

Wachstum und Orientierung organischer Halbleiterschichten

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2009

vorgelegt von

Britt-Elfriede Schuster

"Es ist schwieriger, eine vorgefasste Meinung zu zertrümmern als ein Atom."

A. Einstein

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2009

Dekan:	Prof. Dr. L. Wesemann
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. T. Chassé
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Christen

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2006 bis Juli 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Thomas Chassé am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé danke ich sehr herzlich für den interessanten Themenvorschlag, seine stets hervorragende Betreuung und seine Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dines Christen danke ich vielmals für sein freundliches Entgegenkommen und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gebührt Frau Dr. Maria Benedetta Casu für die Unterstützung, die hervorragende Zusammenarbeit mit vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen sowie für die lustigen Momente während dieser Zeit.

Bei Frau Dr. Tamara Basova vom Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Novosibirsk bedanke ich mich für die interessanten Diskussionen, die zur Verfügung gestellten P_c-Einkristalle, die XRD-Messungen sowie für die angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dietrich R. T. Zahn und Dr. Cameliu Himcinschi vom Institut für Halbleiterphysik der Technischen Universität Chemnitz danke ich für die Möglichkeit in situ Raman-Messungen durchführen zu können, für die wertvollen Diskussionen zu diesem Thema sowie für die stets freundliche Unterstützung.

Für die vielen anregenden Diskussionen bedanke ich mich bei Dr. Heiko Peisert.

Ferner danke ich allen denen, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Bei Andrea Haug bedanke ich mich herzlich für die Freundschaft und die harmonische Kooperation.

Herrn Wolfgang Neu danke ich für die Hilfe bei technischen Problemen sowie für die nette Atmosphäre im Labor.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung danken, insbesondere Indro Biswas und Christoph Raisch.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und Jean-Philippe für die uneingeschränkte Unterstützung und den familiären Rückhalt während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Motivation	1
1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit	3
2 Theoretische und physikalische Grundlagen zu Material und Methoden	4
2.1 Organische Molekularstrahl-Deposition (OMBD)	4
2.2 Wachstum organischer Schichten	5
2.3 Eigenschaften und Anwendungen der untersuchten Moleküle	8
2.3.1 Phthalocyanine	8
2.3.1.1 Metall-substituierte Phthalocyanin-Moleküle und ihre Eigenschaften	8
2.3.1.2 Kupfer(II)phthalocyanin- und Titanyl(IV)phthalocyanin- Dünnschichtsysteme und -Kristalle und ihre Eigenschaften	9
2.3.2 Diindenoperylen	12
2.3.2.1 Diindenoperylen-Molekül und seine Eigenschaften	12
2.3.2.2 Diindenoperylen-Dünnschichtsysteme und ihre Eigenschaften	13
2.4 Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Substrate	14
2.4.1 Titandioxid	14
2.4.1.1 Allgemeines	15
2.4.1.2 Rutil (1x1)-TiO ₂ (110)	16
2.4.2 Andere technologisch relevante Substrate	18
2.4.2.1 Polykristallines Gold	18
2.4.2.2 Silizium mit nativem Oxid	18
2.4.2.3 Saphir (Al ₂ O ₃)	19
2.5 Physikalische Grundlagen der angewandten Techniken	19
2.5.1 Raman-Spektroskopie	19
2.5.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	23
2.5.3 Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie	25
2.5.4 Rasterkraftmikroskopie	27
3 Experimenteller Teil	29
3.1 Untersuchungsmethoden: Geräteaufbau, Messverfahren und Datenauswertung	29
3.1.1 Raman-Spektroskopie: Polarisationsabhängige Untersuchungen von dünnen TiOPc-Filmen und Pc-Einkristallen	29
3.1.2 Raman-Spektroskopie: Polarisationsabhängige Untersuchungen des Systems DIP/TiO ₂ (110)	30
3.1.3 Raman-Spektroskopie: In situ Untersuchungen des Wachstums von TiOPc- und CuPc-Dünnschichtsystemen	31

3.1.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	32
3.1.5	Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)	33
3.1.6	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	34
3.1.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	34
3.1.8	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	34
3.1.9	Optische Absorptionsspektroskopie (UV/VIS)	35
3.1.10	Röntgen-Diffraktion (XRD)	35
3.2	Probenpräparation der organischen Dünnschichtsysteme	35
3.2.1	Präparation der Substrate	35
3.2.1.1	Präparation von TiO ₂ (110)	35
3.2.1.2	Präparation von polykristallinem Gold	37
3.2.1.3	Präparation von Gold-Elektroden auf Saphir-Substraten	37
3.2.2	Präparation der organischen Filme	38
3.2.2.1	Allgemeines	38
3.2.2.2	Präparation der TiOPc-Schichten auf Gold-Elektroden auf Saphir	38
3.2.2.3	Präparation für die in situ Untersuchung des Wachstums von TiOPc-, CuPc- und Silber-Dünnschichtsystemen	39
3.2.2.4	Züchtung der CuPc-, CoPc- und NiPc-Einkristalle	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Diindenoperylen-Dünnschichtsysteme	41
4.1.1	Dünne Schichten von Diindenoperylen auf Titandioxid TiO ₂ (110)	41
4.1.1.1	Motivation	41
4.1.1.2	Untersuchungen des Filmwachstums	41
4.1.1.3	NEXAFS-Untersuchungen	46
4.1.1.4	Raman-Untersuchungen	52
4.1.1.5	Mikroskopische Untersuchung	68
4.1.1.6	XPS-Untersuchung	74
4.1.1.7	Zusammenfassung	79
4.1.2	Dünne Schichten von Diindenoperylen auf polykristallinem Gold	81
4.1.2.1	Motivation	81
4.1.2.2	Untersuchungen des Filmwachstums	81
4.1.2.3	NEXAFS-Untersuchungen	83
4.1.2.4	Mikroskopische Untersuchung	88
4.1.2.5	XPS-Untersuchung	91
4.1.2.6	Zusammenfassung	94
4.2	Phthalocyanin-Dünnschichtsysteme	96
4.2.1	In situ Untersuchungen des Wachstums von Phthalocyanin-Filmen via Raman-Spektroskopie	96
4.2.1.1	Motivation	96
4.2.1.2	Untersuchung des Wachstum von TiOPc-Filmen	96
4.2.1.3	Untersuchung des Wachstum von CuPc-Filmen	101
4.2.1.4	Untersuchung der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Material	106
4.2.2	Untersuchungen der Einflüsse von elektrischen Feldern auf die TiOPc- Dünnschichteigenschaften	113
4.2.2.1	Motivation	113
4.2.2.2	AFM-Untersuchungen	114
4.2.2.3	Raman-Untersuchungen	116

4.2.2.4	Zusammenführung der Ergebnisse und Diskussion	126
4.2.2.5	Zusammenfassung	128
4.2.3	Untersuchung von Phthalocyanin-Einkristallen mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie	130
4.2.3.1	Motivation	130
4.2.3.2	Untersuchung von β -CuPc-Einkristallen	130
4.2.3.3	Untersuchung von β -CoPc- und β -NiPc-Einkristallen	134
4.2.3.4	Zusammenfassung	136
4.2.4	Untersuchung von Einflüssen der Substrattemperatur auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften dünner CoPc- und CoPcF ₁₆ -Filme	137
4.2.4.1	Motivation	137
4.2.4.2	UV/VIS-Untersuchungen	138
4.2.4.3	XRD-Untersuchungen	140
4.2.4.4	Raman-Untersuchungen	142
4.2.4.5	AFM-Untersuchungen	143
4.2.4.6	Zusammenführung der Ergebnisse und Diskussion	146
4.2.4.7	Zusammenfassung	149
5	Zusammenfassung und Ausblick	151
6	Anhang	156
	Literaturverzeichnis	173

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche	6
2.2	Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi	7
2.3	Schematische Darstellung des Verlaufs von Substrat- und Deckschichtsignal	7
2.4	Struktur des Titanyl(IV)phthalocyanin- und Kupfer(II)phthalocyanin-Moleküls	8
2.5	Kristallstrukturen der polymorphen Modifikationen von TiOPc	11
2.6	α - und β -Modifikation von Kupfer(II)phthalocyanin	11
2.7	Molekulare Struktur von Diindenoperylen	12
2.8	Schematische Darstellung der λ - und σ -Phase von Diindenoperylen	14
2.9	Volumenstruktur von Rutil	15
2.10	Modell der (1x1)-TiO ₂ (110)-Oberfläche	16
2.11	Schematische Darstellung des Raman-Effekts	21
2.12	Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem Festkörper und des Photoelektronenspektrums	24
2.13	Berechnete inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie	25
2.14	Schematische Darstellung des NEXAFS-Prozesses und der möglichen Folgeprozesse	26
2.15	Arbeitsprinzip des AFMs	28
3.1	Schematischer Aufbau der für die in-situ Untersuchungen verwendeten UHV-Kammer mit integriertem Raman-Spektrometer	32
3.2	Verwendete Polarisierung an der Beamline UE52-PGM (BESSY)	33
3.3	Verwendete Polarisierung an der Beamline WERA (ANKA)	34
3.4	LEED-Bild der Rutil TiO ₂ (110)-Oberfläche	36
3.5	Ti2p-Rumpfelektronen-Spektrum mit Kennzeichnung der durch Peak-Fitting-Analyse ermittelten Komponenten	37
3.6	Probengeometrie der TiOPc-Experimente	39
4.1	Ti2p-Rumpfniveau-Spektrum vor und nach der Deposition von DIP	42
4.2	Verlauf des Ti2p _{3/2} -Rumpfniveaus-Signals als Funktion der abgeschiedenen DIP-Schichtdicke	44
4.3	Verlauf des Ti2p _{3/2} -Rumpfniveaus-Signals als Funktion der abgeschiedenen DIP-Schichtdicke	45
4.4	C1s-NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen auf TiO ₂ (110) bei RT	48
4.5	C1s-NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen auf TiO ₂ (110) bei 400 K	50
4.6	Raman-Spektrum von Diindenoperylen-Pulver und Kennzeichnung des molekularen Koordinatensystems von DIP	53
4.7	Lichtmikroskopische Aufnahme von DIP-Kristalliten	54
4.8	Optisches Absorptionsspektrum von Diindenoperylen in Toluol	54
4.9	Polarisationsabhängige Raman-Spektren von DIP auf Rutil TiO ₂ (110)	56
4.10	Polarisationsabhängige Raman-Spektren von Rutil TiO ₂ (110)	59
4.11	Winkelabhängige Raman-Spektren von Rutil TiO ₂ (110)	60

4.12	Polarisationsabhängigkeit der A_g -Mode von DIP (1284 cm^{-1}) auf Rutil $\text{TiO}_2(110)$ für zwei unterschiedliche Probenausrichtungen	62
4.13	Intensitätsveränderungen der Raman-Intensität der A_g -Mode von DIP (1284 cm^{-1}) und A_g (612 cm^{-1}) und E_g (450 cm^{-1})-Mode von Rutil(110) als Funktion der Probenrotation um die Probennormale	64
4.14	Gemessene und berechnete Werte für das Depolarisationsverhältnis ρ der A_g -Mode von DIP	65
4.15	AFM-Bild eines nominell 56 \AA dicken DIP-Films auf $\text{TiO}_2(110)$	69
4.16	AFM-Bild eines nominell 56 \AA dicken DIP-Films auf $\text{TiO}_2(110)$ mit Querschnittsprofil	70
4.17	AFM-Bild einer frisch präparierten $\text{TiO}_2(110)$ Oberfläche	72
4.18	REM-Bilder einer frisch präparierten $\text{TiO}_2(110)$	72
4.19	AFM-Bild einer nicht-präparierten kommerziell erhältlichen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche	73
4.20	C1s-Rumpfniveau-Spektrum eines nominell 59 \AA dicken DIP-Films auf $\text{TiO}_2(110)$	75
4.21	Schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP/ $\text{TiO}_2(110)$	77
4.22	Verlauf der $\text{Au}4f_{7/2}$ -Signalintensitäten als Funktion der abgeschiedenen Schichtdicke	82
4.23	C1s-NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen ($3,5$ und 34 \AA)	84
4.24	C1s-NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen (50 und 120 \AA)	85
4.25	Verlauf der berechneten Kippwinkel der DIP-Moleküle auf polykristallinem Gold	86
4.26	AFM-Bild von polykristallinem Gold vor der Präparation	89
4.27	AFM-Bilder einer nach der Standardreinigungsprozedur präparierten polykristallinen Goldoberfläche	89
4.28	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von nicht behandeltem polykristallinen Gold	90
4.29	AFM-Bilder eines bei RT hergestellten nominell 15 nm dicken DIP-Films auf polykristallinem Gold	91
4.30	Schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold	92
4.31	Raman-Spektren im Bereich der C-C und C-N-Schwingungen der TiOPc-Filme auf Silizium (SiO_2/Si)	98
4.32	Raman-Spektrum im Bereichs der Phononen und niederfrequenten internen Molekülschwingungen einer TiOPc-Schicht auf Silizium (SiO_2/Si)	101
4.33	Raman-Spektren von CuPc auf polykristallinem Titandioxid	103
4.34	Resonante Raman-Spektren einer CuPc-Schicht auf Silizium (SiO_2/Si)	105
4.35	Raman-Spektren einer CuPc-Schicht auf Silizium (SiO_2/Si) während der Deposition von Silber	108
4.36	Verlauf der relativen Verstärkungsfaktoren der totalsymmetrischen Raman-Mode bei 1339 cm^{-1} als Funktion der Silberbedeckung	109
4.37	AFM-Bilder einer CuPc-Schicht auf Silizium (SiO_2/Si) vor und nach der Deposition einer Silberschicht	110
4.38	AFM-Bild eines in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten dünnen TiOPc-Films	114
4.39	AFM-Bild ebener kristalliner Bereiche von TiOPc und Querschnittprofil eines TiOPc-Kristalliten	115
4.40	AFM-Bild eines in Anwesenheit elektrischer Felder ($2,5\text{ kV/mm}$) hergestellten dünnen TiOPc-Films	116
4.41	Kennzeichnung des molekularen Koordinatensystems von TiOPc	118

4.42	Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren eines in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten dünnen TiOPc-Films	120
4.43	Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren eines in Anwesenheit elektrischer Felder gewachsenen dünnen TiOPc-Films	121
4.44	Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren im Bereich 1310-1550 cm^{-1} eines in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten dünnen TiOPc-Films . . .	124
4.45	Optisches Absorptionsspektren dünner TiOPc-Filme	125
4.46	Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren im Bereich 1310-1550 cm^{-1} eines in Anwesenheit elektrischer Felder hergestellten dünnen TiOPc-Films . . .	125
4.47	Koordinatensystem des CuPc-Moleküls und Kennzeichnung einiger Bindungslängen	131
4.48	Position des CuPc-Moleküls in der Einheitszelle von β -CuPc	132
4.49	Experimentell erhaltene polarisationsabhängige Raman-Spektren eines orientierten β -CuPc-Einkristalls	133
4.50	Vergleich der polarisationsabhängigen Raman-Spektren von β -CuPc-, β -NiPc- und β -CoPc-Einkristallen	135
4.51	Optische Absorptionsspektren von CoPc- und CoPcF ₁₆ -Filmen auf Saphir	138
4.52	Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten CoPc- und CoPcF ₁₆ -Filme	141
4.53	Raman-Spektren der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten CoPc-Filme	143
4.54	AFM-Bilder der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten CoPc- und CoPcF ₁₆ -Filme auf Saphir	144
4.55	AFM-Bild und Querschnittsprofil von β -CoPc-Kristalliten	145
6.1	Schematische Darstellung der Euler-Winkel	157

Abkürzungsverzeichnis

AEY	Auger Electron Yield
AFM	Atomic Force Microscopy
CoPc	Cobalt(II)phthalocyanin
CoPcF ₁₆	Hexadecafluorocobalt(II)phthalocyanin
CuPc	Kupfer(II)phthalocyanin
CuPcF ₁₆	Hexadecafluorokupfer(II)phthalocyanin
d	Schichtdicke
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DIP	Diindenoperylen
FWHM	Full Width at Half Maximum
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBE	Molecular Beam Epitaxy
ML	Monolage/n
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MPc	Metallphthalocyanin
NA	Numerische Apertur
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NiPc	Nickel(II)phthalocyanin
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OMBD	Organic Molecular Beam Deposition
OPVC	Organic Photovoltaic Cell
PbPc	Blei(II)phthalocyanin
Pc	Phthalocyanin
PcF ₁₆	Hexadecafluorophthalocyanin
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
PEY	Partial Electron Yield
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
<i>p</i> -6P	<i>Para</i> -Sexiphenyl

QMB	Quartz Crystal Microbalance
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMS	Root Mean Squared
RT	Raumtemperatur
SE	Spektroskopische Ellipsometrie
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering
SK	Stranski-Krastanov
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEY	Total Electron Yield
TiOPc	Titanyl(IV)phthalocyanin
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV/VIS	Ultraviolet/Visible
$u(vw)\underline{x}$	Porto-Notation zur Bezeichnung der Polarisationskonfiguration: u und x bezeichnen die Propagationsrichtung der einfallenden und gestreuten Strahlung; v und w bezeichnen die Polarisationsrichtung der einfallenden bzw. gestreuten Strahlung
VOPc	Vanadyl(IV)phthalocyanin
VOPcF ₁₆	Hexadecafluorovanadyl(IV)phthalocyanin
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
ZnPcF ₁₆	Hexadecafluorozink(II)phthalocyanin

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

In den vergangenen Jahrzehnten erfuhren organische Materialien mit halbleitenden Eigenschaften, die sogenannten organischen Halbleiter, eine ständig wachsende Aufmerksamkeit. Heutzutage braucht ihre Bedeutung für unser alltägliches Leben kaum mehr betont werden, denn Dank der umfangreichen Arbeiten sowohl auf dem Gebiet der anwendungsorientierten und industrierelevanten Forschung und Entwicklung als auch im Bereich der Grundlagenforschung findet sich diese Art von Materialien in einer Vielzahl verschiedener technischer Bauelemente, Funktionen und Prozesse wieder. Weitverbreitete Anwendungsbeispiele sind organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs) [1, 2], organische Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors, OFETs) [3–7] und die organischen Solarzellen (organic photovoltaic cells, OPVCs) [8–10]. Die Bevorzugung von organischen Halbleitermaterialien gegenüber anorganischen Halbleitermaterialien spiegelt sich überall dort wieder, wo geringe Kosten, chemische Flexibilität sowie flexible und kostengünstige Herstellungsverfahren (z. B. Aufdampf-, Spin-Coating- oder Aufdruckverfahren) auf unterschiedlichen Substraten gefordert sind. [4, 11–15] Die Qualität, Leistungsfähigkeit, Lebensdauer aber auch die kommerzielle Nutzbarkeit (opto)elektronischer Bauelemente werden erheblich von den Dünnschichteigenschaften der darin enthaltenen organischen Halbleitermaterialien beeinflusst (vgl. z. B. [9, 16–19]). Um das Potential organischer Halbleiter möglichst effektiv nutzen zu können, beispielsweise bei der Verwendung als Alternativmaterialien für die Lösung technischer Aufgabenstellungen, ist ein möglichst umfangreiches Verständnis ihrer Dünnschichteigenschaften, speziell ihrer elektronischen und strukturellen Eigenschaften, ihrer Morphologie und molekularen Orientierung, unabdingbar. [20, 21] In diesem Zusammenhang hat insbesondere die Kontrolle des organischen Filmwachstums bzw. das kontrollierte Wachstum hochgeordneter organischer Filme eine herausragende Bedeutung in der aktuellen angewandten Forschung erlangt [22], da elektronische und strukturelle Eigenschaften der organischen Filme [11, 18, 23–27] und vor allem auch der Ladungsträgertransport [28–30] signifikant hierdurch beeinflusst werden können. Die mit dem Ladungsträgertransport verbundene Ladungsträgermobilität hängt sehr stark von dem untersuchten System ab. [20, 28, 31] Im Falle von Molekülkristallen, kann diese bei Raumtemperatur bei 1-10 cm²/Vs liegen, wobei sie im Falle amorpher organischer Festkörper weitaus geringer

sein kann ($<10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). [32]

Im Allgemeinen können organische Dünnschichteigenschaften von Präparationsbedingungen, von der Wahl des Substrats, den involvierten Grenzflächen und von dem organischen Dünnschichtwachstum nachfolgenden Behandlungsmethoden („post growth treatment“) signifikant beeinflusst werden. [20, 21, 23, 25–27, 33–35] Kürzlich konnte beispielsweise gezeigt werden, dass durch die gezielte Auswahl der Präparationsbedingungen in unterschiedlichen Perylen-Substrat-Systemen die molekulare Orientierung kontrolliert werden kann. [25, 36] Trotz des zunehmend tieferen Verständnisses des Wachstums von organischen Filmen auf Metallen, Halbleitern und/oder Oxiden, ist die Kontrolle des organischen Filmwachstums und der molekularen Orientierung beispielsweise über elektrische oder magnetische Felder vergleichsweise wenig untersucht worden. Daher ist dieser Aspekt eine attraktive Herausforderung in der heutigen Forschung. Einige Arbeiten zeigten, dass die molekulare Orientierung einiger organischer Halbleiter durch elektrische und magnetische Felder modifiziert werden kann. [37–40]

Die *in situ* Untersuchungen dünner organischer Filme und ihrer Eigenschaften (molekulare Orientierung, strukturelle, elektronische und morphologische Eigenschaften) sind äußerst wichtig (vergleiche z. B. Umbach *et al.* [41]). Neben den typischen *in situ* Methoden, wie der Elektronenspektroskopie (z. B. XPS, UPS, NEXAFS), stellt unter anderem die optische Spektroskopie, wie beispielsweise die *in situ* Raman-Spektroskopie, eine leistungsstarke Methode dar, um strukturelle und morphologische Eigenschaften aber auch molekulare Orientierungen innerhalb dünner organischer Halbleiterschichten zu untersuchen. [42]

Die Familie der organischen Halbleiter umfasst neben der Klasse der Polymere, bestehend aus Verbindungen wie Polythiophen, Polyfluoren oder Polyphenylen, eine weitere Klasse, die niedermolekulare planare Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen umfasst (vgl. [30]). Zu letzterer Gruppe zählen beispielsweise Acene (z. B. Anthracen, Tetracen, Pentacen), Coronen, Phthalocyanin, Perylen und deren Derivate. Auf besonderes Interesse im Bereich der Grundlagenforschung stoßen dabei unter anderem Perylen [25, 36] und dessen Derivate, wie 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) [26, 27] oder Diindenoperylen (DIP) [24, 33, 34], sowie unterschiedlich substituierte Metallphthalocyanine (MPc) [23, 35, 43–47]. Ihr vergleichsweise geringes Molekulargewicht, ihre Beständigkeit gegenüber thermischer Zersetzung und ihre guten filmbildenden Eigenschaften ermöglichen das kontrollierte Aufwachsen von Filmen mittels organischer Molekularstrahl-Deposition (OMBD) in (poly)kristalliner hochgeordneter Form. [17, 21, 23, 24, 26, 34, 35, 41] Allgemeines Ziel ist es, anhand der eben genannten Verbindungen, die oft als Modellsysteme verwendet werden, ein grundlegendes und umfangreiches Verständnis der physikalischen Eigenschaften organischer Halbleitersysteme zu erarbeiten. Im Hinblick auf den Einsatz dieser organischen Materialien in technologisch relevanten und komplexeren Systemen, beispielsweise in elektronischen Bauteilen, könnte dieses Wissen zu einem späteren Zeitpunkt von entscheidender Bedeutung sein.

1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene organische Halbleiter-Dünnschichtsysteme im Hinblick auf ihr Dünnschichtwachstum, ihre molekulare Vorzugsorientierung, ihre Filmmorphologie sowie ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Im Fokus dieser Untersuchungen stehen dabei die Einflüsse von Präparationsbedingungen (z. B. Art des Substrats, Anwesenheit von elektrischen Feldern, Substrattemperatur) auf die Dünnschichteigenschaften. Als Modellmoleküle werden in diesem Zusammenhang Diindenoperylen und verschiedene Metall-substituierte Phthalocyanine verwendet. Dünne Filme von Diindenoperylen und Metallphthalocyaninen werden mittels organischer Molekularstrahl-Deposition (OMBD) unter Verwendung streng kontrollierter Aufdampfparameter auf verschiedenen einkristallinen und technologisch relevanten polykristallinen Substraten aufgebracht. Um ein möglichst umfangreiches Verständnis ihrer strukturellen, morphologischen aber auch elektronischen Eigenschaften zu erhalten, werden eine Reihe unterschiedlicher spektroskopischer und mikroskopischer Methoden, wie beispielsweise die (*in situ*) Raman-Spektroskopie, die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, die Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie, die Rasterkraftmikroskopie sowie die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Neben der Untersuchung des Wachstums und der molekularen Vorzugsorientierung in dünnen organischen Schichten in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen, werden auch die Einflüsse der Molekül-Substrat-Wechselwirkungen und der chemisch-strukturelle Zustand der Oberflächen analysiert.

Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen und physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Präparationsmethoden, Materialien (organische Halbleiter, Substrate) und spektroskopischen und mikroskopischen Methoden erörtert. Die experimentellen Aufbauten, Präparationsbedingungen, Messparameter sowie die Art und Durchführung der Datenauswertung werden in Kapitel 3 erläutert. Kapitel 4 beinhaltet die Ergebnisse dieser Arbeit sowie deren Diskussion und Interpretation. Dieses Kapitel ist dabei nach den untersuchten Systemen und nach den einzelnen themenspezifischen Untersuchungen untergliedert. Eine kurze Zusammenfassung schließt jedes Unterkapitel ab. Eine allgemeine Zusammenfassung und ein genereller Ausblick wird in Kapitel 5 gegeben. Der Anhang und das Literaturverzeichnis sind in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit aufgeführt.

2 Theoretische und physikalische Grundlagen zu Material und Methoden

In diesem Kapitel wird neben einer kurzen Einführung sowohl in die organische Molekularstrahl-Deposition als auch in das organische Filmwachstum ein Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Materialien sowie Einblicke in die theoretischen und physikalischen Grundlagen der angewandten Untersuchungsmethoden gegeben.

2.1 Organische Molekularstrahl-Deposition (OMBD)

Da alle Eigenschaften dünner organischer Filme im Wesentlichen von dem organischen Molekül an sich, der bzw. den Grenzfläche(n) und von den spezifischen Präparationsbedingungen beeinflusst werden [41, 48], ist eine möglichst genaue Kontrolle dieser Faktoren für die Untersuchung und die Optimierung der Dünnschichteigenschaften von organischen Halbleitersystemen von elementarer Bedeutung. Im Rahmen der Präparationsmethode „Organische Molekularstrahl-Deposition“ (organic molecular beam deposition, OMBD) wird versucht, die oben genannten Faktoren so genau wie möglich zu kontrollieren bzw. zu lenken.

Die organische Molekularstrahl-Deposition ist eine Erweiterung der Molekularstrahl-Epitaxie (molecular beam epitaxy, MBE). Letztere Präparationsmethode steht im Allgemeinen im Zusammenhang mit dem epitaktischen Wachstum von anorganischen Materialien. [17] Da es sich beim Wachstum von organischen Filmen auf Substraten in vielen Fällen nicht um ein echtes epitaktisches Wachstum sondern eher um ein „quasi-epitaktisches Wachstum“ [17] handelt, da beispielsweise Unterschiede zwischen der Kristallstruktur und den Gitterkonstanten des Substrats und der organischen Schicht bestehen und/oder die Grenzfläche nicht definiert oder nicht wohl- bzw. hochgeordnet ist, wird von organischer Molekularstrahl-Deposition (OMBD) gesprochen. [41, 48] Dabei wird das saubere, hochgeordnete und wohldefinierte Substrat, welches im Allgemeinen ein Einkristall ist, unter UHV-Bedingungen mittels verschiedener bewährter Präparationsmethoden wie beispielsweise Sputtering (Abtragen von Oberflächenatomen durch den Beschuss mit beschleunigten Ionen), Annealing (Tempern) oder durch epitaktisches Wachstum hergestellt.

Das Aufbringen der dünnen organischen Schicht erfolgt ebenfalls im UHV durch Aufdamp-

fen des zuvor mittels Sublimation gereinigten organischen Materials (oftmals aus sogenannten Knudsen-Zellen), wobei die Evaporationsrate und -temperatur genau kontrolliert werden. [17] Da die Ordnungsprozesse und somit die Grenzfläche(n) des abgeschiedenen Dünnsfilms unter anderem von der Substrattemperatur und von der Aufdampfrate abhängen können, ist es unerlässlich diese so genau wie möglich zu kontrollieren. Trotz Überwachung der Aufdampfrate mittels Schwingquartz können, beispielsweise aufgrund verschiedener Haftkoeffizienten und Desorptionsprozesse, Abweichungen in der erhaltenen Schichtdicke auftreten. [41] Sowohl das frisch präparierte Substrat als auch die mittels OMBD präparierte dünne organische Schicht werden im Allgemeinen *in situ* mittels spektroskopischer und mikroskopischer Methoden sowie mittels Beugungsmethoden charakterisiert. Da die Präparationsbedingungen (Substrattemperatur, Aufdampfrate, Druck etc.) für ein bestimmtes organisches Dünnschichtsystem - je nach organischem Molekül und Substrat - sehr individuell sind, müssen diese für jedes System genau untersucht werden. Umfassende Untersuchungen unter streng kontrollierten Bedingungen unter Berücksichtigung sowohl der Reinheit des organischen Materials sowie der Reinheit und der Perfektion des Substrats, als auch der exakt definierten Präparationsbedingungen, sind Voraussetzungen für ein besseres Verständnis sowohl der Wachstumsmechanismen als auch der Kontrolle der Dünnschichteigenschaften. Dadurch kann auf längere Sicht bei anwendungsbezogener Herstellung Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. [17]

2.2 Wachstum organischer Schichten

Im Allgemeinen bestimmen thermodynamische und kinetische Aspekte das Wachstum von Filmen. [49, 50] Mit Hilfe der Theorie der atomaren Nukleation („atomistic theory of nucleation“) kann dabei das Filmwachstum erklärt werden. [51, 52] In diesem Zusammenhang werden eine Reihe grundlegender und teilweise geschwindigkeitsbestimmender Prozesse während des Wachstums diskutiert, wie beispielsweise die Adsorption, die Nukleation (u. U. bis zu einer kritischen Inselgröße), die Desorption oder die Oberflächendiffusion. Die Quantifizierung dieser Prozesse kann mit Hilfe von Rategleichungen vorgenommen werden. Dabei werden Energiebarrieren an der Oberfläche und Diffusionsmöglichkeiten im Verhältnis zum Stofftransport aus der Gasphase auf die Oberfläche berücksichtigt. [50, 52–54]

Bereits auf Basis thermodynamischer Überlegungen bzw. unter Verwendung relativer Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien oder der Entwicklung des chemischen Potentials während des Dünnschichtwachstums können drei Arten des Filmwachstums unterschieden werden. [49, 50, 55] Mit Hilfe der Grenzflächenspannung γ und dem damit verbundenen Benetzungswinkel φ kann das Kräftegleichgewicht $\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi$ formuliert werden, wobei γ_S , γ_F die Oberflächenspannung des Substrats bzw. des Films und $\gamma_{S/F}$ die Grenzflächenspannung der Grenzfläche Substrat/Film bezeichnen. Demnach bestimmt diese Energiebilanz das

Auftreten eines bestimmten Wachstumsverhaltens. Das Wechselspiel dieser Energien kann mit Hilfe des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche veranschaulicht werden (vgl. Abbildung 2.1).

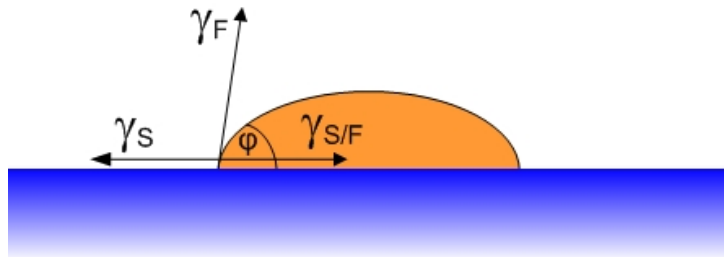


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche. γ_S und γ_F bezeichnen die Oberflächenspannung des Substrats bzw. des Films und $\gamma_{S/F}$ die Grenzflächenspannung der Grenzfläche Substrat/Film (nach Oura *et al.* [55]).

Im Folgenden werden kurz die verschiedenen Wachstumsmodi, deren schematischer Verlauf in Abbildung 2.2 wiedergegeben ist, und ihre Charakteristika [55] erläutert:

Lagen-für-Lagen- oder Frank-van der Merve-Wachstum: Dieser Wachstumsmodus tritt auf, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen des Adsorbats bzw. der Schicht schwächer sind als die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat. Demzufolge resultiert ein sogenanntes 2D-Filmwachstum. Das Kräftegleichgewicht lautet: ($\varphi = 0$): $\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F$.

Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum: Sind die intermolekularen Wechselwirkungen des Adsorbats bzw. der Schicht stärker als die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat, findet man dieses Wachstum vor. Dabei wachsen die Inseln direkt auf der Substratoberfläche. Das Kräftegleichgewicht lautet: ($\varphi > 0$): $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F$.

Lagen-und-Insel- oder Stranski-Krastanov-(SK)-Wachstum: Dieser Wachstumsmodus ist eine Kombination der beiden oben genannten Wachstumsarten. Nachdem eine komplette zweidimensionale Schicht auf dem Substrat gebildet wurde, findet ein dreidimensionales Filmwachstum über Nukleation und/oder Koaleszenz der Adsorbate statt. Der Charakter und die Dicke der dazwischenliegenden Schicht (oft bezeichnet als „Stranski-Krastanov-Schicht“) sind von System zu System verschieden.

Die experimentelle Bestimmung bzw. Unterscheidung der Wachstumsarten kann mit Hilfe der schichtdickenabhängigen Variationen von Auger- oder XPS-Signalen des Substrats oder Adsorbats vorgenommen werden. In Abbildung 2.3 ist schematisch das typische Verhalten der Substratsignale (hier: Auger-Signal) als Funktion der Schichtdicke bzw. des Bedeckungsgra-

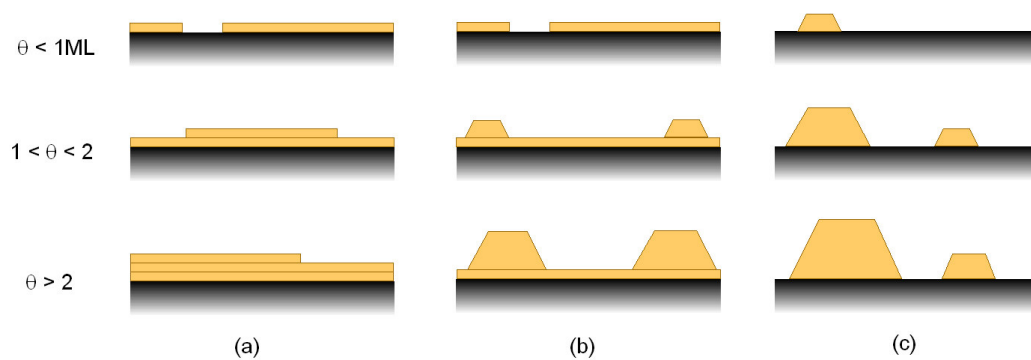


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi mit zunehmendem Bedeckungsgrad θ : (a) Lagen-für-lagen- (Frank-van der Merwe)-Wachstum, (b) Lagen-und-Inseln- (Stranski-Krastanov)-Wachstum und (c) Insel- (Volmer-Weber)-Wachstum. Der Bedeckungsgrad θ kann von System zu System variieren (nach Venables *et al.* [50]).

des θ (in Monolagen, ML) für die verschiedenen Wachstumsarten skizziert. Ein Inselwachstum führt zu einer sehr langsamen Zunahme und Abnahme des Film- bzw. des Substratsignals.

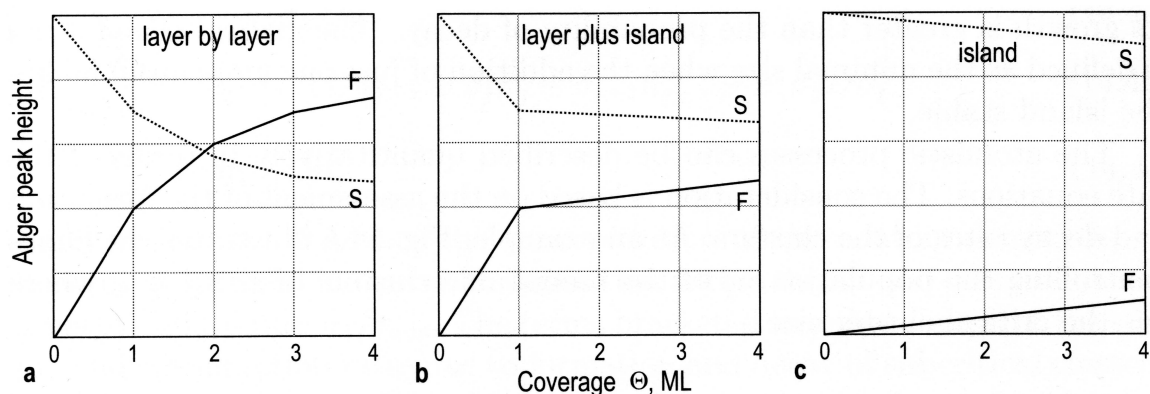


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Verlaufs von Substrat- und Deckschichtsignal (Film) (gekennzeichnet als „S“ bzw. „F“) als Funktion der abgeschiedenen Menge des Materials (in Monolagen, ML): (a) Lagen-für-Lagen-Wachstum, (b) Lagen-und-Insel-Wachstum und (c) Insel-Wachstum (nach Oura *et al.* [55]).

Das Stranski-Krastanov-(SK)-Wachstum ist durch eine anfängliche starke Intensitätsabnahme des Substratsignals charakterisiert, die die dazwischenliegende Schicht (SK-Schicht) widerspiegelt. Danach folgt ein scharfer Umschlagspunkt, wonach die Intensität des Substratsignals langsamer abfällt. Dieses letzte Segment korrespondiert mit dem Inselwachstum auf der zweidimensionalen SK-Schicht. Da die verschiedenen Wachstumsmechanismen im Detail komplizierter sind, ist dieses Thema auch heute noch Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten (siehe hierzu beispielsweise Witte *et al.* [20] und Marchetto *et al.* [26]).

2.3 Eigenschaften und Anwendungen der untersuchten Moleküle

2.3.1 Phthalocyanine

2.3.1.1 Metall-substituierte Phthalocyanin-Moleküle und ihre Eigenschaften

Der Begriff Phthalocyanine (Pc) umfaßt alle monomeren metallfreien Phthalocyanine, die Metallkomplexe des Phthalocyanins, bei denen zwei Wasserstoffatome formal durch ein zweiwertiges Metallatom (z. B. Cu^{2+} , Co^{2+}) ersetzt sind, sowie die Substanzen, die man unter Beibehaltung des Grundgerüsts durch Substitution am Zentralatom oder an den äußeren Atomen erhält. Das Phthalocyanin-System ist ein planarer, konjugierter $18\text{-}\pi$ -Elektronenheteroaromat, der aus vier Isoindol-Einheiten besteht, die in 1- und 3-Stellung über Azabrücken cyclisch verknüpft sind. Das metallfreie unsubstituierte Phthalocyanin zählt neben den Naphthalocyaninen und Anthracyaninen zur Klasse der Porphyrazine, die eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den biologisch aktiven Porphyrinen, wie beispielsweise dem Chlorophyll oder Hämoglobin, zeigen. Abbildung 2.4 zeigt die molekulare Struktur von einigen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phthalocyaninen.

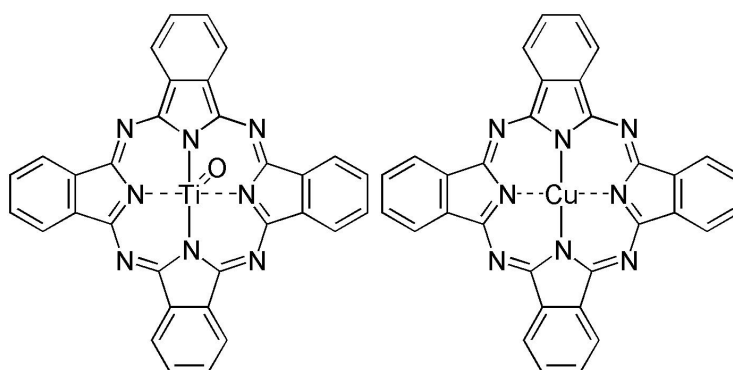


Abbildung 2.4: Struktur des Titanyl(IV)phthalocyanin-Moleküls (links) mit der Punktgruppensymmetrie C_{4v} und des Kupfer(II)phthalocyanin-Moleküls (rechts) mit der Punktgruppensymmetrie D_{4h} .

Aufgrund ihres ausgedehnten konjugierten Elektronensystems im Makrozyklus besitzen Phthalocyanine intensive Absorptionen sowohl im sichtbaren (Q-Bande) als auch im UV-Bereich (Soret-Bande). [56] Neben den optischen Eigenschaften sind vor allem die chemische und thermische Beständigkeit (Zersetzung erst ab ca. $400\text{-}500^\circ\text{C}$) geschätzte Eigenschaften der Phthalocyanine. Da sie leicht kristallisieren und sublimieren, wird ihre Handhabbarkeit und Darstellung in hoher Reinheit erleichtert. [56] Braun und Tcheniac berichteten 1907 über die Entdeckung des Phthalocyanins, das als Nebenprodukt bei der Synthese von *o*-Cyanbenzamid als unlösliche, intensiv blau gefärbte Substanz auftrat. [57]

Im Folgenden werden repräsentativ zwei Vertreter der Phthalocyanine, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, näher vorgestellt.

2.3.1.1.1 Titanyl(IV)phthalocyanin Die Struktur des Titanyl(IV)phthalocyanin-Moleküls (TiOPc) (vgl. Abbildung 2.4) wird durch eine quadratisch-pyramidale Anordnung der inneren Stickstoffatome und des Sauerstoffatoms bestimmt, da das Ti-Atom außerhalb der Ringebene liegt (ca. 70 pm). [58] Yamane *et al.* [59] berechneten unter Verwendung der DFT-Methode das elektrische Dipolmoment von TiOPc zu 1,34 Debye¹. Im Falle einer TiOPc-Monolage wurde das elektrische Dipolmoment auf 1,77 Debye geschätzt. [60] Das TiOPc-Molekül gehört zur Punktgruppe C_{4v} (vgl. Charaktertafel 6.1 im Anhang). Da es 58 Atome enthält, werden 168 Schwingungen erwartet. Die irreduzible Darstellung liefert die Rassen: $\Gamma_{vib.} = 23 A_1 + 19 A_2 + 21 B_1 + 21 B_2 + 42 E$, wobei die A_1 - und E -Schwingungen jeweils IR- und Raman-aktiv sind, während die Schwingungen B_1 und B_2 nur Raman-aktiv sind. Die Schwingung der Symmetrie A_2 ist weder IR- noch Raman-aktiv.

2.3.1.1.2 Kupfer(II)phthalocyanin Im Gegensatz zum TiOPc-Molekül besitzt das nicht-polare Kupfer(II)phthalocyanin- (CuPc)-Molekül (vgl. Abbildung 2.4) eine planare Struktur mit der Punktgruppensymmetrie D_{4h} (vgl. Charaktertafel 6.2 im Anhang). Da es 57 Atome enthält, werden 165 Schwingungen erwartet. Die irreduzible Darstellung liefert die Rassen: $\Gamma_{vib.} = 14 A_{1g} + 13 A_{2g} + 14 B_{1g} + 14 B_{2g} + 13 E_g + 6 A_{1u} + 8 A_{2u} + 7 B_{1u} + 7 B_{2u} + 28 E_u$. Dabei sind die A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g Moden Raman-aktiv, die Schwingungen der Symmetrie A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} sind sogenannte in-plane Schwingungen, wohingegen die Schwingungen der Symmetrie E_g eine out-of-plane Schwingung ist. Die A_{2u} - und E_u -Moden sind IR-aktiv.

2.3.1.2 Kupfer(II)phthalocyanin- und Titanyl(IV)phthalocyanin- Dünnschichtsysteme und -Kristalle und ihre Eigenschaften

Die Dünnschichtsysteme dieser Verbindungsklasse schätzt man besonders wegen ihrer interessanten katalytischen, chemo-sensitiven, nicht-linearen optischen und (photo)leitfähigen Eigenschaften. [56,61–66] Phthalocyanin-Dünnschichtsysteme und -Kristalle zeigen wie viele andere Verbindungsklassen Polymorphie². [56,63] Aufgrund der guten chemischen Modifizierbarkeit des Phthalocyanin-Grundkörpers durch vielfältige Substitutionen werden die Dünnschichtsysteme dieser Derivate sehr oft als (diskotische) Flüssigkristalle verwendet. [68–70] Die vielfäl-

¹ 1 Debye = $3,336 \cdot 10^{-30} \text{Cm}$

² polys (griech.) = viel; morphe (griech.) = Gestalt; Polymorphie = Vielgestaltigkeit

Die Polymorphie bzw. der Polymorphismus (latinisierte Form) bezeichnet die Erscheinung, dass ein Stoff je nach Zustandsbedingung (Temperatur, Druck) in verschiedenen Modifikationen existiert. Die polymorphen Modifikationen unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung ihres Kristallgitters und haben somit unterschiedliche Eigenschaften. [67]

tigen Substitutionsmöglichkeiten des Phthalocyanin-Grundkörpers sind auch aus Gründen der besseren Löslichkeit im Hinblick auf die Präparation aus der Lösung notwendig. [68] Des Weiteren zeigen Untersuchungen von verschiedenen Phthalocyanin-Dünnschichtsystemen, dass diese Systeme aufgrund ihrer molekularen Orientierungen und/oder besonderen strukturellen Eigenschaften interessante (teilweise anisotrope) elektrische Transporteigenschaften (z. B. hohe Feldeffektmobilitäten) besitzen. [71–76] In dünnen organischen Schichten beeinflussen Faktoren, wie beispielsweise die Depositionsrate, -temperatur und Art des Substrats die molekulare Vorzugsorientierungen. [23, 44, 46, 77] Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass auf einkristallinen Gold-Substraten die Phthalocyanin-Moleküle vorzugsweise liegen, wohingegen sie auf rauheren polykristallinen Gold-Substraten vorzugsweise stehen. [44, 77] Im Allgemeinen wird jedoch die molekulare Vorzugsorientierung sehr stark von der relativen Stärke der Molekül-Substrat- und Molekül-Molekül-Wechselwirkungen beeinflusst und kann daher schichtdickenabhängig sein. [23, 46, 77] Dünne Filme von CuPc sind an Luft als p-Typ-Halbleiter-Materialien bekannt [78]; es konnte gezeigt werden, dass perfluoriertes Kupfer(II)phthalocyanin (CuPcF_{16}) oder andere perfluorierte MPcs als n-Typ Halbleiter-Material in OFETs eingesetzt werden können. [71, 79]

2.3.1.2.1 Titanyl(IV)phthalocyanin Hiller *et al.* [58] berichtete zum ersten Mal über Einkristallstrukturen der Phase I (β -Form) und Phase II (α -Form) von TiOPc (vgl. Abbildung 2.5). Phase I besitzt eine monokline Struktur mit 4 Molekülen in der Einheitszelle und die Raumgruppe $P2_1/c$, wohingegen Phase II (α -Form) eine triklinen Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle besitzt (Raumgruppe $P\bar{1}$). Eine weitere polymorphe Modifikation des TiOPc ist die metastabile Y-Phase oder Y-Rietveld-Phase [80]. Die verschiedenen Kristallstrukturen (Phase I, Phase II, Y-Phase) können anhand ihrer charakteristischen Beugungsbilder und optischen Absorptionsspektren (UV/VIS) identifiziert werden. [81–84] Dünnschichtsysteme des pseudo-planaren polaren Titanyl(IV)phthalocyanins sind besonders attraktive Kandidaten im Hinblick auf die Verwendung in organisch-optischen Anwendungen, da sie hohe Photokonduktivitäten und interessante nicht-lineare optische Eigenschaften besitzen. [63, 64] Als einer der effizientesten Photokonduktoren im nahen IR-Bereich [61, 65, 84], wird TiOPc derzeit beispielsweise in Laserdruckern verwendet. Dünne Filme von TiOPc wurden zudem erfolgreich als optoelektronische Gates in farbeinstellbaren (weiß-emittierenden) OLEDs verwendet. [85]

Die größte nicht-lineare Suszeptibilität dritter Ordnung zeigen dünne Filme des α -TiOPc (Phase II). [66] Die triklinen Phase von TiOPc (Phase II) hat sich als ein ausgezeichneter p-Typ-Halbleiter mit einem breiten spektralen Absorptionsbereich erwiesen. Diese Eigenschaft hat sich für die Verwendung in Solarzellen [86] als geeignet erwiesen und wurde schon in theoretischen Studien untersucht, bei denen Eigenschaften des Ladungstransports und elektronische Kopplungen

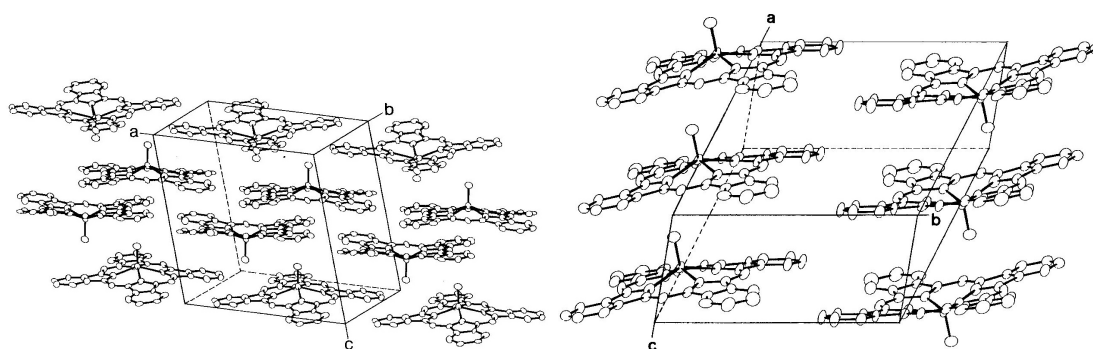


Abbildung 2.5: Kristallstruktur der monoklinen (Phase I, links) und triklinen (Phase II, rechts) Modifikation von TiOPc (nach Hiller *et al.* [58]).

thematisiert wurden. [87] Andere polymorphe Modifikationen von TiOPc zogen aufgrund ihrer funktionellen Eigenschaften hinsichtlich der Verwendung in elektronischen Bauteilen viel Aufmerksamkeit auf sich. [84, 88] Die optische Bandlücke von dünnen TiOPc-Filmen beträgt ca. 1,7 eV. [89, 90]

2.3.1.2.2 Kupferphthalocyanin Von den verschiedenen polymorphen Modifikationen des Kupfer(II)phthalocyanins (α , β , γ , δ und ϵ) sind die α - und β -Modifikationen die bekanntesten. [56] Die relative Stabilität der α - und β -Modifikationen des CuPc kann auf Basis von Gitterpotentialen abgeschätzt werden. [91] Die Struktur der beiden polymorphen Modifikationen zeichnet sich durch eine Verkippung der Phthalocyanin-Moleküle gegenüber der Stapelachse aus, wobei die Moleküle in einem fischgrätenähnlichen Muster verkippelt sind (vgl. Abbildung 2.6). [56, 63, 92]

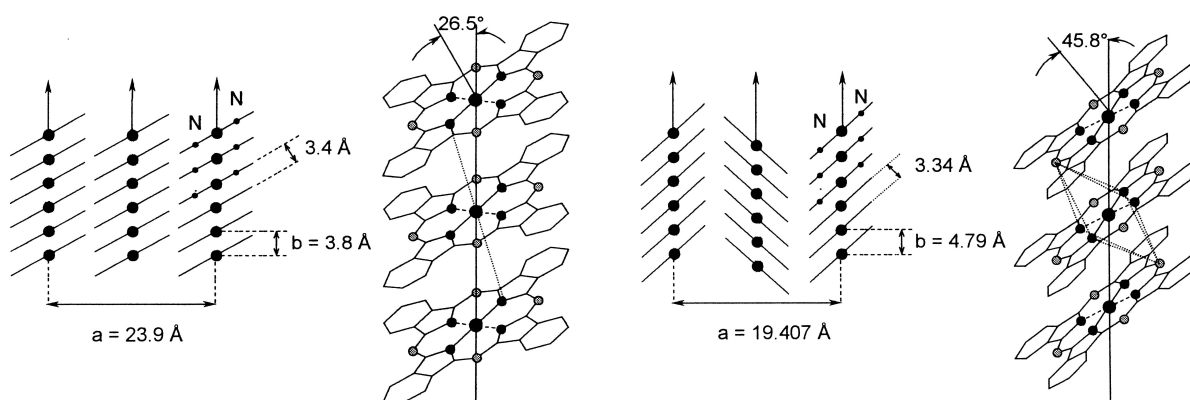


Abbildung 2.6: α -Modifikation (links) und β -Modifikation (rechts) von Kupfer(II)phthalocyanin (nach Law [63] und Görlach [92]).

In der monoklinen β -Form ist eine verzerrt oktaedrische Koordination der Metallatome durch sechs Stickstoffatome gegeben. Zudem zeichnet sie sich durch einen größeren Winkel zwi-

schen Stapelachse (b-Achse der Elementarzelle) und der Normalen der Phthalocyanin-Ringebene aus. Sie ist die thermodynamisch stabile Modifikation und ist gekennzeichnet durch den kürzestmöglichen Abstand zwischen Zentralatom und inneren Stickstoffatomen benachbarter Moleküle. Die α -Modifikation besitzt hingegen einen kleineren Neigungswinkel, sodass ein kürzerer Metall-Metall-Abstand und ein größerer Stapelabstand resultieren.

Hochgeordnete CuPc-Dünnschichtsysteme können beispielsweise in organischen Feldeffekt-Transistoren (p-Typ-Halbleiter (an Luft)) oder in Solarzellen eingesetzt werden. [72, 78, 93] Im Falle von CuPc-Filmen auf Si-Substraten wurde eine optische Bandlücke von 1,7 eV ermittelt.³ [95]

2.3.2 Diindenoperylen

2.3.2.1 Diindenoperylen-Molekül und seine Eigenschaften

Diindenoperylen (Diindeno[1,2,3-c,d:1',2',3'-Im]perylene, DIP oder Periflanthen) ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{32}H_{16}$ und einem Molekulargewicht von 400,48 g/mol. Das Diindenoperylen-Molekül ist ein planares Molekül, bestehend aus einem Perylen-Grundgerüst, das zwei annelierte Indengruppen aufweist. Abbildung 2.7 zeigt die molekulare Strukturformel von DIP.

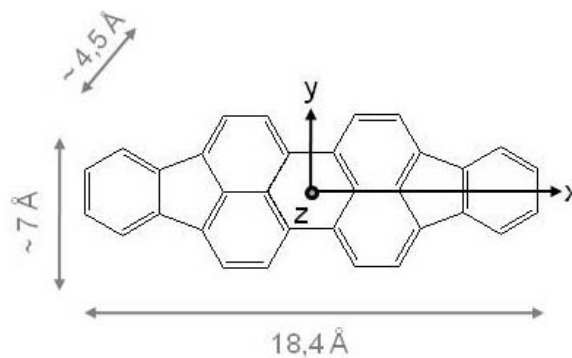


Abbildung 2.7: Molekulare Struktur des DIP-Moleküls ($C_{32}H_{16}$) nach Dürr *et al.* [96] und Bezeichnung des molekularen Koordinatensystems

Die in Abbildung 2.7 gezeigten Maße des DIP-Moleküls ($x=18,4 \text{ \AA}$, $y \sim 7 \text{ \AA}$, $z \sim 4,5 \text{ \AA}$) wurden unter Berücksichtigung der Molekülgröße strukturell verwandter Moleküle wie Perylen und unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome berechnet. [96, 97] Die Sublimationstemperatur von DIP beträgt 330°C . [98] Diindenoperylen kristallisiert als rot-

³Es sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der in organischen Halbleitersystemen vorhandenen Excitonenbindungsenergie Unterschiede von bis zu 0,5 - 1 eV zwischen der optischen und elektronischen Bandlücke existieren können. [94]

orangefarbener Feststoff aus einer Lösung in Trichlorbenzol aus. Die Synthese von DIP wurde erstmals 1934 von J. von Braun und G. Manz veröffentlicht. [99] Als ein Vertreter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wird DIP auch als Pyrolyseprodukt von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten. [100]

Aufgrund seiner planaren molekularen Struktur gehört das DIP-Molekül zu der Punktgruppe D_{2h} (vgl. Charaktertafel 6.3 im Anhang). Da es 48 Atome besitzt, werden 138 Schwingungen erwartet. Die irreduzible Darstellung lautet: $\Gamma_{vib} = 24 A_g + 23 B_{1g} + 12 B_{2g} + 10 B_{3g} + 11 A_u + 12 B_{1u} + 23 B_{2u} + 23 B_{3u}$, wobei A_g , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} -Moden Raman-aktiv und B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} -Moden IR-aktiv sind.

Dichtefunktionalrechnungen ergaben, dass der HOMO-LUMO Abstand im DIP-Molekül 1,44 eV [101] bzw. 1,47 eV [102] beträgt.

2.3.2.2 Diindenoperylen-Dünnschichtsysteme und ihre Eigenschaften

Diindenoperylen-Dünnschichtsysteme sind aufgrund ihrer äußerst attraktiven Eigenschaften (z. B. strukturelle Beschaffenheit, Ladungsträgermobilität, molekulare Orientierung, optische Eigenschaften) in den vergangenen Jahren oft untersucht worden. [21, 24, 96] Es wurde berichtet, dass in hochgeordneten DIP-Filmen Defektelektronenbeweglichkeiten von bis zu $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{Vs}$ [28] und hohe Diffusionslängen der Excitonen ($\sim 100 \text{ nm}$) [103] auftreten können. Aufgrund dieser großen Diffusionslängen und der guten Transporteigenschaften ist DIP ein hochinteressanter Kandidat für photovoltaische Anwendungen. Aufgrund seines Perylen-Grundgerüsts und der damit verbundenen optischen Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums [104] können DIP-Dünnschichtsysteme möglicherweise in OLEDs Verwendung finden. Organische Feldeffekttransistoren sowie organischen Solarzellen unter Verwendung von DIP als aktive Schicht wurden bereits untersucht. [97, 105] Untersuchungen von dünnen Diindenoperylen-Filmen ergaben eine optische Bandlücke von $2,2 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. [98]

Wie bereits erwähnt, können die sehr interessanten Leitfähigkeitseigenschaften der DIP-Filme der hohen strukturellen Ordnung der Filme zugeschrieben werden. Diese Eigenschaft beruht vor allem auf der Neigung des DIPs, (hoch)geordnete Dünnschichtsysteme beispielsweise auf SiO_2 oder polykristallinem Gold zu bilden. [24, 96, 106–109] In der Literatur wurden vor allem zwei mögliche molekulare Orientierungen diskutiert: (1) λ -Phase: Sie ist durch die auf dem Substrat liegenden DIP-Moleküle charakterisiert. Die x-Achsen der Moleküle sind dabei zur Oberfläche des Substrats hin orientiert. (2) σ -Phase: Sie ist durch die auf dem Substrat stehenden DIP-Moleküle gekennzeichnet. Die x-Achsen der Moleküle sind dabei in Richtung der Oberflächennormale des Substrats hin orientiert. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.8 eine schematische Darstellung der λ - und σ -Phase des DIPs dargestellt, wie sie teilweise in der Literatur diskutiert wird (vgl. z. B. Dürr *et al.* [96]).

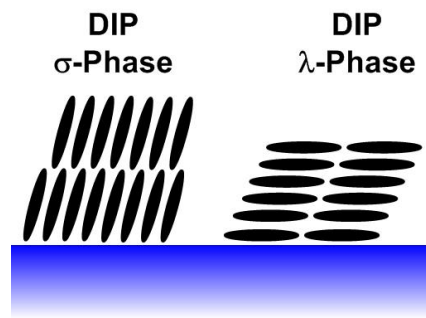


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der in der Literatur diskutierten molekularen Orientierung des DIPs in der σ - und in der λ -Phase.

Was die kristallographischen Eigenschaften dünner DIP-Filme auf verschiedenen Substraten betrifft, konnte gezeigt werden, dass eine Fischgrätenstruktur („herringbone structure“) vorliegt. [110] Verschiedene Studien berichteten Kristallstrukturen von DIP-Filmen auf unterschiedlichen Substraten, die teilweise von der Volumenstruktur abweichen können. [110, 111] Diindenoperylen kann in verschiedenen Einkristall-Strukturen existieren [112]: Die trikline Niedertemperatur-Phase (<403 K) besitzt die Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei zwei Moleküle in der Einheitszelle vorhanden sind, die sich in ihrer Konformation unterscheiden. Im Gegensatz dazu besitzt die monokline Hochtemperatur-Phase mit der Raumgruppe $P2_1/a$ nur eine Art Moleküle innerhalb der Einheitszelle. Im Falle dünner DIP-Filme konnte gezeigt werden, dass ein sogenanntes „rapid roughening“ während des Filmwachstums auftritt. [21, 96, 107, 113] Dabei treten Veränderungen in der Filmmorphologie (z. B. Rauigkeit) sowie Veränderung im Wachstumsmodus (d. h. Wechsel vom Lagen-für-Lagen-Wachstumsmodus zum Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus) auf. Diindenoperylen ist ein p-Typ-Halbleiter und in diesem Sinn komplementär zu anderen organischen Halbleitern (z. B. CuPcF_{16}). [71]

2.4 Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Substrate

2.4.1 Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) ist das meistuntersuchte Einkristallsystem auf dem Gebiet der Oberflächenforschung von Metalloxiden. [114] Da Inhomogenitäten der Volumenstruktur von TiO_2 seine Oberflächeneigenschaften vielfältig beeinflussen, wird zuerst die Volumenstruktur kurz vorgestellt.

2.4.1.1 Allgemeines

Titandioxid (TiO_2) existiert in drei unterschiedlichen Modifikationen. [67] Die Modifikation des tetragonalen Anatas und des orthorhombischen Brookits wandeln sich oberhalb einer Temperatur von 800°C in die thermodynamisch stabilere tetragonale Rutil-Struktur (ähnlich verzerrte NiAs-Struktur; hexagonal dichteste Packung von Sauerstoffionen) um. [67] In allen drei Modifikationen ist das Ti^{4+} -Ion oktaedrisch von O^{2-} -Ionen koordiniert. Ein Netzwerk von TiO_6 -Oktaedern bauen den Kristall auf, wobei der Unterschied zwischen den Modifikationen in der Art der Verknüpfung der Oktaeder im Kristallgitter besteht. [67] Bei der Rutil-Struktur besitzen die (geringfügig längsverzerrten) TiO_6 -Oktaeder jeweils zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam und sind demgemäß miteinander zu langen Ketten verknüpft, die ihrerseits wieder untereinander über gemeinsame Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. [67] In Abbildung 2.9 ist die tetragonale Einheitszelle des Rutils (Raumgruppe $P4_2/mmm$) [114] mit den Gitterparametern $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ und $c = 2,953 \text{ \AA}$ sowie den Bindungswinkeln und -längen des oktaedrisch koordinierten Ti-Atoms dargestellt.

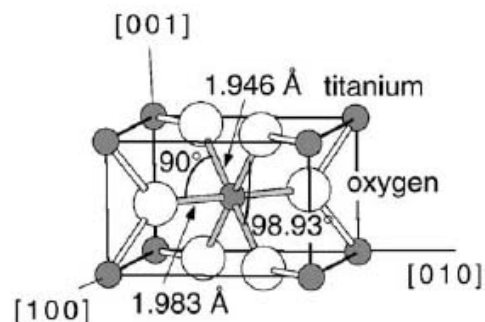


Abbildung 2.9: Volumenstruktur von Rutil (nach Diebold [114]).

Bei Raumtemperatur ist reines TiO_2 ein Isolator. Wird TiO_2 reduziert, indem beispielsweise Sauerstoff aus dem Gitter entfernt wird, entsteht eine dunkelblaue, nicht-stöchiometrische Rutil-Phase TiO_{2-x} , die einen geringen Anteil von Ti^{3+} enthält. Diese intrinsischen Defekte führen zu einer n-Typ-Dotierung und zu einer höheren Leitfähigkeit. Die Beziehung zwischen Kristallfarbe, Leitfähigkeit und Volumendefekten der Rutil (110)-Oberfläche wurde von Li *et al.* [115] untersucht. Die komplexe Volumenstruktur von TiO_{2-x} enthält eine Vielzahl von Defekten z. B. doppelt geladene Sauerstoffleerstellen, Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Einlagerungen. Die Diffusionsmechanismen der verschiedenen Defekttypen sind sehr unterschiedlich. Beispielsweise wandert Sauerstoff durch einen Platzaustausch (Leerstellendiffusion), wobei ein Überschuss an Titan durch den Kristall als Einlagerungsverbindung wandert. Die Frage welcher Defektyp bei welchem Sauerstoffdefizit vorliegt wird immer noch intensiv diskutiert. [114]

Titandioxid wird beispielsweise in der heterogenen Katalyse als Photokatalysator, in Solarzel-

len, in Keramiken und in elektrischen Bauteilen verwendet. Es spielt sowohl in der Biokompatibilität von Implantaten als auch als möglicher Gate-Isolator bei einer neuen Generation von MOSFETs (metal oxide semiconductor field effect transistor) aufgrund seiner hohen elektrischen Dielektrizitätskonstante eine große Rolle. Auf Grund der hohen Brechzahl, des großen Färbe- und Deckvermögens sowie seiner chemischen Beständigkeit ist TiO_2 das bedeutendste Weißpigment. Ferner kann bei hohen Temperaturen halbleitendes Titandioxid als Sensor genutzt werden, um den Sauerstoffpartialdruck zu bestimmen („Lambda Sonde“). Gut strukturierte Übersichten der Anwendungsgebiete und Oberflächeneigenschaften von Titandioxid werden in den Artikeln von U. Diebold [114], F. H. Jones [116] und Linsebigler *et al.* [117] gegeben.

2.4.1.2 Rutil (1×1)- $\text{TiO}_2(110)$

Da im Rahmen dieser Arbeit Rutil $\text{TiO}_2(110)$ zum Einsatz gekommen ist, wird diese Oberfläche näher vorgestellt. Wie aus zahlreichen Veröffentlichungen über die ladungsneutrale (110)-Oberfläche des Rutils folgt, zählt diese Oberfläche zu den meistuntersuchten Übergangsmetall-oxid-Oberflächen. [114] Dabei ist die (110)-Ebene die thermodynamisch stabilste Oberfläche des Rutil TiO_2 -Kristalls. [118]

2.4.1.2.1 Geometrische Struktur Die Rutil (1×1)- $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche (Abbildung 2.10) enthält zwei Arten von Titanspezies. Entlang der [001]-Richtung sind Reihen von 6-fach koordinierten Ti-Atomen vorhanden, die sich mit 5-fach koordinierten Ti-Atomen abwechseln. Die geometrische Struktur dieser Oberfläche läßt sich durch das Sauerstoffbrücken-Modell beschreiben. [114, 116]

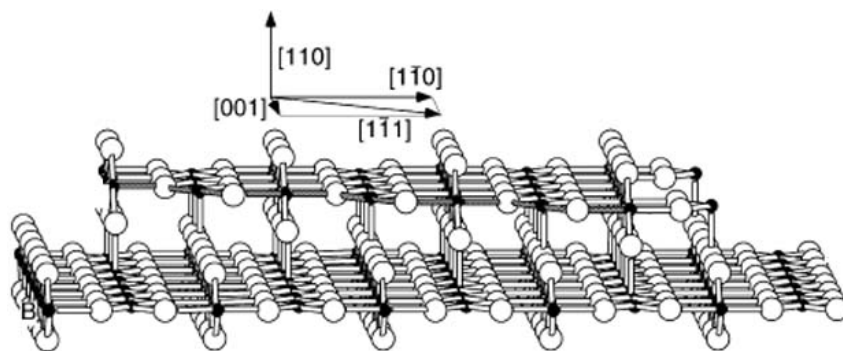


Abbildung 2.10: Modell der (1×1)- $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche. Kleine schwarze bzw. große weiße Kugeln repräsentieren Titan- bzw. Sauerstoff-Atome (nach Diebold [114]).

Zudem existieren zwei Arten von Sauerstoff-Atomen. Innerhalb der Oberfläche sind sie wie im Volumen 3-fach koordiniert. Das sogenannte überbrückende Sauerstoffatom ist 2-fach koordiniert. Diese überbrückenden Sauerstoffatome sind Gegenstände zahlreicher Debatten. Die für

die (110)-Oberfläche charakteristischen Sauerstoffbrückenreihen liegen parallel zu der [001]-Richtung. [114, 116] Wegen ihrer koordinativen Untersättigung, können die Atome dieser Reihen relative leicht durch thermisches Behandeln entfernt werden. *Ab-initio* Rechnungen der Relaxation der (1x1)-TiO₂(110)-Oberfläche gegenüber dem Festkörper zeigen eine Auswärtsverschiebung der sechsfach koordinierten Ti-Atome und eine zum Kristall gerichtete Verschiebung der fünffach koordinierten Ti-Atome. [118] Da die Oberfläche von Übergangmetalloxiden empfindlich auf eine vorangegangene thermo-chemische Behandlung reagiert, ergeben sich hieraus vielfältige Oberflächenstrukturen (z. B. Rekonstruktionen). Bei der Vorbereitung der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und der Präparation der (1x1)-TiO₂(110)-Oberfläche wurde streng darauf geachtet, dass keine von der (1x1)-Rekonstruktion abweichenden Rekonstruktionen entstehen. Zur Beschreibung der (1x2)-Rekonstruktion existieren verschiedene Modelle. Nach Bennett *et al.* [119] hängt die Struktur der (1x2)-Oberflächenrekonstruktion von der Stöchiometrie des TiO₂-Kristalls ab. So kommt es zu einer Terminierung der Oberfläche mit Ti₂O₃ auf stöchiometrischen TiO₂-Kristallen. Dabei lagert sich die Ti₂O₃-Phase auf Terrassen mit (1x1)-Rekonstruktion entlang der [001]-Richtung an. [120] Im Gegensatz dazu vertreten Pang *et al.* [121] die Auffassung, daß die (1x2)-Rekonstruktion aus Reihen einer komplett reduzierten Ti₃O₅-Terminierung des Festkörpers besteht.

2.4.1.2.2 Elektronische Struktur Da die 6-fach koordinierten Ti-Atome der (110)-Oberfläche eine andere Zustandsdichte als die 5-fach koordinierten Ti-Atome haben, führt dies zu einer elektrostatischen Verschiebung von Valenzzuständen und Rumpfniveaus. Im Allgemeinen ist die elektronische Struktur der Oberfläche von deren Präparation abhängig. Für eine defektfreie Oberfläche existieren keine Oberflächenzustände oberhalb der Valenzbandkante. [122] Wie Berechnungen der Oberflächenbandstruktur zeigen, ist die elektronische Struktur der idealen TiO₂-Oberfläche ähnlich der des TiO₂-Kristalls. [122, 123] Während das Valenzband durch O2p-Zustände bestimmt ist, werden die unbesetzten Zustände durch Ti3d-Oorbitale dominiert. Eine Reduktion der stöchiometrischen TiO₂(110)-Oberfläche führt zum Auftreten von zusätzlichen Zuständen in der Bandlücke. [124] Bei niedriger Defektkonzentration sind diese Zustände bei ca. 2,3 eV oberhalb der Valenzbandkante lokalisiert. Mit zunehmender Defektkonzentration verschiebt sich dieses Maximum zur Fermi-Energie, aber liegt immer in der oberen Hälfte der Bandlücke. [118, 122–124]

Die Fähigkeit das Ausmaß der Defekte zu kontrollieren ist eine der Hauptherausforderungen der TiO₂-Forschung, da die im UHV gesputterten und getemperten Proben durch Punktdefekte vor allem durch Leerstellen in den Reihen von verbrückenden Sauerstoffatomen gekennzeichnet sind.

2.4.2 Andere technologisch relevante Substrate

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über weitere technologisch relevante Substrate, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sowie Überblicke über deren Anwendungsgebiete gegeben.

2.4.2.1 Polykristallines Gold

Da die Verwendung von Gold-Kontakten sowohl bei der Herstellung als auch bei der Entwicklung von Halbleiterbauteilen eng an den Gebrauch von Gold als Kontaktmaterial gebunden ist [125], sind die Charakterisierungen und die Optimierungen von Heterostrukturen, die aus Grenzflächen zwischen (edlen) Metallen und organischen Halbleitern aufgebaut sind, besonders wichtig. Insbesondere kann im Falle der OFETs mit Source- und Drain-Elektroden, die aus edlen Metallen bestehen und mittels eines Aufdampfprozesses auf die organische Schicht aufgebracht werden, um „top-contact-OFETs“ herzustellen, die Leistungsfähigkeit des Bauteils sehr stark davon beeinflusst werden. [126] Von einem ökonomischen Standpunkt aus gesehen, wurden in den vergangenen Jahren schon viele Versuche unternommen, Gold so weit wie möglich bei der Herstellung von elektrischen Bauteilen zu ersetzen. Doch aufgrund seiner vielen positiven Eigenschaften wie Duktilität, Korrosionsbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder der Sperrschichthöhe [67, 125] ist es sehr schwer dieses Material zu ersetzen. Daher kann auch in Zukunft von der weiteren Verwendung von Gold in Halbleiterbauteilen ausgegangen werden.

2.4.2.2 Silizium mit nativem Oxid

In der auf Metalloxiden beruhenden Feld-Effekt-Transistoren- bzw. MOSFET-Technologie wird häufig Siliziumdioxid (SiO_2) auf hochdotiertem Silizium-Substrat (p- oder n-dotiert) verwendet. Dabei fungiert das leitfähige Si-Substrat als Gate-Elektrode und das Oxid als Gate-Dielektrikum. [6, 31, 127–129] Die Dicke der SiO_2 -Schicht kann in erheblichem Maße die elektrischen Kenn-
daten und daher die Leistungsfähigkeit der elektrischen Bauteile beeinflussen. [130] Bereits mit einer weniger als 1,3 nm dicken SiO_2 -Dielektrikumsschicht können MOSFETs hergestellt werden. [130] In diesem Zusammenhang wird wegen des derzeitigen Miniaturisierungstrends bei elektrischen Bauteilen die Oxiddicke jedoch weiterhin abnehmen. Die räumliche Ausdehnung der Grenzflächenzustände der Oxid-Si-Grenzfläche und der Übergangsschicht ($\sim 0,5\text{-}0,7$ nm) sowie die Rauigkeit der Grenzfläche (1,2 nm), die durch die derzeit neusten Präparationstechniken beeinflusst wird, begrenzen jedoch die minimale Dicke dieser Schicht im Hinblick auf die Verwendung als Gate-Dielektrikum. [130, 131] Untersuchungen des Wachstums nativer Oxidschichten auf Silizium zeigen, dass die native Oxidschicht, abhängig von den exakten Bedingungen (Sauerstoff- und Wasserkonzentration, Luft- oder Wasseratmosphäre), Schichtdicken

im Bereich von 2-10 nm aufweisen kann. [130, 132] Da die Rauigkeit der Oxid-Si-Grenzfläche aufgrund der spezifischen Wachstumsbedingungen variieren kann, kann somit auch die Rauigkeit der Oxid-Oberfläche beeinflusst werden. [132] Typischerweise weisen diese Rauigkeiten Werte bis zu 1 nm auf. [133] Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum nativer Oxidschichten durch die strukturellen und morphologischen Eigenschaften des Siliziums beeinflusst wird und mit einem gespannten epitaktischen Wachstum erklärt werden kann. [131]

2.4.2.3 Saphir (Al_2O_3)

Ähnlich wie auch viele andere Isolatormaterialien, kann Saphir (Al_2O_3) aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante (9,39-11,58) [134] als Gate-Dielektrikum bei der Herstellung von OFETs in Betracht gezogen werden. [135] Des Weiteren zeigen Untersuchungen, dass der Einsatz von Al_2O_3 als „Capping“-Schicht die Stabilität von OFETs (beispielsweise gegenüber des in Luft vorhandenen Wassers oder Sauerstoffs) verbessert. [136]

Kristallines Aluminiumoxid Al_2O_3 (Saphir) besitzt eine hexagonal-rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (D_3^6d). [67] Nach Diamant ist es das zweithärteste Material. Aufgrund dieser mechanischen Eigenschaften, seiner guten optischen Eigenschaften (Transmission im, IR- und UV/VIS-Bereich [134]) und seines hohen Schmelzpunktes (2053°C) ist es ein attraktives Material für den Einsatz in optischen Bauteilen, Hochtemperatur- oder Hochdruckanwendungen.

2.5 Physikalische Grundlagen der angewandten Techniken

2.5.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Raman-Effekt, d. h. auf der Analyse von inelastisch gestreutem Licht. Die klassische Beschreibung des Raman-Effektes argumentiert mit Hilfe der Wellentheorie des Lichtes. [137] Das elektrische Feld E des einfallenden Lichtes induziert im Streusystem ein Dipolmoment μ_{ind} (vgl. Gleichung 2.1):

$$\mu_{ind} = \alpha E + 1/2\beta E^2 + \dots \quad (2.1)$$

Dabei ist $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ das elektrische Feld der einfallenden Strahlung und α die elektronische Polarisierbarkeit des Moleküls (oder Suszeptibilität in anorganischen Kristallen). β ist die Hyper-Polarisierbarkeit, die für den Hyper-Raman-Effekt verantwortlich ist. Schwingt das induzierte Dipolmoment mit der gleichen Frequenz wie das anregende Lichtfeld, bezeichnet man diese elastische Lichtstreuung auch als Rayleigh-Streuung. Die Intensität der Rayleigh-

Streuung ist dabei proportional zu $1/\lambda^4$. Wird die Schwingung des induzierten Dipolmoments zusätzlich durch Eigenschwingungen des Streusystems moduliert, treten zusätzliche Frequenzen im Spektrum des Streulichtes auf. Es kann gezeigt werden, dass die Modulation der erzwungenen Dipolschwingung durch eine Eigenschwingung ν_i des Systems zum Auftreten zweier neuer Frequenzbeiträge $(\nu_0 - \nu_i)$ und $(\nu_0 + \nu_i)$ führt. Die frequenzverschobenen Komponenten der Streuung werden als Stokes-Raman-Streuung $(\nu_0 - \nu_i)$ bzw. als Anti-Stokes-Raman-Streuung $(\nu_0 + \nu_i)$ bezeichnet. Im Allgemeinen stimmt die Richtung des induzierten Dipolmomentes (μ_i) nicht mit der Richtung des einfallenden elektrischen Feldes (E_i) überein. Daher wird die Polarisierbarkeit (α) als Tensor zweiter Stufe [137, 138] beschrieben:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Raman-Tensoren für die in dieser Arbeit relevanten Punktgruppen (z. B. D_{4h} und C_{4v}) sind im Anhang aufgeführt. Im Allgemeinen kann die Raman-Intensität als eine Funktion der Molekül- bzw. Kristallorientierung und der Polarisationsgeometrie beschrieben werden [138]:

$$I \propto |e_s \cdot \mathfrak{R} \cdot e_i|^2 \quad (2.3)$$

wobei I die Intensität des Raman-Streusignals darstellt, e_i und e_s die Einheitsvektoren der einfallenden und gestreuten Laserstrahlung und \mathfrak{R} den Raman-Streutensor für eine bestimmte Mode darstellen. Wenn $e_i \parallel e_s$ oder $e_i \perp e_s$ ist, wird dies als parallel oder kreuz polarisierte Konfiguration bezeichnet. Mit Hilfe der in parallel bzw. kreuz polarisierter Konfiguration registrierten Intensitäten können wertvolle Informationen sowohl über die Orientierung von Molekülen in (polykristallinen) Schichten als auch über die Orientierung von Einkristallen erhalten werden. [35, 42, 139–143]

Im Rahmen einer quantentheoretischen Beschreibung können die Rayleigh- und Raman-Streuung als Ergebnisse von elastischen bzw. inelastischen Stößen der Photonen mit dem Molekül aufgefasst werden. [137] Ein Molekül, das sich in einem bestimmtem Schwingungszustand $|b\rangle$ befindet (Abbildung 2.11), kann mit einem einfallenden Photon der Energie $h\nu_i$ einen inelastischen Stoß eingehen; dabei geht das System in einen instabilen (virtuellen) Zustand über. Von dort aus erfolgt ein Stokes'scher Übergang, wenn ein gestreutes Photon mit der Energie $h\nu_s$ ($\nu_s < \nu_i$) ausgesendet wird, sodass das Molekül in einen angeregten Schwingungszustand $|c\rangle$ übergeht. Manchmal werden dabei gleichzeitig Elektronen- und Rotations-Übergänge angeregt. Ist dagegen der Ausgangszustand bereits ein angeregter Zustand, kann das Molekül (nach inelastischem Stoß mit einem Photon) einen Teil der Schwingungsenergie in Strahlungsenergie umwandeln und in einen tieferen Zustand $|a\rangle$ gelangen ($\nu_s > \nu_i$).

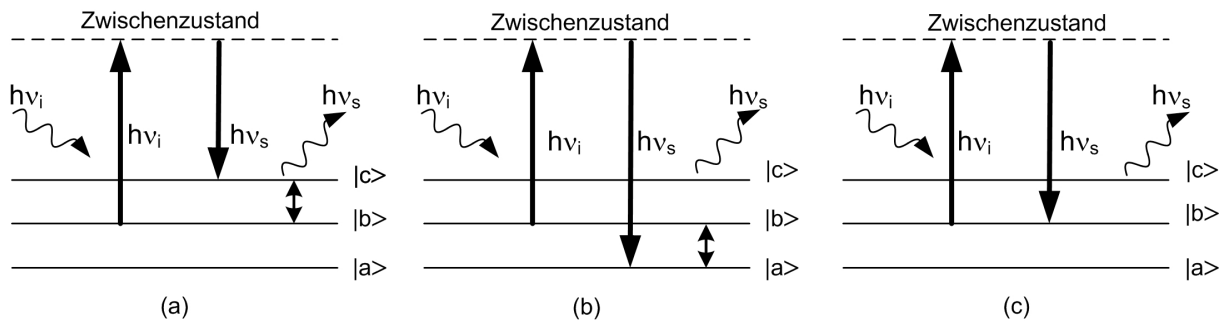


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Raman-Effekts: (a) Stokes-Raman-Streuung, (b) Anti-Stokes-Raman-Streuung und (c) Rayleigh-Streuung.

Die quantenmechanische Behandlung der Raman-Streuung nutzt die zeitabhängige Störungstheorie, um mit ihr Ausdrücke für das induzierte Dipolmoment erster Ordnung μ_{fi} und die Übergangspolarisierbarkeit α_{fi} zu erhalten.⁴ Die Übergangspolarisierbarkeit ($\alpha_{\rho\sigma}$)_{fi} kann wie folgt beschrieben werden kann [137]:

$$\alpha_{\rho\sigma fi} = \frac{2\pi}{h} \sum_{r \neq i, f} \left(\frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_1 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_{rf} + \omega_1 + i\Gamma_r} \right) \quad (2.4)$$

Dabei sind α der molekulare Polarisierbarkeitstensor, ρ und σ die Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichtes, \sum die Summe über alle vibronischen Zustände des Moleküls, i der vibronische Grundzustand, r der vibronische Zustand eines elektronisch angeregten Zustandes, f der vibronische Endzustand des elektronischen Grundzustandes, ω_1 die Frequenz der anregenden Strahlung, Γ_r die reziproke Lebensdauer des Zustandes $|r\rangle$ und \hat{p}_σ bzw. \hat{p}_ρ die Dipoloperatoren bei den Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichtes.⁵ Unter Anwendung mehrerer Vereinfachungen kann α_{fi} zur Deutung und Interpretation der verschiedenen Typen der Raman-Streuprozesse verwendet werden [137]: Ist ω_1 die Frequenz der anregenden Strahlung (Laser), ω_{ri} die Übergangsfrequenz bei einem Übergang aus dem Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|r\rangle$, wobei $r \neq i, f$, tritt die normale Raman-Streuung auf, wenn $\omega_1 \ll \omega_{ri}$ ist. Die prä-resonante Raman-Streuung erscheint, wenn $\omega_1 \rightarrow \omega_{ri}$. Im Falle von $\omega_1 \sim \omega_{ri}$ kommt die diskrete resonante Raman-Streuung zum tragen. Um resonante Raman-Streuung beobachten zu können, muß die Wellenlänge des Lasers so gewählt werden, dass die Anregungsfrequenz energetisch möglichst nahe derer eines elektronischen Übergangs ist. Der Streuquerschnitt kann so um mehrere Größenordnungen erhöht werden [144].

Neben diesen Typen der Raman-Streuung existiert zudem die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (surface enhanced Raman scattering, SERS) [144–148]: Die oberflächenverstärk-

⁴f bzw. i bedeutet "final" bzw. "initial"

⁵Das relative Vorzeichen von $i\Gamma_r$ wird in der Literatur unterschiedlich angegeben. Da der zweite Term in Gleichung 2.4 meistens unwichtig ist, hat das Vorzeichen von $i\Gamma_r$ keinen großen Einfluß.

te Raman-Streuung resultiert aus dem Zusammenspiel bzw. aus der Überlagerung mehrerer Effekte, die dadurch zustande kommen, dass eine Metalloberfläche das Raman-Signal von Molekülen, die nahe an der Oberfläche lokalisiert sind, verändert. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für SERS ist die Struktur der metallischen Oberfläche: Die Größe der Partikel auf der Oberfläche sollten im Nanometerbereich liegen. Es können grob zwei bedeutende Verstärkungsmechanismen unterschieden werden [144–149]:

- „Chemische Verstärkung“: Dieser Verstärkungsmechanismus kommt durch die Zunahme der Polarisierbarkeit α des Raman-Streuers aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und der metallischen Unterlage zustande und wird oft auch als „first layer effect“ (Effekt der ersten Lage) bezeichnet. Dieser Effekt ist auf Moleküle in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche bzw. auf Moleküle, die sich in direktem Kontakt mit der Metalloberfläche befinden, beschränkt. Oftmals sind bei diesem Prozess statische und/oder dynamische Ladungstransfer-Mechanismen involviert. Die Rehybridisierung der Molekülorbitale des Adsorbats mit denen des Metalls oder die Bildung von chemischen Bindungen zwischen Adsorbat (Molekül) und Metall-Atomen kann beispielsweise für einen „first layer effect“ verantwortlich gemacht werden.
- „Elektromagnetische Verstärkung“: Dieser Verstärkungsmechanismus kommt durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und der rauhen Metalloberfläche (z. B. Cu, Ag, Au) zustande. Bei diesem Prozess koppelt das elektrische Feld der anregenden Strahlung an die Oberflächenplasmonen des Metalls an, sodass eine Verstärkung der einfallenden und gestreuten Strahlung resultiert. In diesem Zusammenhang beeinflussen unter anderem die optischen Konstanten des Metalls und die geometrische Struktur der Metallpartikel das Ausmaß der elektromagnetischen Verstärkung.

Der Mechanismus des SERS-Effektes ist bis heute noch Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten und wird teilweise kontrovers diskutiert.

Bei der Interpretation der Raman-Spektren von (poly)kristallinen Festkörpern müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden. [150–152] Zum einen kann die kristalline Umgebung (\rightarrow Lagesymmetrie im Kristall) eine energetische Verschiebung der Schwingungsmoden des isolierten Moleküls und u. U. die Aufspaltung von entarteten Moden mit sich bringen (statischer Effekt). Zum anderen kann ein dynamischer Effekt (Davydov- oder „Correlation Field“-Aufspaltung) auftreten, wenn die Einheitszelle des kristallinen Systems mehr als ein Molekül beinhaltet. Aufgrund der Kopplung von Schwingungsmoden von symmetrisch inäquivalenten Molekülen in der Einheitszelle spaltet jede interne Molekülschwingung in ein Multiplett auf. Dabei hängt die energetische Separation und die Anzahl der Schwingungsniveaus von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkung (Dipol- oder Quadrupol-Wechselwirkung) bzw.

von der Anzahl der Moleküle innerhalb der Einheitszelle ab. [152–154] Es sei angemerkt, dass im Allgemeinen die Aufspaltung nicht-entarteter Moden in ein Multiplett durch letzteren Effekt (Davydov-Aufspaltung) erklärt werden kann. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von Blei(II)phthalocyanin-(PbPc)-Dünnschichtsystemen [155] konnte u. a. auf Grundlage gruppentheoretischer Überlegungen gezeigt werden, dass die beobachtete Aufspaltung von entarteten Schwingungsmoden nicht durch die literaturbekannten Faktorgruppen (der monoklinen und der triklinen Modifikation) erklärt werden können. In diesem Zusammenhang wurde eine Veränderung der Lagesymmetrie beim Wechsel der Modifikation diskutiert.

Nähere Informationen zu den in Raman-Spektren beobachteten Davydov-Aufspaltungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Molekülkristalle sind im Kapitel 4 (Ergebnisse und Diskussion) zu finden.

2.5.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) basiert auf dem photoelektrischen Effekt (äußerer Photoeffekt). [156, 157] Dieser beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie und der daraus resultierenden Emission von Elektronen (sog. Photoelektronen). Abbildung 2.12 zeigt eine schematische Darstellung dieses Prozesses.

Elektronen mit der Bindungsenergie E_B im Valenzband oder in Rumpfniveaus der Probe können elektromagnetische Strahlung der Energie $E = h\nu$ absorbieren und, sofern ihre dadurch erlangte Energie groß genug zum Überwinden der Austrittsarbeit Φ ist, die Probe (hier: Festkörper) mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} verlassen (Einstein-Beziehung):

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.5)$$

Durch das Aufzeichnen der kinetischen Energien der Elektronen mittels eines Elektronenergieanalysators ist somit die Bestimmung der Bindungsenergien der Elektronen in der Probe möglich. Man erhält ein Elektronenspektrum, das quasi die Elektronenzustandsdichte der Probe abbildet.

Ein XPS-Spektrum kann eine Vielzahl von Strukturen aufweisen: Neben den elementspezifischen Photoemissions-Peaks aus den Rumpfniveaus und den Valenzbändern der Probe, können zudem Auger-Signale und sogenannte Shake-up- und Shake-off-Satelliten in XPS-Spektren auftreten. Letztere resultieren aus Zweielektronenprozessen, bei denen mit der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein anderes gebundenes Elektron definiert angeregt wird. Typischerweise treten bei π -konjugierten Verbindungen Shake-up-Satelliten mit einem

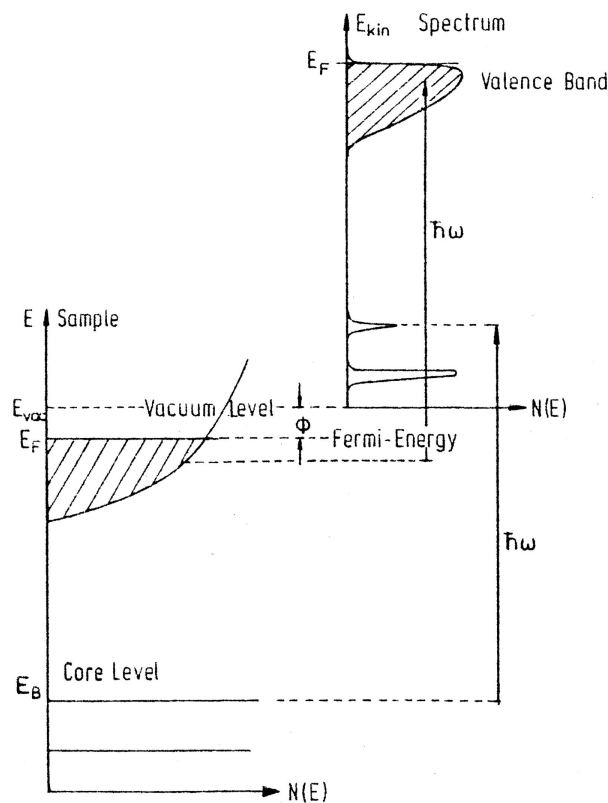


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem Festkörper und des Photoelektronenspektrums. $\hbar\omega$ stellt die Energie der Photonen dar (nach Hüfner [158]).

Energieverlust, der dem HOMO-LUMO-Übergang entspricht, auf. [158–160] Satelliten treten gewöhnlich aufgrund der Relaxation des elektronischen Systems nach der Bildung eines Rumpfloches auf. [161] Zudem werden im Allgemeinen Elektronenenergieverlust-Peaks in Metallen oder Halbleitern als Folge der Plasmonenanregung beobachtet. Zusätzlich ergibt sich durch Sekundärprozesse ein Untergrund im Spektrum, der zu niedrigen kinetischen Energien hin ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Die gemessene Bindungsenergie eines Elektrons bzw. die energetische Lage der XPS-Peaks (auch chemische Verschiebung genannt) wird im Allgemeinen sowohl durch statische (Anfangszustands-) Effekte, die die effektive Ladungsdichte am Ort der Photoemission widerspiegeln kann, als auch durch dynamische (Endzustands-)Effekte (z.B. Relaxation) beeinflusst. Zu den Relaxationsprozessen zählen beispielsweise die Abschirmung des Rumpfloches durch Polarisierung der Umgebung via π -Elektronen in aromatischen Molekülen oder die Abschirmung durch ein Metall-Substrat (z. B. im Falle von dünnen organischen Schichten auf Metall-Substraten). [158–160] Da infolge dieser Prozesse die elektronische Struktur des Moleküls beeinflusst bzw. verändert wird, kann daher das Koopmann'sche Theorem nicht mehr angewendet werden. Ob aber Relaxationsprozesse berücksichtigt werden müssen, hängt sehr stark von den Zeitkonstanten der ablaufenden Prozesse (Photoemissions-

prozess vs. Relaxationsprozess) ab. Da die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen (λ), welche in Abbildung 2.13 dargestellt ist, im interessierenden Energiebereich sehr gering ist (0,3-5 nm) [162–165], werden somit nur Elektronen aus oberflächennahen Bereichen der Probe (Informationstiefe: 3λ) detektiert. Dies führt zu der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Ausführliche Informationen zu dieser spektroskopischen Methode findet man in Referenz [158].

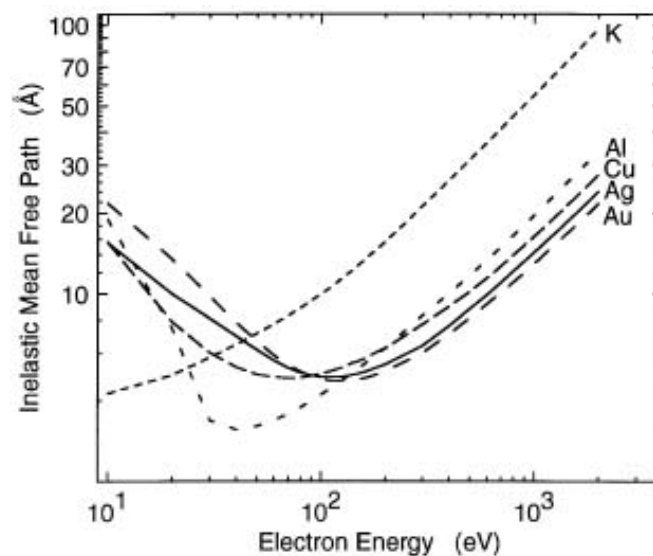


Abbildung 2.13: Berechnete inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie (nach Powell *et al.* [164]).

2.5.3 Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie

Die Analyse der kantennahen Feinstruktur der Röntgen-Absorption (auch: Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie, near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy, NEXAFS) liefert gegenüber der Photoelektronenspektroskopie zusätzlich Informationen über unbesetzte elektronische Zustände, Umgebungen eines speziellen chemischen Elements, Bindungseigenschaften, lokale Ladungsträgerverteilungen und über geometrische Eigenschaften der Probe (z. B. Orientierung von Molekülen). [166]

Wird durch elektromagnetische Strahlung ein Rumpfniveau-Elektronen angeregt und ist die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Ionisierungsenergie E_I des entsprechenden Rumpfniveaus, so wird das Elektron als Photoelektronen emittiert (analog zu XPS). Im Röntgen-Absorptionsspektrum spiegelt sich dies als Absorptionskante bei $h\nu=E_I$ wieder. Bei resonanten Bedingungen (Photonenenergie $h\nu=E_A$) ist die Anregung von Rumpfniveauelektronen in unbesetzte Orbitale möglich.

Betrachtet man nun beispielsweise organische π -konjugierte Moleküle, führt eine Anregung in ein π^* -Orbital zu einer sogenannten π^* -Resonanz im Spektrum. Da der π^* -Zustand unterhalb

des Vakuumniveaus E_{vak} liegt, hat der angeregte gebundene Zustand eine lange Lebensdauer und führt deshalb im Spektrum zu einer scharfen Absorptionslinie. Im Gegensatz dazu zeigt eine Anregung in den σ^* -Zustand, eine größere Linienbreite, da dieser ungebundene Zustand aufgrund seiner Lage oberhalb des Vakuumniveaus eine kürzere Lebensdauer besitzt.

Die Anregung beim NEXAFS-Prozess lässt ein Rumpfloch zurück, das im weiteren Verlauf durch Fluoreszenz oder einen Auger-Prozess zerfallen kann. Abbildung 2.14 veranschaulicht schematisch den NEXAFS-Prozess und die möglichen Folgeprozesse. Da bei den leichteren

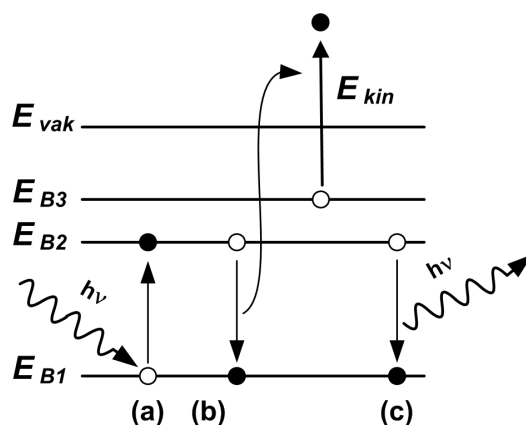


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des anregenden NEXAFS-Prozesses (a) und des anschließenden Zerfalls des Rumpfniveaulochs über einen Auger-Prozess (b) oder Fluoreszenz (c).

Elementen der Auger-Zerfall dominiert, liegt es in diesem Fall deshalb nahe, dessen Ausbeute („yield“) als Maß für die Absorption zu nutzen. Bei der Detektion der emittierten Augerelektronen unterscheidet man zwischen „Total Electron Yield“ (TEY), „Partial Electron Yield“ (PEY) und „Auger Electron Yield“ (AEY). [166] Da bei PEY die gestreuten niederenergetischen Elektronen, die zum Untergrund beitragen, herausgefiltert werden, ist das Signal-Rausch-Verhältnis in diesem Fall gegenüber des TEY besser. Beim AEY hingegen wird die Energieverteilung der detektierten Elektronen so begrenzt, dass nur die Intensität einer bestimmten Augerlinie als Maß für die Absorption dient. Für die Durchführung von NEXAFS-Experimenten wird eine Photonenquelle mit durchstimmbarer Photonenenergie und möglichst hoher Photonenenergieauflösung benötigt; diese Anforderung kann durch die Verwendung einer Synchrotron-Strahlungsquelle erfüllt werden.

Da die Intensitäten der NEXAFS-Resonanzen wechselseitig mit der Orientierung der Molekülorbitale zusammenhängen, kann dieser Aspekt der NEXAFS-Spektroskopie dazu dienen, molekulare Orientierung, d. h. den Winkel zwischen der molekularen Achse und der Substratenebene, direkt aus den Spektren zu berechnen. [166] Ausgangspunkt für die Berechnung der molekularen Orientierung bildet die quantenmechanische Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit σ_{if} vom Ausgangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$. Nach Fermis Goldener

Regel gilt:

$$\sigma_{if} \sim |\langle f | A \cdot \rho | i \rangle|^2 \delta(h\nu - E_A) \quad (2.6)$$

worin A für den Vektorpotenzialoperator, ρ für den Impulsoperator des elektromagnetischen Feldes, $h\nu$ für die anregende Photonenenergie und E_A für die Anregungsenergie steht. Ersetzt man das Vektorpotenzial durch $A = A_0 \cdot e \cdot \exp(ik \cdot r)$ mit k als Wellenvektor der einfallenden Photonen und e als deren Polarisationsvektor und verwendet man die Dipolnäherung (Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß im Vergleich zum untersuchten Volumen, d.h. $k \cdot r \ll 1$), ergibt sich das folgende Dipolmatrixelement:

$$\sigma_{if} \sim |\langle f | e \cdot \rho | i \rangle|^2 \quad (2.7)$$

Ein Übergang von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ ist nur dann möglich, wenn dieses Dipolmatrixelement von Null verschieden ist. Dies wird erreicht, wenn das Argument des Integrals einen totalsymmetrischen Anteil besitzt bzw. wenn das direkte Produkt der Charaktere (Γ) von $|i\rangle$ und $|f\rangle$ und $e \cdot \rho$ eine totalsymmetrische Komponente aufweist:

$$\Gamma(|f\rangle) \times \Gamma(e \cdot \rho) \times \Gamma(|i\rangle) = \text{totalsymmetrisch} \quad (2.8)$$

Der Übergang von einem σ - in ein π^* -Orbital ist nicht immer erlaubt, da der Anfangszustand $|i\rangle$ gerade Symmetrie und der Endzustand $|f\rangle$ ungerade Symmetrie besitzt.

Durch das Vorhandensein oder Fehlen von Resonanzen im NEXAFS-Spektrum kann somit, bei bekannter Polarisation (unter Annahme perfekter Polarisation) der Photonen und bekannten Orbitalen, auf die Orientierung von Molekülen geschlossen werden. Zur quantitativen Bestimmung der molekularen Orientierung, d. h. zur der Berechnung des Winkels α zwischen der Oberflächennormalen und dem Molekülorbital (in dieser Arbeit π^* -Resonanzen), kann folgende Formel benutzt werden [166, 167]:

$$\frac{1}{\tan^2 \alpha} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1-q}{\sin^2 \theta_{p.pol} - q \sin^2 \theta_{s.pol}} \right) \quad (2.9)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen der Propagationsrichtung des einfallenden Lichts und der Oberflächennormalen und q das Intensitätsverhältnis bestimmter NEXAFS-Resonanzen (π^* -Resonanzen) bei zwei verschiedenen Polarisierungen (s- und p-Polarisation).

2.5.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) ist neben der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) einer der wichtigsten Vertreter der Rastersondenmikroskopiearten. Das Rasterkraftmikroskop wurde 1986 von Binnig *et al.* [168] aus dem

STM entwickelt. Im Gegensatz zum STM können mittels AFM auch elektrisch nicht-leitende Probenoberflächen untersucht werden. Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops beruht auf dem Abrastern der Probenoberfläche durch eine sehr kleine, feine Spitze („tip“), die an einem freien Trägerarm („cantilever“) angebracht ist (vgl. Abbildung 2.15). [168, 169] Im idealen Fall, bei dem eine Wechselwirkung nur zwischen dem vordersten Atom der Spitze und einem Oberflächenatom der Probe (A) besteht, kann dies durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Je nach Beschaffenheit der zu untersuchenden Probenoberfläche können verschiedene Betriebsmodi (Non-contact-, Contact- und Tapping-Modus) für die Messung verwendet werden. [168, 169] Da im Rahmen dieser Arbeit Tapping-Mode-AFM-Messungen durchgeführt wurden, um die mechanische Belastung empfindlicher organischer Oberflächen zu reduzieren, wird im Folgenden diese Betriebsart kurz vorgestellt. Im dynamischen Modus (Tapping-Modus) wird über ein Piezoelement der Cantilever zu einer Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und über die zu untersuchende Oberfläche Zeile für Zeile gerastert. Durch Wechselwirkungen (d. h. aufgrund von attraktiven und repulsiven Kräfte) zwischen der Spitze und der Oberfläche wird der Cantilever ausgelenkt bzw. die Cantilever-Amplitude verändert. Ein fein fokussierter Laserstrahl, der auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird, wird von einem Photodetektor detektiert, sodass damit die Auslenkung des Cantilevers berechnet werden kann. Diese Information wird dann zu einem topographischen Bild verarbeitet.

Mittels AFM können Informationen über die Filmmorphologie, insbesondere Informationen zu

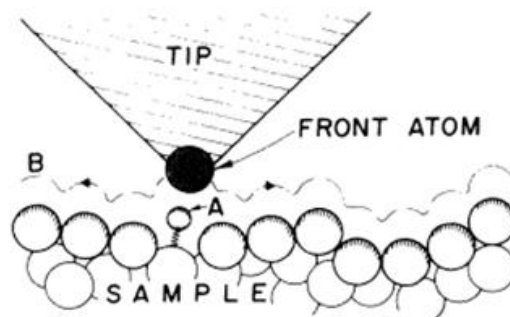


Abbildung 2.15: Arbeitsprinzip des AFMs: Die Spitze des Cantilevers rastert über die Oberfläche entlang der Kontur B (nach Binnig *et al.* [168]).

Größe und Struktur (z. B. Rauigkeiten), sowie ein dreidimensionales Bild der Oberflächentopographie erhalten werden. Die quadratische Rauigkeit oder RMS-Rauigkeit („root-mean-squared roughness“) ist definiert als:

$$\text{RMS} = r_{\text{RMS}} := \sqrt{\frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (z(x_i, y_j) - \langle z(x_i, y_j) \rangle)^2} \quad (2.10)$$

wobei n bzw. m die Anzahl der Messpunkte und $z(x_i, y_j)$ das Höhenprofil (zweidimensional) ist.

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die für die spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen notwendigen apparativen Aufbauten, Messverfahren und die dazugehörigen Datenauswertungsmethoden sowie die verschiedenen Vorgehensweisen bei der Probenpräparationen der organischen Dünnschichtsysteme erläutert.

3.1 Untersuchungsmethoden: Geräteaufbau, Messverfahren und Datenauswertung

3.1.1 Raman-Spektroskopie: Polarisationsabhängige Untersuchungen von dünnen TiOPc-Filmen und Pc-Einkristallen

Raman-Messungen an frisch präparierten Proben wurden in Rückstreugeometrie mit einem konfokal arbeitenden Raman-Spektrometer (LabRam HR 800, Horiba Jobin Yvon, Bensheim) aufgenommen. Dieses ist mit einem 1800 l/mm- und 600 l/mm-Gitter, einem Nd:YAG-Laser (532,14 nm), einem He-Ne-Laser (632,82 nm) und einem CCD-Detektor ausgestattet. Der Laserstrahl wurde mittels eines 100x-Objektivs (NA=0,9) auf die Probe fokussiert, sodass ein Strahlendurchmesser von ca. 1 μm resultierte. Die spektrale Auflösung betrug ca. 2 cm^{-1} . Um Strahlenschäden an der Probe zu vermeiden, wurde eine reduzierte Laserleistung (< 100 μW) verwendet. Polarisationsabhängige Raman-Spektren wurden sowohl in gekreuzter (I_{ij}) als auch in paralleler (I_{ii}) Polarisationskonfiguration bzgl. der einfallenden Polarisationsrichtung des Lasers aufgenommen. Die Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung war dabei parallel zur Richtung des beim Wachstum angelegten elektrischen Feldes ausgerichtet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Dünnschichtsysteme bzw. Einkristalle wurden auf Strahlungsschäden überprüft.

Die Analyse der Spektren wurde mit Hilfe kommerziell erhältlicher Software (Origin 7.5, Origin-Lab Corporation, Northampton, USA) durchgeführt. Raman-Intensitäten wurden nach Abzug einer linearen Basislinie ausgewertet und ggf. mit einem Voigtprofil angepasst.

Die Raman-Spektren im niederen Wellenzahlenbereich (Phononenbereich) der CoPc-Schichten sowie die mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommenen polarisationsabhängig-

igen Raman-Spektren von β -CuPc-Einkristallen wurden von Dr. T. V. Basova am Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russland, durchgeführt. Hierfür wurde ein Triplemate-SPEX Spektrometer verwendet, das mit einem Ar⁺-Laser (Leistung: 40 mW, Wellenlänge: 488 nm) ausgestattet ist.

3.1.2 Raman-Spektroskopie: Polarisationsabhängige Untersuchungen des Systems DIP/TiO₂(110)

Polarisationsabhängige Raman-Messungen des Systems DIP/TiO₂ wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Min. V. Presser am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt.

Hierfür wurde ein konfokal arbeitendes Raman-Spektrometer (Dilor Labram 2; jetzt Horiba Jobin Yvon, Bensheim) in der Rückstreugeometrie verwendet, welches mit einem 1800 l/mm-Gitter und einem externen Ar⁺-Laser (488 nm) ausgestattet ist. Mittels eines 50fachen Objektivs (NA=0,55) wurde der Laserstrahl auf die Probe fokussiert, sodass der Durchmesser des resultierenden Laserstrahls ca. 1 μ m betrug. Die Auflösung betrug ca. 1,7 cm^{-1} . Um Strahlungsschäden auf der Probe zu vermeiden, wurde eine Laserleistung von weniger als 1 mW verwendet. Zusätzlich wurden die Messzeiten auf wenige Sekunden reduziert und alle Dünnschichtsysteme wurden auf Strahlungsschäden überprüft.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Polarisations-Raman-Studien wurden verschiedene Vorgehensweisen angewandt:

1. Fester Aufbau für Polarisator und Analysator, wobei nur die Probe rotiert wurde (γ bezeichnet den Rotationswinkel der Probe um die Oberflächennormale)
2. Feste Analysator- und Probenposition, wobei die Position des Polarisators variiert wurde (δ bezeichnet die Polarisationsrichtung des Polarisators)

Bei der ersten Vorgehensweise wurden polarisationsabhängige Raman-Spektren sowohl in parallel als auch in gekreuzter Polarisationskonfiguration aufgenommen. Die Ergebnisse, die durch diese Vorgehensweise erhalten wurden, können direkt mit denen anderer Studien (z. B. [42, 170]) verglichen werden. Der Fehler in der Winkelbestimmung bei der Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale betrug $\pm 3\%$. Die Rotation der Polarisationsrichtung wurde mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens durchgeführt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die gleiche Probenposition untersucht wurde. Im Gegensatz dazu wurde im Falle der Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale eine andere Probenposition untersucht, da optische Achse und die Rotationsachse nicht miteinander übereinstimmen. Die Polarisationsrichtung des Polarisators konnte mit einem Fehler von $\pm 1\%$ mit Hilfe eines computergesteuerten Schrittmotors eingestellt werden. Für beide Vorgehensweisen, bei denen entweder die Polarisationsrichtung

des Polarisators bei gleichbleibender Analysatorstellung verändert worden ist oder die Probe um die Oberflächennormale rotiert wurde, war es somit nicht nötig Gitter-Charakteristiken (z.B. Intensitätsveränderungen aufgrund winkelabhängiger Reflektivitäten) zu korrigieren. Die Reproduzierbarkeit der Raman-Intensitäten betrug ca. $\pm 8\%$.

Die Analyse der Spektren wurde in Analogie mit der in Abschnitt 3.1.1 erläuterten Vorgehensweise durchgeführt.

3.1.3 Raman-Spektroskopie: In situ Untersuchungen des Wachstums von TiOPc- und CuPc-Dünnschichtsystemen

Die *in situ* Untersuchungen des Wachstums von TiOPc- und CuPc-Dünnschichtsystemen mittels Raman-Spektroskopie wurde im Arbeitskreis Prof. Dr. Dr. h. c. D. R. T. Zahn, Technische Universität Chemnitz, durchgeführt. Für die in Echtzeit durchgeführten Raman-Messungen war das UHV-System in einen *in situ* Raman-Aufbau, der sogenannten Macro-Konfiguration, integriert. In diesem Aufbau war die UHV-Kammer optisch mit dem Triple-Monochromator-Spektrometer (Dilor XY), das mit einem 1800 l/mm-Gitter ausgestattet ist, ausgerichtet. Dieser experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Resonante und nicht-resonante Raman-Spektren wurden mit einem Kr⁺-Laser (Coherent Innova 300) und einem Ar⁺-Laser (Coherent Innova 70), die Linien bei 647,1 nm (1,92 eV) bzw. 514,5 nm (2,41 eV) besitzen, aufgenommen. Die einfallende Laser-Strahlung (~ 60 -90 mW) wurde auf der Probenoberfläche zu einem Fleck, der einen Durchmesser von ca. 300 μm besitzt, fokussiert. Die Laserleistung war ausreichend gering, um nicht Veränderungen im organischen Dünnschichtsystem auszulösen. Dabei traf der Laserstrahl unter einem Winkel von ca. 30° (bezüglich der Oberflächennormalen) auf die Probenoberfläche; die gestreute Laser-Strahlung wurde mittels eines CCD-Detektors und des Triple-Monochromators aufgezeichnet. Wie aus der Halbwertsbreite der Laserlinie (verwendete Spaltbreite: 100 μm) bestimmt wurde, betrug die spektrale Auflösung 3,5 cm^{-1} . Raman-Messungen wurden unter Verwendung definierter Polarisationsrichtungen sowohl von einfallender als auch gestreuter Laserstrahlung aufgenommen. Die polarisationsabhängigen Raman-Spektren wurden nach der Porto-Notation [172] bezeichnet ($z(xx)z$ bezeichnet die parallele Polarisationskonfiguration). Um die Schichtdicken der Dünnschichtsysteme zu überprüfen, wurden spektroskopische Ellipsometrie-Messungen (SE-Messungen) an einem spektroskopischen Ellipsometer mit variablem Winkel (VASE, Woollam Co.) durchgeführt. Die SE-Messungen wurden im Bereich von 0,7 bis 4,5 eV (NIR-UV-VIS) mit Energieschritten von 0,02 eV aufgezeichnet. Die Intensitäten der Raman-Moden wurden nach Abzug einer linearen Basislinie mit einer Peak-Fitting-Analyse unter Verwendung von Voigt-Profilen bewertet.

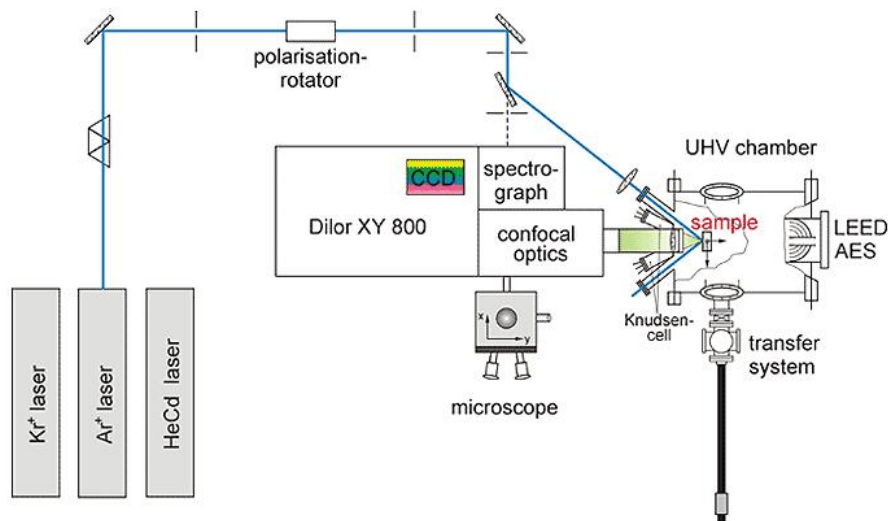


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der für die in-situ Untersuchungen verwendeten UHV-Kammer mit integriertem Raman-Spektrometer. [171]

3.1.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Experimente wurden in einem UHV-System (Analysekammer, Basisdruck ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar), welches mit einem „low energy electron diffraction“-System (LEED-System), einem „SPECS Phoibos 100“-Analysator und einer monochromatisierten Röntgenquelle (Focus 500, XR50M X-ray source, Al K_{α} =1486,74 eV) ausgestattet ist, durchgeführt. Übersichts-Spektren und Detail-Spektren wurden mit einer Passenergie von 30 eV bzw. 10 eV aufgenommen. Die Verwendung einer Passenergie von 10 eV führte zu einer experimentellen Auflösung von 450 meV. Alle Spektren wurden auf das $Ti2p_{3/2}$ -Signal bei 459,3 eV [173] des Substrates kalibriert. Die XPS-Spektren wurden unter Verwendung der Peak-Fitting-Software „Unifit“ [174] ausgewertet.

Die Berechnung der Schichtdicke d der mittels OMBD hergestellten organischen Schichten wurde zum einen unter Verwendung der Abschwächung des Substratsignals mit folgender Formel berechnet [175, 176]:

$$d = -\lambda \cdot \ln(I/I_0) \quad (3.1)$$

wobei I und I_0 die Intensitäten des Rumpfniveau-Peaks des reinen und frisch präparierten Substrats bzw. die Intensitäten des Rumpfniveau-Peaks des Substrats nach Bedampfen einer organischen Schicht sind. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen [162] ist durch λ gekennzeichnet.¹ Zum anderen erfolgte die Abschätzung der Schichtdicke mittels eines Schwingquartzes (Inficon). Alle Dünnschichtsysteme wurden auf Strahlungsschäden überprüft.

¹ Es sei angemerkt, dass die oben genannte Formel zur Berechnung bzw. Abschätzung der Schichtdicke strenggenommen ein Lagen-für-Lagen-Wachstum der organischen Schicht voraussetzt.

3.1.5 Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

Die Analyse der Feinstruktur der Röntgen-Absorptionskante (NEXAFS) bzw. die Durchführung von Nahkantenröntgenabsorption-Messungen wurden bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH (BESSY) an der Beamline „UE52-PGM“ und am Forschungszentrum Karlsruhe an der Anströmquelle (ANKA) an der Beamline „Wera“ durchgeführt. Die NEXAFS-Messungen der DIP-Dünnschichtsysteme auf $\text{TiO}_2(110)$ wurden an der Beamline „UE52-PGM“ (BESSY) durchgeführt, wohingegen die NEXAFS-Messungen der DIP-Dünnschichtsysteme auf polykristallinem Gold an der Beamline „Wera“ (ANKA) durchgeführt wurden.

Die Beamline UE52-PGM (BESSY) ist mit einem ebenen Gittermonochromator ausgestattet. Die Photonenenergie deckt einen Bereich von 100 bis 1500 eV ab, wobei eine Energieauflösung von $E/\Delta E = 10500$ bei 401 eV ($c_{ff}=10$, $10 \mu\text{m}$ Austrittsspalt) besteht. Die Hauptkammer (Basisdruck: $2 \cdot 10^{-10}$ mbar) war mit einer doppelten Standard-Röntgenquelle, einem SCIENTA R4000-Elektronenenergieanalysator und einem selbstgebaute Elektronen-Ausbeute-Detektor (PEY-Detektor) ausgestattet. Es wurden Messungen im streifenden Einfall mit p- und s-polarisierter Strahlung durchgeführt; die Bezeichnungen p- und s-Polarisation beziehen sich auf die Einfallsebene des Lichts. In Abbildung 3.2 ist die Geometrie dieser Experimente schematisch dargestellt.

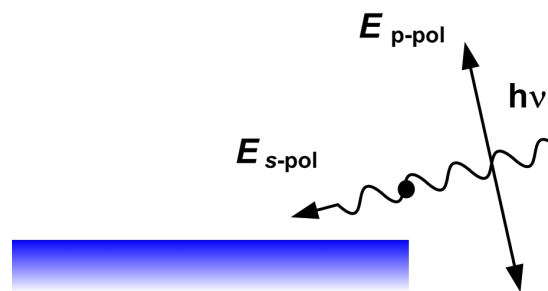


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der an der Beamline UE52-PGM (BESSY, Berlin) verwendeten Polarisationsgeometrie.

Die Beamline WERA (ANKA) stellte einen Photonenenergiebereich von 100 bis 1500 eV mit einer Energieauflösung $E/\Delta E$ von 10000 zur Verfügung. Die Hauptkammer (Analysekammer) war mit einem SCIENTA SES2002-Elektronenenergieanalysator ausgestattet. NEXAFS-Messungen wurden im „Partial-Electron-Yield“- (PEY)-Modus (Energieauflösung: $\sim 0,095$ eV, Polarisationsgrad $P = 0,95$) im streifendem ($\theta = 80^\circ$ und 70°) und normalem Einfall ($\theta = 0^\circ$) durchgeführt. Eine schematische Darstellung dieser Polarisationskonfigurationen ist in Abbildung 3.3 gegeben.

Aufgrund der Kohlenstoff-Verunreinigungen der optischen Bauteile des Monochromators in der Beamline, die zu stark strukturierten Transmissionen $I_0(h\nu)$ im Energiebereich der Kohlenstoff-K-Kante führten, wurden die Spektren der Probe unter Verwendung der Spektren des sauberen Substrats und mit Hilfe des Ringstromes (I_{Ring}) normalisiert. Die Vorgehensweise der Normalisierung wird in der Arbeit von Stöhr [166] näher ausgeführt. Der Probenbereich, der bestrahlt und daher untersucht wurde, betrug ca. $50 \times 100 \mu\text{m}^2$. Alle Dünnschichtsysteme wurden auf Strahlungsschäden überprüft.

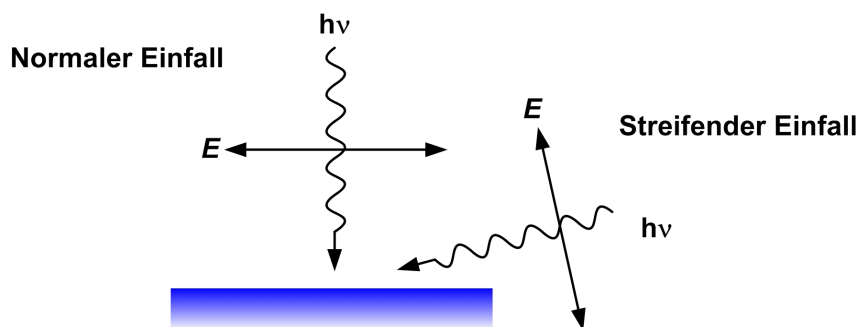


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der an der Beamline WERA (ANKA, Karlsruhe) verwendeten Polarisationsgeometrie

3.1.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Rasterkraftmikroskopie-(AFM)-Messungen wurden im Tapping-Modus unter Atmosphärenbedingungen mit einem Nanoscope IIIa Rastersondenmikroskop (Digital Instruments) durchgeführt.

3.1.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Messungen wurden am Institut für Angewandte Physik der Eberhard Karls Universität Tübingen von Herrn Dipl.-Phys. M. Häffner an einem Philips XL 30 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung zwischen 10 kV und 30 kV durchgeführt.

3.1.8 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen bzw. die Aufnahme von LEED-Bildern (low energy electron diffraction) wurde in der Analysenkammer (UHV, Basisdruck ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) an einem 4-Gitter-LEED-System mit der Bezeichnung „Spectra LEED“ der Firma Omicron Electronic GmbH durchgeführt.

3.1.9 Optische Absorptionsspektroskopie (UV/VIS)

Optische Absorptions-(UV/VIS)-Messungen wurden mit einem Lambda-9-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

3.1.10 Röntgen-Diffraktion (XRD)

Röntgen-Diffraktogramme wurden von Dr. T. V. Basova am Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russland, mit einem DRON-3M Diffraktometer unter Verwendung von Cu $K\alpha$ Strahlung aufgenommen.

3.2 Probenpräparation der organischen Dünnschichtsysteme

3.2.1 Präparation der Substrate

3.2.1.1 Präparation von $\text{TiO}_2(110)$

Der Rutil $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristall (Hersteller: PI-KEM Ltd, UK) wurde durch mehrere Zyklen jeweils bestehend aus mildem und kurzem Ar^+ -Ionen-Beschuss (sputtering, 500 V, 15-20 min., $1 \cdot 10^{-5}$ mbar) und anschließendem Tempern (annealing, ca. 15 min. bei ca. 830 K) im UHV behandelt. Dieses Präparationsverfahren (vgl. [177]) führte zu einer sauberen und wohldefinierten (1×1) -rekonstruierten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, deren XPS-Spektrum keine Spuren von Kontaminationen erkennen ließ. Die (1×1) -Rekonstruktion der Oberfläche wurde anhand von LEED-Bildern verifiziert. Abbildung 3.4 zeigt ein typisches LEED-Bild einer frisch präparierten Rutil $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, das in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen LEED-Daten [119, 178] ist.

Nach erfolgreicher Präparation wies das $\text{Ti}2p$ -Spektrum nur eine sehr kleine Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie auf, welche üblicherweise der Anwesenheit von Nichtstöchiometrie an der Oberfläche aufgrund von Sauerstoffleerstellen zugeschrieben wird. Abbildung 3.5 zeigt das $\text{Ti}2p$ -Spektrum einer frisch präparierten (1×1) - $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche sowie die einzelnen durch Peak-Fitting-Analyse ermittelten Komponenten. Der relative Anteil der Oberflächen-Sauerstoffleerstellen bzw. der Ti^{3+} -Komponente (in Bezug auf die Ti^{4+} -Komponente) betrug für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente 3-5 %. Die Präsenz von Sauerstoffleerstellen im Volumen äußerte sich durch einen hellen Blauschimmer des Einkristalls, der durch die mit diesen Defekten verbundenen Farbzentren nach mehreren Präparationszyklen zustande kam.

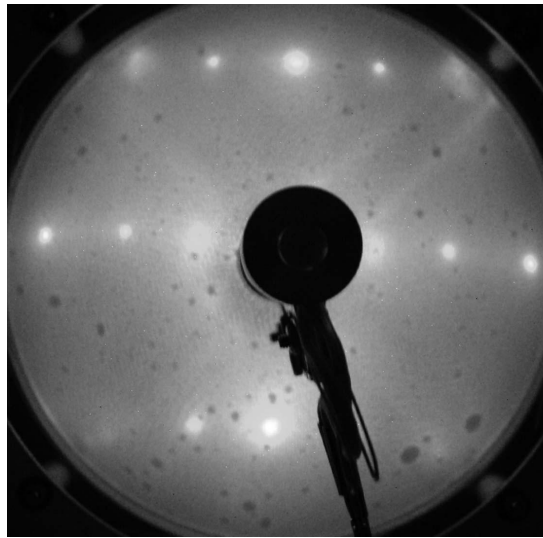


Abbildung 3.4: LEED-Bild (58 eV) einer frisch präparierten Rutil $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Struktureller Zustand der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche:

Die einzelnen Komponenten der in Abbildung 3.5 dargestellten Peak-Fitting-Analyse, die einige Rückschlüsse auf den strukturellen Zustand der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche liefern können, werden kurz in Tabelle 3.1 erläutert. Hierbei ist zu beachten, dass eine allgemein gehaltene Zuordnung unter Verwendung ausgewählter Literaturstellen [165, 173, 179–182] dargestellt ist. Die Bindungsenergien der Komponenten (2)-(8) stellen relative Bindungsenergien $E_{B,rel}$ bezüglich der Bindungsenergie von Komponente (1) dar.

Komponente	Bindungsenergie und Zuordnung
(1)	$E_{B,abs} = 459,3 \text{ eV}$; $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Peak [165, 173, 179]
(2)	$E_{B,rel} = \sim 1,6 \text{ eV}$; Oberflächenzustände des Titansesquioxides Ti_2O_3 (aufgrund einer partiellen Reduktion zu Ti_2O_3) [180, 181]
(3)	$E_{B,rel} = \sim 3 \text{ eV}$; Satellit, der der Bandlücke von TiO_2 entspricht [181]
(4)	$E_{B,rel} = \sim 5 \text{ eV}$; Satelliten-Struktur [179]
(5)	$E_{B,rel} = 5,8 \text{ eV}$; $\text{Ti}2p_{1/2}$ -Rumpfniveau-Peak (Spin-Bahn-Aufspaltung) [165, 173, 179]
(6)	$E_{B,rel} = \sim 13 \text{ eV}$; Shake-up-Satellit [179, 182]
(7)	$E_{B,rel} = \sim 19 \text{ eV}$; Verlustpeak (z.B. Plasmonenanregung) [179, 182]
(8)	$E_{B,rel} = -1,6 \text{ eV}$; Ti^{3+} -Komponente [173, 180]

Tabelle 3.1: Zuordnung der durch Peak-Fitting-Analyse ermittelten Komponenten im $\text{Ti}2p$ -Spektrum; $E_{B,abs}$ und $E_{B,rel}$ bezeichnen absolute bzw. relative Bindungsenergien.

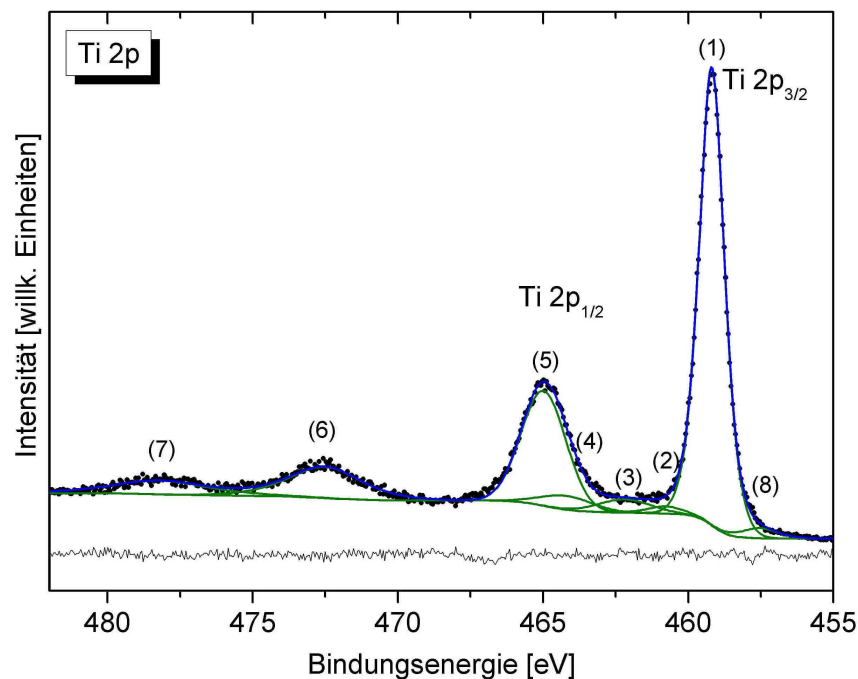


Abbildung 3.5: Ti2p-Rumpfelektronen-Spektrum mit Kennzeichnung der durch Peak-Fitting-Analyse ermittelten Komponenten: Der relative Anteil der Ti³⁺-Komponente beträgt 3-5 %.

3.2.1.2 Präparation von polykristallinem Gold

Polykristalline Goldfolie (Hersteller: Goodfellow, UK) wurde durch mehrere Zyklen jeweils bestehend aus mildem und kurzem Ar⁺-Ionen-Beschuss (sputtering, 600 V, 1·10⁻⁵ mbar, 30 min.) im UHV behandelt. Dieses Präparationsverfahren führte zu einer sauberen polykristallinen Goldoberfläche, deren XPS-Spektrum keine Spuren von Kontaminationen erkennen ließ.

3.2.1.3 Präparation von Gold-Elektroden auf Saphir-Substraten

Gold-Elektroden mit einer Dicke von 60-80 nm und einem Abstand von 100 μm wurden im UHV (Basisdruck: 2·10⁻¹⁰ mbar) mit einer Aufdampftrate von 10 Å/min auf einseitig polierten Saphir-(Al₂O₃(0001))-Substraten (Hersteller: CrysTec GmbH, Berlin) aufgedampft.

3.2.2 Präparation der organischen Filme

3.2.2.1 Allgemeines

Alle organischen Dünnschichtsysteme wurden mittels organischer Molekularstrahl-Deposition (OMBD) [17, 41] unter Verwendung streng kontrollierter Aufdampfbedingungen auf frisch präparierten und gut charakterisierten Substraten im UHV hergestellt.

Für die Herstellung dünner DIP-Filme wurden Aufdampfraten von 3 Å/min und eine Substrattemperatur von $T_{sub} = 300$ K oder 400 K verwendet. Es wurde durch Gradientensublimation gereinigtes Diindenoperylen-Pulver (Hersteller: Institut für PAH-Forschung, Greifenberg am Ammersee) verwendet.

Cobalt(II)phthalocyanin (CoPc)- und Hexadecafluorocobalt(II)phthalocyanin (CoPcF₁₆)-Dünnschichtsysteme wurden mit einer Aufdampfrate von 10 Å/min bei verschiedenen Substrattemperaturen (100 °C, 250 °C und 350 °C) auf einseitig polierten Saphir-Substraten (Al₂O₃(0001) (Hersteller: CrysTec GmbH, Berlin)) aufgedampft.

Die Überwachung der Aufdampfrate und die Berechnung der Schichtdicke wurde mit einem Schwingquarz (Hersteller: Inficon LH) durchgeführt. Ferner wurde - wenn möglich - die nominelle Schichtdicke anhand der Abschwächung des Substratsignals (Ti2p_{3/2} oder Au4f_{7/2}) nach Deposition der organischen Schicht berechnet und überprüft (siehe Abschnitt 3.1.4).

Die für die Herstellung der unterschiedlichen Dünnschichtsysteme notwendigen spezifischen Präparationsbedingungen, die von den oben genannten abweichen, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.2.2 Präparation der TiOPc-Schichten auf Gold-Elektroden auf Saphir

Dünne Filme von Titanyl(IV)phthalocyanin (Hersteller: Sigma-Aldrich) wurden mittels OMBD im UHV ($1 \cdot 10^{-9}$ mbar) unter streng kontrollierten Aufdampfbedingungen (Aufdampfrate: 10 Å/min, Substrattemperatur: 150 °C) hergestellt. Diese Substrattemperatur wurde gewählt, da bei Verwendung dieser Temperatur keine amorphen TiOPc-Filme wachsen. [82] Die nominelle Schichtdicke, die mit Hilfe eines Schwingquartzes bestimmt wurde, betrug nach dem Aufdampfen 20 nm. Das Anlegen einer elektrischen Spannung von 250 V an die Gold-Elektroden, welche einen Abstand von 100 µm besaßen, führte zu einem elektrischen Feld der Stärke 2,5 kV/mm. Die Messungen der Gleichspannung und des Stromes in der dünnen organischen Schicht während des Aufdampfprozesses wurden mit einer Gleichstromquelle und einem hochimpedanten Keithley-Elektrometer durchgeführt. Um den Einfluß eines Stromes innerhalb der dünnen organischen Schichten während der Deposition und dem Anlegen eines elektrischen Feldes so gering wie möglich zu halten, wurden nur dünne Filme (20 nm) untersucht. Der Strom, der während der Deposition gemessen wurde, betrug wenige pA.

Um sowohl Regionen, in denen keine elektrischen Felder während der Deposition anwesend waren, als auch Regionen, in denen elektrische Felder anwesend war, auf einer Probe untersuchen zu können, wurde eine spezielle Probengeometrie gewählt. Abbildung 3.6 zeigt schematisch die in diesen Experimenten verwendete Probengeometrie. Um die Einflüsse elektrischer Felder während des Wachstums auf die Dünnschichteigenschaften untersuchen zu können, wurden Raman-Spektren und AFM-Bilder von verschiedenen Regionen aufgenommen und miteinander verglichen (vgl. Abbildung 3.6, unten).

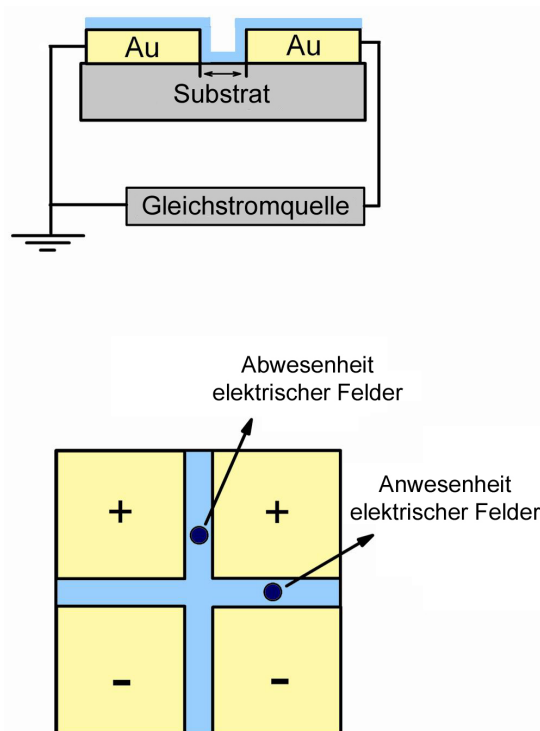


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des experimentellen Probenaufbaus in der Seitenansicht (oben) und in der Aufsicht (unten). Das Anlegen einer Gleichspannung (250 V) an die Gold-Elektroden (Abstand: 100 μm) führte zu einem elektrischen Feld der Stärke 2,5 kV/mm.

3.2.2.3 Präparation für die *in situ* Untersuchung des Wachstums von TiOPc-, CuPc- und Silber-Dünnschichtsystemen

Die *in situ* Untersuchungen und demnach auch die *in situ* Präparation der Pc- und Silber-Dünnschichtsysteme wurden im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. R. T. Zahn, Technische Universität Chemnitz, durchgeführt. Dünne Filme von CuPc und TiOPc wurden mittels OMBD auf Silizium (p-dotiert, (111) mit nativem Oxid) und auf polykristallinem Titandioxid (thermisch oxidiert) im UHV (Basisdruck: $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) aufgedampft. CuPc- und TiOPc-Pulver (Hersteller: Syntec GmbH bzw. Aldrich GmbH) wurden einige Stunden vor der Deposition im

UHV entgast. Beide organische Materialien wurden aus voneinander getrennten Knudsen-Zellen verdampft. Die Substrate wurden mittels Aceton, Isopropanol und deionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und unter einem Strom aus trockenem Stickstoff getrocknet. Die Dünnschicht-Deposition (Aufdampftrate) wurde sehr streng sowohl vor, während und nach dem Filmwachstum mittels eines Schwingquartzes, der in der Nähe der Substrate positioniert war, kontrolliert. Die Aufdampfraten betragen für die CuPc- (bzw. TiOPc) und Silber-Deposition $\sim 0,3-0,4$ nm/min bzw. $\sim 0,2$ nm/min. Die Schichtdicken wurden *ex situ* mittels spektroskopischer Ellipsometrie- und Alpha-Stepper-Messungen überprüft, um die Frequenzänderung des Schwingquartzes mit den Aufdampfraten zu korrelieren. Während des Filmwachstums wurden die Substrate bei Raumtemperatur gehalten.

3.2.2.4 Züchtung der CuPc-, CoPc- und NiPc-Einkristalle

Die Züchtung der Kupfer(II)phthalocyanin-(CuPc)-, Kobalt(II)phthalocyanin-(CoPc)- und Nickel(II)phthalocyanin-(NiPc)-Einkristalle wurde von Dr. T. V. Basova am Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russland, durchgeführt. Dabei wurden die Einkristalle von β -CuPc, β -NiPc und β -CoPc durch Gradientensublimation (10^{-3} Torr) in einer Quarz-Röhre bei 450°C an der heißen Zone hergestellt. Die Kristallstruktur der β -Pc-Einkristalle wurde mittels Röntgen-Diffraktion (XRD) verifiziert.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel, das nach den einzelnen themenspezifischen Untersuchungen untergliedert ist, werden die Ergebnisse der Untersuchungen der verschiedenen Diindenoperylen- und Metall-Phthalocyanin-Dünnschichtsysteme vorgestellt und diskutiert.

4.1 Diindenoperylen-Dünnschichtsysteme

4.1.1 Dünne Schichten von Diindenoperylen auf Titandioxid $\text{TiO}_2(110)$

4.1.1.1 Motivation

Wie in den einführenden Kapiteln gezeigt, können eine Vielzahl von Faktoren, wie beispielsweise die Präparationsparameter, das Substrat und/oder die Substratmorphologie, die Dünnschichteigenschaften der organischen Halbleiter und ihren Wachstumsprozess signifikant beeinflussen. Im folgenden Abschnitt wird unter Verwendung mehrerer spektroskopischer und mikroskopischer Methoden untersucht, welche Auswirkungen die in Abschnitt 3.2 erläuterten Präparationsbedingungen ($(1 \times 1)\text{-TiO}_2(110)$, $T_{\text{sub}}=300$ K, Aufdampfrate= $3 \text{ \AA}/\text{min}$) auf die Dünnschichteigenschaften von Diindenoperylen-Filmen auf $\text{TiO}_2(110)$ haben. Im Vordergrund stehen dabei die Untersuchungen der molekularen Vorzugsorientierung, der Bindungseigenschaften sowohl in der Monolage als auch in dickeren Filmen (Multilagen), sowie die Untersuchungen der elektronischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften. In folgendem Abschnitt wird zunächst das Filmwachstum von Diindenoperylen auf $\text{TiO}_2(110)$ unter den genannten Präparationsbedingungen vorgestellt und diskutiert.

4.1.1.2 Untersuchungen des Filmwachstums

Um das Filmwachstum von Diindenoperylen auf Rutil $\text{TiO}_2(110)$ bei Raumtemperatur unter den gegebenen Präparationsbedingungen (vgl. hierzu Abschnitt 3.2) zu untersuchen, wurden schichtdickenabhängige XPS-Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Rumpfniveau-Spektren sowohl des DIPs (C1s) als auch die des Substrats (Ti2p) während des Film-

wachstums aufgezeichnet. [49, 50, 175] Da jedoch im Falle von DIP-Filmen, deren Schichtdicken die Informationstiefe der Elektronen (3λ) übersteigt, die Intensität des C1s-Signals eine Sättigung erreichen kann und somit nicht mehr proportional zur abgeschiedenen Schichtdicke wäre, wurde die schichtdickenabhängige Abschwächung des Substratsignals (Ti2p-Rumpfniveau-Signal) ausgewertet und zur Bestimmung des Wachstumsmodus herangezogen.

In Abbildung 4.1 sind die Ti2p-Rumpfniveau-Spektren vor und nach der Deposition einer nominell 91 Å dicken DIP-Schicht wiedergegeben. Unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen (kinetische Energie der Elektronen = 1000 eV, senkrechte Emission) ist die inelastische mittlere freie Weglänge (λ) der Ti2p-Elektronen ungefähr 23 Å. [162] Obwohl die Informationstiefe ($3\lambda = 69$ Å) kleiner als die Filmdicke ($d = 91$ Å) ist, ist im XPS-Spektrum das Substratsignal nach der Deposition der organischen Schicht immer noch deutlich sichtbar. Aufgrund dieser Beobachtungen kann daher ein perfektes Lagen-für-Lagen-Wachstums (Frank-van-der-Merve-Wachstum) ausgeschlossen werden. Daher wird ein durch Inselbildung charakterisiertes Wachstum vermutet. Das Stranski-Krastanov-Wachstum (Lagen-und-Insel-Wachstum) oder das Volmer-Weber-Wachstum (Insel-Wachstum) würden diese Bedingung erfüllen.

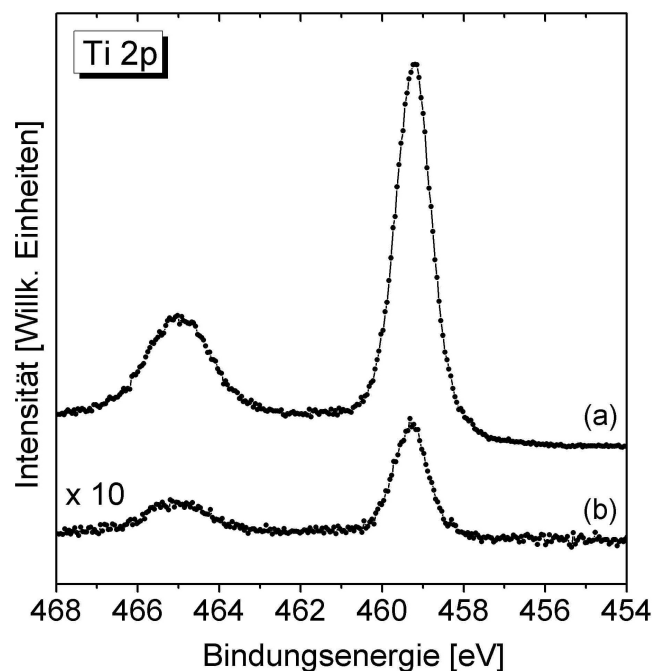


Abbildung 4.1: Ti2p-Rumpfniveau-Spektrum von (a) einer frisch präparierten (1×1)-TiO₂(110)-Oberfläche und (b) einer (1×1)-TiO₂(110) Oberfläche nach der Deposition einer nominell 91 Å dicken DIP-Schicht.

Um nun zwischen einem Stranski-Krastanov- und einem Volmer-Weber-Wachstum unterscheiden zu können, ist es notwendig den Verlauf der Abschwächung des Substratsignals detaillierter zu untersuchen. Abbildung 4.2a zeigt den Verlauf der Ti2p_{3/2}-Rumpfniveau-Signalintensitäten

als Funktion der abgeschiedenen Schichtdicken, die anhand der XPS-Intensitäten berechnet wurden. Die Intensitäten der $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signale wurden dabei durch Peak-Fitting-Analyse ermittelt. Wie deutlich zu erkennen ist, nehmen die $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signalintensitäten mit zunehmender Schichtdicke stark ab. Bei einer DIP-Schichtdicke von ca. 91 Å ist ihre Intensität sehr gering. Die anfängliche starke Abnahme der Intensität spricht für ein Lagen-für-Lagen-Wachstum des DIP-Films auf $TiO_2(110)$ in einer frühen Wachstumsphase. Da jedoch in dicken Schichten (~ 100 Å), deren Dicke größer als die Informationstiefe (69 Å) ist, das Substrat-signal immer noch deutlich detektierbar bleibt, ist dies ein Hinweis auf eine in einer späteren Filmwachstumsphase stattfindende Inselbildung. Folglich deuten diese Beobachtungen auf ein SK-Wachstum von DIP auf $TiO_2(110)$ hin.

Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde ebenfalls die Abnahme der $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signalintensitäten als Funktion der anhand von Schwingquartzdaten (QMB, quartz crystal microbalance) berechneten Filmdicke analysiert (vgl. Abbildung 4.2b). Wie auch in Abbildung 4.2a zu erkennen ist, ist deutlich eine starke Abnahme der $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signalintensitäten mit zunehmender Schichtdicke erkennbar. Da im Allgemeinen die Berechnung der Schichtdicke mit Hilfe des Schwingquartzes beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Haftkoeffizienten und Desorptionsprozesse fehlerbehaftet ist, ist eine größere Streuung der Intensitäten vorhanden. Dennoch gleicht der generelle Trend deutlich erkennbar dem zuvor gezeigten. Infolgedessen ist das SK-Wachstum mit einer analogen Argumentationskette, wie sie im Zusammenhang der Diskussion von Abbildung 4.2a geführt wurde, erklärbar.

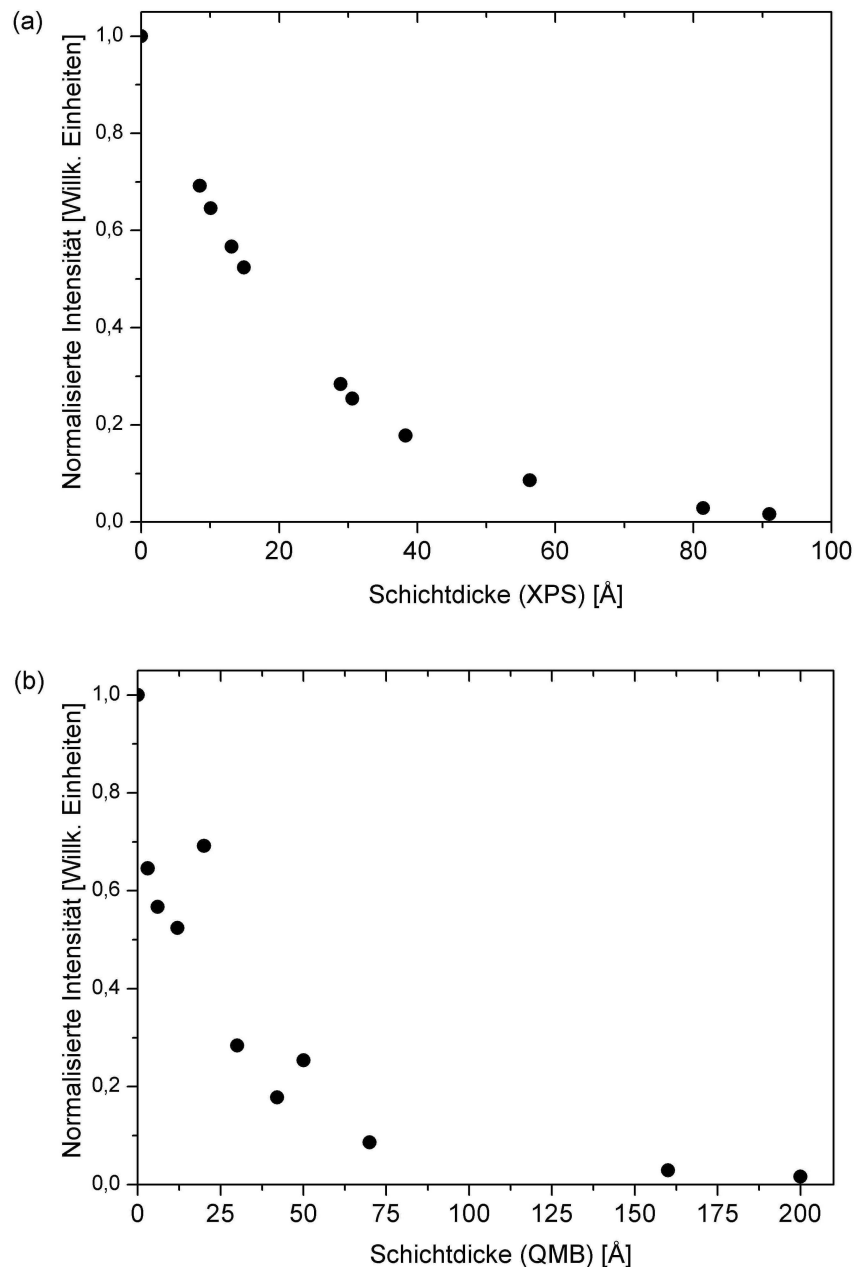


Abbildung 4.2: Verlauf des $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus-Signals als Funktion der abgeschiedenen DIP-Schichtdicke, berechnet anhand von XPS-Intensitäten des Substratsignals (a) und anhand der Schwingquartz-Daten (QMB)(b).

Zur Verdeutlichung, dass es sich im Falle des Systems $DIP/TiO_2(110)$ unter den gegebenen Präparationsbedingungen um ein SK-Wachstum handelt, wurden die $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signalintensitäten auf einer logarithmischen Skala als Funktion der Schichtdicke dargestellt (vgl. Abbildung 4.3). Die Abklingkurve des $Ti2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Signals in Abbildung 4.3 weist deutlich zwei verschiedene Bereiche auf, in denen die Regressionsgeraden unterschiedliche Steigungen besitzen. Das Vorhandensein dieses charakteristischen Knickpunkts und die stär-

kere Intensitätsabnahme bei einer kleiner Änderung der Schichtdicke im Anfangsstadium des Wachstums deuten auf ein SK-Wachstum hin. [50] Dieser Wachstumsmodus ist durch eine anfängliche Bildung von Lagen, d. h. einer SK-Schicht, auf denen sich nach wenigen Monolagen Inseln bilden, gekennzeichnet. [50] Zu welchem Zeitpunkt der Wechsel der Wachstumsmodi auftritt, wird dabei durch die kritische Schichtdicke angegeben. Im Falle des Wachstum von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ bei Raumtemperatur liegt die kritische Schichtdicke bei $\sim 70 \text{ \AA}$ (ca. 3-4 Monolagen, ML)¹.

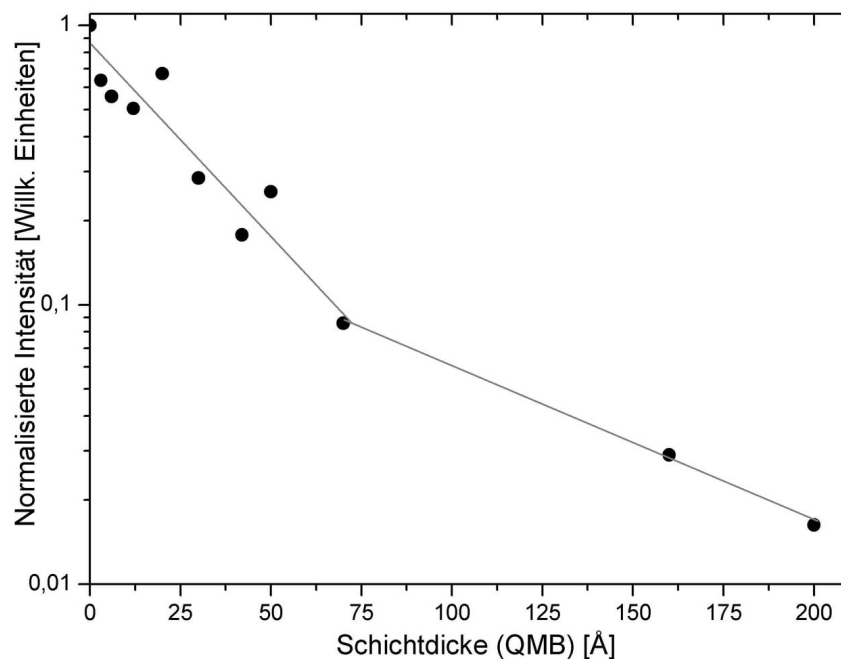


Abbildung 4.3: Verlauf des $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus-Signals als Funktion der abgeschiedenen DIP-Schichtdicke, berechnet anhand von Schwingquartz-Daten (OMB).

Wie bereits erwähnt, kann die anfängliche Bildung von Lagen in einer frühen Wachstumsphase des SK-Wachstums mit der Lagenbildung bei einem Volmer-Weber-Wachstum verglichen werden. Unter der Annahme einer monotonen Abnahme der Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat findet das Volmer-Weber-Wachstum statt solange die Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat größer ist als die der intermolekularen Wechselwirkungen. [50] Das „Abbrechen“ des anfänglichen Lagen-für-Lagen-Wachstums liegt in vielen Faktoren begründet, wobei grundsätzlich jeder Faktor, der die für das Lagen-Wachstum charakteristische monotone Abnahme der Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat stört, dafür verantwortlich gemacht werden kann. [50]

Wie bereits in Abschnitt 2.2 gezeigt, werden die verschiedenen Wachstumsmodi durch die relativen Stärken der intermolekularen (Molekül-Molekül) und Substrat-Molekül-Wechselwirkungen

¹Unter der Annahme stehender DIP-Moleküle.

bestimmt. Zudem bestimmen geometrische und elektronische Eigenschaften und Strukturen der Übergangsschicht die Wechselwirkung mit den darauffolgenden Schichten (Multilagenn). Beispielsweise könnten in dem System DIP/TiO₂(110) die molekularen Orientierungen innerhalb der SK-Schicht, welche durch das stark anisotrope TiO₂(110)-Substrat beeinflusst werden, nicht fortgeführt werden, um eine molekulare Orientierung - wie sie beispielsweise in DIP-Einkristallen vorliegt [112] - entstehen zu lassen. Folglich könnte eine hohe freie Energie der SK-Schicht eine darauffolgende Inselbildung begünstigen, in der die Ausbildung einer günstigen molekularen Anordnung zu einer Minimierung der Energie führt. Da das Substrat einen erheblichen Einfluss auf die anfängliche Lagenbildung haben kann [50], ist es möglich, dass die kritische Schichtdicke bzw. die SK-Schicht einen Bereich von mehreren Angström umfasst und nicht exakt abgegrenzt werden kann.

Detaillierte Untersuchungen von unterschiedlichen organischen Dünnschichtsystemen, wie beispielsweise Perylene auf Cu(110) und Au(111) [176], PTCDA auf Ag(111) [26] oder von metallfreiem Phthalocyanin (H₂Pc) auf Ag(111) und Ni₃Al [23] belegen, dass das organische Filmwachstum via eines SK-Wachstums vor allem erheblich durch die Art des Substrates, die Präparationsbedingungen und die daraus resultierenden relativen Verhältnisse der Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen beeinflusst werden kann. Nachdem nun das Wachstum von DIP auf TiO₂(110) bei Raumtemperatur unter den in Abschnitt 3.2 genannten Präparationsbedingungen charakterisiert worden ist, ist es von Interesse sowohl die morphologischen und strukturellen Eigenschaften des Substrats und der organischen Dünnschicht, die Eigenschaften der Übergangsschicht als auch die Dünnschichteigenschaften der DIP-Schicht inklusive der molekularen Vorzugsorientierung genauer zu untersuchen.

4.1.1.3 NEXAFS-Untersuchungen

Um Informationen über unbesetzte Zustände, Ladungsdichteverteilungen innerhalb des Moleküls, molekulare Vorzugsorientierungen und Bindungszustände zu erhalten, wurden schichtdickenabhängige NEXAFS-Messungen an DIP-Dünnschichtsystemen auf TiO₂(110) durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.1.1.3.1 Molekulare Vorzugsorientierung von DIP auf TiO₂(110) Wie bereits in Abschnitt 2.5.3 erwähnt, ist es möglich direkt aus NEXAFS-Messungen die molekulare Vorzugsorientierung, d. h. den Winkel zwischen der molekularen Achse der DIP-Moleküle und der Substratebene, zu ermitteln, da die Intensitäten der NEXAFS-Resonanzen wechselseitig mit der molekularen Orientierung zusammenhängen. [166, 167, 183] Um jedoch die molekulare Orientierung von DIP-Molekülen quantitativ zu bestimmen, ist es unabdingbar zuvor die wichtigsten Charakteristika des NEXAFS-Spektrums von DIP zuzuordnen. Aus diesem Grund wird nun im Folgenden detailliert auf die Zuordnung der NEXAFS-Resonanzen eingegangen.

Abbildung 4.4 zeigt NEXAFS-Spektren (Kohlenstoff-K-Absorptionskante) für nominell 3, 7 und 24 Å dicke DIP-Filme auf $\text{TiO}_2(110)$, die im streifenden Einfall sowohl in p-Polarisation (schwarze Kurven) als auch in s-Polarisation (graue Kurven) aufgenommen wurden. Die im NEXAFS-Experiment vorliegende Geometrie mit den Polarisationskonfigurationen wurde bereits in Abschnitt 3.1.5 gezeigt. Die gepunktete Linie in den Abbildungen trennt zwei wichtige Gruppen von Resonanzen, in denen überwiegend Anregungen in π^* -Orbitale (< 290 eV) oder σ^* -Orbitale (> 290 eV) lokalisiert sind. [24, 101, 184] Durch den Vergleich mit NEXAFS-Spektren von Perylen-Einkristallen [184] können die Peaks (1) und (2) in Abbildung 4.4 hauptsächlich den Übergängen aus den $\text{C}1s$ -Zuständen in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale, die einen C=C-Charakter aufweisen, zugeschrieben werden. Die Peaks (3) und (4) (vgl. Abbildung 4.4) sind überwiegend durch Beiträge von $\sigma^*(\text{C-H})$ - und $\pi^*(\text{C=C})$ -Übergängen gekennzeichnet, wohingegen der Peak (5) aus Beiträgen von Übergängen in σ^* -Orbitale (C-C) und „Shake-up“-Beiträgen ($\pi \rightarrow \pi^*$) zusammengesetzt ist. Die Zuordnung im σ^* -Bereich ist aufgrund von nicht eindeutigen Zuordnungen der Resonanzen, der breiten Strukturen und dem Untergrund nach der Absorptionskante nicht sehr zuverlässig. [184] Diese Zuordnungen der wichtigsten Merkmale der NEXAFS-Spektren von DIP können auch durch Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen der elektronischen Struktur von DIP unterstützt werden. [101] Auf Grundlage dieser theoretischen Berechnungen wurde die Resonanz bei ~ 284 eV der Anregung in LUMO-Orbitale zugeordnet, währenddessen dem intensiven Peak bei $\sim 285,5$ eV Beiträge von Anregungen in LUMO+1, +2, +3 und +4 Zustände zugeordnet worden sind. [101]

Es ist zu beachten, dass NEXAFS-Spektren von (kristallinen) Festkörpern und somit auch diejenigen von dünnen Schichten sich aufgrund verschiedener (Festkörper-)Effekte, wie intermolekulare Wechselwirkungen, chemische Bindungen und/oder veränderte Bindungszustände, in ihren Feinstrukturen unterscheiden können. [166, 184–187] Demnach kann die Interpretation eines durch Festkörpereffekte beeinflussten Bereichs hinsichtlich der molekularen Vorzugsorientierung erschwert werden. Anhand des direkten Vergleichs von hochaufgelösten NEXAFS-Spektren von Naphthalen und deuteriertem Naphthalen sowohl im gasförmigen als auch im kondensierten Zustand (dünne kristalline Schichten) konnte gezeigt werden, wie sich Festkörpereffekte in den verschiedenen Regionen der NEXAFS-Resonanzen äußern [185]: Aufgrund von intermolekularen π - π -Wechselwirkungen im kondensierten Zustand und wegen einer Delokalisation der darin involvierten Orbitale im Endzustand (final state orbitals), wurde eine energetische Verschiebung der π^* -Resonanzen beobachtet.

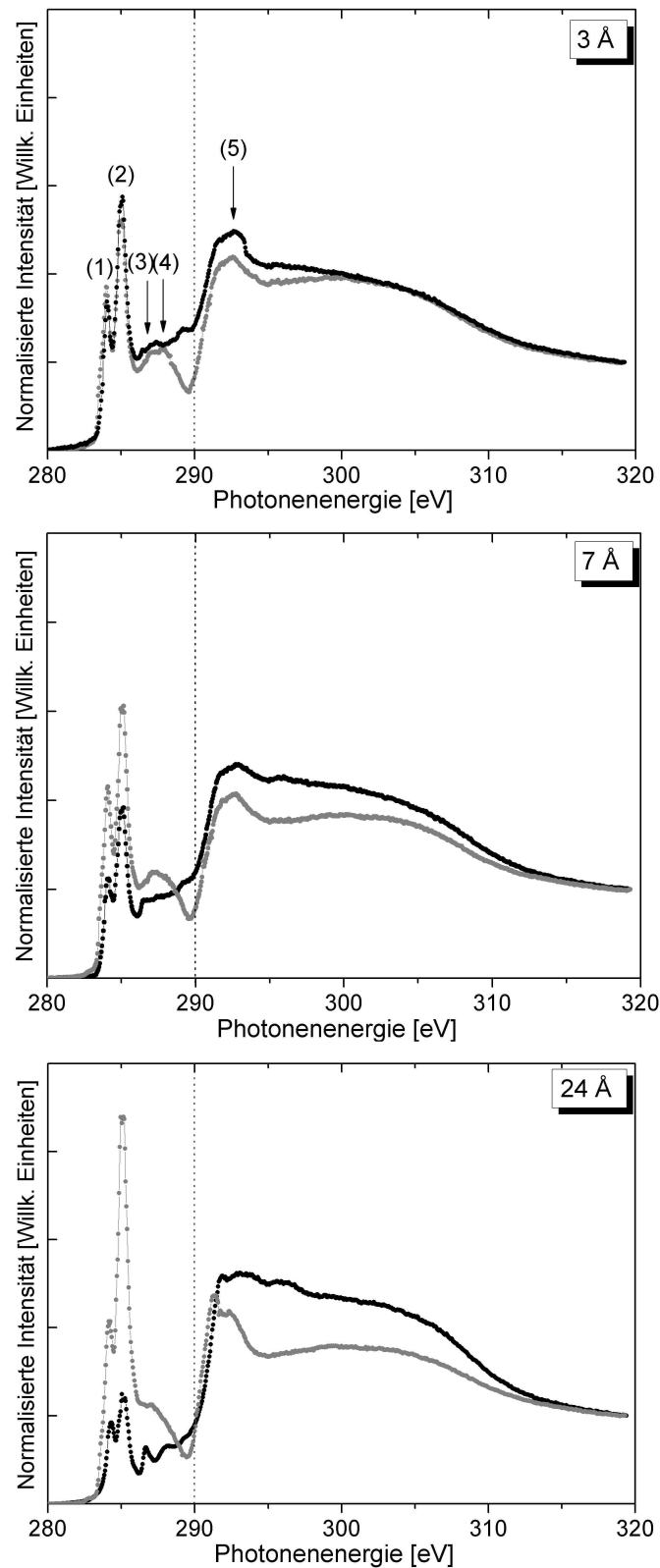


Abbildung 4.4: C1s-NEXAFS-Spektren von 3, 7 und 24 Å dicken DIP-Filmen auf $\text{TiO}_2(110)$, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden. Die Spektren wurden im streifenden Einfall in p-Polarisation (schwarze Kurven) und s-Polarisation (graue Kurven) aufgenommen. Die im NEXAFS-Experiment vorliegende Geometrie ist in Abschnitt 3.1.5 gezeigt.

Die auffälligsten Unterschiede in den NEXAFS-Spektren von kondensierten Molekülen im Vergleich zu Molekülen im gasförmigen Zustand wurden jedoch in der σ^* -Region, dessen Resonanzen überwiegend einen ausgeprägten Rydberg-Charakter aufweisen können, beobachtet. Die Verringerung der Intensität (quenchen) der Rydberg-Resonanzen in dieser Region konnte unter Berücksichtigung der eben beschriebenen energetischen Verschiebungen der π^* -Resonanzen nicht durch eine reine van-der-Waals-Wechselwirkung sondern vielmehr durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen erklärt werden. Da der Bereich der σ^* -Resonanzen wegen seines gemischten Charakters (beispielsweise σ^* - und Rydberg-Charakter), wie eben erwähnt, durch Festkörpereffekt erheblich beeinflusst werden kann und teilweise keine eindeutige Zuordnung dieser Resonanzen vorhanden ist, ist die Interpretation dieses Bereichs des NEXAFS-Spektrums hinsichtlich der molekularen Vorzugsorientierung äußerst diffizil. Daher werden im Folgenden die NEXAFS-Spektren anhand des scharfen Peaks (2) diskutiert und analysiert.

Das NEXAFS-Spektrum des 3 Å dicken DIP-Films auf $\text{TiO}_2(110)$ in Abbildung 4.4 zeigt, dass der Peak (2) recht insensitive gegenüber einem Wechsel der Polarisation der einfallenden Strahlung ist. Dies ist ebenfalls der Fall für das NEXAFS-Spektrum der 7 Å dicken DIP-Schicht. Im Gegensatz dazu zeigt das NEXAFS-Spektrum der 24 Å dicken DIP-Schicht auf $\text{TiO}_2(110)$ einen stark ausgeprägten Dichroismus (vgl. Abbildung 4.4). Dieser Dichroismus spiegelt die molekulare Orientierung wieder. Die Berechnung des Kippwinkels der DIP-Moleküle, d.h. des Winkels zwischen der molekularen Achse der DIP-Moleküle und der Substratebene, nach Gleichung 2.9 in Abschnitt 2.5.3 [167] zeigt, dass im Falle der 24 Å dicken Schicht, die Moleküle einen Kippwinkel von 74° aufweisen. Im Gegensatz dazu wird im Falle dünner Filme (3 und 7 Å) ein Kippwinkel von 50° berechnet. Dies deutet darauf hin, dass in dickeren Filmen (> 24 Å) die DIP-Moleküle eine starke Tendenz aufweisen sich in einer stehenden Position anzuordnen, in der die lange molekulare Achse (x-Achse) aus der Substratebene heraussteht und sich tendenziell zur Oberflächennormalen hin ausrichtet.

Um diese molekulare Vorzugsorientierung der DIP-Moleküle innerhalb der dickeren Filme auf $\text{TiO}_2(110)$ (>24 Å) zu überprüfen, wurden zusätzlich Röntgen-Reflektivitäts-Messungen durchgeführt.² Diese Untersuchungen ergaben, dass überwiegend stehende DIP-Moleküle (σ -Phase) innerhalb der Schicht vorliegen und bestätigen somit qualitativ die aus den NEXAFS-Spektren berechnete molekulare Vorzugsorientierung. Darüberhinaus ließen die Röntgen-Reflektivitäts-Messungen erkennen, dass auch ein kleiner Teil liegender Moleküle (λ -Phase) koexistiert. [34] Da die Filmstruktur im Monolagenbereich hinsichtlich der molekularen Vorzugsorientierung jedoch komplex ist, kann die aus den NEXAFS-Messungen berechnete molekulare Orientierung

²Die Röntgen-Reflektivitäts-Messungen („X-ray reflectivity“) wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Schreiber am Institut für Angewandte Physik der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt und im Rahmen einer Kooperation veröffentlicht (siehe hierzu [34]).

(Kippwinkel = 50°) durch verschiedene Situationen erklärt werden.³ Daher könnte (i) der Kippwinkel von 50° der realen molekularen Orientierung entsprechen, (ii) die Monolage ungeordnet sein (da dieser experimentell ermittelte Winkel nahezu dem magischen Winkel ($54,7^\circ$) entspricht) oder (iii) der Film aus kleinen Domänen, die jeweils eine andere molekulare Vorzugsorientierung besitzen, zusammengesetzt sein.

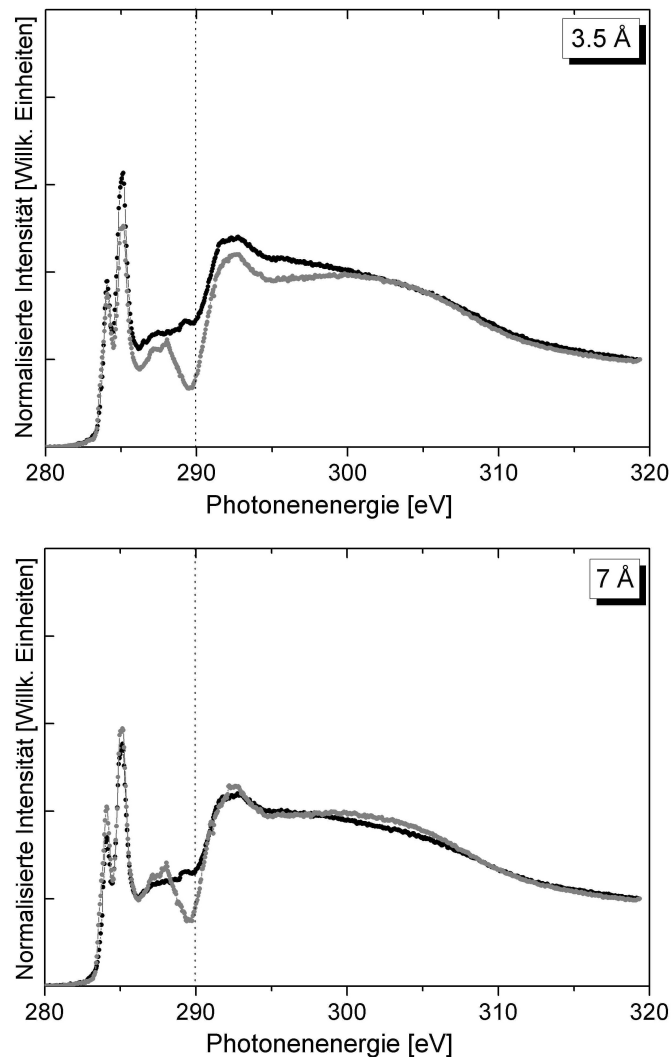


Abbildung 4.5: C1s-NEXAFS-Spektren von 3,5 und 7 Å dicken DIP-Filmen auf $\text{TiO}_2(110)$, die bei einer Substrattemperatur von 400 K hergestellt wurden. Die Spektren wurden im streifenden Einfall in p-Polarisation (schwarze Kurven) und s-Polarisation (graue Kurven) aufgenommen.

NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen (3,5 und 7 Å), die bei einer Substrattemperatur von 400 K hergestellt wurden (vgl. Abbildung 4.5), weisen keinen signifikanten Dichroismus auf. Der berechnete Kippwinkel der Molekülebene beträgt in beiden Fällen $\sim 50^\circ$. Da sich die molekula-

³In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass dieses Standard-NEXAFS-Experiment über den Bereich der mit der Synchrotronstrahlung bestrahlten Fläche ($50 \times 100 \mu\text{m}^2$) mittelt.

re Organisation, d.h. die molekulare Vorzugsorientierung, nicht durch eine erhöhte Substrattemperatur und daher nicht durch eine unterschiedliche Nukleationswahrscheinlichkeit und -energie für den Wachstumsprozess unter diesen Präparationsbedingungen beeinflussen lässt (vgl. Referenz [36]), kann angenommen werden, dass vielmehr die Einflussnahme der Rutil $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche dafür verantwortlich gemacht werden kann.

4.1.1.3.2 Informationen über Bindungszustände Die genaue Untersuchung der Feinstruktur der NEXAFS-Spektren kann, wie in vorherigem Abschnitt erwähnt, beispielsweise Hinweise über die Bindungszustände (z. B. Chemisorption oder Physisorption) geben. Durch den Vergleich der NEXAFS-Spektren von dünnen Filmen (Monolagen) mit denen von dicken Filmen (Multilagen) - sowohl im Falle für die bei Raumtemperatur (Abbildung 4.4) als auch bei 400 K präparierten Filme (Abbildung 4.5) - kann das Auftreten einer chemischen Bindung in der Monolage von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ ausgeschlossen werden, da keine Verbreiterungen oder Intensitätsverminderungen des Peaks (2) zu beobachten sind. Wäre eine chemische Bindung in der Monolage vorhanden, würde das NEXAFS-Spektrum der Monolage Veränderungen bzw. Intensitätsabnahmen der Peaks in der π^* -Region aufweisen. Im Falle einer reinen Van-der-Waals-Bindung zwischen Substrat und Molekül würde eine solche Intensitätsabnahme der π^* -Resonanzen nicht beobachtet, da die π^* -Orbitale, wie beispielsweise LUMO und LUMO+1, nicht involviert sind. Demzufolge hat die reine Van-der-Waals-Bindung zwischen Substrat und Adsorbat keine Auswirkungen auf die Übergänge der C1s-Elektronen in diese Orbitale. Ferner kann eine energetische Verschiebung der π^* -Resonanzen beim Vergleich der NEXAFS-Spektren der Monolage mit dem der dickeren Schicht nicht beobachtet werden. Eine solche energetische Verschiebung der π^* -Orbitale kann auftreten, sobald die darin involvierten Orbitale an einer chemischen Bindung beteiligt sind. [166, 188] Da jedoch ein solches Verhalten nicht beobachtet wird, kann eine chemische Bindung von Diindenoperylen auf $\text{TiO}_2(110)$ ausgeschlossen werden. Folglich kann eine chemische Bindung als Ursache für die beobachteten strukturellen Unterschiede in der Monolage ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung impliziert, dass die Wechselwirkung zwischen dem π -System des DIP-Moleküls und der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche schwach ist (Van-der-Waals-Wechselwirkung).

Theoretische DFT-Rechnungen, die mit π -konjugierten organischen Systemen, wie Benzol, Pyridin und deren Derivaten, durchgeführt worden sind, zeigen, dass bei diesen Molekülen die Möglichkeit besteht, sowohl in aufrechter Stellung als auch in liegender Position auf $\text{TiO}_2(110)$ als Substrat adsorbiert zu werden. [114, 189] Dabei können beide molekulare Orientierungen bzw. Konfigurationen gleichzeitig auftreten. Bei der hochanisotropen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, die durch parallel verlaufende Reihen aus Ti-Atomen entlang der [001]-Richtung charakterisiert ist, die sich wiederum mit Reihen aus verbrückenden Sauerstoff-Atomen abwechseln, ragen die O-Atome aus der Oberflächenebene heraus und dominieren so die Oberflächentopographie des Substrats. [114] Insbesondere für Pyridin ist die stabilste Konfiguration diejenige, in der die

Moleküle eine stehende Orientierung einnehmen, wobei das C-Atom mit den verbrückenden O-Atomen über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirkt. [189] Im Gegensatz dazu findet man bevorzugt entlang der [001]-Richtung liegende Moleküle. Auch in diesem Fall ist keine echte chemische Bindung vorhanden. Bei dieser Adsorption spielen vielmehr Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle, die dazu führen, dass die Moleküle eine hohe Mobilität besitzen.

Im Falle von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ kann daher die Vermutung ausgesprochen werden, dass eine analoge Situation vorliegt: Die Sauerstoffleerstellen zwingen einen Teil der Moleküle auf der Oberfläche in einer stehenden Konfiguration zu adsorbieren, während ein anderer Teil flach auf dem Substrat liegt und sich frei entlang der [001]-Richtung bewegen kann, so wie es im Fall von Pyridin und Acenen beobachtet wurde. [114, 189] Auch für DIP ist die (aufrecht) stehende molekulare Anordnung diejenige von der erwartet wird, die energetisch günstigste zu sein, da die Moleküle im Einkristall ebenfalls diese Konfiguration bezüglich der Spaltebene einnehmen. [112] Ein solches Verhalten kann zudem die Tatsache erklären, weshalb das Maß an molekularer Orientierung innerhalb dicker DIP-Filme höher ist: Da in dickeren Schichten der Einfluß des Substrats schwächer wird, versuchen die Moleküle ihre Energie auf eine dreidimensionale Art und Weise zu minimieren, indem sie eine molekulare Orientierung anstreben, die der in Einkristallen gleicht. Unter Berücksichtigung des SK-Wachstumsmodus kann somit angenommen werden, dass die Inseln aus stehenden Molekülen aufgebaut sind.

Da auch im Falle der bei 400 K Substrattemperatur hergestellten DIP-Filme auf $\text{TiO}_2(110)$ keine Veränderungen in den Signalintensitäten und -breiten beim Vergleich der beiden unterschiedlich dicken DIP-Filme zu beobachten sind, deutet diese Beobachtungen auf eine Physisorption der DIP-Moleküle an der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die strukturellen Eigenschaften der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche in erheblichem Maße die molekulare Orientierung und die strukturellen Eigenschaften der darauf abgeschiedenen DIP-Filme beeinflussen.

4.1.1.4 Raman-Untersuchungen

4.1.1.4.1 Raman-Spektrum von Diindenoperylen Um die Dünnschicht-Struktur und die molekulare Vorzugsorientierung von DIP-Dünnschichtsystemen mit Hilfe von polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie untersuchen und interpretieren zu können, ist es notwendig vorab einige Charakteristika des Raman-Spektrums von DIP vorzustellen. Daher wird im Folgenden das Raman-Spektrum von DIP-Pulver (vgl. Abbildung 4.6) kurz diskutiert.

Der zu höheren Wellenzahlen stark zunehmende Untergrund, der die Raman-Signale des DIP-Moleküls überlagert, ist einem Lumineszenz-Untergrund (Fluoreszenz) zuzuschreiben.

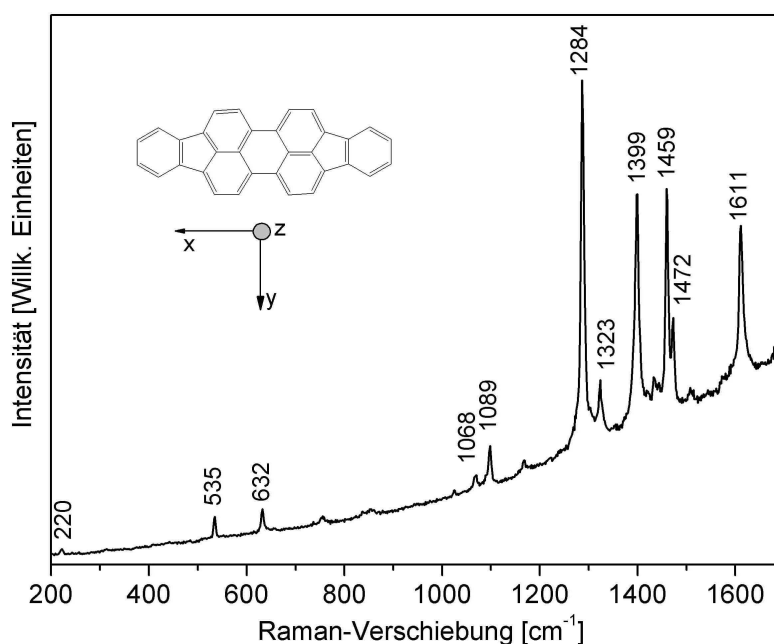


Abbildung 4.6: Raman-Spektrum (Anregungswellenlänge: 488 nm) von Diindenoperylen-Pulver und Kennzeichnung des molekularen Koordinatensystems von DIP.

Da DIP ein roter Feststoff ist (vgl. Abschnitt 2.3.2 und lichtmikroskopische Aufnahme des DIP-Pulver in Abbildung 4.7) und folglich in einem bestimmten Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert, kann bei der Raman-Streuung zusätzlich ein elektronischer Übergang angeregt werden, der gelegentlich mit Fluoreszenz einhergeht. Bei der Raman-spektroskopischen Untersuchung des Systems DIP/TiO₂(110) wurde, wie bereits im experimentellen Teil (siehe Abschnitt 3.1.2) erwähnt, die Anregungswellenlänge 488 nm verwendet. Das optische Absorptionsspektrum von DIP in Toluol (Abbildung 4.8), das deutlich die vibronische Progression beinhaltet, sowie theoretische Rechnungen des optischen Absorptionsspektrums von DIP in Lösung [102] und ellipsometrische Daten von anderen DIP-Dünnschichtsystemen [104] zeigen, dass bei dieser Wellenlänge (488 nm) eine signifikante Absorption stattfindet. Daher kann bei Verwendung dieser Wellenlänge von „resonanter Raman-Streuung“ gesprochen werden. Die intensivsten Signale im Raman-Spektrum des DIP-Pulvers in Abbildung 4.6 treten im Bereich 1200-1650 cm⁻¹ auf. Theoretische Berechnungen [190], die vor allem vibronische Kopplungskonstanten thematisieren, zeigen, dass die Raman-Moden in diesem Bereich überwiegend Atmungsschwingungen zugeordnet werden können. Diese Atmungsschwingungen beeinflussen hauptsächlich das Perylen-Grundgerüst und sind daher vergleichbar zu denen des 3,4,9,10-Perylentetracarboxyldianhydrids (PTCDA). Demnach wurde für die Zuordnung der markantesten Banden im Raman-Spektrum von DIP Raman-spektroskopische Daten des Perylen-Derivats PTCDA [42, 191–193] hinzugezogen. [143] Die intensive Mode bei 1284 cm⁻¹ kann demnach einer symmetrischen C-H Kippschwingung (Deformationsschwingung in der Ebe-

ne, in-plane bending mode) zugeordnet werden. [42, 191, 192] Da diese Mode die intensivste im ganzen Spektrum ist, wird diese für die Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung innerhalb des dünnen DIP-Films verwendet. Die niedrigste Raman-aktive interne Schwingung des verwandten PTCDA-Moleküls tritt bei 133 cm^{-1} auf. [191] In Analogie dazu zeigt das Raman-Spektrum von DIP-Pulver eine Mode bei 220 cm^{-1} , die einer Atmungsschwingung des Moleküls zugeordnet werden kann. Die Raman-Bande bei 1611 cm^{-1} kann einer C=C-Streckschwingung zugeordnet werden. Nach Tenne *et al.* [191] und Zahn *et al.* [42] kann fast jede Raman-Mode im Wellenzahlenbereich $200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ der Symmetrie A_g zugeordnet werden.

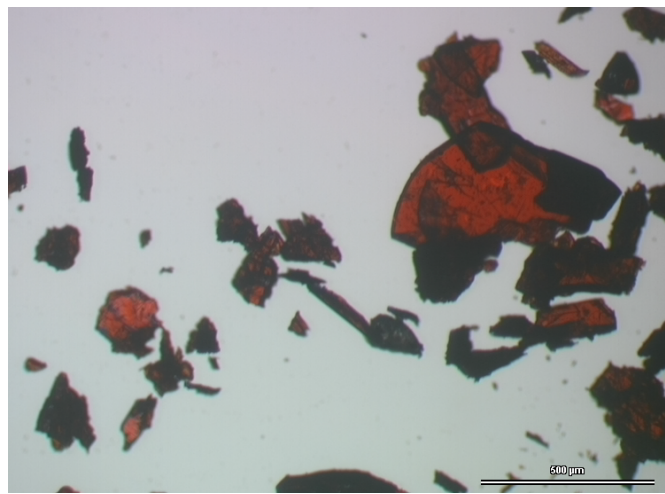


Abbildung 4.7: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristalliten des DIP-Pulvers.

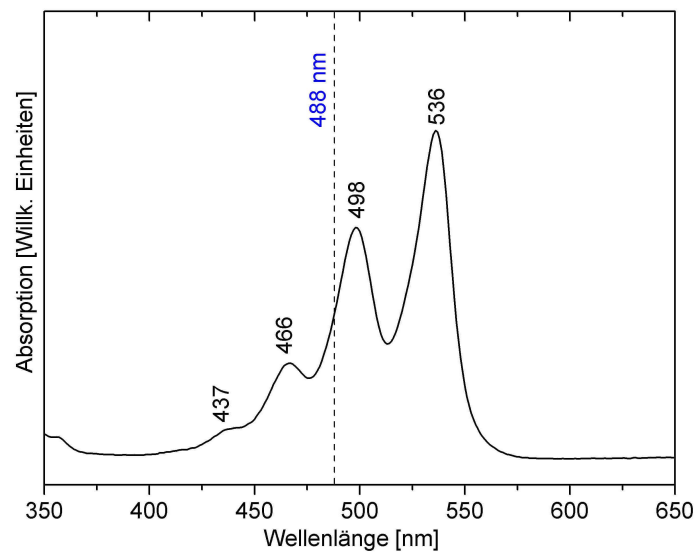


Abbildung 4.8: Optisches Absorptionsspektrum von Diindenoperylen in Toluol.

Die Struktur des DIP-Moleküls ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Unter der Annahme einer planaren molekularen Geometrie ist die Punktgruppe des freien Moleküls D_{2h} . Im Falle kristalliner Festkörper müssen jedoch sowohl die für die spezifische kristalline Struktur entsprechende Lagegruppe als auch die entsprechende Faktorgruppe bei der Interpretation von Raman-Spektren zusätzlich berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 2.5.1). Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch der Einfluss dieser Festkörpereffekte (z. B. Lage- und Faktorgruppe) auf die Raman-Spektren vernachlässigt, da es Ziel dieser Untersuchung ist, zu zeigen wie, auch ohne Kenntnis der exakten kristallinen Struktur des dünnen Films, anhand weniger Informationen (z.B. Punktgruppe des freien Moleküls), die Dünnschicht-Struktur und die molekulare Vorzugsorientierung untersucht werden kann.

4.1.1.4.2 Polarisationsabhängige Raman-Spektren von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ *Interpretation der Bandenaufspaltung der C-H-Deformationsschwingung im Zusammenhang mit verschiedenen Dünnschichtstrukturen*

Abbildung 4.9 zeigt Raman-Spektren von DIP auf Rutil $\text{TiO}_2(110)$, die in paralleler und gekreuzter Polarisationskonfiguration ($z(yy)z$ und $z(xy)z$) aufgenommen wurden. Die Raman-Moden im niederen Wellenzahlen-Bereich ($200-800 \text{ cm}^{-1}$) werden durch intensive Raman-Banden des Rutil-Substrates überlagert und werden deshalb nicht zur Interpretation von polarisationsabhängigen Raman-Messungen herangezogen. Bei näherer Betrachtung der C-H-Deformationsschwingung bei $\sim 1284 \text{ cm}^{-1}$ zeigt diese eine leichte Schulter bei höheren Wellenzahlen. Eine Dekonvolution der Raman-Bande (Abbildung 4.9) verdeutlicht, dass diese aus zwei Raman-Banden, die bei $1284 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ und bei $1289 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert sind, zusammengesetzt ist. Diese Aufspaltung könnte durch eine Davydov-Aufspaltung⁴ erklärt werden. Im Falle des PTCDA zeigt die C-H-Deformationsschwingung eine Davydov-Aufspaltung von $1,7 \text{ cm}^{-1}$, wobei andere Moden im höheren Wellenzahlenbereich ($1200-1600 \text{ cm}^{-1}$) eine Aufspaltung von $0,8 - 2,4 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. [191] Die beobachtete Aufspaltung der Raman-Mode von DIP ist im Vergleich zu den Aufspaltungen von PTCDA signifikant größer. Daher scheint diese Aufspaltung der C-H-Deformationsschwingung von ca. 5 cm^{-1} möglicherweise zu groß für eine Davydov-Aufspaltung zu sein. Allerdings zeigt im Falle von PTCDA eine Mode bei $1052/1043 \text{ cm}^{-1}$ eine weitaus größere Aufspaltung ($8,5 \text{ cm}^{-1}$). [191] Aus diesem Grund kann eine Davydov-Aufspaltung nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen sind daher notwendig, um diese Frage endgültig zu klären.

Theoretische Berechnungen zeigten, dass eine kleine Änderung in der molekularen Umgebung zu einer signifikanten Frequenzverschiebung für Moden mit reinem C-H-Deformationscharakter

⁴Die Davydov-Aufspaltung kommt durch die Kopplung von Schwingungen verschiedenster Moleküle innerhalb einer Einheitszelle zustande. Aufgrund dieser Kopplung spaltet jede interne Molekülschwingung in ein Multiplett auf. Dabei hängt die energetische Separation der Schwingungsniveaus von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkung (Dipol- oder Quadrupol-Wechselwirkung) innerhalb der Einheitszelle ab [152] (vgl. Abschnitt 2.5.1).

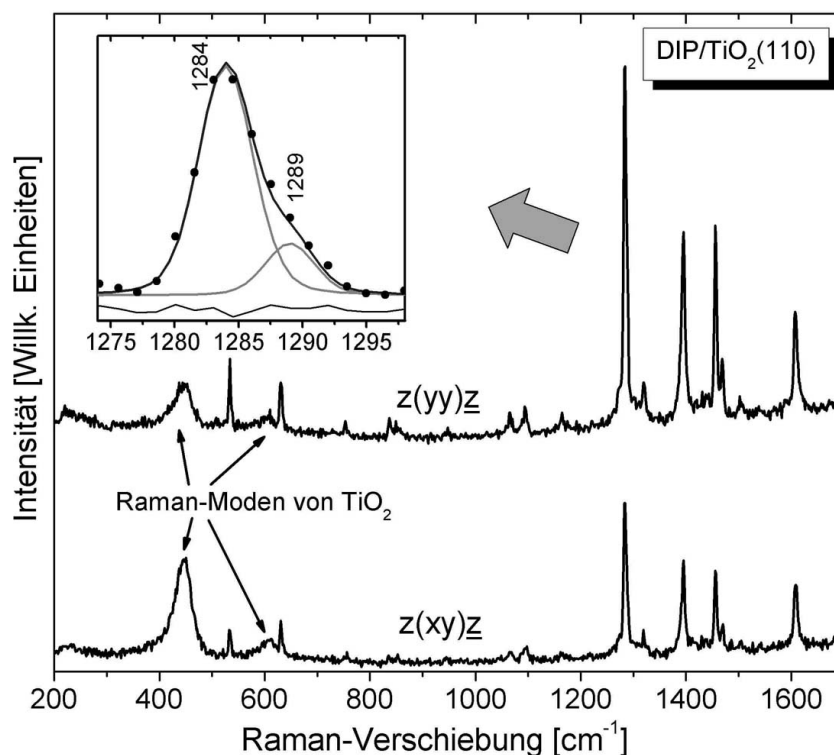


Abbildung 4.9: Raman-Spektren von DIP auf Rutil TiO₂(110) in paralleler $z(yy)z$ und kreuz polarisierter $z(xy)z$ Konfiguration. Der Einschub zeigt die A_g-Mode des DIPs bei ~ 1284 cm⁻¹, die tatsächlich aus zwei individuellen Raman-Banden zusammengesetzt ist. Die einzelnen Komponenten der Raman-Bande wurden mit Hilfe einer Banden-Dekonvolution bestimmt.

führen kann. [42] Die Koexistenz von mindestens zwei verschiedenen DIP-Phasen, die verschiedene Modifikationen oder unterschiedliche molekulare Umgebungen innerhalb des Dünnsfilms widerspiegeln, kann somit eine plausible Erklärung für diese beobachtete Bandenaufspaltung darstellen. [143] Salvan *et al.* [170] und Das *et al.* [194] berichteten eine Aufspaltung der C-H-Deformationsschwingung (bei 1303 cm⁻¹) von 3,8 cm⁻¹, die im Falle dünner PTCDAs-Filmen beobachtet wurde. Diese Aufspaltung wurde mit der Koexistenz verschiedener Filmstrukturen (z. B. α - und β -polymorphen Modifikationen) innerhalb des dünnen Films erklärt; dabei wurde die Mode bei niedriger Wellenzahl einer Filmstruktur zugewiesen, in der die Moleküle eine dichtere Packung erfahren.

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.3 dargelegt, weisen NEXAFS-Messungen von dicken DIP-Filmen ($d > 24$ Å) auf Rutil TiO₂(110) [34, 195] auf eine starke Tendenz der Moleküle hin, sich in stehender Position anzuordnen. Im Gegensatz dazu zeigen NEXAFS-Spektren von dünneren Filmen ($d < 7$ Å) keinen ausgeprägten Dichroismus. Daher kann angenommen werden, dass in diesen dünnen Filmen, statistisch orientierte kleine Kristallitdomänen oder ungeordnete Moleküle vorliegen, die möglicherweise durch die Anwesenheit von Substratdefekten beeinflusst werden. Infolgedessen könnten die polarisationsabhängigen Raman-Spektren die Koexistenz von (min-

destens) zwei molekularen Orientierungen innerhalb der DIP-Filme widerspiegeln: (1) eine überwiegend ungeordnete Konfiguration in der Form von statistisch ungeordneten Domänen auf der Nanoskala, und (2) die stehenden Moleküle der sog. σ -Phase. Beide Konfigurationen verursachen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit verschiedene molekulare Packungsdichten bzw. daraus resultierende unterschiedliche Umgebungen, die zu unterschiedlichen Stärken der intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. von Wasserstoffbrückenbindungen) führen und die die beobachtete Bandenaufspaltung erklären könnten. Demnach könnte die Schulter bei 1289 cm^{-1} auf eine ungeordnetere DIP-Konfiguration hindeuten. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.3.1 erläutert, sind jedoch im Dünnschichtsystem DIP/TiO₂(110) unterschiedliche molekulare Orientierungen und/oder Kristallstrukturen vorhanden, so dass eine endgültige Klärung der beobachteten Aufspaltung erschwert wird. Um diesen Sachverhalt zu klären, werden zur Zeit theoretische Rechnungen durchgeführt.

Vergleicht man den Untergrund der Raman-Spektren des DIP-Pulvers mit dem des DIP-Films auf TiO₂(110), so fällt auf, dass dieser im letzteren Fall deutlich schwächer ist. Wie vorher bereits erwähnt, kommt der starke Untergrund aufgrund der Photolumineszenz zustande. Da bei beiden Raman-Spektren die gleiche Anregungswellenlänge verwendet wurde, können strahlungslose Prozesse („non-radiative processes“) den Photolumineszenz-Untergrund und damit seine Intensität beeinflussen. Zu den nicht-radiativen Zentren könnten beispielsweise Domängrenzen oder strukturelle Defekte innerhalb der DIP-Dünnschichtstruktur zählen. Eine höhere Konzentration von Kristalliten/Inseln und/oder Domänen- bzw. Korngrenzen, die kennzeichnend für eine polykristalline Schicht sind, innerhalb der DIP-Schicht auf TiO₂(110) können demnach für den schwächeren Lumineszenz-Untergrund verantwortlich sein.

4.1.1.4.3 Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung von DIP auf TiO₂(110)

4.1.1.4.3.1 Bestimmung der kristallographischen Achsen des Rutil TiO₂(110)-Substrats

Vor der Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung innerhalb der dünnen DIP-Filme wurden polarisationsabhängige Raman-Messungen am TiO₂(110)-Substrat durchgeführt, um die Orientierung der kristallographischen Achsen des Rutil TiO₂(110)-Substrats zu bestimmen. (*A priori* ist nur die Richtung der y-Achse des Substrats ([001]-Richtung) durch den Schnitt des Einkristalls bekannt.)

Rutil besitzt eine tetragonale Struktur (Raumgruppe $D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$) und zwei TiO₂-Einheiten in jeder Einheitszelle. Daher werden 11 Schwingungen mit der irreduziblen Darstellung $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + E_g + 3E_u$ erwartet. [196] Davon sind vier Moden Raman-aktiv (A_{1g} (612 cm^{-1}), B_{1g} (143 cm^{-1}), B_{2g} (826 cm^{-1}) und E_g (447 cm^{-1}) und vier Moden IR-aktiv (A_{2u} , $3E_u$). Die A_{1g} - und E_g -Moden wurden ausgewählt, um die Kristallorientierung zu bestimmen.

Im Allgemeinen ist die Raman-Intensität eine Funktion der Polarisationsgeometrie und der

Kristallorientierung [138, 197]:

$$I \propto |e_s \cdot \mathfrak{R} \cdot e_i|^2 \quad (4.1)$$

wobei I die Intensität des Raman-Streusignals darstellt. e_s und e_i bezeichnen die Einheitsvektoren der gestreuten und der einfallenden Laserstrahlung und \mathfrak{R} den Raman-Streutensor für eine bestimmte Mode.

Im Falle des Rutil haben die Raman-Tensoren der A_{1g} - und E_g -Moden die folgende allgemeine Form [196, 198]:

$$\mathfrak{R}(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \mathfrak{R}(E_g) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Für die Bestimmung der Ausrichtung des $\text{TiO}_2(110)$ -Kristalls wurde das Labor-(Referenz-System) so gewählt, dass die $[110]$ -Richtung des Kristalls mit der z-Achse des Referenz-Systems übereinstimmt, während die $[001]$ -Richtung des Kristalls parallel zur y-Achse ist, d.h. $x = [1\bar{1}0]$, $y = [001]$, und $z = [110]$.⁵ Abbildung 4.10 zeigt die polarisationsabhängigen Raman-Messungen von $\text{TiO}_2(110)$ bei unterschiedlichen Polarisationskonfigurationen und Kristallausrichtungen. Wie deutlich zu erkennen ist, weisen die A_{1g} -Mode (612 cm^{-1}) und die E_g -Mode (447 cm^{-1}) des Rutil eine starke Abhängigkeit von der Polarisationskonfiguration und von der Kristallausrichtung auf (Abbildung 4.10 a-d), sodass die oben gewählte Ausrichtung des $\text{TiO}_2(110)$ -Kristalls bzw. die Ausrichtung der $[001]$ -Richtung des Kristalls anhand von Literaturdaten [196] verifiziert werden kann.⁶

⁵Aus technischen Gründen wurde bei der Bezeichnung der kristallographischen Richtung $[1\bar{1}0]$ ein Unterstrich anstelle des Oberstriches verwendet.

⁶Wählt man eine Kristallorientierung gemäß $x = [1\bar{1}0]$, $y = [110]$, und $z = [001]$, so fällt die z-Richtung des Kristalls ($[001]$ -Richtung) mit der z-Richtung der TiO_2 -Einheitszelle zusammen (vgl. [143, 196]), sodass die Ausrichtung des Kristalls bzw. der z-Achse bestimmt werden kann.

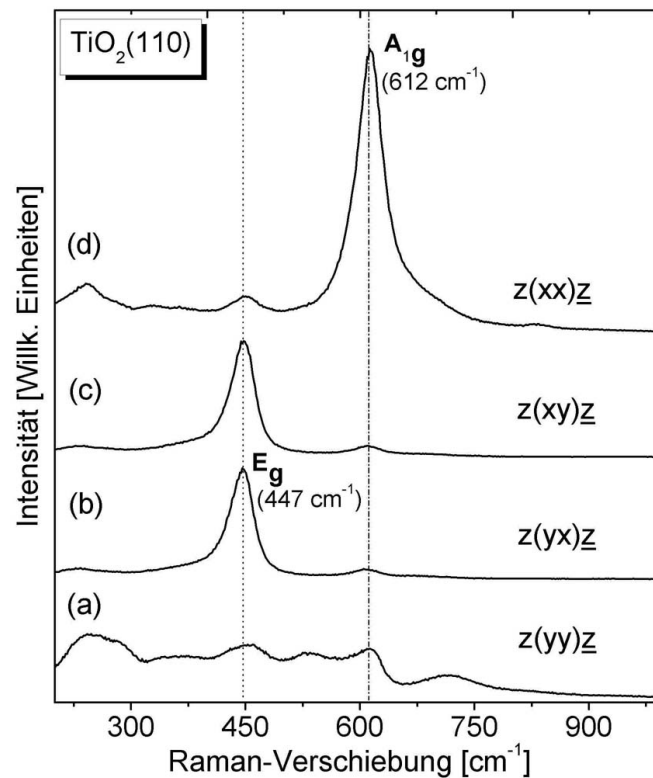


Abbildung 4.10: Polarisationsabhängige Raman-Spektren von Rutil $\text{TiO}_2(110)$ bei verschiedenen Kristallorientierungen (a-d).

Raman-Spektren, die durch die Rotation des $\text{TiO}_2(110)$ -Kristalls um seine Oberflächennormale (Rotationswinkel γ) erhalten wurden, zeigen eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit der Raman-Intensität der A_{1g} - und E_g -Moden (siehe Abbildung 4.11a). Der Verlauf der Raman-Intensität der A_{1g} -Mode in paralleler Polarisationskonfiguration als Funktion des Rotationswinkels um die Probenormale kann unter Zuhilfenahme von Gleichung 4.1 und 4.2 wie folgt berechnet werden:

$$I \propto |a \cdot \cos^2 \gamma + b \cdot \sin^2 \gamma|^2 \quad (4.3)$$

wobei a und b die Raman-Tensorkomponenten der A_{1g} -Mode und γ der Rotationswinkel um die Oberflächennormale darstellen. Wie aus Abbildung 4.11b deutlich ersichtlich ist, stimmt die Winkelabhängigkeit der experimentell erhaltenen Intensitäten der A_{1g} -Mode sehr gut mit der berechneten Winkelabhängigkeit (Gleichung 4.3) überein.

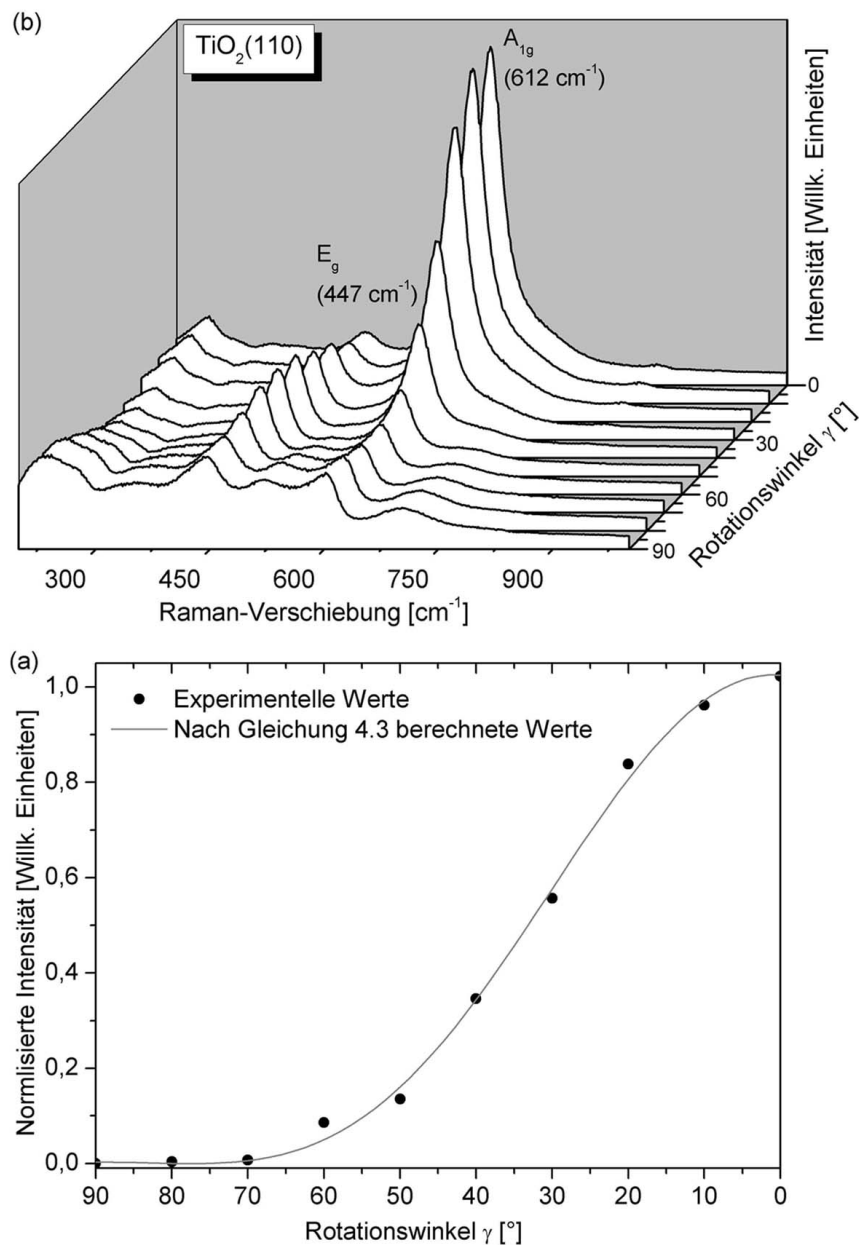


Abbildung 4.11: (a) Winkelabhängige Raman-Spektren von Rutil $\text{TiO}_2(110)$, die durch Rotation der Probe um die Oberflächennormale γ in paralleler Polarisationskonfiguration ($z(xx)z$) aufgenommen wurden. (b) Winkelabhängige Raman-Intensität der A_{1g} -Mode (612 cm^{-1}) von Rutil $\text{TiO}_2(110)$ als Funktion der Rotation der Probe um die Oberflächennormale γ .

4.1.1.4.3.2 Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung von DIP relativ zum Substrat

Um die molekulare Vorzugsorientierung in dünnen DIP-Filmen mit Hilfe der polarisationsabhängigen Raman-Spektroskopie zu untersuchen, wurde die Winkelabhängigkeit der A_g -Mode von DIP bei $\sim 1284 \text{ cm}^{-1}$ bei Änderung der Polarisationsrichtung bzw. der Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale näher untersucht. Ein Laborkoordinatensystem (X, Y, Z) wurde dabei festgelegt, wobei die Z-Achse parallel zur Richtung des einfallenden Laserstrahls und parallel zur Oberflächennormalen bzw. senkrecht zur Probenoberfläche war. Die X-Achse wurde so definiert, dass sie parallel zur Richtung des Analysators ausgerichtet war. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert, wurden verschiedene Polarisationsexperimente (zwei verschiedene Vorgehensweisen) durchgeführt.⁷ Im Falle von $\gamma = 0^\circ$ stimmen die Achsen des Laborkoordinatensystems mit denen der Substratachsen überein: $X=x_S = [1\bar{1}0]$, $Y=y_S = [001]$, $Z=z_S = [110]$.

Abbildung 4.12 zeigt die Abhängigkeit der Raman-Intensität als Funktion der Änderung der Polarisationsrichtung (in Winkleinheiten). Die Probe wurde so ausgerichtet, dass im Falle der parallelen Polarisationskonfiguration $[\delta = 0^\circ : z(xx)\underline{z}]$ (Abbildung 4.12a) und $[\delta = 0^\circ : z(yy)\underline{z}]$ (Abbildung 4.12b) die Polarisationsrichtung des Laser parallel zu der $[1\bar{1}0]$ - bzw. $[001]$ -Richtung des Kristalls war. Periodische Veränderungen ($0 < \delta < \pi$) der Raman-Intensität der A_g -Mode bei 1284 cm^{-1} sind deutlich erkennbar. Die Bande bei 1284 cm^{-1} wurde mittels Profil-Linien-Dekonvolution unter Ausschluß der Schulter bei 1289 cm^{-1} gefittet. Da letztere eine schwache Winkelabhängigkeit zeigt, scheint die Zuordnung dieser Bande zu einer ungeordneten DIP-Konfiguration möglich zu sein. Wie bereits vorher erwähnt, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um diesen Sachverhalt zu klären.

Wie aus Abbildung 4.12 zu erkennen ist, zeigt die A_g -Mode von DIP ein Intensitätsminimum für die $z(xx)\underline{z}$ -Konfiguration, wobei in diesem Fall die Richtung untersucht wurde, die mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Kristalls übereinstimmt (vgl. Abbildung 4.12a). Im Gegensatz dazu ist nach der Rotation des Substrats um 90° ein Intensitätsmaximum (Abbildung 4.12b) vorhanden. In diesem Fall wurde die $[001]$ -Richtung des Kristalls untersucht. Bei Betrachtung der Winkelabhängigkeit der A_g -Mode von DIP bei 1284 cm^{-1} ist zu beachten, dass die Intensitätsveränderung (Vergleich von Maximum zu Minimum) für die Konfiguration in Abbildung 4.12b um ca. eine Größenordnung größer ist im Vergleich zu der in Abbildung 4.12a.

⁷Die Porto-Notation $z(xx)\underline{z}$ und $z(yy)\underline{z}$ bezeichnet die Polarisationskonfigurationen, bei denen der elektrische Feldvektor des einfallenden Laserstrahls parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsrichtung der gestreuten Strahlung ist.

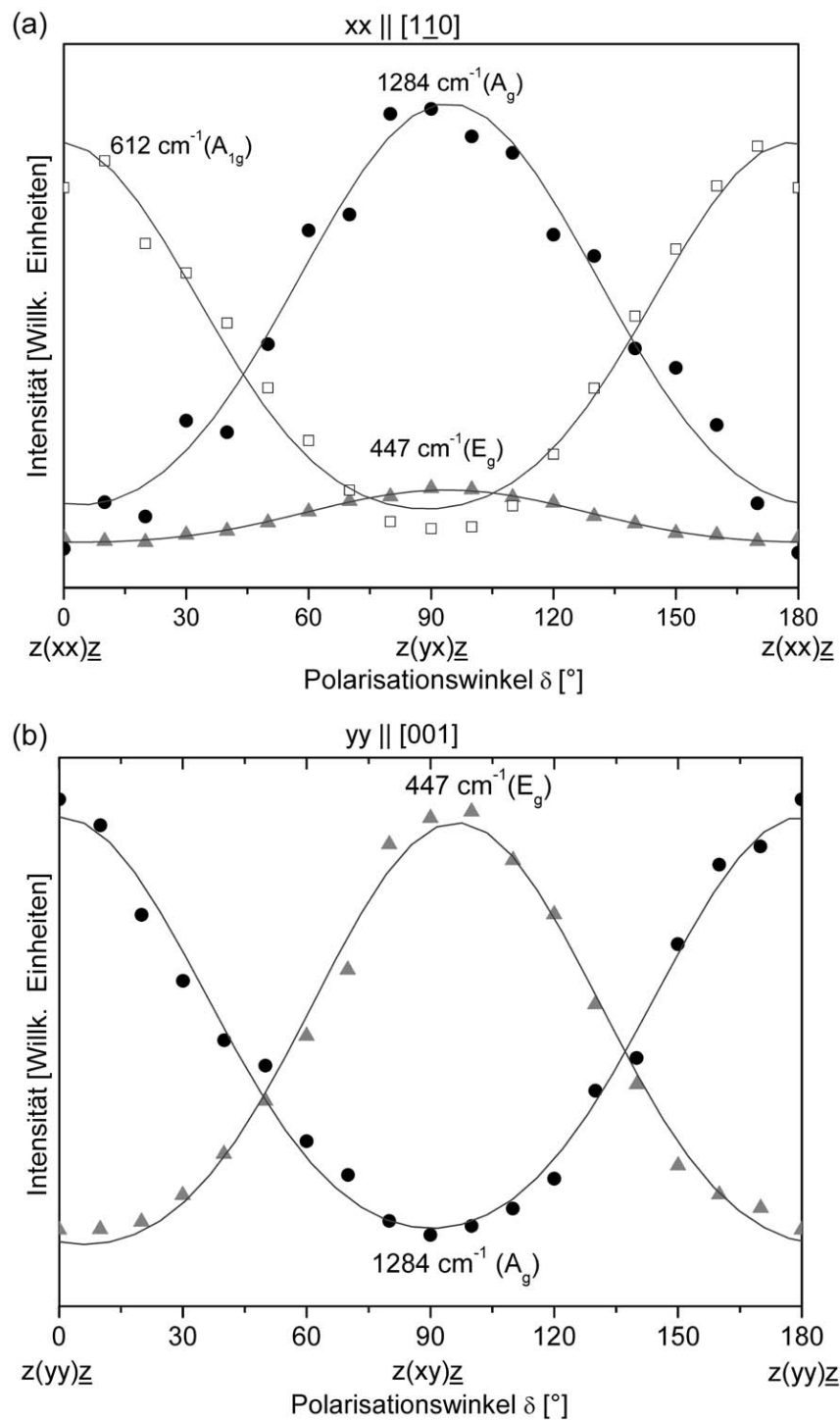


Abbildung 4.12: Polarisationsabhängigkeit der A_g -Mode von DIP (1284 cm^{-1}) auf Rutil $\text{TiO}_2(110)$ für zwei unterschiedliche Probenorientierungen: Die Probe wurde so ausgerichtet, dass in paralleler Polarisationskonfiguration in Teilbild (a) und Teilbild (b) die $[1\bar{1}0]$ - bzw. $[001]$ -Richtung des Kristalls untersucht wurde. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind die winkelabhängigen Intensitätsveränderungen der Raman-Moden von Rutil(110) (A_{1g} und E_g) ebenfalls dargestellt.

Abbildung 4.13 zeigt die Winkelabhängigkeit der A_g -Mode von DIP (1284 cm^{-1}) und einige Raman-Moden von Rutil(110) für die kreuzpolarisierte (Abbildung 4.13a) und parallel polarisierte (Abbildung 4.13b) Konfiguration. Die Probe wurde um die Oberflächennormale bei fester Polarisator- und Analysator-Stellung im Uhrzeigersinn azimuthal in Schritten von 10° gedreht (Rotationswinkel γ). Dabei variierte die Raman-Intensität der A_g -Mode mit einer Periode von 180° und 90° in paralleler bzw. in kreuz polarisierter Polarisationskonfiguration (vgl. Abbildung 4.13). Wie im Falle der ersten Vorgehensweise, bei der die Polarisationsrichtung des einfallenden Strahlung rotiert wurde (Abbildung 4.12), wird ein Maximum in der Intensität der A_g -Mode beobachtet, wenn der elektrische Feldvektor des einfallenden Lichts parallel zu der $[001]$ -Richtung des Substrats ist. Die deutliche Winkelabhängigkeit der Raman-Intensität deutet demnach auf eine hohe molekulare Vorzugsorientierung innerhalb des dünnen DIP-Films hin. Wären die DIP-Moleküle innerhalb des untersuchten Volumens in dem dünnen Film statistisch verteilt, würde eine solch ausgeprägte Winkelabhängigkeit der Raman-Intensität der totalsymmetrischen A_g -Mode von DIP nicht beobachtet.

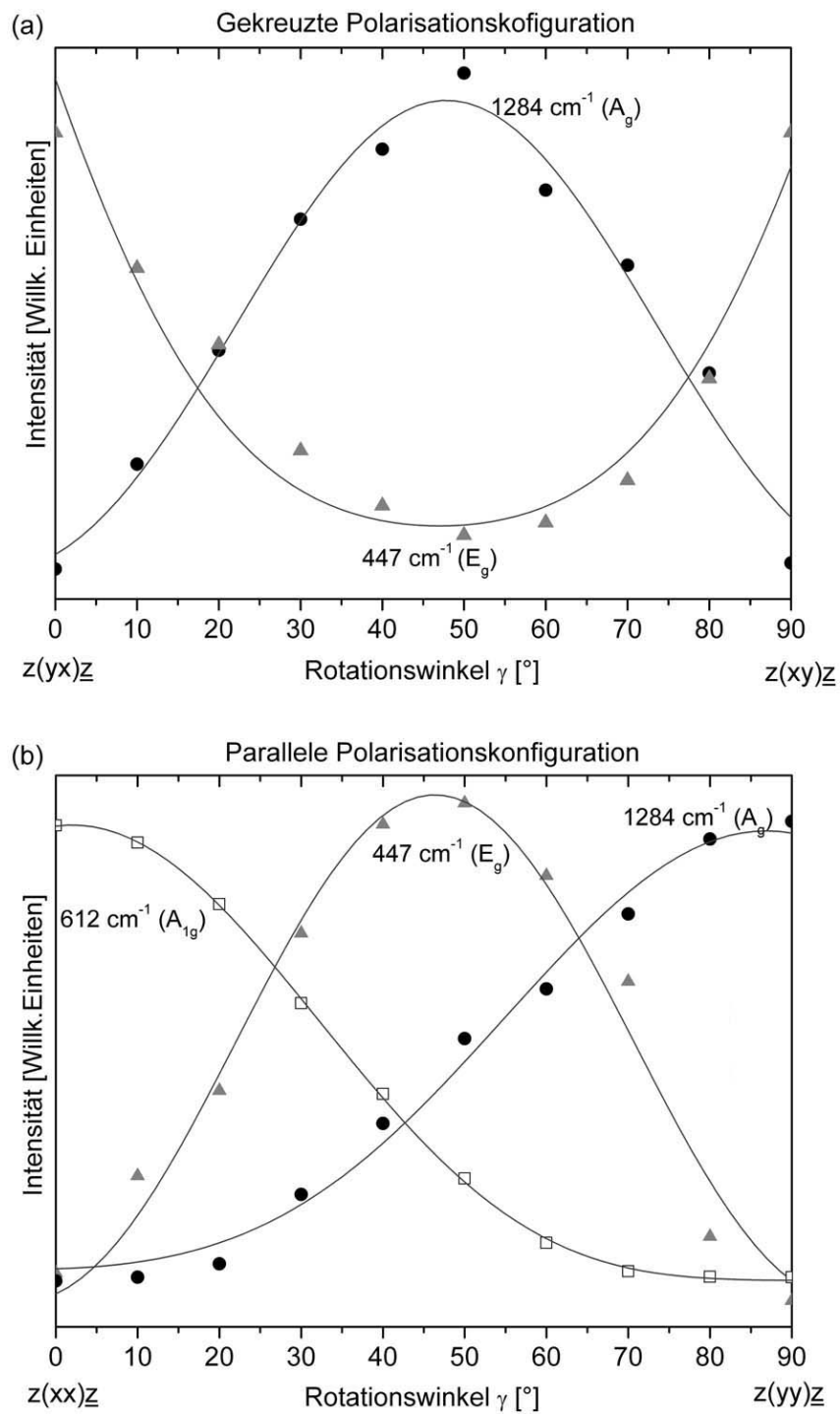


Abbildung 4.13: Intensitätsveränderungen der Raman-Intensität der A_g -Mode von DIP (1284 cm^{-1}) und A_g (612 cm^{-1}) und E_g (450 cm^{-1})-Mode von Rutil(110) als Funktion der Probenrotation um die Probennormale. Eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit der A_g -Mode von DIP für die kreuzpolarisierte (a) und parallele Konfiguration (b) ist deutlich erkennbar.

Um die molekulare Vorzugsorientierung in dünnen DIP-Filmen mit Hilfe der polarisationsabhängigen Raman-Spektroskopie zu bestimmen, wurde das Depolarisationsverhältnis ρ ausgewertet. Das Depolarisationsverhältnis ist dabei definiert als:

$$\rho = \frac{I_{yx}}{I_{xx}} \quad (4.4)$$

wobei I_{yx} bzw. I_{xx} die Intensität einer Raman-Bande bezeichnen, die in gekreuzter ($z(yx)\bar{z}$) bzw. paralleler ($z(xx)\bar{z}$) Polarisationskonfiguration (vgl. Abbildung 4.13) erhalten wurde. Das Depolarisationsverhältnis der A_g -Mode von DIP bei $\sim 1284 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion der Rotation um die Probenormale (γ) ist in Abbildung 4.13 (Punkte) wiedergegeben.

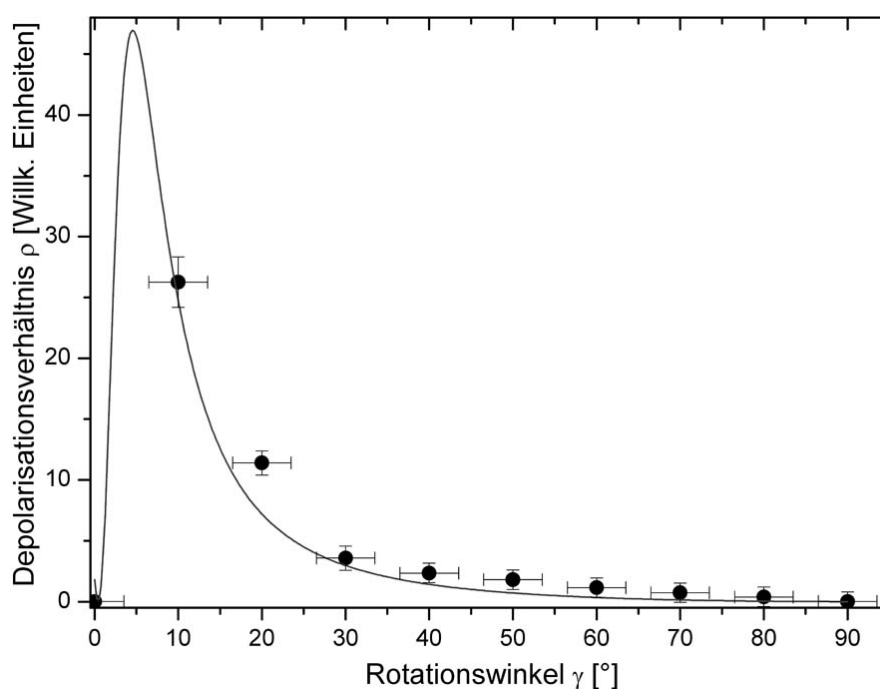


Abbildung 4.14: Experimentell erhaltene (Punkte) und berechnete Werte (graue Linie) des Depolarisationsverhältnisses ρ der A_g -Mode von DIP bei $\sim 1284 \text{ cm}^{-1}$.

Für die Ermittlung der molekularen Vorzugsorientierung der DIP-Moleküle aus den Depolarisationsverhältnissen müssen drei Koordinatensysteme - das molekulare Koordinatensystem (x_m, y_m, z_m), das Substratkoordinatensystem (x_s, y_s, z_s) und das Laborkoordinatensystem (X, Y, Z) - berücksichtigt werden. Demnach sind zwei aufeinanderfolgende Transformationen notwendig, um den molekularen Raman-Tensor bezugnehmend auf das Laborkoordinatensystem zu referenzieren. Die erste orthogonale Transformation kann unter Zuhilfenahme der Euler-Winkel⁸ (ϕ, θ, ψ) durchgeführt werden. Eine analoge Vorgehensweise wurde von Aroca *et*

⁸Eine schematische Darstellung der Drehungen, die die Euler-Winkel definieren, ist im Abbildung 6.1 im Anhang dargestellt. Die Euler-Winkel ϕ, θ und ψ legen die Orientierung des $x'y'z'$ -Systems relativ zum xyz -System vollständig fest.

al. [199] im Rahmen einer Raman-spektroskopischen Untersuchung von Phthalocyaninen angewandt. Auch die molekulare Orientierung des PTCDAs wurde anhand dieser Methode untersucht. [42, 170]

Die Transformation vom molekularen Koordinatensystem zum Substrat-Koordinatensystem kann wie folgt beschrieben werden:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}(\psi) \cdot \mathfrak{R}(\theta) \cdot \mathfrak{R}(\phi) \quad (4.5)$$

Die dabei verwendeten Rotationstensoren sind im Anhang in Gleichung 6.1-6.3 wiedergegeben.⁹ Der molekulare Raman-Tensor kann wie folgt transformiert werden:

$$A_g^S = \mathfrak{R} \cdot A_g^m \cdot \mathfrak{R}^{-1} \quad (4.6)$$

Die zweite Transformation vom Substratkoordinatensystem in das Laborkoordinatensystem umfasst die Rotation um die Substratnormale (z_s) mit dem Winkel γ . Die dazugehörige Rotationsmatrix lautet:

$$\mathfrak{R}(\gamma) \begin{pmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Demnach kann die Transformation wie folgt beschrieben werden:

$$A_g = \mathfrak{R}(\gamma)^{-1} \cdot A_g^S \cdot \mathfrak{R}(\gamma) \quad (4.8)$$

Die Raman-Intensität wird wie folgt berechnet: $I = (e_s A_g e_i)^2$, wobei e_s und e_i die Richtung des elektrischen Feldvektors der einfallenden und gestreuten Strahlung bezeichnen. Für das freie DIP-Molekül muss die Punktgruppe D_{2h} berücksichtigt werden. Daher hat der Raman-Tensor der A_g -Mode die allgemeine Form [137, 198]:

$$\mathfrak{R}(A_g) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Im Falle des höhersymmetrischen CuPc-Moleküls [141] wurde angenommen, dass $a = b$ und $x_{CuPc} = y_{CuPc}$. Auf diese Art und Weise war es T. V. Basova *et al.* [141] möglich, den Inklinationswinkel zwischen der Molekülebene und der Substratebene direkt aus dem Depolarisationsverhältnis unter Annahme von $c = 0$ zu berechnen. Im Falle des DIP-Moleküls ist jedoch das Verhältnis der verschiedenen Raman-Tensor-Komponenten a , b und c nicht bekannt. In der in

⁹Da die aus den einzelnen Drehmatrizen resultierende Gesamtdrehmatrix lediglich ein Produkt der im Anhang 6.1-6.3 aufgeführten Drehmatrizen ist und in der Fachliteratur (z.B. [199]) aufgeführt wird, wird an dieser Stelle auf die explizite Darstellung dieser resultierenden Gesamtdrehmatrix verzichtet.

dieser Arbeit vorgestellten Least-Square-Fit-Auswertung wurde $a > b$ ($a = 1$; $b = 0,04$) und $c = 0$ angenommen; Zahn *et al.* [42] und Salvan [170] verwendeten bei der Analyse der molekularen Orientierung des Perylen-Derivats PTCDa ebenfalls diese Parameter.

Um Winkelabweichungen des gestreuten Laserstrahls und Inhomogenitäten in der Schichtdicke und der Oberflächenrauigkeit zu kompensieren, wurde Gleichung 4.4 wie folgt verändert [170, 200, 201]:

$$\rho_{mod} = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot I_{xy} + \varepsilon \cdot I_{xx}}{\varepsilon I_{yx} + (1 - \varepsilon) \cdot I_{xx}} \quad (4.10)$$

Der Least-Square-Fit der experimentell erhaltenen Depolarisationswerte, der in Abbildung 4.14 (graue Linie) dargestellt ist, lieferte die Euler-Winkel $\phi = 78^\circ \pm 8^\circ$, $\theta = 87^\circ \pm 3^\circ$ und $\psi = 84^\circ \pm 2^\circ$ ($R^2 = 0,96$) und einen sehr kleinen ε -Wert ($\varepsilon < 0,1$). Dies bedeutet, dass (i) die Molekülebene bezüglich der Substratebene von $\text{TiO}_2(110)$ im Mittel um $87^\circ \pm 3^\circ$ gekippt ist, (ii) die Moleküle mit ihrer langen Achse aus der Substratebene herausstehen (vgl. σ -Phase) und (iii) die Molekülebenen im Wesentlichen parallel zur [001]-Richtung des Substrats ausgerichtet sind. Der Parameter ε ist ein Faktor, der von der Winkelstreuung und den Inhomogenitäten an der Oberfläche beeinflusst wird. Wenn dieser Faktor klein ist, deutet dies auf eine hochgeordnete Dünnschichtstruktur.

Eine vergleichbare molekulare Vorzugsorientierung von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ wurde bei einer etwas modifizierten Vorgehensweise der Auswertung der polarisationsabhängigen Daten erhalten. Die molekulare Orientierung wurde dabei mit Hilfe von Drehungen um alle Molekülachsen beschreiben (vgl. [143]).

Die auf Grundlage von polarisationsabhängigen Raman-Spektren ermittelte molekulare Vorzugsorientierung bestätigt demnach (qualitativ) die auf Basis von NEXAFS-Spektren berechnete molekulare Vorzugsorientierung (\rightarrow stehende Moleküle) innerhalb der dickeren DIP-Schichten auf $\text{TiO}_2(110)$. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.3.1 erwähnt, zeigen NEXAFS-Messungen, dass DIP-Moleküle bereits in 24 Å dicken Schichten auf $\text{TiO}_2(110)$ einen Kippwinkel von 74° aufweisen. Der Unterschied zwischen dem auf Basis von Raman-spektroskopischen Daten berechneten molekularen Kippwinkel (87°) und dem auf Basis von NEXAFS-Messungen ermittelten Kippwinkel der DIP-Moleküle (74°) kann unter anderem durch die fehlende Information über die wahren Raman-Tensorkomponenten herrühren. Da bisher in der Literatur noch keine Raman-spektroskopischen Analysen beispielsweise von DIP-Einkristallen vorhanden sind, die den Zutritt zu den individuellen Raman-Tensorkomponenten ermöglichen würde, sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Größenverhältnisse der Raman-Tensorkomponenten mit einem gewissen Fehler behaftet, der sich wiederum in den Depolarisationsverhältnissen und in den Euler-Winkeln (=molekulare Vorzugsorientierung) niederschlägt.

Im Falle von DIP-Dünnschichtsystemen auf oxidiertem Silizium ($\text{Si}(100)$) wurde anhand von ellipsometrischen Daten eine molekulare Vorzugsorientierung ermittelt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass DIP-Moleküle einen Kippwinkel von $17^\circ \pm 10^\circ$ relativ zur Oberflächennor-

malen aufweisen. [104] Vergleicht man diese Vorzugsorientierung mit der im Rahmen dieser Arbeit anhand von Raman-Messungen ermittelten molekularen Vorzugsorientierung von DIP im System DIP/TiO₂(110) fällt auf, dass die molekulare Vorzugsorientierung von DIP in beiden Dünnschichtsystemen durch nahezu aufrechtstehende Moleküle (in der Literatur auch oftmals als σ -Phase bezeichnet) gekennzeichnet ist. Daher kann vermutet werden, dass diese in dickeren DIP-Filmen vorhandene molekulare Vorzugsorientierung die (energetisch) günstige ist, da sie beispielsweise eine Orientierung der Moleküle ermöglicht, die vergleichbar mit der in DIP-Einkristallen ist (vgl. [104, 112]).

Im Falle von *Para*-Sexiphenyl (C₃₆H₂₆, *p*-6P) konnte anhand von NEXAFS- und XRD-Messungen gezeigt werden, dass in diesem Dünnschichtsystem ebenfalls alle Moleküle sowohl parallel zueinander als auch parallel zur [001]-Richtung des TiO₂(110)-Substrats angeordnet sind; jedoch beträgt der Winkel zwischen Molekülebene und Substratebene ca. 35°. [202] Die Analogien in den molekularen Vorzugsorientierungen der beiden organischen Moleküle (DIP und *p*-6P) auf dem hochanisotropen TiO₂(110)-Substrat lassen vermuten, dass der bereits in Abschnitt 4.1.1.3 erläuterte Fall vorliegt: Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen und der Wechselwirkungen mit den Sauerstoffleerstellen werden die Moleküle während des Filmwachstums gezwungen entlang der [001]-Richtung des Substrats zu nukleieren und die für das SK-Wachstum typischen Inseln zu bilden.

4.1.1.5 Mikroskopische Untersuchung

Um ein möglichst umfangreiches Verständnis der strukturellen und morphologischen Eigenschaften sowohl des TiO₂(110)-Substrats als auch der dünnen DIP-Filme auf TiO₂(110) zu erhalten, wurden deren Filmmorphologien mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

4.1.1.5.1 AFM-Untersuchung der Filmmorphologie von DIP/TiO₂(110) Wie bereits in Abschnitt 4.1.1.2 gezeigt, deuten die schichtdickenabhängigen XPS-Messungen auf ein SKWachstum der DIP-Filme auf TiO₂(110) bei Raumtemperatur. Um dieses Ergebnis zu überprüfen bzw. zu bestätigen und um zu untersuchen inwieweit sich das Wachstum auf die Filmmorphologie der dünnen DIP-Schichten auswirkt, wurden AFM-Messungen durchgeführt.

Abbildung 4.15 zeigt topographische AFM-Bilder eines nominell 56 Å dicken DIP-Films auf TiO₂(110). Die AFM-Bilder lassen ein ausgeprägtes Inselwachstum erkennen. Ein sehr auffälliges Merkmal dieser Filmmorphologie ist das Vorhandensein einer ausgeprägten Vorzugsorientierung der von zueinander fast parallel ausgerichteten Inseln und/oder Kristallite. Vergleicht man diese Vorzugsorientierung mit der Richtung der kristallographischen Achsen des Rutil-TiO₂(110) (schematische Darstellung auf der linken Seite von Abbildung 4.15), so fällt auf, dass diese Inseln im Wesentlichen entlang der [110]-Richtung ausgerichtet sind. Um zu über-

prüfen, dass es sich im Falle dieser Vorzugsorientierung um kein Rasterartefakt handelt, wurde die Probe gedreht (vgl. hierzu Abbildung 4.15b). Aufgrund dieser Filmmorphologie kann das durch XPS-Messungen bestätigte Inselwachstum nach der anfänglichen Lagenbildung (=SK-Wachstum) somit verifiziert werden. Die RMS-Rauigkeit des in Abbildung 4.15 abgebildeten DIP-Films beträgt 15,4 nm.

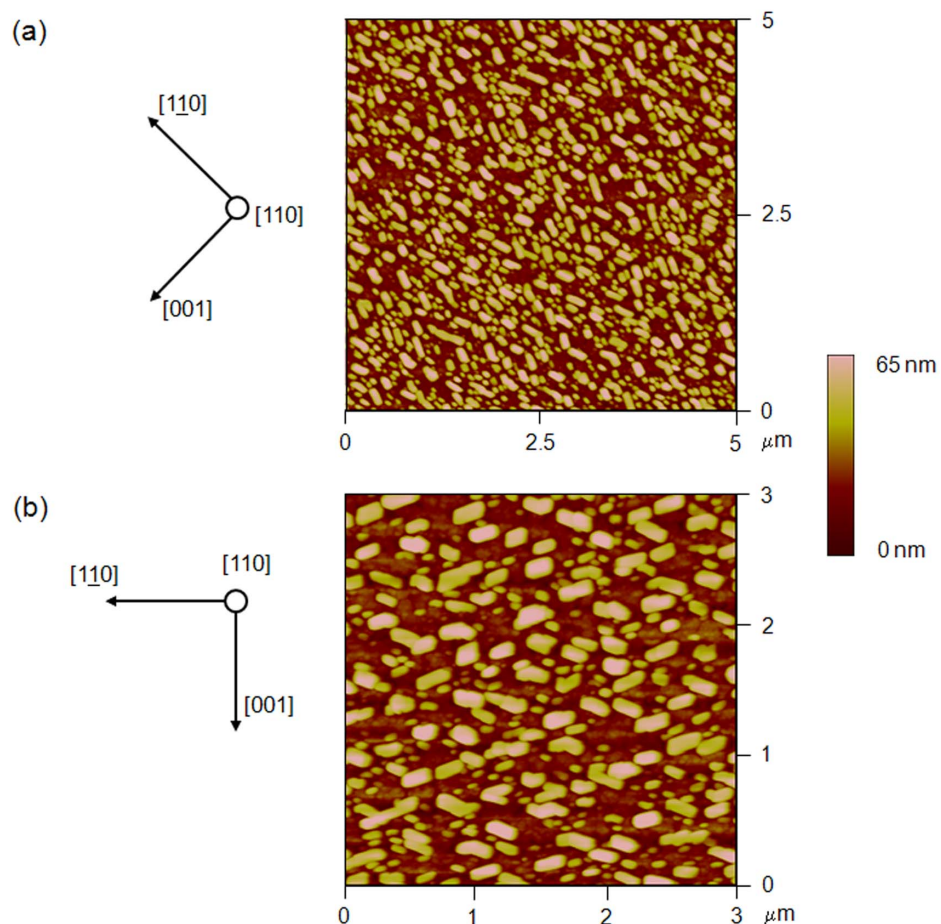


Abbildung 4.15: (a) 5 µm x 5 µm AFM-Bild eines nominell 56 Å dicken DIP-Films auf TiO₂(110). Die entsprechenden kristallographischen Richtungen des Substrats sind ebenfalls gezeigt. (b) 3 µm x 3 µm AFM-Bilder desselben DIP-Films nach Drehung der Probe um ca. 45°.

Die in Abbildung 4.16 dargestellten Querschnittsprofile der eingezeichneten Linien verdeutlichen die laterale Ausdehnung der Inseln. Wie den Profilen zu entnehmen ist, weisen die Inseln eine mittlere Größe von 400 nm x 200 nm auf. Untersuchungen von *Para*-Sexiphenyl-Dünnschichtsystemen auf TiO₂(110) zeigen ebenfalls, dass eine bevorzugte Ausrichtung dieser organischen Kristallite auf TiO₂(110) entlang der [110]-kristallographischen Achse auftritt. [202]

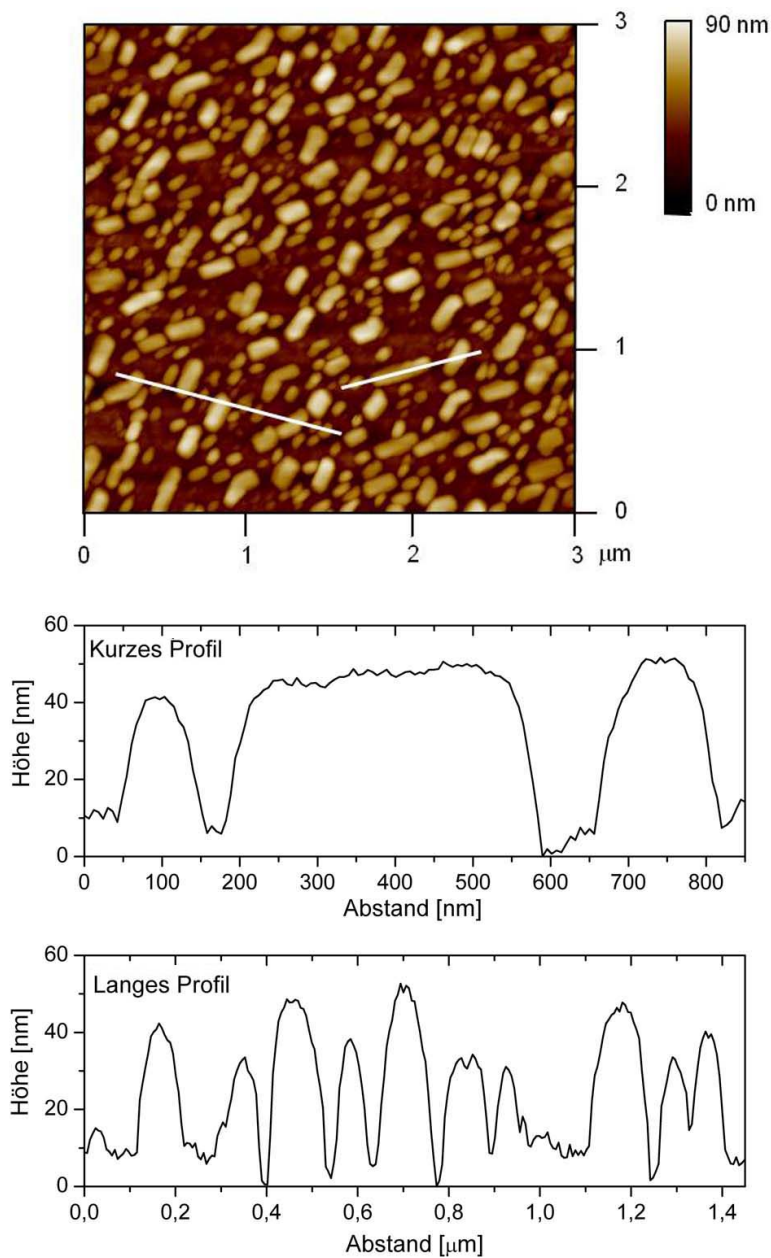


Abbildung 4.16: Oben: 3 μm x 3 μm AFM-Bilder eines nominell 56 \AA dicken DIP-Films auf $\text{TiO}_2(110)$: Topographische Profile der Probe (weiße Linien im Bild). Unten: Querschnittsverlauf wie angedeutet im oberen Teil der Abbildung.

Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchung des Systems DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ unter Verwendung mehrerer spektroskopischer und mikroskopischer Methoden und aufgrund der Analogien hinsichtlich der molekularen Vorzugsorientierungen und/oder der bevorzugten Ausrichtung der Kristallite des in dieser Arbeit untersuchten Systems DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ zu den literaturbekannten Systemen (*p*-6P/ $\text{TiO}_2(110)$ [202], Naphthalen/ $\text{TiO}_2(110)$ [189], PTCDA/ $\text{TiO}_2(110)$ [203]) kann an dieser Stelle ein allgemein gültiges Ergebnis formuliert wer-

den: Die molekulare Vorzugsorientierung von π -konjugierten organischen Halbleiter-Molekülen (z. B. Diindenoperylen, Para-Sexiphenyl, Naphthalen, PTCDA) auf (1×1) -TiO₂(110) wird maßgeblich durch die strukturellen, elektronischen, morphologischen und vor allem topographischen Eigenschaften des Substrats beeinflusst. Da die hohe Anisotropie des TiO₂(110)-Einkristalls einen großen Einfluß auf die molekulare Vorzugsorientierung ausübt, ordnen sich die organischen Halbleiter-Moleküle überwiegend parallel zur [001]-Richtung des TiO₂(110)-Substrats an. Dieses global formulierte Ergebnis wird durch quantenchemisch-theoretische Untersuchungen [204] gestützt, die zeigen, dass die hochanisotrope TiO₂(110)-Oberfläche, die durch parallel verlaufende Reihen aus Ti-Atomen entlang der [001]-Richtung charakterisiert ist, die sich wiederum mit Reihen aus verbrückenden Sauerstoff-Atomen abwechseln [114], die Adsorption und die Bindungsgeometrie von organischen Molekülen stark beeinflussen kann.

4.1.1.5.2 AFM- und REM-Untersuchungen der Morphologie von TiO₂(110) Aufgrund der beobachteten Morphologie und der bevorzugten Ausrichtung der organischen Kristallite entlang der kristallographischen $[1\bar{1}0]$ -Richtung im Falle von DIP-Dünnschichtsystemen und anderer organischen Dünnschichtsysteme wie *p*-6P/TiO₂(110) [202], stellt sich nun die Frage inwieweit und wie die Morphologie des TiO₂(110)-Substrats das (Insel)Wachstum von organischen Kristalliten lenken kann.

Um diese Frage zu beantworten, wurde sowohl die frisch präparierte TiO₂(110)-Oberfläche als auch die Oberfläche des TiO₂(110)-Kristalls, wie vom Hersteller geliefert, mittels AFM und REM untersucht. Die AFM- und REM-Aufnahmen einer präparierten und nicht-präparierten TiO₂(110)-Oberfläche sind in Abbildung 4.17, 4.18 und Abbildung 4.19 dargestellt.

Das AFM-Bild der mit den in Abschnitt 3.2.1.1. erläuterten Parametern präparierten TiO₂(110)-Oberfläche (Abbildung 4.17) weist Stufen (mittlere Stufenhöhe: ca. 25 nm) auf, die nahezu parallel zueinander entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert sind. Vergleicht man die Vorzugsorientierung der DIP-Inseln in Abbildung 4.15 mit dieser Vorzugsorientierung, so fällt auf, dass diese Richtungen miteinander übereinstimmen. Die Oberfläche dieses präparierten TiO₂(110)-Kristalls besitzt eine RMS-Rauigkeit von 10,9 nm.

Abbildung 4.18 zeigt REM-Aufnahmen einer präparierten TiO₂(110)-Oberfläche. Auf den Aufnahmen sind die bereits in AFM-Bildern beobachteten Stufen, welche entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind, gut zu erkennen. Die hellen Bereiche deuten auf höhere Objekte hin, an deren Kanten vermehrt Elektronen austreten können, die zu diesem Kontrast führen. Eine grobe Abschätzung der Höhe dieser Stufen liefert eine mittlere Stufenhöhe von ca. 27 nm.

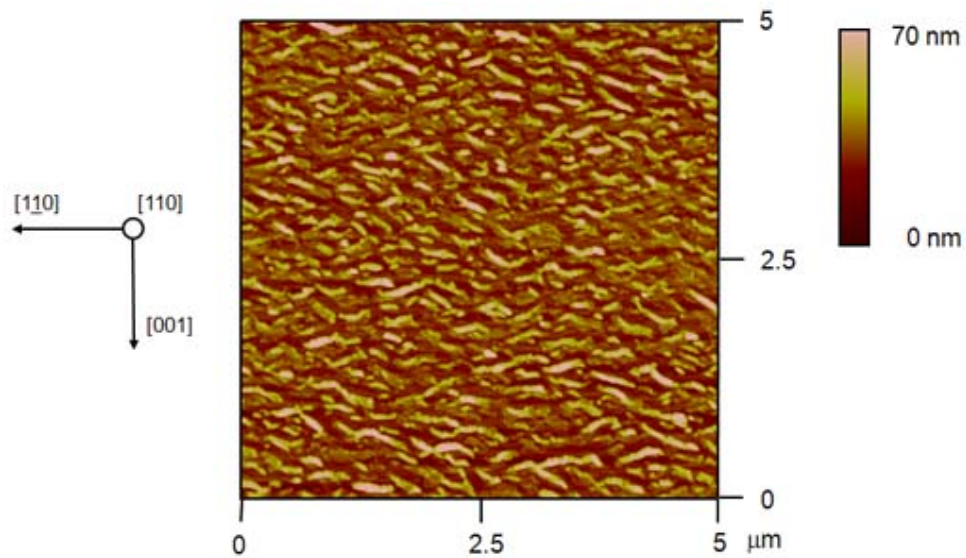


Abbildung 4.17: 5 μm x 5 μm AFM-Bild einer frisch präparierten TiO₂(110) Oberfläche. Die entsprechenden kristallographischen Richtungen des Substrats sind ebenfalls dargestellt.

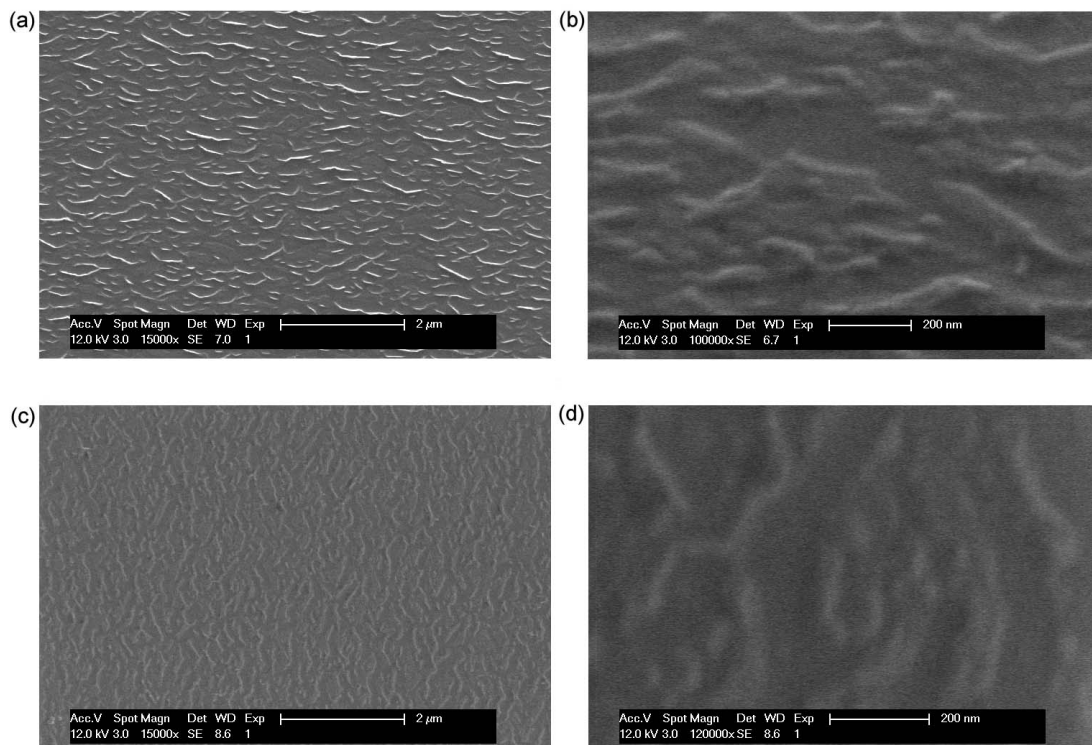


Abbildung 4.18: Oben: REM-Bilder einer frisch präparierten TiO₂(110)-Oberfläche; Skala: 2 μm (a), 200 nm (b). Unten: REM-Bilder der gleichen Oberfläche nach Drehung der Probe um ihre Oberflächennormale um 90°; 2 μm (c), 200 nm (d).

Im Gegensatz dazu weist die nicht-präparierte $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, wie sie kommerziell erhältlich ist, eine vollkommen andere Morphologie auf (vgl. Abbildung 4.19): Die Oberfläche besitzt stufenartigen Strukturen bzw. Terrassen, die eine mittlere Stufenhöhe von 0,3 nm aufweisen (siehe Querschnittsprofile in Abbildung 4.19b). Daher zeigt diese Oberfläche eine RMS-Rauhigkeit von nur ca. 0,5 nm. Diese beobachteten Strukturen bzw. Terrassen können den Abständen zwischen den einzelnen Stufen auf der (110)-Oberfläche [205] zugeordnet werden.

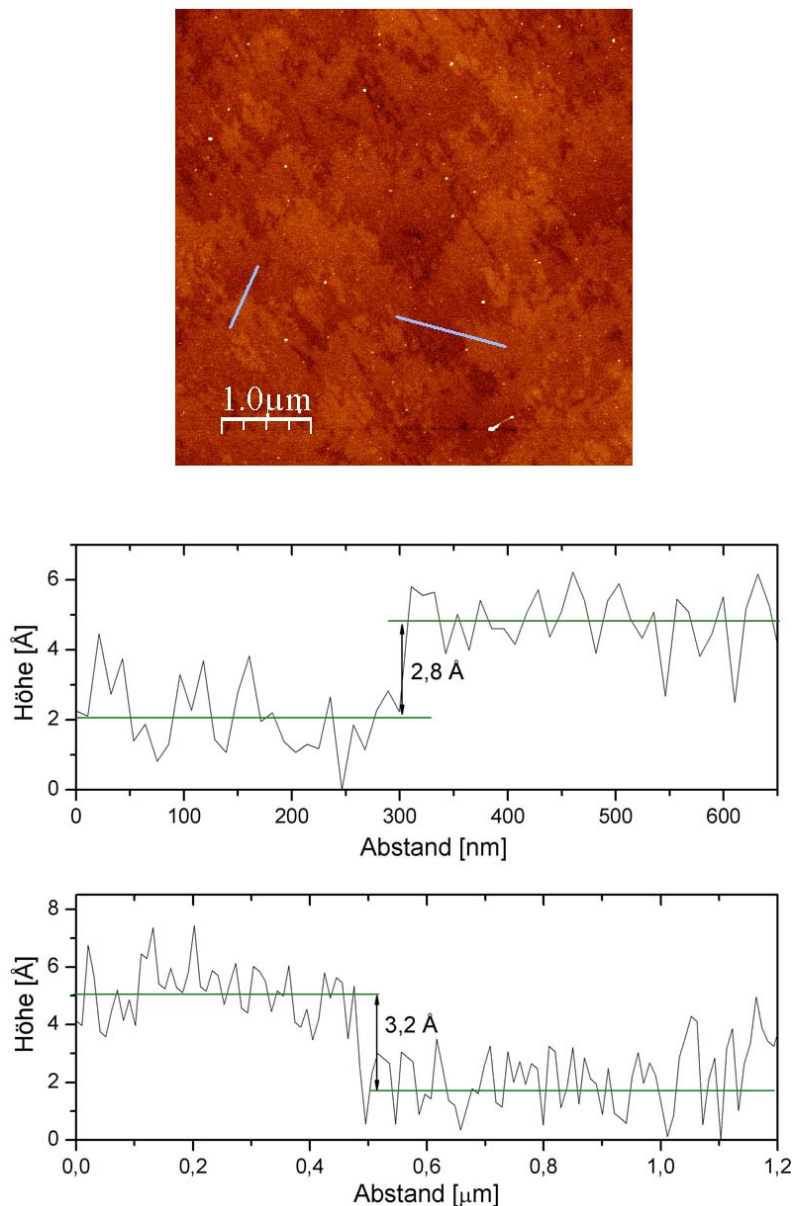


Abbildung 4.19: (a) 5 μm x 5 μm AFM-Bild einer nicht-präparierten kommerziell erhältlichen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche (b) Querschnittsprofile der in (a) dargestellten Profile.

Die hier gezeigten mikroskopischen Untersuchungen belegen, dass der Präparationsprozess selbst (d. h. die Anwendung von Sputtering- und Annealing-Zyklen) eine ausgesprochen

signifikante Auswirkung auf die Morphologie der hochanisotropen Oberfläche des $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristalls hat. Die durch die Präparation erzeugten stufenartigen Strukturen wirken sozusagen als Grundmotiv für die Bildung der dünnen organischen Schicht und zwingen die Moleküle so zu adsorbieren, dass Inseln entlang derselben Richtung entstehen.

4.1.1.6 XPS-Untersuchung

Um Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften, intermolekulare Wechselwirkungen sowie über chemische Bindungen von DIP-Schichten auf $\text{TiO}_2(110)$ zu erhalten, wurden unterschiedlich dicke DIP-Filme auf frisch präpariertes $\text{TiO}_2(110)$ aufgedampft und *in situ* mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Vor der Interpretation der schichtdickenabhängigen XPS-Messung ist es jedoch unabdingbar, das $\text{C}1\text{s}$ -Rumpfniveausignal hinsichtlich seiner Komponenten genauer zu untersuchen, um später evtl. auftretende Unterschiede erklären zu können. Daher wird im Folgenden zunächst das $\text{C}1\text{s}$ -Rumpfniveausignal detaillierter untersucht.

4.1.1.6.1 Zuordnung C-Atome im XPS-Spektrum Unter Berücksichtigung der molekularen Struktur von DIP (vgl. Abschnitt 2.3.2), kann *a priori* angenommen werden, dass prinzipiell zwei verschiedene Kohlenstoffspezies zum $\text{C}1\text{s}$ -Rumpfniveausignal beitragen: Die eine Komponente umfasst Kohlenstoffatome, die im aromatischen π -konjugierten System nur von anderen Kohlenstoffatomen benachbart sind (C-C Bindungen, verbrückende Kohlenstoffatome); die andere Komponente umfasst Kohlenstoffatome, die zusätzlich von Wasserstoffatomen umgeben sind (C-H Bindungen, periphere Kohlenstoffatome); ihr relatives Verhältnis beträgt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse 1:1.

Berücksichtigt man jedoch die molekulare Symmetrie des Diindenoperylens (Punktgruppe D_{2h}) sollte der $\text{C}1\text{s}$ -Peak im Prinzip aus mindestens neun Beiträgen aufgebaut sein; und zwar aus je einem Beitrag von jedem nicht-äquivalenten Kohlenstoffatom. Da aber die Bindungsenergien dieser einzelnen Komponenten sehr nahe beieinander liegen, ist ihre Identifikation mittels eines Peak-Fittings spekulativ und natürlich zudem begrenzt durch die (natürliche) Linienbreite und durch die Auflösung des Experiments.

Untersuchungen von anderen strukturell verwandten Molekülen oder Molekülteilen werden im Folgenden dazu verwendet, den Bindungsenergieunterschied der beiden Komponenten im $\text{C}1\text{s}$ -Peak plausibel zu erklären. Theoretische Untersuchungen des Naphthalen-Moleküls [206] zeigten, dass ein Bindungsenergieunterschied von ca. 0,34 eV zwischen den peripheren (C-H) und den verbrückenden Kohlenstoffatomen (C=C) besteht. Untersuchungen von NTCDA und PTCDA verdeutlichen, dass dieser Unterschied zwischen den peripheren und verbrückenden Kohlenstoffatomen in diesen Molekülen 0,42 eV bzw. 0,51 eV beträgt. [159, 160] Aufgrund dieser Beobachtungen kann angenommen werden, dass die Komponenten im $\text{C}1\text{s}$ -

Rumpfniveau-Spektrum des DIP-Moleküls ebenfalls einen Bindungsenergieunterschied in diesen Bereichen aufweisen wird. Abbildung 4.20 zeigt ein C1s-Rumpfniveau-Spektrum eines nominell 59 Å dicken DIP-Films auf TiO₂(110) und die dazugehörigen Peak-Fitting-Komponenten. Die Bindungsenergieskala wurde dabei auf das Ti2p_{3/2}-Signal bei 459,3 eV [173] normiert. Bei der Peak-Fitting-Analyse dieser Photoemissionspeaks wurden Voigt-Profile unter Einbeziehung konstanter Lorentz-Halbwertsbreiten (100 meV) [159] verwendet.

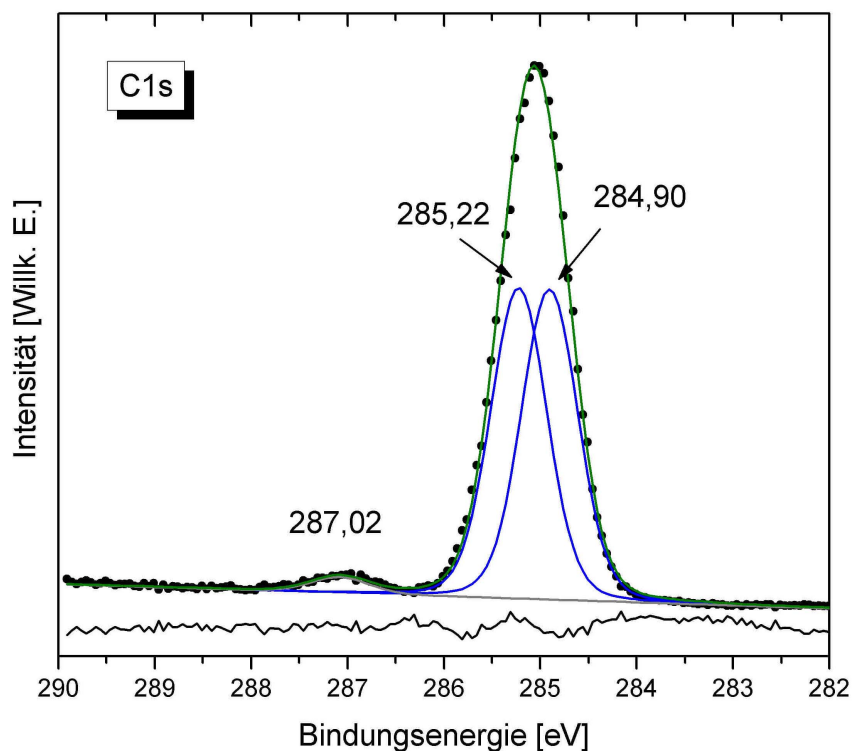


Abbildung 4.20: C1s-Rumpfniveau-Spektrum eines nominell 59 Å dicken DIP-Films auf TiO₂(110). Eingezeichnet sind zudem die durch Peak-Fitting ermittelten Komponenten.

Nach Schöll *et al.* [159] kann in grober Näherung angenommen werden, dass eine deutlich voneinander unterschiedliche Anzahl symmetrisch nicht-äquivalenter Atome, die zu den durch Peak-Fitting-Analyse ermittelten Komponenten beitragen, eine voneinander unterschiedliche Halbwertsbreite verursachen können. Im Falle von DIP sind für die verbrückenden und peripheren Kohlenstoffatome 5 bzw. 4 nicht-äquivalente Spezies vorhanden. Daher kann basierend auf dieser Überlegung davon ausgegangen werden, dass die Halbwertsbreiten beider Spezies (peripher vs. verbrückend) annähernd gleich sind. Bei der Peak-Fitting-Analyse wurde eine Gauss-Halbwertsbreite von 0,63 eV verwendet. (Es sei darauf hingewiesen, dass diese Peak-Fitting-Prozedur das beste Ergebnis lieferte). Tabelle 4.1 zeigt die mittels Peak-Fitting-Analyse ermittelten Parameter. Die beiden Hauptkomponenten, deren relatives Intensitätsverhältnis 1:1

ist, sind bei 284,90 eV bzw. 285,22 eV lokalisiert. Ihr Bindungsenergieunterschied beträgt demnach 0,32 eV.

	E_B [eV]	$FWHM_{\text{Gauss}}$ [eV]	I_{relativ}
Komponente 1	284,90	0,63	1
Komponente 2	285,22	0,63	1
Komponente 3	287,02	0,63	0,05

Tabelle 4.1: Ergebnisse des Peak-Fittings des C1s-Peaks von DIP

Der kleine Peak bei 287,02 eV, der einem HOMO-LUMO-Shake-up-Satelliten zugeordnet werden kann, ist mit einem Bindungsenergieunterschied von 2,02 eV vom Hauptpeak (285,0 eV) zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da sein energetischer Abstand (2,02 eV) zum Hauptpeak deutlich kleiner als die optische Bandlücke des DIPs ($2,2 \pm 0,1$ eV [96, 98]) ist, ist dies ein Hinweis darauf, dass HOMO-LUMO-Anregungen zu der Abschirmung des durch die Photoemission erzeugten Rumpfloches mittels einer Reorganisation von Ladungsträger innerhalb des Moleküls, d.h. einer Delokalisierung der Ladung in dem aromatischen System, beitragen. Dieser Effekt wurde auch im Falle von Polyacenen aufgrund von Delokalisation von Ladungsträgern im aromatischen System beobachtet. [207]

Minkov *et al.* [206] untersuchten Naphthalen mittels XPS und ordneten der Komponente des C1s-Peaks, welche die geringere Bindungsenergie besitzt, den peripheren C-Atomen zu (C-H-Bindungen) zu. Der Komponente bei höherer Bindungsenergie wurden die verbrückenden Kohlenstoffatome (C-C-Bindungen) zugewiesen. Schöll *et al.* [159] ordneten in umgekehrter Weise die verschiedenen Kohlenstoffspezies den Komponenten zu: Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie = verbrückende Kohlenstoffatome (C-C-Bindungen), Komponente bei höherer Bindungsenergie = periphere Kohlenstoffatome (C-H-Bindungen).

Im Allgemeinen resultiert die Differenz in den Bindungsenergien der Rumpfelektronen aus den lokalen Differenzen der Ladungsdichte sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand. Die Elektronegativitäten und der damit verbundene Elektronenabzug führen nicht nur zu der verringerten Elektronendichte sondern auch zu einer höheren Bindungsenergie der Kohlenstoffatome, die mit anderen Kohlenstoffatomen verbunden sind. Aufgrund der effektiven Reorganisation der Ladungsträger innerhalb des π -konjugierten Systems, können die durch Photoemission erzeugten Rumpflöcher an einem verbrückenden C-Atom besser abgeschirmt werden als diejenigen Rumpflöcher, die an den Atomen gebildet werden, die mit H-Atomen verbunden sind (C-H-Bindungen). In diesem Fall würde die Komponente, die den verbrückenden Kohlenstoff-Atomen (C-C-Bindungen) zugeordnet werden kann, eine niedrigere Bindungsenergie aufweisen. Eine ähnliche Argumentation führen Schöll *et al.* [159]. Im Falle von Polyacenen wird eine solche Abschirmung des Rumpflochs durch eine Ladungsträgerreorganisation beobachtet, [207] wobei mit zunehmender Anellierung (Ausmaß der π -Konjugation) diese Art der Ab-

schirmung effektiver wird. Unter Berücksichtigung der eben erläuterten Verhältnisse kann der Komponente 1 bzw. Komponente 2 der in Abbildung 4.20 und in Tabelle 4.1 dargestellten Peak-Fitting-Analyse die verbrückenden bzw. peripheren Kohlenstoffatome von DIP zugeordnet werden.

4.1.1.6.2 Schichtdickenabhängige Untersuchung Um die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der DIP-Dünnschichtsysteme auf $\text{TiO}_2(110)$ zu untersuchen, wurden schichtdickenabhängige XPS-Messungen durchgeführt. Abbildung 4.21 zeigt schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$.

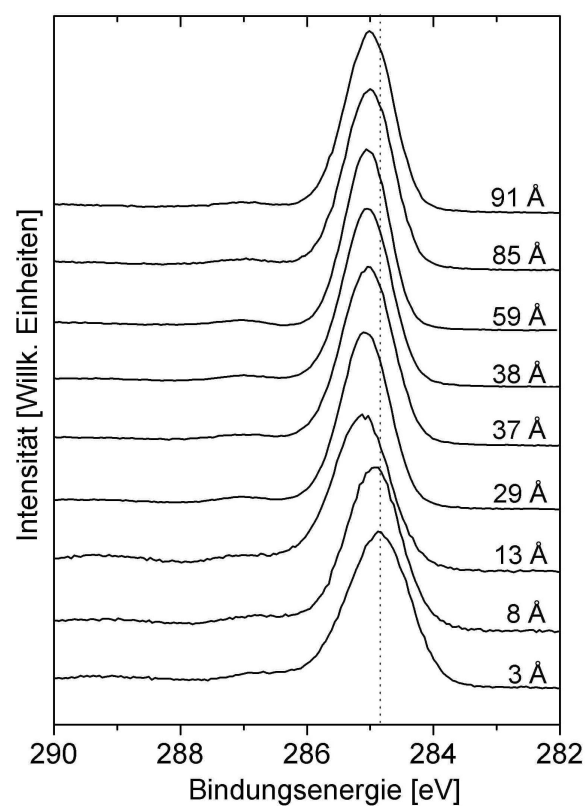


Abbildung 4.21: Schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP/ $\text{TiO}_2(110)$.

Wie den Spektren deutlich zu entnehmen ist, zeigen diese einen intensiven C1s-Rumpfniveau-Peak, der im Falle von dicken Schichten bei 285,0 eV lokalisiert ist. Der Shake-up-Satellit bei 287,0 eV, ist bereits in der ersten Monolage (3 Å) von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ sichtbar. Da die relative Intensität des Shake-up-Satelliten sich mit zunehmender Schichtdicke kaum verändert, ist dies ein Hinweis darauf, dass der Satellit aufgrund intramolekularer Abschirmungseffekte des Rumpflochs entsteht. [159] Des Weiteren ist eine Verschiebung des C1s-Peaks um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten. Da jedoch die chemische Umgebung in den Schichten sehr ähnlich sein sollte (von NEXAFS-Messungen ist

bekannt, dass keine chemische Bindung an der Grenzfläche vorhanden ist) kann daher ein chemischer Effekt (Anfangszustandseffekt) für diese beobachtete Verschiebung nicht verantwortlich gemacht werden. Folglich kann dieser Effekt dem Endzustandseffekt, der inherent zum Photoionisationsprozess ist, zugeschrieben werden. Dieser Effekt impliziert, dass das elektronische System durch die Photoionisation stark beeinflusst wird. Da die intramolekulare Relaxation (Reorganisation) der Elektronen in allen Schichtdicken vergleichbar sein sollte, ist dieser Effekt nur durch die Abschirmung durch das Substrat erklärbar. [159] Da diese Verschiebung relativ klein ist (0,2 eV), spricht dies für einen geringen Abschirmungseffekt des C1s-Rumpflochs im Falle des $\text{TiO}_2(110)$ als Substrat. Dies ist in Übereinstimmung mit dem isolierenden Charakter des Substrats. Wie in folgenden Kapiteln (Abschnitt 4.1.2.5) noch gezeigt wird, wird eine größere Verschiebung (0,4 eV) im System DIP/polykristallines Gold beobachtet. Ein weiterer Effekt, der beobachtet wird, ist die Abnahme der Halbwertsbreite des C1s-Peaks mit zunehmender Schichtdicke. Effekte, die die Halbwertsbreite in XPS-Spektren von großen π -konjugierten organischen Molekülen beeinflussen können, resultieren beispielsweise aus der Verbreiterung aufgrund der intrinsischen Lebensdauer, aus experimentellen Gegebenheiten oder aus vibronischen und inhomogenen Beiträgen. [160] Da Beiträge, wie beispielsweise die intrinsische Lebensdauer oder der experimentelle Aufbau in den hier vorgestellten Experimenten, während allen Messungen konstant waren, kann die beobachtete Verbreiterung des C1s-Peaks auf unterschiedliche Stärken der intermolekularen Wechselwirkungen in den Schichtdicken bis ca. 20 Å zurückgeführt werden. Diese kommen beispielsweise durch unterschiedliche molekulare Packungen und/oder molekulare Orientierungen zustande. Insbesondere deutet die größere Halbwertsbreite des C1s-Peaks in dünneren Filmen (FWHM = 1,1 eV) auf eine stärkere strukturelle Inhomogenität innerhalb der ersten Lagen von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$. Im Gegensatz dazu weisen die C1s-Peaks in dickeren Filmen eine Halbwertsbreite von 0,9 eV auf.

Die NEXAFS-Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.1.1.3) [34] ließen bereits die Vermutung zu, dass die erste(n) Lage(n) auf $\text{TiO}_2(110)$ durch einen geringeren Ordnungsgrad im Vergleich zu den folgenden Lagen gekennzeichnet sein könnte(n). Demnach scheint die größere Halbwertsbreite des C1s-Peaks in dünnen Filmen von DIP auf $\text{TiO}_2(110)$ die stärkere strukturelle Inhomogenität in den ersten Lage(n) widerzuspiegeln. Eine hohe molekulare Ordnung in dickeren DIP-Dünnschichtsystemen ($d=56$ Å) konnte mittels Röntgen-Reflektivitäts-Messungen („X-ray reflectivity“) nachgewiesen werden [34], da die aus diesen Messungen ermittelte sehr kleine Mosaizität für die σ -Phase auf eine sehr hohe Ordnung der stehenden DIP-Moleküle untereinander hindeutet.

4.1.1.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchungen des Dünnschichtsystems DIP/TiO₂(110) vorgestellt und detailliert diskutiert. Dabei ergab sich folgendes:

- Anhand *schichtdickenabhängiger XPS-Messungen* konnte gezeigt werden, dass DIP-Filme auf TiO₂(110) bei Raumtemperatur unter Verwendung der genannten Präparationsbedingungen gemäß einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (Lagen- und Inseln-Wachstum) wachsen. Die kritische Schichtdicke liegt bei dem System DIP/TiO₂(110) bei Raumtemperatur bei $\sim 70 \text{ \AA}$ (ca. 3-4 ML).
- *NEXAFS-Messungen* an unterschiedlich dicken DIP-Filmen auf TiO₂(110) zeigten, dass mit zunehmender Schichtdicke, d. h. in dickeren Schichten ($d > 24 \text{ \AA}$), die Moleküle die Tendenz aufweisen sich in einer stehenden Position anzuordnen, wobei die langen molekularen Achsen (x-Achse) aus der Substratebene herausstehen. Der experimentell ermittelte Winkel zwischen Molekülachse und Substratebene beträgt in diesem Fall 74° . Im Gegensatz dazu errechnet sich im Falle von dünnen DIP-Filmen ($d = 3$ und 7 \AA) ein molekularer Kippwinkel von 50° . Ferner deuten die schichtdickenabhängigen NEXAFS-Messungen auf eine Physisorption der DIP-Moleküle auf der TiO₂(110)-Oberfläche hin. Es kann angenommen werden, dass die verbrückenden Sauerstoff-Atome das Maß an molekularer Ordnung, überwiegend über die Wasserstoffbrückenbindungen, beeinflussen. NEXAFS-Spektren von DIP-Filmen, die bei 400 K Substrattemperatur auf TiO₂(110) aufgedampft wurden, weisen ebenfalls auf eine molekulare Vorzugsorientierung von 50° und auf physisorbierte DIP-Moleküle.
- Anhand *polarisationsabhängiger Raman-Messungen* konnte gezeigt werden, dass diese leistungsfähige Methode eine Möglichkeit darstellt, hochgeordnete organische Dünnschichtsysteme wie DIP/TiO₂(110) auch ohne Vorkenntnisse hinsichtlich der Schwingungseigenschaften im Hinblick auf die molekulare Vorzugsorientierung und die strukturellen Eigenschaften zu untersuchen. Die Aufspaltung der C-H-Deformationsschwingungsbande bei $\sim 1284 \text{ cm}^{-1}$ (A_g) wurde im Zusammenhang mit einer Koexistenz verschiedener molekularer Orientierung oder Packungsdichten erklärt. Die detaillierte Analyse der polarisationsabhängigen Raman-Daten zeigte zudem, dass sich die DIP-Moleküle innerhalb des Filmes auf TiO₂(110) in einer nahezu aufrechtstehenden Position anordnen, wobei ihre langen molekularen Achsen (x-Achse) überwiegend aus der Substratebene herausstehen. Die untereinander hochgeordneten Moleküle sind so angeordnet, dass ihre Molekülebenen parallel zur [001]-Richtung des Substrats ausgerichtet sind. Eine vergleichbare molekulare Vorzugsorientierung in Bezug auf die Orientierung des TiO₂(110)-Substrats wurde im Fall von *para*-Sexiphenyl gefunden.

- Der Vergleich von *AFM- und REM-Bildern* von frisch präparierten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen mit denen von nicht behandelten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen belegt, dass die Präparation des Einkristalls an sich, d.h. die Anwendung von Sputtering- und Annealing-Zyklen, erhebliche Auswirkungen auf die Morphologie hat. Die durch die Präparation erzeugten inselartigen Strukturen des $\text{TiO}_2(110)$ -Kristalls, die nahezu parallel zueinander entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats ausgerichtet sind, zwingen organische Moleküle wie DIP sich bei der Adsorption in einer solchen Konfiguration anzuordnen, in der die resultierenden Inseln entlang derselben Richtung ausgerichtet sind.
- Anhand von *XPS-Spektren* und einer detaillierten Peak-Fitting-Analyse konnte gezeigt werden, dass das C1s-Spektrum von DIP aus 2 Komponenten besteht, nämlich aus den peripheren (C-H-Bindungen) und den verbrückenden Kohlenstoff-Atomen (C-C-Bindungen). Ihr Bindungsenergieunterschied beträgt 0,32 eV.
Die detaillierte Analyse *schichtdickenabhängiger C1s-Spektren* zeigte, dass nur eine schwache Abschirmung der durch die Phototemission erzeugten Rumpflöcher durch das Substrat vorhanden ist. Zudem wurden keine Beweise für das Vorhandensein chemischer Bindungen oder stärkerer Wechselwirkungen des Adsorbats an der Grenzfläche gefunden. Die Abnahme der Halbwertsbreite des C1s-Rumpfelektronensignals von 1,1 eV auf 0,9 eV mit zunehmender Schichtdicke deutet auf eine stärkere strukturelle Inhomogenität und auf einen geringeren Grad an molekularer Ordnung innerhalb der ersten DIP-Schichten hin. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den auf NEXAFS-Messungen basierenden Interpretationen der strukturellen Ordnung.
- Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Analogien des Systems DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ hinsichtlich der molekularen Vorzugsorientierungen und/oder der bevorzugten Ausrichtung der Kristallite zu den literaturbekannten Systemen (*p*-6P/ $\text{TiO}_2(110)$ [202], Naphthalen/ $\text{TiO}_2(110)$ [189], PTCDa/ $\text{TiO}_2(110)$ [203]), konnte ein *allgemein gültiges Ergebnis* formuliert werden: Die molekulare Vorzugsorientierung von π -konjugierten organischen Halbleiter-Molekülen (z.B. Diindenoperylen, *Para*-Sexiphenyl, Naphthalen, PTCDa) auf (1×1) - $\text{TiO}_2(110)$ wird maßgeblich durch die strukturellen, elektronischen, morphologischen und vor allem topographischen Eigenschaften des Substrats beeinflusst. Da die hohe Anisotropie des $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristalls einen großen Einfluß auf die molekulare Vorzugsorientierung ausübt, ordnen sich die organischen Halbleiter-Moleküle mit ihren Molekülebenen überwiegend parallel zur $[001]$ -Richtung des Rutil $\text{TiO}_2(110)$ -Substrats an.

4.1.2 Dünne Schichten von Diindenoperylen auf polykristallinem Gold

4.1.2.1 Motivation

Wie in den vorhergehenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit gezeigt, werden die Dünnschichteigenschaften von DIP-Filmen, wie beispielsweise die molekulare Vorzugsorientierung, die Filmmorphologie, die Bindungseigenschaften sowie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften, signifikant von den Präparationsbedingungen und vor allem durch das verwendete (hochanisotrope) Substrat beeinflusst. Um zu untersuchen wie nun die Verwendung von Substraten, speziell von polykristallinem Gold, sich auf die Dünnschichteigenschaften von DIP auswirkt, wird dieses System ebenfalls unter Verwendung verschiedener spektroskopischer und mikroskopischer Methoden untersucht. In folgendem Abschnitt wird das Filmwachstum von Diindenoperylen auf polykristallinem Gold bei Raumtemperatur vorgestellt und diskutiert.

4.1.2.2 Untersuchungen des Filmwachstums

Um das Filmwachstum von Diindenoperylen auf polykristallinem Gold bei Raumtemperatur unter den gegebenen Präparationsbedingungen (siehe hierzu Abschnitt 3.3.2) zu untersuchen, wurden ebenfalls schichtdickenabhängige XPS-Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden lediglich Rumpfniveau-Spektren des Substrats ($Au4f_{7/2}$) während des Filmwachstums aufgezeichnet und untersucht, da ab einer bestimmten Schichtdicke ($d=3\cdot\lambda$) die Intensität des $C1s$ -Signals eine Sättigung erreicht und somit nicht mehr proportional zur abgeschiedenen Schichtdicke ist. Die Messungen wurden bei normaler Emission und bei einer Energie von 1100 eV der einfallenden Photonen durchgeführt. Unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen (kinetische Energie der Photoelektronen ~ 1000 eV, senkrechte Emission) beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge λ der photoemittierten $Au4f_{7/2}$ -Elektronen ca. 13 Å [163]; daher ist eine volumensensitive Untersuchung möglich.

Abbildung 4.22 zeigt den Verlauf bzw. die Abschwächung der $Au4f_{7/2}$ -Rumpfniveau-Signalarintensitäten als Funktion der abgeschiedenen Schichtdicken. Die Intensitäten der $Au4f_{7/2}$ -Rumpfniveau-Signale wurden dabei durch eine Peak-Fitting-Analyse ermittelt. Die in Abbildung 4.22 dargestellten Schichtdicken entsprechen sowohl der durch die Abschwächung des XPS-Signals bestimmten Schichtdicken als auch den mittels Schwingquartz-Messungen ermittelten Daten. Für geringe Schichtdicken ($d < 90$ Å) wurden die XPS-Schichtdickenwerte verwendet, da die Intensitäten der emittierten Photoelektronen in diesem Stadium des SK-Wachstums durch das Lagen-für-Lagen-Wachstum (bis zur kritischen Schichtdicke) erheblich abgeschwächt werden. Für dickere Schichten (für $d > 90$ Å) wurden die Schwingquartz-Werte berücksichtigt, da in einem späteren Stadium des SK-Wachstums die Inselbildung auf die Intensitäten des Substratsignals signifikanten Einfluß haben kann.

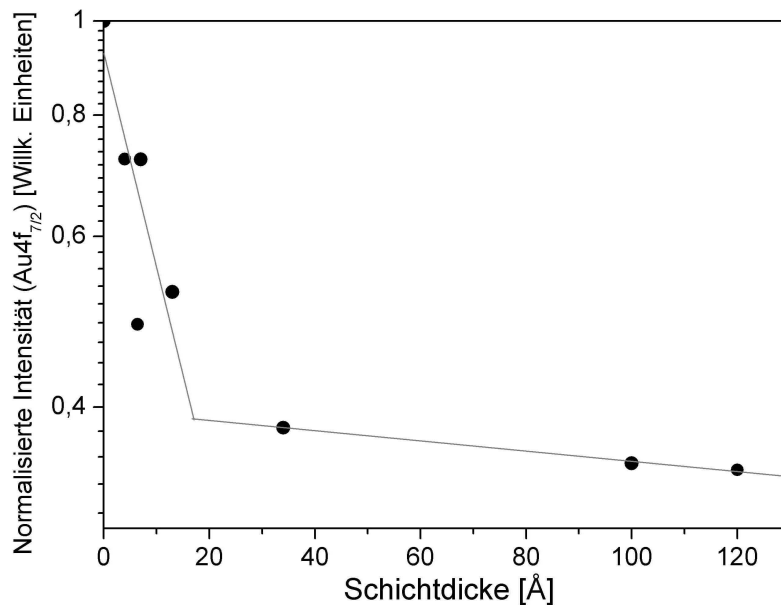


Abbildung 4.22: Verlauf der Au4f_{7/2}-Signalintensitäten (logarithmisch) als Funktion der abge-
schiedenen Schichtdicke.

Wie der Abbildung 4.22 entnommen werden kann, weist die Abklingkurve des Au4f_{7/2}-Rumpf-niveau-Signals deutlich zwei verschiedene Bereiche auf, in denen die Regressionsgeraden (graue Linien) eine unterschiedliche Steigung besitzen. Das Vorhandensein dieses charakteristischen Knickpunkts und sowohl die starke Abnahme der Intensitäten im Anfangsstadium des Wachstums als auch die fortbestehende nicht vernachlässigbare Intensität deuten, wie im Falle des Systems DIP/TiO₂(110), auf ein SK-Wachstum von DIP auf polykristallinem Gold bei den verwendeten Präparationsbedingungen hin.

Wie auch bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, ist diese Wachstumsart durch eine anfängliche Bildung von Lagen, d.h. einer SK-Schicht, auf denen sich nach wenigen Lagen Inseln bilden, gekennzeichnet. [50] In dem hier vorliegenden Fall des Wachstums von DIP auf polykristallinem Gold bei Raumtemperatur liegt die kritische Schichtdicke bei ~ 20 Å (ca. 3-4 ML, unter Annahme liegender Moleküle, vergleiche NEXAFS-Spektren in Abschnitt 4.1.2.3).

Wie bereits in Abschnitt 2.2 gezeigt, werden die verschiedenen Wachstumsmodi durch die relativen Stärken der intermolekularen (Molekül-Molekül) und Substrat-Molekül-Wechselwirkungen bestimmt. Zudem bestimmen geometrische, elektronische und strukturelle Eigenschaften der Benetzungsschicht die Wechselwirkung mit den darauffolgenden Schichten (Multilagen). Beispielsweise könnten, wie im System DIP/TiO₂(110), die molekularen Orientierungen innerhalb der Benetzungs- und/oder SK-Schicht nicht fortgeführt werden, um eine molekulare Orientierung - wie sie beispielsweise in DIP-Einkristallen vorliegt [112] - entstehen zu lassen. Um dies zu überprüfen werden in nachfolgenden Kapiteln sowohl schichtdickenabhängige NEXAFS-Messungen als auch die morphologischen und strukturellen Eigenschaften des Substrats, die

Eigenschaften der SK-Schicht und die Dünnschichteigenschaften der DIP-Schicht inklusive der molekularen Vorzugsorientierung genauer untersucht.

4.1.2.3 NEXAFS-Untersuchungen

Da sowohl die molekulare Vorzugsorientierung als auch die Bindungszustände an grenzflächennahen Bereichen erheblich durch den Substrattyp beeinflusst werden können [23, 26, 159, 176], werden diese Eigenschaften mittels NEXAFS näher untersucht und mit denen des Systems DIP/TiO₂(110) verglichen, um verstehen zu können in welchem Zusammenhang die Auswirkungen der beiden Substrate (TiO₂(110) vs. polykristallines Gold) auf die Dünnschichteigenschaften der DIP-Filme stehen.

4.1.2.3.1 Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung von DIP auf polykristallinem Gold Da die charakteristischen Merkmale der NEXAFS-Resonanzen von DIP und deren Zuordnung bereits in Abschnitt 4.1.1.3 ausführlich diskutiert wurden, werden sie an dieser Stelle nicht erneut erläutert.

Abbildung 4.23 und 4.24 zeigt einige NEXAFS-Spektren (Kohlenstoff-Absorptionskante) von unterschiedlich dicken DIP-Filmen auf polykristalliner Goldoberfläche, die aus den gesamten Datensätzen ausgewählt wurden, um repräsentativ die schichtdickenabhängige molekulare Orientierung wiederzugeben. Dabei repräsentieren die schwarzen bzw. grauen Kurven die im streifendem bzw. normalen Einfall aufgezeichneten Messungen in p-Polarisation. Auch in diesem Zusammenhang wird wieder der Peak (2) benutzt, um die molekulare Orientierung sowohl qualitativ als auch quantitativ zu beurteilen. Wie aus den Spektren deutlich ersichtlich ist, weist die Feinstruktur und insbesondere der Peak (2) eine starke Polarisationsabhängigkeit und kleine Unterschiede auf, die auf die unterschiedliche molekulare Umgebung zurückgeführt werden können.

In den im streifenden Einfall aufgenommenen Spektren des 3,5 Å dicken DIP-Film ist das Merkmal (2) am intensivsten. Berücksichtigt man den experimentellen Aufbau (siehe Abschnitt 3.1.5), so deutet dieser stark ausgeprägte Dichroismus im NEXAFS-Spektren des 3,5 Å dicken DIP-Films auf eine (nahezu) parallele Anordnung der Molekülachsen bezüglich der Substratenebene hin, da der Winkel, der den elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichts und den der involvierten Molekülorbitale (π^*) einschließt, relativ klein ist.

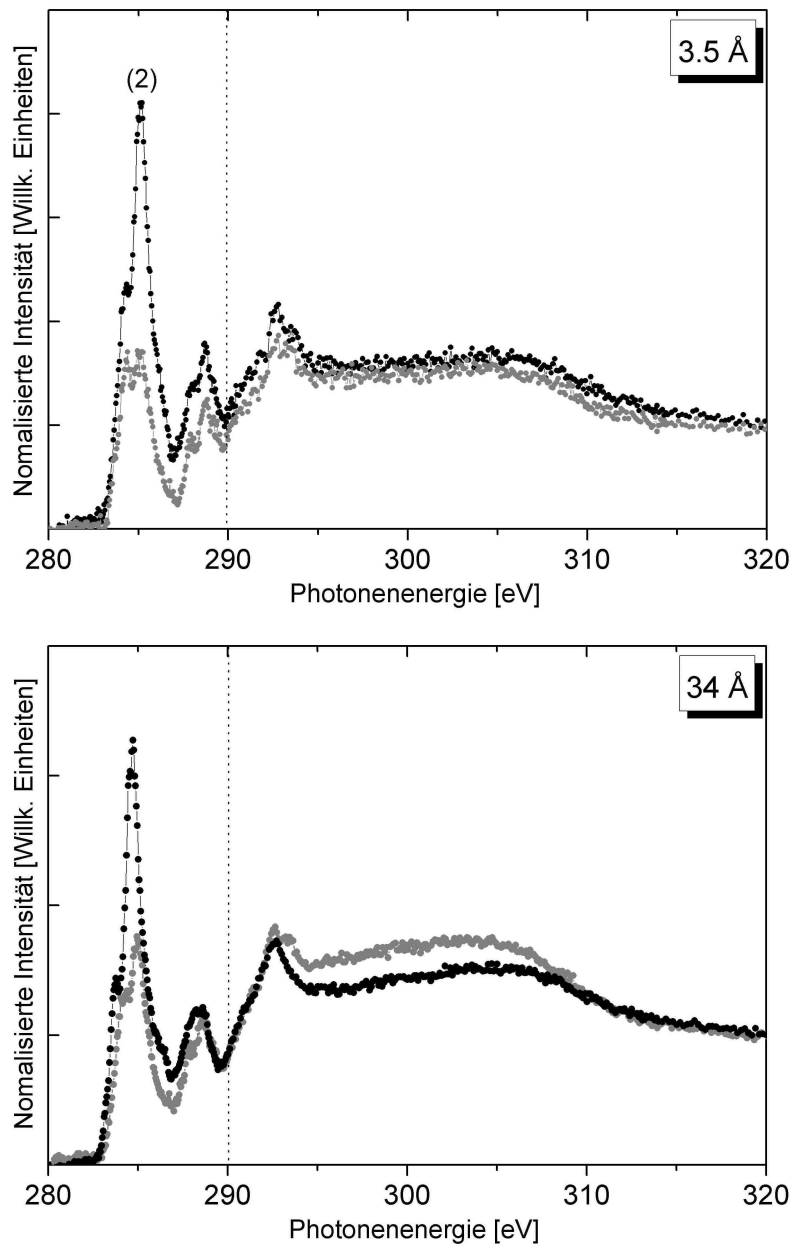


Abbildung 4.23: C1s-NEXAFS-Spektren von unterschiedlich dicken DIP-Filmen (3,5 und 34 Å), die bei Raumtemperatur auf polykristallinem Gold hergestellt wurden. Die Spektren wurden unter Verwendung von p-Polarisation sowohl im streifenden Einfall (schwarze Kurven) als auch im normalen Einfall (graue Kurven) aufgezeichnet (vgl. Abschnitt 3.1.5).

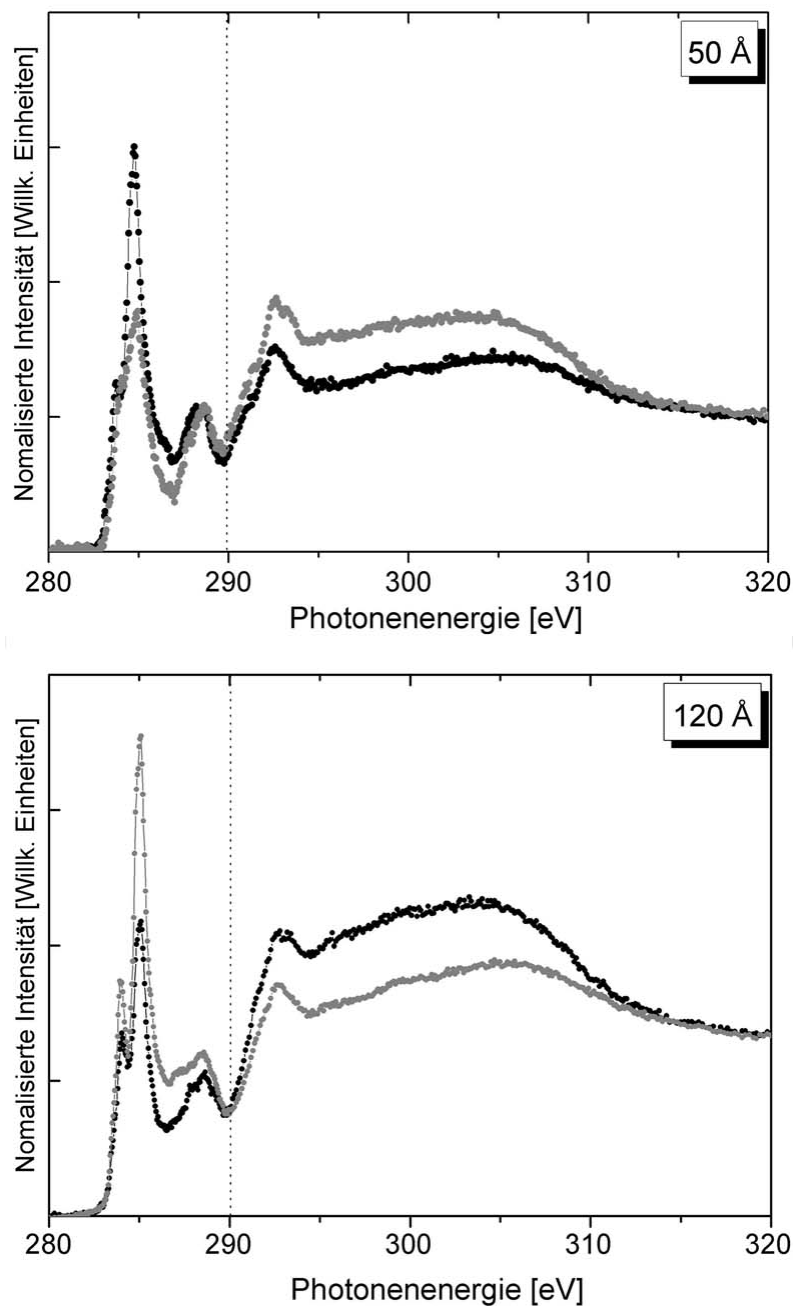


Abbildung 4.24: C1s-NEXAFS-Spektren von unterschiedlich dicken DIP-Filmen (50 und 120 Å), die bei Raumtemperatur auf polykristallinem Gold hergestellt wurden. Die Spektren wurden unter Verwendung von p-Polarisation sowohl im streifenden Einfall (schwarze Kurven) als auch im normalen Einfall (graue Kurven) aufgezeichnet (vgl. Abschnitt 3.1.5).

Das NEXAFS-Spektrum der ~ 34 Å dicken DIP-Schicht zeigt ebenfalls einen ausgeprägten Dichroismus. Vergleicht man jedoch die Intensität des Peaks (2) der beiden Filme (3,5 Å und 34 Å) miteinander, so ist diese Polarisationsabhängigkeit leicht verschieden: Die Intensität des

Peaks (2) verringert sich zugunsten des Spektrums im normalen Einfall. Dieses Verhalten wird mit zunehmender Schichtdicke ausgeprägter (vergleiche NEXAFS-Spektren von 34 Å, 50 Å und 120 Å). Ausgehend von dieser Beobachtung kann angenommen werden, dass im Mittel der Winkel zwischen der Molekülachse und der Substratoberfläche mit zunehmender Schichtdicke zunimmt. Diese Tendenz wird in Abbildung 4.25 wiedergegeben.

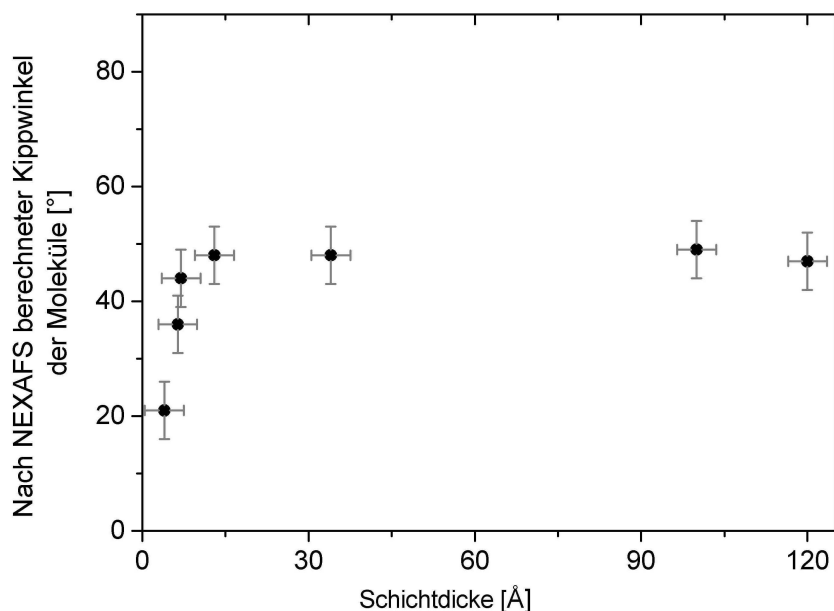


Abbildung 4.25: Verlauf der durch Standard-NEXAFS-Messungen berechneten Kippwinkel der DIP-Moleküle (= molekulare Orientierung) als Funktion der Schichtdicke.

Die anhand von NEXAFS-Spektren berechnete molekulare Orientierung (= molekularer Kippwinkel) ist darin als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Der Verlauf in Abbildung 4.25 lässt deutlich die Tendenz erkennen, dass die Moleküle in der ersten Lage auf dem Substrat bevorzugt liegen (Kippwinkel $< 20^\circ$), wobei sie sich in dickeren Filmen so anordnen, dass vorzugsweise ein Winkel von $\sim 48^\circ$ übergangsweise angenommen wird. Eine Überlagerung der Informationen über die molekulare Orientierung, d.h. die Untersuchung von Bereichen, die teilweise aus liegenden und teilweise aus stehenden Molekülen zusammengesetzt sind, kann unter Berücksichtigung der mittels PEEM-Messungen¹⁰ interpretierten Ergebnisse ausgeschlossen werden. [108] Es sollte jedoch beachtet werden, dass anhand von NEXAFS-Messungen nicht unterschieden werden kann, ob die lange oder die kurze Molekülachse den Winkel zur Oberfläche definiert bzw. einschließt, da in beiden Situationen die Dipolauswahlregeln in gleicher Weise beeinflusst werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Arbeiten (vgl. z. B. [96]) ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass die lange Molekülachse (x-Achse) aus der Substratebene heraussteht.

¹⁰PEEM = Photoemission Electron Microscopy

Kleine Änderungen in der Feinstruktur der NEXAFS-Resonanzen können Veränderungen in den intermolekularen Wechselwirkungen aufgrund der unterschiedlichen Filmmorphologien widerspiegeln. In Untersuchungen von DIP auf SiO_2 wurde ein Übergang von einem Lagenwachstum in ein „Rapid Roughening“ beobachtet. [113] Dabei wird vermutet, dass dieses Phänomen eine Folge des SK-Wachstums sein könnte.

Vergleicht man nun die auf XPS- und NEXAFS-Messungen basierenden Interpretationen der Systeme DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ und DIP/polykristallines Gold miteinander, so kann Folgendes festgestellt werden: Zum einen wird in beiden Fällen ein SK-Wachstum von DIP-Filmen beobachtet. Zum anderen aber unterscheiden sich die molekularen Orientierungen bzw. ihr schichtdickenabhängiger Verlauf. Anders als im Falle des präparierten einkristallinen $\text{TiO}_2(110)$ -Substrats, wird im Falle von DIP auf polykristallinem Gold in der ersten Lage (Monolage) ein hoher Orientierungsgrad beobachtet (vgl. Abbildung 4.23), obwohl - wie später noch gezeigt wird - polykristallines Gold eine hohe Rauigkeit besitzt.

Im Rahmen der Beschreibung des organischen Filmwachstums, kann eine kritische Inselgröße definiert werden, bei der die Insel auf dem Substrat stabil wird. [52] Dabei hängt die kritische Inselgröße mit der Übersättigung (Supersaturation) zusammen. [208] In erster Näherung kann im Falle der OMDB-Methode die Übersättigung als eine Funktion der Substrattemperatur und der Depositionsrates angenommen werden. [51] Da unterschiedliche Präparationsbedingungen, d.h. unterschiedliche Übersättigungen, signifikant die molekulare Orientierung innerhalb der dünnen Filme beeinflussen können [36], wurden in den hier thematisierten Experimenten (DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ und DIP/polykristallines Gold) alle Parameter konstant gehalten ($3 \text{ \AA}/\text{min}$, $T_{\text{sub}} = \text{RT}$), damit in erster Näherung keine unterschiedlichen Nukleationsraten während des Wachstumsprozesses auftreten. Im Allgemeinen werden die Filmeigenschaften in einer frühen Wachstumsphase durch das Substrat und die Substrat-Molekül-Wechselwirkungen dominiert; erst in dickeren Schichten, wenn das Substrat an Einfluß verliert, spielen die intermolekularen Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Im Falle von DIP auf polykristallinem Gold werden in der Monolage aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül, die Moleküle gezwungen, sich in einer liegenden Konfiguration anzuordnen, wohingegen im Falle von DIP/ $\text{TiO}_2(110)$ die morphologischen, strukturellen und topographischen Eigenschaften des Substrats einen starken Einfluß haben und die Moleküle in einer frühen Wachstumsphase (z. B. Monolage) an der Ausbildung einer hohen Ordnung hindert. Bereits bei der Bildung einer zweiten Lage auf dieser Schicht können jedoch die intermolekularen Wechselwirkungen überwiegen.

4.1.2.3.2 Informationen über Bindungszustände Beim Vergleich des NEXAFS-Spektrums des dünnen DIP-Films (Monolage) mit denen dickerer DIP-Filme (vgl. Abbildung 4.23) lässt sich erkennen, dass sich die Intensität und die Form der Peaks (1) und (2) nicht verändern. Dieses Verhalten deutet in Analogie zu der im Rahmen der Untersuchungen des System DIP/TiO₂(110) geführten Interpretationen darauf hin, dass die Moleküle auf der polykristallinen Goldoberfläche physisorbiert sind und dass ein chemisorbierter Bindungszustand der Moleküle auf der Goldoberfläche ausgeschlossen werden kann. Das Vorhandensein einer chemischen Bindung an der Grenzfläche würde eine Veränderung in der Symmetrie der Molekülorbitale zur Folge haben und folglich eine Intensitätsveränderung der relativen Intensitäten der in den Prozess involvierten Orbitale mit sich ziehen.

4.1.2.4 Mikroskopische Untersuchung

Um ein möglichst umfangreiches Verständnis der strukturellen und morphologischen Eigenschaften sowohl der polykristallinen Goldoberfläche als auch der dünnen DIP-Filme auf polykristallinem Gold zu erhalten, wurden deren Filmmorphologien unter Verwendung von Rasterkraftmikroskopie-(AFM)- und Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Messungen untersucht. Im Folgenden werden die Untersuchungen der Morphologie des polykristallinen Golds vorgestellt und diskutiert.

4.1.2.4.1 AFM-Untersuchungen der Morphologie von polykristallinem Gold Um die Substratmorphologie zu charakterisieren, wurde zuerst polykristallines Gold mittels AFM und REM charakterisiert. Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 zeigen typische AFM-Bilder von polykristallinem Gold, das vor und nach der Standard-Reinigungsmethode untersucht wurde (Präparationsparameter siehe Abschnitt 3.3.1.2, Austrittsarbeit von Gold 5,2 eV). Die mittlere RMS-Rauhigkeit der nicht-behandelten polykristallinen Goldoberfläche beträgt 4,5 nm (Abbildung 4.26). Wie aus den Querschnittsverläufen sichtbar ist, weist die Oberfläche Topographieunterschiede von bis zu 10 nm auf.

Nach der Reinigungsprozedur zeigt die Oberfläche ebenfalls Topographieunterschiede von bis zu 10-15 nm (Abbildung 4.27). Jedoch beträgt die RMS-Rauhigkeit nach der Reinigungsprozedur ca. 10 nm. Die tiefste Furche beträgt ca. 35 nm. Des Weiteren weist die präparierte polykristalline Goldoberfläche schmale Terrassen, die im Mittel 40 nm groß sind, auf (vgl. [209]).

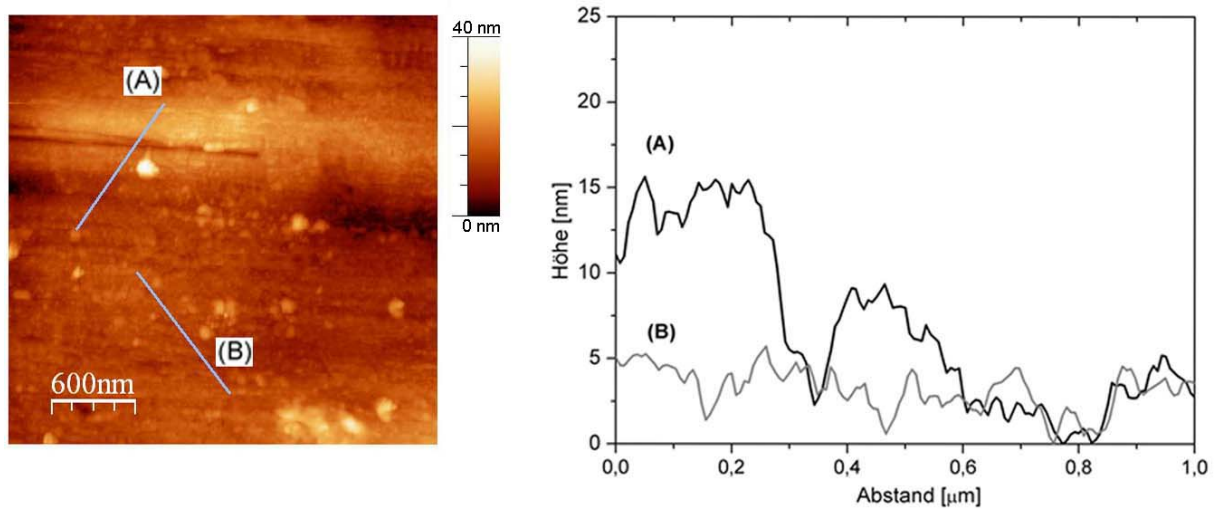


Abbildung 4.26: Links: 3 μm x 3 μm AFM-Bilder von polykristallinem Gold vor der Präparation; Rechts: Querschnittsprofile der eingezeichneten Linien.

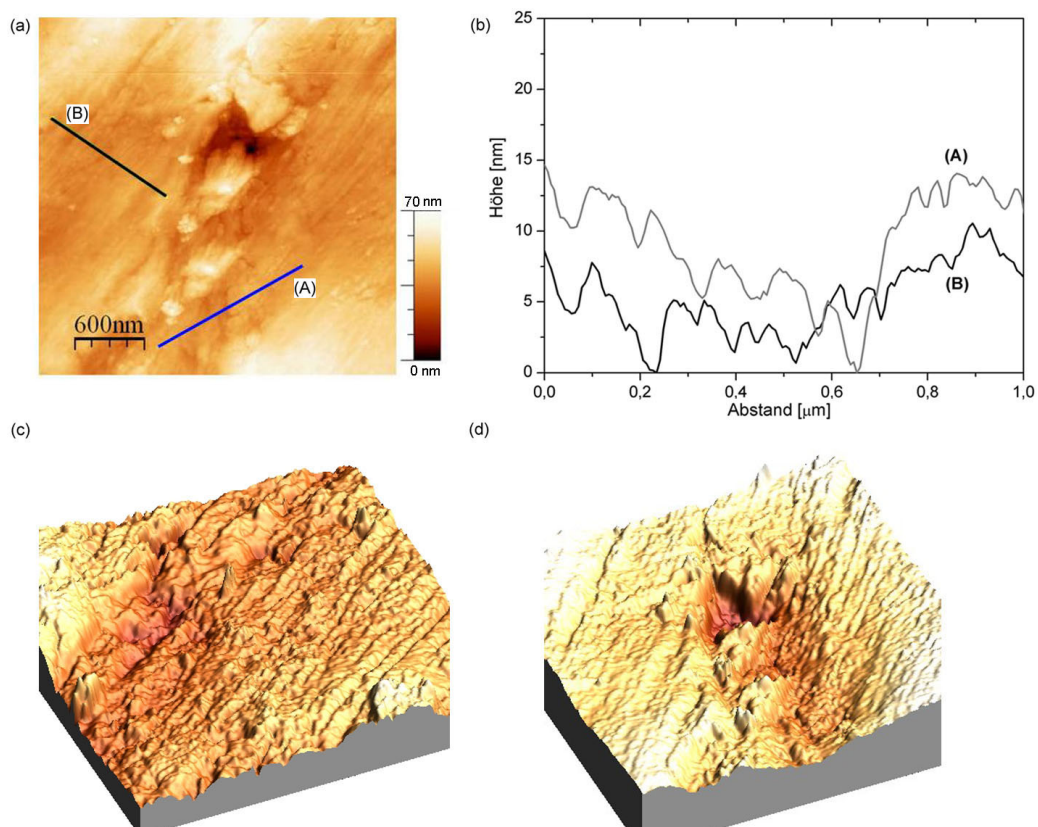


Abbildung 4.27: (a) 3 μm x 3 μm AFM-Bilder einer nach der Standardreinigungsprozedur präparierten polykristallinen Goldoberfläche; (b) Querschnittsprofile der dargestellten Linien; (c-d) 3D-Ansicht der 3 μm x 3 μm AFM-Bilder der polykristallinen Goldoberfläche nach der Präparation.

Abbildung 4.28 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen einer unbehandelten polykristallinen Goldoberfläche. Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, weist die Oberfläche auch in lateral ausgedehnten Bereichen (1-50 μm) erhebliche strukturelle und morphologische Inhomogenitäten, wie beispielsweise Krater und Furchen, auf.

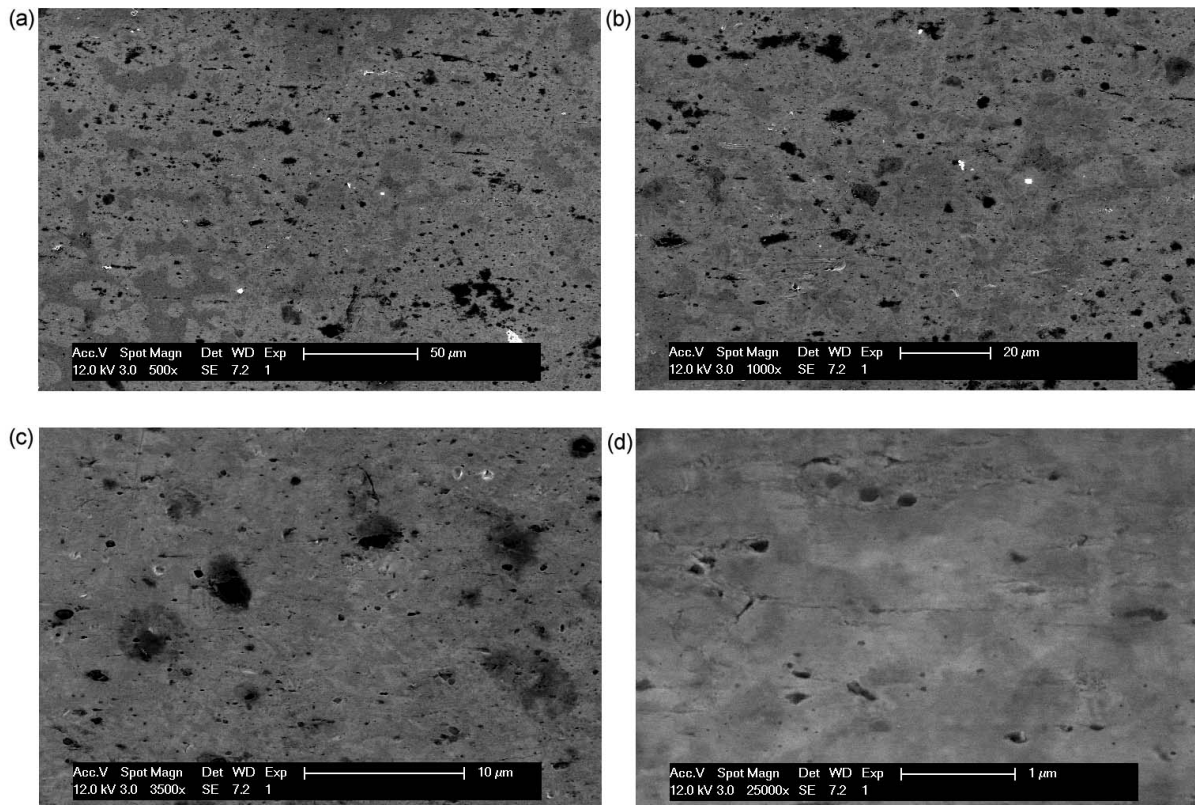


Abbildung 4.28: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von nicht behandeltem polykristallines Gold; Skala:(a) 50 μm , (b) 20 μm , (c) 10 μm , (c) 1 μm .

4.1.2.4.2 AFM-Untersuchungen der Filmmorphologie von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold Die nach dem Aufdampfen eines nominell 15 nm dicken DIP-Films auf sauberes polykristallines Gold aufgenommenen charakteristischen AFM-Bilder sind in Abbildung 4.29 in einer dreidimensionalen Ansicht gezeigt. Wie aus den Bildern deutlich zu erkennen ist, sind die DIP-Inseln sehr groß und besitzen eine mittlere Korngröße von mehr als 300 nm. Die kleinste beobachtete Korngröße beträgt 200 nm. Die mittlere Rauigkeit der Filme beträgt 25 nm. Diese hergestellten DIP-Filme auf polykristallinem Gold weisen eine Rauigkeit auf, die größer als die Molekülgröße ist. Obwohl die Morphologie der polykristallinen Goldoberfläche, wie sie in AFM- und REM-Bildern zu sehen ist, hinsichtlich ihrer Struktur und Morphologie sehr inhomogen ist, ist es aufgrund der hervorragenden filmbildenden Eigenschaften von DIP möglich, hochgeordnete Filme herzustellen (vgl. [209]). Die Moleküle innerhalb der so wachsenden

DIP-Filme nehmen mit zunehmender Filmdicke eine stehende Position ein, wie sie für die σ -Phase charakteristisch ist. Die Morphologie des Films, die durch eine ausgeprägte Inselbildung charakterisiert ist, bestätigt somit den Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus.

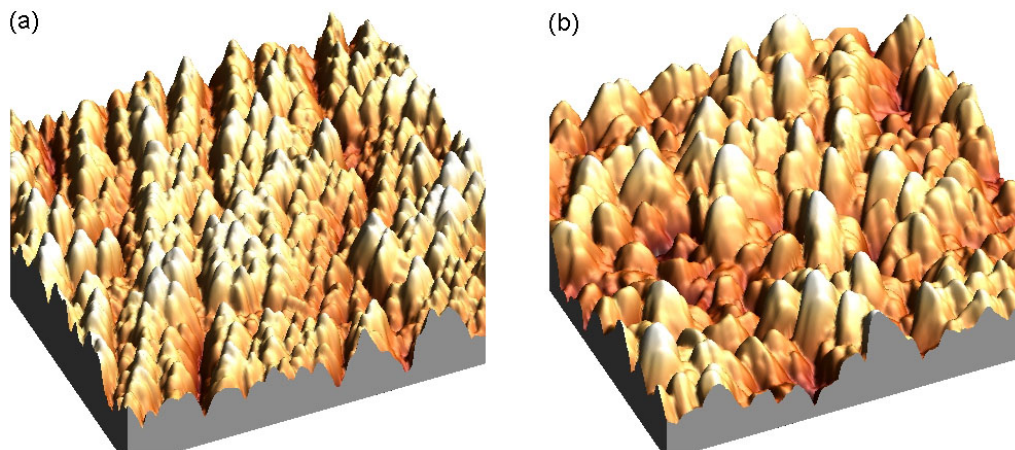


Abbildung 4.29: 5 μm x 5 μm (a) und μm x 3 μm AFM-Bild (b) eines bei RT hergestellten nominell 15 nm dicken DIP-Films auf polykristallinem Gold.

4.1.2.5 XPS-Untersuchung

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2.3 angedeutet, beeinflusst das polykristalline Gold als Substrat die strukturellen Eigenschaften des darauf abgeschiedenen DIP-Films. Um auch an dieser Stelle den Einfluß des Substrats auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der DIP-Filme zu untersuchen, wurden schichtdickenabhängige XPS-Messungen durchgeführt.

Abbildung 4.30 zeigt schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP auf polykristallinem Gold. Darin ist der intensive C1s-Rumpfniveau-Peak im Falle von dicken DIP-Filmen bei 284,8 eV und im Falle von dünnen DIP-Filmen bei 284,4 eV lokalisiert. Die daraus resultierende Verschiebung des C1s-Peaks um 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien ist im Vergleich zu der beobachteten schichtdickenabhängigen Verschiebung des C1s-Peaks im System DIP/TiO₂(110) doppelt so groß. Da auch in diesem Fall die chemische Umgebung in den Schichten sehr ähnlich sein sollte (von NEXAFS-Messungen ist bekannt, dass keine chemische Bindung an der Grenzfläche vorhanden ist), kann für diese beobachtete Verschiebung nicht ein chemischer Effekt (Anfangszustandseffekt) sondern ein Endzustandseffekt verantwortlich gemacht werden. Folglich spricht diese große Verschiebung für einen effektiveren Abschirmungseffekt des C1s-Rumpfniveaus in dünnen DIP-Filmen durch polykristallines Gold als Substrat. Diese Abschirmung kann durch einen dynamischen Ladungstransfer vom Metall zum Molekül oder durch Polarisation der Umgebung (z.B. „image potential screening“) zustande kommen. [159] Da auch in diesem Fall die intramolekulare Relaxation (Reorganisation) der Elektronen in allen

Schichtdicken vergleichbar sein sollte, dürfte diese nicht zu diesem beobachteten Effekt beitragen. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete schichtdickenabhängige Verschiebung der C1s-Rumpfniveaus ist mit der in anderen Arbeiten berichteten Verschiebung (0,4 eV; System: DIP/Au(111)) in sehr guter Übereinstimmung. [135]

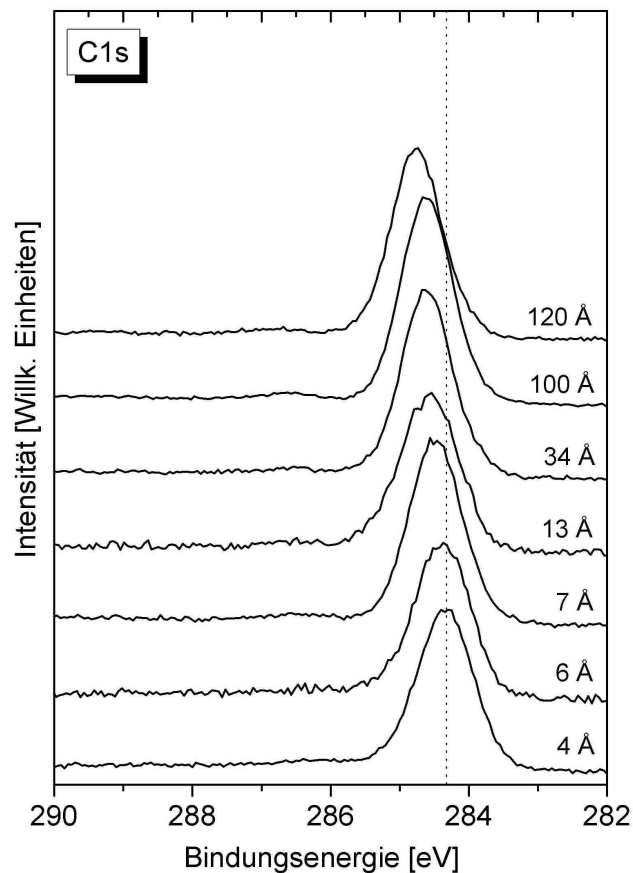


Abbildung 4.30: Schichtdickenabhängige C1s-Rumpfniveau-Spektren von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold.

Der Shake-up-Satellit, der bei der dicken DIP-Schicht bei 286,8 eV lokalisiert ist, ist in der Monolage von DIP auf polykristallinem Gold (4 Å) bei 286,2 eV lokalisiert. Da sich seine relative Intensität mit zunehmender Schichtdicke erhöht, deutet dies auf effektive Abschirmungseffekte durch das metallische Substrat hin [159] und könnte wie folgt erklärt werden: Im Allgemeinen kann der Shake-up-Prozess im Rahmen der „sudden approximation“ interpretiert werden [158, 159], wobei angenommen wird, dass der Photoemissionsprozess schnell genug ist, sodass keine signifikanten Veränderungen in den Wellenfunktionen des Ausgangszustandes auf dieser Zeitskala stattfinden. Interpretiert man das Übergangsmatrixelement, welches einen Faktor beinhaltet, der die Intensität der Shake-up-Satelliten bestimmt, so kann gezeigt werden, dass wenn die Überlappung der starren Rumpflochzustände (frozen core hole state)

mit dem relaxierten ionischen Grundzustand hoch ist, die meiste Intensität in den Haupt-photoemissionspeak abwandert. [159] Wenn aber diese Überlappung weniger effektiv ist, kann erwartet werden, dass die von dem angeregten ionischen Endzustand stammende Energie in einem Shake-up-Satelliten bei höherer Bindungsenergie auftaucht.

In Analogie zu der im Falle von Polyacenen [207] beobachteten energetischen Verschiebung des Satelliten zu niedrigeren Bindungsenergien aufgrund einer kleiner werdenden optischen Bandlücke, kann diese hier beobachtete energetische Verschiebung des Shake-up-Satelliten durch einen veränderten Beitrag der HOMO-LUMO-Anregungen durch die Abschirmung des Rumpfelektronenloches via intramolekularer Ladungsverteilungen erklärt werden.

Ein weiterer Effekt, der auch bei der Untersuchung des Systems DIP/TiO₂(110) beobachtet werden konnte, ist die leichte Abnahme der Halbwertsbreite des C1s-Peaks mit zunehmender Schichtdicke. Da auch in diesem Fall Beiträge, wie beispielsweise die intrinsische Lebensdauer oder der experimentelle Aufbau, während allen Messungen konstant waren, kann die beobachtete Verbreiterung des C1s-Peaks auch auf unterschiedliche Stärken der intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. unterschiedliche molekulare Packungen und/oder molekulare Orientierungen) in den Schichtdicken bis ~ 10 Å zurückgeführt werden. Wie bereits aus NEXAFS-Messungen bekannt ist, ändert sich die molekulare Orientierung mit zunehmender Schichtdicke. Dabei tendieren die Moleküle, die in der Monolage eine nahezu parallel Anordnung zur Substratoberfläche annehmen, dazu sich in dickeren Schichten aufzurichten. Die Abnahme der Halbwertsbreite des C1s-Peaks von 1 eV um 0,1 eV auf 0,9 eV mit zunehmender Schichtdicke ist im Vergleich zu der im System DIP/TiO₂(110) beobachteten Abnahme der Halbwertsbreite kleiner, da in diesem Falle eine geringere strukturelle und molekulare Inhomogenität in den ersten Lagen vorhanden ist (siehe hierzu NEXAFS-Ergebnisse in Abschnitt 4.1.2.3). Bei der Untersuchung des Systems DIP/Au(111) [135] wurde eine Abnahme der Halbwertsbreite von 0,7 eV (Monolage) um 0,1 eV auf 0,6 eV (Multilage) beobachtet. Dieses Verhalten kann ebenfalls mit einer Verringerung der strukturellen und molekularen Inhomogenität mit zunehmender Schichtdicke erklärt werden. [135] Diese ist jedoch im Falle von DIP/Au(111) allgemein sowohl in der Monolage als auch in der Multilage geringer. Weiterhin können keine Beweise für chemischen Bindungen oder stärkere Wechselwirkungen an der Grenzfläche DIP/polykristallines Gold gefunden werden.

4.1.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen des Dünnschichtsystems DIP/polykristallines Gold vorgestellt und eingehend diskutiert. Hieraus ergab sich Folgendes:

- Anhand von *schichtdickenabhängigen XPS-Messungen* konnte gezeigt werden, dass DIP-Schichten auf polykristallinem Gold ähnlich wie auf $\text{TiO}_2(110)$ bei Raumtemperatur unter den verwendeten Präparationsbedingungen gemäß einem SK-Wachstumsmodus („Lagen- und Inseln“) wachsen. Die kritische Schichtdicke liegt bei dem System DIP/polykristallines Gold bei ca. 20 Å (3-4 ML).
- *Schichtdickenabhängige NEXAFS-Messungen* von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold deuten darauf hin, dass die Moleküle in der ersten Lage auf dem Substrat nahezu liegen. Dabei zeigt sich die Tendenz, dass sich mit zunehmender Schichtdicke der Winkel zwischen molekularer Achse und Oberfläche vergrößert, d. h. die langen molekularen Achsen (x-Achse) der DIP-Moleküle ordnen sich überwiegend in einer stehenden Position an. Eine solche molekulare Orientierung ist für die σ -Phase charakteristisch. Bezüglich des Bindungszustands der Moleküle an der Grenzfläche zum polykristallinen Gold, weisen die NEXAFS-Spektren auf einen physisorbierten Bindungszustand hin.
- *Rasterkraftmikroskopie-Messungen* sowohl nicht behandelte als auch nach einer Standardreinigungsmethode präparierter polykristalliner Goldoberflächen verdeutlichen, dass nach den Reinigungsschritten eine deutliche Zunahme (Verdopplung) der Oberflächenrauigkeit stattfindet. *Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen* bestätigen zudem, dass auch auf einer größeren Skala (bis 100 μm) diese ausgeprägten Unregelmäßigkeiten struktureller und morphologischer Natur auf der Goldoberfläche zu finden sind. AFM-Bilder von frisch präparierten DIP-Filmen zeigen eine Filmmorphologie, die durch eine ausgeprägte Inselbildung charakterisiert ist. Die mittlere Größe der Inseln (ca. 300 nm) und die RMS-Rauigkeit des Films (25 nm) deuten auf die guten filmbildenden Eigenschaften des DIPs hin. Es wird keine bevorzugte Ausrichtung der Inseln beobachtet. Die Rauigkeit des polykristallinen Goldes beeinflusst die molekulare Orientierung des darauf abgeschiedenen DIPs, schränkt aber nicht die guten filmbildenden Eigenschaften des organischen Materials auf diesem Substrats ein. Obwohl die Oberfläche hinsichtlich ihrer Morphologie sehr inhomogen ist, können darauf hochgeordnete DIP-Filme hergestellt werden.
- Die detaillierte Analyse *schichtdickenabhängiger C1s-Spektren* von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold lässt eine Verschiebung des C1s-Peaks um 0,4 eV erkennen. Diese Beobachtung kann durch einen effektiveren Abschirmungseffekt der C1s-Rumpflöcher

durch das metallische Substrat erklärt werden. Zudem wurden keine Beweise für das Vorhandensein chemischer Bindungen oder Wechselwirkungen an der Grenzfläche gefunden.

Veränderungen sowohl in der energetischen Lage als auch in der relativen Intensität des Shake-up-Satelliten weisen auf effektive Abschirmungseffekte durch das metallische Substrat und auf veränderte Beiträge der HOMO-LUMO-Anregungen zur Abschirmung des Rumpfelektronenloches via intramolekularer Ladungsverteilungen hin. Die Abnahme der Halbwertsbreite des C1s-Rumpfniveausignals mit zunehmender Schichtdicke um nur 0,1 eV indiziert eine geringere strukturelle Inhomogenität in den ersten Lagen von DIP auf diesem Substrat; diese Interpretation steht in guter Übereinstimmung mit der auf NEXAFS-Messungen beruhenden Interpretation.

4.2 Phthalocyanin-Dünnschichtsysteme

4.2.1 In situ Untersuchungen des Wachstums von Phthalocyanin-Filmen via Raman-Spektroskopie

4.2.1.1 Motivation

Um die Dünnschichteigenschaften organischer Halbleiter im Hinblick auf weitverbreitete Anwendungen anzupassen und zu optimieren, ist beispielsweise eine umfassende Charakterisierung des organischen Filmwachstums notwendig. Wie bereits erwähnt, werden daher in diesem Zusammenhang sowohl strukturelle als auch morphologische Eigenschaften eingehend untersucht. Die Untersuchungen sowohl des Wachstums von dünnen Phthalocyanin-Filmen als auch ihrer Dünnschichteigenschaften mittels *in situ* Methoden war und ist von besonderem Interesse (vgl. hierzu z.B. [20, 73, 77]) Insbesondere die *in situ* Raman-Spektroskopie stellt eine leistungsfähige Methode dar, um strukturelle und morphologische Eigenschaften sowie molekulare Orientierungen und Heterostrukturen organischer Filme zu untersuchen. [42, 210–212] In folgenden Abschnitten werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten *in situ* Untersuchungen des Wachstums und der Dünnschichteigenschaften (strukturelle und morphologische Eigenschaften) von Kupfer(II)phthalocyanin- und Titanyl(IV)phthalocyanin-Filmen auf technologisch relevanten Substraten (Silizium mit nativer Oxidschicht und polykristallines Titandioxid) mittels Raman-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie vorgestellt und diskutiert. Dabei werden vor allem die schichtdickenabhängigen strukturellen Veränderungen während des Wachstumsprozesses untersucht. Des Weiteren wird *in situ* die Bildung der Grenzfläche zwischen organischer Schicht und Metall der Heterostruktur Ag/CuPc/SiO₂/Si hinsichtlich ihrer strukturellen und morphologischen Eigenschaften mittels Raman-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

4.2.1.2 Untersuchung des Wachstum von TiOPc-Filmen

Im Folgenden wird das *in situ* Monitoring des Wachstums von TiOPc auf Silizium (SiO₂/Si) analysiert, um das Anfangsstadium des Wachstums zu untersuchen und um in Echtzeit die Entwicklung der polymorphen Modifikationen innerhalb der dünnen Schichten nachverfolgen zu können. Aus diesem Grund wurden in kurzen Abständen Raman-Spektren aufgezeichnet. Abbildung 4.31a zeigt Raman-Spektren (Anregungswellenlänge: 514,5 nm), die während des Wachstums von TiOPc-Filmen auf SiO₂/Si bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, bei einigen nominellen Schichtdicken. In dem dargestellten Bereich (1250-1630 cm⁻¹) treten interne TiOPc-Moden mit Beiträgen von C-C- und C-N-Schwingungen (z.B. Pyrol- und Isoindol-

Streckschwingungen) auf. Im Allgemeinen werden den Schwingungen über 1000 cm^{-1} Pyrol-, Isoindol- und C-H-Moden zugeordnet, während den Moden im Bereich $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ Schwingungen des Makrozyklus zugeordnet werden können. [213] Raman-Spektren der Filme, deren nominelle Schichtdicke $>13\text{ nm}$ ist, wurden bezugnehmend auf die Höhe der Raman-Mode bei 1337 cm^{-1} normiert.

Um das organische Dünnschichtwachstum durch die *in situ* Untersuchung in Echtzeit so wenig wie möglich zu beeinflussen bzw. zu stören, beispielsweise durch einen Abbruch des Wachstumsprozesses oder durch lange Akkumulationszeiten, wurden ausreichend kurze Akkumulationszeiten bei der Aufnahme der Raman-Spektren verwendet. Aus diesem Grund weisen die Raman-Spektren der Filme, deren Schichtdicke gering ist, ein niedrigeres Signal-Rausch-Verhältnisse auf. Das Raman-Spektrum der 90 nm dicken TiOPc-Schicht wird als Referenz-Spektrum hinsichtlich der Linienformen, Raman-Intensitäten und Bandenpositionen betrachtet. Es sei angemerkt, dass in diesem Fall die geringste detektierbare Schichtdicke 13 nm betrug. Diese Dicke entspricht unter Annahme stehender Moleküle ca. 10 Monolagen. [77] Beim Vergleich des Raman-Spektrums der dicken 90 nm Schicht mit denen, die während des Wachstumsprozesses aufgezeichnet wurden (Abbildung 4.31a), fallen mehrere Veränderungen auf. Insbesondere weist der Pyrol-Streckschwingungsbereich ($1505\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$), der sensitiv gegenüber den verschiedenen polymorphen Modifikationen von TiOPc ist, [213, 214] erhebliche Veränderungen auf. Es ist nun von besonderer Bedeutung zu verstehen, wie die Ausbildung der verschiedenen polymorphen Modifikationen von TiOPc mit dem Dünnschichtwachstum auf SiO_2/Si verbunden ist.

Beim Vergleich von Raman-Spektren der verschiedenen polymorphen Modifikationen von TiOPc wurde berichtet, dass die monokline Phase I von TiOPc Raman-Banden bei 1343 und 1505 cm^{-1} aufweist, wohingegen die trikline Phase II von TiOPc Raman-Banden bei 1340 und 1513 cm^{-1} besitzt. [213] Im Gegensatz dazu, zeigt amorphes TiOPc sowohl starke Raman-Banden bei 1337 und 1511 cm^{-1} als auch eine ausgeprägte Schulter bei 1524 cm^{-1} . [213] Die von Jennings *et al.* [213] berichtet Mode/Schulter bei 1524 cm^{-1} , die auf eine amorphe TiOPc-Phase hindeutet, ist im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TiOPc-Dünnschichtsysteme bei 1529 cm^{-1} lokalisiert.

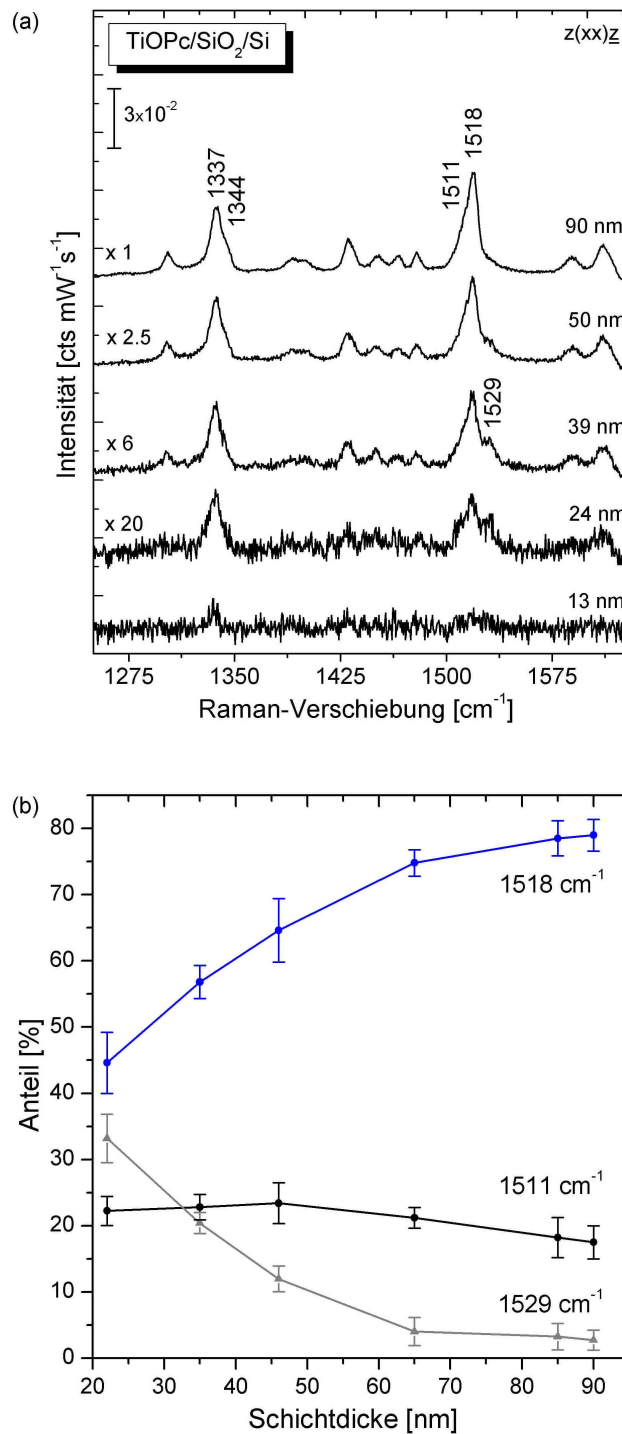


Abbildung 4.31: (a) Raman-Spektren (Anregungswellenlänge: 514,5 nm, Polarisationskonfiguration: $z(xx)z$) im Bereich der C-C und C-N-Schwingungen (z.B. Pyrol- und Isoindol-Streckschwingungen) für mehrere Schichtdicken der TiOPc-Filme auf Silizium (SiO_2/Si). Raman-Spektren (Filmdicke > 13 nm) wurden bezugnehmend zu der Höhe der Schwingungsmode bei 1337 cm^{-1} normalisiert. (b) Entwicklung der relativen Anteile der kristallinen Phase (Moden im Bereich $1510\text{-}1518 \text{ cm}^{-1}$) und der amorphen Phase (Moden im Bereich $1528\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Filmdicke.

Aus Abbildung 4.31a ist deutlich ersichtlich, dass die Mode bei 1529 cm^{-1} , welche auf die Anwesenheit einer amorphen Phase hindeutet, im frühen Wachstumsstadium, d. h. bei geringen Schichtdicken, sehr ausgeprägt ist. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt ihre relative Intensität allerdings allmählich ab. Um die Abnahme der amorphen Phase innerhalb der dünnen Schicht während des Wachstums zu bestimmen, wurde der relative Anteil der Mode bei 1529 cm^{-1} bezugnehmend auf den Anteil der Pyrrol-Streckschwingungsmoden, die der kristallinen Phase zugeordnet werden, analysiert (vgl. [214]). Zu diesem Zweck wurden die Intensitäten der Pyrrol-Streckschwingungsbanden des Bereichs $1510\text{-}1518\text{ cm}^{-1}$ (kristalline Phase) und des Bereichs $1528\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ (amorphe Phase) als eine Funktion der Filmdicke aufgetragen (vgl. Abbildung 4.31b). Die Bestimmung des relativen Anteils der amorphen Phase mittels der Mode bei 1529 cm^{-1} wurde ab einer Schichtdicke von 20 nm durchgeführt, da Raman-Spektren von dünneren Schichten keine angemessenen Peak-Fitting-Analysen erlaubten. Wie Abbildung 4.31b entnommen werden kann, nimmt mit zunehmender Schichtdicke der relative Anteil der amorphen Phase, der durch die Mode bei 1529 cm^{-1} repräsentiert wird, allmählich ab, während zur gleichen Zeit der relative Anteil der Mode bei 1518 cm^{-1} zunimmt. Nur der relative Anteil der Mode bei 1511 cm^{-1} bleibt annähernd konstant. Des Weiteren ist eine deutliche Verbreiterung und eine ausgeprägte Asymmetrie bzw. Aufspaltung der Raman-Bande im Bereich $1340\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ mit zunehmender Schichtdicke sichtbar. Die Komponenten bei $1337/1344\text{ cm}^{-1}$ können in Analogie zur beobachteten Bandenaufspaltung in den Raman-Spektren von Chloraluminiumphthalocyanin [215] oder Vanadylphthalocyanin [216] den Komponenten einer Davydov-Aufspaltung zugeordnet werden. Daher wird angenommen, dass ein gewisses Maß an struktureller Ordnung innerhalb der Dünnschicht vorhanden ist. Es sei vermerkt, dass im Allgemeinen bei der Interpretation von beobachteter Bandenaufspaltung sowohl Lagesymmetrien als auch Faktorgruppen berücksichtigt werden müssen (vgl. Abschnitt 2.5.1). Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, konnte im Rahmen der Untersuchung von PbPc-Dünnschichtsystemen eine beobachtete Aufspaltung der Schwingungsmoden nicht durch die literaturbekannten Faktorgruppen erklärt werden können.

Des Weiteren ändert sich die relative Intensität der Raman-Moden während des Filmwachstums drastisch. In einem frühen Wachstumsstadium, beispielsweise bei 13 nm nomineller Schichtdicke (siehe Abbildung 4.31a), ist die Pyrrol-Streckschwingungsbande bei 1337 cm^{-1} intensiver als diejenigen, die im Bereich $1510\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ lokalisiert ist. Daher kann angenommen werden, dass die Veränderung der relativen Intensitäten mit zunehmender Schichtdicke in Kombination mit dem abnehmenden Anteil der amorphen Phase auf strukturelle Veränderungen innerhalb des Films während des Wachstums deuten. Möglicherweise erfahren TiOPc-Moleküle in dickeren Filmen aufgrund einer anderen Filmstruktur veränderte intermolekulare Wechselwirkungen, die sich von denen in dünneren Filmen unterscheiden können. Diese Untersuchungen erlauben daher Einblicke in die Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen zu gewinnen. Die Veränderung des relativen Anteils der kristallinen Phase während

des Filmwachstums zulasten der amorphen Phase von TiOPc kann entweder durch eine Reorganisation der Moleküle, d. h. einer veränderten Filmstruktur, oder durch eine Überlagerung von Informationen, die aus verschiedenen Bereichen stammen (z.B. amorphe und kristalline Phase), erklärt werden. Im letzteren Fall kann eine amorphe Schicht unter einer eher kristallinen Schicht „vergraben“ sein. Da die Raman-Intensitäten während des Dünnschichtwachstums allmählich zunehmen, ist die Messtiefe des Lasers größer als die Schichtdicke. Da der relative Anteil der kristallinen TiOPc-Phase (bezüglich des nahezu konstanten Anteils der amorphen Phase) fortschreitend wächst, verschwinden die spektralen Merkmale der amorphen Phase kontinuierlich.

Diese mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ermittelte schichtdickenabhängige Entwicklung der strukturellen Unordnung (anhand des relativen Anteils der amorphen/kristallinen Phase) innerhalb der dünnen TiOPc-Schicht auf SiO₂/Si weist einige Analogien zu der mittels NEXAFS-Spektroskopie untersuchten strukturellen/molekularen Ordnung von CuPc-Filmen auf oxidischen Substraten (z. B. SiO₂/Si) [217] auf. In beiden Fällen wurde in dünneren Schichten eine andere molekulare und damit verbundene strukturelle Unordnung beobachtet als in dickeren Schichten. Daher kann angenommen werden, dass das SiO₂-Substrat die molekulare und/oder strukturelle Ordnung in dünnen Schichten beeinflusst; die molekulare und strukturelle Ordnung verbessert sich jedoch mit zunehmender Schichtdicke, da die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren und die Moleküle sich in einer energetisch möglichst günstigsten Anordnung (Minimierung der freien Energie) ausrichten, wie sie beispielsweise im Einkristall zu finden ist. Um den (poly)kristallinen Charakter des dünnen TiOPc-Film zu überprüfen, wurden Raman-Spektren im niederfrequenten Bereich untersucht (vgl. Abbildung 4.32). Die Beobachtung einiger breiter Phononmoden bei 52, 73 und 87 cm⁻¹ weisen auf ein gewisses Maß an Kristallinität hin. Der Hügel bei ~ 39 cm⁻¹ kann einer Plasma-Linie des Ar⁺-Lasers zugeordnet werden. Schwingungsmoden über 100 cm⁻¹ (z. B. 156, 189 und 215 cm⁻¹) werden internen Schwingungsmoden des Moleküls zugeordnet. Das in Abbildung 4.32 dargestellte AFM-Bild zeigt die Morphologie des TiOPc-Films, die durch eine Vielzahl von Inseln gekennzeichnet ist.

Zu Vergleichszwecken wurde das gleiche Experiment unter Verwendung von polykristallinem Titandioxid als Substrat durchgeführt. In diesem Fall zeigte das *in situ* Raman-Monitoring die gleiche Entwicklung der Raman-Spektren während des Wachstums. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass beide Substrate (Silizium mit nativem Oxid und polykristallines Titandioxid) das Dünnschichtwachstum hinsichtlich der Entwicklung des Anteils der amorphen/kristallinen Phase in einer ähnlichen Art und Weise beeinflussen.

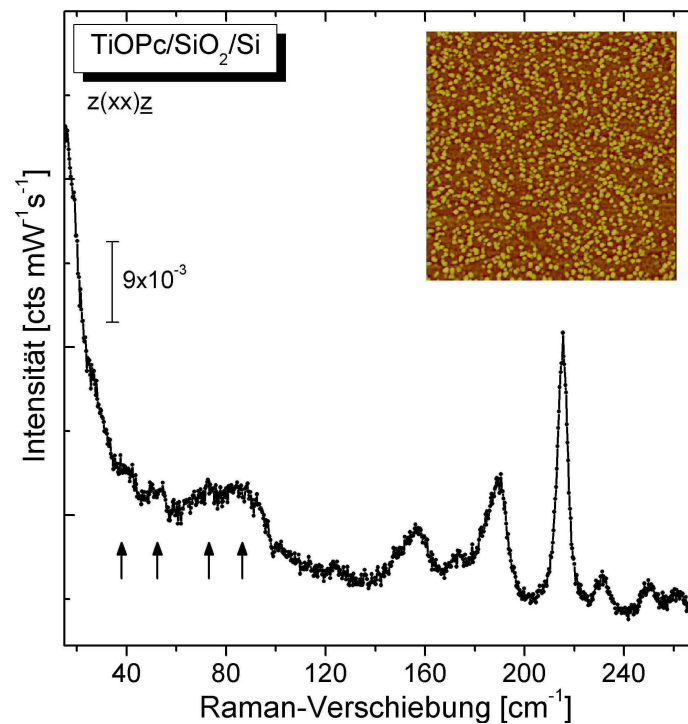


Abbildung 4.32: Raman-Spektrum im Bereichs der Phononen und niederfrequenten internen Molekülschwingungen einer TiOPc-Schicht auf SiO_2/Si (Filmdicke ca. 20 nm) (Anregungswellenlänge: 647,1 nm). AFM-Bild ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$, 65 nm Höhenskala) der gleichen Oberfläche.

4.2.1.3 Untersuchung des Wachstum von CuPc-Filmen

In Analogie zur vorhergehenden Untersuchung des TiOPc-Filmwachstums wird das CuPc-Filmwachstum anhand des *in situ* Raman-Monitorings untersucht, um beispielsweise das Anfangsstadium des CuPc-Filmwachstum, mögliche Veränderungen der intermolekularen Wechselwirkungen oder mögliche substratinduzierte Effekte zu untersuchen. Abbildung 4.33a zeigt Raman-Spektren (Anregungswellenlänge 514,5 nm), die während des Wachstums von CuPc-Filmen auf polykristallinem Titandioxid bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Zu Vergleichszwecken ist erneut der Bereich $1250\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ untersucht worden. Wie aus Abbildung 4.33a ersichtlich, sind bereits in dünnen Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 11 nm, die in grober Näherung 7 ML (unter Annahme stehender Moleküle) entspricht, Schwingungsmoden deutlich sichtbar. Abbildung 4.33b zeigt Raman-Spektren von Filmen einer nominellen Schichtdicke von 11 nm, 17 nm, 28 nm und 76 nm. In dieser Abbildung sind die Raman-Spektren der 17 nm und 28 nm dicken Schicht auf die Intensität der Raman-Mode bei 1339 cm^{-1} der Spektren der 11 nm bzw. 76 nm dicken Schicht normalisiert. Im Gegensatz zu den beobachteten Veränderungen der Raman-Spektren während des TiOPc-Filmwachstums, lässt der Vergleich der CuPc-Raman-Spektren von dünnen Filmen (11 nm und 17 nm) mit di-

ckeren Filmen (76 nm) erkennen, dass die Anzahl der Raman-Banden, ihre relative Intensität und ihre Bandenformen vergleichbar sind.

Das in Abbildung 4.33 dargestellte Monitoring des CuPc-Filmwachstums zeigt, dass auch in dünnen CuPc-Schichten auf polykristallinen Substraten - bei denen Veränderungen der intermolekularen Wechselwirkungen und/oder der molekularen Orientierungen in einem frühen Stadium des Filmwachstums stattfinden können [77,217] - die Raman-Spektren keine signifikanten Veränderungen aufweisen. Untersuchungen der polymorphen Modifikationen von CuPc mittels Raman-Spektroskopie konnten nur wenige erkennbare Unterschiede zwischen den Modifikationen aufzeigen (vgl. [218]). Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse (Raman-Monitoring des CuPc-Dünnschichtwachstums) stehen somit in Einklang mit der literaturbekannten Beobachtung, dass die Raman-Spektren von CuPc kaum Hinweise auf strukturelle Veränderungen bzw. polymorphe Modifikation liefern. Dies schließt jedoch nicht aus, dass strukturelle Inhomogenitäten tatsächlich vorhanden sind.

Um verlässliche Informationen über die im Film vorherrschende polymorphe Modifikation zu erhalten, wurden die Depolarisationsverhältnisse einiger Moden verschiedener Symmetrien analysiert. Dabei wurde die Analyse der Depolarisationsverhältnisse gemäß der Vorgehensweise von Basova *et al.* [141, 142] durchgeführt. Bei dieser Vorgehensweise wird der Neigungswinkel der Molekülebene des CuPc-Moleküls bezüglich der Substratebene ermittelt. Dieser Neigungswinkel kann dazu dienen die dominierende polymorphe Modifikation (α - oder β -CuPc) im Film zu bestimmen. [141] Die aus den Depolarisationsverhältnissen der A_{1g} -Moden berechneten Neigungswinkel („inclination angle“) der Moleküle in dieser dieser CuPc-Schicht (Abbildung 4.33) weisen einen mittleren Wert von $42,3^\circ$ auf, der auf das Vorhandensein von β -CuPc als vorherrschende polymorphe Modifikation hindeutet, denn Untersuchungen von dünnen Filmen bestehend aus α -CuPc oder β -CuPc wiesen einen Kippwinkel der CuPc-Molekülebene bezüglich der Substratebene von $28,9^\circ$ bzw. $40,4^\circ$ auf. [141]

Das gleiche Experiment wurde unter Verwendung von Silizium (SiO_2/Si) als Substratmaterial durchgeführt. In diesem Fall zeigt das *in situ* Raman-Monitoring die gleiche Entwicklung der Raman-Spektren. Dies deutet darauf hin, dass in beiden Fällen das Substrat (Silizium und polykristallines Titandioxid) das Dünnschichtwachstum hinsichtlich der Schwingungseigenschaften der organischen Schicht ähnlich beeinflusst.

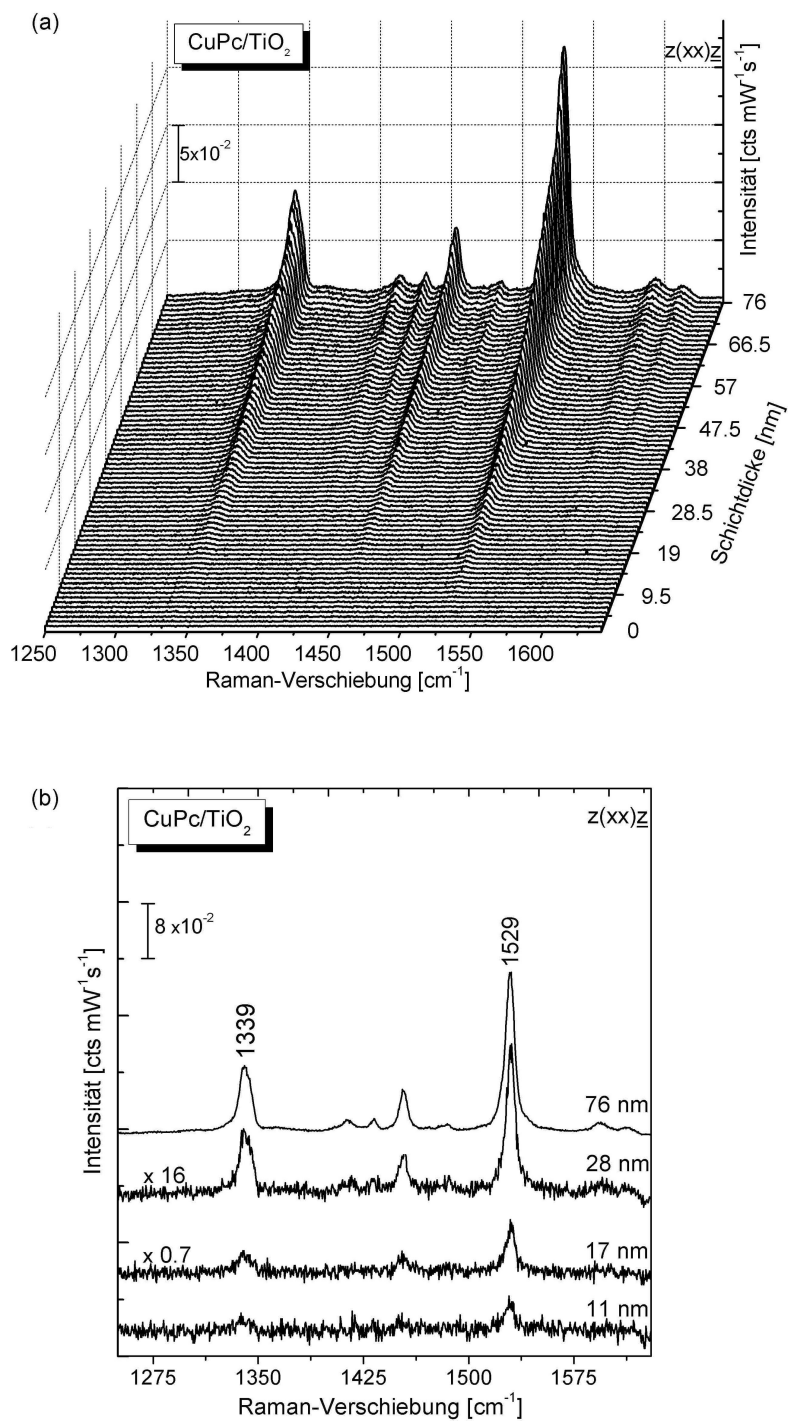


Abbildung 4.33: Raman-Spektren (Anregungswellenlänge: 514,5 nm) von CuPc auf polykristallinem Titandioxid (Polarisationskonfiguration $z(xx)z$). (a) Entwicklung der Raman-Spektren während des Filmwachstums, (b) Vergleich ausgewählter Raman-Spektren. (Die Normalisierung des 17 nm und 28 nm dicken Films wurde bezugnehmend auf die Schwingungsmode bei 1339 cm⁻¹ des 11 nm bzw. 76 nm dicken Films durchgeführt.)

Um jedoch dünne CuPc-Filme, deren Schichtdicken weniger Lagen entsprechen, hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften, wie beispielsweise substratinduzierte Effekte, zu untersuchen, wurde das CuPc-Wachstum auf Silizium *in situ* mittels resonanter Raman-Spektroskopie (Anregungswellenlänge 647,1 nm) untersucht. Im Allgemeinen wird eine resonante Raman-Streuung beobachtet wenn die Anregungswellenlänge (hier 647,1 nm) energetisch nahe einer elektronischen Absorptionsbande („Q-Bande“) ist. Unter Ausnutzung dieser resonanten Raman-Streuung und der damit verbundenen Intensitätserhöhung der Raman-Banden können sehr niedrige Bedeckungsgrade des Substrats untersucht werden. Abbildung 4.34 zeigt resonante Raman-Spektren von CuPc auf Silizium (SiO_2/Si) bei einigen nominellen Schichtdicken. Das Raman-Spektren der 3 nm dicken CuPc-Schicht (ca. 2-3 ML) zeigt deutliche Raman-Banden. Da auch in diesem Fall keine Veränderungen der Banden während des Wachstums beobachtet werden, können keine Beweise für strukturelle Relaxationen während des Wachstums aufgeführt werden.

Betrachtet man den niederfrequenten Bereich des Raman-Spektrums ($15\text{-}270\text{ cm}^{-1}$), können zusätzliche Informationen über die strukturellen Eigenschaften des Films erhalten werden. Neben den internen Molekülschwingungen ($113, 174, 233$ und 256 cm^{-1}) sind im Raman-Spektrum in Abbildung 4.34b externe Schwingungsmoden, sogenannte Phononen, im Bereich von 30 bis $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ deutlich sichtbar. Unter Berücksichtigung sowohl von Röntgen-Diffraktionsdaten als auch von Raman-Spektren wurde der niederfrequente Schwingungsbereich von CuPc für verschiedene Phasen von Prabakaran *et al.* untersucht. [219] In Analogie zu diesen Ergebnissen können die Moden bei $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ und die breiteren Phononmoden bei $\sim 53\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 79\text{ cm}^{-1}$ einer monoklinen Phase mit verschiedenen Gitterparametern zugeordnet werden. Diese Phase ist überwiegend in dünnen Schichten vorhanden und weist deutlich auf den (poly)kristallinen Charakter der CuPc-Dünnschicht hin.

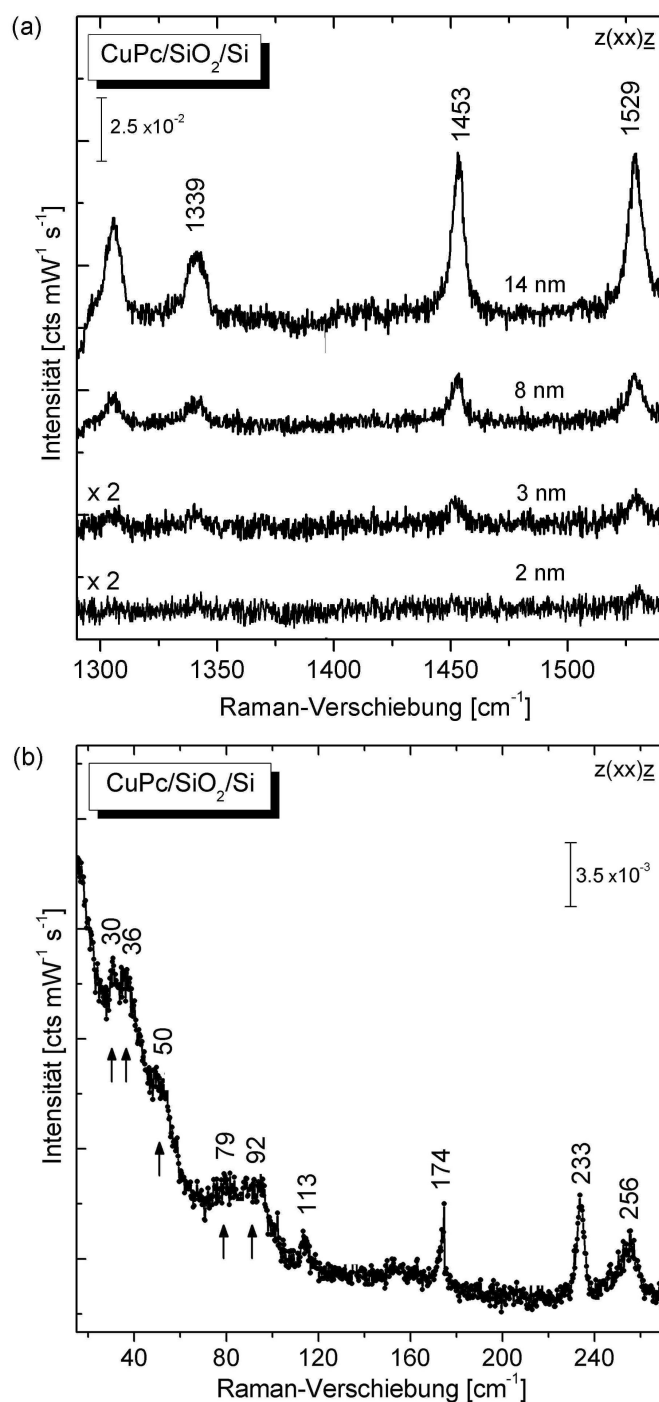


Abbildung 4.34: a) Resonante Raman-Spektren (Anregungswellenlänge: 647,1 nm, Polarisationskonfiguration: $z(xx)z$) einer CuPc-Schicht auf Silizium (SiO₂/Si). (a) Vergleich der Raman-Spektren für unterschiedliche Schichtdicken, (b) Raman-Spektrum im Bereich der Phononen und niederfrequenten internen Molekülschwingungen.

4.2.1.4 Untersuchung der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Material

4.2.1.4.1 Motivation Die Grenzfläche zwischen Metallen und organischen Halbleiterschichten rückt bei der Herstellung von nano- und mikrostrukturierten Bauteilen, wie beispielsweise den OFETs, immer stärker in den Vordergrund des Interesses, da diese Grenzfläche unter anderem signifikant die Ladungsträgerinjektion beeinflussen kann. [220, 221]

Die wesentlichen Bestandteile der organische Feldeffekttransistoren (OFETs) sind die Source-, Drain- und Gate-Elektroden, die Gate-Isolatorschicht, die den aktiven Halbleiter vom Gate elektrisch trennt, sowie die aktive organische Halbleiterschicht selbst. [222] Je nach Position der Metallelektroden bezogen auf das halbleitende Material unterscheidet man zwischen „Top“- und „Bottom“-Kontaktierung. [6, 223] Bei der „Top“-Kontaktierung wird zuerst die organische Schicht auf das Substrat aufgebracht und im Anschluss die Metallelektroden auf das organische Material aufgedampft. Im Gegensatz dazu befinden sich bei der „Bottom“-Kontaktierung die Elektroden für Source und Drain bereits auf dem Substrat und das organische Material wird darüber abgeschieden. Erstere Methode hat den Vorteil, dass die Metallelektroden keiner oxidativen Veränderung durch das Aussetzen gegenüber der Umgebungsluft unterliegen und sich ebenso keine leichten Kohlenwasserstoffe aus der Umgebungsluft an der Metalloberfläche anlagern können. Neben Gold wird vor allem auch Silber als Kontaktmaterial in diesen Top-contact-OFETs verwendet. [3, 5, 125, 126] Für die Optimierung dieser Heterostrukturen hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften und der Transporteigenschaften [224, 225] ist es unabdingbar, beispielsweise die Art der Grenzflächenbildung, die Interdiffusion oder auch die chemischen Prozesse genauer zu untersuchen und zu verstehen.

Im Folgenden wird die Charakterisierung der Heterostruktur Ag/CuPc/SiO₂/Si in Bezug auf strukturelle und morphologische Eigenschaften sowie auf das Ausmaß der Diffusion mittels resonanter *in situ* Raman-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie vorgestellt.

4.2.1.4.2 Untersuchung der Heterostruktur Silber/CuPc Um die Bildung der Grenzfläche zwischen Silber und einer CuPc-Schicht hinsichtlich ihrer chemischen Wechselwirkungen, strukturellen Eigenschaften und der Morphologie der abgeschiedenen Metallschicht zu untersuchen, wurde das Wachstum von Silber auf CuPc online mittels resonanter Raman-Spektroskopie (Anregungswellenlänge 647,1 nm) nachverfolgt. Abbildung 4.35 zeigt Raman-Spektren einer CuPc-Schicht (43 nm) und ihre Veränderungen während einer kontinuierlichen Deposition von Silber. Das Wachstum der Silberschicht wurde im Wellenzahlenbereich 1100-1350 cm⁻¹, in dem C-H-Deformationsschwingungen und Pyrrol-Streckschwingungen auftreten [215], beobachtet. Da kleine Veränderungen der molekularen Umgebungen signifikante Frequenzverschiebungen der Raman-Moden mit reinem C-H-Deformationscharakter zur Folge haben können [42], wurde dieser Bereich ausgewählt, um mögliche strukturelle Veränderungen innerhalb der Schicht zu untersuchen.

Aus Abbildung 4.35a ist deutlich ersichtlich, dass die gesamte Intensität des Raman-Spektrums mit zunehmender Silberbedeckung ansteigt und dass ab einer gewissen Silber-Schichtdicke die Raman-Intensität wieder abfällt. Dieser Effekt ist bekannt als die sogenannte oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS). [145, 146] Im Allgemeinen werden die mit diesem Effekt verbundenen Verstärkungsmechanismen grob in den „elektromagnetischen Feldverstärkungseffekt“ und in den „Effekt der ersten chemischen Lage“ eingeteilt. [145, 146] Die während der Silber-Deposition aufgenommenen Raman-Spektren (Abbildung 4.35) weisen keine Veränderungen in der Bandenposition oder -form auf. Des Weiteren kann das Auftreten von beispielsweise früheren IR-inaktiven Moden, die auf einen „chemischen ersten Lagen-Effekt“ hindeuten, nicht beobachtet werden. Die Abwesenheit solcher früherer IR-inaktiver Moden in den Raman-Spektren kann entweder durch das Fehlen eines dynamischen Ladungstransfers zwischen Molekül und Metall erklärt werden oder durch die geringe relative Intensität dieser Moden gegenüber jener Moden, die durch den „elektromagnetischen Feldverstärkungseffekt“ verstärkt wurden. Untersuchungen der Heterostruktur Ag/PTCDA zeigen, dass Raman-Moden, die durch einen „Effekt der ersten chemischen Lage“ entstanden sind, nur intensiv sind bzw. zu erkennen sind, wenn der darunterliegende organische Dünnschichtfilm sehr dünn ist, d. h. wenn er Schichtdicken aufweist, die im Monolagenbereich liegen. [170]

Die Verstärkung der Raman-aktiven totalsymmetrischen Moden (z. B. A_{1g} -Mode bei 1339 cm^{-1}) kann hingegen einer elektromagnetischen Feldverstärkung, d.h. der Verstärkung des elektrischen Feldes von einfallender und gestreuter Laserstrahlung in der Nähe von rauen Metallfilmen über die Ankopplung an Plasmonen-Resonanzen der Metall-Cluster, zugeschrieben werden. Um diese Verstärkung der Raman-Moden quantitativ zu analysieren, wurden Raman-Spektren unter Verwendung von Voigt-Profilen angefitet. Die relativen Intensitäten wurden durch Division der Spektren bei einer bestimmten nominellen Silber-Bedeckung durch das Raman-Spektrum der reinen CuPc-Schicht ermittelt. Abbildung 4.36 zeigt die Entwicklung der relativen Intensität der Pyrrol-Streckschwingungsbande bei 1339 cm^{-1} (A_{1g}) als Funktion der Silber-Filmdicke. Im Falle von PTCDA wurde gezeigt, dass seine totalsymmetrischen Moden sensitiv gegenüber der Morphologie des Metallfilmes sind. [211] Wie aus Abbildung 4.36 deutlich ersichtlich ist, erreicht die Verstärkung bei ca. 33 nm nomineller Silber-Schichtdicke ein Maximum und fällt danach mit zunehmender Schichtdicke ab. Diese ermittelte Schichtdicke korrespondiert mit der optimalen Clustergröße für dipolare Plasmon-Resonanzen, die durch die Perkolation von Clustern entsteht.

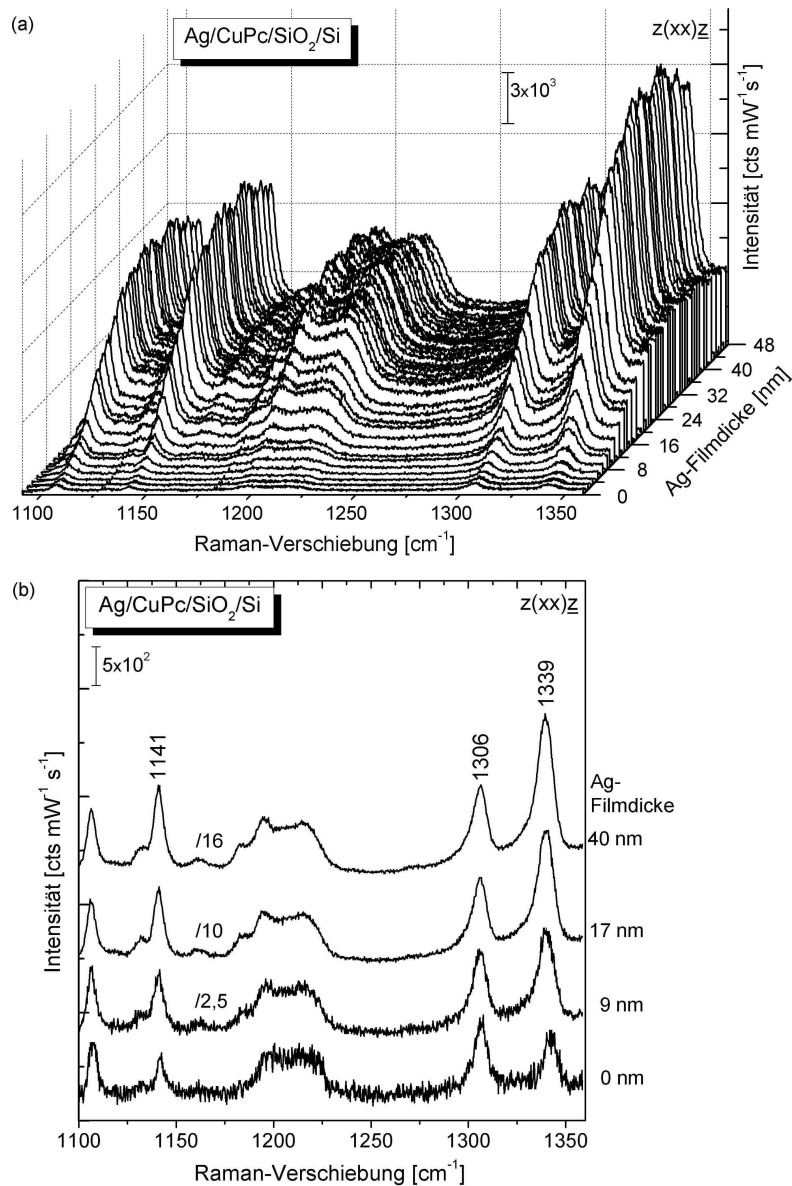


Abbildung 4.35: Raman-Spektren (Anregungswellenlänge: 647,1 nm, Polarisationskonfiguration: $z(xx)z$) einer CuPc-Schicht auf Silizium (SiO₂/Si) (43 nm) während der kontinuierlichen Deposition von Silber: (a) On-line Raman-Monitoring der Silber-Deposition, (b) Vergleich der Raman-Spektren für verschiedene Schichtdicken. Die Spektren sind auf die Höhe der Schwingungsmode bei 1306 cm⁻¹ normalisiert.

Die relativ geringen Verstärkungsfaktoren bei einer Silberbedeckung von 1-10 nm können durch nicht übereinstimmende Energien des Lasers (1,92 eV) und der Plasmonen-Energie der Cluster erklärt werden. Die exakte Resonanzfrequenz der Metall-Partikel hängt von mehreren Parametern ab, beispielsweise von der dielektrischen Funktion des Metalls, der Partikelform und dem Abstand zu nächsten Partikeln. Es sollte beachtet werden, dass letztere Faktoren sich während der Abscheidung des Metalls auf dem organischen Dünnschicht verändern und in dieser

Weise die dipolare Resonanzenergie beeinflussen können. Theoretische Berechnungen zeigen, dass die Plasmonenenergie für Silber-Partikel, deren Größe mehreren Nanometern entspricht, im sichtbaren Bereich liegt. [149] Die anfängliche Zunahme der Verstärkungsfaktoren während der Silber-Deposition spiegelt die Zunahme der Anzahl und Größe der Metall-Cluster wieder. Dabei nähert sich die Plasmonenenergie der Energie des elektromagnetischen Feldes der einfallenden Strahlung an. Interessanterweise tritt die Verstärkung der A_{1g} -Mode nur signifikant ab einer nominellen Silber-Schichtdicke von über ~ 10 nm auf. Diese Verzögerung kann möglicherweise mit der Filmmorphologie der CuPc-Schicht, die den Wachstumsprozess und daher auch die Morphologie der Silber-Schicht beeinflusst, zusammenhängen.

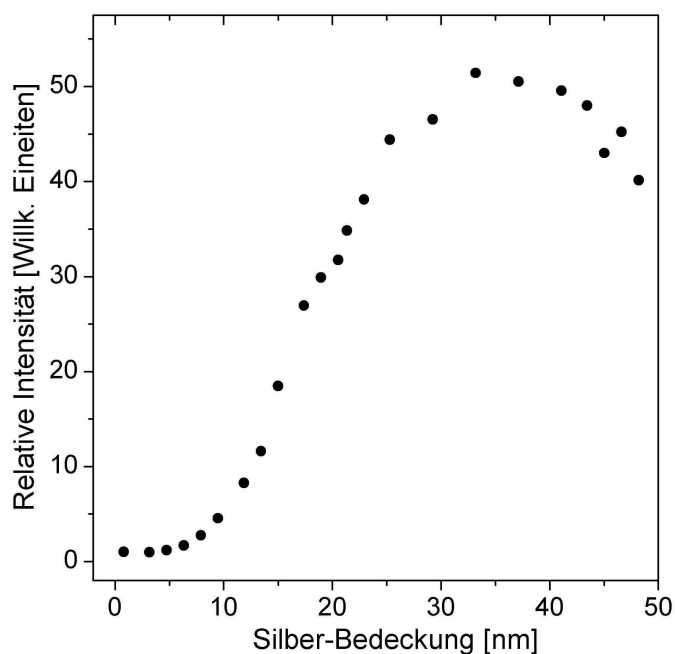


Abbildung 4.36: Verlauf der relativen Verstärkungsfaktoren der totalsymmetrischen Raman-Mode bei 1339 cm^{-1} als Funktion der Silberbedeckung.

Um die Morphologie sowohl der reinen CuPc-Schicht als auch der darüber liegenden Silber-Schicht zu untersuchen, wurden AFM-Bilder aufgenommen. Topographische AFM-Bilder der Oberfläche vor der Silber-Deposition (Abbildung 4.37a) zeigen einen Film, der durch azimuthal ungeordnete, langgestreckte Körner gekennzeichnet ist und eine RMS-Rauigkeit von $4,3\text{ nm}$ besitzt. Das Vorhandensein dieser Körner bestätigt den (poly)kristallinen Charakter des CuPc-Films, der bereits anhand von Raman-Messungen bestätigt wurde. Im Gegensatz dazu zeigt das AFM-Bild der Oberfläche nach der Abscheidung von Silber (Abbildung 4.37b) eine Morphologie, die durch granuläre Silber-Cluster, welche eine mittlere Korngröße von $\sim 30\text{ nm}$ besitzen, gekennzeichnet ist. Diese mittlere Korngröße ist in sehr guter Übereinstimmung mit der durch

die Verstärkungsfaktoren ermittelten optimalen Clustergröße. Die RMS-Rauigkeit des Films beträgt 6,5 nm. Bei genauerer Betrachtung sind trotz der überlagernden Silber-Clustern, die Merkmale der darunter liegenden CuPc-Schicht identifizierbar. Da Raman-Signale der internen CuPc-Schwingungen (vgl. Abbildung 4.35) auch noch nach der Bedeckung durch Silber mit einer nominellen Schichtdicke von 48 nm klar erkennbar und zudem noch intensiver als das ursprüngliche Raman-Spektrum sind, ist die Silber-Schicht zwar abrupt aber weder glatt noch komplett geschlossen.

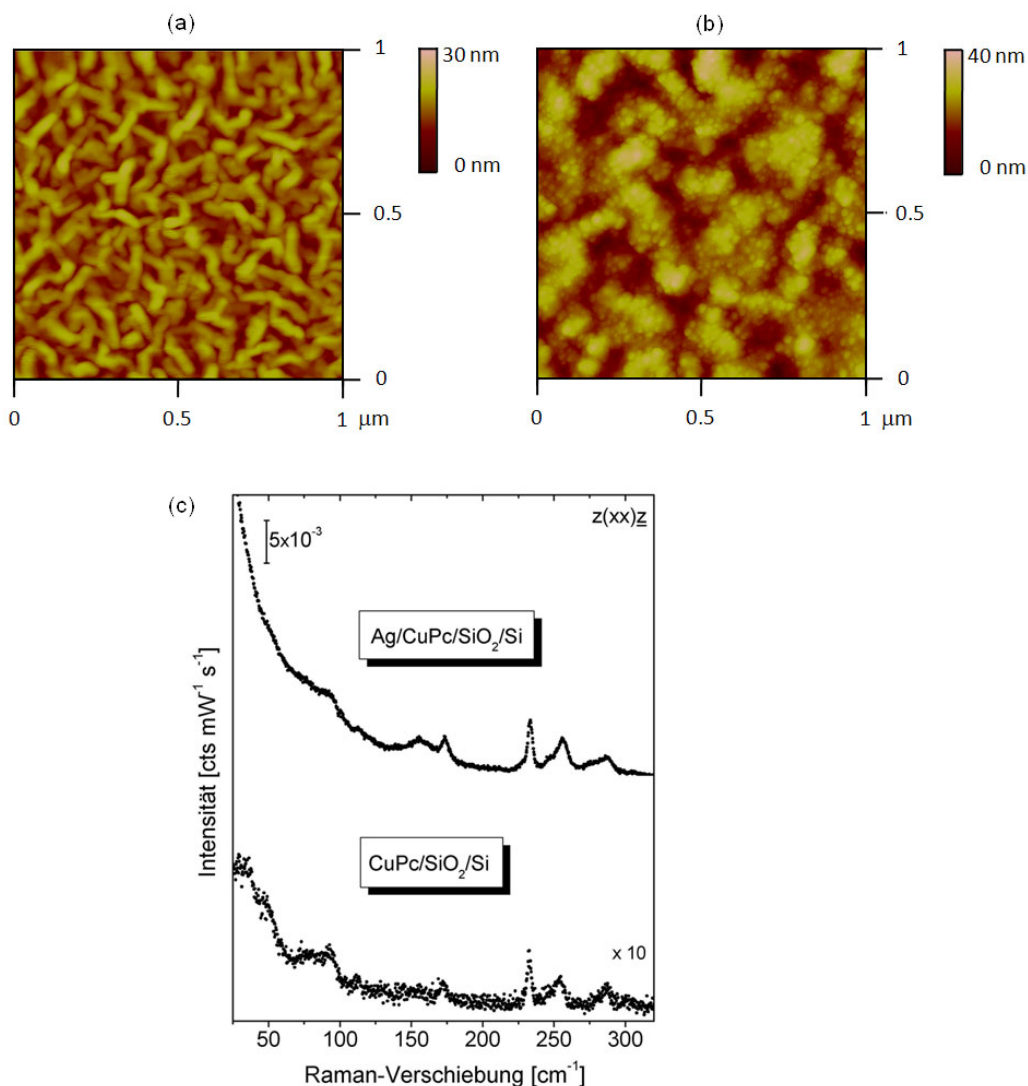


Abbildung 4.37: Topographische AFM-Bilder ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) einer CuPc-Schicht (45 nm) auf Silizium (SiO_2/Si) (a) vor und (b) nach der Deposition einer Silberschicht (48 nm), die zu einem starken SERS-Effekt führte. (c) Bereich der Phononen und niederfrequenten internen Molekülschwingungen einer CuPc-Schicht vor und nach der Abscheidung von Silber.

Unter Berücksichtigung der erläuterten Beobachtungen können keine Beweise für eine chemische Bindung oder für eine signifikante bzw. starke Diffusion der Silber-Atome in die CuPc-Schicht gefunden werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung sowohl mit *in situ* Raman-Untersuchung von Ag/PTCDA-Grenzflächen, die zeigen, dass Silber kaum in die organische Schicht diffundiert [211], als auch mit Photoelektronen-Untersuchungen von Ag/CuPc-Strukturen, die zeigen, dass Silber eine chemisch inerte und abrupte Grenzfläche bildet. [226]

Da die in Abbildung 4.37 dargestellten externen Moden der CuPc-Schicht ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) nach der Abscheidung des Silberfilms breiter werden und an Intensität verlieren aber deutlich sichtbar bleiben, deutet dies auf das Fortbestehen der (poly)kristallinen Struktur des CuPc-Films hin. Der leicht stärkere Anstieg des Untergrundes im niederen Wellenzahlenbereich nach der Desposition von Silber kann auf die höhere Oberflächenrauigkeit zurückgeführt werden, denn das Vorhandensein von (größeren) Körnern verursacht eine diffuse elastische Streuung der Laserstrahlung, die sich in einer Erhöhung des Untergrundes im niederen Wellenlängenbereich äußert. Eine erhöhte Oberflächenrauigkeit und eine granuläre Filmmorphologie der abgeschiedenen Silber-Schicht konnte bereits anhand von AFM-Messungen bestätigt werden.

4.2.1.4.3 Zusammenfassung Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das Wachstum, die Schwingungseigenschaften und die Filmmorphologien von CuPc- und TiOPc-Schichten auf technologisch relevanten Substraten, wie Silizium mit nativer Oxidschicht und polykristallinem Titandioxid, untersucht. Zu diesen Zwecken kam die *in situ* Raman-Spektroskopie und die Rastertkraftmikroskopie zum Einsatz. Hieraus ergab sich Folgendes:

- Die *in situ* Raman-Spektren (*Monitoring*) von TiOPc während des Filmwachstums ermöglichen es, die strukturellen Eigenschaften des TiOPc-Films während des Wachstums zu untersuchen. Obwohl keine signifikanten Bandenverschiebungen oder Andeutungen für eine direkte chemische Wechselwirkung zwischen TiOPc-Molekülen und dem Substrat beobachtet werden konnten, wiesen die Veränderungen der relativen Intensitäten auf eine Veränderung der Anteile der polymorphen Modifikationen während des Filmwachstums. Die Veränderung des relativen Anteils der kristallinen Phase während des Filmwachstums zulasten der amorphen Phase von TiOPc kann entweder durch eine Reorganisation der Moleküle oder durch eine Überlagerung von Informationen, die aus verschiedenen Bereichen stammen (z. B. amorphe und kristalline Phase), erklärt werden. Es wird vermutet, dass eine amorphe TiOPc-Schicht unter einer kristallinen Schicht „vergraben“ liegt.

Da im Falle der Titanyl(IV)phthalocyanin-Dünnschichtsysteme bisher keine *in situ* Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie bekannt waren, stellen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten „Raman-Monitoring“-Untersuchungen eine Basis für das tiefe-

re Verständnis der schichtdickenabhängigen strukturellen Veränderungen während des Wachstumsprozesses von TiOPc unter den gegebenen Bedingungen dar.

- Im Gegensatz dazu zeigte das Monitoring der Raman-Spektren von CuPc-Filmen während des Wachstums keinerlei Hinweise, die auf strukturelle Veränderungen während des Filmwachstums hindeuten.

Sowohl für TiOPc als auch für CuPc wurden bei einem Wechsel des Substrats (Silizium mit nativer Oxidschicht oder polykristallins Titandioxid) keine signifikanten Veränderungen in den Raman-Spektren während des Wachstums beobachtet. Daher kann angenommen werden, dass die beiden oxidischen Substrate die strukturelle und/oder molekulare Ordnung in dünnen CuPc- bzw. TiOPc-Schichten in vergleichbarer Art und Weise beeinflussen.

- Anhand der *resonanten in situ Raman-Spektroskopie* konnten sowohl Schwingungseigenschaften von dünnen CuPc-Filmen, deren Schichtdicken sich im Monolagen-Bereich befinden, als auch die Grenzflächenbildung zwischen Silber und einer CuPc-Schicht untersucht werden. Während des Wachstums eines Silberfilms wurde die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) beobachtet. Es konnten keine Hinweise für eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche Ag/CuPc gefunden werden.

Die Untersuchung der niederfrequenten externen Raman-Moden (Phononen) zeigte, dass eine abrupte Grenzflächenbildung unter Beibehaltung der (poly)kristallinen Struktur des CuPc-Films stattfand.

- Durch AFM-Messungen konnte die Anwesenheit granulärer Silbercluster bestätigt werden. Die anhand der Verstärkungsfaktoren ermittelte optimale Clustergröße der Silberpartikel (33 nm) ist im Einklang mit den in AFM-Bildern beobachteten mittleren Korngrößen des Silberfilms (ca. 30 nm).

4.2.2 Untersuchungen der Einflüsse von elektrischen Feldern auf die TiOPc-Dünnschichteigenschaften

4.2.2.1 Motivation

Wie bereits im einführenden Kapitel erwähnt, stellen die Untersuchungen der Einflüsse elektrischer und/oder magnetischer Felder auf das Wachstum und die Dünnschichteigenschaften organischer Filme bislang einen weitgehend wenig untersuchten Forschungsbereich dar. Die literaturbekannten Systeme, die in diesem Zusammenhang untersucht wurden, umfassen π -konjugierte aromatische Moleküle wie Kupfer(II)phthalocyanin (CuPc) [37], Hexa(*para*-*n*-dodecylphenyl)-hexabenzocoronene (HBC-PhC12) [38, 39] oder Vanadyl(IV)phthalocyanin (VOPc) [40].

Da im Allgemeinen π -konjugierte aromatische (scheibenförmige) Moleküle eine relativ hohe elektrische Suszeptibilität besitzen, kann die Ausrichtung dieser elektrisch anisotropen Moleküle in externen elektrischen Feldern von der Anisotropie ihrer elektrischen Suszeptibilität herrühren. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Ringebenen, d. h. die π -konjugierten Systeme, parallel zu einem externen elektrischen Feld ausrichten. Ist jedoch ein zusätzliches permanentes Dipolmoment, welches senkrecht zur Molekülebene steht, enthalten (wie es im Fall von TiOPc ist), kann die Ausrichtung dieser Moleküle in einem externen elektrischen Feld anders und/oder komplizierter sein. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der durch externe elektrische Felder verursachten Auswirkungen auf die Dünnschichtstruktur hochinteressant.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel gezeigt, wird beim Dünnschichtwachstum von TiOPc eine schichtdickenabhängige Veränderung der Anteile der polymorphen Modifikationen beobachtet. Diese strukturellen Veränderungen können auch das Ausmaß der molekularen Ordnung innerhalb des Films beeinflussen. Um diesen Effekt im Zusammenhang mit der Untersuchung der Feld-induzierten Auswirkungen auf das Dünnschichtwachstum und insbesondere auf die molekulare Orientierung und die Filmmorphologie zu untersuchen, wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TiOPc-Filme bei einer Substrattemperatur von 150°C hergestellt, da bekannt ist, dass die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Filme überwiegend amorph sind [83, 227] und eine geringe und/oder keine strukturelle und/oder molekulare Ordnung aufweisen.

In folgenden Abschnitten werden die durch die Anwesenheit von externen elektrischen Feldern während des Filmwachstums verursachten Auswirkungen in Bezug auf die Filmstruktur, die vorherrschende polymorphe Modifikation und die Filmmorphologie sowie die molekulare Vorzugsorientierung vorgestellt und diskutiert.

4.2.2.2 AFM-Untersuchungen

Bevor die Einflüsse elektrischer Felder auf die Morphologie dünner TiOPc-Filme untersucht werden können, wird zunächst die Filmmorphologie der in Abwesenheit elektrischer Felder gewachsenen TiOPc-Filme detailliert analysiert. Abbildung 4.38 zeigt ein typisches AFM-Bild ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) eines bei 150°C Substrattemperatur in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten dünnen TiOPc-Films. Wie deutlich zu erkennen ist, weist der Film neben Bereiche, die azimuthal ungeordneten Kristalliten/Körnern enthalten, große ebene Bereiche auf, die durch hochgeordnete kristalline Strukturen gekennzeichnet sind. Diese hochgeordneten Ebenen kegelförmigen kristallinen Strukturen (Kristallite) zeigen dabei laterale Ausdehnungen von $0,4\ \mu\text{m}$ bis $1,7\ \mu\text{m}$. Das in Abbildung 4.39a dargestellte AFM-Bild ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, RMS-Raugigkeit:

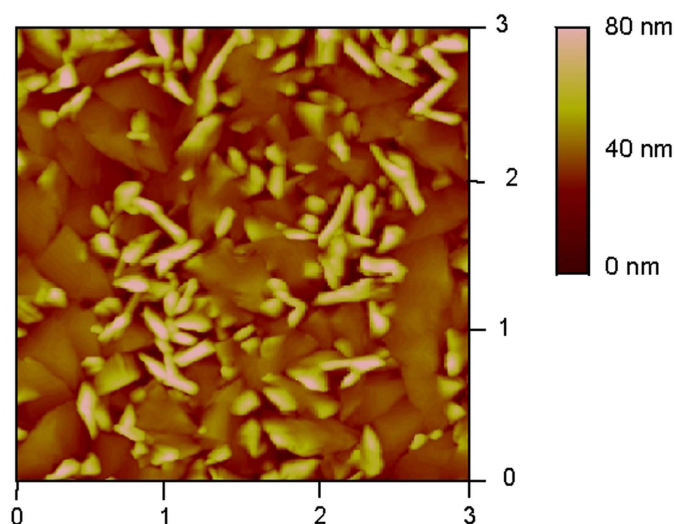


Abbildung 4.38: AFM-Bild ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) eines Abwesenheit elektrischer Felder bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (nominelle Schichtdicke: $20\ \text{nm}$).

ca. $2,8\ \text{nm}$) zeigt einen solchen Bereich hochgeordneter kegelförmiger kristalliner Strukturen und läßt deutlich ebene Terrassen mit ausgeprägten äquidistanten Stufen erkennen. Um dieses Merkmal deutlicher hervorzuheben, ist ein Querschnittprofil eines solchen Kristallits (schwarze Linie in Abbildung 4.39a) in Abbildung 4.39b dargestellt. Die aus dem Querschnittsprofil ermittelte mittlere Stufenhöhe beträgt $1,3\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$. AFM-Bilder, die auf verschiedenen Positionen des Films aufgenommen wurden, zeigten vergleichbare Stufenhöhen. Interessanterweise liegen einige Gitterkonstanten von TiOPc-Einkristallen der Phase I und Phase II ($\sim 1,2\text{-}1,3\ \text{nm}$ nach Hiller *et al.* [58]) im Bereich der hier beobachteten Stufenhöhen ($1,3\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$). Es liegt daher die Vermutung nahe, dass diese kristallinen Strukturen im Film „quasi-einkristalline“ Bereiche von polymorphen Modifikationen von TiOPc darstellen. Vergleicht man das Erscheinungsbild dieser quasi-einkristallinen Strukturen von TiOPc (siehe AFM-Bild in Ab-

bildung 4.39b) mit dem der monoklinen Einkristalle des strukturell verwandten Vanadyl(IV)-phthalocyanins [228], so fallen deutlich Gemeinsamkeiten auf: Die stufenartigen Strukturen des TiOPc-Films können als eine Zusammenlagerung ebener scheibenförmiger Einkristalle angesehen werden, die mit dem scheibenförmigen Erscheinungsbild monokliner VOPc-Einkristalle vergleichbar sind. An dieser Stelle kann daher auch bereits auf Grundlage dieser beobachteten Morphologie die Vermutung ausgesprochen werden, dass die dominierende polymorphe Modifikation des in Abwesenheit von elektrischen Feldern gewachsenen TiOPc-Films die monokline Phase (Phase I) ist. Eine Analyse der im Film vorherrschenden polymorphen Modifikation wird im nachfolgenden Abschnitt mit Hilfe von Raman-Spektren und optischen Absorptionsspektren gegeben.

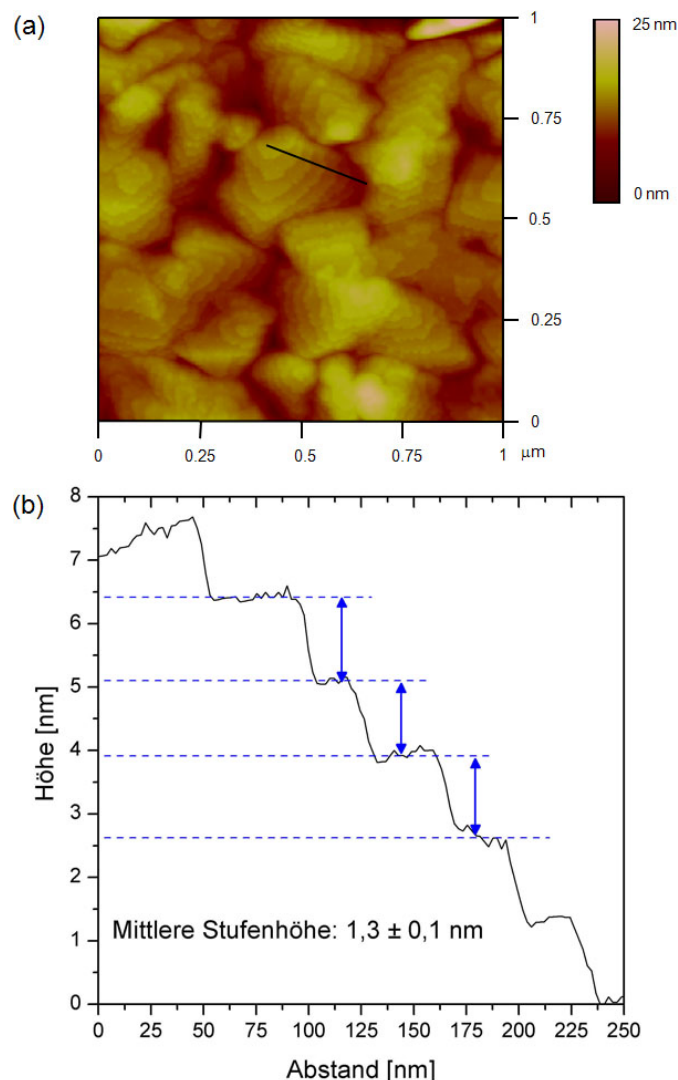


Abbildung 4.39: (a) AFM-Bild (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) eines hochgeordneten ebenen kristallinen Bereichs eines TiOPc-Films (Schichtdicke: 20 nm). (b) Querschnittprofil eines Kristalliten (= schwarze Linie in Teilbild (a)) zeigt die äquidistanten Stufen mit einer durchschnittlichen Höhe von $1,3 \pm 0,1 \text{ nm}$.

Im Gegensatz dazu weisen AFM-Bilder, die in Regionen aufgenommen wurden, in denen während des Wachstumsprozesses der TiOPc-Filme elektrische Felder anwesend waren, eine Filmmorphologie auf, die durch azimuthal ungeordnete und zur Substratebene verkippte Körner bzw. Kristallite verschiedener Formen gekennzeichnet ist (vgl. Abbildung 4.40). Zudem sind bei diesen Filmen keine hochgeordneten kristallinen Bereiche mit ausgeprägten Stufen erkennbar.

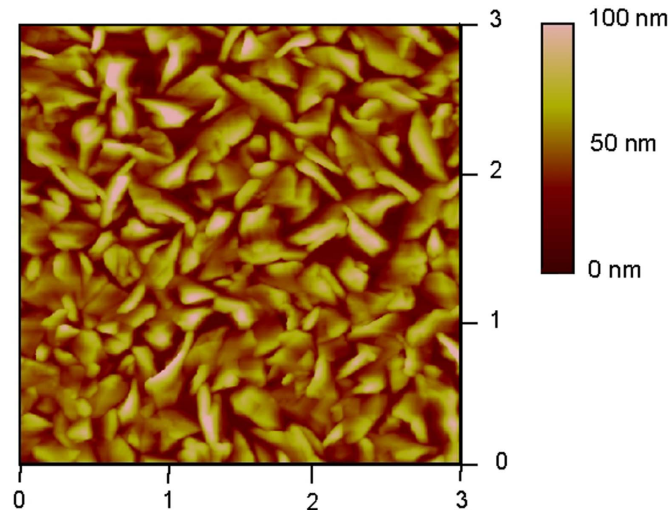


Abbildung 4.40: AFM-Bild ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) eines in Anwesenheit elektrischer Felder ($2,5 \text{ kV/mm}$) bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (Schichtdicke: 20 nm). Wie deutlich zu erkennen ist, sind azimuthal ungeordnete Körner verschiedenster Formen vorhanden.

4.2.2.3 Raman-Untersuchungen

4.2.2.3.1 Vorgehensweise bei der Untersuchung der molekularen Orientierung mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie Um die molekulare Vorzugsorientierung innerhalb der unterschiedlich präparierten TiOPc-Filme mit Hilfe der polarisationsabhängigen Raman-Spektroskopie zu bestimmen, ist es vonnöten das sogenannte Depolarisationsverhältnis ρ der Schwingungen unterschiedlicher Symmetrie zu analysieren. Das Depolarisationsverhältnis wird dabei wie folgt berechnet (Gleichung 4.11):

$$\rho = \frac{I_{ii}}{I_{ij}} \quad (4.11)$$

wobei I_{ii} und I_{ij} die mittleren Raman-Intensitäten einer bestimmten Bande in paralleler bzw. gekreuzter Polarisationskonfiguration für einfallende und gestreute Laserstrahlung bezeichnen. Die im Folgenden vorgestellte Herangehensweise für die Bestimmung der molekularen Vorzugsorientierung innerhalb dünner TiOPc-Filme basiert auf der Analyse von internen Raman-Schwingungen. Eine vergleichbare Vorgehensweise für die Bestimmung der Orientierung von

CuPc-Molekülen [141] oder substituierten NiPc-Molekülen [229] ist bereits literaturbekannt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1.1 erläutert, besitzt das freie TiOPc-Molekül die Punktgruppensymmetrie C_{4v} . Die Schwingungen der Symmetrie A_1 , B_1 , B_2 und E sind Raman-aktiv. Die Raman-Tensoren der Punktgruppe C_{4v} [137, 198] sind im Anhang in Gleichung 6.7 und 6.8 dargestellt. Da bisher keine Raman-spektroskopischen Untersuchungen von TiOPc-Einkristallen bekannt sind, kann im Falle eines nahezu planaren Phthalocyanin-Makrozyklus nur $a > b$ angenommen werden. Aus Gründen der Einfachheit und um eine Berechnung der molekularen Orientierung zu ermöglichen, wurde daher $b = 0$ angenommen.

Im Allgemeinen kann die Intensität einer Raman-Bande als Funktion der Kristallorientierung und/oder der molekularen Orientierung und der Geometrie der Polarisationskonfiguration [138] wie folgt beschrieben werden:

$$I \propto |e_s \cdot \mathfrak{R} \cdot e_i|^2 \quad (4.12)$$

wobei I die Intensität der gestreuten Laserstrahlung (Raman-Streuung), e_i und e_s die Einheitsvektoren des elektrischen Feldes des einfallenden bzw. des gestreuten Laserstrahls sind. \mathfrak{R} steht für den Raman-Tensor einer speziellen Schwingungsmode.

Im Allgemeinen gilt, dass, wenn Moleküle bezüglich einer bestimmten molekularen Achse ungeordnet sind, die Elemente ihrer Raman-Tensoren über die im Bereich von 0 bis $\pi/2$ gemittelten Werte definiert sind. Im Falle einer definierten molekularen Orientierung relativ zu einer bestimmten molekularen Achse, werden die ursprünglichen Raman-Tensoren um den entsprechenden Winkel, der für die spezielle molekulare Orientierung spezifisch ist, rotiert. Die Kennzeichnung der Molekül-Achsen im TiOPc-Molekül ist in Abbildung 4.41 (links) dargestellt. Dabei fällt die molekulare z -Achse mit der vierzähligen Hauptdrehachse des Moleküls (C_4) zusammen. Im Falle der Rotation des TiOPc-Moleküls um seine x - und y -Achse mit den Winkeln α bzw. β ergibt sich eine molekulare Orientierung, die einen Neigungswinkel der Molekülebene (pseudoplanarer Makrozyklus) bezüglich der Substratebene aufweist (Vgl. Abbildung 4.41 rechts). In dieser Konfiguration stimmt die z -Achse des Moleküls (z'_m) nicht mehr mit der Oberflächennormalen überein.

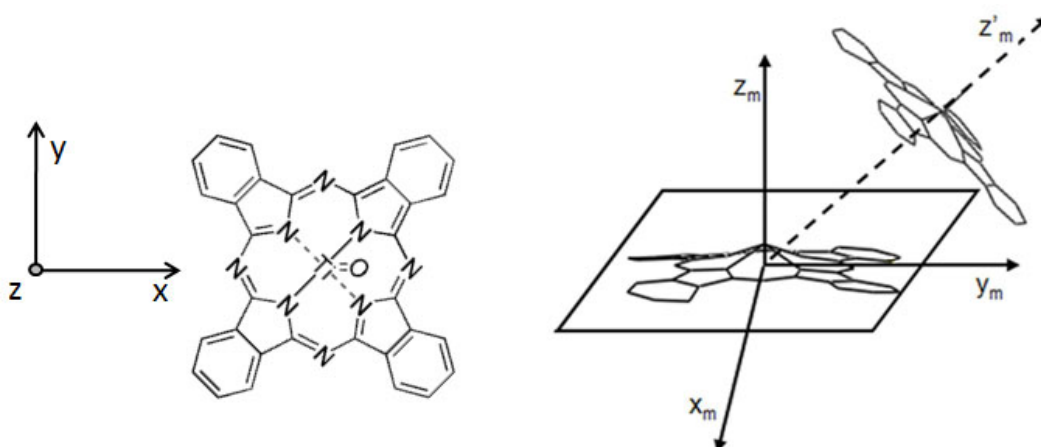


Abbildung 4.41: Links: Kennzeichnung des molekularen Koordinatensystems von TiOPc. Die z-Achse des Moleküls fällt dabei mit der vierzähligen Hauptdrehachse (C_4) zusammen. Rechts: Bezeichnung der molekularen Achsen im Bezug auf das zur Substratebene orientierte TiOPc-Molekül (Index m) und Skizze einer möglichen Orientierung des TiOPc-Moleküls relativ zur Substratoberfläche.

Werden die Raman-Tensorkomponenten, die durch eine definierte Rotation um die x-, y- und z-Achse mit den Winkeln α , β bzw. γ erhalten werden, gemittelt, kann die Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses I_{ii}/I_{ij} für jede Symmetrie der Schwingungsmoden in Abhängigkeit der Winkel α und β (d. h. der molekularen Orientierung) ermittelt werden. Dabei wird hinsichtlich der Rotation um die z-Achse eine Mittelung im Bereich von 0 bis $\pi/2$ durchgeführt. Die daraus resultierenden Ausdrücke für I_{ii} und I_{ij} haben die folgende allgemeine Form:

$$I_{ii} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} f_{ii}^2(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (4.13)$$

$$I_{ij} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} f_{ij}^2(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (4.14)$$

wobei $f_{ii}^2(\alpha, \beta, \gamma)$ und $f_{ij}^2(\alpha, \beta, \gamma)$ die Raman-Tensorkomponenten (ii) und (ij) eines speziellen Raman-Tensors, der durch die Rotation um die x, y und z-Achse mit den Winkeln α , β und γ erhalten wurde, bezeichnen. Die Gleichungen 6.4 - 6.6 im Anhang zeigen die Depolarisationsverhältnisse für die verschiedenen Symmetrietypen, die auf Grundlage von Gleichung 4.13 - 4.14 berechnet wurden. Unter Verwendung von Gleichung 4.13 und 4.14 können bei Kenntnis der experimentell ermittelten Depolarisationsverhältnisse ρ der A_1 -, B_2 - und E-Moden die Winkel α und β bestimmt werden. Die Zuordnung der Symmetrietypen einiger charakteristischer und bedeutender Schwingungen von TiOPc (vgl. Tabelle 4.2) wurde in Übereinstimmung mit

der Arbeit von Jennings *et al.* [213] und IR-Spektren von TiOPc durchgeführt.

Symmetrie	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
A_1	590	Benzol-Radialschwingung
	676	Makrozyklus-Ringatmungsschwingung
	836	Ring-Streckschwingung
	1339	Pyrrol-Streckschwingung
	1519	Pyrrol-Streckschwingung
E	749	Makrozyklus-Streckschwingung
	1029	Pyrrol-Streckschwingung
	1106	C-H Deformationsschwingung
	1196	C-H Deformationsschwingung
	1302	C-H Deformationsschwingung
	1435	Isoindol-Streckschwingung
B_2	1125	Pyrrol-Ringatmungsschwingung

Tabelle 4.2: Zuordnung der Symmetrietypen einiger charakteristischer Schwingungsmoden von TiOPc

4.2.2.3.2 Untersuchung der molekularen Vorzugsorientierung von TiOPc Bevor die durch die Anwesenheit elektrischer Felder verursachten Effekte bezüglich der molekularen Orientierung und der vorherrschenden polymorphen Modifikation vorgestellt werden können, ist es unerlässlich die genannten Dünnschichtsysteme von Filmen zu untersuchen, die in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellt wurden. Daher werden im Folgenden zunächst die molekulare Vorzugsorientierung und die vorherrschende polymorphe Modifikation von TiOPc-Filmen untersucht, die in Abwesenheit elektrischer Felder bei einer Substrattemperatur von 150°C hergestellt wurden.

Typische Raman-Spektren eines in Abwesenheit elektrischer Felder gewachsenen TiOPc-Films in paralleler und in gekreuzter Polarisationskonfiguration sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Die mit einem Stern gekennzeichneten Schwingungsmoden können den E_g -Moden (747, 574, 446, 428 und 377 cm^{-1}) und A_{1g} -Moden (641, 414 cm^{-1}) des Saphirs zugeordnet werden. [230] Die polarisationsabhängigen Raman-Spektren dieses TiOPc-Films weisen eine sehr starke Polarisationsabhängigkeit auf: Im parallel polarisierten Raman-Spektrum (I_{ii}) zeigen die A_1 -Moden ($590, 676$ und 836 cm^{-1}) eine sehr hohe Intensität, wohingegen im kreuzpolarisierten Raman-Spektrum (I_{ij}) die Intensität der oben genannten Banden sehr schwach ist. Demzufolge weisen die Depolarisationsverhältnisse dieser Banden, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind, für A_1 -Moden

sehr hohe Mittelwerte (ungefähr 10) auf. Die E-Moden besitzen hingegen einen mittleren Depolarisationswert von ungefähr 3.

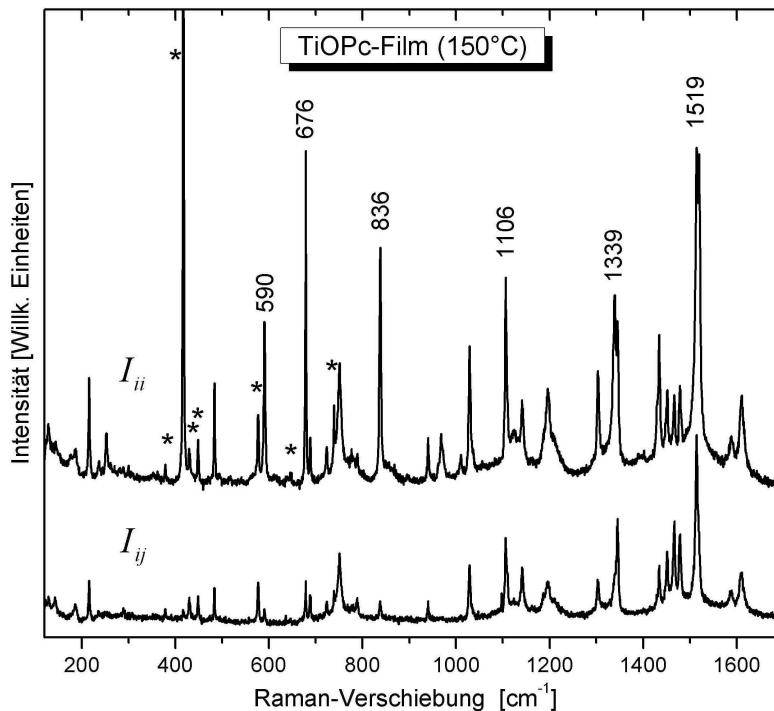


Abbildung 4.42: Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren eines in Abwesenheit elektrischer Felder bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (Anregungswellenlänge: 532 nm, Schichtdicke: 20 nm). Parallel und kreuzpolarisierte Raman-Spektren sind mit I_{ii} bzw. I_{ij} gekennzeichnet. Die mit einem Stern gekennzeichneten Schwingungsmoden sind in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Moden von Saphir [230].

Typische Raman-Spektren eines in Anwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Films in paralleler und in gekreuzter Polarisationskonfiguration sind in Abbildung 4.43 dargestellt. Auch in diesem Fall werden die mit einem Stern gekennzeichneten Schwingungsmoden ebenfalls den E_g -Moden (747, 574, 446, 428 und 377 cm^{-1}) und A_{1g} -Moden (641, 414 cm^{-1}) des Saphirs [230] zugeordnet. Im Gegensatz zu den Raman-Spektren der in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Filme (vgl. Abbildung 4.42), zeigen diese Raman-Spektren eine weniger ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit und daher wesentlich kleinere Depolarisationsverhältnisse ρ (vgl. Abbildung 4.43). Die A_1 -Moden bei 590, 676, 836 cm^{-1} zeigen keine ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit. Mittlere ρ -Werte von 2,6, 1,3, und 1,7 wurden für A_1 -, E- bzw. B_2 -Moden ermittelt (vgl. Tabelle 4.3). Diese experimentell ermittelten Depolarisationswerte (vgl. Tabelle 4.3) weisen auf Phthalocyanin-Moleküle hin, die bezüglich ihrer z-Achse ungeordnet sind, aber um ihre x- und y-Achse um einen bestimmten Winkel (α und β) verkippt sind.

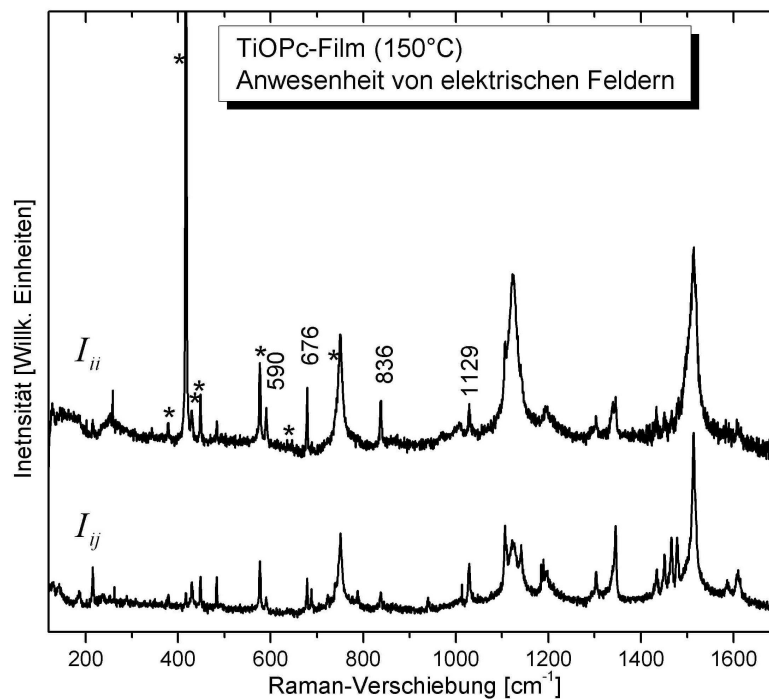


Abbildung 4.43: Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren eines in Anwesenheit elektrischer Felder (2,5 kV/mm) bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (Anregungswellenlänge: 532 nm, Schichtdicke: 20 nm). Parallel und kreuzpolarisierte Raman-Spektren sind mit I_{ii} bzw. I_{ij} gekennzeichnet. Die mit einem Stern gekennzeichneten Schwingungsmoden sind in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Moden von Saphir [230].

Analysiert man die in Tabelle 4.3 gezeigten Depolarisationsverhältnisse, so erhält man im Falle des in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Films die Winkel $\alpha = 50-60^\circ$ und $\beta = 0-10^\circ$. Interessanterweise weisen die auf Al, Ti, ITO¹¹ und Glas bei 150°C abgeschiedenen TiOPc-Filme eine ähnliche bevorzugte Orientierung des pseudoplanaren Makrozyklus (Winkel $\sim 62^\circ$) bezüglich der Substratoberfläche auf. [231] Im Gegensatz dazu ist im Falle des in Anwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Films ein Depolarisationsgrad der A_1 -Mode von ca. 3 nur möglich, wenn eine bevorzugte Orientierung des pseudoplanaren Makrozyklus tendenziell vertikal zu der Substratoberfläche vorhanden ist. In diesem Fall ist $\alpha = 80-90^\circ$ und $\beta = 0-5^\circ$.

¹¹ITO = Indium Tin Oxide

Symmetrie	Wellenzahl [cm^{-1}]	Depolarisationsverhältnis ρ	
		Abwesenheit elektrischer Felder	Anwesenheit elektrischer Felder
A_1	590	13	2,7
	679	12	2
	837	12	3
	1339	5,5	2
	1519	5,3	3,3
Mittelwert		9,6	2,6
E	739	3,4	1,5
	749	2,2	1,6
	1029	2,6	1,1
	1106	2,2	1,3
	1196	2,8	0,9
	1302	3,2	0,8
	1435	2,9	1,3
Mittelwert		2,9	1,3
B_2	1125	1,5	1,7

Tabelle 4.3: Experimentelle ermittelte Depolarisationsverhältnisse ρ für A_1 -, B_2 - und E-Moden.

4.2.2.3.3 Untersuchung der vorherrschenden polymorphen Modifikation Die polarisationsabhängige Raman-Spektroskopie ist eine sehr leistungsfähige Methode, um polymorphe Modifikationen in organischen Molekulkristallen zu bestimmen. Die Raman-Spektren von organischen Kristallen wie beispielsweise TiOPc können sich aufgrund statischer und dynamischer Effekte (zu letzterem zählt die Davydov-Aufspaltung) von Raman-Spektren des freien Moleküls unterscheiden (vgl. Abschnitt 2.5.1). [152] Aufgrund der Kopplung von Schwingungen verschiedener Moleküle innerhalb einer Einheitszelle, spaltet jede interne Molekülschwingung (d. h. jedes nicht entartete Energieniveau eines freien Moleküls) in ein Multiplett von n Komponenten auf, wobei n die Zahl der Moleküle in der Einheitszelle ist. Die energetische Aufspaltung der Schwingungsniveaus hängt von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen (Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen) innerhalb einer Einheitszelle ab und wird folglich auch durch den Typ der polymorphen Modifikation beeinflusst. [152] Wie bereits erwähnt, konnte auf Grundlage eines Vergleichs der Raman-Spektren der verschiedenen polymorphen Modifikationen von TiOPc gezeigt werden, dass Phase-I-TiOPc Raman-Banden bei 1505 und 1343 cm^{-1} aufweist, wohingegen Phase-II-TiOPc Raman-Banden bei 1513 und 1340 cm^{-1} besitzt. [213] Im Gegensatz dazu weisen amorphe Filme von TiOPc starke Raman-Banden bei 1337 und 1511 cm^{-1} und eine ausgeprägte Schulter bei 1524 cm^{-1} auf. [213] Analysiert man die polarisationsabhän-

gigen Raman-Spektren ($1310\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) der in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Filme (Abbildung 4.44), kann das Vorhandensein einer amorphen TiOPc-Phase ausgeschlossen werden, da keine intensive Schulter bei 1524 cm^{-1} vorhanden ist. [213] Die beträchtliche Polarisationsabhängigkeit und die ausgeprägte Davydov-Aufspaltung der Raman-Banden bei $1339/1346\text{ cm}^{-1}$ und $1514/1519\text{ cm}^{-1}$ des Spektrum des in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten Films (Abbildung 4.44) erlauben Rückschlüsse auf die vorherrschende polymorphe Modifikation (vgl. [58, 152, 199]). Für eine monokline Kristallstruktur mit vier Molekülen in der Einheitszelle (Phase I TiOPc) und der Lagesymmetrie C_1 , würde die Faktorgruppe C_{2h} eine Davydov-Aufspaltung der Raman-Banden in zwei Komponenten der Symmetrie A und B hervorrufen. Im Falle einer anderen monoklinen Raumgruppe mit der Faktorgruppe C_2 , würde jede nicht-entartete Schwingung in ein Quartett aufspalten, von dem je zwei die Symmetrie A bzw. B besitzen, wobei beide davon Raman-aktiv sind. Im Falle eines triklinen Kristallsystems gibt es zwei verschiedene Lagesymmetrien, nämlich C_i und C_1 . Sofern der Kristall nicht gestört ist, muß die Lagegruppe entweder mit der Symmetrie des freien Moleküls oder aber mit einer seiner Untergruppen übereinstimmen. Daher sind alle Lagegruppen C_1 . Infolgedessen, spaltet im Falle eines triklinen Systems mit zwei Molekülen in der Einheitszelle (Phase II TiOPc) jede Schwingung in eine A_g - und A_u -Komponente auf. Folglich werden die Raman-Spektren keine Davydov-Aufspaltung aufweisen. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte kann die monokline Modifikation von TiOPc (Phase I) als die vorherrschende Phase in dem bei Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten Films angenommen werden.

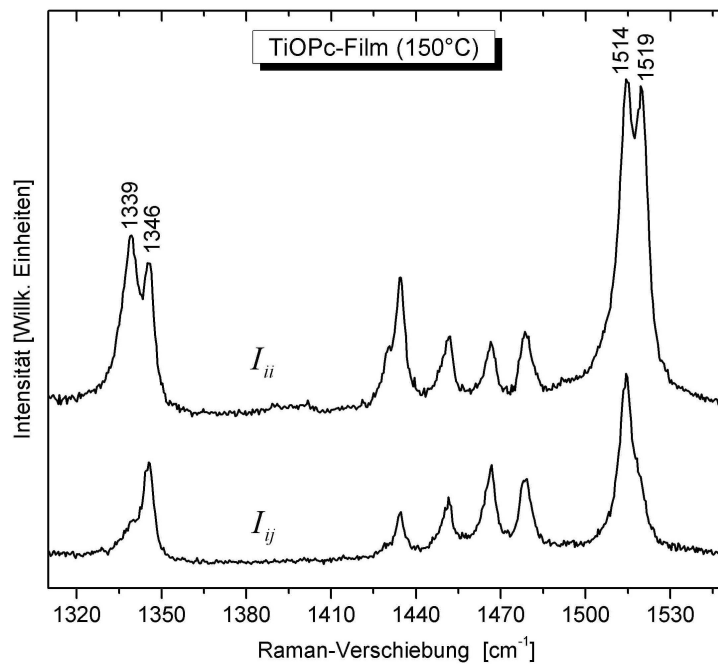


Abbildung 4.44: Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren im Bereich $1310\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ eines in Abwesenheit elektrischer Felder bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (Anregungswellenlänge: 532 nm , Schichtdicke: 20 nm).

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden TiOPc-Filme sowohl bei den in dieser Arbeit verwendeten Präparationsbedingungen (150°C , $10\text{ \AA}/\text{min}$) als auch bei anderen Präparationsbedingungen, wie beispielsweise bei höherer Substrattemperatur (250°C , $10\text{ \AA}/\text{min}$), auf dem gleichen Substrat (Saphir) hergestellt. Die optischen Absorptionsspektren der beiden so hergestellten TiOPc-Filme sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Das UV/VIS-Spektrum des bei 250°C Substrattemperatur hergestellten TiOPc-Films weist neben den Absorptionsbanden bei 736 und 662 nm eine ausgeprägte Schulter bei $\sim 830\text{ nm}$ auf. Letztere ist ein charakteristisches Merkmal der triklinen TiOPc-Phase (Phase II). [84, 227] Im Gegensatz dazu lässt das optische Absorptionsspektrum des bei 150°C hergestellten TiOPc-Films keine Hinweise erkennen, die auf die vorherrschende Präsenz der triklinen TiOPc-Phase (Phase II) hindeuten. Vergleicht man dieses UV/VIS-Spektrum mit denen von verschiedenen polymorphen Modifikationen von TiOPc [227], weist dies darauf hin, dass überwiegend die (monokline) Phase I vorhanden ist, da das Maximum der Absorptionsbande bathochrom im Vergleich zu der Absorptionsbande in amorphen TiOPc verschoben ist. Folglich kann auf Grundlage dieser Absorptionsspektren die Präsenz der triklinen bzw. monoklinen TiOPc-Phase in dem bei Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Film nicht bestätigt bzw. bestätigt werden.

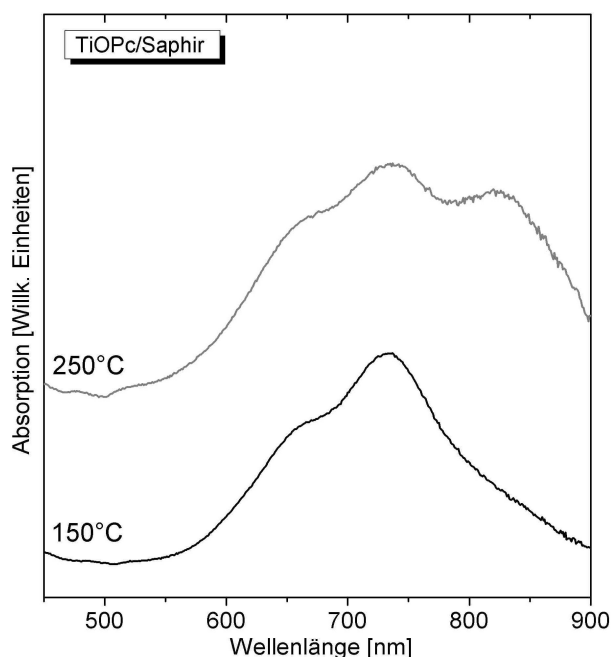


Abbildung 4.45: Optisches Absorptionsspektren (UV/VIS) der bei 150°C und 250°C auf Saphir hergestellten TiOPc-Filme (Schichtdicke: 20 nm).

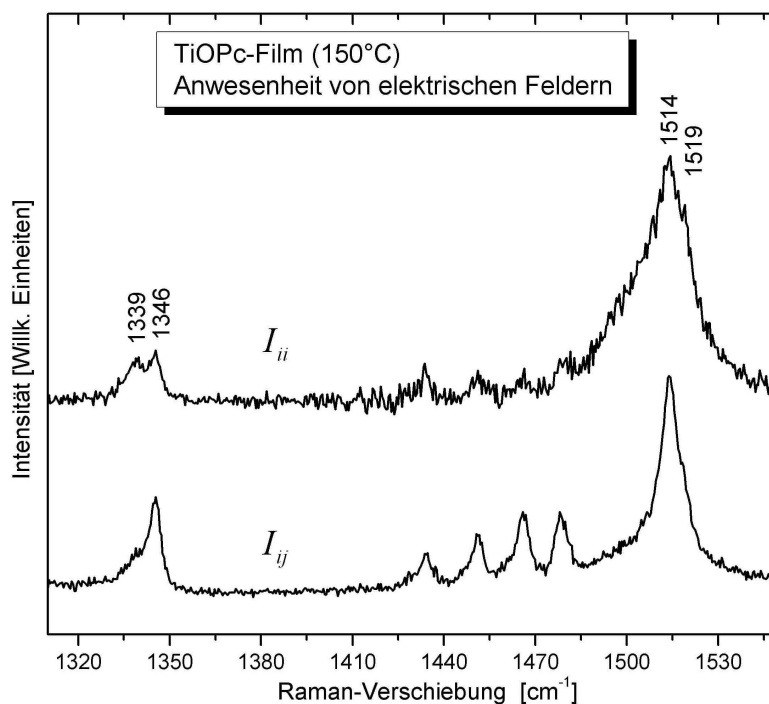


Abbildung 4.46: Typische polarisationsabhängige Raman-Spektren im Bereich 1310-1550 cm⁻¹ eines in Anwesenheit elektrischer Felder (2,5 kV/mm) bei 150°C Substrattemperatur hergestellten dünnen TiOPc-Films (Anregungswellenlänge: 532 nm, Schichtdicke: 20 nm).

Im Falle der in Anwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Filme kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass mindestens beide Phasen (Phase I und Phase II) innerhalb des Filmes vorliegen, da eine starke Verbreiterung der Pyrrol-Streckschwingungsbande bei $\sim 1514 \text{ cm}^{-1}$ und eine generell schwächere Polarisationsabhängigkeit vorhanden ist (vgl. Abbildung 4.46). Da aufgrund des experimentellen Aufbaus der Proben (siehe Abschnitt 3.3.2.2) nur eine Untersuchung mit lateral hochauflösenden ($< 100 \mu\text{m}$) spektroskopischen und mikroskopischen Analysemethoden möglich war, konnten die in Anwesenheit elektrischer Felder gewachsenen TiOPc-Filme im Rahmen dieser Arbeit nicht mittels optischer Absorptionsspektroskopie untersucht werden.

4.2.2.4 Zusammenführung der Ergebnisse und Diskussion

Das Zusammenführen der Ergebnisse hinsichtlich der Filmmorphologie, der molekularen Vorzugsorientierung und der Schwingungseigenschaften der TiOPc-Filme, die mittels AFM und polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie erhalten wurden, liefert Informationen über die durch elektrische Felder verursachten Auswirkungen auf die TiOPc-Dünnschichtstruktur. Aufgrund der speziellen Probengeometrie und des Elektrodenabstandes von $100 \mu\text{m}$ (vgl. Abschnitt 3.3.2.2), ist die Anwendung spektroskopischer und mikroskopischer Methoden, die eine Untersuchung der Filmstruktur mit einer bestimmten lateralen Auflösung ($< 100 \mu\text{m}$) erlauben, notwendig gewesen. Hinsichtlich dieser Anforderung wurden die Rasterkraftmikroskopie und die konfokale Raman-Spektroskopie für die Untersuchung der durch elektrische Felder verursachten Auswirkungen ausgewählt. Die Kombination dieser zwei Untersuchungsmethoden lieferte somit Informationen über die Filmmorphologie, die molekulare Vorzugsorientierung und die vorherrschende polymorphe Modifikation.

Im Rahmen der Interpretation der molekularen Vorzugsorientierung innerhalb der unterschiedlich präparierten dünnen TiOPc-Filme, ist es notwendig zu erwähnen, dass die Depolarisationsverhältnisse ρ für Moden der gleichen Symmetrie nicht unbedingt gleich sein müssen; dies gilt insbesondere für die Moden bei 1339 und 1514 cm^{-1} . Dies kann mit verschiedenen Aspekten hinsichtlich der Filmstruktur zusammenhängen, beispielsweise mit der Mischung von verschiedenen Phasen und/oder molekularen Symmetrien. Außerdem wurde die Symmetriezuordnung der Schwingungsmoden unter der Annahme durchgeführt, dass die Struktur des freien TiOPc-Moleküls die Punktgruppe C_{4v} hat. Ferner können die durch die Davydov-Aufspaltung verursachten Moden bei $1339/1346 \text{ cm}^{-1}$ und $1514/1519 \text{ cm}^{-1}$ durch die Symmetrie der Faktorgruppe (bei Phase-I-TiOPc: C_{2h}) beeinflusst werden. Des Weiteren ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund der strukturellen Inhomogenität der TiOPc-Filme (vgl. AFM-Bilder, Abbildung 4.40 und 4.38), bei einer Änderung der Messposition die Depolarisationsverhältnisse etwas voneinander abweichen können. Ferner können die experimentell ermittelten Depolarisationswerte von den berechneten abweichen, da das Matrixelement $b = 0$ gesetzt worden ist. Da

bisher keine literaturbekannte Raman-spektroskopische Analyse beispielsweise von TiOPc-Einkristallen vorhanden ist, die den Zutritt zu den individuellen Raman-Tensorkomponenten ermöglichen würde, ist es nur möglich die Vorzugsorientierung der Moleküle bezüglich der Substratoberfläche abzuschätzen.

Im Fall eines in Anwesenheit (2,5 kV/mm) bzw. in Abwesenheit elektrischer Felder gewachsenen TiOPc-Films, beträgt der Winkel α zwischen dem pseudoplanaren Makrozyklus des TiOPc-Moleküls und der Substratoberfläche 80-90° bzw. 50-60°. Aufgrund des polykristallinen Charakters der dünnen Filme, sind in beiden Fällen die Moleküle azimuthal ungeordnet. Die Koexistenz von hochgeordneten Bereichen (Bereiche, in denen große kristalline Domänen vorliegen) neben Bereichen, die weniger gut geordnet sind, kann zu einer Überlagerung der Informationen über die molekulare Orientierungen führen. Obwohl eine für die Raman-Spektroskopie hohe laterale Auflösung ($\sim 1 \mu\text{m}$) eingesetzt worden ist, kann aufgrund der in AFM-Bildern sichtbaren begrenzten lateralen Ausdehnungen der kristallinen Bereiche und der damit verbundenen Koexistenz von hochgeordneten und weniger gut geordneten Domänen nur eine Vorzugsorientierung der TiOPc-Moleküle angegeben werden.

Moleküle, wie beispielsweise das polare pseudoplanare Titanyl(IV)phthalocyanin, sollten sich in einem externen elektrischen Feld so anordnen, dass ihre Energie im Feld minimiert wird. Da im Falle des TiOPc-Moleküls das elektrische Dipolmoment vertikal zur pseudoplanaren Ebene (Makrozyklus, π -konjugiertes System) ausgerichtet ist, besitzt das Molekül zwei treibende Kräfte, die es zur Ausrichtung zwingen können: Einerseits tendiert das π -konjugierte System dazu, sich so anzuordnen, dass es parallel zur Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet ist; andererseits tendiert das permanente elektrische Dipolmoment sich in solch einer Weise anzuordnen, dass es auch parallel zum elektrischen Feld ist.

Die in der vorliegenden Arbeit durch Raman-Spektroskopie ermittelten Kippwinkel des pseudoplanaren Makrozykluses bezüglich der Substratebene, welche die molekulare Vorzugsorientierung beschreiben, zeigen, dass in der Anwesenheit elektrischer Felder der Stärke 2,5 kV/mm die TiOPc-Moleküle dazu neigen, sich mit ihrer Molekülebene (π -konjugiertes System) tendenziell senkrecht zur Substratoberfläche anzuordnen. Die molekulare Orientierung kann jedoch während und nach dem Filmwachstum durch das permanente Dipolmoment beeinflusst werden, sodass die molekulare Ordnung nach Wegnahme des elektrischen Feldes instabil wird und sich verändert. Zudem kann der Einfluss elektrischer Felder während des Filmwachstumsprozesses auch von dessen Stärke abhängen. Im Falle von TiOPc unter den gegebenen Präparationsbedingungen (150°C, 10 Å/min, Saphir) konnten beispielsweise bei einer elektrischen Feldstärke von 1,5 kV/mm keine durch elektrische Felder verursachten Effekte beobachtet werden.

4.2.2.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit externe elektrische Felder (2,5 kV/mm) das Filmwachstum von TiOPc-Dünnschichtsystemen, ihre strukturellen und morphologischen Eigenschaften und vor allem die molekulare Vorzugsorientierung sowie die vorherrschende polymorphe Modifikation beeinflussen können. Hierbei ergab sich Folgendes:

- Anhand von *AFM-Bildern* der frisch präparierten TiOPc-Dünnschichtsysteme konnte gezeigt werden, dass die in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten Filme einen überwiegenden Anteil an wohlgeformten hochgeordneten kristallinen Strukturen aufweisen, deren mittlere Stufenhöhe $1,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ beträgt. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese kristallinen Bereiche „quasi-einkristalline“ Strukturen der monoklinen TiOPc-Phase sind.

Im Gegensatz dazu weisen AFM-Bilder der in Anwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Filme eine Filmmorphologie auf, die durch eine große Anzahl verkippter und azimuthal ungeordneter Kristallite gekennzeichnet ist und keine ebenen kristallinen Strukturen erkennen läßt.

- Die Auswertung *polarisationsabhängiger Raman-Spektren* über die Depolarisationsverhältnisse zeigte, dass unterschiedliche molekulare Vorzugsorientierungen des pseudo-planaren Makrozykluses bezüglich der Substratoberfläche in den unterschiedlich präparierten Filmen vorherrschen: Für TiOPc-Filme, die in Anwesenheit elektrischer Felder während des Filmwachstums hergestellt wurden, wurde ein Kippwinkel des pseudoplanaren Makrozykluses bezüglich der Substratebene von $\sim 90^\circ$ berechnet, wohingegen für Filme, die in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellt wurden, ein Kippwinkel von $\sim 60^\circ$ erhalten wurde. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Falle der in Abwesenheit elektrischer Felder hergestellten TiOPc-Filme, die monokline Modifikation im Film vorherrschend ist.
- Im Rahmen dieser Arbeit wurde Titanyl(IV)phthalocyanin als *Modell-Molekül* eingesetzt, das sowohl ein permanentes als auch ein induziertes Dipolmoment besitzt, um die Auswirkungen elektrischer Felder auf die Dünnschichtstruktur polarer Moleküle zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass unter den gegebenen Präparationsbedingungen die Anwesenheit elektrischer Felder (2,5 kV/mm) während des Wachstums von Filmen bestehend aus polaren organischen Molekülen (TiOPc) eine vielversprechende Möglichkeit darstellt, um die Morphologie und/oder die molekulare Vorzugsorientierung im dünnen Film zu kontrollieren bzw. zu beeinflussen.
- Untersuchungen, welche die Auswirkungen von elektrischen Feldern auf organische π -konjugierte Halbleiter-Dünnschichtsysteme und ihre Eigenschaften thematisieren, stellen

einen weitgehend wenig untersuchten Forschungsbereich dar. Daher stellen diese Untersuchungen eine Basis für ein tieferes Verständnis der Einflüsse von elektrischen Feldern auf die molekulare Vorzugsorientierung, die vorherrschende polymorphe Modifikation und die Filmmorphologie der Filme dar.

4.2.3 Untersuchung von Phthalocyanin-Einkristallen mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie

4.2.3.1 Motivation

Wie im vorhergehenden Kapitel anhand der Auswertung von polarisationsabhängigen Raman-Spektren verdeutlicht werden konnte, hängt die Interpretation der molekularen Vorzugsorientierung sehr stark mit der Kenntnis der einzelnen Raman-Banden und vor allen mit der richtigen Zuordnung ihrer Symmetrien zusammen.

Obwohl IR- und Raman-Spektren verschiedener Phthalocyanine intensiv mit einer Reihe experimenteller Techniken untersucht und mit Hilfe theoretisch-quantenchemischer Methoden berechnet worden sind, existieren einige widersprüchliche Behauptungen bezüglich ihrer Bandenzuordnungen. Im Gegensatz zu den in sich stimmigen Symmetriezuordnungen der IR-Banden von CuPc [232–235], weisen die Zuordnungen der Raman-Banden Unterschiede und oftmals auch Widersprüche auf. [232, 233, 235] So sind beispielsweise die Ergebnisse von polarisationsabhängigen Raman-Spektren von Phthalocyaninen und ihren tetrasulfonierten Derivaten in Lösung [236, 237] im Widerspruch zu Ergebnissen der resonanten [238] und oberflächenverstärkten Raman-Spektren [239]. Darüber hinaus widersprechen sich die mit Hilfe theoretischer Berechnungen durchgeführten Symmetriezuordnungen [232, 233, 235] vor allem für Schwingungen im Wellenzahlenbereich $1100\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, da es in diesem Bereich extrem schwierig ist, ohne zusätzliche unterstützende experimentelle Informationen, Korrelationen zwischen experimentell beobachteten und theoretisch berechneten Schwingungen zu ziehen.

Da sich in vielen Fällen die Widersprüche auf einen Mangel an zusätzlich experimentell erhaltenen Ergebnissen zurückführen lassen, wurden im Rahmen dieser Arbeit polarisationsabhängige Raman-Messungen an wohldefinierten Systemen (β -CuPc-, β -CoPc- und β -NiPc-Einkristalle) durchgeführt, sodass zuverlässige experimentelle Daten sowohl für die Symmetriezuordnung in Raman-Spektren als auch für den Vergleich mit experimentell erhaltenen und theoretisch berechneten Isotopenverschiebungen und Bandenzuordnungen (vgl. Referenz [47]) zur Verfügung stehen.

Im nachfolgenden Abschnitt werden zunächst die Raman-spektroskopischen Untersuchungen an β -CuPc-Einkristallen vorgestellt. Im Anschluss werden diese mit den Daten von β -CoPc- und β -NiPc-Einkristallen verglichen.

4.2.3.2 Untersuchung von β -CuPc-Einkristallen

Um die polarisationsabhängigen Raman-Spektren von β -CuPc richtig interpretieren zu können, wird zuerst kurz auf die kristallographischen Eigenschaften von β -CuPc eingegangen. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 dargelegt, ist das Kupfer(II)phthalocyanin ein planares Mo-

lekül mit der Punktgruppe D_{4h} . Kristallographischen Daten [240] zufolge besitzt β -CuPc eine monokline Kristallstruktur ($P2_1/a = C_{2h}^5$), in der zwei Moleküle je Einheitszelle vorhanden sind. Dabei ist die Lagesymmetrie des Moleküls in der Einheitszelle C_i . Die folgende Analyse sowohl der Raman-Tensoren als auch der polarisationsabhängigen Raman-Spektren von orientierten β -CuPc-Einkristallen wurde in Analogie zu der von Kolesov *et al.* [142] vorgestellten Vorgehensweise durchgeführt. Der niederfrequente Bereich der Raman-Spektren ($< 200 \text{ cm}^{-1}$), der Kristallschwingungen (sogenannte Phononen) beinhaltet, gehorcht den Auswahlregeln der Kristallsymmetrie (C_{2h}). Im Gegensatz dazu wird der höherfrequente Bereich ($> 200 \text{ cm}^{-1}$) durch die Auswahlregeln der molekularen Symmetrie (D_{4h}) bestimmt (vgl. [141]). Im Folgenden werden nur die Raman-Banden im höherfrequenten Bereich über 200 cm^{-1} , die den internen Molekülschwingungen zugeordnet werden können, untersucht.

Da im Allgemeinen die explizite Darstellung der Raman-Tensoren mit dem zugrunde liegenden Koordinatensystem zusammenhängt, ist das molekulare Koordinatensystem zusammen mit einigen berechneten Bindungslängen des CuPc-Moleküls [47] in Abbildung 4.47 dargestellt. Das molekulare Koordinatensystem ist so gewählt, dass die z-Achse mit der vierzähligen Hauptdrehachse des Moleküls (C_4) übereinstimmt. Die allgemeinen Raman-Tensoren der Punktgruppe D_{4h} sind im Anhang in Tabelle 6.5 aufgelistet.

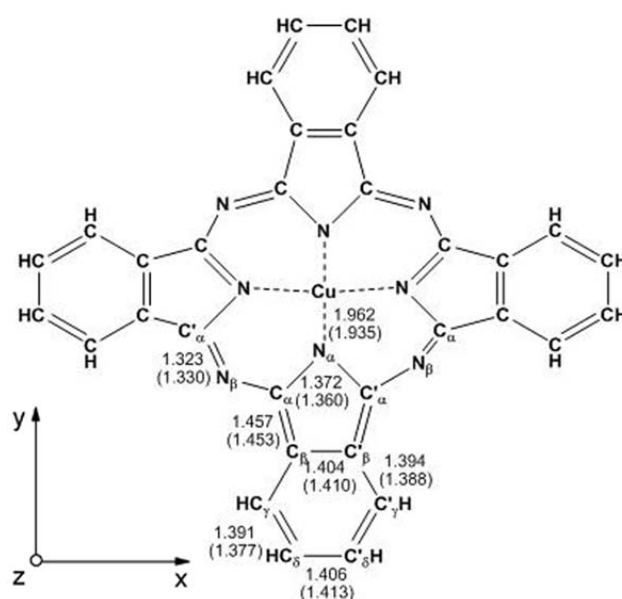


Abbildung 4.47: Koordinatensystem des CuPc-Moleküls und Kennzeichnung einiger mittels DFT optimierten Bindungslängen (in Å). Die experimentell erhaltenen Bindungslängen nach [241] sind in Klammern angegeben (nach Basova *et al.* [47]).

Wie der Charaktertafel der Punktgruppe D_{4h} (vgl. Tabelle 6.2 im Anhang) entnommen werden kann, sind die A_{1g}^- , B_{1g}^- , B_{2g}^- und E_g^- -Moden Raman-aktiv. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 er-

wähnt, sind die A_{1g} -, B_{1g} - und B_{2g} -Moden in-plane-Schwingungen. Dabei sind B_{1g} -Schwingungen des CuPc-Moleküls durch die relativ zur zweizähligen Drehachse (C'_2)($C'_2 = x$) (vgl. Abbildung 4.47) symmetrischen Auslenkung der Atome während dieser Schwingung gekennzeichnet. [47] Die C'_2 -Achse durchquert das zentrale Cu-Atom, die N_α -Atome und die Benzolringe. Die Auslenkung der Atome während einer B_{2g} -Schwingung ist hingegen symmetrisch zur C''_2 -Achse, die durch das Cu-Atom und die N_β -Atome geht. [47]

Nachdem nun qualitativ die geometrischen Auslenkungen der Atome während einigen Schwingungen erläutert worden sind, ist es notwendig die Position des einzelnen CuPc-Moleküls in der Einheitszelle zu kennen, da nur bei der Kenntnis dieses Aspektes polarisationsabhängige Raman-Spektren von CuPc-Einkristallen richtig interpretiert werden können. Abbildung 4.48 zeigt schematisch die Lage eines CuPc-Moleküls in der Einheitszelle eines β -CuPc-Kristalls.¹² Da im Einkristall der Winkel zwischen der y-Achse des CuPc-Moleküls und der Y-Achse des Kristalls ca. 45° beträgt [240], müssen die CuPc-Moleküle bzw. ihre Raman-Tensoren folglich um 45° gedreht werden ($z=Y$). [141]

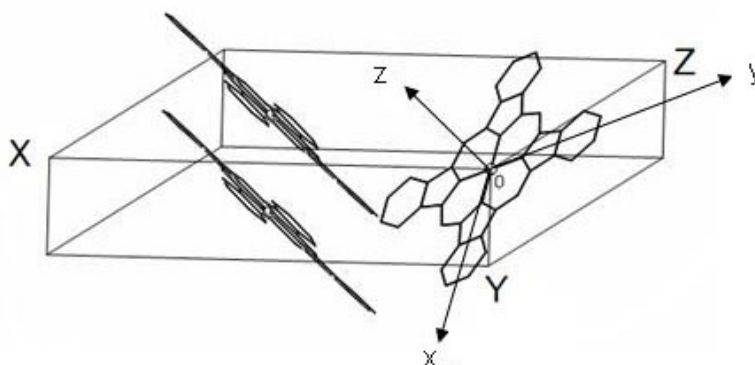


Abbildung 4.48: Position des CuPc-Moleküls in der Einheitszelle von β -CuPc (nach Basova *et al.* [47]).

Demnach sind zwei aufeinanderfolgende Transformationen der Raman-Tensoren nötig, um die Analyse der Raman-aktiven Moden des CuPc-Moleküls in dieser definierten Polarisationsgeometrie durchzuführen, wenn das einfallende Laserlicht entlang der Kristallachsen polarisiert ist. Die um die z- und x-Achse rotierten Raman-Tensoren für die D_{4h} Punktgruppensymmetrie sind im Anhang in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Abbildung 4.49 zeigt polarisationsabhängige Raman-Spektren des unterschiedlich orientierten β -CuPc-Einkristalls im Bereich von 200 bis 1700 cm^{-1} . Die darin abgebildeten Bezeichnungen beziehen sich auf das Koordinatensystem des CuPc-Moleküls (x, y, z). Anhand des direkten Vergleichs dieser Raman-Spektren können die Symmetrien einiger molekularer Schwingungen ermittelt werden: Die B_{1g} -Moden (z. B. $1448, 1525\text{ cm}^{-1}$) sind in den Spektren deutlich ersicht-

¹²Das Koordinatensystem des Kristalls bzw. des Moleküls wird mit X, Y, Z bzw. x, y, z bezeichnet.

lich. Darüber hinaus kann die Symmetrie der E_g -Moden mittels eines Vergleichs der $A_{1g} + B_{2g} + E_g$ und $A_{1g} + B_{2g}$ Spektren ermittelt werden. Die E_g -Moden können jedoch praktisch nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme stellt die schwache Mode bei 720 cm^{-1} dar. Diese Moden können den out-of-plane Schwingungen zugeordnet werden. Ihre geringe Intensität kann hauptsächlich auf die strukturellen Eigenschaften des CuPc-Moleküls zurückgeführt werden. Ferner ist es aufgrund der Abwesenheit der Kopplung von A_{1g} -, B_{1g} -, B_{2g} - und E_g -Moden möglich, E_g -Moden auszuschließen. Die intensiven Moden im (yy)-Raman-Spektrum in Abbildung 4.49 bei 261 , 598 , 683 , 834 und 1110 cm^{-1} können der Symmetrien A_{1g} zugeordnet werden. Die Mode bei 1525 cm^{-1} hingegen wird einer B_{1g} -Mode zugeordnet. [47] Eine umfassendere Darstellung der einzelnen Bandenzuordnungen des CuPc-Moleküls ist in der Veröffentlichung von Basova *et al.* [47] gegeben, bei der sowohl die experimentell erhaltenen Ergebnisse der Messungen am β -CuP-Einkristall als auch die Ergebnisse von theoretischen Berechnungen (DFT) miteinbezogen wurden.

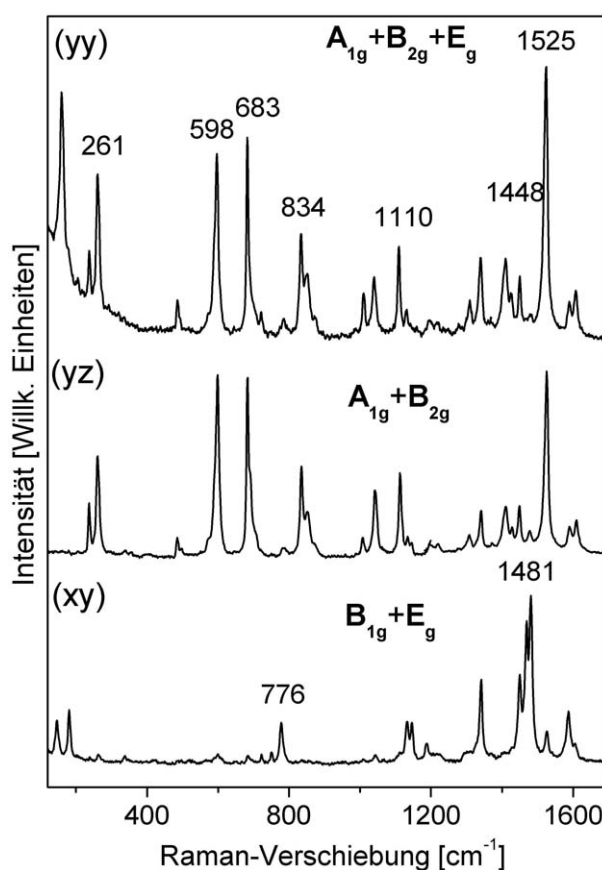


Abbildung 4.49: Experimentell erhaltene polarisationsabhängige Raman-Spektren eines orientierten β -CuPc-Einkristalls (Anregungswellenlänge: 488 nm). Die Bezeichnungen der Polarisation beziehen sich auf das Koordinatensystem des (rotierten) Moleküls (x,y,z).

4.2.3.3 Untersuchung von β -CoPc- und β -NiPc-Einkristallen

Nachdem die polarisationsabhängigen Raman-Spektren von orientierten β -CuPc-Einkristallen kurz diskutiert wurden, werden nun diejenigen von β -CoPc- und β -NiPc-Einkristallen vorgestellt (siehe Abbildung 4.50). Beim Vergleich der Raman-Spektren der verschiedenen Pc-Einkristalle fällt auf, dass einige Banden eine Verschiebung aufweisen. Diese beobachtete Verschiebung der Banden im Bereich $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ wurde bereits von Tackley *et al.* [218] bei der Untersuchung von Metall-Phthalocyaninen beobachtet. Dabei wurde postuliert, dass diese Region sozusagen ein Fingerprint-Bereich für jedes metallsubstituierte Phthalocyanin darstellt.

Wie den Spektren aus Abbildung 4.50 deutlich zu entnehmen ist, können im Falle des CuPc die zwei Banden bei 1521 cm^{-1} (A_{1g}) und 1526 cm^{-1} (B_{1g}), die eine unterschiedliche Isotopenverschiebungen (2 bzw. 18 cm^{-1} , [47]) besitzen, gut voneinander unterschieden werden. Eine genaue Zuordnung dieser Banden ist äußerst wichtig, da sie sehr sensitiv gegenüber der Größe des zentralen Metallatoms ist und deshalb als „Marker“ von strukturellen und/oder Kristallmodifikationen dienen können [218]. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Frequenzverschiebung der B_{1g} -Mode mit der Art des Zentralmetalls bis zu 50 cm^{-1} beträgt. [218] Da diese Mode durch die Verschiebung der $C_{\alpha}\text{-N}_{\beta}\text{-C}_{\alpha}$ -Brückenbindungen des Makrozyklus charakterisiert ist, weist sie auch eine großen Isotopenverschiebung (18 cm^{-1}) auf. [47]

Diese Sensitivität dieses Bereichs des Raman-Spektrums von Phthalocyaninen gegenüber einem Wechsel des Zentralmetalls kann auch Abbildung 4.50 entnommen werden: die Raman-Mode des β -CuPc bei 1526 cm^{-1} (B_{1g}) ist im Falle von β -CoPc und β -NiPc stark verschoben und ist bei 1540 bzw. 1552 cm^{-1} lokalisiert. Im Vergleich dazu variiert die Position der B_{1g} -Bande bei 1448 cm^{-1} (CuPc), 1454 cm^{-1} (CoPc) und 1456 cm^{-1} (NiPc) in einem Bereich von nur bis zu 10 cm^{-1} . Dieses Resultat kann mit der beobachteten kleineren Isotopenverschiebung dieser Schwingungsbande, die hauptsächlich die Streckschwingungen der Benzolringe umfasst [47], erklärt werden. Darüberhinaus erscheint die B_{2g} -Bande bei 1448 cm^{-1} (CuPc), die eine höhere Isotopenverschiebung von $6,1\text{ cm}^{-1}$ aufweist [47], im Falle von CoPc und NiPc bei 1459 bzw. 1468 cm^{-1} . Aufgrund dieser Sensitivität gegenüber dem Wechsel des Metall-Atoms, wird dieser Bereich oftmals auch als „Fingerprint-Bereich“ bezeichnet. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Untersuchung der polarisationsabhängigen Raman-Spektren von verschiedenen metallsubstituierten Phthalocyanin-Einkristallen (β -CuPc, β -CoPc, β -NiPc), die hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften wohldefiniert sind, zeigt deutlich, dass eine signifikante Verschiebung der Raman-Banden vorhanden ist. Daher kann die Interpretation von Tackley *et al.* [218] bezugnehmend auf die Empfindlichkeit der Position der Raman-Banden in diesem Bereich des Raman-Spektrums („Fingerprint-Bereich“) gegenüber der Art des zentralen Metallatoms verifiziert werden.

Die Messungen der polarisationsabhängigen Raman-Spektren der Einkristalle ist eine der ver-

lässlichsten Vorgehensweisen, um die Symmetriezuordnung der Schwingungen experimentell zu überprüfen.

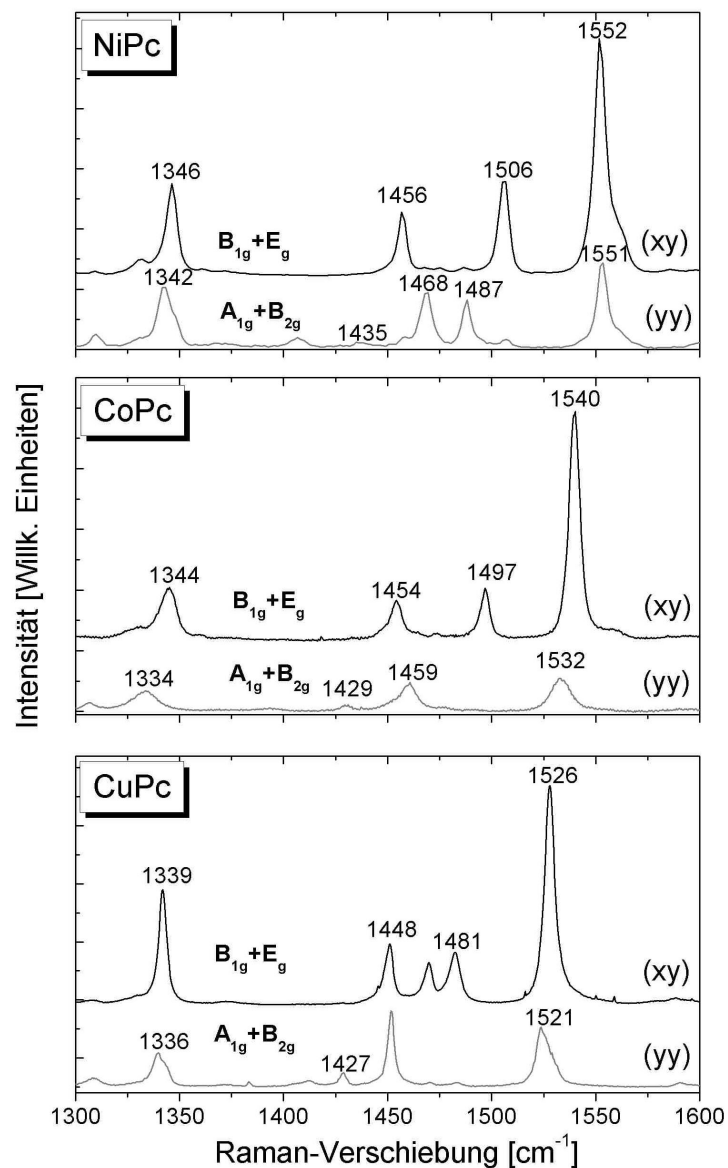


Abbildung 4.50: Vergleich der polarisationsabhängigen Raman-Spektren von β -CuPc-, β -NiPc- und β -CoPc-Einkristallen im Bereich $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (Anregungswellenlänge: 532 nm).

Eine richtige Zuordnung der Schwingungen im Phthalocyanin-Molekül ist sehr wichtig, da diese Information sowohl für die Bestimmung der molekularen Orientierung in Phthalocyanin-Dünnschichtsystemen [35,141,199], insbesondere für das Verständnis des resonanten Raman-Effekts in Metall-Phthalocyaninen und den damit verwandten Molekülen [218] als auch für das Verständnis der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (siehe Abschnitt 4.2.1) unerlässlich ist. Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, kann mit Hilfe der Verstärkungsfaktoren der durch die ober-

flächenverstärkte Raman-Streuung verstärkten Intensitäten der A_g -Moden des CuPc-Moleküls Informationen über die Morphologie der Metalloberfläche oder über die optimale Clustergröße erhalten werden. Um nun analoge Untersuchungen beispielsweise an anderen Phthalocyaninen (z. B. CoPc, NiPc) durchzuführen, ist ein vertieftes Verständnis der Symmetriezuordnungen sinnvoll.

4.2.3.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle von verschiedenen Metall-substituierten Phthalocyaninen (β -CuPc, β -CoPc und β -NiPc) mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie untersucht. Hieraus ergab sich Folgendes:

- Auf der Basis von *polarisationsabhängigen Raman-Spektren* von β -CuPc-Einkristallen konnten durch den Vergleich der unterschiedlichen Polarisationskonfigurationen die Symmetrien der Schwingungen zugeordnet werden.
- Die detaillierte Analyse der polarisationsabhängigen Raman-Spektren der verschiedenen Phthalocyanin-Einkristalle (β -CuPc, β -CoPc und β -NiPc) im Bereich $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ zeigte, dass dieser Bereich ein sehr sensibles Verhalten gegenüber einem Wechsel des zentralen Metallatoms aufweist. Die Bezeichnung dieses Bereich als „Fingerprint-Bereich“ kann somit verifiziert werden. Ferner wurde auf der Basis dieser polarisationsabhängigen Raman-Spektren sowohl die Verschiebungen der gegenüber dem Wechsel des Zentralmetalls sensitiven Moden ermittelt als auch die Symmetrien der Schwingungsmoden experimentell überprüft. Die Verschiebungen einiger Moden und daher die Sensitivität gegenüber dem Zentralmetall sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen experimentell erhaltenen und theoretisch berechneten Isotopenverschiebungen.
- Da richtige Symmetriezuordnungen der Schwingungsmoden vor allem im Zusammenhang mit der Interpretation vom molekularen Orientierung oder SERS-Effekten unerlässlich sind, stellen diese Ergebnisse eine Basis für ein besseres Verständnis der Zuordnung der Bandensymmetrien in (planaren) Phthalocyanin-Molekülen dar.

4.2.4 Untersuchung von Einflüssen der Substrattemperatur auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften dünner CoPc- und CoPcF₁₆-Filme

4.2.4.1 Motivation

Wie bereits in den einführenden Abschnitten in Kapitel 2.3 erläutert, eröffnen die vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten des Phthalocyanin-Grundkörpers neue Möglichkeiten der Dünnschichtpräparation, wie beispielsweise die nass-chemischen Präparationsverfahren, aber auch vor allem die Möglichkeit gezielte Veränderung der Dünnschichteigenschaften, wie beispielsweise der strukturellen und morphologischen Eigenschaften, vorzunehmen. Neben den Substitutionen mit beispielsweise Alkyl- oder Aryl-Resten, werden immer öfter Substitutionen mit Fluor-Atomen durchgeführt, da gezeigt werden konnte, dass perfluoriertes Kupferphthalocyanin (CuPcF₁₆), andere perfluorierte MPcs (PcF₁₆) oder im Allgemeinen perfluorierte π -konjugierte organische Materialien als n-Typ-Halbleiter-Materialien in OFETs eingesetzt werden können und verbesserte Ladungsträgermobilitäten aufweisen können. [79, 242, 243]

Insbesondere Hexadecafluorophthalocyanine (PcF₁₆) zeigen hochinteressante Dünnschichteigenschaften, wie beispielsweise eine hohe Kristallinität, eine hohe molekulare Orientierung oder vielversprechende Feld-Effekt-Ladungsträgermobilitäten. [75, 242, 244–248] Die n-leitenden Charakteristiken der PcF₁₆-Filme (die im UHV präpariert wurden) kommen durch das aufgrund der Fluoratome stark stabilisierte π -Elektronensystem zustande (vgl. Referenz [247, 248]).

Cobalt(II)phthalocyanin-Dünnschichtsysteme werden aufgrund ihrer spezifischen elektrochemischen Eigenschaften unter anderem für die elektrochemische Oxidation von Thiolen [249, 250] oder zur Reduktion von molekularem Sauerstoff [251, 252] verwendet. Darüber hinaus werden diese Dünnschichtsysteme auch in Gassensoren eingesetzt. [253, 254] Aufgrund dieser technologisch relevanten Einsatzmöglichkeiten ist es von Interesse zu untersuchen, wie sich die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der CoPc-Filme, die ihrerseits die physikalischen Eigenschaften der dünnen Filme beeinflussen, bei Änderung der Substrattemperatur oder bei Änderung der chemischen Struktur (durch Fluorierung des Moleküls: CoPcF₁₆), verhalten.

Im Folgenden werden die Auswirkungen unterschiedlicher Substrattemperaturen auf die Dünnschichteigenschaften (Phasenzusammensetzung, Kristallinität, molekulare Vorzugsorientierung und Filmmorphologie) sowohl von dünnen CoPc- als auch von dünnen CoPcF₁₆-Filme untersucht und unmittelbar miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurden die optische Absorptionsspektroskopie (UV/VIS), die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Röntgenbeugung (XRD) und die Raman-Spektroskopie eingesetzt.

4.2.4.2 UV/VIS-Untersuchungen

Um Informationen über die Phasenzusammensetzung innerhalb der unterschiedlich präparierten CoPc- und CoPcF₁₆-Schichten zu erhalten, wurden optische Absorptionsspektren der Filme aufgenommen. Abbildung 4.51 zeigt zwei Serien von UV/VIS-Spektren von CoPc- und CoPcF₁₆-Filmen auf Saphir, die bei 100°C, 250°C und 350°C hergestellt wurden. Der in dieser Abbildung dargestellte Bereich des optischen Absorptionsspektrums von Phthalocyaninen zeigt die sogenannte „Q-Bande“, die sehr sensitiv gegenüber der molekularen Umgebung und demnach sensitiv gegenüber den polymorphen Modifikationen ist. [56] Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind ebenfalls Lösungsspektren von CoPc und CoPcF₁₆ in Dimethylformamid bzw. Pyridin dargestellt (graue Spektren in Abbildung 4.51). Dabei sind in beiden Fällen die Maxima der Absorptionsbanden in den Lösungsspektren bei 662 nm lokalisiert.

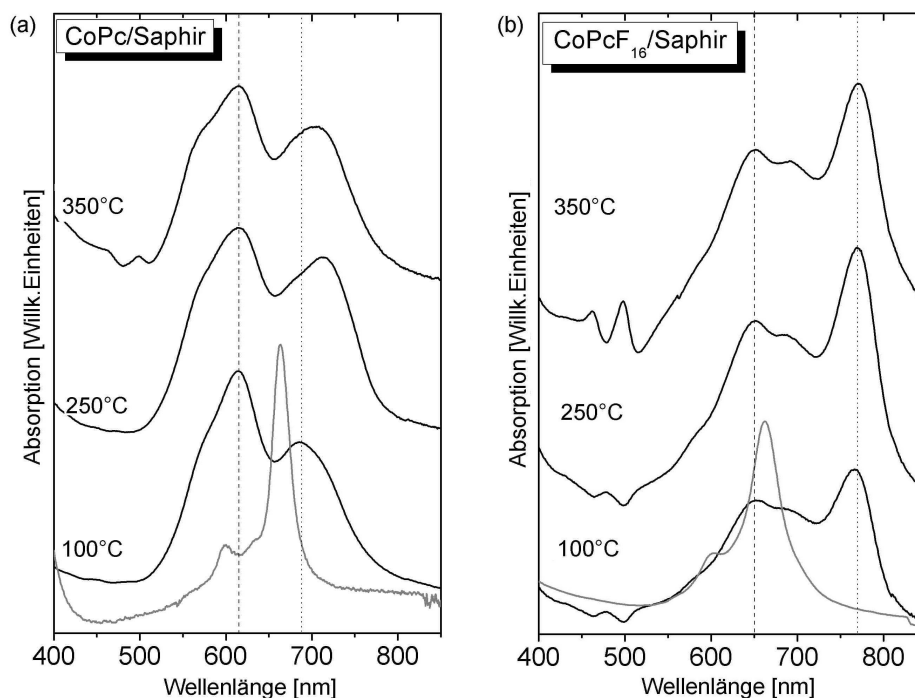


Abbildung 4.51: Optische Absorptionsspektren (UV/VIS) von (a) CoPc- und (b) CoPcF₁₆-Filmen auf Saphir (Schichtdicke: 30 nm), die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (100°C, 250°C und 350°C) hergestellt wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind ebenfalls Lösungsspektren von CoPc und CoPcF₁₆ in Dimethylformamid bzw. Pyridin dargestellt (graue Spektren).

Die deutliche Aufspaltung der Absorptionsbanden der CoPc-Spektren in (mindestens) zwei Banden, die bei 615 nm und 687 nm lokalisiert sind, ist charakteristisch für die Wechselwirkung benachbarter Moleküle in Molekülkristallen. Diese Aufspaltung (auch Davydov-Aufspaltung genannt) kommt durch eine Wechselwirkung zwischen kristallographisch nicht-äquivalenten Mo-

lekülen über ihre Übergangsdipole zustande [255] und wird gewöhnlich in optischen Absorptionsspektren von metallsubstituierten Phthalocyaninen ($M(II)Pc$) beobachtet, deren Struktur durch eine Fischgrätenstruktur gekennzeichnet ist. [256]

Bei Erhöhung der Substrattemperatur von $100^{\circ}C$ auf $250^{\circ}C$ während des $CoPc$ -Filmwachstums ist sowohl eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 687 nm zu 714 nm als auch eine Zunahme der relativen Intensität dieser niederenergetischen Absorptionsbande zu beobachten. Im Allgemeinen deutet die niederenergetischste Absorptionsbande dabei auf eine ausgedehntere Kopplung der Chromophore hin. [257] Bei einer weiteren Erhöhung der Substrattemperatur ($350^{\circ}C$) während des $CoPc$ -Filmwachstums weisen die Absorptionsspektren weitere Veränderungen auf: Neben der Zunahme der relativen Intensität der niederenergetischen Absorptionsbande, ist eine ausgeprägte Schulter bei höherer Energie (564 nm) deutlicher erkennbar. Diese Veränderungen der optischen Absorptionsspektren deuten auf eine Veränderung der molekularen Ordnung innerhalb der $CoPc$ -Filme hin, die sich auch in einer unterschiedlichen Kristallinität oder Filmmorphologie des Films widerspiegeln kann. Da die optischen Absorptionsspektren der bei $250^{\circ}C$ und $350^{\circ}C$ hergestellten $CoPc$ -Filme eine intensivere niederenergetische Absorptionsbande aufweisen, sprechen diese spektralen Eigenschaften für β - $CoPc$ als vorherrschende polymorphe Modifikation. Im Gegensatz dazu deutet die ausgeprägte intensive höherenergetische Absorptionsbande des bei $100^{\circ}C$ hergestellten $CoPc$ -Films auf das Vorhandensein von α - $CoPc$. [258]

Im Allgemeinen können, abhängig von der Substrattemperatur, α - oder β -Phasen der Metallphthalocyanine ($MPcs$; $M= Zn, Cu(II), Co(II), Ni(II)$) erhalten werden. [141, 259, 260] In beiden polymorphen Formen sind die planaren Phthalocyanin-Moleküle entlang der b-Achse gestapelt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.2.2 erwähnt, ist der Hauptunterschied zwischen den zwei polymorphen Modifikationen der Kippwinkel der Phthalocyanin-Molekülebenen in Bezug auf die Stapelachse. Im Falle von $CuPc$ in der α -Phase bzw. β -Phase ist dieser Winkel $26,5^{\circ}$ bzw. $45,8^{\circ}$. [56, 63]

Die UV/VIS-Spektren der $CoPcF_{16}$ -Filme auf Saphir, die bei gleichen Substrattemperaturen ($100^{\circ}C$, $250^{\circ}C$ und $350^{\circ}C$) hergestellt wurden, sind in Abbildung 4.51b dargestellt. Im Gegensatz zu den $CoPc$ -Filmen zeigen die Spektren der bei $100^{\circ}C$ Substrattemperatur hergestellten $CoPcF_{16}$ -Filme Absorptionsbanden bei 655 und 771 nm , wobei die niederenergetische Absorptionsbande am intensivsten ist. Im Allgemeinen tritt eine bathochrome Verschiebung relativ zur energetischen Position der Absorptionsbande des Lösungsspektrums bei einer „head-to-tail“-Anordnung der Chromophore auf. Eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden wird hingegen bei einer co-facialen parallelen Anordnung der Chromophore beobachtet. [255] Im Falle von Phthalocyaninen ist eine bathochrom verschobene Absorptionsbande (relativ zur energetischen Position der Absorption in Lösung) kennzeichnend für Kristalle mit einer „in-plane“-Anordnung der Chromophore, die zu einer „head-to-tail“-Anordnung der Übergangsdipole führen. [257] Dieses Verhalten wurde auch im Falle von Phthalocyaninen beobachtet, die drei-

oder vierwertige Metalle beinhalteten. [227, 257] Vergleichbare spektrale Veränderungen wurden auch bei von dünnen VOPcF_{16} - [248], ZnPcF_{16} - [247] und CuPcF_{16} - [75]-Filmen auf Alkali-halogeniden, Quarz bzw. Glimmer beobachtet, in denen die molekulare Vorzugsorientierung eine „edge-on“-Orientierung darstellt, in der die Stapelachsen der Phthalocyanin parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Die geringe Absorption in der Nähe des Absorptionsmaximums des Lösungsspektrums kann auf einen kleinen Anteil koexistierender amorpher Phase hindeuten. Die mit zunehmender Substrattemperatur (250°C und 350°C) zunehmende relative Intensität der niederenergetischen Absorptionsbande kann demnach auf eine Zunahme der molekularen Ordnung und ggf. in diesem Sinne auch auf verbesserte Filmstrukturen hindeuten.

4.2.4.3 XRD-Untersuchungen

Um das Ausmaß der Kristallinität bzw. die Art der polymorphen Modifikation innerhalb der dünnen CoPc- und CoPcF_{16} -Filme genauer zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktogramme dieser dünnen Filme aufgezeichnet.

Abbildung 4.52 zeigt XR-Diffraktogramme von dünnen CoPc- und CoPcF_{16} -Filmen, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (100°C , 250°C und 350°C) hergestellt wurden. Die drei wichtigen polymorphen Modifikationen von CoPc sind die α -, β - und ϵ -Phase [261], wobei die α - und β -Phase die meistuntersuchten sind. Die triklinen α -Phase besitzt die Gitterkonstanten $a = 12,09 \text{ \AA}$, $b = 3,75 \text{ \AA}$, $c = 12,80 \text{ \AA}$. [262] Im Gegensatz dazu besitzt die monokline β -Phase die Gitterkonstanten $a = 14,59 \text{ \AA}$, $b = 4,79 \text{ \AA}$, $c = 19,43 \text{ \AA}$. [262] Das XR-Diffraktogramm des bei 100°C Substrattemperatur präparierten CoPc-Films zeigt einen intensiven Reflex bei $2\theta = 6,9^\circ$ ($d_{hkl} = 12,8 \text{ nm}$). Die Analyse der theoretischen XR-Diffraktogramme von α -CoPc und β -CoPc, die auf der Basis von kristallographischen Daten [262] berechnet wurden, zeigen, dass dieser Reflex der (001)-Ebene von α -CoPc zuzuordnen werden kann. Diese Beobachtung impliziert zudem, dass eine Vorzugsorientierung entlang der [001]-Richtung vorhanden ist.

Bei weiterer Erhöhung der Substrattemperatur auf 250°C bzw. 350°C wird eine Verschiebung dieses Reflexes zu $2\theta = 7,0^\circ$ ($d_{hkl} = 12,6 \text{ nm}$) beobachtet (vgl. Abbildung 4.52); dieser Reflex ist der (100)-Ebene des β -CoPc zuzuordnen. Soliman *et al.* [263] berichten, dass die XR-Diffraktogramme von β -CoPc ebenfalls einen Reflex bei $2\theta = 6,87^\circ$ enthalten, der der (100)-Ebene zugeordnet werden kann. Weiterhin sind die Reflexe der (200)- und (300)-Ebenen in Abbildung 4.52 (linke Seite) deutlich sichtbar. Demzufolge zeigen diese Ergebnisse, dass die bei 250°C und 350°C hergestellten CoPc-Filme gut geordnet und durch eine bevorzugte Ausrichtung entlang der [100]-Richtung gekennzeichnet sind. Folglich kann aufgrund dieser Beobachtung angenommen werden, dass die a-Achsen bzw. b-Achsen der Kristallite senkrecht bzw. parallel zur Substratebene ausgerichtet sind, sodass überwiegend die (h00)-Ebenen der Kristallite parallel zur Substratoberfläche detektiert werden.

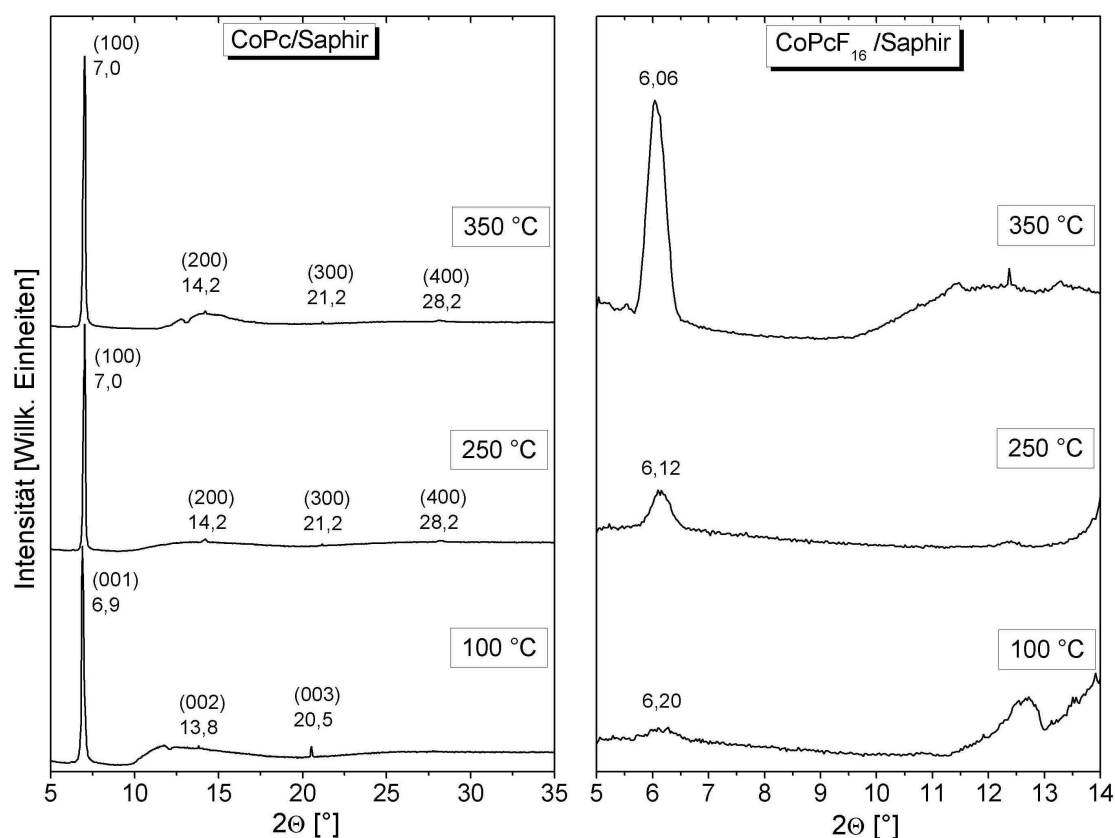


Abbildung 4.52: Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten CoPc- und CoPcF₁₆-Film (Schichtdicke: 30 nm).

Da die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe der CoPc-Filme keine Veränderungen mit zunehmender Substrattemperatur aufweisen, deutet dies darauf hin, dass sich die Kristallitgrößen bzw. die Größen der kristallinen Domänen der β -Phasen-Struktur nicht signifikant verändern. Im Gegensatz dazu, zeigen die XR-Diffraktogramme der bei 100 °C bzw. 350 °C präparierten dünnen CoPcF₁₆-Schichten Reflexe bei 6,20° und 6,06°. Die Positionen dieser markanten Reflexe sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Reflexe von CuPcF₁₆ [242, 264]. Der Reflex bei $2\theta = 6,06^\circ$ entspricht einem d-Abstand von 14,55 Å, der vergleichbar zu dem im Falle von CuPc und CoPc beobachteten Reflex bei $2\theta = 6,9^\circ$ (d-Abstand = 12,8 Å) [265] bzw. bei $2\theta = 7,0^\circ$ (d-Abstand = 12,6 Å) [266] ist. Die Abweichungen der Beugungsreflexe sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den größeren Van-der-Waals Radius der Fluor-Atome im Vergleich zum Wasserstoffatom und auf den damit verbundenen unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Im Rahmen einer Untersuchung von CoPcF₁₆-Dünnschichtsystemen wurde berichtet, dass der durch Röntgen-Reflektivitäts-Messungen ermittelte Abstand von 14,7 Å der lateralen molekularen Ausdehnung entspricht und mit einer lagenartigen Struktur beschrieben werden kann, in der die CoPcF₁₆-Moleküle eine stehende Konfiguration einnehmen. [245] Dieser von Orteyza *et al.* [245] ermittelte Abstand (14,7 Å) ist

in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit vorgestellten durch XRD-Daten ermittelten Abstand (14,55 Å). Sowohl die Abnahme der FWHM des intensiven Beugungsreflexes der CoPcF₁₆-Filme von 0,63° zu 0,36° als auch die Zunahme der relativen Intensität der Reflexe mit zunehmender Substrattemperatur weisen auf ein Wachstum der kristallinen Domänen und/oder auf eine Verbesserung der molekularen Ordnung innerhalb des dünnen Filmes hin. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CoPcF₁₆-Filme sehr dünn waren, werden im Bereich über $2\theta = 14^\circ$ nur Signale beobachtet, die vom Substrat und dem Probenhalter stammen; daher wird dieser Bereich in der Abbildung 4.52 nicht dargestellt.

4.2.4.4 Raman-Untersuchungen

Zur Verifizierung der Kristallinität der dünnen CoPc-Schichten wurden zudem Raman-Spektren im niederenergetischen Bereich, in dem Kristallschwingungen (Phononen) auftreten, aufgenommen und mit einem entsprechenden Raman-Spektrum eines β -CoPc-Pulvers verglichen. Anhand der Untersuchung der Phononenstruktur im Raman-Spektrum können Aussagen über die Phasenzusammensetzung, das relative Ausmaß und/oder die Güte der Kristallinität der CoPc-Filme getroffen werden. Abbildung 4.53 zeigt einen direkten Vergleich der Raman-Spektren der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten CoPc-Filme mit dem des β -CoPc-Pulvers. Das Raman-Spektrum des β -CoPc-Pulvers weist intensive Raman-Banden bei 259 und 241 cm⁻¹ auf, die in analoger Weise zu CuPc, internen Molekülschwingungen zugeordnet werden können [141] und weniger intensive Banden im Bereich < 200 cm⁻¹ (bei 198, 161, 141, 101 und 76 cm⁻¹), die den Phonon-Moden entsprechen. Wie aus Abbildung 4.53 deutlich zu erkennen ist, zeigen diese Phonon-Moden einen zunehmend ausgeprägteren Charakter, d.h. eine höhere relative Intensität und schmalere Halbwertsbreiten, bei Erhöhung der Substrattemperatur. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich mit höherer Substrattemperatur zunehmend β -CoPc innerhalb des dünnen Films bildet. Das Raman-Spektrum des bei 100°C Substrattemperatur hergestellten Films zeigt hingegen Raman-Moden interner Schwingungen bei 258 und 242 cm⁻¹ und breitere und weniger intensive Phononmoden bei 196, 174, 106, 93 und 83 cm⁻¹. Unter Berücksichtigung der durch optische Absorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktometrie erhaltenen Ergebnisse kann das Raman-Spektrum des bei 100°C präparierten CoPc-Films durch die Vorherrschaft von α -CoPc erklärt werden.

Da das Ausmaß der kristallinen Ordnung in den in dieser Arbeit untersuchten dünnen CoPcF₁₆-Schichten sehr gering war, war eine Untersuchung dieser Filme mittels Raman-Spektroskopie im Phononenbereich nicht möglich.

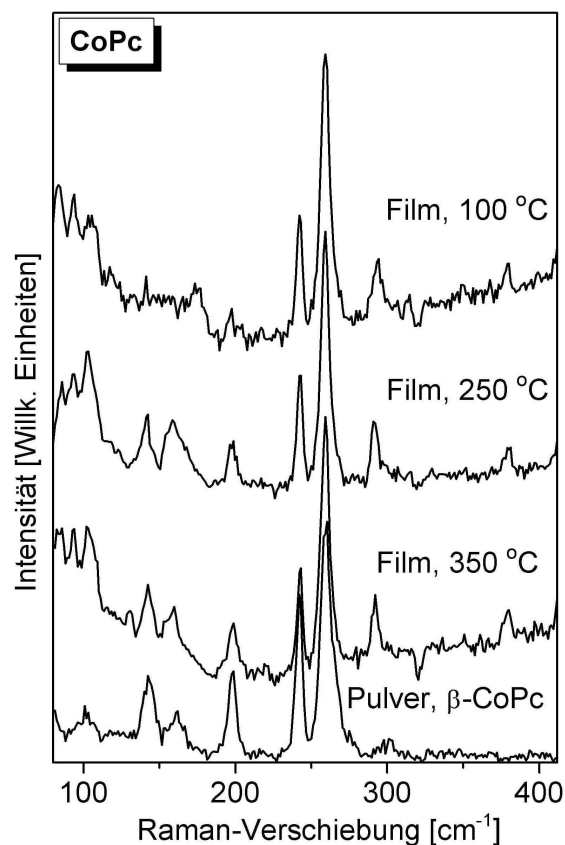


Abbildung 4.53: Raman-Spektren der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (100°C, 250°C und 350°C) hergestellten CoPc-Filme im Bereich niederenergetischer interner Molekülschwingungen und externer Kristallschwingungen (Phononen). Zu Vergleichszwecken ist ebenfalls das Raman-Spektrum von β -CuPc (Pulver) dargestellt (Anregungswellenlänge: 488 nm).

4.2.4.5 AFM-Untersuchungen

Nachdem nun die strukturellen Eigenschaften der dünnen CoPc- und CoPcF₁₆-Filme eingehend untersucht wurden, ist es unerlässlich die Filmmorphologie dieser Dünnschichtsysteme mittels AFM zu untersuchen, um ein möglichst umfangreiches Verständnis der Einflüsse verschiedener Substrattemperaturen und chemischer Modifizierungen des organischen Halbleitersmaterials (durch Fluorierung \rightarrow CoPcF₁₆) auf die Dünnschichteigenschaften zu erhalten. Abbildung 4.54 zeigt AFM-Bilder von dünnen CoPc- und CoPcF₁₆-Filmen, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass der bei 100°C hergestellte dünne CoPc-Film (Abbildung 4.54 a), der eine RMS-Rauigkeit von 3,9 nm besitzt, eine hohe Dichte an kleinen langgezogenen, azimuthal ungeordneten Körnern aufweist. Mit zunehmender Substrattemperatur werden die Kristallite größer (vgl. Abbildung 4.54 a und b).

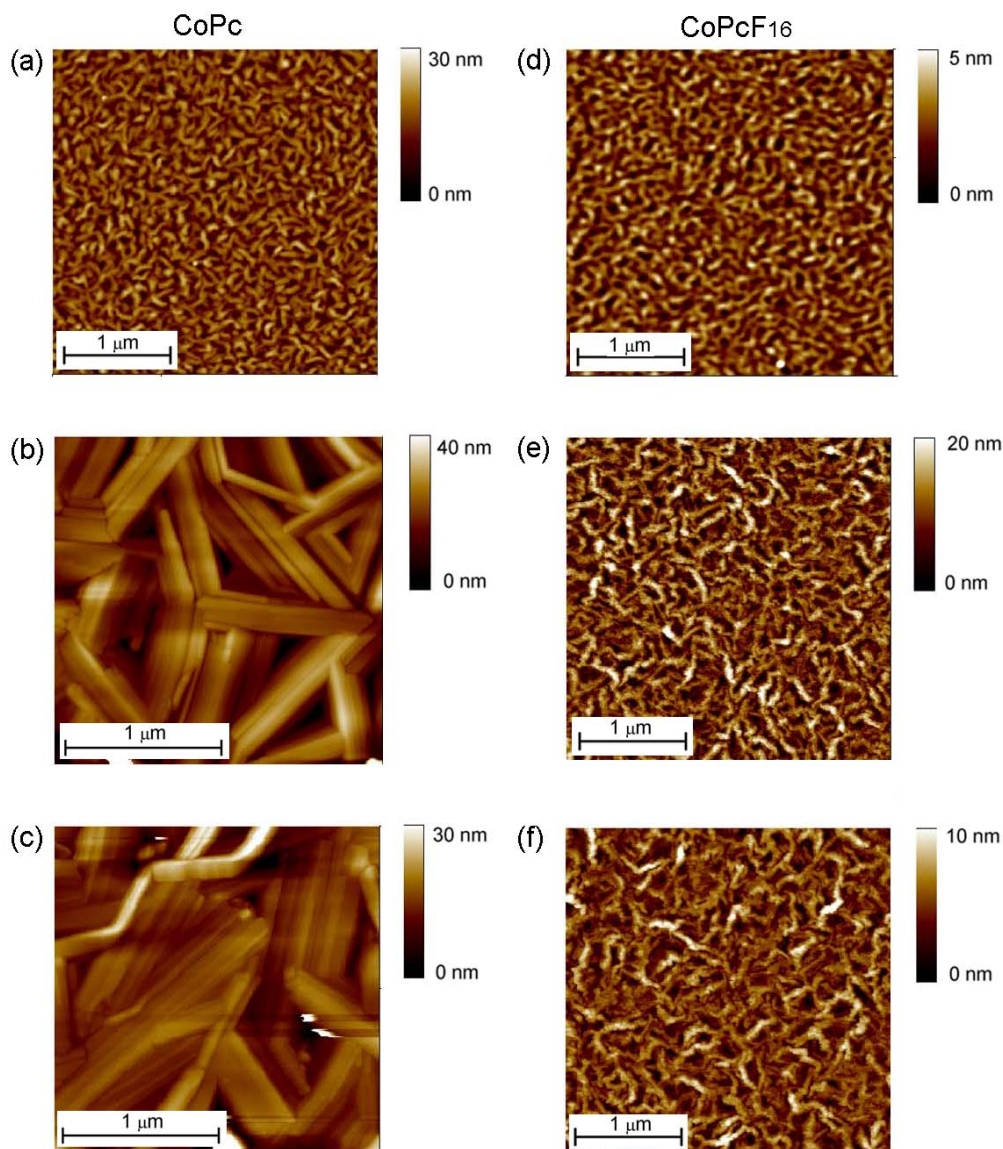


Abbildung 4.54: AFM-Bilder der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten CoPc- und CoPcF₁₆-Filme auf Saphir (Schichtdicke: 30 nm): 100°C (a, d), 250°C (b, e), 350°C (c, f). Diese Filme wurden ebenfalls mittels optischer Absorptionsspektroskopie untersucht (vgl. Abbildung 4.51).

Wie deutlich zu erkennen ist, sind wohldefinierte große nadelförmige Kristallite in diesem Film vorhanden. Solch nadelförmige Kristallite sind für die Bildung der β -Phase von metallsubstituierten Phthalocyaninen (M(II)Pc) charakteristisch. [267–269] Diese langen Kristallite, die Längen von bis zu 2 μm aufweisen und ein Länge:Breite-Verhältnis von ca. 10:1 besitzen, bedecken die gesamte Oberfläche. Zudem sind ebene Terrassen auf diesen nadelförmigen Kristalliten sichtbar. Das in Abbildung 4.55 gezeigte Querschnittsprofil verdeutlicht die wohlgeformte Struktur dieser Kristallite, die eine äquidistante mittlere Stufenhöhe von $1,5 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ besitzen. Wie die XRD-Messungen zeigen konnten, ist die (100)-Ebenen der CoPc-Kristallite

parallel zur Oberflächenebene ausgerichtet. Da im Falle von β -CoPc der Neigungswinkel zwischen der Molekülebene und der Substratoberfläche fast 46° beträgt, korrespondiert der ermittelte Abstand von $1,5 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ gut mit der in der Kristallstruktur von β -CoPc enthaltenen molekularen Orientierung relativ zur Stapelachse.

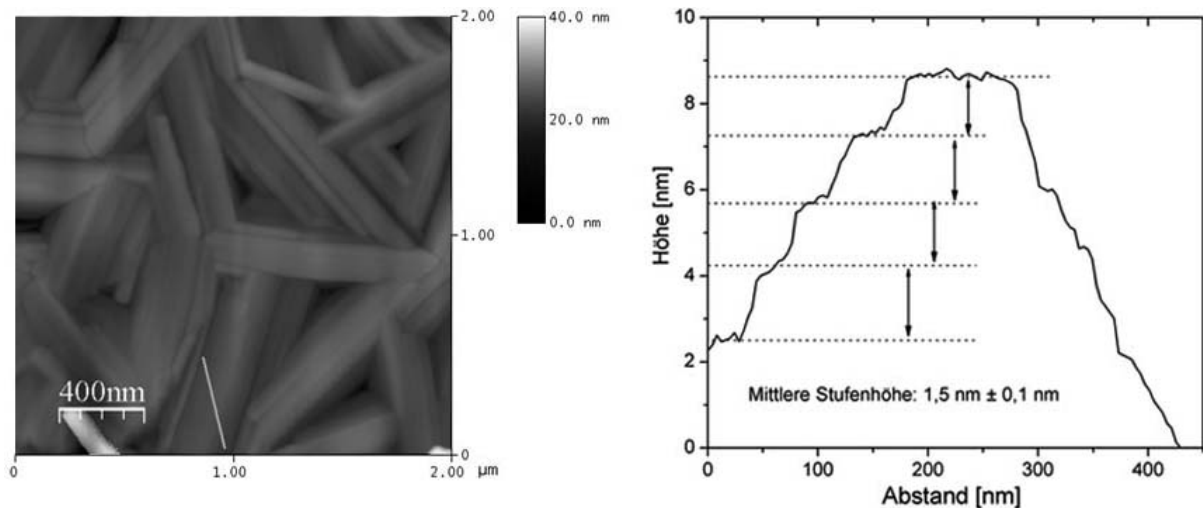


Abbildung 4.55: AFM-Bild und Querschnittsprofil von β -CoPc-Kristalliten

Zudem ist deutlich zu erkennen, dass sich die Kristallite parallel zueinander über größere Flächen anordnen, wobei die Kristallitgrenzen zwischen den einzelnen Kristall-Domänen unterschiedliche Orientierungen besitzen (Abbildung 4.55). Die RMS-Rauigkeit des bei 250°C Substrattemperatur hergestellten CoPc-Films beträgt ca. $7,1 \text{ nm}$. Das AFM-Bild des bei 350°C hergestellten Filmes zeigt ebenso große wohlgeformte Kristallite, die mit ihrer langen Achse (b-Achse) parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind und ähnliche Charakteristiken aufweisen. Die parallele Ausrichtung der langen nadelförmigen Kristallite hinsichtlich der Substratoberfläche impliziert, dass die Stapelung der Phthalocyanine innerhalb der Kristallite parallel zur Substratoberfläche vorhanden ist. Folglich deutet dies auf eine nahezu „Edge-on-Orientierung“ der Moleküle auf der Substratoberfläche hin, wie sie bei der Diskussion der XRD-Ergebnisse diskutiert wurde.

Im Gegensatz dazu weisen die AFM-Bilder der CoPcF_{16} -Filme auf Saphir, die bei den gleichen Substrattemperaturen (100°C , 250°C und 350°C) präpariert wurden, eine deutlich unterschiedliche Filmmorphologie auf (Abbildung 4.54 d-f). Wie aus Abbildung 4.54 deutlich zu entnehmen ist, besteht der bei 100°C Substrattemperatur hergestellte Film (RMS-Rauigkeit: $0,8 \text{ nm}$) aus langgezogenen kristallinen Körnern, die ohne Vorzugsorientierung auf der Oberfläche angeordnet sind. Bei Erhöhung der Substrattemperatur auf 250°C während des CoPcF_{16} -Filmwachstums (Abbildung 4.55) zeigt die Oberfläche (RMS-Rauigkeit: $2,1 \text{ nm}$) geringfügig besserdefinierte azimuthal ungeordnete Körner/Strukturen. Eine weitere Erhöhung der Sub-

strattemperatur auf 350°C verursacht nur einige wenige Veränderungen in der Filmmorphologie des CoPcF₁₆-Films (RMS-Rauhigkeit: 1,8 nm): die granulären Strukturen werden geringfügig größer und die dazwischenliegenden Bereiche demzufolge geringer. Wie bereits die XRD-Messungen (Abbildung 4.52) zeigten, erhöht sich die kristalline Ordnung innerhalb der dünnen CoPcF₁₆-Filme mit zunehmender Substrattemperatur. Folglich scheinen die eben beschriebenen Änderungen in den Filmmorphologien der CoPcF₁₆-Filme diesen Trend (höhere molekulare Ordnung mit zunehmender Substrattemperatur) wiederzuspiegeln.

Vergleicht man die Rauhigkeiten der unterschiedlich präparierten Filme, so fällt auf, dass die unter diesen Präparationsbedingungen hergestellten CoPcF₁₆-Filme eine glattere Filmmorphologie und folglich eine einheitlichere Topographie aufweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass verschiedene intermolekulare und/oder Substrat-Molekül-Wechselwirkungen im Dünnschichtsystem des chemisch modifizierten organischen Halbleitermaterials (CoPcF₁₆) signifikante Veränderungen in der Filmmorphologie verursachen.

4.2.4.6 Zusammenführung der Ergebnisse und Diskussion

Das Zusammenführen der mittels UV/VIS, XRD, AFM und Raman-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse liefert Informationen über die durch die Substrattemperatur verursachten Auswirkungen auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der CoPc- und CoPcF₁₆-Dünnschichtsysteme.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die Filmstruktur und vor allem die Filmmorphologie sowohl der CoPc- als auch der CoPcF₁₆-Filme von der verwendeten Substrattemperatur während des Wachstumsprozesses beeinflusst werden. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen organischen Halbleitersystemen (z. B. Tetracen, Pentacen, Perylen) auf inerten Substraten beobachtet und unter Anwendung der klassischen Nukleationstheorie („nucleation theory“) [51, 52] diskutiert. [36, 54, 270, 271] Im Rahmen dieser Theorie, unter Berücksichtigung thermodynamischer Aspekte, beeinflussen unter anderem die Substrattemperatur und die Aufdampfrate die freie Energie des Adsorbats bzw. die freie Energie der Insel während des Filmwachstums und folglich auch das Filmwachstum und die -morphologie. [51, 52] Die freie Energie einer Insel ist negativ, wenn sich ein Molekül an eine bereits bestehende Insel anlagert. Aufgrund dieser kohäsiven Energie zwischen Molekül und Insel, ist die Insel stabil. Im Falle kleiner Inseln, die ebenfalls durch geringe freie Energien gekennzeichnet sind, kann jedoch die Oberflächenspannung die Stabilität einer Insel verringern. In diesem Zusammenhang wird daher eine kritische Inselgröße (=Größe, bei der die Insel beim Hinzufügen von nur einem Molekül stabil wird) definiert, die eng mit der Übersättigung zusammenhängt. [54, 208] Eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Filmwachstums kann demnach folgende Auswirkungen haben [51, 52]: Neben der Zunahme der kritischen Inselgröße, die mit einer Erhöhung der Diffusion bzw. Mobilität auf der Oberfläche begleitet wird, verringert sich mit zu-

nehmender Substrattemperatur die Anzahl der superkritischen Körner. Dabei kann auch bei erhöhter Substrattemperatur eine Nukleationsbarriere vorhanden sein.

Diese im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie beschriebenen Auswirkungen spiegeln sich sehr gut in den AFM-Bildern der CoPc-Schichten wieder (Abbildung 4.54): Die bei erhöhter Substrattemperatur ($> 100^\circ\text{C}$) hergestellten CoPc-Filme zeigen große nadelförmige hochkristalline Inseln bzw. Kristallite, wobei die bei niedriger Substrattemperatur (100°C) hergestellten CoPc-Filme eine homogenere und glattere Oberflächenstruktur mit einer hohen Dichte an kleinen Körnern aufweisen. Im Gegensatz dazu lassen die AFM-Bilder der CoPcF₁₆-Filme, die mit gleichen Präparationsparametern hergestellt wurden, keine so offensichtlichen Unterschiede sowohl in Größe als auch in der Anzahl der kritischen Körner bei Erhöhung der Substrattemperatur erkennen. Jedoch zeigen die AFM-Bilder der CoPcF₁₆-Filme, die im Vergleich zu den CoPc-Filmen eine vollkommen unterschiedliche Morphologie aufweisen, einige sich verändernde Details (Länge der Inseln, definierte Korngrenzen). Diese Unterschiede deuten auf unterschiedliche Energiebarrieren während des Filmwachstums von CoPc- und CoPcF₁₆-Filmen.

Da sich die zwei Systeme, CoPc/Saphir und CoPcF₁₆/Saphir, durch das verwendete (chemisch modifizierte) organische Halbleitermaterial unterscheiden, kann vermutet werden, dass veränderte Molekül-Molekül- und/oder Substrat-Molekül-Wechselwirkungen für die beobachtete unterschiedliche Entwicklung der Filmmorphologie mit zunehmender Substrattemperatur verantwortlich gemacht werden können, da im Allgemeinen die organischen Filmeigenschaften von den relativen Stärken der Substrat-Molekül- oder intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst werden. Da bisher keine literaturbekannten unmittelbaren Vergleiche der Dünnschichteigenschaften von CoPc- und CoPcF₁₆-Systemen existieren, werden im Folgenden anhand anderer verwandter Systeme (z. B. CuPcF₁₆) mögliche Ursachen für die in dieser Arbeit vorgestellten strukturellen und morphologischen Eigenschaften der CoPc- und CoPcF₁₆-Filme erörtert: Untersuchungen von CuPc/SiO₂ und CuPcF₁₆/SiO₂ mittels NEXAFS zeigten, dass die Substitution der peripheren Wasserstoffe durch Fluor-Atome die molekulare Orientierung in dünnen Schichten ($\sim 1,5$ nm) unter den gegebenen Präparationsbedingungen nicht signifikant beeinflusst; in beiden Fällen wurde eine überwiegend „stehende“ Anordnung der Moleküle berichtet. [217] Andere Arbeiten hingegen zeigten, dass in grenzflächennahen Bereichen des Systems CuPcF₁₆/SiO₂ liegende Moleküle vorhanden sind. [244] Dieser Unterschied in der molekularen Orientierung kann jedoch durch unterschiedliche Präparationsbedingungen (z. B. Präparation des Substrats durch Tempern) erklärt werden (siehe hierzu Biswas *et al.* [217]). Orteyza *et al.* [272] berichteten, dass im System CuPcF₁₆/SiO₂ schwache intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden sind. Jedoch sind in diesen Filmen die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen stärker als beispielsweise im Dünnschichtsystem DIP/SiO₂. Folglich verursachen diese verhältnismäßig starken Wechselwirkungen die Bildung einer weniger dichtgepackten Schicht nahe der Grenzfläche zwischen dem SiO₂-Substrat und der ersten Lage stehender Moleküle. [272] Vergleichbare strukturelle Entwicklungen wurden auch bei Untersuchungen

von CuPcF₁₆-Filmen auf SiO₂ beobachtet. [273] Demnach ist es naheliegend, dass eine ähnliche strukturelle Entwicklung in den dünnen CoPcF₁₆-Filmen vorliegt und diese sich mit zunehmender Substrattemperatur zugunsten des Anteils stehender Moleküle verschiebt, da dieses Argument sich mit den XRD-Ergebnissen (vgl. Abbildung 4.52 und dazugehörige Diskussion) bestätigen lässt. Untersuchungen von dünnen CuPcF₁₆-Filmen auf SiO₂ mittels AFM [272, 273] berichteten eine Filmmorphologie, die durch azimuthal ungeordnete langgezogene Inseln gekennzeichnet und mit der in Abbildung 4.54 dargestellten Morphologie der CoPcF₁₆-Schichten vergleichbar ist. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts und der Ergebnisse von XRD- und AFM-Messungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CoPcF₁₆-Schichten kann die Morphologie dieser Filme (langgezogene Körner/Inseln) in Analogie zu der Interpretation von Orteyza *et al.* [272, 273] diskutiert werden: Die hochanisotrope Form der CoPcF₁₆-Inseln kommt durch das überwiegend zweidimensionale Wachstum (Wachstum in der Länge) zustande und zeigt Merkmale, die für das Wachstum stehender CoPcF₁₆-Moleküle charakteristisch sind. [274–277]

Nachdem die strukturellen und morphologischen Eigenschaften von CoPcF₁₆-Filmen erläutert und vor allem mit anderen perfluorierten Phthalocyaninsystem verglichen wurden, werden an dieser Stelle mögliche Erklärungen für die strukturellen und morphologischen Unterschiede der CoPc- und CoPcF₁₆-Filme gegeben. In beiden Schichtsystemen (CoPc und CoPcF₁₆) wird eine molekulare Vorzugsorientierung beobachtet, in der die Moleküle auf der Substratebene stehen (Vgl. XRD-Ergebnisse). Allerdings ist im Falle der CoPc-Schichten im Vergleich zu den CoPcF₁₆-Schichten die Ausbildung einer molekularen Vorzugsorientierung sehr stark (vgl. AFM-Bilder), sodass wohlgeformte quasi einkristalline Kristallite entstehen. Diese Beobachtungen in Kombination mit der Tatsache, dass mit zunehmender Substrattemperatur sich die molekulare Vorzugsorientierung verbessert, kann im Rahmen der Nukleations-Theorie mit einer im Vergleich zu den CoPcF₁₆-Molekülen erhöhten Beweglichkeit der CoPc-Moleküle auf der Substratoberfläche bei höheren Temperaturen erklärt werden.

In Untersuchungen der Systeme Perylen auf Al₂O₃/Ni₃Al(111) [36] sowie von DIP [135] oder Phthalocyaninen auf Saphir [278, 279] wurde gezeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen dem relativ inerten Saphir-Substrat und den π -konjugierten aromatischen Molekülen relativ schwach sind. Aufgrund dieser schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat führt eine höhere Mobilität der Moleküle (wegen der erhöhten Substrattemperatur) zu der Ausbildung einer energetisch begünstigteren molekularen Orientierung, d.h. zur Bildung einer hochgeordneten Filmstruktur, die der Volumenstruktur (beispielsweise von Einkristallen) gleicht. Im Falle von CoPc sind dies quasi einkristalline Strukturen.

Im Falle der CoPcF₁₆-Schichten kann eine im Vergleich zu CoPc verringerte Beweglichkeit der Moleküle auf der Substratoberfläche mit einer stärkeren Substrat-Molekül-Wechselwirkung, und der daraus resultierenden Bildung einer weniger dicht gepackten Übergangsschicht (wie sie auch im Falle von CuPcF₁₆ beobachtet wurde) erklärt werden, in der die Inseln bevor-

zugt in der Länge wachsen (2D-Wachstum). Mit zunehmender Substrattemperatur wird dieses Inselwachstum zunehmend ausgeprägter, sodass definierte Strukturen mit klar ersichtlichen Korngrenzen entstehen (vgl. AFM-Bilder, Abbildung 4.54).

Da die Substrattemperatur des Saphirs relativ hoch war (350°C), kann der Einfluß von zusätzlich auftretenden Veränderungen in der Substratmorphologie auf die Morphologie der organischen Filme nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

4.2.4.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Substrattemperatur während des Filmwachstums auf die Dünnschichteigenschaften (Phasenzusammensetzung, Ausmaß der Kristallinität, molekulare Vorzugsorientierung und Filmmorphologie) von Cobalt(II)-phthalocyanin- und Hexadecafluorocobalt(II)phthalocyanin-Filmen untersucht. Dabei kamen die Rasterkraftmikroskopie (AFM), optische Absorptionsspektroskopie (UV/VIS), die Röntgenbeugung (XRD) und die Raman-Spektroskopie zum Einsatz. Es wurde Folgendes gezeigt:

- Die Auswertung *optischer Absorptionsspektren* zeigte, dass im Falle der bei 100°C präparierten CoPc-Schichten der Film überwiegend aus α -CoPc besteht; wohingegen die bei 250°C und 350°C präparierten CoPc-Filme überwiegend aus β -CoPc bestehen. UV/VIS-Spektren der unterschiedlich präparierten CoPcF₁₆-Filme weisen Merkmale auf, die für eine „Edge-on-Orientierung“ der Moleküle (stehende Moleküle) innerhalb des Films sprechen. Diese molekulare Vorzugsorientierung wird dabei mit zunehmender Substrattemperatur verstärkt.
- Anhand von *XRD-Daten* konnte gezeigt werden, dass der bei 100°C Substrattemperatur hergestellte CoPc-Film überwiegend aus α -CoPc besteht, wohingegen die bei 250°C und 350°C präparierten Filme aus β -CoPc bestehen. Im Falle der CoPcF₁₆-Filme wurde gezeigt, dass sich mit zunehmender Substrattemperatur sowohl die kristallinen Bereiche vergrößern als auch im Hinblick auf die molekulare Ordnung verbessern.
- Die deutliche Zunahme der *Phononenstrukturen in den Raman-Spektren* der CoPc-Filme als Funktion der Substrattemperatur deutete auf zunehmend ausgeprägte kristalline Dünnschichtstrukturen hin. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den aus UV/VIS- und XRD-Messungen erhaltenen Ergebnissen.
- *AFM-Bilder* der CoPc-Schichten zeigten deutlich, dass die bei 100°C Substrattemperatur präparierten Filme eine granuläre Filmmorphologie aufweisen. Die bei höherer Substrattemperatur (250°C und 350°C) hergestellten CoPc-Filme besitzen hingegen große μm -lange hochkristalline Bereiche, die wohldefinierte quasi-einkristalline Kristallite mit äquidistanten Stufenhöhen ($1,5 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$) aufweisen. Im Gegensatz dazu lassen die AFM-

Bilder der bei den gleichen Substrattemperaturen hergestellten CoPcF₁₆-Filme glattere Filmmorphologien erkennen, die durch azimuthal ungeordnete langgezogene Strukturen (Inseln/Körner) gekennzeichnet sind. Die AFM-Bilder der CoPcF₁₆-Filme lassen jedoch keine offensichtlichen Veränderungen in der Filmmorphologie mit zunehmender Substrattemperatur erkennen. Dennoch unterscheiden sich die Morphologien dieser CoPcF₁₆-Filme in mehreren kleineren Details, wie beispielsweise in der Länge der Inseln und der Korngrenzen.

- Die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CoPcF₁₆-Filme zeigten Analogien zu dem bereits literaturbekannten Systemen (CuPcF₁₆/SiO₂). Daher kann vermutet werden, dass auch im System CoPcF₁₆/Saphir an der Grenzfläche zwischen Substrat und organischem Material Lagen aus „stehenden Molekülen“ bzw. weniger dichtgepackte Übergangsschichten vorhanden sind.
- Die unterschiedlichen Filmmorphologien der CoPc- und CoPcF₁₆-Filme können durch voneinander abweichende Molekül-Molekül und/oder Molekül-Substrat-Wechselwirkungen erklärt werden. Diese Wechselwirkungen bestimmen unter anderem die im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie diskutierten kritischen Inselgrößen, die Dichte an superkritischen Körnern oder die Mobilitäten der Moleküle auf der Substratoberfläche, die Einfluß auf das Filmwachstum und die -morphologie haben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen der Dünnschichteigenschaften (elektronische, strukturelle und morphologische Eigenschaften) von verschiedenen organischen Halbleiter-Dünnschichtsystemen vorgestellt und diskutiert. Als organische Halbleitermaterialien wurden dabei Diindenoperylen (DIP) und unterschiedliche Metall-Phthalocyanine wie beispielsweise Titanyl(IV)phthalocyanin (TiOPc), Kupfer(II)phthalocyanin (CuPc), Nickel(II)phthalocyanin (NiPc), Cobalt(II)phthalocyanin (CoPc) oder Hexadecafluorocobalt(II)phthalocyanin (CoPcF₁₆) verwendet. Die mittels organischer Molekularstrahl-Deposition (OMBD) unter Anwendung streng kontrollierter Präparationsbedingungen auf verschiedenen einkristallinen und polykristallinen Substraten hergestellten Dünnschichtsysteme wurden dabei mit einer Reihe spektroskopischer und mikroskopischer Methoden charakterisiert.

Da detaillierte Untersuchungen der auf das Wachstum und auf die Dünnschichteigenschaften von organischen Halbleitermaterialien einflussnehmenden Faktoren von grundlegender Bedeutung sind, beispielsweise für die Qualität (opto)elektronischer Bauteile, ist dieser Forschungsbereich eine spannende Herausforderung aber auch ein wichtiges Bindeglied zwischen (Grundlagen-)Forschung und anwendungsorientierter und industrierelevanter Forschung und Entwicklung. In diesem Zusammenhang ist ein zentrales Ziel maßgeschneiderte qualitativ hochwertige dünne organische Filme herzustellen, um diese je nach Anforderung zu optimieren und in neue Systeme zu implementieren. Eine wichtige Aufgabenstellung ist dabei die Untersuchung der Einflüsse von Herstellungs- bzw. Präparationsparameter auf die Dünnschichteigenschaften wie beispielsweise elektronische, strukturelle und morphologische Eigenschaften. π -konjugierte organische Halbleiter finden diesbezüglich oftmals Verwendung als Referenz- bzw. Modell-Systeme.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte umfassende Charakterisierung des Systems DIP/TiO₂(110) (vgl. Kapitel 4.1.1) verdeutlichte viele interessante Aspekte dieses Dünnschichtsystems hinsichtlich seiner strukturellen, morphologischen und elektronischen Eigenschaften. Anhand von AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die durch die Präparationsbedingungen entstandene ausgeprägte Stufenbildung auf der TiO₂(110)-Oberfläche entlang der [110]-Richtung die Morphologie des darauf abgeschiedenen DIP-Films signifikant beeinflusst, so dass eine bevorzugte Ausrichtung der DIP-Inseln entlang derselben Richtung stattfindet und beobachtet werden konnte. Ein durch Inselbildung charakterisiertes Wachstums (Stranski-

Krastanov-Wachstum) konnte durch schichtdickenabhängige XPS-Messungen bestätigt werden. Dabei wurde die Dicke der Übergangsschicht (SK-Schicht) zu ca. 70 Å bestimmt. Ferner war es auf der Basis von schichtdickenabhängigen NEXAFS-Messungen möglich, die molekulare Vorzugsorientierung, d. h. den Kippwinkel der DIP-Moleküle bezüglich der Substratoberfläche, zu ermitteln. Im Falle dicker DIP-Schichten auf TiO₂(110) wurde ein molekularer Kippwinkel von 74 °C berechnet, der sich deutlich von dem in dünnen Schichten (molekularer Kippwinkel ca. 50 °C) unterscheidet. Dieser Unterschied wurde im Zusammenhang mit strukturellen Unterschieden eingehend diskutiert. Die Abnahme der Halbwertsbreiten der C1s-Peaks mit zunehmender Schichtdicke deutete ebenfalls auf strukturelle Inhomogenitäten hin. Da die Erhöhung der Substrattemperatur während des DIP-Filmwachstums keine Veränderungen in der molekularen Vorzugsorientierung erkennen ließ, kann vermutet werden, dass die molekulare Vorzugsorientierung in erster Näherung signifikant durch das TiO₂(110)-Substrat und seine strukturellen und morphologischen Eigenschaften bestimmt wird und weniger durch die Erhöhung der Substrattemperatur. Darüber hinaus war es zum ersten Mal möglich - trotz fehlender bzw. mangelnder Informationen beispielsweise über Raman-Tensorkomponenten von DIP - die molekulare Vorzugsorientierung von DIP relativ zum Substrat mittels polarisationsabhängiger Raman-Spektroskopie zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Moleküle im Dünnschichtsystem DIP/TiO₂(110) vorzugsweise in einer nahezu stehenden Position angeordnet sind, wobei eine Ausrichtung ihrer Molekülebenen im Wesentlichen entlang der [001]-Richtung vorliegt. Der auf Basis von Raman-Messungen ermittelte Kippwinkel ist in guter Übereinstimmung mit dem durch NEXAFS-Messungen bestimmten Kippwinkel. Diese Ergebnisse belegen deutlich, dass die kristallographische Oberfläche und die damit verbundene Anisotropie des TiO₂(110)-Substrats einen signifikanten Einfluss auf die molekulare Vorzugsorientierung und auf die Morphologie der dünnen organischen Halbleiterschichten ausüben kann. Die genaue Analyse der NEXAFS- und XPS-Spektren konnte keine Hinweise auf chemische Bindungen oder stärkere Wechselwirkungen zwischen DIP und dem Substrat an der Grenzfläche liefern. Die kleine energetische Verschiebung der C1s-Peaks mit zunehmender Schichtdicke kann durch eine schwache Abschirmung des durch Photoionisation entstandenen Rumpflochs durch das Substrat erklärt werden.

Für das System DIP/polykristallines Gold (vgl. Kapitel 4.1.2) wurde ein schichtdickenabhängiger Trend der aus NEXAFS-Messungen berechneten Kippwinkel der Moleküle bezüglich der Substratoberfläche beobachtet. Der hohe Orientierungsgrad in den ersten Lagen ist dabei durch nahezu liegende Moleküle (Kippwinkel ca. 20 °C) gekennzeichnet. Wie auch im Falle des Systems DIP/TiO₂(110) wurde eine Vergrößerung des molekularen Kippwinkels von DIP mit zunehmender Schichtdicke beobachtet; dieses Verhalten verdeutlicht demnach die Tendenz der DIP-Moleküle sich in dickeren Schichten in einer stehenden Position anzuordnen. Die Untersuchung des Filmwachstums von DIP auf polykristallinem Gold ergab ebenfalls ein Stranski-Krastanov-Wachstum, das jedoch im Vergleich zum System DIP/TiO₂(110) durch eine

wesentlich kleinere Übergangsschicht charakterisiert ist. AFM-Messungen bestätigten das ausgeprägte Inselwachstum von DIP auf polykristallinem Gold und ließen große Inseln mit einer mittleren Größe von ca. 300 nm erkennen. Des Weiteren konnten AFM- und REM-Messungen zeigen, dass trotz der strukturellen und morphologischen Inhomogenitäten der Goldoberfläche, die durch Standardreinigungsprozeduren verstärkt werden können, aufgrund der hervorragenden filmbildenden Eigenschaften deutliche molekulare Vorzugsorientierungen erhalten werden können. Im Gegensatz zum System DIP/TiO₂(110) sind im Falle von DIP-Filmen auf polykristallinem Gold effektive Abschirmungen des durch Photoionisation erzeugten Rumpfloches durch das metallische Substrat als auch intramolekulare Ladungsumverteilungen in dünnen Schichten vorhanden. Auf Basis dieser Untersuchungen konnte der beträchtliche Einfluss des Substrats (TiO₂(110) vs. polykristallines Gold) unter Beibehaltung der Depositionsparameter (Substrattemperatur, Aufdampftrate) auf die morphologischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften der DIP-Filme aufgezeigt werden.

Durch die *in situ* Raman-spektroskopische Untersuchungen des Wachstums von dünnen TiOPc-Schichten (vgl. Kapitel 4.2.1) konnten strukturelle Veränderungen innerhalb des Films mit zunehmender Schichtdicke detektiert werden. Die genaue Analyse der Raman-Spektren während des TiOPc-Wachstums ergab, dass sich der relative Anteil von kristalliner Phase zulasten der amorphen Phase innerhalb des Films mit zunehmender Schichtdicke verändert. Es wird angenommen, dass eine amorphe TiOPc-Phase unter der kristallinen Phase „vergraben“ wird. Im Gegensatz dazu ließen die Raman-Spektren von CuPc keine Hinweise auf strukturelle Veränderungen während des Filmwachstums erkennen. Da ein Wechsel des Substrats keine Veränderungen in den Raman-Spektren verursachte, kann angenommen werden, dass die strukturelle und molekulare Ordnung in beiden Dünnschichtsystemen ähnlich beeinflusst wird. Des Weiteren wurde gezeigt, dass mit Hilfe der resonanten Raman-Spektroskopie dünne CuPc-Filme untersucht werden können, deren Schichtdicken sich im Monolagenbereich befindet. Die Raman-spektroskopische Untersuchung der Deposition von Silber auf CuPc-Filmen ermöglichte den Zugang zu den Wechselwirkungen zwischen organischer Schicht und abgeschiedenen Metall. Durch die genaue Analyse des Phononenbereich sowohl vor als auch nach der Deposition des Silber-Films konnte gezeigt werden, dass eine abrupte Grenzflächenbildung unter Beibehaltung der (poly)kristallinen Struktur der CuPc-Schicht vorliegt. Die Auswertung der durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung verstärkten Raman-Moden ließ eine Größenabschätzung der Silber-Cluster zu. Die so ermittelte mittlere Größe der Silber-Körner ist in sehr guter Übereinstimmung mit den durch AFM-Messungen beobachteten Korngrößen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Einflüsse von elektrischen Feldern auf die Dünnschichteigenschaften von TiOPc-Filmen (vgl. Kapitel 4.2.2) belegten, dass die molekulare Vorzugsorientierung von TiOPc als auch die Filmmorphologie erheblich durch die Anwesenheit elektrischer Felder (2,5 kV/mm) während des organischen Filmwachstums verändert werden. Im Falle der in Abwesenheit elektrischer Felder gewachsenen dünnen TiOPc-

Filme ist die Filmmorphologie durch eine große Anzahl von flacher Kristallite bzw. kristalliner Bereiche gekennzeichnet. Querschnittsprofile der wohldefinierten Kristallite zeigten eine äquidistante Stufenhöhe von $1,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$. Durch die Anwesenheit elektrischer Felder während des Wachstums veränderte sich die Filmmorphologie dahingehend, dass überwiegend azimuthal ungeordnete und relativ zur Substratebene verkippte Körner innerhalb des Dünnschichtfilms vorhanden waren. Die Analyse der molekularen Vorzugsorientierung auf Basis von polarisationsabhängigen Raman-Spektren zeigte deutliche Unterschiede: Im Falle der in Abwesenheit elektrischer Felder gewachsenen dünnen TiOPc-Schichten wurde ein molekularer Kippwinkel (relativ zur Substratoberfläche) von ca. 60° ermittelt, wohingegen sich im Falle der in Anwesenheit elektrischer Felder gewachsenen dünnen TiOPc-Filme ein molekularer Kippwinkel von ca. 90° errechnete. Da letzterer auf eine bevorzugt stehende Orientierung der Moleküle hindeutet, kann angenommen werden, dass durch die Anwesenheit elektrischer Felder sich die Molekülebenen im Wesentlichen senkrecht zur Substratoberfläche anordnen. Inwieweit das permanente oder das induzierte elektrische Dipolmoment von TiOPc dieses beobachtete Verhalten beeinflusst, konnte im Rahmen dieser Experimente nicht geklärt werden. Weiterführende Untersuchungen könnten beispielsweise die molekulare Vorzugsorientierung und die Filmmorphologie in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke untersuchen. Da die Untersuchungen der Einflüsse elektrischer Felder auf das Wachstum und auf die Dünnschichteigenschaften organischer Materialien bisher einen weitgehend wenig untersuchten Forschungsbereich darstellen, stellen die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen eine Basis für ein tieferes Verständnis der Einflüsse elektrischer Felder auf Dünnschichteigenschaften dar und verdeutlichen, dass die Anwesenheit elektrischer Felder während des Wachstums von Filmen bestehend aus polaren organischen Molekülen eine vielversprechende Möglichkeit darstellt, die molekulare Vorzugsorientierung und die Filmmorphologie zu beeinflussen bzw. zu kontrollieren.

Anhand der detaillierten Analyse der polarisationsabhängigen Raman-Spektren verschiedener Phthalocyanin-Einkristalle (β -CuPc, β -CoPc und β -NiPc) im Bereich $1350\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass dieser Bereich des Raman-Spektrums von Phthalocyaninen sehr sensitiv gegenüber einem Wechsel des zentralen Metallatoms ist. Die Bezeichnung dieses Bereichs als sogenannter „Fingerprint“-Bereich konnte somit verifiziert werden. Auf Basis der polarisationsabhängigen Raman-Messungen konnten sowohl die Verschiebungen der gegenüber einem Wechsel des Zentralmetalls sensitiven Moden (im Falle der B_{1g} -Mode betrug die Verschiebung bis zu 26 cm^{-1}) als auch die Symmetrien der Schwingungsmoden experimentell überprüft werden.

Ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit waren die Untersuchungen der CoPc- und CoPcF₁₆-Dünnschichtsysteme (vgl. Kapitel 4.2.4). Da bisher keine literaturbekannten unmittelbaren Vergleiche der strukturellen und morphologischen Eigenschaften dieser Dünnschichtsysteme vorliegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die Phasenzusammensetzung, die Kris-

tallinität sowie die molekulare Vorzugsorientierung und die Filmmorphologie der beiden Dünnschichtsysteme untersucht und miteinander verglichen. Im Falle der CoPc-Dünnschichtsysteme konnte gezeigt werden, dass sich bei Erhöhung der Substrattemperatur auf 350 °C bevorzugt β -CoPc bildet. Das Vorliegen dieser polymorphen Modifikationen konnte zudem durch die Analyse der Phononenstruktur in Raman-Spektren als auch durch AFM-Messungen bestätigt werden. AFM-Bilder zeigten die für β -CoPc kennzeichnenden großen wohldefinierten nadelförmigen Kristallite. Aus diesen Messungen war es sogar möglich die mittlere Stufenhöhe (1,5 nm \pm 0,1 nm) der kristallinen Bereiche zu ermitteln, die in guter Übereinstimmung mit der durch XRD-Messungen erhaltenen molekularen Orientierung ist. Im Gegensatz dazu wurden im Falle der CoPcF₁₆-Dünnschichtsysteme zwar eine deutlich unterschiedliche Filmmorphologie beobachtet, die aber bei Erhöhung der Substrattemperatur (100-350 °C) während des Dünnschichtwachstums keine offensichtlichen Veränderungen erkennen ließ. Eine Verbesserung der Kristallinität wurde vor allem anhand von XRD-Messungen festgestellt, da eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite vorhanden war. Unter Berücksichtigung der in der Literatur vorhandenen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass im Falle des bei 350 °C präparierten CoPcF₁₆-Films die Moleküle bevorzugt in einer stehenden Konfiguration vorliegen. Diese Beobachtungen wurden im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie und im Zusammenhang mit unterschiedlichen Beweglichkeiten von CoPcF₁₆ und CoPc auf der Substratoberfläche sowie mit unterschiedlichen Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von Untersuchungen an verschiedenen dünnen organischen Halbleiter-Dünnschichtsystemen gezeigt, dass unterschiedliche Faktoren das Filmwachstum und die Dünnschichteigenschaften signifikant beeinflussen, so dass folglich diese einflussnehmenden Faktoren bei der Herstellung dieser Systeme berücksichtigt werden müssen. Die gezielte Auswahl der Präparationsbedingungen (Substrattemperatur, Art des organischen Halbleitermaterials, Anwesenheit von elektrischen Feldern, Schichtdicke des organischen Films, Deposition von Metallen) ermöglicht die molekulare Vorzugsorientierung, das Ausmaß und die Qualität der Kristallinität, die Filmmorphologie sowie die in dünnen Filmen vorherrschende polymorphe Modifikation des organischen Halbleitermaterials zu verändern bzw. zu lenken.

6 Anhang

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

Tabelle 6.1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{4v}

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_2'$	$2\sigma_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

Tabelle 6.2: Charaktertafel der Punktgruppe D_{4h}

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tabelle 6.3: Charaktertafel der Punktgruppe D_{2h}

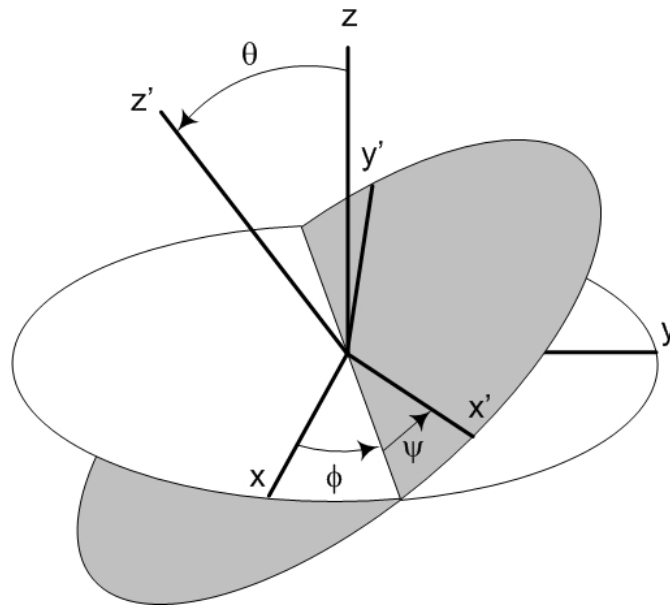


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Drehungen, die die Euler-Winkel (ϕ , θ und ψ) definieren.

$$\mathfrak{R}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$$\mathfrak{R}(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

$$\mathfrak{R}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$\rho_{A1} = \frac{1/8 \cdot \left(\frac{3 \cdot \cos\alpha^4 \cdot \cos\beta^4 \cdot \pi + 3\pi + 2 \cdot \cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^2 \cdot \pi + 16 \cdot \cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^3 \cdot \sin\alpha \cdot \sin\beta + 16 \cdot \sin\alpha \cdot \cos\beta \cdot \sin\beta}{\pi} \right)}{\frac{1}{8} + \frac{1}{8} \cdot \cos\alpha^4 \cdot \cos\beta^4 - \frac{1}{4} \cdot \cos\beta^2 \cdot \cos\alpha^2} \quad (6.4)$$

$$\rho_{B2} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \cos\beta^2 \cdot \pi - 3 \cdot \cos\alpha^2 \cdot \pi + 2 \cdot \cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^2 \cdot \pi + 8 \cdot \sin\alpha \cdot \cos\beta \cdot \sin\beta}{\pi (1 - \cos\alpha^2 + \cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^2)} \quad (6.5)$$

$$\rho_E = \frac{(-2\cos\beta^2 \cdot \pi + 3 \cdot \cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^2 \cdot \pi - \pi + 8 \cdot \sin\alpha \cdot \cos\beta \cdot \sin\beta)}{\pi (\cos\alpha^2 \cdot \cos\beta^2 - 1)} \quad (6.6)$$

Tabelle 6.4: Raman-Tensoren der Punktgruppe C_{4v} . Dabei bezeichnen a, b, c, d und e die Raman-Tensorkomponenten.

$$\mathfrak{R}(A_1) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_1) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_2) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

$$\mathfrak{R}(E,x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathfrak{R}(E,y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

Tabelle 6.5: Raman-Tensoren der Punktgruppe D_{4h} . Dabei bezeichnen a, b, c, d und e die Raman-Tensorkomponenten.

$$\mathfrak{R}(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_{1g}) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_{2g}) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

$$\mathfrak{R}(E_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathfrak{R}(E_{2g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

Tabelle 6.6: Rotierte Raman-Tensoren der Punktgruppe D_{4h} . Die Rotation erfolgte um die z- und x-Achse. a, b, c, d und e bezeichnen die Raman-Tensorkomponenten.

$$\mathfrak{R}(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a+b}{2} & \frac{a-b}{2} \\ 0 & \frac{a-b}{2} & \frac{a+b}{2} \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{c}{\sqrt{2}} & \frac{c}{\sqrt{2}} \\ \frac{c}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{c}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathfrak{R}(B_{2g}) = \begin{pmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d}{2} & \frac{d}{2} \\ 0 & \frac{d}{2} & \frac{d}{2} \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

$$\mathfrak{R}(E_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{e}{2} & \frac{e}{2} \\ -\frac{e}{2} & -\frac{e}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{e}{2} & 0 & \frac{e}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \mathfrak{R}(E_{2g}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{e}{2} & -\frac{e}{2} \\ \frac{e}{2} & -\frac{e}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{e}{2} & 0 & \frac{e}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck. Nature, 397:121, 1999.
- [2] T. Dobbertin, M. Kroeger, D. Heithecker, D. Schneider, D. Metzdorf, H. Neuner, E. Becker, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky. Appl. Phys. Lett., 82:284, 2003.
- [3] D. Braga and G. Horowitz. Adv. Mater., 21:1, 2009.
- [4] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao. Adv. Mater., 21:1, 2009.
- [5] D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant. Adv. Mater., 14:99, 2002.
- [6] G. Horowitz. Adv. Mater., 10:365, 1998.
- [7] G. Horowitz and M. E. Hajlaoui. Adv. Mater., 12:1046, 2000.
- [8] P. Pneumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. J. Appl. Phys., 93:3693, 2003.
- [9] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Adv. Funct. Mater., 11:15, 2001.
- [10] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, and A. Meyer. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91:379, 2007.
- [11] S. R. Forrest. Organic Electronics, 4:45, 2003.
- [12] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest. Nature, 426:166, 2003.
- [13] P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, and W. Andreoni. Appl. Phys. Lett., 80:2517, 2002.
- [14] H. Sirringhaus. Adv. Mater., 17:2411, 2005.
- [15] H. E. Katz. Chem. Mater., 16:4748, 2004.
- [16] G. Horowitz. Adv. Func. Mater., 13:53, 2003.
- [17] S. R. Forrest. Chem. Rev., 97:1793, 1997.

- [18] S. R. Forrest. J. Phys.: Condens. Matter, 15:2599, 2003.
- [19] N. Koch, A. C. Dürr, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Scheiber, H. Dosch, and A. Kahn. Thin Solid Films, 441:145, 2003.
- [20] G. Witte and C. Wöll. J. Mater. Res., 19:1889, 2004.
- [21] F. Schreiber. Phys. Stat. Sol. A, 201:1037, 2004.
- [22] F. Faupel, C. Dimitrakopoulos, A. Kahn, and C. Wöll. J. Mater. Res., 19, 2004.
- [23] S. Kera, M. B. Casu, K. R. Bauchspieß, D. Batchelor, Th. Schmidt, and E. Umbach. Surf. Sci., 600:1077, 2006.
- [24] M. B. Casu, I. Biswas, B.-E. Schuster, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chassé. Appl. Phys. Lett., 93:024103, 2008.
- [25] M.B. Casu, X. Yu, S. Schmitt, C. Heske, and E. Umbach. J. Chem. Phys., 129:244708, 2008.
- [26] H. Marchetto, U. Groh, Th. Schmidt, R. Fink, H.-J. Freund, and E. Umbach. Chem. Phys., 325:178, 2006.
- [27] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski. Surf. Sci., 573:359, 2004.
- [28] N. Karl. Synth. Met., 133:649, 2003.
- [29] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, and H.-M. Uhde. J. Vac. Sci. Technol. A, 17:2318, 1999.
- [30] W. Brütting. Physics of Organic Semiconductors. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2005.
- [31] R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, and A. F. Morpurgo. Appl. Phys. Lett., 83:4345, 2003.
- [32] N. Karl and J. Marktanner. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 355:149, 2001.
- [33] S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti, and O. Konovalov. Phys. Rev. Lett., 96:125504, 2006.
- [34] B.-E. Schuster, M. B. Casu, I. Biswas, A. Hinderhofer, A. Gerlach, F. Schreiber, and T. Chassé. Phys. Chem. Chem. Phys., 11:9000, 2009.
- [35] B.-E. Schuster, T. V. Basova, H. Peisert, and T. Chassé. Chem. Phys. Chem., 10:1874, 2009.

- [36] M. B. Casu, A. Schöll, K. R. Bauchspieß, D. Hübner, Th. Schmidt, C. Heske, and E. Umbach. J. Chem. Phys. C, 113:10990, 2009.
- [37] K. Hayashi, S. Kawato, Y. Fujii, T. Horiuchi, and K. Matsushige. Appl. Phys. Lett., 70:1384, 1997.
- [38] A. Cristadoro, M. Ai, H. J. Räder, J. P. Rabe, and K. Müllen. J. Phys. Chem. C, 112:5563, 2008.
- [39] A. Cristadoro, G. Lieser, H. J. Räder, and K. Müllen. Chem. Phys. Chem., 8:586, 2007.
- [40] V. Kolotovska, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, and G. Salvan. J. Cryst. Growth, 291:166, 2006.
- [41] E. Umbach and R. Fink. Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“, IOS Press Amsterdam:Course CXLIX, V. M. Agranovich and G. C. La Rocca (Eds.), 2002.
- [42] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, and G. Salvan. Chem. Rev., 107:1161, 2007.
- [43] M. Knupfer and H. Peisert. Phys. Stat. Sol. A, 201:1055, 2004.
- [44] H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, M. J. Cook, I. Chambrier, T. Schmidt, D. Batchelor, and T. Chassé. Chem. Phys. Lett., 403:1, 2005.
- [45] H. Peisert, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, P. R. Bressler, and M. Mast. J. Appl. Phys., 90:466, 2001.
- [46] I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, and T. Chassé. J. Chem Phys., 126:174704, 2007.
- [47] T. V. Basova, V. G. Kiselev, B.-E. Schuster, H. Peisert, and T. Chassé. J. Raman Spectrosc., 2009, angenommen.
- [48] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink. Appl. Phys. A, 63:565, 1996.
- [49] E. Bauer. Zeitschrift für Kristallographie, 110:372, 1958.
- [50] J. A. Venables, G. D. T. Spiler, and M. Hanbücken. Rep. Prog. Phys., 47:399, 1984.
- [51] M. Ohring. Materials Science of Thin Films. Academic Press, San Diego, 2002.
- [52] Z. Zhang and M. G. Lagally. Science, 276:377, 1997.
- [53] C. Ratsch and J. A. Venables. J. Vac. Sci. Technol. A, 21:96, 2003.

- [54] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, and M. S. Deleuze. Phys. Rev. B, 68:195409, 2003.
- [55] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. Surface Science: An Introduction. Springer, 2003.
- [56] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever. Phthalocyanines: Properties and Application. VCH Weinheim, 1989.
- [57] A. Braun and J. Tcherniac. Ber. Deut. Chem. Ges., 40:2709, 1907.
- [58] W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, and M. Hanack. Zeitschrift für Kristallographie, 159:173, 1982.
- [59] H. Yamane, H. Honda, H. Fukagawa, M. Ohyama, Y. Hinuma, S. Kera, K. K. Okudaira, and N. Ueno. J. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 137:223, 2004.
- [60] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, and N. Ueno. Phys. Rev. B, 73:041302, 2006.
- [61] G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Luer, H.-J. Egelhaaf, and D. Oelkrug. J. Am. Chem. Soc., 120:11663, 1998.
- [62] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leory, A. Maillard, S. Spirkovitch, and F.-G. Tournilhac. Sens. Act. B, 73:63, 2001.
- [63] K. Y. Law. Chem. Rev., 93:449, 1993.
- [64] D. Dini, M. Barthel, and M. Hanack. Eur. J. Org. Chem., 20:3759, 2001.
- [65] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, and T. Iwayanagi. J. Phys. Chem., 97:8026, 1993.
- [66] H. S. Nalwa, T. Saito, A. Kakuta, and T. Iwayanagi. J. Phys. Chem., 97:10515, 1993.
- [67] A. F. Hollemann and N. Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage. Walter de Gruyter Berlin New York, 1995.
- [68] M. Hanack and M. Lang. Adv. Mater., 6:819, 1994.
- [69] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, and M. Tosoni. Angew. Chem. Int. Ed., 46:4832, 2007.
- [70] M. J. Cook. J. Mater Sci.: Materials in Electronics, 5:117, 1994.
- [71] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodapalapur. Adv. Mater., 9:42, 1997.

- [72] K. Yamada, J. Takeya, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Iwasa. Appl. Phys: Lett., 88:122110, 2006.
- [73] N. Ueno and S. Kera. Prog. Surf. Sci., 83:490, 2008.
- [74] A. Ioannidis and J. P. Dodelet. J. Phys. Chem., 101:5100, 1997.
- [75] W. Michaelis, D. Wohrle, and D. Schlettwein. J. Mater. Res., 19:2040, 2004.
- [76] Y. Liu, W. Hu, W. Qiu, Y. Xu, S. Zhou, and D. Zhu. Sens. Act. B, 80:202, 2001.
- [77] H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, and T. Chasse. Phys. stat. Sol. A, 2009, im Druck.
- [78] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur. Appl. Phys. Lett., 69:3066, 1996.
- [79] R. D. Yang, J. Park, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, J.E. Royer, W. C. Trogler, and A. C. Kummel. J. Chem. Phys., 130:164703, 2009.
- [80] K. Oka, K. Okada, and K. Niukada. Jpn. J. Appl. Phys., 31:2181, 1992.
- [81] O. Okada and M. L. Klein. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92:2463, 1996.
- [82] A. Yamashita, T. Maruno, and T. Hayashi. J. Phys. Chem., 97:4567, 1993.
- [83] A. Yamashita, T. Maruno, and T. Hayashi. J. Phys. Chem., 98:12695, 1994.
- [84] T. Saito, Y. Iwakabe, T. Kobayashi, S. Suzuki, and T. Iwayanagi. J. Phys. Chem., 98:2726, 1994.
- [85] K. Sakaguchi, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, and K. Yase. Jap. J. Appl. Phys., 46:L345, 2007.
- [86] H. Yonehara and C. Pac. Thin Solid Films, 278:108, 1996.
- [87] J. E. Norton and J.-L. Bredas. J. Chem. Phys., 128:034701, 2008.
- [88] Z. D. Popovic, M. I. Khan, S. J. Atherton, A.-M. Hor, and J. L. Goodman. J. Phys. Chem., 102:657, 1998.
- [89] H. Yanagi, S. Chen, P. A. Lee, K. W. Nebesney, N. R. Armstrong, and A. Fujishima. J. Phys. Chem., 100:5447, 1996.
- [90] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Willis, and K. Seki. Chem. Phys. Lett., 414:479, 2005.
- [91] F. Iwatsu. J. Phys. Chem., 92:1678, 1988.
- [92] B. Görlach. Dissertation, Universität Tübingen, 2000.

- [93] L. Shen, G. Zhu, W. Guo, C. Tao, X. Zhang, C. Liu, W. Chen, S. Ruan, and Z. Zhong. Appl. Phys. Lett., 92:073307, 2008.
- [94] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and R. A. Pascal. Chem. Phys. Lett., 327:181, 2000.
- [95] D. R. T. Zahn, M. Gorgai, and O. D. Gordan. Sol. Energy, 80:707, 2006.
- [96] A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch, and A. Kahn. Phys. Rev. B, 68:115428, 2003.
- [97] M. Münch. Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
- [98] A. C. Dürr. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [99] J. von Braun and G. Manz. Patentschrift, Nr. 595024., 1934.
- [100] P. S. Leung and G. J. Safford. Carbon, 8:527, 1970.
- [101] D. G. de Oteyza, E. Barrena, M. Ruiz-Oses, I. Silanes, B. P. Doyle, J. E. Ortega, A. Arnau, H. Dosch, and Y. Wakayama. J. Phys. Chem. C, 112:7168, 2008.
- [102] L. M. Ramaniah and M. Boero. Phys. Rev. A, 74:042505, 2006.
- [103] D. Kurrle and J. Pflaum. Appl. Phys. Lett., 92:133306, 2008.
- [104] U. Heinemeyer, R. Scholz, L. Gisslén, M. I. Alonso, J. O. Ossó, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach, and F. Schreiber. Phys. Rev. B, 78:085210, 2008.
- [105] T. Roller, D. Kurrle, P. Neumann, and J. Pflaum. DPG Dresden, Poster, 2009.
- [106] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch. Appl. Phys. Lett., 81:2276, 2002.
- [107] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch. Appl. Phys. Lett., 81:2276, 2006.
- [108] M. B. Casu, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chassé. Phys. Rev. B, 78:075310, 2008.
- [109] S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kaspar, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer, and B. Gompf. Adv. Mater., 16:1750, 2004.
- [110] A. Hoshino, S. Isoda, and T. Kobayashi. J. Cryst. Growth, 115:826, 1991.
- [111] R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf, and W. Eisenmenger. Surf. Sci., 91:418, 1998.
- [112] M. A. Heinrich, J. Pflaum, A. K. Tripathi, W. Frey, M. L. Steigerwald, and T. Siegrist. J. Phys. Chem. C, 111:18878–18881, 2007.

- [113] X. N. Zhang, E. Barrena, D. G. de Oteyza, and H. Dosch. Surf. Sci., 601:2420, 2007.
- [114] U. Diebold. Surf. Sci., 48:53, 2003.
- [115] M. Li, M. Hebenstreit, L. Gross, U. Diebold, M. A. Henderson, D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears. Surf. Sci., 437:173, 1999.
- [116] F. H. Jones. Surf. Sci. Rep., 42:75, 2001.
- [117] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr. Chem. Rev., 95:735, 1995.
- [118] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, and R. D. King-Smith. Phys. Rev. B, 49:16721, 1994.
- [119] R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone, and M. Bowker. Phys. Rev. B, 59:10241, 1999.
- [120] H. Onishi and Y. Iwasawa. Surf. Sci., 313:L783, 1994.
- [121] C. L. Pang, S. A. Haycock, H. Raza, P. W. Murray, G. Thornton, O. Gülseren, R. James, and D. W. Bullett. Phys. Rev. B, 58:1586, 1998.
- [122] S. Munnix and M. Schmeits. Phys. Rev., 30:2202, 1984.
- [123] S. Munnix and M. Schmeits. Phys. Rev. B, 31:3369, 1985.
- [124] A. T. Paxton and L. Thiên-Nga. Phys. Rev. B, 57:1579, 1998.
- [125] J. W. Mayer. Gold Bull., 17:18, 1984.
- [126] Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, and T. Someya. Appl. Phys. Lett., 93:043303, 2008.
- [127] G. Horowitz. J. Mater. Res., 19:1946, 2004.
- [128] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov. Phys. Stat. Sol. A, 201:1302, 2004.
- [129] I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman. J. Vac. Sci. Technol. B, 20:956, 2002.
- [130] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp. Nature, 399(D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp Nature 1999, 399, 758.):758, 1999.
- [131] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk. Phys. Rev. Lett., 59:213, 1987.
- [132] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Owada. J. Appl. Phys., 68:1272, 1990.
- [133] B. Li, T. Fujimoto, and I. Kojima. J. Phys. D: Appl. Phys., 32:1287, 1999.

- [134] Datenblatt der Firma KorthGmbH. Altenholz, Deutschland.
- [135] S. Sachs, M. Paul, F. Holch, J. Pernpeintner, P. Vrdoljak, M. B. Casu, A. Schöll, and E. Umbach. Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics. From Fundamentals to Functioning Devices. Wiley-VCH, 2009.
- [136] S. Ferrari, F. Perissinotti, E. Peron, L. Fumagalli, D. Natali, and D. Natali. Organic Electronics, 8:407, 2007.
- [137] D. A. Long. The Raman Effect. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim., 2001.
- [138] G. Turrell. Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag: Berlin, 1989.
- [139] M. Deluca, T. Sakashita, and G. Pezzotti. Appl. Phys. Lett., 90:051919, 2007.
- [140] M. Deluca, T. Sakashita, W. Zu, H. Chazono, and G. Pezzotti. J. Appl. Phys., 101:083526, 2007.
- [141] T. V. Basova and B. A. Kolesov. 325:140, 1998.
- [142] B. A. Kolesov, T. V. Basova, and I. K. Igumenov. Thin Solid Films, 304:166, 1997.
- [143] V. Presser, B.-E. Schuster, M. B. Casu, U. Heinemeyer, F. Schreiber, K. G. Nickel, and T. Chasse. J. Raman Spectrosc., angenommen, 2009.
- [144] E. Smith and G. Dent. Modern Raman Spectroscopy - A practical Approach. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- [145] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and A. Ackermann. J. Phys.: Condens. Matter, 4:1143, 1992.
- [146] K. Kneipp, H. Kneipp and I. Itzkanand, R. R. Dasari, and M. S. Feld. Chem. Rev., 99:2957, 1999.
- [147] A. Champion and P. Kambhampati. Chem. Soc. Rev., 27:241, 1998.
- [148] P. G. Etchegoin, C. Galloway, and C. E. Ru. Phys. Chem. Chem. Phys., 22:2624, 2006.
- [149] N. Felidj, J. Aubard, and G. Levi. J. Chem. Phys., 111:1195, 1999.
- [150] J. Weidlein, U. Müller, and K. Dehnicke. Schwingungsspektroskopie. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1991.
- [151] M. H.-M. Kramer. Dissertation, Universität Tübingen, 1997.
- [152] J. C. Decius and R. M. Hexter. Molecular Vibrartion in Crystals. McGraw-Hill Inc., 1977.
- [153] J. C. Decius. J. Chem. Phys., 22:1941, 1954.

- [154] R. M. Hexter. J. Chem. Phys., 33:1833, 1960.
- [155] D. Christen, V. Hoffmann, A. Rager, and W. Göpel. Thin Solid Films, 208:284, 1992.
- [156] H. Hertz. Ann. Physik (III), 31:983, 1887.
- [157] A. Einstein. Ann. Physik (IV), 17:132, 1905.
- [158] S. Hüfner. Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [159] A. Schöll, Y. Zou, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. J. Phys. Chem. B, 108:14741, 2004.
- [160] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. J. Chem. Phys., 121:10260, 2004.
- [161] B. Sjögren, S. Svensson, A. Naves de Brito, N. Correia, M. P. Keane, C. Enkvist, and S. Lunell. J. Chem. Phys., 96:6389, 1992.
- [162] S. Tanuma and C. J. Powell and D. R. Penn. Surf. Interf. Anal., 17:911, 1991.
- [163] S. Tanuma. Surf. Intef. Anal., 21:165, 1993.
- [164] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, and D. R. Penn. J. Electr. Spectr., 99:1, 1999.
- [165] A. C. Thomson and D. Vaughan. X-ray Data Booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.
- [166] J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1992.
- [167] M. B. Casu, P. Cosseddu, D. Batchelor, A. Bonfiglio, and E. Umbach. J. Chem. Phys., 28:014705, 2008.
- [168] G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Phys Rev. Lett., 56:930, 1986.
- [169] B. P. Jena and J. K. Hörner. Force Microscopy: Applications in Biology and Medicine. Wiley-Liss, 2006.
- [170] G. Salvan. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2003.
- [171] <http://www.tu-chemnitz.de/physik/HLPH/research.php?topic=raman>.
- [172] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Phys. Rev., 142:570–574, 1966.
- [173] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, and E. Garfunkel. J. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 73:1–11, 1995.

- [174] R. Hesse, T. Chassé, and R. Szargan. Anal. Bioanal. Chem., 375:856, 2003.
- [175] J. A. Venables. Introduction to Surface and thin Film Processes. Cambridge University Press, 2000.
- [176] G. Witte, K. Hänel, S. Söhnchen, and Ch. Wöll. Appl. Phys. A, 82:447, 2006.
- [177] F. Allegretti, S. OŠBrien, M. Polcik, D. I. Sayago, and D. P. Woodruff. Phys. Rev. Lett., 95:226104, 2005.
- [178] K. F. McCarty and N. C. Bartelt. Surf. Sci., 527:L203–L212, 2003.
- [179] S. K. Sen, J. Riga, and J. Verbist. Chem. Phys. Lett., 39:560, 1976.
- [180] T. Wolfram, R. Hurst, and F. J. Morin. Phys. Rev. B, 15:1151, 1977.
- [181] M. Scrocco. Chem. Phys. Lett., 61:453, 1979.
- [182] I. Ikemoto, K. Ishi, H. Kuroda, and J. M. Thomas. Chem. Phys. Lett., 28:55–59, 1974.
- [183] J. Stöhr and D. A. Outka. Phys. Rev. B, 7891:36, 1987.
- [184] U. Zimmermann, G. Schnitzler, V. Wüstenhagen, N. Karl, R. Dudde, E. E. Koch, and E. Umbach. Molec. Cryst Liq. Cryst., 339:231, 2000.
- [185] D. Hübner, F. Holch, N. Schmidt, M. L. M. Rocco, K. Prince, S. Stranges, R. Fink, A. Schöll, and E. Umbach. in Vorbereitung: „Solid stat effects in high–resolution NEXAFS spectra of naphthalene“.
- [186] A. Schöll, Y. Zou, D. Huebner, S. G. Urquhart, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. J. Chem Phys, 2005, 123, 044509, 123:044509, 2005.
- [187] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S.G. Urquhart, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. Phys. Rev. Lett., 93:146406, 2004.
- [188] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, Th. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach. Surf. Sci., 600:1240, 2006.
- [189] S. Reiß, H. Krumm, A. Niklewski, V. Staemmler, and Ch. Wöll. J. Chem. Phys., 116:7704, 2002.
- [190] R. Scholz and M. Schreiber. Chem. Phys., 325:9–21, 2006.
- [191] D. A. Tenne, S. Park, T. U. Kampen, A. Das, R. Scholz, and D. R. T. Zahn. Phys. Rev. B, 61:14564, 2000.
- [192] N. U. Zhanpeisov, S. Nishio, and H. Fukumura. Inter. J. Quant. Chem., 105:368, 2005.

- [193] R. Scholz, A. Yu, T. U. Kobitski, T. U. Kampen, and D. R. T. Zahn. Phys. Rev. B, 61:13659–13669, 2000.
- [194] A. Das, G. Salvan, T. U. Kampen, W. Hoyer, and D. R. T. Zahn. Appl. Surf. Sci., 212:433, 2003.
- [195] M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, H. Peisert, and T. Chassé. BESSY Annual Report, page 177, 2007.
- [196] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen. Phys. Rev., 154:522, 1967.
- [197] N. Dieckmann, R. Kürten, M. Löhndorf, and A. Bock. Physica C, 245:212, 1995.
- [198] R. Loudon. Adv. Phys., 13:423, 1964.
- [199] R. Aroca, C. Jennings, R. O. Loutfy, and A.-M. Hor. J. Phys. Chem., 90:5255, 1986.
- [200] J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay. Crit. Rev. Opt. Sci. Technol., 2:3, 1999.
- [201] B. Johs, J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay. Crit. Rev. Opt. Sci. Technol., 2:29, 1999.
- [202] G. Koller, S. Berkebile, J. R. Krenn, G. Tzvetkov, G. Hlawacek, O. Lengyel, Netzer, C. Teichert, R. Resel, and M. G. Ramsey. Adv. Mater., 16:2156, 2004.
- [203] J. Schütte, R. Bechstein, P. Rahe, M. Rohlfing, A. Kühnle, and H. Langhals. Phys. Rev. B, 79:045428, 2009.
- [204] S.-C. Li, J.-G. Wang, P. Jacobson, X.-Q. Gong, A. Selloni, and U. Diebold. J. Am. Chem. Soc., 131:980, 2009.
- [205] R. Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and Y. Nakato. J. Phys. Chem. B, 109:1648, 2005.
- [206] I. Minkov, F. Gelmukhanov, R. Friedlein, W. Oskowitz, C. Suess, G. Öhrwall, S. L. Sørensen, S. Braun, R. Murdey, W.-R. Salaneck, and H. Ågren. J. Chem. Phys., 121:5733, 2004.
- [207] M. L. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, and E. Umbach. J. Chem. Phys., 129:074702, 2008.
- [208] I. V. Markov. Crystal Growth for Beginners. Word Scientific, Singapore, 1995.
- [209] M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, and T. Chassé. J. Phys.: Condens. Matter, akzeptiert.

- [210] D. R. T. Zahn. Phys. Stat. Sol. A, 184:41, 2001.
- [211] G. Salvan, D. R. T. Zahn, and B. Paez. J. Lumin., 110:296, 2004.
- [212] G. Salvan, B. A. Paez, S. Silaghi, and D. R. T. Zahn. Microelec. Eng., 82:228–235, 2005.
- [213] C. A. Jennings, R. Aroca, G. J. Kovacs, and C. Hsiao. J. Raman Spectroscopy, 27:867, 1996.
- [214] N. Coppedè, T. Toccoli, A. Pallaoro, F. Siviero, K. Walzer, M. Castriota, E. Cazzanelli, and S. Iannotta. J. Phys. Chem. A, 111:12550, 2007.
- [215] R. Aroca, C. Jennings, R. O. Loufty, and A.-M. Hor. Spectrochim. Acta 43A, 43A:725, 1987.
- [216] D. Battisti, R. Aroca, and R. O. Loufty. Chem. Mat., 1:124, 1989.
- [217] I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, B.-E. Schuster, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, and T. Chassé. Phys. Stat. Sol. A, 2009, angenommen.
- [218] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:1419, 2001.
- [219] R. Prabakaran, R. Kesavamoorthy, G. L. N. Reddy, and F. P. Xavier. Phys. Stat. Sol. B, 3:1175, 2002.
- [220] N. Koch. Chem. Phys. Chem., 1438:8, 2007.
- [221] Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, and K. Cho. Materials Today, 10:46, 2007.
- [222] A. Facchetti. Materials Today, 10:28, 2007.
- [223] S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & sons, Inc., 1981.
- [224] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. J. Polymer Sci. B, 41:2529, 2003.
- [225] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, and S. R. Forrest. Phys. Rev. B, 54:13748, 1996.
- [226] V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, Yu. A. Ossipyan, D. V. Vyalikh, B. P. Doyle, S. Nannarone, and M. Knupfer. Eur. Phys. J. B, 57:379, 2007.
- [227] J. Mizuguchi, G. Rihs, and H. R. Karfunkel. J. Phys. Chem., 99:16217, 1995.
- [228] A. Maeda, N. Okumura, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, M. Ieda, and T. Mizutani. J. Cryst. Growth, 201/202:1073, 1999.
- [229] T. V. Basova, B. A. Kolesov, A. G. Gürek, and V. Ahsen. Thin Solid Films, 385:246, 2001.

- [230] G. H. Watson, W. B. Daniels, and c. S. Wang. J. Appl. Phys., 52:956, 1981.
- [231] H. Yonehara, H. Etori, M. K. Engel, M. Tsushima, N. Ikeda, T. Ohno, and C. Pac. Chem. Mat., 13:1015, 2001.
- [232] H. M. Ding, S. Y. Wang, and S. Q. Xi. J. Mol. Struct., 175:475, 1999.
- [233] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith. Phys. Chem. Chem. Phys., 2:3949, 2000.
- [234] X. Zhang, X. Zhang, and J. Jiang. Spectrochim. Acta, Part A, 60:2195, 2004.
- [235] D. Li, Z. Peng, L. Deng, Y. Shen, and Y. Zhou. Vib. Spectrosc., 39:191, 2005.
- [236] C. A. Melendres and V. A. Maroni. J. Raman Spectrosc., 15:319, 1984.
- [237] A. J. Bovill, A. A. McConnell, J. A. Nimmo, and W. E. Smith. J. Phys. Chem., 90:569, 1986.
- [238] C. R. Bartholomew, A. A. McConnell, and W. E. Smith. J. Raman Spectrosc., 20:595, 1989.
- [239] R. Aroca, Z. Q. Zeng, and J. Mink. J. Phys. Chem. Solids, 51:135, 1990.
- [240] C. J. Brown. J. Chem. Soc. A, page 2488, 1968.
- [241] X. X. Zhang, Y. X. Zhang, and J. Z. Jiang. Vib. Spectrosc., 33:153, 2003.
- [242] Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown. J. Am. Chem. Soc., 120:207, 1998.
- [243] F. Baburdi, G. M. Farinola, F. Naso, and R. Ragni. Chem. Comm., page 1003, 2007.
- [244] Dimas G. de Oteyza, Esther Barrena, J. Oriol Osso, S. Sellner, and H. Dosch. J. Am. Chem. Soc., 128:15052, 2006.
- [245] D. G. de Oteyza, E. Barrena, Y. Zhang, T. N. Krauss, A. Turak, A. Vorobiev, and H. Dosch. J. Phys. Chem. C, 11:4234, 2009.
- [246] Y. Oh, S. Pyo, M. H. Yi, and S.-K. Kwon. Organic Electronics, 7:77, 2006.
- [247] D. Schlettwein, H. Graaf, J.-P. Meyer, T. Oekermann, and N. I. Jaeger. J. Phys. Chem. B, 103:3078, 1999.
- [248] D. Schlettwein, H. Tada, and S. Mashiko. Langmuir, 16:2872, 2000.
- [249] J. H. Zagal. Coord. Chem. Rev., 119:89, 1992.
- [250] J. H. Zagal, M.A. Gulppi, C.A. Caro, and G. Cardenas-Jiron. Electrochem. Commun., 1:389, 1999.

- [251] J. H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cardenas-Jiron, and M.J. Aguirre. Electrochim. Acta, 44:1349, 1998.
- [252] J. H. Zagal, M. Paez, A. A. Tanaka, J. R. dos Santos, and C. A. Linkous. J. Electroanal. Chem., 339:13, 1992.
- [253] F. I. Bohrer, A. Sharoni, C. Colesniuc, J. Park, I. K. Schuller, A. C. Kummel, and W. C. Trogler. J. Am. Chem. Soc., 129:5640, 2007.
- [254] F. I. Bohrer, C. N. Colesniuc, J. Park, M. E. Ruidiaz, I. K. Schuller, A. C. Kummel, and W. C. Trogler. J. Am. Chem. Soc., 131:478, 2009.
- [255] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi. Pure Appl. Chem., 11:371, 1965.
- [256] M. K. Engel. The Porphyrin Handbook. Academic Press, 2002.
- [257] L. K. Chau, C. D. England, S. Chen, and N. R. Armstrong. J. Phys. Chem., 97:2699, 1993.
- [258] E. A. Lucia and F. D. Verderame. J. Chem. Phys., 48:2674, 1968.
- [259] S. M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles, and T. S. Jones. Phys. Chem. Chem. Phys., 1:3673, 1999.
- [260] R. D. Gould. Coord. Chem. Rev., 156:237, 1996.
- [261] T. Enokida and R. Hirohashi. Chem. Mater., 3:918, 1991.
- [262] P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, and M. A. Orru. J. Am. Chem. Soc., 120:12798, 1998.
- [263] H. S. Soliman, A. A. M. Farag, N.M. Khosifan, and M. M. El-Nahass. Thin Solid Films, 516:8678, 2008.
- [264] W. Y. Tong, A. B. Djurii, M. H. Xie, A. C. M. Ng, K. Y. Cheung, W. K. Chan, Y. H. Leung, H. W. Lin, and S. Gwo. J. Phys. Chem. B, 110:17406, 2006.
- [265] A. Salleo, M. L. Chabinyk, M. S. Yang, and R. A. Street. Appl. Phys. Lett., 81:4383, 2002.
- [266] M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, and H. S. Soliman. Optics & Laser Technology, 35:523, 2003.
- [267] O. Berger, W.-J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, and J. Schreiber. J. Mater. Sci.: Mater. Electr., 11:331, 2000.
- [268] S. Karan and B. Mallik. J. Phys. Chem. C, 111:16734, 2007.

- [269] K. Xiao, Y. Liu, G. Yua, and D. Zhu. Appl. Phys. A, 77:367, 2003.
- [270] F. J. Mayer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Trompf. Nature, 412:517, 2001.
- [271] M. B. Casu, X. Yu, S. Schmidt, C. Heske, and E. Umbach. 2009, eingereicht.
- [272] D. G. de Oteyza, I. Silanes, M. Ruiz-Osés, E. Barrena, B. P. Doyle, A. Arnau, H. Dosch, Y. Wakayama, and J. E. Ortega. Adv. Funct. Mater., 19:259, 2009.
- [273] D. G. de Oteyza, E. Barrena, S. Sellner, J. O. Osso, and Helmut Dosch. J. Phys. Chem. B, 110:16618, 2006.
- [274] J. O. Osso, F. Schreiber anf M. I. Alonso, M. Garriga, E. Barrena, and H. Dosch. Org. Electron., 5:135, 2004.
- [275] D. G. de Oteyza, E. Barrena, L. O. Osso, H. Dosch, S. Meyer, and J. Pflaum. J. Appl. Phys. Lett., 87:183504, 2005.
- [276] E. Barrena, J. O. Osso, F. Schreiber, M. Garriga, M. I. Alonso, and H. Dosch. J. Mater. Res., 19:2061, 2004.
- [277] J. O. Osso, F. Schreiber, V. Kruppa, H. Dosch, M. Garriga, M. I. Alonso, and F. Cerdeira. AdV. Funct. Mater., 12:455, 2002.
- [278] S. Tabuchi, H. Tabata, and T. Kawai. Surf. Sci., 571:117, 2004.
- [279] M. I. Alonso, M. Garriga, J. O. Osso, F. Schreiber, E. Barrena, and H. Dosch. J. Chem. Phys., 119:6335, 2003.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht in:

Artikel in Fachzeitschriften:

- B.-E. Schuster, M. B. Casu, I. Biswas, A. Hinderhofer, A. Gerlach, F. Schreiber, T. Chassé, *"Role of the substrate in electronic structure, molecular orientation, and morphology of organic thin films: diindenoperylene on rutile TiO₂(110)"*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 9000.
- B.-E. Schuster, T. V. Basova, H. Peisert, T. Chassé, *"Electric field assisted effects on molecular orientation and surface morphology of thin titanyl(IV)-phthalocyanine films"*, Chem. Phys. Chem. 2009, 10, 1874.
- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler and T. Chassé, *"From interfaces to surfaces: soft X-ray spectromicroscopy investigations of diindenoperylene thin films on gold"*, J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 314017.
- V. Presser, B.-E. Schuster, M. B. Casu, U. Heinemeyer, F. Schreiber, K. G. Nickel, T. Chassé, *"Raman polarization studies of highly oriented organic thin films"*, J. Raman Spectrosc. 2009, online veröffentlicht, DOI: 10.1002/jrs.2361.
- M. B. Casu, I. Biswas, B.-E. Schuster, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, T. Chassé, *"Molecular orientation in diindenoperylene thin films deposited on polycrystalline gold"*, Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 024103.
- T. V. Basova, V. G. Kiselev, B.-E. Schuster, H. Peisert, T. Chassé, *"Experimental and theoretical investigation of vibrational spectra of copper phthalocyanine: polarized single-crystal Raman spectra, isotope effect and DFT calculations"*, J. Raman Spectrosc. 2009, online veröffentlicht, DOI: 10.1002/jrs.2375.

Weitere Artikel in Fachzeitschriften werden voraussichtlich veröffentlicht:

- B.-E. Schuster, C. Himcinschi, P. Schäfer, H. Peisert, T. Chassé, D. R. T. Zahn, *"Tracing the growth of thin metal phthalocyanine films and the interface formation upon silver deposition by means of in situ Raman scattering"*, (eingereicht).
- B.-E. Schuster, T. V. Basova, V. Plyashkevich, H. Peisert, T. Chassé, *"Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF₁₆ thin films"* (in Vorbereitung).

Konferenzbeiträge (Poster und Vorträge):

- B.-E. Schuster, C. Himcinschi, P. Schäfer, H. Peisert, T. Chassé, D. R. T. Zahn,
"The growth of thin phthalocyanine films probed by Raman scattering"
Posterbeitrag, 73. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Dresden, 2009.
- B.-E. Schuster, M. B. Casu, H. Peisert, T. Chasse,
"Diindenoperylene on rutile TiO₂(110) "
Vortrag, 73. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Dresden, 2009.
- B.-E. Schuster, H. Peisert, T. Chassé,
"Growth of thin metal phthalocyanine films in electrical fields - the case of titanyl(IV)phthalocyanine - effects on orientation and morphology"
Posterbeitrag, 15. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA), Soest, 2008.
- B.-E. Schuster, C. Himcinschi, M. Toader, H. Peisert, T. Chassé, D. R. T. Zahn,
"Monitoring the growth of thin phthalocyanine films via Raman scattering"
Posterbeitrag, 72. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Berlin, 2008.
- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, H. Peisert, T. Chassé,
"Diindenoperylene deposited on TiO₂(110): molecular orientation mechanisms in thin films for organic electronics"
Posterbeitrag, Bessy Nutzerertreffen Berlin, 2007.
- B.-E. Schuster, H. Peisert, T. Chassé,
"Raman characterization of vacuum-deposited thin TiOPc films: influence of applied electric field and temperature on polymorphism and orientation"
Posterbeitrag, 71. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Regensburg, 2007.

Andere Beiträge:

- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, H. Peisert, T. Chassé,
"Role of the substrate in the growth of organic thin film: the case of diindenoperylene on TiO₂(110)"
BESSY Annual Report 2007, 2008, 177.

Weitere wissenschaftliche Veröffentlichungen:

Artikel in Fachzeitschriften:

- B.-E. Schuster, A. Haug, M. Häffner, M. M. Blideran, M. Fleischer, H. Peisert, D. P. Kern, T. Chassé, *"Characterization of the morphology and composition of commercial negative resists used for lithographic processes"*
Anal. Bioanal. Chem. 2009, 393, 1899.
- M. M. Blideran, M. Häffner, B.-E. Schuster, C. Raisch, H. Weigand, M. Fleischer, H. Peisert, T. Chassé, D. P. Kern, *"Improving etch selectivity and stability of novolak based negative resists by fluorine plasma treatment"*
Microelec. Eng. 2009, 86, 769.
- H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, B.-E. Schuster, M. B. Casu, A. Haug, D. Batchelor, M. Knupfer, T. Chassé, *"Unusual energy shifts in resonant photoemission spectra of organic model molecules"*,
J. Chem. Phys. 2009, 130, 194705.
- I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, B.-E. Schuster, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *"Initial molecular orientation of phthalocyanines on oxide substrates"*
Phys. Stat. Sol. A, 2009, online veröffentlicht, DOI: 10.1002/pssa.200925111.
- M. Häffner, A. Heeren, A. Haug, B.-E. Schuster, A. Sagar, M. Fleischer, H. Peisert, M. Burghard, T. Chassé, D. P. Kern, *"Catalyst patterning for carbon nanotube growth on elevating posts by self-aligned double-layer electron beam lithography"*
J. Vac. Sci. Technol. B 2008, 26, 2447.
- M. Häffner, K. Schneider, B.-E. Schuster, B. Stamm, F. Latteyer, M. Fleischer, C. Burkhardt, T. Chassé, A. Stett, D. P. Kern, *"Plasma enhanced chemical vapor deposition grown carbon nanotubes from ferritin catalyst for neutral stimulating microelectrodes"*,
2009 (eingereicht).
- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, Th. Schmidt, T. Chassé, *"Nucleation and substrate lattice geometry induced fractal growth in organic materials"*
(in Vorbereitung).
- R. Scholz, L. Gisslen, B.-E. Schuster, M. B. Casu, T. Chassé, U. Heinemeyer, F. Schreiber, *"Resonant Raman spectra of diindenoperylene thin films"*
(in Vorbereitung).

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, T. Chassé, D. Christen, D. Kern, H. Eckstein, H.-J. Egelhaaf, G. Gauglitz, G. Häfelinger, D. Hoffmann, V. Hoffmann, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, M. E. Maier, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, K. G. Nickel, H. Oberhammer, C. Ochsenfeld, V. Schurig, E. Schweda, J. Strähle, U. Weimar, L. Wesemann, T. Ziegler, K.-P. Zeller.