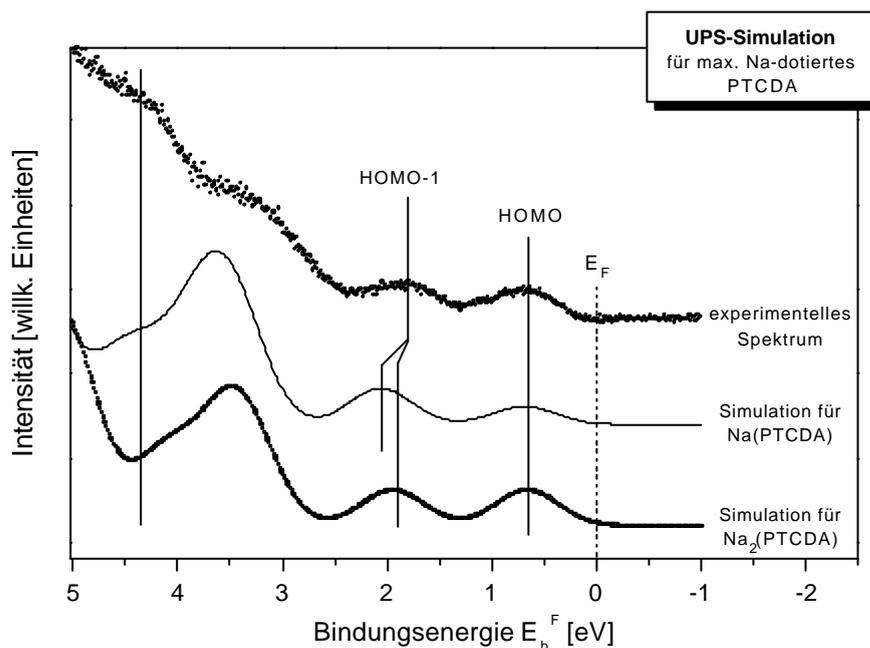


Abbildung 4-45: Simulation der elektronischen Valenzzustandsdichte von Na-dotiertem PTCDA. Das obere Spektrum zeigt die experimentell ermittelte Zustandsdichte einer maximal Na-dotierten Probe. In der Mitte ist die Simulation für einen einfach koordinierten Komplex gezeigt. Das untere Spektrum entspricht der Simulation für $\text{Na}_2(\text{PTCDA})$. Bei beiden Simulationen wurde jeweils separat die Summe aus der Elektronenkorrelationsänderung und der intramolekularen Relaxation für die Ionisation aus dem HOMO berechnet (Werte siehe Text) und analog zur Simulation bei reinem PTCDA das theoretische Spektrum um einen konstanten Energiebetrag (Festkörperpolarisation) verschoben, so dass das experimentelle mit dem theoretischen HOMO übereinstimmt.

In Abbildung 4-45 ist ein Vergleich der experimentellen Zustandsdichte im Valenzbereich (UPS He-II) mit den simulierten Spektren für Na(PTCDA) und Na₂(PTCDA) gezeigt. Die Simulation erfolgt nach der in 2.2.3.3 beschriebenen Methode. Für die Summe aus der Elektronenkorrelationsänderung und der intramolekularen Relaxation bei Ionisation aus dem HOMO erhält man im Falle von Na(PTCDA) einen Wert von 1,27 eV. Für Na₂(PTCDA) beträgt diese Energie 1,47 eV. Daraus resultieren intermolekulare Relaxationsenergien von 0,58 eV für den einfach koordinierten Komplex und 0,1 eV, wenn das PTCDA-Molekül von 2 Na-Atomen komplexiert wird. Beide Simulationen geben die beiden neuen Zustände in der Bandlücke qualitativ richtig wieder. Im Na₂(PTCDA) stimmt allerdings die relative Intensität dieser Zustände und ihr energetischer Abstand zueinander besser mit dem Experiment überein. Letzterer ist bei Na(PTCDA) um 0,3 eV und bei Na₂(PTCDA) nur um 0,1 eV größer als der experimentell bestimmte Wert. Die Koordination von 2 Na-Atomen an PTCDA kann demnach als die wahrscheinlichere Situation angenommen werden. Beide Simulationen können allerdings im Bereich um 4,5 eV Bindungsenergie das experimentelle UP-Spektrum nicht zufriedenstellend beschreiben. Das theoretische Spektrum zeigt an dieser Stelle ein Minimum, während im He-II UPS ein Maximum der Elektronendichte auftritt. Eine auch in diesem Bereich befriedigende Simulation wird erst dann erreicht, wenn man eine Überlagerung der Zustandsdichte von Na₂(PTCDA) und unkoordiniertem PTCDA annimmt. Dies führt zu der in Abbildung 4-46 gezeigten exzellenten Übereinstimmung von Simulation und Experiment, wobei in der Simulation für das Verhältnis von Na₂(PTCDA) zu PTCDA die experimentell gemessene Sättigungskonzentration von Na verwendet wurde.

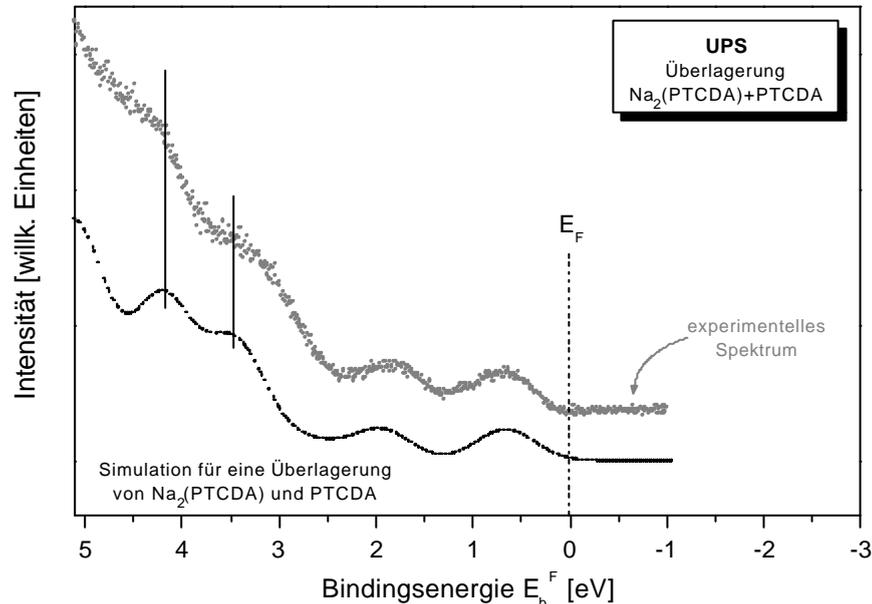


Abbildung 4-46: Simulation der elektronischen Zustandsdichte von maximal Na-dotiertem PTCDA durch eine Überlagerung von reinem PTCDA und dem Na₂(PTCDA)-Komplex. Dabei wird für PTCDA eine Festkörperpolarisation wie im undotierten Material angenommen (1,4 eV, vgl. 4.3.2.2). Für Na₂(PTCDA) ergibt sich nur noch eine sehr geringe intermolekulare Relaxationsenergie von 0,1 eV.

Dabei wird deutlich, dass die Zustandsdichte bei 4,5 eV vom HOMO des undotierten PTCDA stammt. Eine Simulation durch Überlagerung von PTCDA und Na(PTCDA) führt zu ähnlich guten Ergebnissen (hier nicht explizit gezeigt), kann aber mit der experimentell gemessenen Stöchiometrie überhaupt nicht vereinbart werden. An dieser Stelle muss ferner darauf hingewiesen werden, dass bei der Überlagerung der theoretischen Spektren keine einheitliche Festkörperpolarisation angenommen wurde, sondern für PTCDA der Wert aus dem undotierten Material (vgl. 4.3.2.2) und für Na₂(PTCDA) die o.g. Relaxationsenergie verwendet wurde. Dies ist unter der Annahme, dass sich die koordinierten und die nicht koordinierten PTCDA-Moleküle in getrennten Stapeln anordnen, erlaubt, so dass jedes Molekül nur von identischen nächsten Nachbarn umgeben ist. Da man in guter Näherung annehmen kann, dass nur die direkt benachbarten Moleküle für die intermolekulare Relaxation im Festkörper verantwortlich sind und sich diese Energie bei komplexierten und nicht komplexierten PTCDA-Molekülen durchaus unterscheiden kann, ist dann die Verwendung unterschiedlicher Relaxationenergien gerechtfertigt.

Die Simulation der UP-Spektren weist also ebenfalls wie die anderen theoretischen Untersuchungen auf eine Stabilisierung des Na₂(PTCDA)-Komplexes hin und es ist anzunehmen, dass bei der Sättigungskonzentration von Na etwa die Hälfte aller PTCDA-Moleküle von 2 Na-Atomen koordiniert ist.

4.4.6 Elektrische Charakterisierung des Dotierprozesses mit Na

4.4.6.1 Elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft

Die elektrische Leitfähigkeit von dotierten PTCDA-Filmen wurde, analog zu den Messungen an reinen Schichten, sowohl mit Ca- als auch Au-Elektroden durchgeführt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4-47 zusammengefasst. Unabhängig vom Kontaktmaterial kann die Leitfähigkeit durch Na-Dotierung auf Werte von bis zu 10^{-2} S/cm gesteigert werden. Bei Verwendung von Au-Kontakten entspricht dies einer Erhöhung um etwa 4 Größenordnungen gegenüber einer frisch hergestellten PTCDA-Schicht. Im Falle von Ca-kontaktierten Schichten kann sogar eine Steigerung von 6 Größenordnungen erreicht werden. Im Hinblick auf die praktische Anwendung dieses Materials als n-Halbleiter ist dies eine äußerst wichtige Voraussetzung.

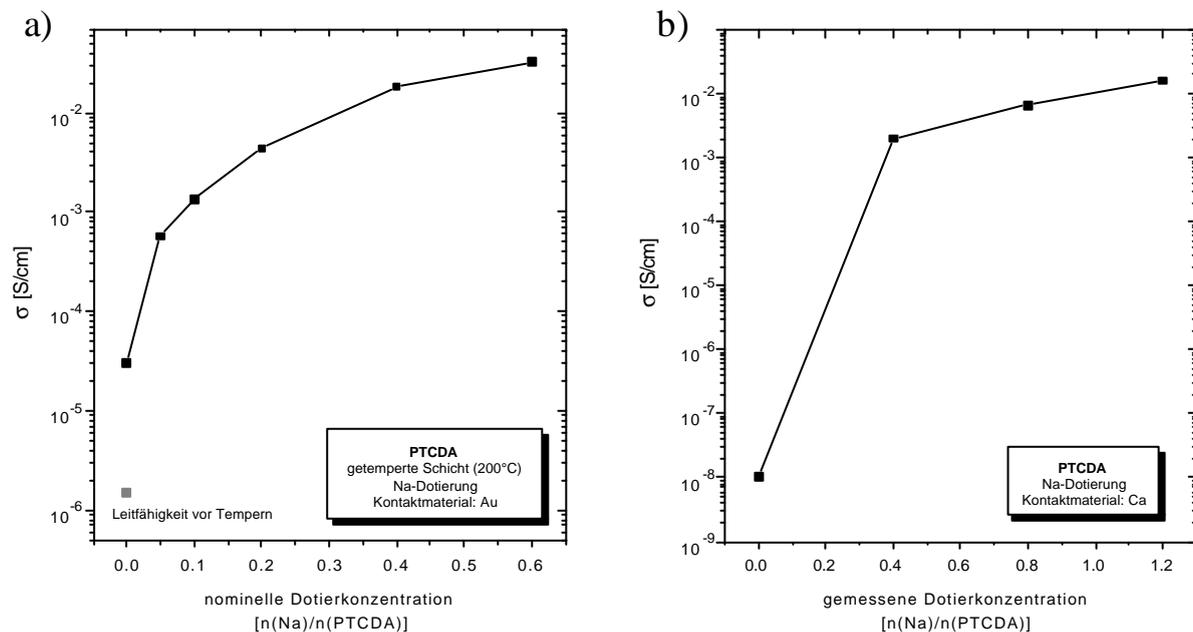


Abbildung 4-47: Na-Dotierung von aufgedampften PTCDA-Filmen: Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Dotierkonzentration bei Verwendung von a) Au-Elektroden (getemperte Schicht) und b) Ca-Elektroden (ungetemperte Schicht). In beiden Fällen wird eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit bis zu $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm erreicht. In a) entspricht die angegebene Dotierkonzentration dem nominellen Na/PTCDA-Verhältnis unter Annahme einer homogenen Verteilung des Dotiermittels in der Schicht. In b) konnte aus experimentellen Gründen der nominelle Dotiergrad nicht bestimmt werden. Das Na/PTCDA-Verhältnis ist allerdings über eine XPS-Analyse zugänglich. Es ist zu berücksichtigen, dass diese, aufgrund der geringen Informationstiefe von XPS (5-10 nm), nur die stöchiometrischen Verhältnisse an der Oberfläche wiedergibt.

Wie in Abschnitt 4.4.3.1 gezeigt, führt die nachträgliche Dotierung einer in-situ hergestellten PTCDA-Schicht zu keiner homogenen Verteilung des Dotiermittels. Die dotierten Schichten wurden deshalb einer thermischen Behandlung unterzogen, um möglichst homogene Volumeneigenschaften für die elektrischen Untersuchungen einzustellen, was aufgrund der hohen Beweglichkeit der Na-Atome in der PTCDA-Matrix (vgl. 4.4.3.1) erwartet werden kann. (Ein direkter Nachweis der Homogenität muss allerdings noch erbracht werden.) In Voruntersuchungen wurden verschiedene Temperprozesse getestet. Dabei war zu beobachten, dass ab Temperaturen von etwa 100°C ein langsamer Rückgang der spezifischen Leitfähigkeit auftritt. Zum Beispiel führt das Tempern einer dotierten Schicht bei 150°C innerhalb von 12 h zu einer Abnahme der Leitfähigkeit um etwa 10% (vgl. Abbildung 4-48). Parallel dazu ist ein Anstieg des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen könnte die PTCDA-Matrix durch ein Abdampfen von Na-Atomen wieder dedotiert werden, was zu einer geringeren Ladungsträgerdichte führt. Allerdings ist dies schwer vorstellbar, da theoretische Rechnungen, zum Beispiel am Na_2PTCDA -Komplex, für die Bindungsenergie eines Na-Atoms in der Matrix einen Wert von 45 kcal/mol voraussagen (vgl. 4.4.4.1). Dies entspricht einer thermischen Energie von 22000°C. Eine zweite mögliche Erklärung beruht auf einem Alterungsprozess der dotierten Schicht, bei dem der Einbau von Sauerstofftraps analog zur Erklärung in 4.3.3.3 zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration führt. Dagegen spricht aber die Tatsache, dass die Lagerung von dotierten PTCDA-Schichten im UHV bei Raumtemperatur und über einen vergleichbaren Zeitraum hinweg weder eine Änderung der Leitfähigkeit noch des Seebeck-Koeffizienten zur Folge hat. Allerdings könnte der Sauerstoffeinbau bei höheren Temperaturen aufgrund eines größeren Diffusionskoeffizienten begünstigt sein.

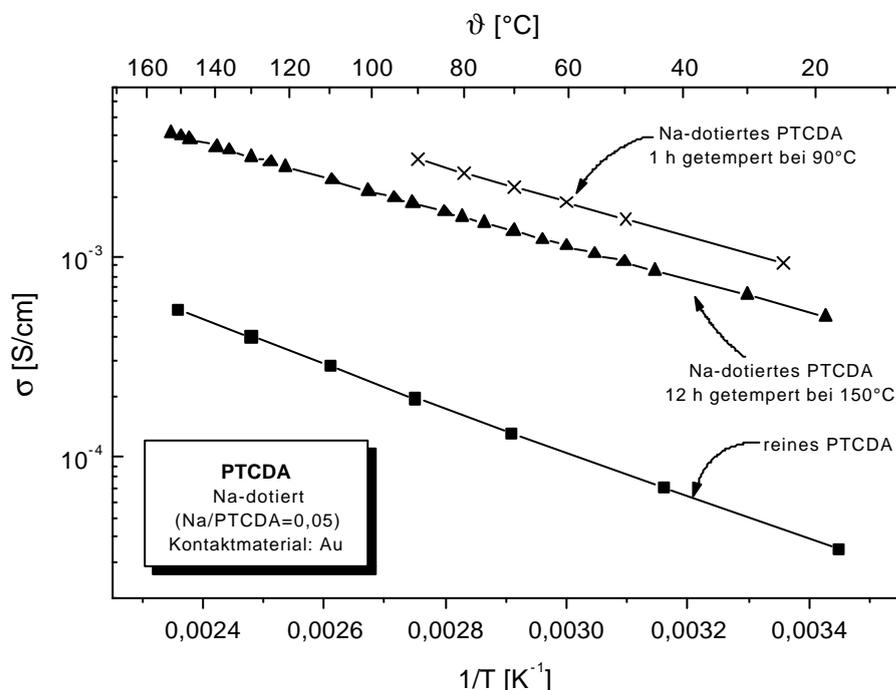


Abbildung 4-48: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit für reines PTCDA (—■—), eine Na-dotierte PTCDA-Schicht, die 1 Stunde bei 90°C getempert wurde (—x—), und Na-dotiertes PTCDA nach 12 Stunden Tempern bei 150°C (—▲—).

Die dritte Erklärung berücksichtigt thermisch induzierte Änderungen in der Kristallstruktur von Alkalimetall-dotierten PTCDA-Filmen, wie sie in der Literatur für das System K/PTCDA beschrieben werden [SHK01]. Solche strukturellen Änderungen können zu einer veränderten Ladungsträgerbeweglichkeit führen, wodurch die Abnahme der Leitfähigkeit erklärbar wird. Allerdings sollte der Seebeck-Koeffizient davon nicht beeinflusst werden, da er nur Beiträge der Ladungsträgerkonzentration enthält. Außerdem müsste dann die Leitfähigkeit für die bei hohen Temperaturen gelagerten Schichten eine höhere Aktivierungsenergie aufweisen. Dies wird aber, wie in Abbildung 4-48 an zwei bei 90°C bzw. 150°C getemperten Schichten gezeigt, nicht beobachtet.

Um für alle Messreihen vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurden deshalb die frisch dotierten Schichten jeweils für 1 Stunde bei 90°C getempert und alle elektrischen Messungen in Temperaturintervallen von 25-90°C durchgeführt. In Abbildung 4-48 und 4-49 ist die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient für eine Na-dotierte PTCDA-Schicht (Dotiergrad: 0,05) gezeigt. Die spezifische Leitfähigkeit ist für alle dotierten Schichten thermisch aktiviert, wobei die Aktivierungsenergie mit zunehmender Dotierung kleiner wird (vgl. Tabelle 4-7). Die thermoelektrische Kraft besitzt ebenfalls für alle Dotiergrade ein negatives Vorzeichen. Ihr Betrag nimmt mit zunehmender Dotierung ab. Die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Der Seebeck-Koeffizient ist annähernd temperatur-unabhängig. Er zeigt ein mit reinen PTCDA-Filmen vergleichbares Temperatur-verhalten. Dies ist in Abbildung 4-49 verdeutlicht.

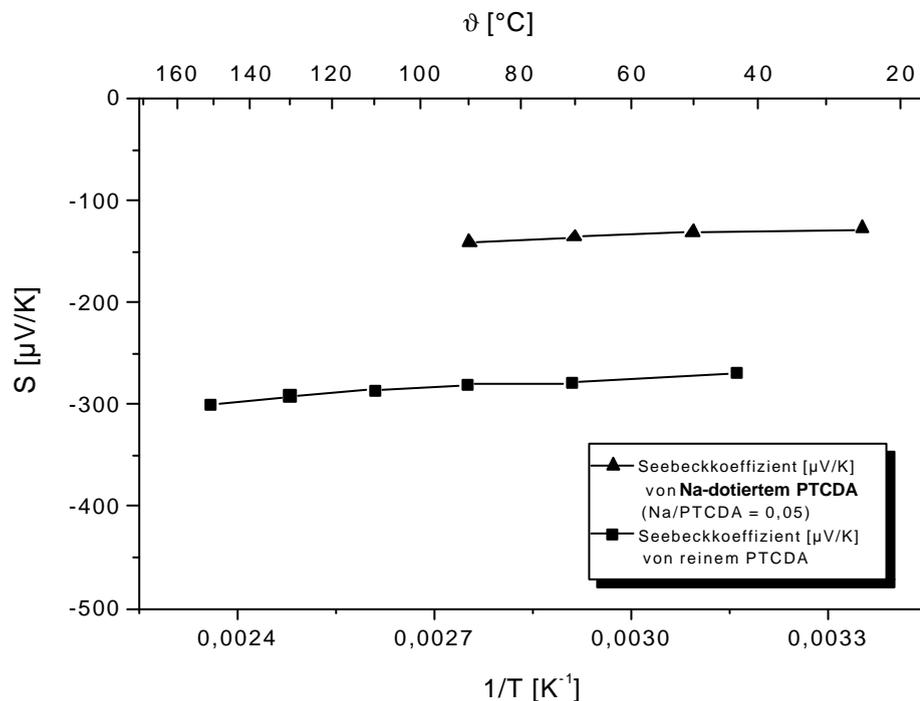


Abbildung 4-49: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten für reines PTCDA (—■—) und Na-dotiertes PTCDA (—▲—) für eine nominelle Dotierkonzentration von 0,05 Na/PTCDA.

Dotiergrad Na / PTCDA	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
$s_{(70^\circ\text{C})}$ [S/cm]	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$9,07 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$6,04 \cdot 10^{-2}$
$S_{(70^\circ\text{C})}$ [$\mu\text{V/K}$]	-279	-136	-110	-37	-3	—
$E_A(\mathbf{s})$ [eV]	0,22	0,17	0,17	0,15	0,13	0,11

Tabelle 4-7: Seebeck-Koeffizienten und spezifische Leitfähigkeiten (bei 70°C) sowie Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit für verschiedene nominelle Na/PTCDA-Verhältnisse. Für eine Dotierkonzentration von 0,6 Na/PTCDA liegt die Thermospannung im Bereich der Messgrenze von $10 \mu\text{V}$, was eine Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten nicht mehr erlaubt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Na-dotierte PTCDA-Filme für alle Dotiergrade n-Leitfähigkeit zeigen, was für eine Alkalimetall-Dotierung auch erwartet wird. Eine möglicherweise auftretende metallische Leitfähigkeit durch Na-Atome, die nicht zur Dotierung beitragen, kann aufgrund der thermisch aktivierten Leitfähigkeit ausgeschlossen werden.

4.4.6.2 Ladungstransport in Na-dotierten Schichten

Na-dotiertes PTCDA zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten der Leitfähigkeit als auch des Seebeck-Koeffizienten wie reine PTCDA-Schichten. Deshalb kann aus den in Abschnitt 4.3.3.3 angeführten Gründen der Ladungstransport nur über eine Leitung am Fermienergielevel erklärt werden. Während in reinen PTCDA-Filmen chemisch induzierte Störstellen für den Transport ausschlaggebend sind, entstehen durch Alkalimetall-Dotierung neue besetzte Energiezustände in der Bandlücke (Bipolaronen, vgl. 4.4.2), von denen das obere Bipolaronenenergielevel sehr nahe an der Fermienergie lokalisiert ist. Legt man die Ergebnisse der UPS-Untersuchungen aus Abschnitt 4.4.2 zugrunde (Abbildung 4-38) und geht man von einem inhomogen verbreiterten Bipolaronenenergielevel aus, so ist eine endliche, wenn auch geringe Zustandsdichte wenige meV unterhalb der Fermienergie anzunehmen. Diese Zustände besitzen, ebenfalls wie diejenigen am Maximum der Zustandsdichte, Bipolaronencharakter, d.h. sie sind mit zwei Elektronen besetzt. Thermisch können nun Elektronen aus diesen Zuständen in unbesetzte Niveaus des Störstellenbandes (vgl. Abbildung 4-29) angeregt werden, wodurch Ersteres ebenfalls nur noch partiell besetzt sind und auch zum Ladungstransport beitragen. Unter der Annahme, dass der energetische Abstand zwischen den Bipolaronenenergiezuständen und den Störstellenenergieleveln kleiner ist als die thermische Energie kT , ist die Konzentration an freien Ladungsträgern temperaturunabhängig und erklärt damit die konstante

thermoelektrische Kraft, die im Experiment gemessen wird. Der Transport der Elektronen findet durch ein thermisch unterstütztes Hopping zwischen benachbarten Zuständen statt. Mit zunehmendem Dotiergrad wird die Dichte der Bipolaronenzustände, die zum Transport beitragen können, größer, d.h. die Ladungsträgerkonzentration steigt und ihr energetischer Abstand untereinander nimmt ab. Im Experiment wirkt sich das folgendermaßen aus: Der Seebeck-Koeffizient wird mit zunehmender Dotierung kleiner (höhere Ladungsträgerkonzentration) und die Hoppingenergie (entspricht in diesem Bild der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit, vgl. Gl. 2.52) nimmt ebenfalls ab.

In Abbildung 4-50 sind die energetischen Verhältnisse schematisch dargestellt.

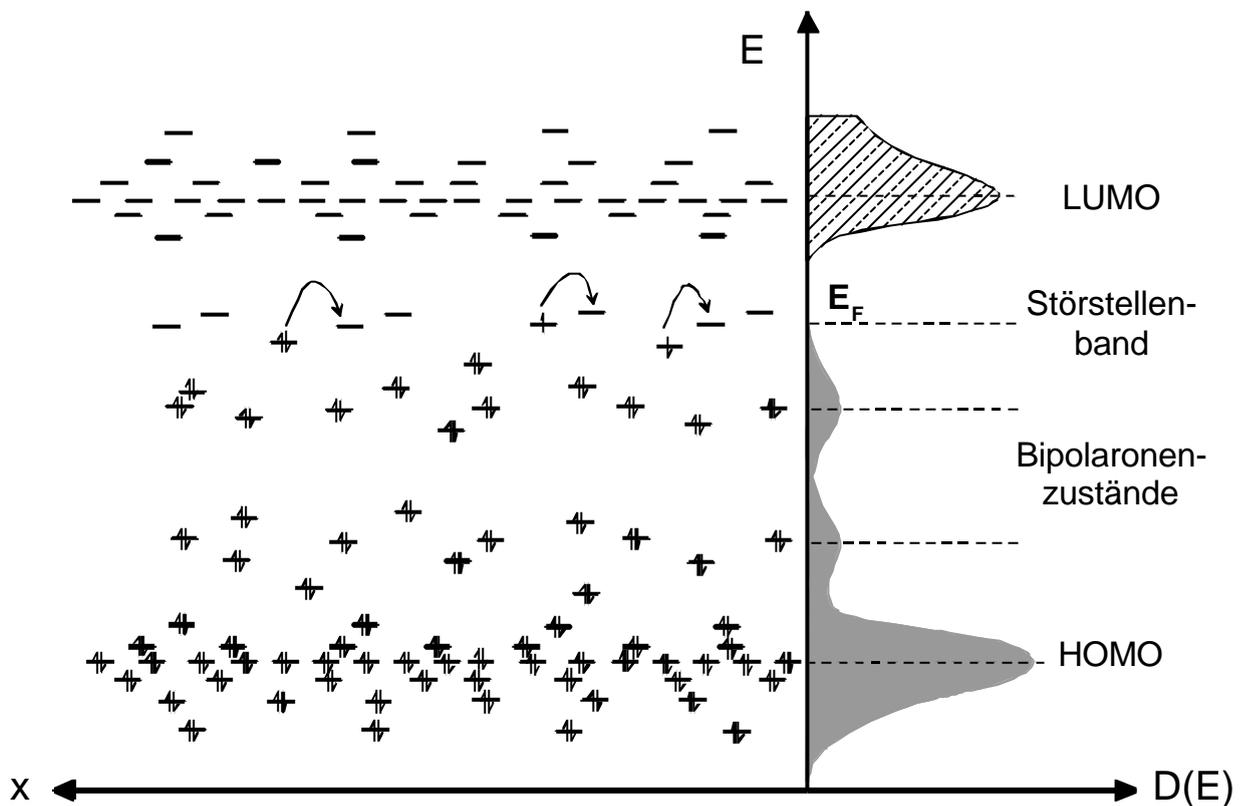


Abbildung 4-50: Schematische Darstellung des Ladungsträgertransports in n-dotierten PTCDA-Filmen. Auf der $D(E)$ -Achse sind die Zustandsdichten der besetzten Zustände aus den UP-Spektren gezeigt. Diese Darstellung gilt für nicht zu hoch dotierte Proben (vgl. 4.4.2). Die Lage der unbesetzten Niveaus wird analog zum undotierten Material angenommen [WU97]. Entlang der x -Achse sind die entsprechenden Zustände im Molekülorbital-Bild dargestellt. Die räumliche Ausdehnung und der Abstand der Molekülorbitale ist nicht maßstabsgetreu. Die hier verwendete schematische Darstellung soll lediglich die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen in PTCDA-Kristallen verdeutlichen.

Ein Beitrag von dotierungsinduzierten Polaronenzuständen (einfach besetzte MOs) zum Ladungstransport kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die UPS-Ergebnisse zeigen zwar keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von Polaronen (vgl. 4.4.2), allerdings können schon geringste Konzentrationen, die aufgrund der Nachweisgrenze der Photoelektronenspektroskopie von etwa 1 Atomprozent im Spektrum nicht detektiert werden, zu merklichen Beiträgen zur Leitfähigkeit führen (siehe reines PTCDA). Die Erklärung des vorliegenden Leitungstransports rein durch Polaronenzustände ist aber nicht möglich. Dabei wären nämlich, unabhängig vom Dotiergrad, nur halbbesetzte Zustände am Ladungstransport beteiligt und der Seebeck-Koeffizient müsste nach der Heikes-Formel (Gl. 2.69a) unabhängig vom Dotiergrad einen konstanten Wert von etwa $60 \mu\text{V/K}$ annehmen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall.

KAPITEL 5

Zusammenfassung

Inhalt:

5.1	Seebeck-UHV-Apparatur	157
5.2	Reine PTCDA-Schichten	158
5.3	Alkalimetall dotierte PTCDA-Schichten	159

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beinhaltet im Wesentlichen die Untersuchung von dünnen halbleitenden PTCDA-Aufdampfschichten mit gezielt einstellbarer n-Leitfähigkeit. Die Einstellung der Leitfähigkeit durch kontrollierte n-Dotierung ist eine wichtige Voraussetzung für einen möglichen Einsatz dieses Materials als n-leitende Komponente in elektrischen Bauelementen. Neben der Charakterisierung von reinen PTCDA-Filmen lag der wesentliche Schwerpunkt auf der Untersuchung der Alkalimetall-Dotierung von PTCDA. Ziel war es zum einen, zu untersuchen, ob die Wechselwirkung mit Alkalimetallatomen zu einer erfolgreichen n-Dotierung des organischen Halbleiters führt, und zum anderen, diesen Dotierprozess detailliert zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Untersuchungsmethoden angewandt. Die Analyse der geometrischen, chemischen und elektronischen Struktur der Schichten erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (SFM), UV/VIS-Spektroskopie und Röntgen- bzw. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. UPS). Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der spezifischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten. Dazu wurde eine vollständig neue UHV-Apparatur aufgebaut, die eine kombinierte und temperaturabhängige Bestimmung der o.g. elektrischen Messgrößen an in-situ präparierten PTCDA-Schichten erlaubt.

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst.

5.1 Seebeck-UHV-Apparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine UHV-Apparatur zur kombinierten Messungen von spezifischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten aufgebaut. Diese Apparatur bietet folgende Vorteile für die Bestimmung von elektrischen Eigenschaften:

- Es sind temperaturabhängige Messungen sowohl der Leitfähigkeit als auch des Seebeck-Koeffizienten an einer in-situ hergestellten Probe möglich.
- Die Kühlung des Probenhalters kann mit Druckluft, Wasser oder fl. N₂ erfolgen. Dadurch sind tiefste Temperaturen von bis zu -190°C auf der Probe einstellbar. Die Widerstandsheizungen ermöglichen maximale Probentemperaturen von etwa 250°C.
- Mit der entwickelten Probenhalterung können bei Verwendung eines Quarzglassubstrats maximale Temperaturgradienten von über 100°C auf der Probe erzeugt werden. Dabei treten Temperaturinhomogenitäten in der Richtung senkrecht zum Temperaturgradienten auf, die kleiner sind als 0,5°C.
- Die Substrathalterung ist modular aufgebaut, so dass das Verhältnis zwischen Kühl- und Heizleistung an das verwendete Substrat angepasst werden kann.

- Die Messung von Thermospannungen erfolgte an den hier untersuchten PTCDA Schichten sehr stabil und reproduzierbar mit einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis (maximale Streuung der Messwerte von $\pm 20 \mu\text{V}$ bei einem mittleren Messwert von $3000 \mu\text{V}$).
- Die gesamte Probenhalterung ist mobil einsetzbar. Sie kann als kompakte Einheit über einen UHV-Flansch an jede beliebige UHV-Apparatur angeschlossen werden.

5.2 Reine PTCDA-Schichten

Geometrische Struktur

- PTCDA-Schichten können im UHV auf HOPG und Quarzglas durch thermisches Verdampfen in Form sehr homogener Filme mit einer äußerst geringen Oberflächenrauigkeit (durchschnittlich 1,5-2,7 nm) hergestellt werden. Dabei sind die PTCDA-Moleküle nahezu perfekt mit ihrer Molekülebene parallel zur Substratoberfläche orientiert, d.h. die Moleküle "liegen" auf dem Substrat.
- Unabhängig vom verwendeten Substrat sind die Schichten aus kleinen, wenige 100 nm großen Inseln aufgebaut, die sich aber je nach Substrat in ihrer mikroskopischen Struktur unterscheiden. Auf HOPG besitzen die Schichten einen höheren Ordnungsgrad. Die Inseln sind größer und weisen einen höheren kristallinen Charakter auf als bei Filmen auf Quarzglas. Bei Letzteren ist wohl eher von amorphen Schichten auszugehen.
- Zumindest bei Verwendung eines Quarzsubstrats ist die Schichtmorphologie temperaturabhängig. Ab einer Temperatur von etwa 150°C beginnen die einzelnen Inseln zu verschmelzen, was auch deutlich in einem überproportionalen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist.

Chemische und elektronische Struktur

- Die stöchiometrische Elementzusammensetzung von PTCDA wird in den XP-Spektren wiedergefunden, d.h. PTCDA kann stabil sublimiert werden.
- Die durchgeführten XP-Experimente können ferner die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der C- und O-Atome im PTCDA-Molekül sowohl qualitativ als auch quantitativ richtig beschreiben. Vergleichbare XPS-Studien sind in der Literatur bislang nicht beschrieben.
- Die elektronische Struktur stimmt sehr gut mit den in der Literatur für PTCDA beschriebenen Werten überein [HIR96b] [RAJ98a]. Die Austrittsarbeit Φ_{PTCDA} beträgt 4,6 eV, die Ionisierungsenergie I_{PTCDA} 7,1 eV. Ein Vergleich dieser Werte mit Daten aus

Inversen Photoemissions-(IPE)-Messungen [WU97] [HIR97] [SAT00] macht deutlich, dass die Fermienergie nicht genau in der Mitte zwischen HOMO und LUMO liegt, sondern in Richtung des LUMOs verschoben ist. Die Ursache dafür sind Störstellenzustände in der Bandlücke, an denen die Fermienergie gepinnt wird. Diese Störstellenzustände stammen von chemischen Verunreinigungen, die während des Aufdampfens in die PTCDA-Schicht eingebaut werden. Möglicherweise handelt es sich dabei um Perylenradikale, die bei der Sublimation dadurch entstehen, dass Spuren von Restwasser im Ausgangsmaterial eine Hydrolyse von PTCDA bewirken. Aus diesem Grund zeigen auch undotierte PTCDA-Schichten eine relativ hohe Leitfähigkeit von $10^{-7} - 10^{-6}$ S/cm. Durch eine geeignete Reinigungsmethode des Rohmaterials kann der Restwassergehalt deutlich reduziert und die Leitfähigkeit auf Werte von bis zu $6 \cdot 10^{-9}$ S/cm verringert werden.

- Die auf quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP-Dichtefunktionaltheorie) basierende Simulation der elektronischen Zustandsdichte zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und liefert bessere Ergebnisse als die bisher in der Literatur beschriebenen Simulationen über semiempirische Verfahren. Das hier angewandte Verfahren zur Simulation von UP-Spektren beruht auf dem in 2.2.3.2 vom Autor vorgeschlagenen Modell und berücksichtigt Elektronenkorrelationseffekte, intramolekulare Relaxation und Festkörperpolarisation.

Ladungstransport

- Reine PTCDA-Schichten auf Quarzsubstraten zeigen parallel zur Molekülebene n-Leitung. Die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur bewegen sich je nach Vorreinigung des Rohmaterials zwischen $6 \cdot 10^{-9}$ S/cm und 10^{-7} S/cm (bei Ca-Kontaktierung). Bei Kontaktierung mit Goldelektroden werden Leitfähigkeiten von 10^{-6} S/cm erreicht.
- Der Ladungsträgertransport findet durch thermisch aktivierte Hüpfprozesse in einem Störstellenband am Fermienergielevel statt.

5.3 Alkalimetall dotierte PTCDA-Schichten

Chemische und elektronische Struktur

- Die Dotierung von PTCDA mit den Alkalimetallen Na und Cs stellt eine Ladungstransferdotierung dar, wobei Valenzelektronendichte aus dem einfach besetzten s-Orbital des Alkalimetalls auf das PTCDA-Molekül übertragen wird.
- Die Alkalimetalle liegen in der PTCDA-Matrix fast vollständig ionisiert vor. Der Ladungstransfer ist in Cs-dotierten Schichten noch stärker ausgeprägt als bei Na-Dotierung.

- Die vom Alkalimetall auf das PTCDA übertragene negative Ladungsdichte ist relativ gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt, sie besitzt also eine hohe Beweglichkeit innerhalb des Moleküls, was sich in einem starken Anstieg der Leitfähigkeit bis zu $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm äußert. Es kann keine Lokalisierung an den Heteroatomen festgestellt werden.
- Die negative Ladungsdichte wird in das LUMO des neutralen PTCDA eingebaut, wodurch dieses energetisch abgesenkt wird und als neuer elektronischer Zustand in der Bandlücke auftritt. In gleichem Maße wird das HOMO des neutralen PTCDA destabilisiert und bildet einen zweiten neuen Zustand in der Bandlücke. In Analogie zur Situation bei eindimensional konjugierten Polyenen kann hier von Bipolaronen-ähnlichen Zuständen gesprochen werden.
- Analog zur n-Dotierung von Breitbandhalbleitern wird auch bei der n-Dotierung von PTCDA eine Verschiebung der Fermienergie weg von der Valenzbandkante (bzw. dem HOMO im MO-Bild) beobachtet.
- Die elektronische Struktur der n-dotierten Schichten ist unabhängig von der Natur des Dotiermittels, weshalb der Dotierprozess eher im Sinne einer physikalischen Dotierung analog zu Bandableitern aufzufassen ist als als eine chemische Reaktion zwischen Matrixmolekülen und den Dotieratomen.
- Die Verteilung des Dotiermittels in der Matrix ist bei der hier angewandten Dotiermethode (s.u.) nicht homogen. Vielmehr reichert sich das Alkalimetall an der Oberfläche der Schicht zunächst an und beginnt erst ab einer gewissen Sättigungskonzentration in das Volumen hinein zu diffundieren.
- Bei der hier angewandten Dotiermethode der sukzessiven Dotierung einer reinen PTCDA-Schicht durch sequentielles Aufdampfen des Dotiermittels tritt eine Sättigungskonzentration des Dotiermittels von im Mittel 1,3 Alkalimetallatomen pro PTCDA auf. Wahrscheinlich verteilt sich das Dotiermittel in der Matrix aber so, dass ungefähr jedes zweite PTCDA-Molekül von zwei Alkalimetallatomen koordiniert wird. Dies stellt, wie auch theoretische Rechnungen zeigen, einen thermodynamisch stabilen Zustand dar. Die Bildung von $(\text{Na}^+)_2(\text{PTCDA}^{2-})$ -Komplexen neben unkoordinierten PTCDA-Molekülen und somit die Ausbildung von Bipolaronenzuständen (s.o.) kann als wahrscheinlichstes Szenario angenommen werden.
- Die elektronische Struktur von maximal dotierten Schichten kann mittels quantentheoretischer Rechnung ebenfalls als Überlagerung von 2-fach koordiniertem und neutralem PTCDA sehr gut simuliert werden.
- Die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und PTCDA verläuft über die Anhydridgruppe. Dabei koordinieren jeweils 2 Metallatome auf gegenüberliegenden Seiten die Anhydridgruppe zwischen dem verbrückenden Sauerstoff- und einem Carbonyl-Sauerstoffatom.
- Die Wechselwirkung ist rein ionischer Natur. Es treten keine kovalenten Bindungsanteile zwischen den Metallatomen und dem PTCDA-Molekül auf.

- Das PTCDA-Molekül bleibt während der Wechselwirkung mit dem Alkalimetall intakt, es wird also durch die Dotierung nicht zerstört.
- In Na-dotierten Schichten besitzt das Dotiermittel eine wesentlich höhere Beweglichkeit in der Matrix als im Falle der Cs-Dotierung, was auch aufgrund der Unterschiede in den Ionenradien erwartet werden konnte.
- Die Cs-Dotierung ist, zumindest aus spektroskopischer Sicht, luftstabil, wogegen bei Na-Dotierung nach Luftkontakt die PTCDA-Schicht wieder dedotiert ist.

Elektrische Eigenschaften und Ladungstransport

- Durch Na-Dotierung kann die spezifische Leitfähigkeit von PTCDA auf bis zu $6 \cdot 10^{-2}$ S/cm erhöht werden und ist dabei kontrolliert einstellbar.
- Na-dotierte PTCDA-Filme zeigen für alle Dotiergrade n-Leitfähigkeit, was für eine Alkalimetall-Dotierung auch erwartet wird. Eine möglicherweise auftretende metallische Leitfähigkeit durch Na-Atome, die nicht zur Dotierung beitragen, kann ausgeschlossen werden.
- Wie in undotierten Filmen findet auch bei den Na-dotierten Schichten der Ladungsträgertransport durch Hüpfprozesse zwischen lokalisierten Zuständen am Fermi-niveau statt.
- In dotierten Schichten tragen zusätzlich noch die Bipolaronenzustände in der Bandlücke zur Leitfähigkeit bei, indem Elektronen aus diesen Zuständen in Zustände des Störstellenbandes angeregt werden und somit Ersterer ebenfalls zum Ladungstransport zur Verfügung stehen.

KAPITEL 6

Literaturverzeichnis

6 Literaturverzeichnis

- [ADA95] Adachi M., Murata Y., Nakamura S., *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995), 14240.
- [BEA92a] G. Beamson, D. Briggs: "High resolution XPS of organic polymers: The scienta ESCA300 database", John Wiley & Sons: Chichester, (1992).
- [BEA92b] G. Beamson, D. Briggs, *Mol. Phys.*, **76**, (1992), 919.
- [BEN91] P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science*, **252**, (1991), 1417.
- [BIN82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weible, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, (1982), 57.
- [BIN86] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, (1986), 930.
- [BLO98] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998), 729.
- [BOE95] W. Böhm: "Dissertation", Technische Universität Dresden, (1995).
- [BOE97] W. Böhm, T. Fritz, K. Leo, *Phys. Status Solidi A*, **160**, (1997), 81.
- [BS92] Bergmann - Schäfer: "Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper", Walter de Gruyter: Berlin, (1992).
- [BUF93] J. Bufler: "Dissertation", Universität Tübingen, (1993).
- [BUL96] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *Chem. Phys.*, **210**, (1996), 1.
- [CHA76] P. M. Chaikin, G. Beni, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **13**, (1976), 647.
- [COX87] P. A. Cox: "The Electronic Structure and Chemistry of Solids", Oxford University Press: Oxford, (1987).
- [CRO81] Y. M. Cross, J. E. Castle, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **22**, (1981), 53.
- [DUF93] P. Duffy, D. P. Chong, *Org. Mass Spectr.*, **28**, (1993), 321.
- [EMI89] D. Emin, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, (1989), 1544.
- [FAD74] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S. A. L. Bergström, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, **4**, (1974), 93.
- [FAU89] F. Faude: "Dissertation", Universität Tübingen, (1989).

- [FOR82] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, W. L. Feldmann, E. Yanowski, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, (1982), 90.
- [FOR84] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **56**, (1984), 543.
- [FOR94] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, F. F. So, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **49**, (1994), 11309.
- [FRI71] H. Fritzsche, *Solid State Commun.*, **9**, (1971), 1813.
- [GAM91] V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, A. Domingos, S. Ravy, J. P. Pouget, *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 4263.
- [GUS97] K. Gustav, M. Leonhardt, H. Port, *Monatsh. Chem.*, **128**, (1997), 105.
- [GUT83] F. Gutmann, H. Keyzer, L. E. Lyons: "Organic Semiconductors: Teil B", Robert Krieger Publishing Company: Malabar, Florida, (1983).
- [GZ94] W. Göpel, Ch. Ziegler: "Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie", Teubner: Leipzig, (1994).
- [HAI00] J. Haiber: "Dissertation", Universität Tübingen, (2000).
- [HEI61] R. R. Heikers, W. U. Ure: "Thermoelectricity: Science and Engineering", Interscience Publishers: New York, London, (1961).
- [HIL00] I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, (2000), 444.
- [HIR96a] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bullovic, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **54**, (1996), 13748.
- [HIR96b] Y. Hirose, A. Khan, V. Aristov, P. Soukiassian, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, (1996), 217.
- [HIR97] Y. Hirose, C. I. Wu, V. Aristov, P. Soukiassian, A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, (1997), 291.
- [HOR87] R. Hortsein: "Dissertation", Universität Tübingen, (1987).
- [HUB63] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **276**, (1963), 238.
- [IQB88] Z. Iqbal, D. M. Ivory, H. Eckhardt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **158B**, (1988), 337.
- [ISR91] J. Israelachvili: "Intermolecular & Surface Forces", Academic Press: London, (1991).
- [JEN99] F. Jensen: "Introduction to computational chemistry", John Wiley & Sons: Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, (1999).

- [JOH99] N. Johansson, T. Osada, S. Stafström, W. R. Salaneck, V. Parente, D. A. dos Santos, X. Crispin, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, **111**, (1999), 2157.
- [JON77] D. I. Jones, P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Phil. Mag.*, **36**, (1977), 541.
- [JUN93] M. Jung, U. Baston, G. Schnitzler, M. Kaiser, J. Papst, T. Porwol, H. J. Freund, E. Umbach, *J. Mol. Struct.*, **293**, (1993), 239.
- [KAH01] A. Kahn, *Verhandl. DPG*, (VI) **36**, (2001), 499.
- [KID98] J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998), 2866.
- [KOM99] S. A. Komolov, N. B. Gerasimova, A. G. Sidorenko, Y. G. Alyaev, V. A. Novolodskiï, *Technol. Phys. Lett.*, **25**, (1999), 809.
- [KOO33] T. Koopmanns, *Physica*, **1**, (1933), 104.
- [KUG95] T. Kugler: "Dissertation", Universität Tübingen, (1995).
- [KWA76a] J. F. Kwak, G. Beni, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **13**, (1976), 641.
- [KWA76b] J. F. Kwak, G. Beni, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **13**, (1976), 652.
- [LOV84] A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, **55**, (1984), 476.
- [LUD94] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **93**, (1994), 365.
- [MAI86] M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J.J. André, J. Simon, *J. Appl. Phys.*, **60**, (1986), 2396.
- [MAR95] J. Marktanner: "Dissertation", Universität Stuttgart, (1995).
- [MEY95] J.P. Meyer, D. Schlettwein, D. Wöhrle, N.I. Jaeger, *Thin solid films*, **258**, (1995), 317.
- [MEY97] J. P. Meyer: "Dissertation", Universität Bremen, (1997).
- [MIC89] J. Michl, E. W. Thulstrup: "Elementary Polarization Spectroscopy", VCH Publishers: New York, (1989).
- [MOE92] M. Moebus, N. Karl, *Thin Solid Films*, **215**, (1992), 213.
- [MOT69] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, **19**, (1969), 835.
- [MOT79] N. F. Mott, E. A. Davis: "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2. Aufl., Clarendon: Oxford, (1979).

- [MUR98] J. Murr, Ch. Ziegler, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998), 7299.
- [MUR99] J. Murr: "Dissertation", Universität Tübingen, (1999).
- [NOL00] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *J. Appl. Phys.*, **87**, (2000), 4340.
- [OET94a] D. Oeter: "Dissertation", Universität Tübingen, (1994).
- [OET94b] D. Oeter, Ch. Ziegler, W. Göpel, H. Naarmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, (1994), 448.
- [ORI87] Y. Orihashi, N. Kobayashi, H. Ohno, E. Tsuchida, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, *Synth. Met.*, **19**, (1987), 751.
- [OST97] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, *J. Appl. Phys.*, **81**, (1997), 6804.
- [OVE75] H. Overhof, *Physica Status Solidi B*, **67**, (1975), 709.
- [PFExx] M. Pfeiffer, B. Plönnigs, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, S. Hiller, D. Schlettwein, D. Wöhrle, *Sol. En. Mat. Sol. Cell*, eingereicht.
- [PFE98] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, (1998), 3202.
- [POP82] M. Pope, Ch. E. Swenberg: "Electronic Processes in Organic Crystals", Clarendon: Oxford, (1982).
- [POW78] C. J. Powell, P. E. Larson, *Appl. Surf. Sci.*, **1**, (1978), 186.
- [PRA92] K. Prassides, H. Kroto, *Phys. World*, **April**, (1992), 44.
- [RAJ98a] A. Rajagopal, C. I. Wu, A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998), 2649.
- [RUF00] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, L. Schlapbach, P. Gröning, Q. C. Herd, D. Funnemann, J. Westermann, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, (2000), 3634.
- [RUM99] R. M. Rummel: "Dissertation", Universität Tübingen, (1999).
- [SAT00] N. Sato, H. Yoshida, K. Tsutsumi, *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 85.
- [SCH77] L. B. Schein, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **15**, (1977), 1024.
- [SCH95a] A. Schmidt, T. J. Schuerlein, G. E. Collins, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995), 11770.
- [SCH95b] A. Schmidt, L.-K. Chau, V. S. Valencia, N. R. Armstrong, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 657-662.

- [SCH98] D. Schlettwein, N. R. Armstrong, P. A. Lee, K. W. Nebesny, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **252-253**, (1994), 453.
- [SCH99] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.*, **86**, (1999), 1499.
- [SCO76] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, (1976), 129.
- [SEA79] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, (1979), 2.
- [SEA80] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **2**, (1980), 222.
- [SHE83] P. Sherwood, D. Briggs, M. P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley: New York, (1983).
- [SHK01] V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, *Surf. Sci.*, , (2001), in Druck.
- [TAN88] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **11**, (1988), 577.
- [TAN91a] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, (1991), 911.
- [TAN91b] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, (1991), 927.
- [TOU88] G. Tourillon, Y. Jugnet, *J. Chem. Phys.*, **89**, (1988), 1905.
- [WAG78] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg: "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, (1978).
- [WEI98] T. Weiß: "Dissertation", Universität Tübingen, (1998).
- [WIL75] A. R. Williams, R. A. deGroot, C. B. Sommers, *J. Chem. Phys.*, **63**, (1975), 628.
- [WU97] C. I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, (1997), 43.
- [YAK93] K. Yakushi, H. Yamakado, T. Ida, A. Ugawa, K. Awaga, Y. Maruyama, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Synth. Met.*, **55-57**, (1993), 1699.
- [ZAB90] M. Zabkowska, *Acta Physica Hungaria*, **67**, (1990), 289.
- [ZHA00] R. Q. Zhang, X. G. Xie, S. X. Liu, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, (2000), 484.
- [ZHOxx] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, in Druck.
- [ZIE96] C. Ziegler: "Habilitationsschrift", Universität Tübingen, (1996).

KAPITEL 7

Anhang

Inhalt:

7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen	173
7.2	Liste der verwendeten Symbole	174
7.3	Veröffentlichungen	178

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

Alq ₃	Aluminiumtrihydroxychinolin
amu	atomare Masseneinheit
B3LYP	Dichtefunktionalmethode
CAE	konstante Analysatorenergie
COOR	Carbonsäureester-Gruppe
CRR	konstantes Retardierungsverhältnis
DC	Gleichstrom
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
GC	Gaschromatographie
GTS	verallgemeinertes Konzept des Übergangszustands
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HOMO-1	zweithöchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	hoch orientierter pyrolytischer Graphit
HPLC	Hochdruck-Flüssigchromatographie
HREELS	hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge
IPE	Inverse Photoemission
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MePTCDI	N-Methyl-Perylentetracarbonsäurediimid
MO	Molekülorbital
NNN	nicht nächste Nachbarn
OLED	organische Leuchtdiode
PE	Pass-Energie
PMMA	Polymethylmethacrylat

PTCDA	Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PVMK	Polyvinylmethylketon
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RR	Retardierungsverhältnis
SFM	Rasterkraftmikroskop(ie); engl.: scanning force microscopy
STM	Rastertunnelmikroskop(ie); engl.: scanning tunneling microscopy
SXM	Rastersondenmikroskop(ie)
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV/VIS	Ultravioletter und sichtbarer Bereich
VUV	Vakuum-UV
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
6-31+G*	Basissatz für Dichtefunktionalrechnungen

7.2 Liste der verwendeten Symbole

A	Querschnittsfläche
a	Gitterabstand
c	Konzentration der Oszillatoren
C ₂	2-zählige Drehachse
C _M	elektrische Kapazität des Messkreises
d	durchstrahlte Schichtdicke
D	dichroitisches Verhältnis
D _{2h}	diedrische Punktgruppe mit 2-zähliger Hauptachse
dσ/dΩ	differentieller Photoionisationsquerschnitt
E	Extinktion
e	Elementarladung
-eΔV _s	Bandverbiegung
E _A	Akzeptorniveau
E _A	Aktivierungsenergie allgemein
E _{aS}	Aktivierungsenergie des Seebeck-Koeffizienten
E _{aσ}	Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
E _b	absolute Bindungsenergie

$E_{b,Atom}$	Bindungsenergie des Elektrons im freien Atom
$E_{b,eff}$	effektive Bindungsenergie
E_b^F	effektive Bindungsenergie, bezogen auf das Fermineveau
E_b^{Vac}	effektive Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuumniveau
E_C	Leitungsbandkante
E_D	Donatorniveau
E_{def}	Deformationsenergie
E_e	Energie im Potentialminimum
E_E	Energie der Einsatzkante im UP-Spektrum
$E_{el,b}$	elektronische Wechselwirkungsenergie
E_F	Fermienergie
$E_{F,Pr}$	Fermineveau der Probe
$E_{F,Sp}$	Fermineveau des Spektrometers
E_g	Bandlückenenergie
E_H	Aktivierungsenergie für Hopping-Prozesse
$E_{kin,Sp}$	im Spektrometer gemessene kinetische Energie
$E_{kin,vac}$	kinetische Energie der emittierten Photoelektronen nach Austritt aus der Probe
E_P	Energie des Volumenplasmons
E_{pot}	potentielle Energie
E_{prim}	Energie der Primärstrahlung
E_T	Transportniveau
E_{tot}	absolute Gesamtenergie
E_V	Valenzbandkante
E^{Vac}	Energie des Vakuumniveaus
H	Hamilton-Operator
$H(E_{kin})$	Transmission der Analysatorhalbkugel
$h\nu$	Energie der Primärstrahlung
I	Ionisierungsenergie
I	Intensität der Photoemissionlinie
I	Stromstärke
I_0	Intensität der Strahlung vor der Probe
I_T	Intensität der transmittierten Strahlung
i	imaginäre Einheit
j	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
J	Resonanzintegral
k	Boltzmannkonstante
k	Absorptionskonstante
l	Bahndrehimpulsquantenzahl
l	Länge eines elektrischen Leiters
$L(E_{kin})$	Transmission des Linsensystems

$L(\beta, \gamma)$	Asymmetrieterm
m^*	effektive Masse
m/z	Masse- Ladungsverhältnis
n	Realteil des Brechungsindex
n	Hauptquantenzahl
n_i	relative Elementkonzentration des Elements i
$N_{(v)}$	Ladungsträgerdichte
$N_{(v)}^{\text{eff}}$	effektive Volumendichte der Transportzustände
q	elektrische Ladung
R	energetischer Abstand zwischen zwei Transportzuständen
R	elektrischer Widerstand
$R(E_{\text{kin}})$	Intensitätsverhältnis zwischen T_{CAE} und T_{CRR}
R_p	elektrischer Widerstand der Probe
$R^{xy\dots}$	Reflexionsgrad für die Durchstrahlung der Phasen in der Reihenfolge x, y, \dots
r	Atomabstand
r_p	Fresnelsches Reflexionsverhältnis bei paralleler Polarisation
r_s	Fresnelsches Reflexionsverhältnis bei senkrechter Polarisation
S	Gesamtspin
$S(T)$	Seebeck-Koeffizient
T	Transmission
T	Temperatur
T_{CAE}	Analysatortransmissionsfunktion im Modus konstanter Pass-Energie
T_{CRR}	Analysatortransmissionsfunktion im Modus konstanten Retardierungsverhältnisses
$T^{xy\dots}$	Transmissionsgrad für die Durchstrahlung der Phasen in der Reihenfolge x, y, \dots
t_p	Fresnelsches Transmissionsverhältnis bei paralleler Polarisation
t_s	Fresnelsches Transmissionsverhältnis bei senkrechter Polarisation
u	Ladungsträgerbeweglichkeit
U	Spannung
U_0	Intramolekulare Coulombabstoßung
U_1	Intermolekulare Coulombabstoßung zwischen direkt benachbarten Molekülen
U_{Bias}	Bias-Spannung
U_{SE}	Seebeck-Spannung
v	Ladungsträgergeschwindigkeit
W	Bandbreite
α	Winkel zwischen einfallender Strahlung und der Oberflächennormalen
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$	Brechungswinkel für verschiedene Phasengrenzen 1 bis 4
β	Asymmetriefaktor
ΔE_{relax}	Summe aus intra- und intermolekularer Relaxationsenergie
ΔE_{korr}	Änderung der Elektronenkorrelationsenergie

ΔE_{chem}	chemische Verschiebung
ΔE_{NNN}	Term für Nicht-Nächste-Nachbarn-Wechselwirkungen (NNN-Term)
ΔE_{R}	elektronische Relaxationsenergie
$\Delta\chi$	Oberflächendipol
ε	Energieeigenwert
ε_{λ}	dekadischer Extinktionskoeffizient
Φ_{PTCDA}	Austrittsarbeit von PTCDA
Φ_{Pr}	Austrittsarbeit der Probe
Φ_{Sp}	Austrittsarbeit des Spektrometers
γ	Winkel zwischen Photonenstrahl und Energieanalysator
κ	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung von Linsenfehlern im Energieanalysator
κ_{n}	Absorptionsindex senkrecht zur Oberfläche
κ_{t}	Absorptionsindex parallel zur Oberfläche
λ	Wellenlänge
λ	inelastische mittlere freie Weglänge
θ	Winkel zwischen Oberflächennormale und Übergangsdipolmoment
ρ	Verhältnis der besetzten Zustände zur Gesamtzahl an Transportzuständen
ρ_{el}	spezifischer Widerstand
σ	Abstand zwischen zwei Atomen im Potentialminimum
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\sigma(E_{\text{Ph}})$	absoluter Photoionisationsquerschnitt
Ψ	Wellenfunktion
Ψ^*	komplex konjugierte Wellenfunktion
τ	settling-time
τ_{B}	Lebensdauer der Blochwellen
τ_{G}	Verweilzeit der Ladungsträger am Gitterplatz
\vec{E}	elektrischer Feldvektor
\vec{E}_{p}	elektrischer Feldvektor für parallel polarisiertes Licht
\vec{E}_{s}	elektrischer Feldvektor für senkrecht polarisiertes Licht
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum dividiert durch 2π
\vec{j}	Stromdichtevektor
\vec{j}	Gesamtdrehimpulsvektor
\vec{l}	Bahndrehimpulsvektor
$\vec{\mu}$	Übergangsdipolmoment
\vec{n}	Oberflächennormalevektor
\hat{n}_{t}	komplexer Brechungsindex parallel zur Oberfläche
\hat{n}_{n}	komplexer Brechungsindex senkrecht zur Oberfläche
\vec{s}	Spindrehimpulsvektor
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tensor der spezifischen Leitfähigkeit

7.3 Veröffentlichungen

J. Murr, Th. Ertl, Ch. Ziegler, n-doping of organic thin films, (1998), *International Bunsen Discussion Meeting "Conduction and Transport Mechanisms in Organic Materials: Preparation, Characterisation and Applications"*, 27.-30. September, Heidelberg.

Th. Ertl, Ch. Ziegler, Rasterkraftmikroskopie an Mitochondrien unter physiologischen Bedingungen: Topographie, Elastizität, Kontrastentstehung, (1998), *Diskussionstagung "Raster-Sonden-Mikroskopien und organische Materialien VII"*, 7.-9. Oktober, Berlin.

J. Murr, Th. Ertl, Ch. Ziegler, n-doping of organic thin films, (1999), *5th European Conference on Molecular Electronics*, 8.-11. September, Linköping, Schweden.

Th. Ertl, Ch. Ziegler, dotierte und geordnete Dünnschichten für organische Transistoren, (1999), *DFG-Rundgespräch "Organische Epitaxieschichten / Organische Feldeffekt-Transistoren"*, 10.-12. Oktober, Cottbus.

Th. Ertl, Die Chemie wird winzig: Neue Materialien im Nanobereich, (2000), *Verfahrenstechnik, Sonderausgabe Marktübersicht 2000*, 16-17.

Th. Ertl, Ch. Ziegler, n-type doping of the organic molecular semiconductor perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA): a combined XPS/UPS-study, (2000), *244. WE-Heraeus-Seminar "Organic Electronics: Physics, Materials and Devices"*, 6.-8. November, Bad-Honnef.

Th. Ertl, Ch. Ziegler, controlled alkali metal doping of the organic molecular semiconductor perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA), (2001), *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft "Symposium Organische Festkörper"*, 26.-30. März, Hamburg.

Th. Ertl, Ch. Ziegler, H.-G. Mack, Spectroscopical, electrical and theoretical investigations on the interaction of alkali metals with the organic semiconductor perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA), (2001), *Phys. Rev. B*, in Vorbereitung.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel†, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack†, W. Koch, B. Koppenhöfer, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. A. Mayer, U. Nagel, P. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, E. Plies, F. Pommer, A. Rieker, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, H.-D. Wiemhöfer, K. Schierbaum, K.-P. Zeller, Ch. Ziegler

Danksagung

Abschließend möchte ich einigen Personen danken, die nicht unwesentlich zum Gelingen des Unternehmens "Promotion" beigetragen haben:

Frau Prof. Dr. Ch. Ziegler danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und die regen inhaltlichen Diskussionen vor allem in der Endphase. Besonders auch nach ihrem Weggang aus Tübingen, stellte die räumliche Distanz zu Kaiserslautern für die Betreuung der Arbeit nie ein Problem dar. Vielmehr waren die regelmäßigen Besuche in Tübingen für sie wie selbstverständlich.

Herrn Prof. Dr. M. Aeschlimann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinem ehemaligen Chef, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Göpel† danke ich für die Bereitstellung der experimentellen Mittel und Möglichkeiten am Institut. Besonders danken möchte ich für sein Vertrauen, als er mir die Koordination des Nanotechnologie Kompetenzzentrums CC-NanoChem übertragen hat.

Herrn Wolfgang Neu danke ich für die wohl beste Unterstützung in Sachen UHV, die man sich vorstellen kann, insbesondere für die vielen konstruktiven Ideen und die ungeheure Geduld beim Aufbau der Seebeck-Apparatur.

Herrn PD Dr. H. G. Mack danke ich für sein spontanes Interesse an den von mir untersuchten Systemen und für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen. Insbesondere bin ich ihm dankbar für die vielen Diskussionen über Elektronenkorrelation und die Versuche, die doch recht abstrakten quantenmechanischen Zusammenhänge für einen Chemiker anschaulich zu machen.

Herrn Dr. H.-J. Egelhaaf danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung der UV/VIS-Spektren.

Dr. T. Weiß gilt mein Dank für die stete Hilfsbereitschaft bei akuten apparativen Problemen und seine vielen Tipps in experimentellen Angelegenheiten.

Frau Elke Nadler für die Hilfe bei der statistischen Auswertung von SFM-Bildern und für viele nette Gespräche.

Herrn K. Schaupp und seinen Mitarbeitern in der Feinmechanikwerkstatt danke ich für die sorgfältige und schnelle Anfertigung vieler mechanischer Komponenten.

Den Herren M. Wandel und M. Harbeck danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft bei allen Computerfragen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen und guten Freunden Dr. M. Grathwohl, Dr. U. Kehler und T. Ketterer für ihre immer wieder spontane Unterstützung bei chemischen Problemstellungen und vor allen Dingen für viele Gespräche über die *wirklich* wichtigen Dinge des Lebens. Unvergessen bleiben wohl unsere legendären Skiausfahrten.

Meinem langjährigen Zimmerkollegen Herrn S. Lach gilt ein besonderer Dank für die stets angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre, besonders während unserer gemeinsamen Tätigkeit im Kompetenzzentrum CC-NanoChem. Ich denke, wir waren ein gutes Team.

Allen weiteren Kolleg(inn)en der AG Ziegler, Herrn Dr. A. Blau, T. Brandt, B. Huber, Dr. M. Kaspar, R. Krapf, M. Mondon, Dr. E. Müller, Dr. J. Murr, Dr. B. Reusch, Dr. R. M. Rummel, Dr. F. Rupp, H. Stadler, D. Then, A. Vidic und Ch. Weigl danke ich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und für so manche vergnügliche Feier.

Desweiteren gilt mein Dank Herrn Dr. U. Weimar und Dr. G. Reinhardt mit ihren Mitarbeitern für ein immer angenehmes und kollegiales Arbeitsverhältnis und ihre Unterstützung besonders nach dem Weggang von Frau Prof. Ziegler aus Tübingen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner zukünftigen Frau Birgit für ihre moralische Unterstützung auch und gerade in Situationen, in denen es nicht so rund lief. Ihre Geduld sowie ihr Verständnis für ungewöhnliche Arbeitszeiten und wenig Freizeit war mir immer ein Ansporn, dieses Werk zu vollenden.

Vor allem Danke ich jedoch meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich während meiner Zeit in Tübingen immer unterstützt haben.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Thomas Michael Ertl
Anschrift: Marienburgstraße 56, 72406 Bisingen
geboren: 29. Dezember 1970 in Hechingen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

09/1977 – 06/1981 Grundsschule Bisingen
09/1981 – 05/1990 Gymnasium Hechingen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

07/1990 – 07/1991 Radarführungskompanie 221 in Meßstetten

Studium:

10/1991 Beginn des Studiums der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
12.10.1993 Diplom- Vorprüfung
07/1997 – 12/1997 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Ch. Ziegler
Thema: " Präparation und Abbildung von biologischen Membranen mit dem Rasterkraftmikroskop am Beispiel von Xenopus laevis Oocyten und Mitochondrien"
17.12.1997 Diplom-Hauptprüfung
seit 02/1998 Anfertigung der Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Ch. Ziegler mit dem Titel: "Alkalimetall-Dotierung von Perylentetracarbonsäure-dianhydrid (PTCDA): Charakterisierung mit oberflächen-analytischen, elektrischen und quantentheoretischen Methoden"

Berufspraxis

- | | |
|---|--|
| 15.08.1994 – 30.09.1994
und
18.09.1995 – 20.10.1995 | Praktikum bei der Firma Gambro Dialysatoren GmbH & Co. KG in Hechingen, Abteilung: Forschung |
| 06/1997 – 08/1998 | Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen |
| seit 09/1998 | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen |
| 10/1998 – 03/2000 | Koordinator des Nanotechnologie Kompetenzzentrums
CC-NanoChem |