

Untersuchung der Orientierung
und der Grenzflächen-Eigenschaften
verschiedener Phthalocyanine
mit
Photoemissions- und Röntgenabsorptions-Spektroskopie
und der Kelvinschwinger-Methode

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2010

vorgelegt von

Indro Biswas

Tag der mündlichen Prüfung:

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

30.09.2010

Prof. Dr. Lars Wesemann

Prof. Dr. Thomas Chassé

Prof. Dr. Dines Christen

Gewidmet

meiner Tante
Annedore Brendler,

einem schwer erreichbaren Vorbild.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Organische Halbleiter	1
1.2 Phthalocyanine	5
1.3 Aufbau und Zielsetzung dieser Arbeit	9
2. Experimentelle Methoden	11
2.1 Photoemissions-Spektroskopie	11
2.2 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie	25
2.3 Die Kelvinschwinger-Methode	39
2.4 Präparation der Dünnschichten	47
3. Orientierung und Wachstum von Phthalocyanin-Dünnschichten	55
3.1 Molekulare Orientierung in organischer Elektronik	55
3.2 Einfluß von Präparationsbedingungen beim Wachstum	57
3.3 Der Einfluß von Substituenten	61
3.4 Einfluß der Substratrauhigkeit	73
3.5 Vergrabene Grenzflächen: Kupfer-Phthalocyanin auf Gold	75
3.6 Wachstum von Kupfer-Phthalocyanin auf Oxiden	83
3.7 Modell für das Wachstum von Phthalocyaninen	91
4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro- Vanadyl-Phthalocyanin auf Gold	95

5. Grenzflächeneigenschaften und Dotierung von metallfreiem Phthalocyanin	109
5.1 Dotierung organischer Halbleiter	109
5.2 Metallfreies Phthalocyanin PcH_2	110
5.3 Die Grenzfläche PcH_2 /Gold	113
5.4 Dotierung von PcH_2 -Dünnschichten	117
6. Einflüsse von Substituenten und Orientierung die Elektronentransfer-Dynamik	127
6.1 PcZn und $\text{Dec}_8\text{-PcZn}$ – Molekül-Abstand und Ladungstransfer	128
6.2 PcZn – Temperatur und Ladungstransfer	137
7. Literaturverzeichnis	143
8. Abbildungsverzeichnis	157

Abkürzungsverzeichnis

AEY	Auger electron yield
AlQ ₃	Aluminium-tris-chinolat
ANKA	Änströmquelle Karlsruhe
ARUPS	Angle resolved ultra violet radiation photoelectron spectroscopy
B3LYP	Becke – 3 Parameter – Lee – Yang – Parr (Hybrid-Dichtefunktional-Verfahren)
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DZVP	Double zeta valence with polarisation (Dichtefunktional-Basis-Satz)
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
FY	Fluorescence yield
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IMFP	Inelastic mean free path
ITO	Indium tin oxide
LanL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta (Dichtefunktional-Basis-Satz)
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
LCD	Liquid crystal display
LED	Lichtemittierende Diode
LEED	Low energy electron diffraction
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
MIES	Metastable impact electron spectroscopy
NEXAFS	Near edge X-Ray absorption fine structure
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	Organische lichtemittierende Diode
OMBD	Organic molecular beam deposition
Pc	Phthalocyanin (z. B. in PcCu, PcVO oder <i>t</i> -But ₄ -PcMg)
PEEM	Photoemission electron microscope
PES	Photoemission spectroscopy

PEY	Partial electron yield
PTCDA	Perylentetracarbonsäure-Dianhydrid
RFID	Radio frequency identification device
ResPES	Resonant photoemission spectroscopy
RMS	Root mean square
SXPS	Surface x-ray photoemission spectroscopy oder synchrotron based x-ray photoemission spectroscopy oder soft x-ray photoemission spectroscopy
SXTM	Scanning x-Ray transmission microscopy
TCNQ	Tetracyano-Chinodimethan
TEY	Total electron yield
TFT	Thin film transistor
UPS	Ultra violet photoemission spectroscopy
UV/Vis	Ultra violet / visible absorption spectroscopy
WERA	Weichröntgen-Anlage
XANES	X-ray absorption near edge spectroscopy
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XPD	X-ray photoelectron diffraction
XPS	X-ray photoemission spectroscopy
XSW	X-ray standing wave photoemission spectroscopy

1. Einleitung

1.1 Organische Halbleiter

Nach den Erfolgen der Elektronik in den vergangenen Jahrzehnten, die in fast jeden Bereich des modernen Lebens vorgedrungen ist, steht mit Elektronik auf Basis organischer Materialien der nächste Schritt dieser Entwicklung an. Einige Anwendungen haben bereits den Weg vom Prototyp zum serienreifen Produkt hinter sich.

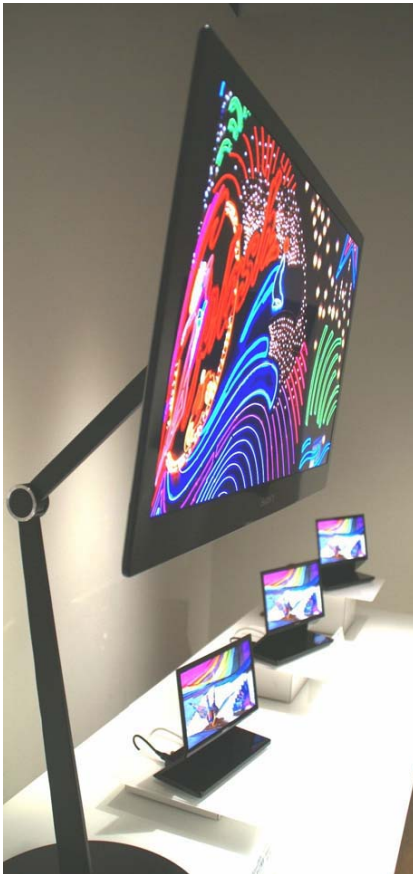


Abb. 1: 27"-Fernseher auf der Basis organischer LEDs. (Sony) [1]

Kleine Bildschirme auf Mobiltelefonen und Autoradios auf der Basis organischer Elektronik wurden schon vor einigen Jahren realisiert. Ein Fernsehbildschirm aus organischen licht-emittierenden Dioden (OLEDs) kam 2008 auf den Markt, s. Abb. 1. Ein hervorstechendes Merkmal dieser Technologie besteht im geringen Gewicht: Auf diese Weise läßt sich ein Fernsehgerät mit 3 mm Dicke und einem Gesamtgewicht von 1,8 kg bei 28 Bild-Diagonale konstruieren. Ein anderes besonderes Merkmal ist die aktive Leuchtstärke der OLEDs, die eine zusätzliche Hintergrundbeleuchtung wie bei konventionellen LCD/TFT-Bildschirmen überflüssig macht und in einem deutlich besseren Kontrastverhältnis resultiert.

Auf den Pionierarbeiten von C. Tang [2] und Forrest [3] basieren auch Anwendungen mit ganz anderen Zielen. Organische LEDs besitzen das Potential, das gesamte Konzept von Raum- und

Außenbeleuchtung in unserer Welt zu revolutionieren. [4] Das Einsparpotential beim Energieverbrauch in der Beleuchtung wurde bereits in Politik und Gesellschaft erkannt, und im Rahmen der Klimawandel-Debatte wurde eine Einschränkung bei Glühlampen in Deutschland und einigen anderen Ländern als notwendig erachtet. Nach der Markteinführung von Gasentladungslampen, den sogenannten „Energiesparlampen“, für den Hausgebrauch in den 80er/90er-Jahren steht aktuell ein Umbruch mit der Verbreitung von (anorganischen) LEDs mit noch höherer Effizienz bevor. Organische LEDs bieten darüber hinaus auch die Möglichkeit, flächige Leuchtelemente zu fertigen. Neben den Implikationen für die ästhetische Gestaltung kann mit leuchtenden Flächen auch eine effizientere Innenraumbeleuchtung realisiert werden, insbesondere mit flexiblen Leuchtelementen.



Abb. 2: Prototypen von organischen LEDs zur Beleuchtung neben herkömmlichen Leuchtmitteln. Die hohe Licht-Ausbeute kommt insbesondere dort, wo Wärmeverluste direkt ins Freie abgegeben werden, der Umwelt zugute. (Quelle: Philips)

1.1 Organische Halbleiter

Das genaue Gegenteil von LEDs hat auch eine große Bedeutung im Zusammenhang mit der Energieproblematik. Organische Solarzellen [5-7] lassen sich prinzipiell auch genauso flexibel wie LEDs konstruieren, und damit auf Flächen aufbringen, die für konventionelle Silizium-basierte Solarzellen nicht zugänglich sind. Insbesondere bei der Herstellung von organischen Solarzellen wird eine große Energieeinsparung erwartet, da organische Schichten prinzipiell die Möglichkeit bieten, aus der Lösung abgeschieden zu werden, während für die Herstellung und Aufreinigung von Silizium sehr viel Energie benötigt wird.

Die Möglichkeit, aus der Lösung abzuschneiden, hat noch eine weitere Konsequenz: Mittels Bubblejet-Technologie, wie auch in Tintenstrahldruckern, wo durch Verdampfen von Lösemittel kleine Tröpfchen aus einer Düse geschleudert werden, können auch Schichten hergestellt werden. Diese Drucktechnik ermöglicht darüber hinaus eine Strukturierung bei der Abscheidung. Auf diese Weise konnte z.B. eine gedruckte LED realisiert werden. Grundsätzlich ist es möglich, auch elektronische Schaltungen zu drucken – mit deutlich geringerem Aufwand als bei herkömmlicher Halbleitertechnologie. Die Entwicklung ist hier noch nicht bis zur Serienreife gelangt, Feldeffekt-Transistoren auf der Basis organischer Halbleitertechnik (OFETs) [8-11] und ambipolaren Transistoren [12] oder Inverter-Schaltungen [13] demonstriert. Für einfache elektronische Schaltungen, wie z.B. passive Identifikations-Chips (RFID) wird hier der größte Anwendungsbereich erwartet.

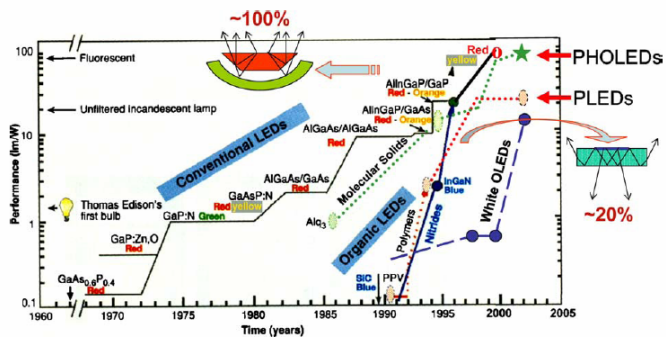


Abb. 3: „Mooresches Gesetz“ der exponentiellen Steigerung der Effizienz für LEDs. Die Entwicklung steht bei organischen LEDs (ganz rechts) noch am Anfang. (aus Forrest: *The Road to high efficiency organic light emitting devices*. [5])

Organische Elektronik hat das Potential, in mehreren Bereichen des modernen Lebens große Umwälzungen mit sich zu bringen. Allen Anwendungen ist gemein, daß mit einem Schritt weg von der Silizium-Technologie gewaltige Energie- und Aufwands-Einsparungen zu erhoffen sind. Das „Moore'sche Gesetz“, das – bis zur physikalisch möglichen Grenze – eine exponentiell steigende Effizienz, nämlich in etwa eine Verdopplung in jede zwei Jahre voraussagt, ist bei organischen Halbleitern im Anfangsstadium sogar noch übertroffen worden. [14, 15] Die Forschung und Entwicklung ist längst noch nicht abgeschlossen. Herausforderungen gibt es grundsätzlich noch bei der Effizienz und Stabilität. [16]

Grundsätzlich kann hier zwischen zwei Klassen an organischen Stoffen unterschieden werden, zwischen den polymeren und den molekularen organischen Halbleitern. Die üblichen Polymere lassen sich – auch dank der großen technischen Erfahrung des vergangenen Jahrhunderts mit der Verarbeitung der Stoffklasse, die den größten Teil der Produktion in der chemischen Industrie ausmacht – recht gut aus der Lösung abscheiden, sind dann aber im Allgemeinen amorph. Und wie sich an molekularen Halbleitern gezeigt hat, trägt der Ordnungsgrad ganz deutlich zur Leitfähigkeit bei. Gerade an Molekül-Einkristallen wurden die höchsten Ladungsträger-Beweglichkeiten in organischen Halbleitern beobachtet [17]. Es gibt dabei Materialien, die sich auch aus der Lösung abscheiden lassen, dann aber dann keine so vorteilhaften Filmeigenschaften haben. Die Abscheidung von Filmen aus der Gasphase im Vakuum liefert im Allgemeinen höher geordnete Filme mit höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten. Diese Methode ist aber naturgemäß viel umständlicher und teurer und nicht mit jedem Material möglich. Phthalocyanine stellen eine Klasse von Molekülen dar, die grundsätzlich sehr stabil sind und eine hohe Tendenz zu Selbstordnung besitzen. Die zunächst schlechte Löslichkeit kann durch Substitutionen verbessert werden – natürlich wiederum auf Kosten anderer Eigenschaften.

Idealerweise wird ein Kompromiß zwischen hohen Ordnungsgraden und einfachen Abscheidungsverfahren bei ausreichender Stabilität gesucht.

1.2 Phthalocyanine

Phthalocyanine sind eine Klasse macrozyklischer molekularer organischer Halbleiter, die sich aus dem natürlich vorkommen Porphyrin ableitet, aber selbst in der Natur nicht existiert. Formal ist das unsubstituierte Phthalocyanin aus vier Isoindol-Bausteinen aufgebaut, von denen jeder jeweils an beiden Nachbarstellen zur Aza-Funktion über eine Iminbrücke mit einem zweiten Isoindolbaustein verknüpft ist. In der Lücke im Zentrum kann das Molekül ein weiteres Atom aufnehmen, das durch an zwei der dem Zentrum zugewandten Stickstoffatome gebunden und durch die freien Elektronenpaare der zwei anderen mittleren Stickstoffatome komplexiert wird. Das Phthalocyanin ohne Zentralatom (obwohl auch andere Elemente wie zum Beispiel Germanium an dieser Stelle möglich sind, hat sich der Begriff „metallhaltig“ bzw. „metallfrei“ verbreitet) hat stattdessen zwei Wasserstoffatome an den beiden gegenüberliegenden inneren N-Atomen mit freien Valenzen, im metallhaltigen Phthalocyanin liegt das Zentralatom ionisiert vor. Zweiwertige Atome, z.B. Kupfer, Magnesium, Zink und viele andere mehr, werden bevorzugt eingelagert, bei höheren Valenzen findet man weitere Liganden, wie z.B. im Chlororaluminium-Phthalocyanin (PcAlCl). Sehr große Zentralatome verzerren dabei das Molekül und heben die Planarität auf. Beispiele hierfür sind Blei-Phthalocyanin (PcPb) und Titanyl-Phthalocyanin (PcTiO). Weitere Vielfalt in dieser Materialklasse wird durch Substituenten an den außenstehenden Benzolringen ermöglicht. Die meisten Metall-Phthalocyanine sind nur in sehr wenigen Lösemitteln, und teils auch nur schwer darin löslich, darunter Chinolin, Dimethylformamid, 1-Chloronaphthalin und Tetrahydrofuran. Aliphatische Substituenten erhöhen die Löslichkeit ganz bedeutend, im allgemeinen aber auf Kosten der Stabilität. Unsubstituiertes Kupfer-Phthalocyanin z.B. ist gegenüber siedender Salzsäure und Alkalihydroxidschmelzen stabil, läßt sich problemlos bis zu 500°C sublimieren und ist auch außerordentlich stabil gegenüber Laserstrahlung und hochbrillanter Synchrotron-Strahlung, was es zu einer ausgezeichneten Modellsubstanz macht. Metallfreies Phthalocyanin zersetzt sich langsam unter erhöhten Temperaturen und 2,3-Oktadecyl-Zink-Phthalocyanin z.B. ließ sich nur mit teilweiser Zersetzung verdampfen und wurde binnen Minuten von Synchrotron-Strahlung derselben Art vollständig zersetzt.

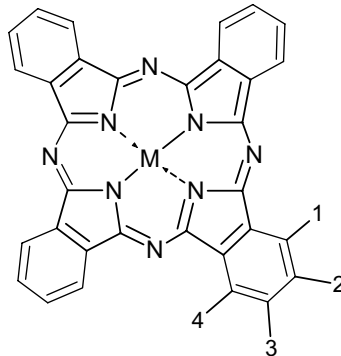


Abb. 4: Allgemeine Struktur eines Phthalocyanin-Moleküls. M = Metall oder H_2 . Substituenten an der Peripherie können jeweils an den Position 1 und 4 oder 2 und 3 jeweils einer Isoindol-Einheit sitzen.

Entdeckt wurde diese Materialklasse eher zufällig im Jahr 1928. Die Beschreibung und Strukturaufklärung durch Linstead erfolgte 1933 [18]. Die Synthese geht üblicherweise von dem Phthalonitril aus, von dem vier Einheiten mit einem zweiwertigen Salz des gewünschten Metalls umgesetzt werden [19-21]. Gewünschte Substitutionen werden vor der Kupplung an das Phthalonitril gebracht. Deswegen ist es bei der Synthese von 4-fach substituierten Molekülen wie *t*-But₄PcMg nicht möglich, die Substituenten selektiv nur an der Position 2 oder 3 anzubringen, und die Verteilung ist statistisch. [22] Langkettige Substitution an den 1,4-Positionen führt wegen der sterischen Behinderung mit den Substituenten am nächsten Benzolring zum Umklappen eines Teils der Substituenten. Diese wirken dann wie Abstandshalter zu den nächsten Molekülen. [23-25] Langkettig an den 1,4-Positionen substituierte Phthalocyanine besitzen flüssigkristalline Eigenschaften. [26].

Die optische Bandlücke reicht liegt etwa bei 1,8 eV, deswegen sind sie in verschiedenen blau-violett-Tönen gefärbt. Diese Eigenschaft liegt auch der nächstliegenden Verwendung als Farbstoff z.B. von Kupfer-Phthalocyanin (PcCu) unter dem Namen „Heliogenblau B“ oder „Monastral Blue“ zugrunde. [27] Eine weitere Verwendung für Phthalocyanin-Derivate als Farbstoff findet sich in beschreibbaren CDs und DVDs.

Ebenfalls mit der optischen Absorption von Phthalocyaninen verknüpft ist die Eigenschaft von Titanyl-Phthalocyanin (PcTiO) als optischer Limiter. Der Absorptionskoeffizient des Materials steigt dabei mit der Intensität des Lichts, und die Intensität nach der Durchstrahlung ist nicht linear zur eingestrahnten Intensität. [28] PcTiO wird auch als Photoleiter auf xerographischen Bildwalzen verwendet. [29]

Die Halbleiter-Eigenschaften von PcCu wurden von 1948 von Eley und Vartanyan entdeckt. [30, 31] Die Leitfähigkeit ist im Wesentlichen Raumladungs-begrenzt [32, 33] und durch die Struktur des Moleküls stark anisotrop. [34, 35] Der Effekt einer Dotierung zeigte sich erstmals in der Umgebung von Akzeptor-Gasen, wie z.B. Stickstoffdioxid, wo eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von 10^{-6} S/cm auf 10^{-2} S/cm beobachtet werden konnte. In einer Umgebung von Donor-Gasen dagegen wird die Leitfähigkeit verringert. [36] Durch die gezielte Koevaporation mit organischen Akzeptor- oder Donor-Molekülen [37-40] oder durch die Interkalation elementaren Kaliums oder Indiums [41-42] beispielsweise kann eine stabilere Dotierung erreicht werden.



Abb. 5: Kupfer-Phthalocyanin-Pulver

Neben den Anwendungs-Möglichkeiten macht besonders der hohe Grad der Selbstordnung unsubstituierter und substituierter Phthalocyanine in aufgedampften Schichten und in Spin-Coating-Schichten, auch auf polykristallinen oder amorphen Untergründen [43-46] die Verwendung dieser Stoffklasse so interessant für die Forschung.

Dies und die Halbleiter-Eigenschaften, und die Flexibilität bei der Anpassung durch Substitutionen der Eigenschaften machen Phthalocyanine neben den konkreten Anwendungen zu einem günstigen Modell-Material für die grundlegende Untersuchung

weiterer Eigenschaften der gesamten Klasse der nichtpolymeren organischen Halbleiter. [47]

Ein weiteres Molekül, das noch zur Klasse der Phthalocyanine gezählt werden kann, ist das Subphthalocyanin [48, 49], ein verkleinertes Phthalocyanin mit drei statt vier Isoindoleinheiten. Bisher bekannt sind nur Moleküle mit einem Bor-Zentralatom und zusätzlichen axialen Halogenid- oder Phenyl-Substituenten. Durch seine kegelförmige Struktur ist es stark verspannt und verhältnismäßig instabil. Das rot-/rosa-farbene Molekül ist in gängigen Lösemitteln gut löslich, lässt sich aber nur unter teilweiser Zersetzung verdampfen, und erweckt vor allem akademisches Interesse.

1.3 Aufbau und Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grenzflächeneigenschaften verschiedener Phthalocyanine untersucht. Die Grenzfläche zwischen einem Halbleitermaterial und einem Metall, Isolator oder Träger-Material ist mindestens genauso wichtig, und in vielen Fällen auch wichtiger als die Volumeneigenschaften des interessierenden Materials. Am Beispiel von Elektrodenkontakten, die in jedem Halbleiter-Bauteil vorkommen, ist ein widerstandsarmer Übergang der Elektronen erwünscht. Dafür ist eine kleine Aktivierungsschwelle für den Übergang zwischen den Materialien günstig. Diese Schwelle, die sogenannte Injektionsbarriere, ist durch die Differenz zwischen den zugehörigen Energieniveaus von Elektrode und Halbleiter gegeben: Für den Durchtritt von der Kathode in das Leitungsband (bzw. den niedrigsten unbesetzten Zustand) des organischen Materials muß ein Elektron eine Energiebarriere überwinden, bevor die Rekombination zur Lichterzeugung stattfinden kann. Am Beispiel einer organischen Einsicht-LED in Abb. 6 ist dieser Aspekt dargestellt.

Einen großen Einfluß auf die Ladungsträgerinjektion hat auch die Orientierung der organischen Halbleiter-Moleküle. Im Gegensatz zu einem typischen kristallinen anorganischen Halbleiter wie Silizium oder Galliumnitrid besteht das organische Material aus Molekülen, die eine anisotrope Leitfähigkeit besitzen können. [34] In Kapitel 3 wird die molekulare Orientierung von Phthalocyaninen auf verschiedenen Substraten mit Röntgenabsorptions- und Photoemissions-Spektroskopie systematisch betrachtet. Sie stellt auch unabhängig von elektronischen Aspekten eine wichtige Grenzflächeneigenschaft dar, die z. B. in Feldeffekt-Transistoren Einfluß auf die Leitfähigkeit innerhalb des Transistors hat.

Die energetischen Lagen in den beteiligten Materialien einer Grenzfläche, die elektronischen Grenzflächen-Eigenschaften, sind mit spektroskopischen Mitteln und der Kelvin-Schwinger-Methode zugänglich. In Kapitel 4 werden diese Eigenschaften von Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin beschrieben. Dabei gibt es Unterschiede zwischen beiden Methoden.

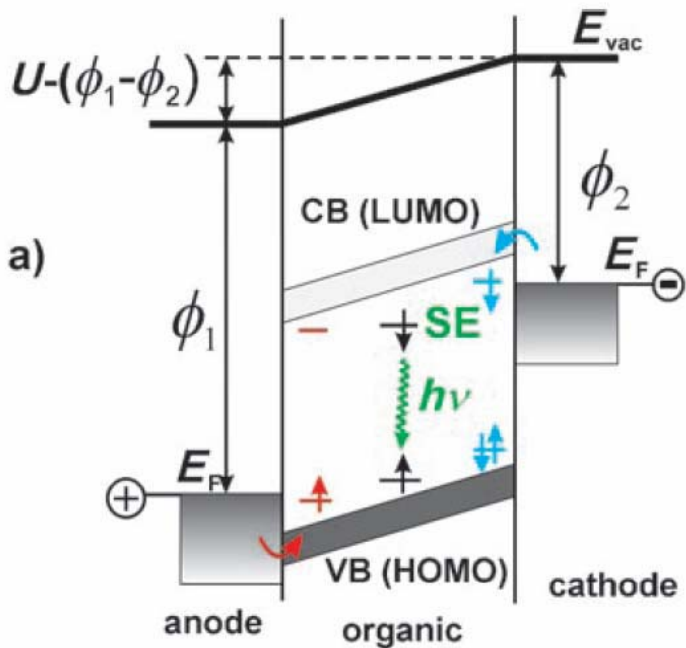


Abb. 6: Energieschema einer organischen LED mit einer aktiven Schicht und zwei Elektroden. An der Kathode werden Elektronen, an der Anode werden Löcher in die aktive Schicht injiziert. Bei der Rekombination eines Elektronen-Loch-Paars im Halbleiter wird die Energie als Licht abgegeben. (aus Koch: *Organic electronic devices and their functional Interfaces* [50])

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Dotierung von Phthalocyaninen. Auf diese Weise können die elektronischen Grenzflächeneigenschaften modifiziert werden, so daß gezielte Anpassungen für ein bestimmtes Kontaktproblem möglich werden können.

In Kapitel 6 wird mit oberflächenanalytischen Methoden die intermolekulare Ladungstransferdynamik an Zink-Phthalocyaninen untersucht. Dazu wurden die zwei Parameter des Ladungstransfers, nämlich der intermolekulare Abstand und die Temperatur variiert. Die Methode für diese Experimente ist eine besondere Spielart der Photoemissionspektroskopie, dabei wird gezielt mit Resonanz-Energien gearbeitet, um spektroskopische Prozesse in der Zeitskala von Elektronen-Transfers anzuregen.

In Kapitel 2 sind zuvor die angewandten spektroskopischen und elektroskopischen Methoden ausführlich beschrieben.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Photoemissions-Spektroskopie

Die Photoemissions-Spektroskopie ist eine Analysemethode, bei der mittels Bestrahlung mit Licht bekannter Energie Elektronen angeregt und aus der Probe herausgelöst – emittiert – werden.

Hertz und Hallwachs [51, 52] entdeckten im Jahr 1887 dieses Phänomen, den sogenannten Äußeren Photoelektrischen Effekt. Hallwachs erkannte, daß nicht die Intensität des Lichts, sondern dessen Farbe bzw. Frequenz entscheidend für eine photoinduzierte Emission ist. 1905 konnte Albert Einstein mit der Quantelung der elektromagnetischen Strahlung den äußeren photoelektrischen Effekt erklären: Die Energie eines einzelnen Photons muß ausreichend hoch sein, um die Austrittsarbeit überwinden zu können, also die Energie, mit der ein Elektron noch in einer Probe festgehalten wird. [53] Die Arbeiten von Kai Siegbahn ab 1960 zur Weiterentwicklung der Methode führten dazu, daß diese Technik heute eine der wichtigen und verbreiteten Methoden zur Analyse von Oberflächen geworden ist. [54] Die Photoemissions-Spektroskopie mit Röntgenstrahlung war das Hauptgebiet Siegbahns, dabei sind durch die zugänglichen Energien in der Größenordnung von mehreren hundert bis mehreren tausend Elektronenvolt vor allem die Elektronen aus Element-Rumpfniveaus zugänglich. David Turner die Photoemissions-Spektroskopie mit ultraviolettem Licht, bei einem Energiebereich bis zu mehreren zehn Elektronenvolt sind dabei – mit besserer energetischer Auflösung – Valenzbänder und Molekülorbitale und hochliegende Element-Rumpfniveaus zugänglich. Auch wenn heute an Synchrotron-Quellen Licht kontinuierlicher Energie zur Verfügung steht, wird im Allgemeinen je nach Ziel der Messungen zwischen Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie XPS (X-Strahlen-Photoemissions-Spektroskopie) für Rumpfniveaus und Ultraviolet-Photoemissions-Spektroskopie UPS für den Valenzbandbereich unterschieden. Verallgemeinernd wird auch der Begriff Photoemissions-Spektroskopie PES verwendet. Auf Siegbahn wiederum, der die Abhängigkeit der Energien emittierter Elektronen von der chemischen Umgebung erkannte geht der Begriff ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) zurück.

Dreistufen-Modell der Photoemission

Ein phänomenologischer Ansatz zur Beschreibung der Photoemission ist das Dreistufenmodell [55], worin die Photoemission in drei Teilschritte unterteilt wird:

1. Absorption des Photons und Photo-Ionisation

Die Wahrscheinlichkeit der Absorption, also des Übergangs zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$, wird entsprechend „Fermis Goldener Regel No. 2“ der Störungstheorie für kleine zeitabhängige Störungen $V(t)$ angenähert. Sie ist proportional zur Zustandsdichte ρ und dem mittleren Quadrat der Überlappungsintegrale der beteiligten Wellenfunktionen und der Störung. [56]

$$I_{if} \sim \rho \cdot \left| \langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_i \rangle \right|^2$$

2. Transport des Elektrons zur Oberfläche

Während der Migration durch die Probe kann es zu Wechselwirkungen mit Atomrümpfen und vor allem anderen Elektronen kommen. Elastische Wechselwirkungen können zu Beugung führen, und gezielte winkelhabhängige Messungen geben dabei zusätzliche Strukturinformationen (Röntgen-Photoemissions-Diffraktometrie XPD). Inelastische Wechselwirkungen führen zu Energieverlusten, wie z.B. bei Shake-up-Signalen, und zu Sekundärelektronen. Mit dem Transport zur Oberfläche ist auch ein wichtiges Merkmal der Photoemission, nämlich die Oberflächenempfindlichkeit verbunden, die später genau besprochen wird.

3. Durchtritt durch die Oberfläche

Zuletzt muß das Elektron aus dem inneren Potential im Stoff zum Potential außerhalb des Stoffs übergehen und dabei die Potentialbarriere an der Oberfläche überwinden. Das Dreistufenmodell nimmt einige Vereinfachungen vor, die Annahme eines Ortes bei der Absorption widerspricht strenggenommen der Heisenbergschen Unschärfelerlation, und die Energieverluste von inelastisch gestreuten Elektronen lassen sich nicht rein auf die zweite Stufe beschränken. Dennoch ist das Modell gut geeignet, verschiedene Merkmale zu erklären. [57]

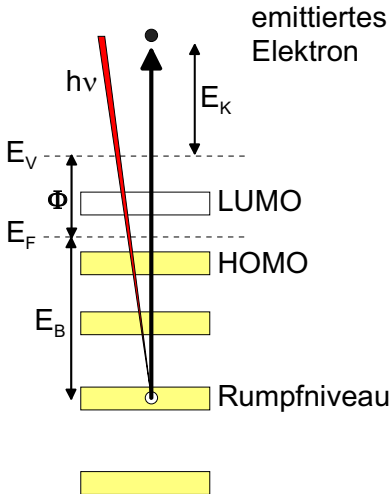


Abb. 7: Prinzip der Photoemission. Die Anregungsenergie vom Licht wird – nach Abzug der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit in kinetische Energie des emittierten Elektrons umgesetzt.

Kinetische Energie und Bindungsenergie

Die Energie eines Elektrons hängt nur zunächst von der Energie des anregenden Photons ab, die durch Frequenz bzw. Wellenlänge als $h\nu$ gegeben ist. Die Energie, die nötig ist, das Elektron aus seinem Bindungszustand, sei es ein Atomorbital oder ein Molekülorbital oder Elektronengas, zu lösen, wird die Bindungsenergie E_B dieses Zustandes genannt. Das „freie“ Elektron kann bei ausreichender Energie die Probe verlassen, muß dazu aber die Austrittsarbeit Φ überwinden. Diese ist als die Differenz zwischen dem Fermi-Niveau E_F und dem Potential im wechselwirkungsfreien Raum außerhalb der Probe, der Vakuumniveau E_V , definiert.

$$\Phi = E_V - E_F$$

Die verbleibende Energie besitzt das Elektron als kinetische Energie E_K , mit der sich das freie Elektron nun durch den Raum bewegen kann.

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi$$

Die Bindungsenergie ist, wie schon erwähnt, von der chemischen Umgebung abhängig. Die Einflüsse werden in Grundzustands- und Endzustands-Beiträge unterteilt. Die Grundzustandsbeiträge sind der chemische Zustand des Atoms, also die effektive Ladungsverteilung und der sogenannte Madelung-Term, also die Summe der Potentiale durch benachbarte und entfernte Ladungen. z.B. in einem Kristall. Die Endzustand-Beiträge, auch Relaxations-Beiträge genannt, sind energetische Beiträge die durch die Reaktion der Umgebung oder des Atoms selbst auf die Ionisation die Energie

des Photoelektrons verändern. In einer – stark vereinfachten – Näherung kann mit Pauling-Ladungen, der formalen Ladung, die einem Atom in der chemischen Bindung bleibt, der chemische Einfluß auf die Bindungsenergie abgeschätzt werden.

Messung

Zur Messung werden die kinetischen Energien der emittierten Elektronen mittels elektrischer Felder gebremst oder beschleunigt, so daß sie einen Energiefilter passieren können. Der verbreitetste Aufbau dafür ist ein hemisphärischer Elektronenanalysator, bei dem die Elektronen nach abbildenden und fokussierenden Feld-Elementen auf halbkreisförmigen Bahnen an den Detektor geführt werden. Elektronen, die langsamer oder schneller als die sogenannte Passenenergie sind, werden zu stark oder zu schwach abgelenkt und gelangen nicht in den Detektor. Mit modernen Geräten lassen sich dabei Energieauflösungen von besser als 2 meV realisieren. [58, 59] Die Detektion der Elektronen erfolgt mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher, manche Geräte sind auch mit sogenannten channel plates ausgerüstet, einer Detektorplatte mit vielen Detektor-Kanälen. Dadurch werden verschiedene Arten von abbildender Detektion möglich, je nach den elektronen-optischen Möglichkeiten des Analysators winkeldispersive oder energiedispersive (s. a. Kap. 6) oder orts aufgelöste Messungen (Photo-Emissions-Elektronen-Mikroskopie PEEM). Andere Konstruktionen sind Sektorfeld-Analysatoren, Zylinder-Spiegel-Analysatoren oder Toroid-Analysatoren.

Oberflächenempfindlichkeit

Eine ganz grundlegende Eigenschaft der Photoemissions-Spektroskopie ist ihre hohe Oberflächen-Empfindlichkeit. Die Eindringtiefe der üblichen Röntgen- oder UV-Strahlung beträgt etliche Mikrometer, die Austrittsreichweite der Elektronen ist aber durch Streuprozesse sehr klein. Abb. 8 zeigt die mittlere inelastische freie Weglänge λ emittierter Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie bzw. Geschwindigkeit. Elastische Streuungen sind dabei nicht berücksichtigt. Die Form der Kurve zeigt, daß besonders schnelle Elektronen (wie in einem Transmissions-Elektronenmikroskop) und besonders langsame Elektronen weite Wege stoßfrei zurücklegen können. Die prinzipielle Form der Kurve ist immer ähnlich, der genaue Verlauf ist vom der Art und Dichte des durchlaufenen Materials abhängig. Neben Sammlungen empirischer Daten [60] auch theoretische Modell und Berechnungen für diese Größe [61-65] Die mittleren freien Weglängen liegen im Bereich weniger

Nanometer. Die Größe $3 \cdot \lambda$ wird die Informationstiefe genannt, 95% aller detektierter Elektronen eines Signals bei einer bestimmten kinetischen Energie stammen aus dieser Tiefe. Deswegen liefert die Photoemissions-Spektroskopie Informationen von der Oberfläche.

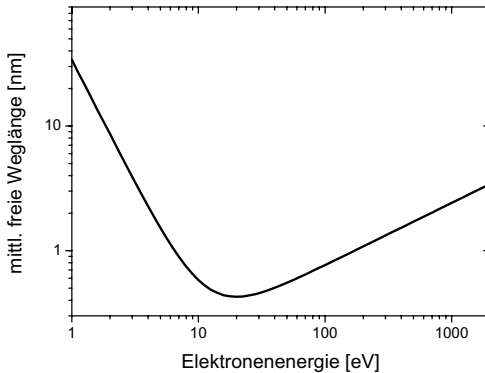


Abb. 8: Inelastische mittlere freie Weglänge am Beispiel von Phthalocyaninen mit einer Dichte von $1,45 \text{ g/cm}^2$, entsprechend dem Modell von Seah und Dench für organische Materialien [60]

Die kinetische Energie ist entsprechend der photoelektrischen Gleichung

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi$$

von der Anregungsenergie $h\nu$ abhängig. Diese ist durch die Art der Strahlungsquelle gegeben. Im Labor sind Röntgenröhren mit Aluminium- und Magnesium-Anoden weitverbreitet, diese liefern Al K_{α} -Strahlung mit 1486,6 eV und einer intrinsischen Linienbreite von 0,7 eV bzw. Mg K_{α} -Strahlung einer Energie von 1253,6 eV und einer intrinsischen Linienbreite von 0,6 eV. Quellen mit höherer Energie sind auch verfügbar. Die größere Informationstiefe wird dabei durch größere Linienbreiten, also schlechtere Auflösungen und geringere Wirkungsquerschnitte der Photoionisation erkauft. Durch Monochromatisierung, z.B. mit einem Quarz-Sektorspiegel, ist es möglich, Al K_{α} -Strahlung mit einer Linienbreite hinunter bis zu $\sim 0,35 \text{ eV}$ auf eine Probe zu bringen.

Spektroskopie der Rumpfniveau-Elektronen (XPS)

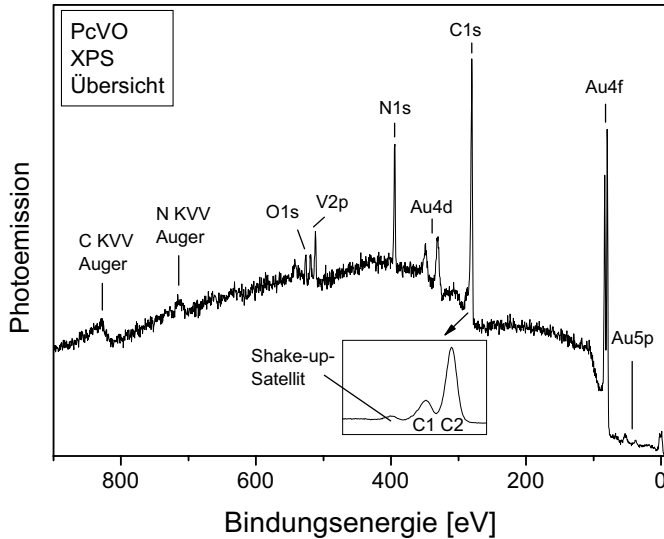


Abb. 9: Übersichts-XPS-Spektrum von Vanadyl-Phthaocyanin auf Gold. Das eingefügte Diagramm zeigt ein feinaufgelöstes Spektrum der C1s-Rumpfniveaus mit chemisch verschiedenen Komponenten und Shake-up-Satellit.

Abb.9 zeigt ein typisches Photoemissions-Spektrum von Vanadyl-Phthalocyanin auf Gold. Der Meßbereich ist von einer Bindungsenergie 900 eV bis 0 eV eingestellt. Die Anregungsenergie beträgt 1100 eV. Die Rumpfniveau-Linien von Gold, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Vanadium sind gekennzeichnet. Wasserstoff ist mit der Methode nicht detektierbar. Am Beispiel des C1s-Spektrums im eingefügten Bild ist die chemische Aufspaltung zwischen zwei verschiedenen Kohlenstoff-Komponenten gezeigt.

An den Au4f- oder Au4d-Signalen ist auch sehr gut die Spin-Bahn-Aufspaltung zu erkennen. Atomorbitale mit Nebenquantenzahlen $l > 0$, also p-, d-, f-Orbitale besitzen wegen der Kopplung des Spins mit dem Bahndrehimpuls je nach Gleich- oder Gegenrichtung zwei energetisch verschiedene Elektronen. Die Besetzungsverhältnisse

entsprechen dabei den Multiplizitäten des Gesamtdrehimpulses j , der sich entsprechend der Russell-Saunders-Kopplung aus sich aus Bahndrehimpuls l und Spin s addiert. Neben den Photoemissions-Hauptlinien können auch Nebenlinien auftreten, die durch Energieverluste der Elektronen bei der Emission entstehen, Am Beispiel des C1s-Signals in Abb. 9 ist auch ein Shake-Up-Satellit zu sehen, ~ 3 eV neben dem Hauptsignal. Dieser entsteht dadurch, daß ein Teil der Energie an ein anderes Elektron abgegeben wird, das gleichzeitig dadurch eine Anregung ohne Emission (in diesem Fall ein HOMO-LUMO-Übergang) erfährt. Der Satellit erscheint bei einer höheren Bindungsenergie, weil er eine verringerte kinetische Energie hat. Es gibt auch Shake-off-Satelliten, bei denen eine zusätzliche Emission stattfindet, und Plasmonen-Signale, bei denen Energie an ein Plasmon, eine kollektive Elektronenschwingung übertragen wurde. Satelliten-Signale gibt es auch auf der Seite höherer kinetischer Energie. Das Anodenmaterial in einer Röntgenquelle emittiert beim Beschuß mit Elektronen nicht nur elektromagnetische Strahlung einer einzigen Energie. Im Anodenmaterial können auch Elektronenübergänge mit höherer Energie erfolgen, allerdings mit deutlich geringerer Intensität. Diese Anteile von Strahlung mit etwas höherer Energie machen sich als Anregungs-Satelliten im Spektrum bemerkbar. Sie stellen das gesamte Spektrum noch einmal dar, mit etwas verschobener Energielage, deutlich geringerer Intensität und etwas größerer Linienbreite. Grundsätzlich dasselbe geschieht, wenn die Röntgen-Anode kontaminiert ist, und es erscheint ein zusätzliches verschobenes Spektrum mit einer völlig anderen Anregungsenergie. Die Verwendung einer Quelle mit Monochromator beseitigt die Anregungssatelliten. Zur Energiekalibrierung werden Materialien mit bekannter Bindungsenergie als Referenz verwendet, sehr häufig Gold, Silber und Kupfer.

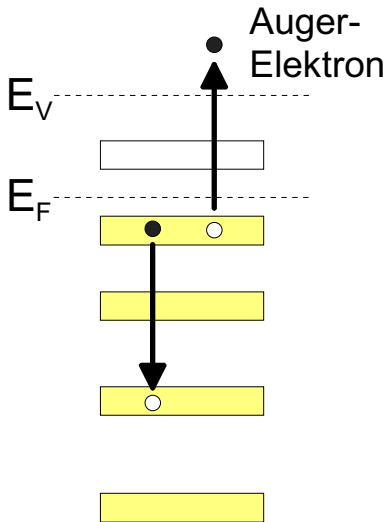


Abb. 10: Schematischer Auger-Prozess. Infolge der Photoemission entstandene Löcher werden mit Elektronen aus höherliegenden Niveaus gefüllt werden, die Energie dazu wird auf ein anderes Elektron übertragen, daß dadurch wiederum emittiert wird.

Neben den Photoemissions-Signalen können auch Auger-Signale im Spektrum auftreten. Der Auger-Prozess tritt als Folgeprozess der Photoemission auf. Nach erfolgter Photoemission ist im entsprechenden Rumpfniveau ein Loch vorhanden. Dieses kann durch Elektronen aus einem höherliegenden Niveau aufgefüllt werden. Dabei wird die Differenz der Bindungsenergien frei. Diese Energie kann – beim Auger-Prozess – auf ein anderes Elektron übertragen werden, das dann wieder emittiert wird. Diese Energie kann auch – überwiegend bei schweren Elementen – in Form von Strahlung wieder abgegeben werden. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist nicht von der gewählten Anregungsenergie abhängig, deswegen werden diese auf einer Bindungsenergie-Skala an verschiedenen Stellen im Spektrum abgebildet.

Spektroskopie der Valenzband-Elektronen

Für die Spektroskopie im Valenzbandbereich hat sich die Verwendung von Edelgas-Entladungslampen verbreitet, die gängigste Quelle ist eine Helium-Entladungslampe. Mittels Hochspannung wird darin ein Plasma gezündet, und es werden laufend He-Atome im angeregten Zustand erzeugt. Die Abregung erfolgt durch die Emission der sogenannten He-I-Strahlung mit einer Energie von 21,22 eV. Bei geeigneter Wahl des Drucks ist auch ein bedeutender Anteil an angeregtem ionisiertem Helium vorhanden und es wird He-II-Strahlung mit 40,8 eV erzeugt. Auch hier gibt es Strahlungsanteile mit etwas höherer Energie, die im Spektrum zu Satelliten führen.

Abb. 11 zeigt ein Valenzbandspektrum einer Schicht von PcH₂ auf Gold. An der energetischen Oberkante, bei 0 eV, ist der höchste besetzte Zustand der Probe zu sehen. Die Eigenschaft von Metallen, daß zwischen den höchsten gebundenen Elektronen und den niedrigsten ungebundenen Elektronen keine energetische Lücke existiert, bedingt auch, daß der höchste besetzte Zustand, das Fermi-Niveau, bei einer Bindungsenergie von 0 eV liegt. Bei der dargestellten Schichtdicke sind Strukturen der Aufdampfschicht und des Substrates zu sehen. Unterhalb des Fermi-Niveaus sind Signale der Molekül-Orbitale zu sehen, das HOMO bei ~1,4 eV, das HOMO-1 bei ~3,5 eV und weitere Molekülorbitale. Zur Energiekalibrierung wird die Fermikante eines Metalls auf genau 0 eV gesetzt.

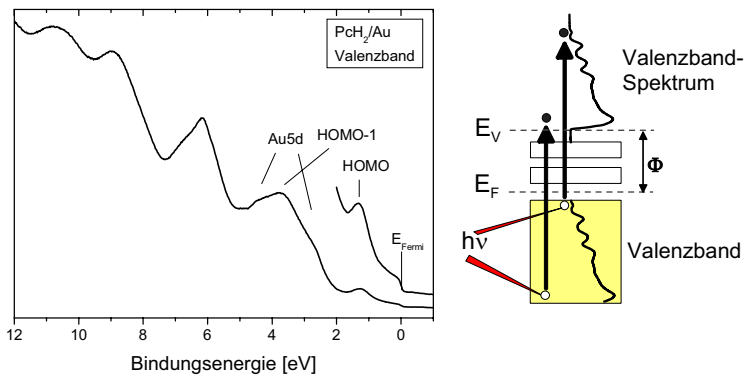


Abb. 11: Valenzbandspektrum von PcH₂ auf Gold. Bei der vorliegenden Schichtdicke sind Strukturen des Goldsubstrats und der Phthalocyanin-Aufdampfschicht enthalten. Der Bereich nahe der Fermikante (0 eV) ist vergrößert abgebildet. Im Schema rechts ist die Austrittsarbeit durch die langsamsten emittierten Elektronen als „Beginn“ des Spektrums gegeben.

Bestimmung der Austrittsarbeit

Mittels UPS kann auch die Austrittsarbeit einer Probe bestimmt werden. Die langsamsten emittierten Elektronen, die es gerade geschafft haben, die Austrittsarbeit zu überwinden, besitzen eine kinetische Energie von 0 eV. Bei bekannter Anregungsenergie und der mit Bezug auf das Fermi-Niveau gegebenen Bindungsenergie läßt sich als Differenz dieser beiden Werte die Austrittsarbeit der Probe bestimmen.

$$F = h\nu - E_B$$

Um die Kante mit den langsamsten emittierten Elektronen, den sogenannten Cutoff, besser abzubilden, wird eine kleine negative Spannung an die Probe angelegt, zwischen 4 V und 10 V, die die emittierten Elektronen zusätzlich beschleunigt. Dadurch gelangen mehr dieser Elektronen in den Analysator, und die Einsatzkante wird schärfer abgebildet.

Grundsätzlich ist allen Formen der Photoemissions-Spektroskopie gemein, daß Strahlungsquellen wie Röntgenröhren und die Analysentechnik nur bei Drücken unterhalb 10^{-8} mbar sinnvoll zu betreiben sind. Ebenso ist für die Qualität von Oberflächen ein niedriger Druck notwendig, da sogar bei 10^{-8} mbar eine Oberfläche in einem Zeitraum von etwa 10 Minuten von genug Restgas-Partikeln getroffen wird, um sie vollständig zu bedecken. In diesem Zeitraum kann also eine Untersuchung der Oberfläche mittels Photoemissions-Spektroskopie durch Kontamination aus dem Raum gestört werden. Deswegen wird grundsätzlich bei Oberflächen-analytischen Experimenten mit diesen Methoden ein Druck von 10^{-10} mbar in der Experimentierkammer angestrebt.

Auswertung

Zur Auswertung und Beschreibung von Detail-Spektren wurden rechnergestützt gefaltete Gauß- und Lorentzkurven an die Meßkurven angepaßt. [66] Dadurch wird die Trennung eines Signals in mehrere übereinanderliegende Anteile, deren quantitative Auswertung, sowie die Bestimmung genauer Energielagen erleichtert.

Photoemission mit Synchrotron-Strahlung

Mit Synchrotron-Strahlung, die zuerst nur ein „Nebenprodukt“ an Teilchenbeschleunigern für Kollisions-Experimente war, steht an entsprechenden Anlagen Röntgenstrahlung mit hoher Intensität, guter Energieauflösung und vor allem mit variabler Energie zur Verfügung. Synchrotron-Strahlung entsteht dort, wo schnelle Elektronen von ihrer Bahn abgelenkt werden und breitet sich in der Richtung der ursprünglichen Elektronenbewegung aus. In einer Synchrotron-Anlage werden Elektronen beschleunigt und dann in einen Speicherring injiziert. Darin werden sie von starken Magnetfeldern an einzelnen Stellen abgelenkt, so daß sich insgesamt eine geschlossene Ringbahn ergibt. An den einzelnen Ablenkmagneten wird die entstandene Strahlung monochromatisiert, gebündelt und zum eigentlichen Experiment geleitet. Je

nach experimentellem Bedarf kann Synchrotron-Strahlung vom Infrarot-Bereich für Schwingungs-Spektroskopie über Weichröntgen-Strahlung für Photoemission oder Röntgenabsorption bis zu harter Röntgenstrahlung für Diffraktometrie bereitgestellt werden. Neben herkömmlichen Ablenkmagneten gibt es auch sogenannte Wiggler, die in gerade Teilstücke des Speicherrings eingebaut werden, in denen mit abwechselnden Magnetfeldern die Elektronen auf eine Wellenbahn gezwungen werden, so daß quasi mehrere Ablenk-Magnete zusammengefaßt werden. Eine Weiterentwicklung davon sind Undulatoren (von engl. to undulate: wallen, wogen, Wellen werfen) in denen die Wellenlänge der Elektronenbahn so angepaßt ist, daß die Strahlungspakete aus den einzelnen Wellen miteinander konstruktiv interferieren. Durch Resonanzverstärkung kann eine um Größenordnungen höhere Intensität bei besserer Auflösung und geringerem Strahldurchmesser erreicht werden.

Die Verwendung von Synchrotron-Strahlung für Photoemissions-Messungen ermöglicht die Anpassung der Anregungsenergie. Dadurch können gezielt Auger-Elektronen im Spektrum verschoben oder die Oberflächenempfindlichkeit angepaßt werden. (vgl. Abb. 8) Wegen dieser Eigenschaft wird auf von SXPS (Surface XPS) gesprochen. Andere Bedeutung dieser Abkürzung sind auch „Soft X-Ray Photoemission“ oder „Synchrotron based Photoemission Spectroscopy“. [67]

Resonante Photoemissions-Spektroskopie

Durch die durchstimmbare Photonen-Energie wird eine weitere besondere Art der Photoemissions-Spektroskopie ermöglicht, resonante Valenzband-Spektroskopie. Bei der gezielten Anregung mit Energie, die einen elektronischen Übergang aus Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände ermöglicht, entsteht ein Rumpfniveau-Loch, das in Folge über zwei verschiedene Zerfallskanäle aufgefüllt werden kann.

Beim „Spectator“-Zerfall wird – analog zum Auger-Prozeß – ein Elektron aus dem Valenzband übertragen, und ein zweites wird durch die freiwerdende Energie emittiert. Der Endzustand, ein Zustand mit zwei Valenzband-Löchern, unterscheidet sich von dem beim Auger-Prozeß durch das Elektron im LUMO. Die Energie des Spectator-Signals unterscheidet sich deswegen von Auger-Signalen durch den „Spectator shift“ [68, 69]

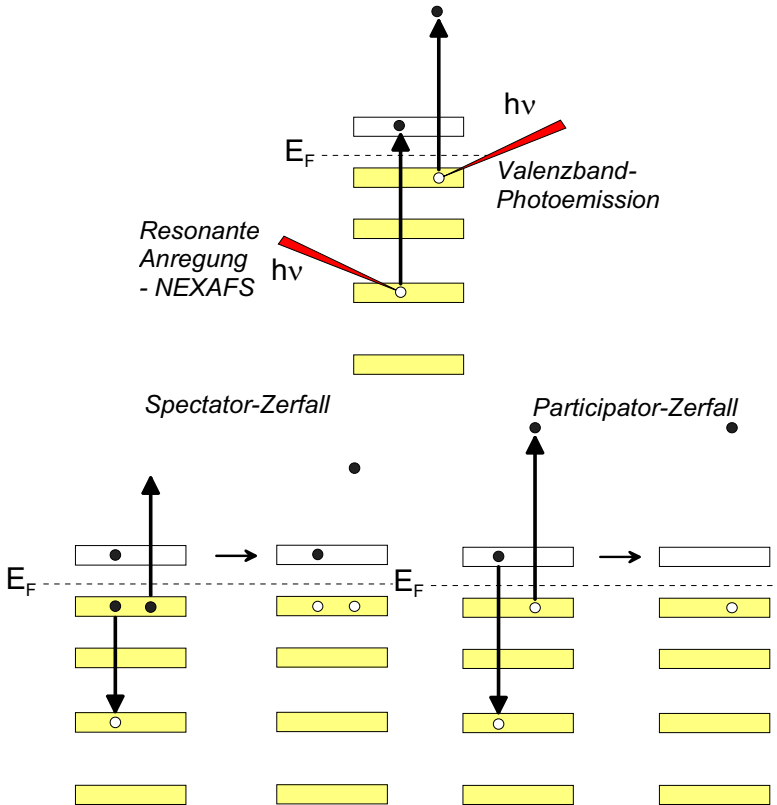


Abb. 12: Schematische Darstellung der Prozesse bei der resonanten Photoemission. Die Energie des Photons kann neben konventioneller Valenzband-Photoemission auch einen elektronischen Übergang in ein unbesetztes Niveau anregen. Das entstandene Loch kann aus dem Valenzband (Spectator-Zerfall) oder durch Rückfall des angeregten Elektrons (Participant-Zerfall) wieder aufgefüllt werden.

Beim „Participant“-Zerfall fällt das zuvor angeregte Elektron wieder in das Rumpfniveau zurück, und die freiwerdende Energie wird auf ein Elektron aus dem Valenzband übertragen, das daraufhin emittiert wird. In der Bilanz hat das emittierte Elektron dieselbe kinetische Energie wie ein konventionell emittiertes – die Energie wurde in der Anregung quasi zwischengespeichert. Es kommt also zu einer Verstärkung des entsprechenden Valenzband-Signals der Photoemission. Mit dieser Methode können die Beiträge bestimmter chemisch verschiedener Spezies eines Elements zum Valenzband ermittelt werden. [70-72] Bedingt durch die Lebensdauer des angeregten Zustands und die Möglichkeit des angeregten Elektrons, auch aus dem Molekül entfernt

zu werden, z.B. in ein metallisches Substrat, kann Dynamik dieser Ladungstransfers untersucht werden (core hole clock spectroscopy). [73-75]. Bei polarisierter Anregung können auch Aussagen über die Orientierung der Moleküle getroffen werden. (s. Kap. 6).

Experimentelle Bedingungen

Die dargestellten XPS-Spektren wurden mit einer monochromatisierten Al-K_α-Quelle (SPECS Focus 500) und einem hemisphärischen Elektronen-Analysator (SPECS Phoibos 100 und SPECS Phoibos 150) bei Energie-Auflösungen von ~0,45 eV aufgenommen. (Kap. 4, 5)

Die UPS-Spektren wurden mit einer He-Lampe (Leybold UVS10/S35 und SPECS UVS300) und den oben genannten Analysator-Modellen bei einer Energieauflösung von 100 meV aufgenommen. (Kap. 4, 5)

Die XPS-Spektren mit Synchrotronstrahlung der Anströmquelle Karlsruhe (ANKA) wurden mit einem hemisphärischen Elektronen-Analysator (SCIENTA SES2002) einer Energieauflösung von 100 meV aufgezeichnet. (Kap 3)

Die XPS-Spektren mit Synchrotronstrahlung des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY II) wurden mit einem hemisphärischen Elektronen-Analysator (SCIENTA R4000) bei einer Energieauflösung von 40 meV aufgezeichnet. (Kap 3, 6)

Die Basisdrücke in den verwendeten Geräten betrug stets weniger als 1×10^{-9} mbar.

2.2 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie

Analog zur Absorption im optischen Energiebereich kann auch mit Röntgenstrahlung Absorptionsspektroskopie betrieben werden. Durch den verfügbaren höheren Energiebereich sind dabei natürlich andere Informationen zu spektroskopieren. Die Spektroskopie der Feinstruktur im Bereich der Absorptionskanten wird NEXAFS-Spektroskopie (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) genannt. Andere übliche Bezeichnung sind auch „X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy“ (XANES) oder allgemeiner „X-Ray Absorption Spectroscopy“ (XAS). Im allgemeinen hat sich – obwohl die gleiche Technik bezeichnet wird – bei Festkörpern und anorganischen Komplexen der zweite und in Verbindung mit Oberflächen der erste Name durchgesetzt. [76]

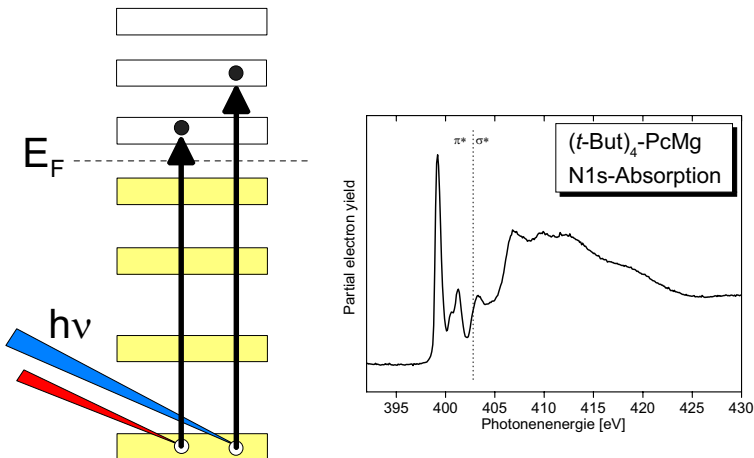


Abb. 13: Durch Absorption von Röntgenstrahlung werden Elektronen aus Rumpfniveaus, z.B. N1s oder C1s, in unbesetzte Zustände angeregt (rechts). Im NEXAFS Spektrum von $(t\text{-Butyl})_4\text{-PcMg}$ sind die scharfen N1s $\rightarrow\pi^*$ -Übergänge unterhalb und die breiteren N1s $\rightarrow\sigma^*$ -Übergänge oberhalb von 403 eV gut zu unterscheiden.

Der übliche Bereich der sogenannten Weichröntgenstrahlung von 100 eV bis 1500 eV deckt die Bindungsenergien von den höherliegenden Rumpfniveaus der meisten Elemente ab. Mit der geeigneten Energie werden Elektronen aus diesen Rumpfniveaus in Niveaus des Leitungsbandes oder in unbesetzte nichtbindende Molekülorbitale darüber angeregt. Ein prinzipieller Unterschied zur optischen Spektroskopie besteht in den anderen dabei erzeugten Loch-Zuständen. Das Loch im Rumpfniveau ist am

Atomrumpf lokalisiert, während das entstandene Loch im Valenzband (bei der optischen Spektroskopie) aus einem ausgedehnten Molekülorbital stammt und damit über einen großen Teil des Moleküls delokalisiert wenn das zunächst gebildete Frenkel-Exciton auseinanderdriftet. [77]

Entspricht die Photonenenergie einer für einen Übergang geeigneten Resonanzenergie, tritt eine Kante im Absorptionsspektrum auf. Oberhalb reicht die Photonenenergie bereits aus, um diese Elektronen zu emittieren. Dadurch kommt die grundsätzliche Struktur einer Absorptions-*Kante* (mit einem Bereich ohne Absorptionen vor und einem Bereich mit Absorptionen nach der entsprechenden Energie) zustande. Der hierbei interessierende Bereich der Kante ist der feiner strukturierte Resonanzbereich von etwa 30 eV Breite. Unterhalb der Ionisationsschwelle werden scharfe Übergänge von besetzten Zuständen (z.B. C1s, N1s...) in unbesetzte Zustände (LUMO, LUMO+1,...) spektroskopiert. Oberhalb der Ionisationsschwelle befinden sich angeregte Elektronen von der energetischen Betrachtung her prinzipiell schon im Kontinuum und sind aus dem bestrahlten Material emittiert. Da sich das angeregte Elektron noch im Material befindet, genau genommen am Ort des Rumpfniveaus, und kann dort in *unbesetzte Zustände im Kontinuum* angeregt werden. Wegen der sehr viel kürzeren Lebensdauer dieses Zustands, der sehr schnell zur Emission weiterführt, sind diese Zustände stark verbreitert. Neben der energetischen Betrachtung der Absorptionen ist besonders ihre Polarisationsabhängigkeit von Bedeutung, wie später ausführlich beschrieben, Einige hundert Elektronenvolt oberhalb der Absorptionskante finden sich weitere Strukturen, die durch Interferenz der emittierten Elektronen von benachbarten Atomen entstehen. Aus diesem Teil des Spektrums können durch Fourier-Transformation die Abstände zu benachbarten Streuzentren, also den nächsten Atomrümpfen ermittelt werden. Da diese Interferenzen im erweiterten Bereich der Absorptionskante zu finden sind, heißt diese Methode EXAFS (extended x-ray absorption fine structure).

Allen Varianten der Röntgenabsorption ist gemein, daß die Photonenenergie während der Messung durchgestimmt wird, so daß monochromatisierte kontinuierliche Röntgenstrahlung von ausreichender Intensität benötigt wird. Diese steht heute in Form von Synchrotronstrahlung an Elektronenspeicherringen zur Verfügung, war vor der Entwicklung dieser Systeme aber nur als Röntgenbremsstrahlung mit weit geringerer Intensität zu erhalten. Die NEXAFS-Spektroskopie wurde durch Joachim Stöhr begründet und entwickelt. [76]

Theoretische Beschreibung der NEXAFS-Spektroskopie

Die Energien der Rumpfniveaus verschiedener Elemente liegen meist weit auseinander, und die Energien der Leitungsband-Niveaus oder der unbesetzten Molekülorbitalen verhältnismäßig dicht zusammen. Deshalb erhält man aus jeder Absorptionskante elementspezifische Informationen. Die jeweiligen Kanten werden nach den Schalen der Rumpfniveaus, aus denen Elektronen angeregt werden, K-Kanten, L-Kanten etc. oder nach den Bezeichnungen für die entsprechenden Rumpforbitale 1s-Kanten, 2s-Kanten etc. genannt.

Die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang in der Röntgenabsorption läßt sich nach Enrico Fermis „Goldener Regel No. 2“ der Störungstheorie für kleine zeitabhängige Störungen $V(t)$ sinnvoll annähern. [56] Die mittlere Übergangsrate zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$, und damit die beobachtete Linienintensität I_{if} ist proportional zum Matrixelement des Störoperators:

$$I_{if} \sim \left| \langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_i \rangle \right|^2$$

Der Störoperator bei einfallender elektromagnetischer Strahlung ist durch den Elektrischen Feldvektor am Ort der Anregung gegeben.

$$I_{if} \sim \left| \langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \left| \langle \Psi_f | \underline{E} \cdot \underline{\mu} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \left| \langle f | \underline{E} \cdot \underline{r} | i \rangle \right|^2$$

mit \underline{r} als Ortsvektor des angeregten Elektrons.

Im folgenden sollen vor allem die geometrischen Konsequenzen und ihre Bedeutung für die Untersuchung molekularer Orientierungen betrachtet werden. Für linear polarisierte Strahlung läßt sich der elektrische Feldvektor \underline{E} vor das Integral ziehen, er verhält sich ungerade bezüglich Inversionssymmetrie.

$$I_{if} \sim \left| \underline{E} \cdot \langle f | \underline{r} | i \rangle \right|^2$$

Für den einfachen Fall von Anregungen aus der 1s-Schale wird der Grundzustand $|i\rangle$ durch das kugelsymmetrische 1s-Orbital charakterisiert und verhält sich gerade bezüglich Inversionssymmetrie.

$$|i\rangle = |1s\rangle = R_{1s}(r)$$

mit $R_{1s}(r)$ als radialer Atomwellenfunktion.

Der Endzustand $|f\rangle$ wird nach der LCAO-Methode (wieder für den Fall von organischen Molekülen mit Atomen der ersten und zweiten Periode) durch

Linearkombination der obersten Atomorbitale, für Atome der zweiten Periode also 2s- und 2p-Orbitale, charakterisiert:

$$|f\rangle = a|2s\rangle + b|2p_x\rangle + c|2p_y\rangle + d|2p_z\rangle$$

In Polarkoordinaten lassen sich die Orbitalvektoren auch folgendermaßen schreiben:

$$|f\rangle = aR_{2s}(r) + bR_{2p}\sin(\theta)\cos(\phi) + cR_{2p}(r)\sin(\theta)\sin(\phi) + dR_{2p}(r)\cos(\theta)$$

$$|f\rangle = a \cdot R_{2s}(r) + R_{2p}(r) \cdot (b \cdot \sin(\theta)\cos(\phi) + c \cdot \sin(\theta)\sin(\phi) + d \cdot \cos(\theta))$$

a, b, c, d sind die Koeffizienten für die Linearkombination und $R_{2s}(r)$ und $R_{2p}(r)$ die radialen Atomwellenfunktionen. Das Maximum von $|f\rangle$ weist jeweils in Richtung eines der drei 2p-Orbitale.

Mit $\underline{Q} = b \cdot \underline{e}_x + c \cdot \underline{e}_y + d \cdot \underline{e}_z$ als Richtungsvektor für das Übergangsmoment, ausgedrückt als Linearkombination der Einheits-Basisvektoren $\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z$, und der Darstellung des Ortsvektors des angeregten Elektron ebenfalls in Polarkoordinaten $\underline{r} = r((\sin(\theta)\cos(\phi) \cdot \underline{e}_x + \sin(\theta)\sin(\phi) \cdot \underline{e}_y + \cos(\theta) \cdot \underline{e}_z)$

kann das Matrixelement in einen reinen Radialteil und einen Vektorteil gliedern. Mit dem Radialteil als $R = \int R_{1s}(r)R_{2p}(r)r^3 dr$ wird

$$\langle f|\underline{r}|i\rangle = R \frac{4\pi}{3} (b \cdot \underline{e}_x + c \cdot \underline{e}_y + d \cdot \underline{e}_z) = R \frac{4\pi}{3} \cdot \underline{Q}$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt damit:

$$I_{if} \sim |E \cdot \langle f|\underline{r}|i\rangle|^2 = R \frac{4\pi}{3} |E \cdot \underline{Q}|^2$$

und ist damit proportional zum Skalarprodukt zwischen dem elektrischen Feldvektor und dem Richtungsvektor des Endzustands.

Polarisations- und Winkel-Abhängigkeit

Für die Messung bedeutet das, daß mit linear polarisierter Strahlung bei geordneten Proben eine Abhängigkeit vom Polarwinkel zu beobachten ist. Notwendig ist dabei eine Unterscheidung zwischen den möglichen Richtungen von \underline{Q} . Für Moleküle mit planar konjugierten π -Systemen ist dies verhältnismäßig einfach. Die chemischen σ -Bindungen im Molekül werden durch die sp^2 -Hybrid-Orbitale realisiert, gemischt aus 2s, 2p_x und 2p_y, und die π -Bindungen durch 2p_z-Orbitale der beteiligten Kohlenstoff- und Hetero-Atome. Schon aus einer einfachen energetischen Betrachtung nach der

Hückel-Näherung zeigt, daß die bindenden π -Molekülorbitale energetisch höher als die bindenden σ -MOs, und die antibindenden π^* -MOs energetisch niedriger als die entsprechenden antibindenden σ^* -MOs.

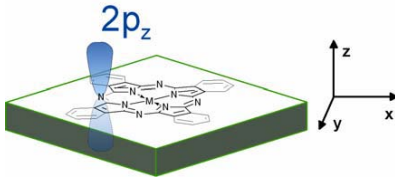


Abb. 14: Richtungs-Konvention für die Beschreibung der NEXAFS-Übergänge am Phthalocyanin-Molekül. Die z-Richtung mit den $2p_z$ -Orbitalen weist aus der Molekülebene heraus.

Die spektroskopischen Übergänge können also energetisch unterschieden werden. Die σ^* -Übergänge sind x-y-polarisiert, und die π^* -Übergänge sind z-polarisiert. Die z-Achse zeigt dabei aus der Ebene des π -Systems heraus. Mit diesen Zusammenhängen ist es einfach möglich, anhand des Dichroismus von NEXAFS-Spektren im linear polarisierten Röntgenstrahl die Orientierung eines Moleküls gegenüber der Einfallsebene des Lichts zu ermitteln. [76]

Eine weitere Bedeutung des Ortsvektors \underline{r} als Bestandteil des Übergangsdipolmoments besteht in der Atomselektivität. Das angeregte Elektron ist durch den tiefen Bindungszustand im $1s$ -Orbital (oder auch in anderen Rumpfniveaus) stark an den Atomkern gebunden und damit dort lokalisiert. Die Röntgenabsorption findet also nur an genau dem Atom statt, zu dem das Elektron gehört. Infolgedessen bildet die Absorption die unbesetzten Zustände *am Ort des zugehörigen Atoms* ab. Durch die Wahl des Energiebereichs kann also eine Element-Selektivität erreicht werden, mit deren Hilfe u. a. auch lokale Unterschiede der unbesetzten Zustände innerhalb eines Moleküls abgebildet werden können. Die Selektivität dieser Methode geht noch weiter: Chemisch unterscheidbare (im Sinne der Bindungsenergie) Atome führen zu verschiedenen Spektren-Anteilen. [76, 78]

Bei den untersuchten Phthalocyaninen gestaltet sich wegen dieser beiden Aspekte die Untersuchung der molekularen Orientierung besonders einfach.

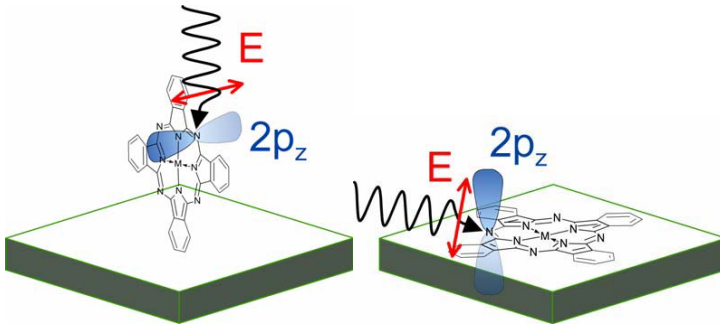


Abb. 15: Winkelabhängigkeit der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Absorption: Bei linear polarisierter Röntgenstrahlung zeigen stehende Moleküle maximale Absorption, wenn sie senkrecht von der Strahlung getroffen werden (links), und liegende Moleküle, wenn sie streifend von der Strahlung getroffen werden (rechts). Die $2p_z$ -Orbitale weisen jeweils in dieselbe Richtung wie der elektrische Feldvektor.

Die Existenz von Stickstoff im Phthalocyanin-Molekül ermöglicht auch die Verwendung der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Diese sind einfacher zu interpretieren als die entsprechenden Kohlenstoff-Spektren, da die ohnehin nur 2 chemisch verschiedenen Stickstoff-Spezies im typischen Phthalocyanin energetisch entartet sind. Das Absorptionsspektrum hat damit – energetisch gesehen – nur einen Grundzustand. In den entsprechenden Kohlenstoff-Spektren sind ggf. doppelte oder zusätzliche Strukturen zu beobachten. Es existieren mindestens zwei energetisch unterscheidbare Grundzustände, gegeben durch die zwei $C1s$ -Signale innerhalb des planaren π -konjugierten Grundgerüsts im XPS, s. Abb. 9). Damit sind auch mehrere $C1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in das gleiche unbesetzte Niveau möglich, und das Spektrum ist aus mehreren Einzelspektren mit einer Energieverschiebung zusammengesetzt, entsprechend der Differenz der Rumpfniveaus. [80] Aliphatische Seitenketten, die nicht in derselben Ebene wie das Grundgerüst des Phthalocyanin-Moleküls liegen, können die Interpretation von Kohlenstoff-NEXAFS-Spektren zusätzlich erschweren, da sie zusätzliche Signale im σ^* -Bereich mit einer anderen Geometrie erzeugen. Da alle Stickstoffatome Teil des π -konjugierten aromatischen Systems sind, und bei den verwendeten Molekülen kein Seitenketten-Stickstoff vorhanden war, wurde die geometrische Analyse im wesentlichen anhand der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge durchgeführt. Der energetische Unterschied zwischen den $N1s \rightarrow \pi^*$ - und $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen erlaubt eine eindeutige Trennung, und so kann durch Integration des entsprechenden spektralen Bereichs ein Maß für die Intensität den Übergangs bestimmt werden.

Aus

$$I_{if} \sim |\underline{E} \cdot \underline{Q}|^2$$

ergeben sich mit der Beschreibung von \underline{Q} durch den Polarwinkel der Molekülebenen-Normale („Verkipfungswinkel“) α und den molekularen Azimutwinkel ϕ und mit dem Polarwinkel θ der Röntgenstrahlung („Polarwinkel“, senkrecht zum elektrischen Feldvektor \underline{E}) auf der Probe folgende Zusammenhänge für die spektralen Anteile

$$I^p \sim \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + 2 \sin \theta \cos \alpha \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

für den p-polarisierten Anteil und

$$I^s \sim \sin^2 \alpha \sin^2 \phi$$

für den s-polarisierten Anteil der Röntgenstrahlung.

Bei Mittelung über alle möglichen Azimutwinkel werden $\cos^2 \phi$ und $\sin^2 \phi$ zu 0,5, und $\cos \phi$ zu 0. Die Terme für die Intensitäten vereinfachen sich zu

$$I^p \sim \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \quad \text{und}$$

$$I^s \sim \frac{1}{2} \sin^2 \alpha$$

Die Gesamtintensität der Absorption ist

$$I \sim P I^p + (1-P) I^s = P \cdot \left(\frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha + \cos^2 \theta \cos^2 \alpha \right) + (1-P) \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \alpha$$

mit P als Polarisationsgrad.

Im Fall ideal linear polarisierter Röntgenstrahlung ($P=1$) vereinfacht sich dieser Zusammenhang zu

$$I \sim \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha + \cos^2 \theta \cos^2 \alpha$$

Bei liegenden Molekülen ($\alpha=0^\circ$) ist die Intensität der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei streifendem Einfall der Strahlung ($\theta \rightarrow 0^\circ$) maximal und bei senkrechtem Einfall ($\theta=90^\circ$) minimal. Bei senkrecht stehenden Molekülen ($\alpha=90^\circ$) ist die Intensität bei streifendem Einfall der Strahlung ($\theta \rightarrow 0^\circ$) minimal und bei senkrechtem Einfall ($\theta=90^\circ$) maximal. Für Verkipfungswinkel zwischen 0° und 90° ist der Dichroismus weniger deutlich und fällt für den „magischen Winkel“ von $54,7^\circ$ ganz weg. [76] Eine ausführliche Diskussion der Winkel-Abhängigkeit und der Bestimmung von Verkipfungswinkeln daraus erfolgt in Kapitel 3 anhand von gemessenen Spektren.

Quantitative Bestimmung der molekularen Orientierung

Die molekulare Orientierung wird in dieser Arbeit bewußt nicht detailliert quantitativ behandelt. Prinzipiell ist es möglich, bei bekanntem Polarisationsgrad der anregenden Strahlung und bekannter Geometrie des Experiments aus dem gemessenen Dichroismus der Röntgenabsorption einen mittleren Verkippungswinkel der Moleküle gegen die Oberfläche zu berechnen.

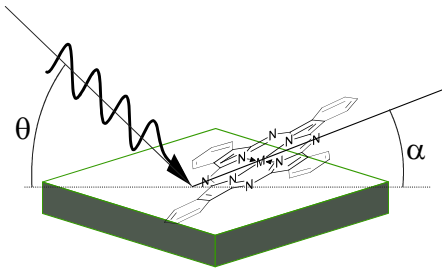


Abb. 16: Polarwinkel θ der einfallenden Strahlung und Verkippungswinkel α der Moleküle bei der Bestimmung mit NEXAFS-Spektroskopie.

Die Abhängigkeit der Absorptions-Intensitäten wird allgemein durch

$$I \sim P(\sin^2 \alpha \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \alpha \cos^2 \theta) + (1 - P) \sin^2 \alpha$$

beschrieben, dabei sind P der Polarisationsgrad und θ der Polarwinkel der Strahlung, und α ist der gesuchte molekulare Verkippungs-Winkel. Für Polarisationsgrade nahe 1, wie zum Beispiel an Undulator-Quellen möglich, fällt der zweite Term weg, und übrig bleibt

$$I \sim (\sin^2 \alpha \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \alpha \cos^2 \theta).$$

Der Dichroismus verschwindet, wenn α dem magischen Winkel von $54,7^\circ$ nahekommt. Für eine Bestimmung von α wird zweckmäßigerweise eine Kurve von $I = f(\alpha)$ für die Winkel θ an die experimentell bestimmten Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge angepaßt. Eine erste Unsicherheit dabei ist der Polarisationsgrad. Geringe schleichende Veränderungen an den röntgen-optischen Bauteilen eines Synchrotron-Strahlrohrs können hier durchaus schon für Fehler von einigen Prozent verantwortlich sein. Ebenso gab es während einiger Experimente durch einen Defekt in einigen Bahnkorrektur-Bauteilen der Synchrotronstrahlungsquelle eine Taumelbewegung der Elektronenbahn im Speicherring. Diese hatte zur Folge, daß am Strahlrohr, wo die NEXAFS-Messungen stattfanden, der Polarisationsgrad mit einer Periode von wenigen Stunden um einige

Prozent oszillierte. Diese beiden Unsicherheits-Quellen konnten und können allgemein nicht genau bestimmt und kompensiert werden.

Eine weitere, intrinsische Unsicherheit bei dieser Vorgehensweise liegt in der elektronischen Struktur der unbesetzten Zustände von Phthalocyanin-Molekülen selbst. In mehreren Arbeiten wurde sehr häufig eine intensitätsschwache Absorption bei ~ 398 eV bei Monolagen auf einkristallinen Substraten beobachtet, auch bei sehr deutlichem Dichroismus der $N1s-\pi^*$ - und $N1s-\sigma^*$ -Übergänge. Sie liegt mitten im energetischen Bereich der π^* -Absorptionen, zeigt aber in-plane-Polarisation. [43, 44, 79, 80] DFT-Rechnungen zur $Cu2p$ -Absorptionskante und $N1s$ -Absorptionskante von $PcCu$ bestätigen die Existenz einer σ^* -Absorption in diesem Energiebereich, die durch eine Überlappung der $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale der Pyrrol-Stickstoffatome mit leeren $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Zentralatoms zustande kommt. [80-82]. Dieser Beitrag kann ebenso die Berechnung von molekularen Verkippungswinkeln verfälschen.

Als dritter Einfluß kommen die Ausmaße des detektierten Probenvolumens – sowohl in lateraler Richtung als auch in der Probentiefe – zu dieser Betrachtung hinzu. Wie in Kapitel 2.1 auch bereits thematisiert wurde, können die Moleküle, die einen Beitrag zum erhaltenen Spektrum liefern, in verschiedenen Bereichen einer Probe sein, sowohl in lateraler als auch in vertikaler Richtung. Handelt es sich nicht um eine sehr perfekte Probe mit weitreichender Fernordnung, beinhaltet das Spektrum Informationen über mehrere Domänen. Diese müssen nicht grundsätzlich verschiedene Orientierung zeigen, aber geringe Abweichungen voneinander tragen zur Ungenauigkeit des Gesamtsignals bei. Und insbesondere bei der Existenz von verschieden orientierten Lagen, wie beim System $PcCu$ /Goldfolie ist ein mittlerer Verkippungswinkel von geringer Bedeutung.

Aus der Beziehung zwischen spektralem Dichroismus und molekularem Verkippungswinkel (bei einem Polarisationsgrad von 1)

$$I \sim (\sin^2 \alpha \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \alpha \cos^2 \theta)$$

läßt sich durch Einsetzen der extremen Werte für den Polarwinkel θ folgender einfacher Zusammenhang ableiten:

$$I_{\parallel} \sim 2 \cos^2 \alpha \quad \text{für streifenden Strahl-Einfall}$$

$$I_{\perp} \sim \sin^2 \alpha \quad \text{für senkrechten Strahl-Einfall}$$

Nach Umformung ergibt sich aus dem Verhältnis dieser Intensitäten für den mittleren molekularen Verkippungswinkel

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{\sin^2 \alpha}{2 \cos^2 \alpha} = \frac{1}{2} \tan^2 \alpha$$

$$\alpha = \arctan \left(\sqrt{2 \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}} \right)$$

Eine Auftragung des Verkipfungswinkels gegen die Intensitäts-Verhältnisse zwischen den π^* -Absorptionen bei senkrechtem und bei streifendem Strahleinfall ist in Abb. 17 dargestellt. Aus dieser Auftragung wird sofort deutlich, daß schon geringe systematische Fehler zu sehr großen Fehlern beim Verkipfungswinkel führen können. Das nicht π^* -polarisierte Signal bei ~ 398 eV täuscht bei undifferenzierter Betrachtung einen Fehler von etwa 20° vor. [80, 83, 84]

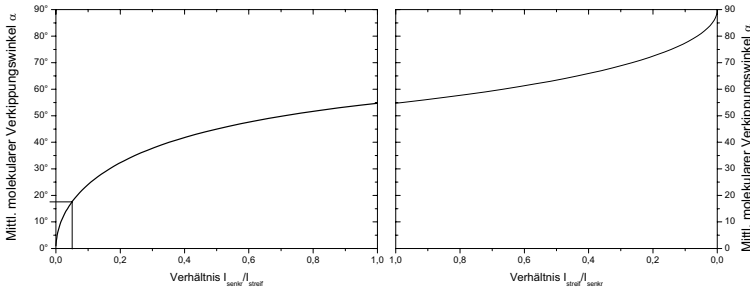


Abb. 17: Mittlerer Verkipfungswinkel adsorbierter Moleküle als Funktion des Verhältnisses der N1s- π^* -Intensitäten bei streifendem und senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlung unter idealen Bedingungen. Der linke Zweig gilt für größere Intensitäten bei streifendem Strahleinfall, der rechte Zweig für größere Intensitäten bei senkrechtem Strahleinfall. Bereits eine Abweichung von den idealen experimentellen Bedingungen in der Größe von 5% kann einen Verkipfungswinkel von $\sim 18^\circ$ vortäuschen.

Detektionsmethoden

Eine Detektion der transmittierten Strahlung ist im Allgemeinen nicht möglich, da die üblichen Proben entweder selbst zu dick oder in Form von Dünnschichten auf einem nicht-transparenten Substrat (z.B. Goldfolie) vorliegen. Die Röntgenstrahlung im interessierenden Energie-Bereich kann Substrat, Probenträger und Mechanik nicht durchdringen. Deswegen wird die Absorption indirekt gemessen. Eine Ausnahme stellt nur eine neuere Entwicklung, die Raster-Röntgentransmissions-Mikroskopie (SXTM für scanning x-ray transmission microscopy) dar. Fortschritte auf dem Gebiet der

Röntgenoptik erlauben die Konstruktion von Kondensorlinen, mit denen weiche Röntgenstrahlung auf einen ~ 50 nm großen Fleck auf der Probe fokussiert werden kann. Mit einem Fenster aus 100 nm starkem Si_3N_4 als Substrat und einer dahinter platzierten Photodiode als Detektor kann so rasternd die Absorption der Röntgenstrahlung *in Transmission* direkt bestimmt werden. Ein Nachteil ist dabei die Beschränkung auf sehr wenige Substrate, die außerdem äußerst dünn hergestellt werden müssen. [85]

Konventionelle NEXAFS-Spektren werden nach vier möglichen Detektionsprinzipien aufgezeichnet. Dazu werden zwei Folgeprozesse der Röntgenabsorption ausgenutzt: Röntgen-Fluoreszenz und Sekundärelektronen-Emission.

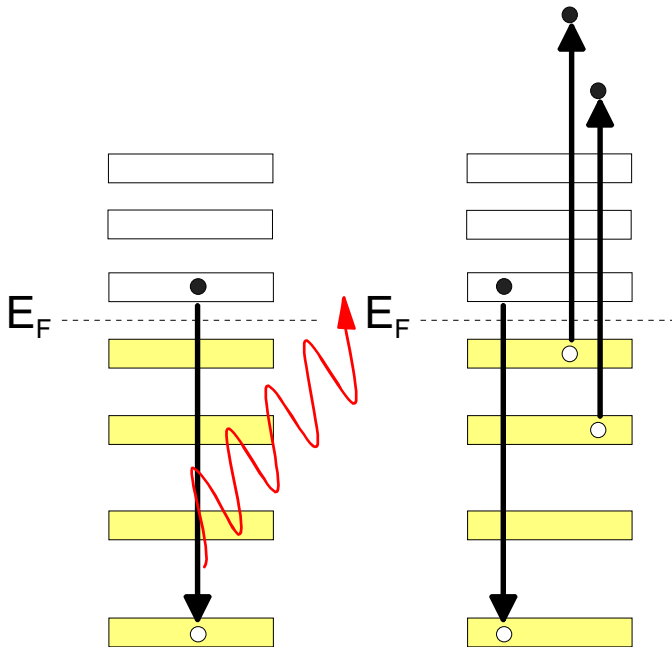


Abb. 18: Folgeprozesse der Röntgenabsorption: Bei der Relaxation des angeregten Zustandes wird die Energie entweder wieder als Photon frei, und die Probe fluoresziert (links), oder die Energie geht auf ein anderes Elektron aus höherem Niveau über, das dadurch emittiert wird (rechts).

Wenn der angeregte Zustand, der durch die Absorption entstanden ist, wieder relaxiert, kann die Energie wieder an ein Photon abgegeben werden. Für die Messung der Fluoreszenz-Ausbeute (FY – fluorescence yield) wird ein geeigneter Photodetektor benötigt. Im Allgemeinen sind die Signale verhältnismäßig schwach, da nur ein kleiner Raumwinkel erfaßt werden kann und die Fluoreszenz immer mit der Photoemission

konkurriert. Generell ist bei schweren Elementen die Fluoreszenz stärker ausgeprägt, und bei leichten Elementen die Emission eines Elektrons. Ein Hauptmerkmal dieser Detektionsmethode ist die große Informationstiefe, denn die Reichweite der Fluoreszenz-Strahlung ist um mehrere Größenordnungen höher als die von emittierten Elektronen.

Für Elemente der 2. Periode wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, also für die wichtigsten Bausteine organischer Moleküle, ist der andere Folgeprozeß, die Emission eines Elektrons wichtiger.

Hier gibt es drei verschiedene Detektionsmethoden:

- Im Total Electron Yield-Modus (TEY) werden alle emittierten Elektronen ermittelt und als Signal verwertet. Entweder werden die emittierten Elektronen mit einem Vervielfacher aufgefangen, dabei wird natürlich nur ein Teil des gesamten Raumwinkels erfaßt. Alternativ – mit sehr viel weniger Aufwand – werden die emittierten Elektronen direkt erfaßt, sondern die Elektronen, die die verbleibende negative Ladung wieder kompensieren, also der Probenstrom. Das Signal enthält einen großen Anteil an langsamen Elektronen, die aus tieferen Schichten der Probe emittiert wurden und durch inelastische Stöße Energie verloren haben. (vgl. Abb. 19) Es ist deswegen zwar prinzipiell rauscharm, aber wenig oberflächenempfindlich und durch niedriges Signal-Untergrund-Verhältnis geprägt. Wegen der Einfachheit wird der Probenstrom üblicherweise immer parallel zu den anderen Methoden mitgemessen.

- Im Partial Electron Yield-Modus (PEY) werden nur emittierte Elektronen detektiert, und dabei werden langsame Elektronen, gezielt ausgeblendet. Dies wird durch ein bremsendes elektrisches Feld bewerkstelligt, das den austretenden Elektronen entgegengerichtet ist. Vor dem Detektor (ein Elektronen-Vervielfacher, der selbst auf positivem Potential liegt) sind dazu zwei elektrische Gitter angebracht, zwischen denen eine wählbare Spannung angelegt wird. Üblich ist eine Spannung von 50-100 V unterhalb der entsprechenden Bindungsenergie der interessierenden Rumpfelektronen. Die langsamen Elektronen, die dadurch ausgeblendet werden, stammen zu einem hohen Anteil aus größerer Probentiefe und aus den besetzten Zuständen von Elementen mit geringerer Bindungsenergie. (s. Abb 19) Dadurch wird diese Methode sehr oberflächenempfindlich und elementspezifisch, unter Inkaufnahme des Intensitätsverlusts durch den begrenzten erfassbaren Raumwinkel. Sie stellt meist auch einen gut und einfach zugänglichen Kompromiß zwischen Total-Yield-Messungen und Auger Electron Yield-Messungen dar.

- Im Auger Electron Yield-Modus (AEY) werden gezielt nur Auger-Elektronen erfaßt, deren Emission die direkte Folge der Röntgenabsorption darstellt. Dazu ist aber ein Detektionssystem notwendig, das ein Energiefenster von nur wenigen Elektronenvolt erfassen und synchron mit der Energie der Röntgenstrahlung verschieben kann, also im üblichen einen Elektronenanalysator, wie für XPS-Messungen, der zusätzlich mit der sich ändernden Photonenergie synchronisiert werden muß. Damit kann gezielt eine einzige Auger-Linie erfaßt werden, andere Linien und die inelastisch gestreuten Sekundärelektronen werden ausgeblendet. Diese Methode ist noch oberflächenempfindlicher als die Partial-Yield-Detektion und liefert wegen der gegebenen Element-Spezifizität ein hohes Signal-Untergrund-Verhältnis. Wegen der Ausblendung der langsameren Elektronen (die auch Informationen liefern) und dem detektorseitig sehr kleinen erfaßbaren Raumwinkel leidet die Güte des Signals, und das Signal-Rausch-Verhältnis ist relativ schlecht.

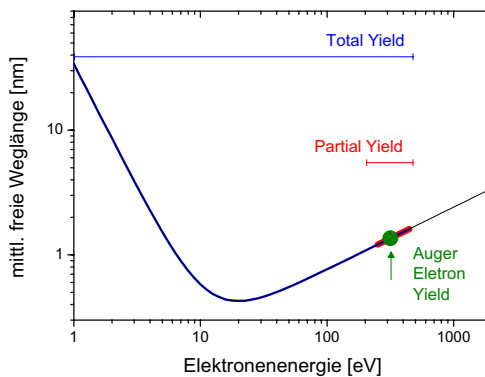


Abb. 19: Die inelastische freie Weglänge von Total-Yield-, Partial-Yield- und Auger-Yield-Elektronen im Vergleich. (berechnet für organische Stoffe mit $\rho=1,45 \text{ g/cm}^2$ [60]) Bei den beiden letzten Methoden wird das Gros der emittierten Elektronen mit geringen Energien ausgeblendet. Damit steigt die Oberflächenempfindlichkeit.

Experimentelle Bedingungen

Ein Teil der NEXAFS-Messungen in dieser Arbeit wurden an der Undulator-Beamline UE52-PGM des Berliner Elektronen-Speicherrings für Synchrotron-Strahlung BESSY II (Kap. 3.3, 3.4 und Kap 6.) durchgeführt. Die Energie-Auflösung dieser Beamline wurde auf $\sim 80 \text{ meV}$ bei einem Polarisationsgrad von $\sim 99\%$ für diese Messungen

eingestellt. Der Durchmesser des Röntgenstrahls auf der Probe betrug etwa 100 μm . Für Partial-Electron-Yield-Messungen wurde eine Vorspannung von 360 V angelegt.

Ein anderer Teil der NEXAFS-Messungen wurde an der Beamline WERA (Weich-Röntgen-Anlage) der Angströmquelle Karlsruhe ANKA (Kap. 3.5, 3.6 und Kap 4) durchgeführt. Die Energie-Auflösung dieser Beamline wurde auf ~ 100 meV bei einem Polarisationsgrad von $\sim 95\%$ für diese Messungen eingestellt. Der Durchmesser des Röntgenstrahls auf der Probe betrug etwa 900 μm . Für Partial-Electron-Yield-Messungen wurde eine Vorspannung von 280 V angelegt.

2.3 Die Kelvinschwinger-Methode

Mit der Schwingkondensator-Methode ist es möglich, Austrittsarbeiten zu bestimmen, ohne dabei die untersuchten Proben zu bestrahlen. Sie geht auf Sir William Thompson, den 1. Baron von Largs, Lord Kelvin, zurück, der neben der Entdeckung des Joule-Thompson-Effekts und etlicher anderer Erfindungen auch die Messung relativer Austrittsarbeiten mit einer Schwingkondensator-Anordnung im Jahr 1898 – theoretisch – beschrieb [86]. Realisiert wurde diese Methode dennoch erst 1932 von Zisman [87]. Die heutigen Möglichkeiten moderner elektronischer Regelkreise erlauben es, die mitunter sehr kleinen auftretenden Verschiebestrome trotz störender Außeneinflüsse zu messen und auszugleichen. (s. u.)

Auf diese Weise können Austrittsarbeiten in Relation zur Austrittsarbeit der Sonde bestimmt werden. Für absolute Austrittsarbeiten ist eine Referenzierung gegen eine Probe mit bekannter absoluter Austrittsarbeit notwendig. [88, 89]

Die beiden prinzipiellen Unterschiede zur Bestimmung der Austrittsarbeit mittels UV-Photoelektronenspektroskopie bestehen in den relativen Werten, die erhalten werden, und in der Abwesenheit von Strahlung. Mit geringem Aufwand kann auch die Exposition mit sichtbarem Licht größtenteils vermieden werden.

Kontaktspannung

Die Bestimmung der Austrittsarbeit beruht auf ihrem Zusammenhang mit der Kontaktspannung. Treten zwei Materialien mit verschiedenen Austrittsarbeiten und ausreichenden Elektronendichten im Valenzband in Kontakt, so kommt es zu einer Angleichung der jeweiligen Fermi-Energien und damit zu einer Verschiebung der Vakuumniveaus. Der damit verbundene Transport von Ladungen am Kontakt von einem in das andere Material führt zu einer nach außen wirkenden makroskopischen Spannung. Diese Kontaktspannung entspricht genau der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Materialien. Ihre Temperaturabhängigkeit wird bei geeigneten Kombinationen (z.B. Ni/CrNi oder Pt/PtRh) zur Messung der Temperatur ausgenutzt.

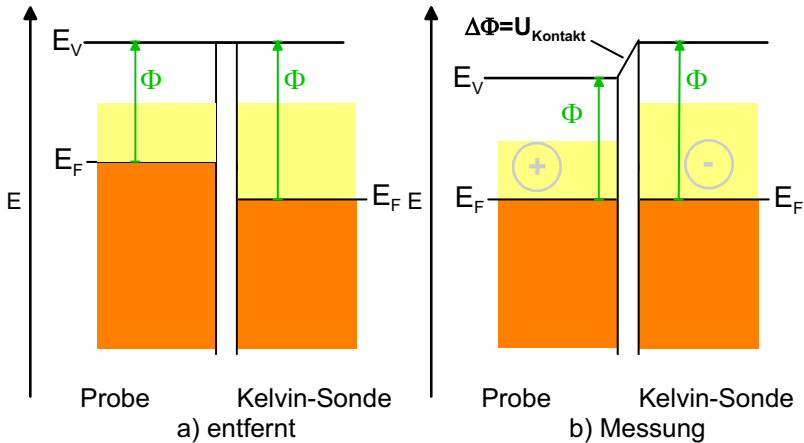


Abb. 20: Schematische Darstellung der Valenzbänder von Probe und Kelvinschwinger-Material: a) Die zwei (elektrisch leitfähigen) Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ sind ohne Kontakt elektrisch neutral. b) Werden beide Materialien kontaktiert, gleichen sich die Fermi-Niveaus gegenseitig an, indem Elektronen verschoben werden, es kommt zu einer Kontaktspannung. Diese Kontaktspannung kann durch eine extern angelegte Spannung ausgeglichen werden, die betragsmäßig der Kontaktspannung entspricht.

Schwingkondensator und Verschiebestrom

Kann diese Kontaktspannung experimentell bestimmt werden, ist auch die relative Austrittsarbeit bekannt. Dies gelingt beim Kelvin-Schwinger durch die Anordnung von Probe und Kelvin-Sonde als oszillierender Kondensator. Die Sonde befindet sich dabei etwa 0,5-1 mm über der Probe und ist rückseitig durch die Steuerelektronik (Hochfrequenz-Amperemeter und selbstregelnde stabilisierte Spannungsquelle) mit der Probe elektrisch verbunden. In der Bilanz besteht in dem System die Kontaktspannung zwischen Probe und Kelvin-Sonde. Diese wird durch einen Piezo-Kristall in Schwingungen versetzt. Dadurch wird die experimentelle Anordnung zu einem schwingenden Plattenkondensator – mit Probe und Sonde als Platten – mit oszillierender Kapazität C dar.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d_0 \sin \omega t}$$

A und d_0 sind dabei die geometrischen Parameter des Plattenkondensators in Ruheposition. Befindet sich Ladung auf dem Kondensator, muß das System die sich ständig verändernde Kapazität durch die Verschiebung von Ladung ausgleichen. Bei einer von Null verschiedenen Kontaktspannung kann dieser mit derselben Frequenz der

mechanischen Schwingung oszillierende Verschiebestrom gemessen werden. Im Stromkreis mit ohmschem und kapazitivem Widerstand ist dieser

$$I(t) = \frac{U}{R} e^{-\frac{t}{RC}} = \frac{U}{R} e^{-\frac{t d_0}{R \epsilon_0 \epsilon_r AC} \sin \alpha t} = \frac{U}{R} e^{-\frac{t}{RC_0} \sin \omega t}$$

Die Spannung ist dabei durch die Kontaktspannung gegeben, und der exponentielle Teil beschreibt den Kurvenverlauf. Je größer die Kontaktspannung, desto größer sind zu verschiebende Ladung und damit die Amplitude des Verschiebestroms. Für die eigentliche Messung wird nun der Verschiebestrom durch Anlegen einer Gegenspannung auf Null geregelt.

$$I(t) = \frac{(U_K - U_G)}{R} e^{-\frac{t}{RC_0} \sin \omega t}$$

Wenn die Gegenspannung U_G die intrinsische Kontaktspannung U_K exakt kompensiert, wird der gesamte Term zu Null, und das System ist stromlos. Die angelegte Gegenspannung entspricht genau der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Kelvin-Sonden-Material.

Der beschriebene Mechanismus gilt streng genommen nur für Metalle mit hinreichend vielen Ladungsträgern, die die Angleichung der Fermi-Niveaus ermöglichen, und kann nicht ohne weitere Überlegungen auf Halbleiter oder sogar Isolatoren übertragen werden.

Ein Halbleiter ist durch seine Bandlücke und die –im Vergleich zu Metallen – geringere Ladungsträger-Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte charakterisiert. Da im Schwingkondensator ständig Ladungen verschoben werden, können bei der geringeren Leitfähigkeit Rest-Ladungen in der Probe verbleiben, die auch zur Bandverbiegung und Polarisation im Halbleiter/Isolator führen können. Makroskopisch betrachtet bildet sich ein kapazitiver Widerstand, der den Verschiebestrom verringert. Im stromlosen Zustand, also bei einer von außen angelegten Spannung, die die Differenz der Austrittsarbeiten exakt kompensiert, ist der Schwingkondensator auch ladungsfrei, und die beschriebenen Störungen treten nicht auf. [89, 90] In der Praxis bedeutet dies, daß in bestimmtem Rahmen auch bei Nichtmetallen eine Bestimmung der Austrittsarbeit möglich ist, aber mit geringerer Präzision, da die Meßgröße des elektronischen Regelkreises, der Verschiebestrom, tendenziell geringer ist. Notwendig ist, daß die

Ausgleichsspannung langsamer aufgebaut wird als der Ladungstransfer in der Probe stattfindet.

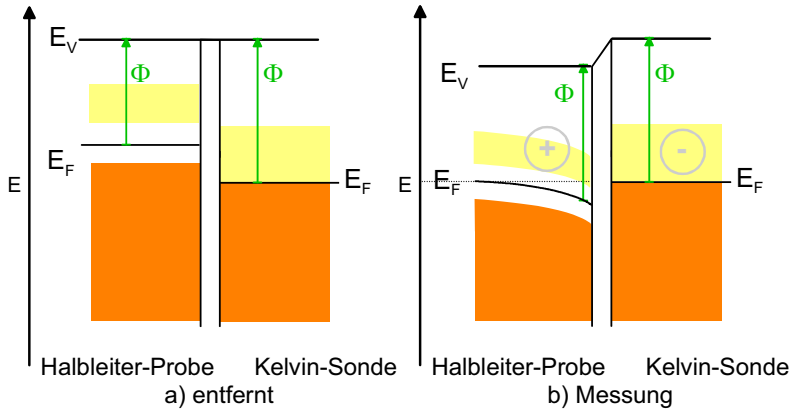


Abb. 21: Schematische Darstellung der Valenzbänder von halbleitender Probe und Kelvinschwinger-Material ohne Kontakt (a) und in Meßposition ohne äußere Ausgleichsspannung (b). Die Ladungsverschiebung kann bei nicht ausreichender Ladungsträger-Beweglichkeit oder -Dichte zu einem kapazitiven Widerstand führen. Die häufig geringe Amplitude des Verschiebestroms kann dann eine falsche Austrittsarbeit vortäuschen. Erst im stromlos geregelten Zustand ist der Schwingkondensator ladungsfrei, und die Ausgleichsspannung entspricht der tatsächlichen Differenz der Austrittsarbeiten. [89]

Aufbau eines Kelvin-Schwingkondensators

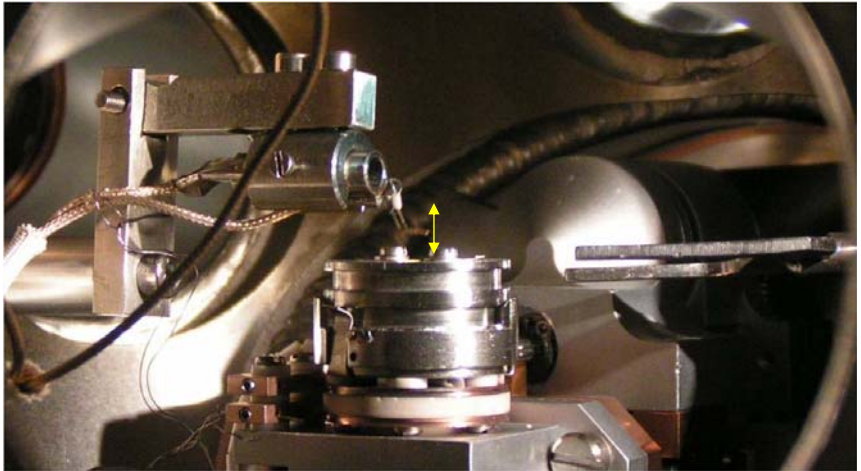


Abb. 22: Kelvinschwinger der Firma Besocke in Vakuumkammer, ausgeführt als fragiles Goldnetzchen (Bildmitte), das wenige Millimeter über dem Probenträger hängt. Das Netz, das links an einer Zunge aufgehängt ist, schwingt in dieser Anordnung auf und ab. Am rechten Bildrand ist die Transfergabel für den Transport der Probe in die Präparationsbereich der Apparatur zu sehen.

Der Kelvin-Schwingkondensator „Kelvin Probe S“ von Besocke Delta Phi GmbH besteht aus einer beweglichen Zunge aus Stahl, die mittels einer Piezo-Folie zum Schwingen angeregt wird („Cantilever“) und der am vorderen Ende angebrachten eigentlichen Sonde, eines feinmaschigen Goldnetzes von etwa 3x3 mm. [91] Die Sonde ist dabei von den anderen Teilen elektrisch isoliert und wird mit einem geschirmten Kabel mit der Steuerelektronik „Kelvin Probe 07“ verbunden. Über eine weitere geschirmte Zuführung wird die Piezo-Folie mit einer Rechteckspannung gespeist. Mittels Oszilloskop können diese Spannung und der Verschiebestrom im Schwingkondensator mitverfolgt werden. Die Steuerelektronik erlaubt es, manuell die Schwingungsamplitude und die Integrationszeit für die Nullstrom-Regelung anzupassen. Mittels Potentiometer kann die Gegenspannung auch manuell mit einer Schrittweite von 20 mV eingestellt werden, in der Praxis wird dazu aber der elektronische Regelkreis eingeschaltet.

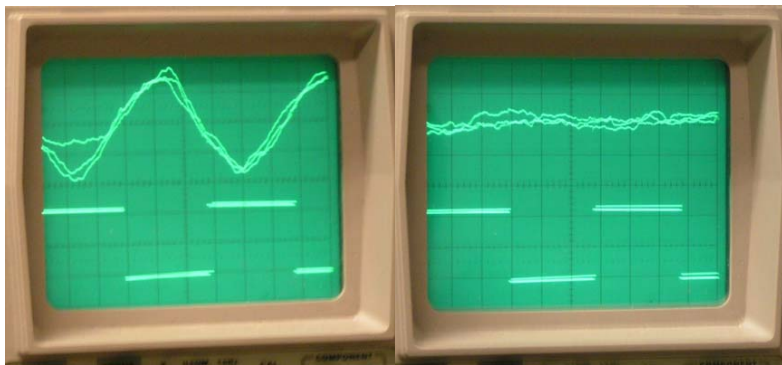


Abb. 23: Abbildung des Verschiebestroms zwischen Kondensator und Probe ohne Gegenspannung (links) und mit genau kompensierender Gegenspannung (rechts). Im unteren Bereich des Oszilloskops wird die Rechteckspannung zur Anregung des Piezo abgebildet.

Andere Hersteller realisieren den Kelvin-Schwingkondensator mit einer Metallscheibe auf einer langen Achse, die in Axialrichtung schwingt. [92]

Beim vorhandenen Aufbau hat es sich als günstiger herausgestellt, den Schwingkondensator ohne Frequenzbandfilter, der störende Schwingungen mit anderen Frequenzen unterdrückt zu betreiben. Trotz sorgfältiger Justierung auf die Eigenfrequenz des Schwingkondensators führte die Verwendung des Bandfilters zu einer instabilen Gegenspannung. Obwohl eine Turbomolekularpumpe im System, deren Vibrationen (Rotationsfrequenz von 1500 Hz) im Oszilloskop zu beobachten waren, und eine Drehschieberpumpe, zwar vibrationsarm angeschlossen, aber in räumlicher Nähe, die Verwendung des Frequenzbandfilters nahelegen, konnten reproduzierbare Ergebnisse nur ohne den Filter erzielt werden. Der Schwingkondensator, also Sonde und Probe waren in einer Ultrahochvakuum-Kammer untergebracht, damit eine OMBD-Präparation (s. Kap 2.4) der zu untersuchenden Filme möglich war. Hier war zunächst bei Durchführung der Piezo-Speisung und des Meßsignal in parallel verlaufenden Leitungen, wie in Abb. 24 dargestellt, durch denselben Flansch ein induziertes Signal zu messen.

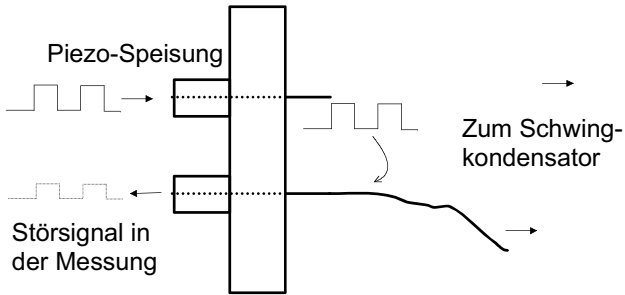


Abb. 24: Liegen die Kabeldurchführungen ins Vakuum für die Piezo-Speisung und die Messung zu nah beieinander, kann ein Übersprechen der Anregungs-Wechselspannung zu einem Störsignal führen.



Abb. 25: Elektrische Durchführung an Ultrahochvakuum-Flansch. Die zusätzliche Abschirmung der beiden Kabel mit luftseitigem BNC-Stecker durch ein Blech war noch nicht ausreichend, um das Übersprechen der Spannung für die Piezofolie (vorderes Kabel) auf die Signalleitung (hinteres Kabel) komplett zu verhindern.

Infolgedessen konnte die Regelelektronik bei immer weiter steigender Gegenspannung den Verschiebestrom nicht komplett ausregeln. Eine zusätzliche vakuumseitige Schirmung durch die Montage eines Trennblechs konnte das Übersprechen von der Piezo-Speisung nicht hinreichend unterdrücken. Erst die komplette räumliche Trennung

der beiden elektrischen Vakuum-Durchführungen konnte diese Störung beseitigen. Im verwendeten Aufbau konnte schließlich eine Meßgenauigkeit von ungefähr $\Delta=10$ meV für die Austrittsarbetsdifferenz erreicht werden. Für die Messung wird nur ein Zeitaufwand von wenigen Minuten benötigt.

2.4 Präparation der Dünnschichten

Für die Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächen-Eigenschaften ist nicht nur wegen der Meßmethoden ein sehr gutes Vakuum notwendig. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar wird eine Oberfläche in etwa 1000 Sekunden einer Teilchen-Dosis von 1 L (1 Langmuir) ausgesetzt. Dies bedeutet, daß in diesem Zeitrahmen die Oberfläche im Mittel von soviel Teilchen getroffen wird, daß sie mit einer Monolage an Fremtteilchen kontaminiert werden kann. Insbesondere bei Oberflächen, die atomar sauber präpariert wurden, kann davon ausgegangen werden, daß ein ankommendes Teilchen einen Adsorptionsplatz findet und auf der Oberfläche bleibt. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar muß also davon ausgegangen werden, daß eine frisch gereinigte Oberfläche im Rahmen dieses Zeitraums beschichtet und untersucht werden muß. Bei noch besserem Vakuum vergrößert sich dieser Zeitraum. Bei der Untersuchung von Schichten, die dicker als wenige Monolagen sind, ist diese Gefahr auch geringer, da keine atomar saubere Oberfläche mehr vorliegt, die leichter kontaminiert wird, und selbst eine kleine Kontamination gegenüber der Schichtdicke kaum ins Gewicht fällt.

Die Reinheitskontrolle wird mit Photoemissionsspektroskopie durchgeführt. Bei manchen Substraten, wie z.B. Gold wird auch mit UPS die Austrittsarbeit kontrolliert, da geringe Kontaminationen, die mittels XPS nicht mehr direkt detektierbar sind, sich immer noch auf die Austrittsarbeit auswirken können.

Reinigung der Substrate

Zur Reinigung von polykristallinen Substraten wie Goldfolie und Indium-Zinn-Oxid (ITO) wird neben der Reinigung mit Ethanol und Aceton im Ultraschallbad auch das sogenannte „Sputtern“, der Beschuß mit beschleunigten Argon-Ionen im Vakuum benutzt. Dadurch werden von der Oberfläche Atome abgetragen, und eine Reinigung bis hin zur Erfassungsgrenze der möglichen Kontaminationen ist möglich. Durch den Beschuß wird die Oberfläche allerdings stark aufgeraut, und mittels Tempern kann – wenn gewünscht – die Oberfläche im Anschluß etwas geglättet werden. Außerdem kann die Zusammensetzung von Oberflächen aus mehreren Elementen durch diese Prozedur verändert werden. (s. Kapitel 3.7)

Die verwendeten Goldfolien und ITO-Plättchen wurden bei Argon-Drücken von $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und Beschleunigungsspannungen zwischen 500 und 2000 V gereinigt. Bei Goldfolie wurde kontrolliert, ob eine Austrittsarbeit von 5,1-5,2 eV vorliegt.

Bei Siliziumoxid-Plättchen und teilweise auch ITO wurden bewußt auf diesen Schritt verzichtet und nur im Vakuum kurz auf 500°C geheizt, um sublimierbare Kontaminationen zu entfernen. Bei dieser Methode bleibt stets eine kleine Rest-Verunreinigung auf der Oberfläche.

Einkristalline Substrate benötigen eine sorgfältigere Reinigungsprozedur. Da durch Sputtern die eigentlich atomar glatte Oberfläche aufgeraut wird, muß sie wieder ausgeheilt werden. Dies geschieht im Allgemeinen durch genau definiertes Tempern. Die Vorbereitung eines Einkristalls besteht dann in mehreren abwechselnden Schritten Sputtern und Tempern. Die Struktur der Oberfläche kann auch mit Elektronenbeugung LEED (Low Energy Electron Diffraction) kontrolliert werden. Dabei werden Elektronen mit Energien von ~5 eV bis 200 eV auf einen Punkt der Probe fokussiert, und das zweidimensionale Beugungsmuster der zurückgestreuten Elektronen wird interpretiert. Dieses Beugungsmuster bildet reziprok die Oberflächen-Gitterstruktur der Probe ab. Manche Oberflächen bilden wegen der thermodynamisch höheren Stabilität eine Oberflächen-Rekonstruktion, so daß das Beugungsbild nicht immer die Gitterstruktur des Kristalls im Volumen abbildet.

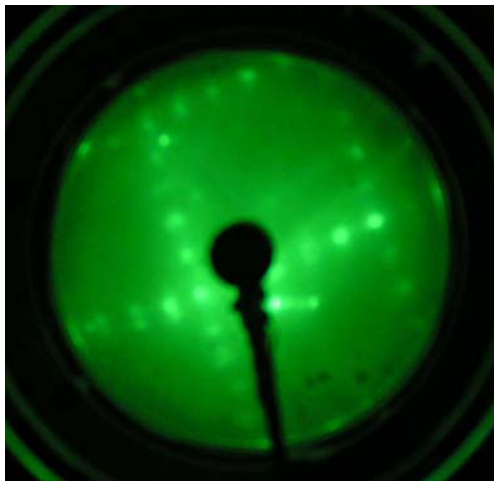


Abb. 26: LEED-Muster der (5x20)-Rekonstruktion der Gold(100)-Oberfläche.

Die verwendeten Gold(100)- und Gold(110)-Kristalle wurde jeweils mit 2000 eV gesputtert und anschließend schnell auf 550°C erhitzt und über einen Zeitraum von etwa 2 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine LEED-Abbildung der (5x20)-Rekonstruktion ist in Abb. 26 gezeigt. [93]

Titandioxid(110) wurde mit 500 eV gesputtert und anschließend 15 min bei 550°C getempert. [94]

Für Germanium-Sulfid wurde eine völlig andere Methode zur Vorbereitung der Oberfläche verwendet. Einkristallines Germaniumsulfid besteht aus einzelnen Lagen, die ähnlich wie im Graphit verhältnismäßig leicht von einander zu lösen sind. Hier wurde auf dem Kristall ein

Klebestreifen angebracht, der dann im Vakuum abgezogen wurde. Der Klebestreifen nimmt beim Ablösen einige Lagen des Materials mit und läßt große Flächen sauberen Germanium-Sulfids zurück.

Aufdampfen der Dünnschichten

Das Verfahren zur Präparation der Dünnschichten wird Organik-Molekularstrahl-Verdampfung OMBD (Organic Molecular Beam Deposition) genannt. Es beinhaltet neben der temperaturgeregelten Sublimierung des organischen Materials im Vakuum weitere Methoden zur Prozeßkontrolle.

Das zu sublimierende Material wird in einem Tiegel (aus Glas, Keramik oder Graphit) untergebracht und von außen mittels einer Widerstandsheizung auf Temperatur gebracht. zur besseren Verteilung der Wärme um den Tiegel besteht der Mantel des Verdampfers üblicherweise aus Stahl. Ein Thermokontakt, möglichst nah am Tiegel angebracht ermöglicht die Bestimmung der Temperatur. Um das verdampfende Material in einen möglichst gezielten Molekül-Strahl zu bringen wird der Tiegel schlank konstruiert oder ein beheiztes dünnes Rohr, ein sogenannter Kollimator, vor dem Tiegel angebracht. Diese Konstruktion wird Knudsen-Zelle genannt. Bei Hochtemperatur-Verdampfungen ist die Zelle durch zusätzliche Hitzeschilde nach außen abgeschirmt, die teilweise auch gekühlt werden. [95]

Schichtdickenbestimmung

Während der Verdampfung wird die Verdampfungsrate mittels einer Quarz-Mikrowaage mitverfolgt. Diese Mikrowaage basiert auf der von Sauerbrey beschriebenen Frequenz-Änderung eines Schwingquarzes durch Massenbelegung. [96, 97] Aus gegebenen Werten für die Dichte und das Schermodul des interessierenden Materials kann aus einer Frequenzverschiebung die auf den Quarz aufgedampfte Schichtdicke berechnet werden. Diese Berechnung enthält etliche Fehlerquellen, wie die Dichte des aufgedampften Films, die oft nur geschätzt werden kann, das Schermodul, geometrische Unterschiede zwischen Mikrowaage und zu bedampfenden Substrat, eine mögliche Temperatur-Änderung und vor allem die Unsicherheit bei der Haftung auf einem Untergrund, der vom Substrat verschieden ist. Mit der Schwingquarz-Mikrowaage sind die direkten Bestimmungen der Schichtdicke aufgedampfter Filme nicht zuverlässig, können aber durch Vergleichsmessungen mit anderen Methoden kalibriert

werden. Für die Prozeß-Kontrolle beim Aufdampfen ist wichtig, daß die Überwachung einer stabilen Aufdampftrate hiermit möglich ist.

Nach der Präparation einer Dünnschicht kann die Schichtdicke auch mittels Photoemissions-Spektroskopie ermittelt werden. Dazu gibt es zwei prinzipielle Methoden, die beide auf der Abschwächung eines Signals aus dem Substrat entsprechend der Lambert-Beerschen Regel beruhen. Werden die Intensitäten eines Signals aus der Deckschicht und eines Signals aus dem bedeckten Substrat über die Schichtdicken integriert, so ergibt sich folgender Zusammenhang für die Schichtdicke d :

$$d = \lambda_{IMFP} \cdot \ln \left(1 + \frac{\frac{I_D}{\sigma_D}}{\frac{I_S}{\sigma_S}} \right)$$

mit λ_{IMFP} als der inelastischen mittleren freien Weglänge und den gemessenen Signalintensitäten I und den Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ für das entsprechende Signal aus Deckschicht (D) und Substrat (S). Dabei wird sinnvollerweise angenommen, daß die Dicke des Substrats gegenüber der Deckschichtdicke als unendlich groß betrachtet werden kann. Weitere mathematisch notwendige Annahmen müssen kritischer beleuchtet werden. Die verwendete freie Weglänge, die ein photoemittiertes Elektron zurücklegt, ist grundsätzlich für verschiedene Signale bei verschiedenen Energien nicht identisch. Im Fall von zwei chemisch verschiedenen Spezies desselben Elements in Deck- und bedeckter Schicht, wie z.B. bei SiO_2 auf Si gestaltet sich d_e ist die Energiedifferenz im Bereich weniger Elektronenvolt. Die Differenz der Weglängen wird dann vernachlässigbar. Werden verschiedene Elemente verwendet, wie z.B. eine Kohlenstoff-basierte Deckschicht auf einem Gold-Substrat, sind die Differenzen größer. Der dabei entstehende Fehler kann klein gehalten werden, wenn die Anregungsenergie hoch gewählt wird, wenn möglich, so daß die kinetischen Energien, von denen die Weglängen abhängen, hoch sind. Aus Abb. 8 ist erkenntlich, daß bei hohen kinetischen Energien die Weglängen wegen der logarithmischen Abhängigkeit weniger voneinander abweichen. Besteht eine Deckschicht aus mehr als einem Element, muß dies auch berücksichtigt werden. Bei großen Differenzen der kinetischen Energie muß auch die Transmissions-Funktion des Elektronen-Analysators berücksichtigt werden, also die Abhängigkeit der Signalverstärkung im Detektor von der kinetischen Energie.

Eine andere Möglichkeit zur Schichtdickenbestimmung besteht darin, ein geschwächtes Substratsignal mit dem entsprechenden Signal ohne Deckschicht zu vergleichen. Dies führt zu dem Zusammenhang für die Schichtdicke d :

$$d = \lambda_{IMFP} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$$

mit I_0 als Referenz-Substrat-Signal einer unbedeckten Probe. Da diese Referenz-Messung zu einem anderen Zeitpunkt aufgenommen wurde, muß bei dieser Methode sichergestellt werden, daß Intensität der Bestrahlung sich nicht von Messung zu Messung ändert. [62]

Beiden Methoden liegt die Annahme zugrunde, daß die Schichten ideal lagenweise wachsen. Nur dann ist der Lambert-Beer-Zusammenhang zwischen Schwächung eines Signals und Schichtdicke überhaupt erfüllt. Solches Lagenwachstum, auch Frank-van-der-Merve-Wachstum genannt, findet dann statt, wenn eine Oberfläche ideal benetzt wird und die Kohäsion zwischen den aufwachsenden Teilchen kleiner ist als die Adhäsion zur Oberfläche. Weiter muß diese Eigenschaft für jede folgende Lage auch gelten. Dieser idealisierte Wachstumsmodus ist in Abb. 27 dargestellt. Überwiegen die Kohäsionskräfte, so bilden sich zunächst Nukleations-Keime auf der Oberfläche, wo sich mehrere Deckschicht-Atome zusammenballen und darauf dann Inseln davon. (s. Abb. 28) Bei diesem sogenannten Vollmer-Weber-Wachstum sind die nach oben beschriebenen Modellen bestimmten Schichtdicken immer zu klein. Soweit bei einer Inselstruktur einer Deckschicht überhaupt von einer „Schichtdicke“ gesprochen werden mag, ist diese im Schnitt durch die teilweise offen liegenden Substrat-Flächen größer als das Modell berechnet. Eine in der Realität sehr häufig beobachtete Form des Schicht-Wachstums vereint beide Modelle. Von Ivan Stranski und Ljubowitsch Krastanow wurde ein Wachstumsmodus beschrieben, bei dem durch Adhäsion an die Oberfläche zunächst ein Lagen-Wachstum vorherrscht, bis die Kohäsion zu einem bestimmten Zeitpunkt überwiegt. Durch die Bedeckung des Substrats mit einer Deckschicht verändert sich die Oberfläche für neu-ankommende Teilchen, und es ist möglich, daß nun die Adhäsionskräfte gegenüber den Kohäsionskräfte unterliegen. Das führt zur Bildung von Inseln auf einer lagenweise gewachsenen Schicht. Diese läßt sich im Anfangsbereich noch durch die oben beschriebenen Wege in ihrer Schichtdicke berechnen, weicht aber ab, sobald sich Inseln bilden. Bei der logarithmierten Auftragung der Intensität eines Substrat-Signals findet sich hier ein charakteristischer

Knick, wie in Abb. 29 auf dargestellt. Auch in anderen Auftragungen, die auf diesen Berechnungen beruhen, findet sich dieser charakteristische Knick. [95, 98, 99]

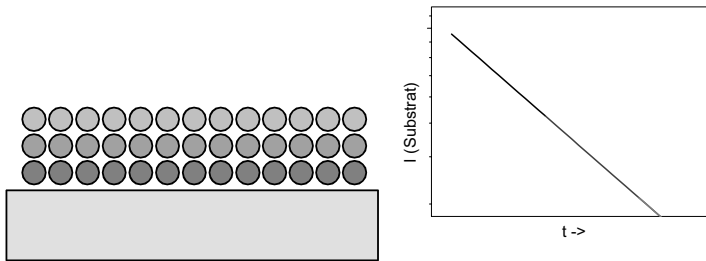


Abb. 27: Frank-van-der-Meer-Wachstum: Die Deckschicht wächst lagenweise auf. Erst wenn eine Lage geschlossen ist, bildet sich die nächste. Die Intensität eines Substrat-Signals sinke dabei entsprechend dem Lambert-Beerschen Modell exponentiell. In einer logarithmischen Auftragung gegen die Aufdampfzeit bildet dies eine Gerade.

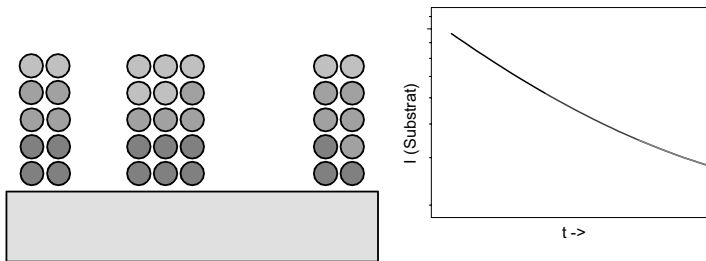


Abb. 28: Volmer-Weber-Wachstum: Die Deckschicht wächst in Inseln auf. Die Kohäsion überwiegt der Adhäsion, und die Inseln werden dabei immer höher. Ein Substratsignal besteht aus einem Lambert-Beer-ähnlich geschwächtem Anteil und einem ungeschwächten Anteil. Die logarithmische Auftragung seiner Intensität bildet eine Kurve, die oberhalb der für Lagenwachstum (Abb. 27) auftritt.

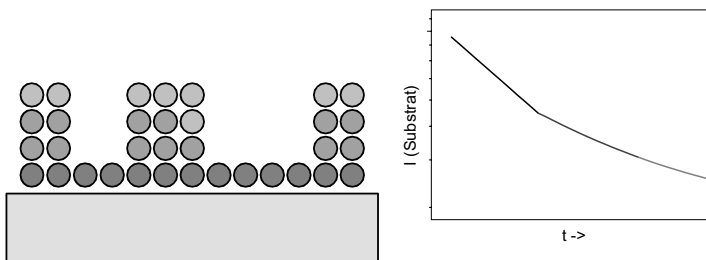


Abb. 29: Stranski-Krastanow-Wachstum: Nach der Etablierung einer (oder mehrerer Lagen) wird die Oberfläche nicht mehr richtig benetzt und die ankommenden Teilchen bilden im weiteren Verlauf Inseln. In einer logarithmischen Auftragung der Intensität eines Substrat-Signals findet sich beim Umschlagen des Wachstumsmodus ein charakteristischer Knick.

Die inelastische mittlere freie Weglänge mit λ_{IMFP} selbst beinhaltet die größte Fehlerquelle bei der Schichtdickenbestimmung. Sie hängt stark vom Material ab und ist nicht direkt zu messen. Empirische Werte sind wiederum über die Photoemissions-Spektroskopie zugänglich und durchaus um mehr als 50% streuen. [60] Auf der Basis von Monte-Carlo-Simulationen wurden auch Werte bestimmt, die zudem auch geometrische Korrekturen für von der Geraden abweichende Elektronenpfade berücksichtigen. [62, 63]

Neben Temperatur und Aufdampfrate wird auch der Druck in der Vakuumkammer mitverfolgt, bei der Verwendung eines Massenspektrometers kann auch der Partialdruck des verdampfenden Materials selbst mitverfolgt werden.

Falls nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurde in dieser Arbeit mit Aufdampfraten von $\sim 0,5 \text{ \AA/min}$ gearbeitet.

3. Orientierung und Wachstum von Phthalocyanin-Dünnschichten

3.1 Molekulare Orientierung in organischer Elektronik

Die elektrische Leitfähigkeit von Phthalocyaninen ist, wie auch von anderen planaren organischen Halbleitern, in geordneten Schichten anisotrop. [34, 100, 101, 102] Im Gegensatz zu anorganischen Kristallhalbleitern muß für die Entwicklung (opto-)elektronischer Bauteile die Güte von organischen molekularen Dünnschichten auf einen weiteren Aspekt begutachtet werden. Domänen unterschiedlicher Orientierung wirken wie Korngrenzen, und die Ausrichtung eines organischen Kristalls selbst beeinflusst den Ladungsträgertransport. Nicht nur innerhalb einer organischen aktiven Schicht ist dies von Bedeutung, sondern – in noch höherem Maße – bei den Grenzflächen zwischen Organik und Elektroden- oder Isolator-Material. Die Orientierung der grenzflächennahen Moleküle hat einen direkten Einfluß darauf. [50, 103, 104] Für die Gestaltung von organischen LEDs und Solarzellen ist ein möglichst guter Ladungsträger-Transfer zwischen Elektroden-Metall und organischer Schicht notwendig. Bei flach liegenden Molekülen ist eine gute Überlappung der Wellenfunktionen von Metall und Molekül gegeben. [105, 106] was günstig für den Ladungstransfer zwischen Elektrode und Organik ist. (s. Abb. 30)

Für organische Feldeffekt-Transistoren (OFET) ist die Grenzfläche zum Gate-Isolator bedeutend. Dort ist eine hohe Beweglichkeit parallel zur Grenzfläche wünschenswert.

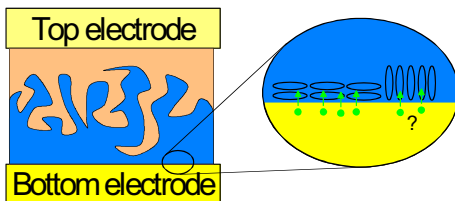


Abb. 30: Schematischer Aufbau einer organischen bulk-hetero-junction-Solarzelle. Neben einer großen Kontaktfläche zwischen Donator- und Akzeptor-Material ist die Grenzfläche zwischen Elektrodenmaterial und Organik für die Leistungsfähigkeit wichtig. Der Ladungsträger-Übergang ist bei unterschiedlichen molekularen Orientierungen unterschiedlich einfach. Dies gilt prinzipiell gleichermaßen für organische LEDs

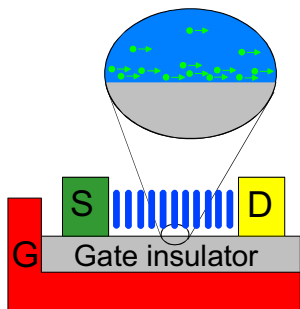


Abb. 31: Schematischer Aufbau eines organischen Feldeffekt-Transistors. Die feldinduzierten Transportkanäle befinden sich überwiegend sehr nah am Gate-Isolator. Wegen der anisotropen Leitfähigkeit der meisten organischen Halbleiter ist die Orientierung an der Grenzfläche zum Gate-Material besonders wichtig.

Bereits in vorangegangenen Aufdampf-Experimenten konnte die hohe Tendenz von Phthalocyaninen zur Selbstordnung beobachtet werden. Auf atomar flachem Gold Au(110) und Germaniumsulfid(001) konnten mittels NEXAFS Filme mit Dicken über 20 nm aus flach liegenden Molekülen nachgewiesen werden, was bei einem Molekülabstand von 0,34 nm [21] über 50 Moleküllagen entspricht. Auch bei Verwendung anderer Substrate mit (auf atomarer Skala) rauen Oberflächen, wie Goldfolie, ITO oder Siliziumdioxid, konnte ein hoher Grad an Ordnung beobachtet werden. Die beobachtete Orientierung ist dabei überwiegend stehend, das bedeutet, daß die Moleküle Stapel bilden, deren Stapelachsen wiederum parallel zu Probenoberfläche sind. [44] Die hohe Tendenz zur Selbstordnung ist durch die Substratstruktur nicht beeinträchtigt, also eine Eigenschaft der Moleküle an sich. Die liegende Anordnung auf den atomar flachen Substraten ist dagegen nur durch eine bedeutende starke Wechselwirkung zur Oberfläche möglich, offensichtlich als Metall- π -Wechselwirkung (bei Gold) und auch als Van-der-Waals-Wechselwirkung, z.B. bei atomar glatten nicht-metallischen Substraten wie GeS. [44]

Hierauf basieren die folgenden Arbeiten über die molekulare Orientierung von Phthalocyaninen.

3.2 Einfluß von Präparationsbedingungen beim Wachstum

Die Präparationsbedingungen haben einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Aufdampfschichten. Neben den naheliegenden Einflüssen auf das Substrat vor der Präparation, wie z. B. unterschiedliche Reinigungsmethoden, haben die Bedingungen während der Verdampfung eine große Bedeutung. Die Aufdampfrate, also die Zahl der Moleküle in einer bestimmten Zeiteinheit, die an der Oberfläche ankommt und nach einem geeigneten Adsorptionsplatz suchen, beeinflusst die Kinetik der Adsorption, da die Einnahme eines thermodynamisch günstigen Adsorptionsplatzes eine bestimmte Zeit benötigt. Hohe Aufdampf-Raten begünstigen die Bildung nicht vollständig relaxierter Schichten. Höhere Substrat-Temperaturen wiederum erleichtern adsorbierenden Molekülen das Erreichen eines thermodynamisch günstigen Zustandes und ermöglichen so die Bildung von Strukturen bzw. Orientierungen, für deren Bildung bei tieferen Substrat-Temperaturen die Aktivierungsenergie thermisch nicht erreicht wird. Außerdem können prinzipiell bei anderen Temperaturen andere Adsorptionsgeometrien günstiger werden. Zinn-Phthalocyanin zum Beispiel, wo das Zentralatom wegen seiner Größe einige Pikometer aus der Molekül-Ebene herausragt, adsorbiert auf Silber(111) sowohl bei 150 K als auch bei Raumtemperatur flach liegend, bei 150 K kann aber das Zinn-Atom hin zur Silber-Oberfläche oder auch weg davon zeigen, während bei Raumtemperatur nur die erste Form beobachtet wurde. [107] Am System Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)/ Silber(111) konnten mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) beim Aufdampfen verschiedene, temperaturabhängige, Wachstumsmodi direkt beobachtet werden. [108, 109]

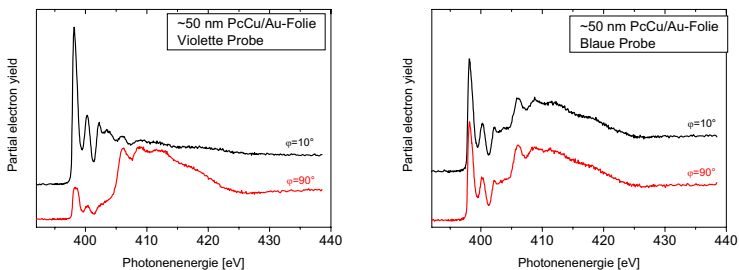


Abb. 32: NEXAFS-Spektren von PcCu/Goldfolie unter streifendem (10°) und senkrechtem (90°) Strahleinfall. Eine violette Probe, die bei höheren Aufdampfraten hergestellt wurde, zeigt den Dichroismus für liegende Moleküle – bei einer hierfür ungewöhnlich dicken Schicht, eine blaue Probe zeigt keinen deutlichen Dichroismus, was auf ungeordnete Moleküle schließen läßt.

Dünnschicht-Modifikationen von Kupfer-Phthalocyanin

Ähnliche Effekte wurden auch bei einigen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. In einem Experiment wurde mit einer Aufdampfrate von ~ 5 nm/min, also einer etwa zehnmal höheren Aufdampfrate als bei den anderen Experimenten, dicke Schichten (~ 50 nm) auf Goldfolie aufgedampft. Dabei wurden Schichten mit hellvioletter Farbe erhalten. Früher hergestellte Schichten vergleichbarer Schichtdicke bei anderen Experimenten waren dunkelblau. Die NEXAFS-Spektren in Abb. 32 solcher Schichten im Vergleich geben eindeutige Informationen über die mittlere molekulare Orientierung. Die Spektrum einer violetten Probe (Abb 32, links) zeigen den in Kap. 2.2 beschriebenen Dichroismus der $N1s-\pi^*$ und $N1s-\sigma^*$ -Absorptionen. Eine solche Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Strahlung kommt, wie in Kap. 3. in systematischen Untersuchungen zur Orientierung gezeigt wird, durch orientierte, in diesem Fall flach liegende Moleküle zustande. Die Spektren einer blauen Probe zeigen dagegen diesen deutlichen Dichroismus nicht. Hier liegt also eine Probe mit flach liegenden Molekülen vor, die – entgegen bisherigen Beobachtungen [44] ausgeführten Überlegungen – auf polykristalliner metallischer Oberfläche auch bei einer Schichtdicke von ~ 50 nm, also über 100 Lagen genau diese Orientierung beibehalten. Schichten dieser Dicke konnten auch in guter Qualität mit Raman-Spektroskopie [110, 111] untersucht werden, was bei Dünnschichten unter 10 nm oder sogar bei Monolagen mangels ausreichender Intensität der Raman-Streuung nicht möglich ist. In Abb. 33 sind die Raman-Spektren mit jeweils zwei unterschiedlichen Polarisationsstellungen dargestellt. Die Porto-Notationen $z(xx)z$ bzw. $z(xy)z$ geben dabei außerhalb der Klammern die Einfalls- und Ausfalls-Strahlrichtung an und innerhalb der Klammern die Polarisationsrichtung des einfallenden und detektierten Lichts (also die Stellung der jeweiligen Polarisationsfilter zwischen Lichtquelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor) an. Bei den vorliegenden Spektren wurde in der Rückstreuung einmal mit paralleler und einmal mit orthogonaler Polarisationsrichtung („Kreuzpolarisation“) der beiden Filterelemente gemessen. Wie bei schlecht geordneten Molekülen mit statistisch ausgerichteten Polarisierbarkeits-Tensoren zu erwarten erscheint die blaue Probe im Spektrum isotrop, und es gibt nahezu keinen Einfluß der verschiedenen Anordnung der Polarisationsfilter. Die violette Probe zeigt dagegen bei bestimmten Schwingungsbanden deutliche Polarisationsabhängigkeit. Die Schwingungen bei 259, 594, 682, 836 und 1007 cm^{-1} haben die Symmetrierrasse A_{1g} [112]. Diese Schwingungen sollen bei der gegebenen Rückstreu-Geometrie des Experiments nicht detektiert werden,

wenn in Kreuzpolarisation gemessen wird. [113] Die genannten Schwingungen sind bei der violetten Probe tatsächlich in Kreuzpolarisations-Konfiguration nur sehr schwach, bei Parallelpolarisation sehr deutlich. Dieselben Schwingungen sind bei der blauen – ungeordneten – Probe nicht polarisiert. Hier konnte mittels Raman-Spektroskopie tatsächlich die Orientierung der adsorbierten Moleküle beobachtet werden.

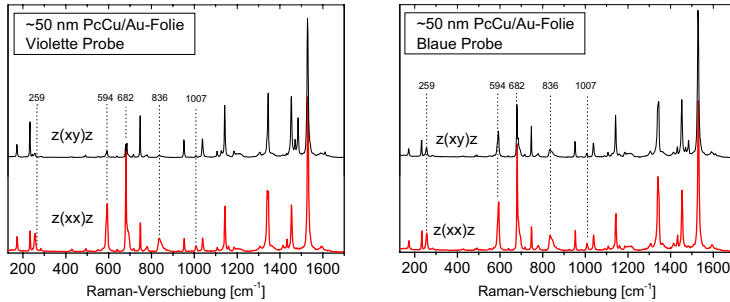


Abb. 33: Raman-Schwingungsspektren von PcCu/Goldfolie in parallelpolarisierter (jeweils unten) und kreuzpolarisierter (jeweils oben) Rückstreuengeometrie. Die markierten Schwingungen mit A_{1g} -Symmetrie sind entsprechend der Voraussage bei den liegenden Molekülen der violetten Probe (a) in Kreuzpolarisation kaum detektierbar, wohl aber bei den ungeordneten Molekülen der blauen Probe (b).

Die genauen Umstände, die zu der beschriebenen hochgeordneten Phthalocyanin-Schicht auf polykristallinem Gold führt, konnten bisher nicht bestimmt werden. Eine verhältnismäßig hohe Aufdampfrate war notwendig, deswegen ist davon auszugehen, daß nicht die thermodynamisch stabilste Struktur entstanden war. Die Bestrahlung mit einem Laser von 532 nm und $\sim 160 \mu\text{W}$ (bei einer Leistungsdichte von $\sim 160 \text{ kW/m}^2$) für die Raman-Spektroskopie, führte aber nicht zur Umwandlung.

Es konnte gezeigt werden, daß die Bedingungen bei der Präparation von organischen Dünnschichten, insbesondere die Aufdampf-Geschwindigkeit nicht beliebig sein darf. Abhängig davon können verschiedene Modifikationen mit verschiedenen Orientierungen – und sich daraus ergebenden verschiedenen Grenzflächeneigenschaften – gebildet werden. Um derartige Effekte zu vermeiden und reproduzierbare Filme zu erzeugen, wurden für die im Folgenden beschriebenen Experimente stets Aufdampfraten von $0,5 \text{ \AA/min}$ eingestellt.

3.3 Der Einfluß von Substituenten

Die Adsorption organischer Moleküle auf Oberflächen wird durch die Wechselwirkung zum Substrat bestimmt. Sobald ein ankommendes Molekül bereits ein adsorbiertes Molekül vorfindet, bekommt die die Wechselwirkung *zwischen* den einzelnen Molekülen eine höhere Bedeutung. Die molekulare Orientierung in aufgedampften organischen Dünnschichten ist also vom Wechselspiel dieser beiden Parameter abhängig. Da die Stärke dieser Wechselwirkungen mit der Entfernung abnimmt, [114, 115] liegt es nahe, diese gezielt zu verändern. Zur Variation der zwischenmolekularen Abstände und auch der Abstände einer ersten Molekül-Lage zum Substrat wurden Phthalocyanine mit peripheren Substituenten verschiedener Art und Länge herangezogen. Mittels NEXAFS-Spektroskopie wurde die molekulare Orientierung in Aufdampfschichten dieser Moleküle untersucht.

t-Butyl-Magnesium-Phthalocyanin – NEXAFS

Die Substitution mit *t*-Butyl-Gruppen an der Peripherie des Moleküls läßt gegenüber dem unsubstituierten Phthalocyanin einige veränderte Eigenschaften erwarten: Diese Substituenten werden wegen ihrer Größe in der organischen Synthese sehr häufig zum sterischen Schützen benachbarter C-Atome eingesetzt. Im flachen Phthalocyanin-Molekül fungieren diese Substituenten also wie ein Abstandhalter für das planare Zentrum. Infolgedessen kann erwartet werden, daß bei einer Adsorption die Distanz zwischen Molekülzentrum und Oberfläche vergrößert und damit auch die Wechselwirkung zwischen molekularem π -System und Substrat verringert. Ebenso ist eine Schwächung der intermolekularen Wechselwirkung durch den sterischen Einfluß der *t*-Butyl-Gruppen zu erwarten.

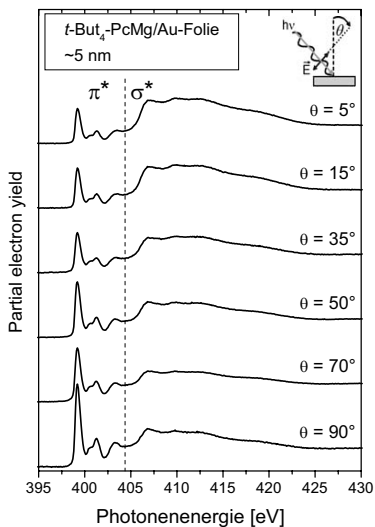


Abb. 34: NEXAFS-Winkelserien von *t*-Butyl-Magnesiumphthalocyanin auf Goldfolie. Die Winkelabhängigkeit der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Signale weist auf überwiegend stehende Orientierung hin. [116]

In einer vorangegangenen Arbeit wurden Dünnschichten von *t*-Butyl-Magnesium-Phthalocyanin (*t*-Butyl-MgPc) untersucht – ~ 5 nm bzw. ~ 6 nm auf polykristalliner Goldfolie bzw. einkristallinem Gold(100) und eine Monolage auf Gold(100) [116]. Zur Anwendung kamen hochaufgelöste Photoemission (XPS) und Röntgen-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS) mit Synchrotronstrahlung. Hier war zunächst bei der Schicht auf Goldfolie, abgebildet in Abb. 34, kein ungewöhnliches Ergebnis zu beobachten. Die Vorzugsorientierung der Moleküle ist aufrecht, wobei die genauere quantitative Auswertung zeigt, daß eine leichte Verkipfung gegenüber der Oberflächennormale vorherrscht. Die Ergebnisse lassen sich gut in Einklang mit der bekannten Fischgrätenstruktur [21] aus Phthalocyanin-Kristallen bringen, stellen aber noch keinen direkten Nachweis dieser Anordnung dar. (s. Abb. 35)

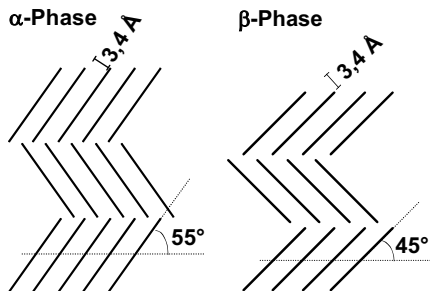


Abb. 35: Bekannte Kristallmodifikationen von Kupfer-Phthalocyanin. In der α - sowie in der stabileren β -Modifikation liegen fischgrätenähnlich angeordnete Molekülstapel vor. In der β -Modifikation sind die Moleküle steiler gegen die Stapelachsen verkippt.

Bei den Ergebnissen für die Dünnschichten auf dem einkristallinen Substrat in Abb. 36 zeigt sich ein weiterer Aspekt. Die Spektrenserie der Schichtdicke 1-2 nm in Abb. 36 links zeigt eine starke Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung. Bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlung (Polarwinkel $\theta=10^\circ$) sind die $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge unter 405 eV besonders intensiv, während die $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge oberhalb 405 eV keine nennenswerte Intensität zeigen. Dieser Sachverhalt kehrt sich beim Übergang zu senkrechter Einstrahlung ($\theta=90^\circ$) komplett um: Die $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge sind intensiv, und bei den $N1s \rightarrow \pi^*$ -Übergängen ist eine geringe Signal-Intensität zu sehen, über deren Bedeutung bereits in Kapitel 2.2 berichtet wurde. Dies bedeutet (bei der gegebenen p-Polarisation der Strahlung), daß die beteiligten $2p_x$ -Orbitale der Stickstoff-Atome senkrecht zur streifenden Einstrahl-Richtung weisen, also senkrecht auch zur Probenoberfläche, während die beteiligten $2sp^2$ -Hybridorbitale senkrecht zum Polarwinkel 90° , also parallel zur Probenoberfläche weisen. Die Moleküle liegen also flach auf der Substratoberfläche. Dies ist nicht der Fall, wenn die Schicht dicker ist: Abb. 36 (rechts) zeigt eine Dünnschicht von ~ 6 nm Dicke. Hier ist keine direkte Abhängigkeit der Signalintensitäten vom Polarwinkel zu sehen. Während die Monolage nahezu perfekt liegend existiert, ist in dem etwas dickeren Film keine beobachtbare Molekülordnung vorhanden. Dies zeigt zunächst, daß trotz der peripheren Substitution durch die *t*-Butyl-Gruppen die Wechselwirkung zum Substrat nicht so weit abgeschwächt wird, daß sich die Moleküle bevorzugt aufstellen würden. Weiter ist zu bemerken, daß die anfängliche grenzflächennahe – liegende – Orientierung beim Übergang zu dickeren Schichten nicht erhalten bleibt. Im Gegensatz zum unsubstituierten Kupfer-Phthalocyanin, das auch in Schichtdicken über 20 nm die liegende Orientierung beibehält [44], ist bereits bei nur 6 nm keine Ordnung mehr zu beobachten. Die *t*-But-Substituenten behindern also die Selbstorganisation der Moleküle. In der ersten adsorbierten Monolage haben die Substituenten die Möglichkeit, von der Oberfläche zurückzuweichen und so weniger die π -System-Metall-Wechselwirkung zu behindern. Gleichzeitig ist zu erwarten daß dadurch für weitere Moleküle die Stapelbildung auf den bereits liegenden Molekülen erschwert wird. Ob eine Verzerrung der Substituenten in der Grenzfläche stattfindet und die Distanz Molekülzentrum–Metalloberfläche vergleichbar mit der bei unsubstituierten Phthalocyaninen ist, ließe sich mit X-ray-standing-wave-Photoemission (XSW) bestimmen. Solche Messungen liegen bisher nur für wenige Phthalocyanine [117] vor.

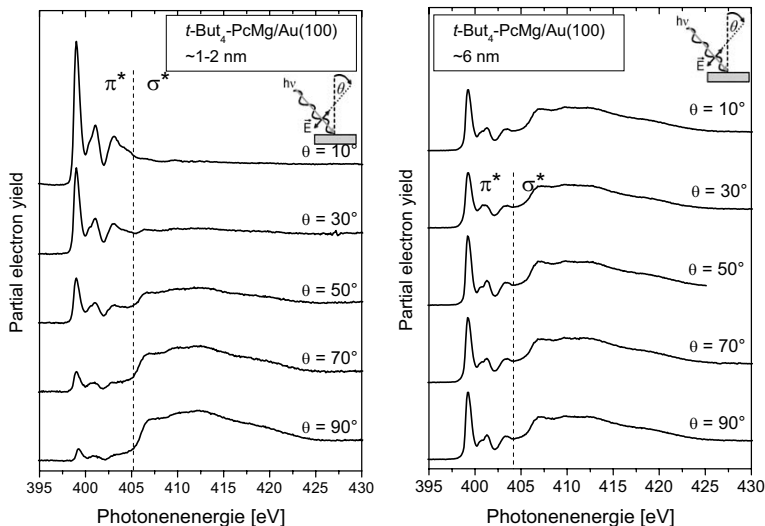


Abb. 36: NEXAFS-Winkelserien von *t*-But₄-PcMg auf Gold(100). Die Winkelabhängigkeit der N1s→π*-Signale weist auf liegende Moleküle (1-2 nm Dicke) bzw. fehlende Orientierung (6 nm Schichtdicke) hin. [116]

Das Vorliegen einer Schicht vergleichbarer Dicke mit höherem Ordnungsgrad, obwohl auf einem rauheren Substrat erscheint zunächst als Widerspruch zu diesem Ergebnis. Eine Betrachtung des Informationsgehalts von NEXAFS-Spektren läßt aber auch eine andere Interpretation der scheinbar ungeordneten Dünnschicht zu. Das (integrale) NEXAFS-Signal mittelt nicht nur über die bestrahlte Probenfläche, sondern auch über mehrere Lagen in die Tiefe. Bei Partial-Electron-Yield-NEXAFS-Spektroskopie mit einer Bias-Spannung von 360 V und einem interessierenden Absorptionsbereich bei ~400 eV beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge λ der detektierten Elektronen ungefähr 1,4-1,5 nm, entsprechend dem empirischen Modell für organische Materialien von Seah und Dench [60]. Die Informationstiefe $3 \cdot \lambda$, aus der 95% der Information stammen, ist damit beinahe in der Größe der mittleren Schichtdicke. Eine Mittelung von Lagen liegender und überwiegend stehender Moleküle würde in einem Mischsignal scheinbar fehlender Orientierung resultieren.

t-Butyl-Magnesium-Phthalocyanin – SXPS

XPS-Messungen mit Synchrotronlicht konnten hier einen zusätzlichen Hinweis geben. Eine geeignete Wahl der Anregungsenergie zur Photoemission ermöglicht die Anpassung der kinetischen Energie emittierter Elektronen auf eine möglichst geringe mittlere freie Weglänge. Wird im Falle von C1s-Rumpfelektronen eine Anregungsenergie von 320 eV gewählt, beträgt sie $\sim 0,6$ nm, was weniger als die Hälfte der Länge des untersuchten Moleküls darstellt. Die Information in den so detektierten Elektronen ist also durch die oberste Molekül-Lage dominiert. Bei einer Anregungsenergie von 900 eV, beträgt die mittlere freie Weglänge dagegen $\sim 1,9$ nm, also mehr als der Molekül-Durchmesser. Die C1s-Signale der beiden dickeren Filme zeigen – abhängig von der Anregungsenergie – eine unterschiedliche Peakform. Ein Vergleich mit C1s-Spektren von unsubstituierten Phthalocyaninen [41, 44] zeigt, daß dabei die Signal-Komponente der *t*-Butyl-Substituenten, die zwischen den beiden bekannten Komponenten von unsubstituierten Phthalocyaninen liegt, bei niedriger freier Weglänge am intensivsten ist.

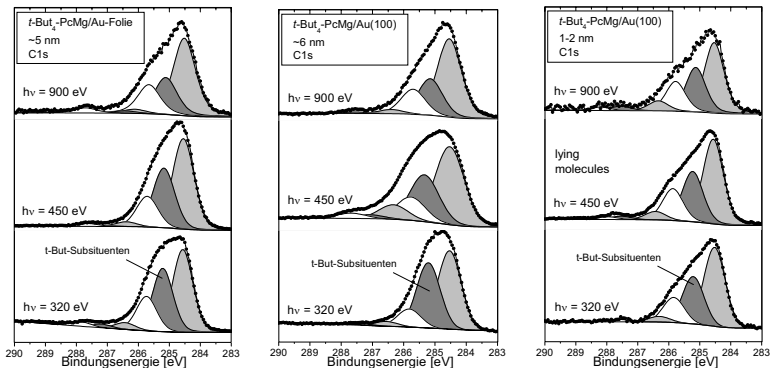


Abb. 37: C1s-Photoemissionspeaks der *t*-Butyl-PcMg-Schichten mit verschiedenen Anregungsenergien. Die unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeiten enthüllen die in der Schicht oben liegenden Substituenten und damit die Ausrichtung der Moleküle bei den dicken Schichten.

Das bedeutet, daß in diesen Dünnschichten in den obersten Molekül-Lagen die *t*-Butyl-Gruppen im Schnitt die obersten Teile des Moleküls in diesen Dünnschichten sind. Für eine solche Anordnung ist eine tendenziell stehende Orientierung der Moleküle notwendig. Diese Beobachtung war bei den Schichten auf einkristallinem Gold und auf Goldfolie zu finden, obwohl die NEXAFS-Signale auf deutlich verschiedene

Ordnungsgrade hinweisen. Die XPS-Spektren der Monolage auf Gold(100) zeigten keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie, was wiederum das NEXAFS-Ergebnis liegender Moleküle stützt. [115, 118]

Die Substitution mit *t*-Butyl-Gruppen verringert zwar nicht die Adsorption der ersten Lagen in flach liegender Orientierung, verhindert aber gegenüber dem unsubstituierten Kupfer-Phthalocyanin, daß dieselbe Orientierung in dickeren Schichten beibehalten wird. Die Experimente an den Dünnschichten von *t*-Butyl-Magnesium-Phthalocyanin gaben die ersten Hinweise auf einen Unterschied zwischen grenzflächennahen und obenliegenden Schichten.

1,4-Oktasubstituierte Zink-Phthalocyanine

In einer weiteren Experiment-Reihe wurden Dünnschichten von anderweitig substituiertem Zink-Phthalocyaninen mit linearen Alkyl-Substituenten verschiedener Kettenlänge untersucht, 1,4-Oktabutyl-Zink-Phthalocyanin (But)₈PcZn, 1,4-Oktaheptyl-Zink-Phthalocyanin (Hept)₈PcZn und 1,4-Oktadecyl-Zink-Phthalocyanin (Dec)₈PcZn. Die Substitution jeweils an den Positionen 1 und 4 der Benzol-Subsystem am Phthalocyanin bedingt, daß die Seitenketten sich selbst in den Weg kommen, deswegen weichen sie zum Teil aus der Molekülebene aus. Für 1,4-Oktahexyl-Phthalocyanin wurde von Chambrier et al. [23] eine Kristallstruktur veröffentlicht, in der gegeneinander versetzte Lagen des Moleküls parallel angeordnet sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Lagen wird dabei durch Seitenketten auf 8,5 Å gegenüber ~3,4 Å beim unsubstituierten Phthalocyanin [21] vergrößert. Bei prinzipiell vergleichbarer Struktur läßt sich mit den verschiedenen verwendeten Seitenkettenlängen der Abstand zwischen den Molekülebenen einstellen, und damit die intermolekulare Wechselwirkung variieren. Für die Molekül-Substrat-Wechselwirkung ist dagegen wegen der Beweglichkeit der Seitenketten kein bedeutender Unterschied zu erwarten. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde bereits an aufgedampften Proben auf Quarz beobachtet, daß bei Substitution mit Decyl-Ketten der intermolekulare Abstand so weit vergrößert ist, daß die Q-Bande keine Aufspaltung mehr durch Wechselwirkung benachbarter Excitonen zeigte. [25]

In diesem Experiment wurden wieder NEXAFS-Spektren untersucht. In Abbildung 38 sind drei Serien von NEXAFS-Spektren unter jeweils 5 verschiedenen Winkeln dargestellt. Hier wurde zunächst eine Schicht von ~20 nm Goldfolie aufgedampft und nach der ersten Meßreihe auf 300°C aufgeheizt. Diese Temperatur genügt, um

aufgedampfte Phthalocyanin-Filme zu desorbieren [119], die Grenzflächen-nächste Molekül-Lage bleibt dabei aber noch adsorbiert und kann mittels XPS weiterhin identifiziert werden. Hier ist – vergleichbar mit anderen planaren konjugierten organischen Molekülen [120] – die Bindung zur Oberfläche so stark, daß erst bei noch höheren Temperaturen eine Desorption stattfindet. Die auf diese Weise hergestellte Dünnschicht wurde mittels XPS charakterisiert und auf die molekulare Adsorptionsgeometrie untersucht. In einem dritten Schritt wurde diese Schicht wiederum mit ~20 nm (But)₈PcZn bedampft.

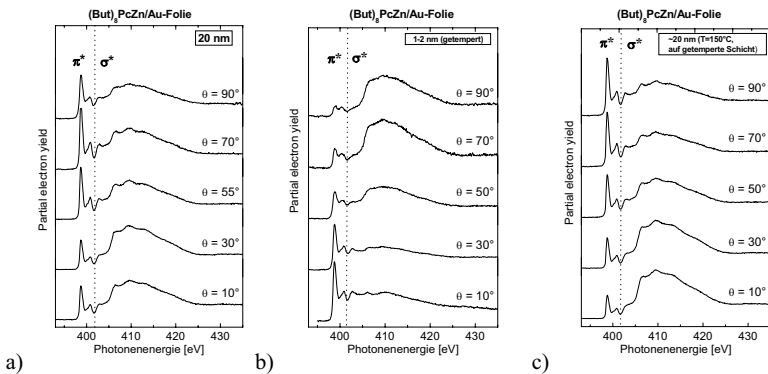


Abb. 38: NEXAFS-Winkelserien von (But)₈-PcZn auf polykristallinem Gold. a) 20 nm, präpariert bei Raumtemperatur; b) Monolage, präpariert durch Tempern der 20 nm-Schicht bei 300°C; c) 20 nm, aufgedampft bei 150°C auf die getemperte Monolage. Die Moleküle sind – abhängig von der Schichtdicke – überwiegend liegend oder stehend orientiert. [118]

Die erste Probe (Abb. 38a) zeigt eine Winkel-Abhängigkeit mit einer Gewichtung der N1s- π^* -Übergänge zu hohen Winkeln, also senkrechtem Strahleinfall. Dies bedeutet, daß eine tendenzielle (schräg) stehende Orientierung vorliegt. Zur besseren Übersicht wurden die Flächen unter den N1s- π^* -Übergängen von Ansatz des ersten Signals bis zum Tal bei 401 eV hinter dem zweiten Signal numerisch integriert und die Intensitäten in Abbildung 39 zusammengefaßt. Die gepunktete und gestrichelte Linie geben jeweils den Verlauf für einen perfekten Dichroismus von exakt liegenden bzw. stehenden Molekülen mit reinen π^* -polarisierten Übergängen wider. Ursachen für die Abweichungen von dem idealen Dichroismus wurden in Kapitel 2.2 bereits diskutiert.

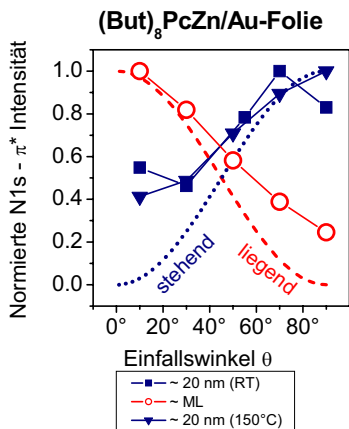


Abb 39: Zusammengefaßte Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge für das System (But)₈PcZn/Goldfolie. Die gestrichelten Linien deuten den idealen Dichroismus für perfekt orientierte Moleküle an. [118]

Die Spektren der zweiten, getemperten Probe (Abb. 38b) zeigen einen deutlich anderen Dichroismus der N1s- π^* -Übergänge. Der starke Übergang bei streifendem Strahleneinfall ($\theta=10^\circ$) und die beinahe fehlende Intensität bei senkrechten Einfall ($\theta=90^\circ$) zeigen deutlich, daß die vorhandenen Moleküle in dieser Probe überwiegend liegend angeordnet waren. Obwohl das verwendete Substrat eine polykristalline Goldfolie mit einer auf atomarem Maßstab sehr rauen Oberfläche war, und obwohl das Phthalocyanin mit Butyl-Ketten substituiert war, wurde ein Adsorptionsverhalten wie bei unsubstituiertem Kupfer-Phthalocyanin auf Einkristallen [44] beobachtet. Die spektrale Signatur der verwendeten Phthalocyanine konnte hier in XPS und NEXAFS bestätigt werden, so daß eine Zersetzung durch das Tempern ausgeschlossen und auch die Existenz der verbleibenden Lage gesichert wurde. Zieht man die Überlegung heran, daß die letzte Lage von Molekülen durch Tempern im Vakuum bei 300°C noch nicht desorbiert wurde, muß eine deutlich stärkere Bindung zum Substrat existieren. Stärker gebunden sind hier naheliegenderweise flach liegende Moleküle mit gutem Kontakt des π -Systems zur Metall-Oberfläche. Hier stellte sich nun die Frage, ob sich diese liegende Orientierung der untersten Lage erst durch die thermische Behandlung eingestellt hatte – an dicken Aufdampfschichten von Kupfer-Phthalocyanin wurde eine langsame Umwandlung der α -Modifikation in die β -Modifikation bei erhöhter Temperatur beobachtet [121], und über den Einfluß erhöhter Temperatur auf die unterste Lage ist dies nicht bekannt – und ob nun weitere Moleküle in derselben liegenden Orientierung aufwachsen würden. Beim weiteren Aufdampfen auf diese Probe wurde die Substrat-Temperatur auf 150°C erhöht, um den Molekülen eine höhere Mobilität und damit die

Möglichkeit zur Anpassung an die untenliegenden Schichten zu bieten. Die maximale Absorption bei senkrechtem Strahleinfall ($\theta=90^\circ$), die minimale Absorption bei streifendem Einfall und das entgegengesetzte Verhalten der N1s- σ^* -Übergänge zeigen eindeutig, daß die Vorzugsorientierung sich wieder geändert hatte. (Abb. 38c) Die Moleküle dieser Probe waren ebenfalls vorzugsweise stehend orientiert. Der Dichroismus der N1s- π^* -Übergänge dieser Probe ist noch ausgeprägter als bei der ersten, ähnlichen Probe, die allerdings bei Raumtemperatur präpariert wurde. Ein ordnungsfördernder Einfluß der erhöhten Substrat-Temperatur war also vorhanden. Dennoch zeigte sich, daß die Moleküle nicht die Orientierung der ersten adsorbierten Lage beibehalten konnten, es gibt keinen „Lock-in“-Mechanismus wie bei unsubstituiertem PcCu. [118]

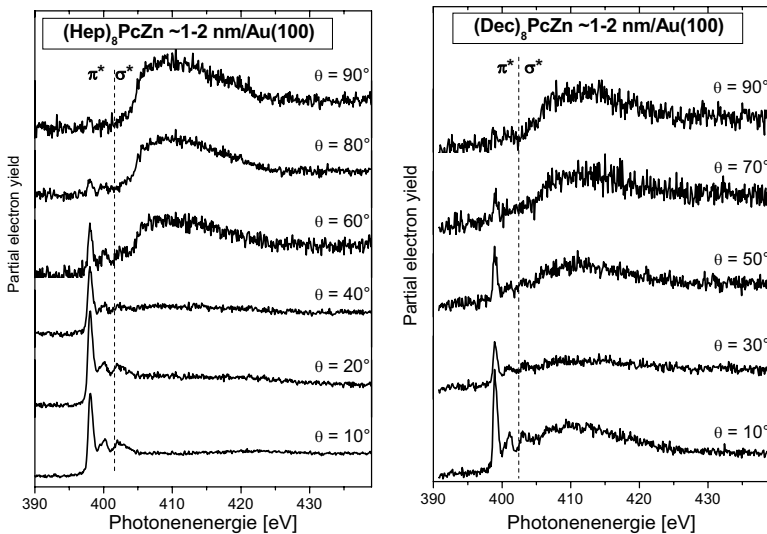


Abb. 40: NEXAFS-Winkelserien von längerkettig substituierten Zink-Phthalocyaninen auf einkristallinem Gold. In dünnen Filmen sind die Moleküle überwiegend liegend orientiert. [118]

Wird die Länge der Seitenketten auf sieben oder zehn Kohlenstoffatome erhöht, zeigt sich ein ähnliches Bild. Schichten im Monolagenbereich von 1,4-(Hep)₈-PcZn bzw. 1,4-(Dec)₈-PcZn auf Gold(100) zeigten einen deutlichen Dichroismus, der auf überwiegend liegende Moleküle weist. (s. Abb. 40) Einen Unterschied stellt jedoch das Ordnungsverhalten in dickeren Schichten dar. Hier ist ein deutlicher Trend zur

Unordnung mit zunehmender Seitenkettenlänge zu beobachten. Während die dicken Schichten von unsubstituiertem und Butyl-substituiertem Kupfer-Phthalocyanin überwiegend stehende Moleküle vorliegen haben, ist bei Heptyl-Substitution keine Ordnung mehr zu beobachten (s. Abb. 41) Hier wurde, wie schon bei der Methodenbeschreibung erwähnt, nicht der Polarwinkel des Röntgenstrahls auf die Probe, sondern die Polarisationssebene der Röntgenstrahlung bei streifendem Einfall verändert. Ob diese Materialien bei veränderten Präparationsbedingungen oder durch nachträgliches Tempern geordnetere Schichten bilden, kann nicht ausgeschlossen werden. Bei den verwendeten Präparationsparametern zeigt sich jedoch der prinzipielle Unterschied. In Abb. 42 sind die N1s- π^* -Intensitäten einiger dünner (a) und dicker (b) Filme zusammengefaßt. Im Überblick ist zu sehen, daß auf dem verwendeten Gold-Substrat unabhängig von Länge und Form der aliphatischen Substituenten im Monolagenbereich immer liegende Moleküle beobachtet wurden, während in dickeren Filmen die Substitution eine Rolle spielt. Die *t*-Butyl-Substituenten verhalten sich hierbei ähnlich wie Butyl-Substituenten. [122]

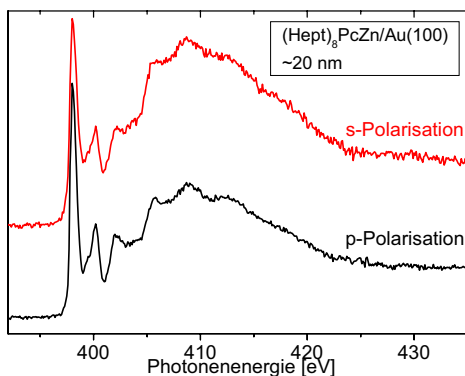


Abb. 41: NEXAFS-Spektrum in unterschiedlicher Polarisation von längerkettig substituierten Zink-Phthalocyanin auf einkristallinem Gold. In dickeren Filmen sind die Moleküle nicht erkennbar orientiert.

3.3 Der Einfluß von Substituenten

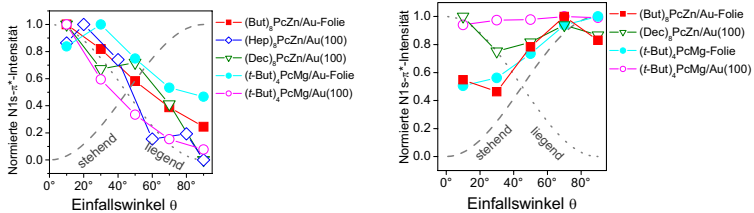


Abb. 42: Zusammengefaßte integrierte Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge für verschiedene Phthalocyanine auf einkristallinen und polykristallinen Substraten. Unabhängig von diesen beiden Parametern sind die Moleküle in dünnen Filmen immer liegend orientiert (a), in dickeren Filmen ist eine andere oder auch gar keine Orientierung möglich.

3. 4 Einfluß der Substratrauhigkeit

Gerade die Messungen an *t*-Butyl-Magnesium-Phthalocyanin werfen noch einen weiteren Aspekt auf. Bei den Dünnschichten von 5 bzw. 6 nm Dicke liegt im Fall von einkristallinem Gold ein scheinbar ungeordneter Film vor, während auf dem rauheren polykristallinem Gold schon die stehende Orientierung vorherrscht. Hier stellt sich die Frage, worin der Einfluß der Rauigkeit des Substrates besteht, und wie weit dieser gegebenenfalls in den organischen Film hinein reicht.

Auch im Bezug auf den Anwendungs-Aspekt sind Untersuchungen von anderen, rauheren Substraten notwendig. Einkristalline Metalle sind äußerst aufwendig und teuer herzustellen und deswegen uninteressant für die Anwendung in LEDs, Solarzellen oder Transistoren, insbesondere für den low-cost-Sektor. Auch für das Auge glatte Oberflächen wie Goldfolie sind auf atomarem Maßstab deutlich rauher als einkristalline Oberflächen. Es gibt für ein ankommendes Molekül deutlich unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche mit deutlich verschieden orientierten Kristallit-Flächen, damit ist mit einer deutlich Verringerung des Ordnungsgrades zu rechnen.

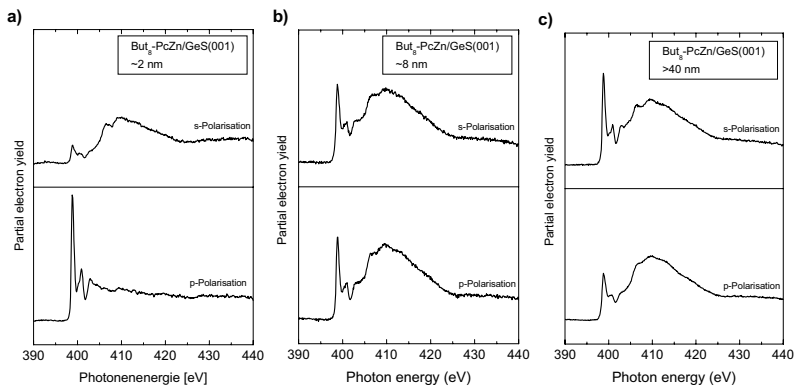


Abb. 43: NEXAFS-Spektren unter p- und s-Polarisation von $(\text{But})_8\text{-PcZn}$ auf atomar glattem $\text{GeS}(001)$ in verschiedenen Schichtdicken. Auch hier geht die anfängliche liegende Orientierung (a) mit wachsender Schichtdicke verloren (b), bzw. kehrt sich um (c). [123]

Messungen an Dünnschichten von 1,4-Oktabutyl-Zink-Phthalocyanin auf einer im Vakuum gespaltenen $\text{GeS}(001)$ -Oberfläche, die ebenfalls atomar glatt, aber nicht metallisch ist, zeigten, daß auch hier zunächst ein ähnliches Verhalten wie auf dem bereits diskutierten Goldfolie-Substrat. In Abb. 43 sind die $\text{N}1\text{s}-\pi^*$ -Absorptionsspektren

bei p- und s-Polarisation unter streifendem Lichteinfall dargestellt. Der deutliche Dichroismus in Abb. 43a zeigt wieder die bevorzugt liegenden Moleküle in der dünnen Schicht. Dieser Dichroismus ist beim Übergang zu höheren Schichtdicken (Abb. 43b) nicht mehr vorhanden, um sich bei noch höheren Schichtdicken umzukehren (Abb. 43c). Es gibt also einen „Zwischenzustand“ zwischen liegenden und stehenden Molekülen. Wird dieses Modell auf die Beobachtungen beim System *t*-But-PcMg/Au(100) übertragen, insbesondere die bevorzugt stehenden Moleküle in der obersten Lage, so ergibt sich ein Bild, bei dem der Übergang von liegenden zu stehenden Molekülen noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dagegen ist bei dem System *t*-But-PcMg/Goldfolie bei ähnlicher Schichtdicke dieser Übergang schon erfolgt. (s. Abb 36) Dieser Unterschied legt nahe, daß im Fall des Gold-Einkristalls der Übergang erst erfolgt, weil die hier Kräfte stärker ausgeprägt sind, die zu liegenden Molekülen führen. Bei unsubstituierten Phthalocyaninen reicht dieser Unterschied aus, um die Schichten auch über 20 nm hinaus in liegender Orientierung aufzuwachsen [44]. Bei dem hier betrachteten Butyl-substituierten Phthalocyanin reicht er aus, um den Übergang zur scheinbar ungeordneten Zwischenschicht und zu stehenden Molekülen zu verschieben. [123]

3.5 Vergrabene Grenzflächen: Kupfer-Phthalocyanin auf Gold

Es wurde gezeigt, daß selbst auf rauhen Substraten in dünnen Schichten liegende Moleküle vorliegen können. [118] Unklar war dabei zunächst, welche Orientierung die Moleküle der untersten Lagen *in dickeren Schichten* haben. Gerade diese Frage ist für den Ladungsträger-Transfer von Metall-Elektroden in die organische Schicht in OLEDs oder Solarzellen wichtig. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurde eine systematische Studie mit Aufdampfschichten verschiedener Dicke von unsubstituiertem Kupfer-Phthalocyanin auf Goldfolie durchgeführt.

PcCu – NEXAFS

Die zentrale Frage dabei ist die Orientierung der ersten Lagen auf dem Substrat und damit die Natur des Übergangs von liegenden zu stehenden Molekülen. Einerseits ist es möglich, daß sich zunächst liegende adsorbierte Moleküle in Anwesenheit genug anderer Moleküle aufrichten, und daß die ganze Dünnschicht sich während des Wachstums umordnet. Die Tendenz zur Stapelbildung ist bei Schichten auf einkristallinem und polykristallinem Gold vorhanden. Bei einkristalliner Oberfläche werden die Stapel selbst an die Oberfläche geheftet, was bei polykristalliner Oberfläche wegen der höheren Rauigkeit nicht möglich ist. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß erste adsorbierte Lagen liegender Moleküle im Zuge weiterer Adsorption von Molekülen mit anderer Orientierung bedeckt werden. Diese mögen zunächst auch ungeordnet sein, nehmen aber beim Übergang zu höheren Dicken bevorzugt eine Struktur mit überwiegend stehender Orientierung an. (s. Abb. 44)

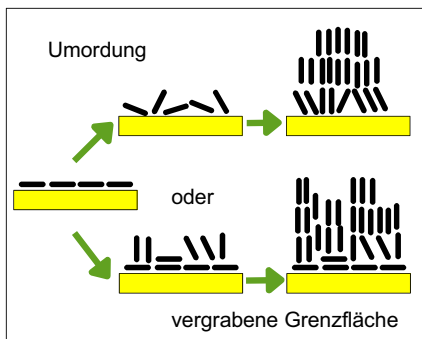


Abb. 44: Beim Übergang von den liegenden Molekülen der ersten Monolage zu den stehenden Molekülen in Filmen >20 nm [44] können die PcCu-Moleküle auf Goldfolie sich entweder umorientieren (oben) oder von später adsorbierten Molekülen bedeckt werden (unten).

Um diesen Sachverhalt aufzuklären, war eine detaillierte Meßreihe mit mehreren Schichtdicken notwendig. Am einfachen System Kupfer-Phthalocyanin/Goldfolie wurden auch „dicke“ Schichten (>20 nm) mit stehenden Molekülen gefunden. [44] An diesem System wurden NEXAFS- und SXPS-Messungen an Schichtdicken von 0,2 bis 3,0 nm durchgeführt.

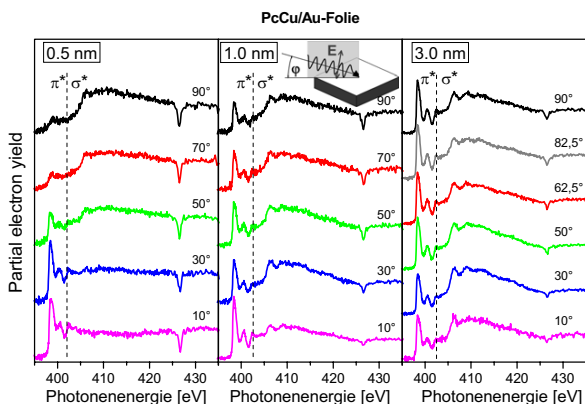


Abb. 45: Serien winkelabhängiger NEXAFS-Spektren von PcCu auf polykristallinem Gold in verschiedenen Schichtdicken. Die anfängliche liegende Orientierung verschwindet beim Übergang zu höheren Dicken. [124]

Abb. 45 zeigt für einige ausgewählte Schichtdicken die Absorptions-Spektren mit Polarwinkeln von 10° (streifender Einfall der Röntgenstrahlung) bis 90° (senkrechter Einfall). Die integrierten Intensitäten der N1s- π^* -Absorption (Bereich bei 400 eV) sind für alle Messungen in Abb. 46 zusammengefaßt. Hier läßt sich sehr gut zwischen zwei Bereichen unterscheiden. Schichtdicken unter 1,0 nm zeigen einen starken Dichroismus, der gut mit der \cos^2 -Kurve (gestrichelt Linie) für ideal liegende Moleküle übereinstimmt [76]; die Schichtdicken über 1,0 nm zeigen keinen Dichroismus mehr, was zunächst einmal wieder ungeordneten Dünnschichten entspricht.

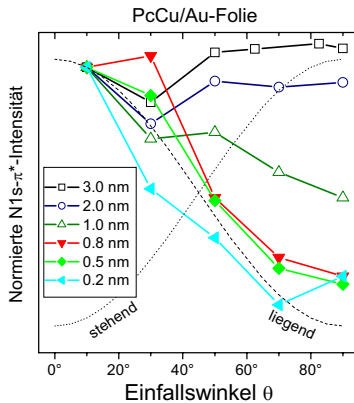


Abb. 46: Zusammengefaßte Intensitäten der $N1s-\pi^*$ -Übergänge für PcCu/Goldfolie. Unterhalb 1,0 nm liegen die Moleküle, oberhalb geht die Orientierung verloren. Die gestrichelten Linien deuten den idealen Dichroismus für perfekt orientierte Moleküle an. [124]

Der Dichroismus für die 1,0 nm-Schicht ist schwächer als bei dünneren Schichten, aber immer noch deutlich ausgeprägt, so daß hier gerade der beginnende Übergang zur Struktur der dickeren Schichten festgehalten wurde. Die augenscheinlichste Folgerung ist, daß bis zu einer Schichtdicke von knapp 1,0 nm liegende Moleküle in der Dünnschicht vorliegen. Zieht man hierzu den röntgenkristallographisch bestimmten Abstand von PcCu-Molekülen der α - oder auch β -Modifikation hinzu, 0,34 nm [21] entspricht das drei Lagen von liegenden Molekülen – bei weiterer Adsorption ändert sich die Situation.

Allein anhand dieser NEXAFS-Daten ist es allerdings nicht möglich, zwischen Umordnung während des Wachstums und vergrabener Grenzflächen zu unterscheiden. Hier kommen wiederum, in ähnlicher Weise wie bei *t*-But-PcMg, Photoemissions-Spektren als zusätzliche Informationsquelle hinzu. [115] Die Möglichkeit bei der Verwendung von Synchrotron-Strahlung, die Oberflächenempfindlichkeit zu verändern, kann weitere Daten über die Struktur der obersten Lage der untersuchten Schichten liefern. Bei den hier verwendeten Anregungsenergien von 370 eV bis 1100 eV reichen die entsprechenden mittleren freien Weglängen der emittierten C1s-Rumpfelektronen von $\sim 0,7$ nm ($E_{\text{Kin}}=80\text{eV}$) bis $\sim 2,2$ nm ($E_{\text{Kin}}=80\text{eV}$). Diesen Werten liegt das Modell von Seah und Dench [60] zugrunde, wobei eine Dichte von $1,44 \text{ g/cm}^3$, ein für das Pulver bestimmter Wert, angenommen wurde.

Das C1s-Photoemissions-Signal

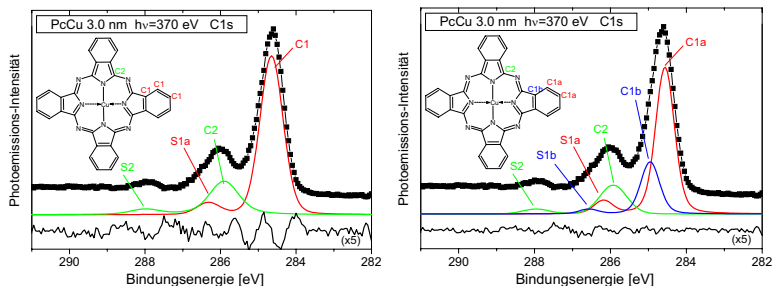


Abb. 47: XPS-Signal des C1s-Rumpfniveaus von PcCu. Das Signal wird mit 3 Hauptkomponenten (rechts) deutlich besser beschrieben als mit zwei Hauptkomponenten (links).

Für die quantitative Auswertung der C1s-Spektren von PcCu mit unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit ist zunächst eine detaillierte Beschreibung des Spektrums notwendig. In Abb. 47 ist ein C1s-Spektrum von PcCu in 3,0 nm Dicke auf Goldfolie, angeregt mit $h\nu=370$ eV, gezeigt. Hierbei wurden numerische Anpassungen der Signalkomponenten („Peak-Fit“) einmal mit zwei Basiskomponenten und einmal mit drei Basiskomponenten durchgeführt. Die 32 Kohlenstoff-Atome des Phthalocyanin-Moleküls können wegen der D_{4h} -Symmetrie vereinfacht als Isoindol betrachtet werden. Darin sind wiederum jeweils 2 Atome chemisch äquivalent, womit prinzipiell vier verschiedene Spezies unterscheiden werden können. Der Kohlenstoff in direkter Nachbarschaft zu zwei Stickstoff-Atomen (C2, „Pyrrol-Kohlenstoff“), eines in der Isoindoleinheit und eine Aza-Brücke zur nächsten Isoindoleinheit, hat dabei eine geringere Elektronendichte als die anderen Kohlenstoffatome. Deren formale Oxidationsstufe wäre +IV, entsprechend der Differenzen in Elektronegativität nach Pauling (C: 2,5; N: 3,1), wobei in diesem aromatischen System die elektronenziehende Wirkung des Stickstoffs nicht so ausgeprägt ist, wie diese Zahl suggeriert. Sie genügt aber, um durch diese Abschirmung des C-Atomkerns die chemische Verschiebung um 1,4 eV bei PcCu von den anderen C-Atomen zu separieren. Die drei anderen prinzipiellen Spezies haben als direkte Nachbarn keine Stickstoff-Atome oder andere Atome deutlich verschiedener Elektronegativität und sind zunächst nicht voneinander zu trennen (C1, „Benzol-Kohlenstoff“). Damit ergibt sich ein stöchiometrisches Signal-Verhältnis von 1:3 zwischen den Komponenten C1 bei 284,5 eV und C2 bei 285,9 eV.

Für die quantitative Beschreibung der beiden Komponenten müssen aber auch die dazugehörigen Satellitenstrukturen berücksichtigt werden. Das schwächere, hier mit S2 gekennzeichnete Signal bei etwa 288 eV ist der Shake-up-Satellit zum Hauptsignal C2. Beim Shake-Up-Prozeß handelt sich um einen Photoemissions-Vorgang, bei dem ein weiteres Elektron aus dem Valenzband beteiligt ist und (hier) zu einem HOMO-LUMO-Übergang angeregt wird. Die energetische Differenz zwischen dem Haupt-Photoemissionssignal C2 und S2 ist der Energieverlust, der durch die zusätzliche Anregung zustande kommt. Diese Differenz entspricht damit – abgesehen von den Endzustandseffekten durch das entstandene Elektronenloch in der C1s-Schale – der HOMO-LUMO-Differenz, also der optischen Bandlücke. Analog zu dem Signal S2 wird auch ein Shake-up-Satellit S1 erwartet, dessen energetische Position allerdings mit der Pyrrolkomponente (C2) zusammenfällt. Die Existenz dieses Satelliten-Peaks wurde kontrovers diskutiert, und erst mit hochaufgelösten Photoemissionsspektren konnte eine entsprechende Schulter auf dem fraglichen Signal aufgelöst werden. [118, 125, 126] In den hier besprochenen Daten ist der Satellit S2 mit dem bloßen Auge nicht sofort zu erkennen, der Peak-Fit zeigt aber, daß die Hinzunahme dieser Komponente sinnvoll ist. Da die Quelle des photoemittierten Elektrons der Ort des einzelnen C-Atoms ist, und die Energien von HOMO und LUMO über der Struktur des Moleküls sich leicht unterscheiden [127, 128], kann der Energie-Verlust durch den Shake-Up-Prozeß leicht unterschiedlich von Rumpfniveau zu Rumpfniveau sein. Dies macht sich auch in einem Unterschied der relativen Lagen der Shake-Up-Satelliten zum Hauptpeak bemerkbar. Ebenso sind die relativen Intensitäten nicht gleich, da auch die Zustandsdichten von HOMO und LUMO und damit Übergangswahrscheinlichkeiten über das Molekül verschieden sind. [127] Für die quantitative Betrachtung der verschiedenen C1s-Signale müssen die Verlustsatelliten miteinbezogen werden, deswegen ist eine sorgfältige Beschreibung auch der Satelliten-Signale unverzichtbar. Die Beschreibung der vorhandenen Spektren mit zwei Haupt-Peaks und zwei Satelliten (Abb. 47, links) zeigt noch einige systematische Abweichung im Residuum, der Differenz zwischen Meßdaten und daran angepaßtem Modell, mit 5-facher Vergrößerung unter dem eigentlichen Spektrum dargestellt. Die Beschreibung des Signals kann hier noch verfeinert werden, wenn die energetische Gleichbehandlung der Benzol-Kohlenstoff-Atome (C1) aufgegeben wird. Eine Unterscheidung zwischen den je vier periphereren C-Atomen, die jeweils ein Wasserstoffatom an sich gebunden haben, und den je zwei innenliegenden C-Atomen, die sowohl zum Benzol-Ring als auch zum Pyrrol-Ring

gehören, ist auch chemisch sinnvoll. Die Anpassung des Fitting-Modells unter dieser zusätzlichen Annahme führt zu einer energetischen Differenz von $\sim 0,4$ eV zwischen den Komponenten C1a und C1b und einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Diese Annahme wurde auch bei der Beschreibung von PcZn angewandt [125]. Als andere mögliche Erklärung wird eine Schwingungsverbreiterung diskutiert, die zu einer leicht asymmetrischen Peakform führt. [125, 128] Insgesamt ergibt sich für die Signale (C1a+C1b+S1a+S1b):(C2+S2) in Abb. 47 (rechts) ein Verhältnis von 3:1, wenn die Abbildung der Stöchiometrie auf das Spektrum nicht z.B. durch die im folgenden diskutierten Effekte gestört wird. Die Beschreibung der Kohlenstoff-Komponente C1 durch zwei Teile C1a und C1b wurde für die weitere Auswertung verwendet.

Die Grenzfläche und die obersten Schichten

Analog zu *t*-But₄-PcMg [115] wurden zur Betrachtung der obersten Lagen der PcCu-Schichten die C1s-Signale bei verschiedenen Anregungsenergien quantitativ ausgewertet.

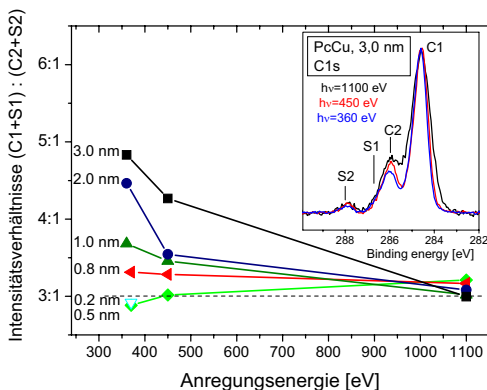


Abb 48: Das Intensitätsverhältnis der Benzol (C1)- und Pyrrol (C2)-Komponente weicht bei niedrigen kinetischen Energien (hohe Oberflächenempfindlichkeit) von dem stöchiometrischen Verhältnis 3:1 ab, wenn die detektierten Moleküle nicht liegend orientiert sind.

In Abb. 48 sind nun die Signalverhältnisse (C1a+C1b+S1a+S1b):(C2+S2) der C1s-Photoemissions-Spektren aller untersuchten Schichtdicken gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Auch hier lässt sich der Datensatz prinzipiell in zwei Gruppen unterteilen.

Bei den Schichten unter einer Dicke von 1,0 nm spiegelt das Signal-Verhältnis das stöchiometrische Verhältnis von Benzol-Kohlenstoff und Pyrrol-Kohlenstoff wider, während die Schichten über 1,0 nm Dicke Abweichungen davon zeigen. Bei hoher Anregungsenergie (geringe Oberflächenempfindlichkeit) zeigen die dickeren Schichten auch ein stöchiometrisches Signal, das beim Übergang zu niedrigen Anregungsenergien und damit besseren Oberflächenempfindlichkeiten zuungunsten der – tieferliegenden – Pyrrol-C-Atome verschoben wird. Die Signalverhältnisse gehen dabei bis 4,5:1 bei 2,0 nm und 4,8:1 bei 3,0 nm. Zum Vergleich können hier frühere Messungen an PcZn herangezogen werden, wo bei ähnlichen Messungen mit – durch die instrumentellen Gegebenheiten der verschiedenen Synchrotron-Beamlines bedingt – noch geringfügig besserer Oberflächenempfindlichkeit ein Verhältnis von 4,9:1 gefunden wurde. Dabei handelte es sich um eine Dünnschicht von ~7,6 nm Dicke, die im NEXAFS-Spektrum überwiegend stehende Moleküle zeigt. [115] Die hier diskutierten Schichten von 2,0 und 3,0 nm scheinen von den NEXAFS-Spektren her allerdings ungeordnet und haben aber entsprechend den Photoemissionsspektren in der obersten Lage deutlich stehende Moleküle.

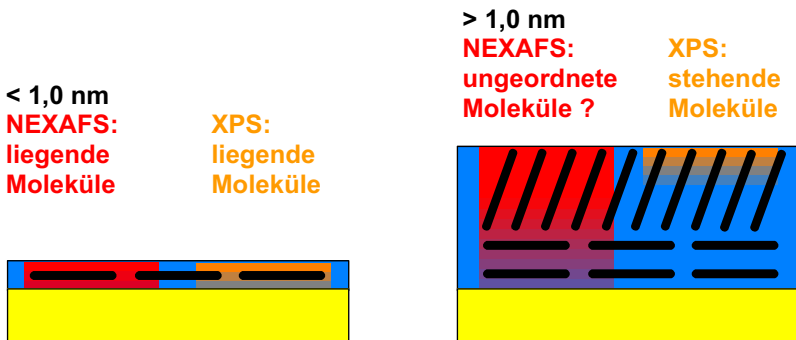


Abb. 49: Die unterschiedlichen Informations-Tiefen von NEXAFS- und XPS-Spektroskopie bedingen bei einer Schicht mit verschiedenen Lagen auch einen unterschiedlichen Informationsgehalt. Der mangelnde Dichroismus des NEXAFS-Signals bei bestimmten Schichtdicken täuscht so eine Unordnung vor, die in Wahrheit durch eine Mischung der Signale zustandekommt.

Bei einem wiederholten Blick auf die Dicken der Dünnschichten im Vergleich zu den Oberflächenempfindlichkeiten läßt sich das Bild vervollständigen. Die mittlere freie Weglänge der NEXAFS-Elektronen bei diesen Messungen betrug ~1,2-1,5 nm, also ungefähr ein Molekül-Durchmesser, und die der oberflächenempfindlichsten XPS-Elektronen ~0,7 nm, also etwa der halbe Moleküldurchmesser. Für die Schichten unter

1,0 nm Dicke bedeutet dies, daß mit beiden Methoden im Wesentlichen die ganze Schicht erfaßt wird. Ab 1,0 nm beginnt der Informationsgehalt der XPS-Spektren, durch die oben liegenden Emitter dominiert zu werden. Die Informationstiefe in der Photoemission, aus der nach einem einfachen Abschwächungsmodell 95% des Signals stammen, ist als $3 \cdot \lambda_{\text{IMFP}}$ definiert. Die Gewichtung der Information hin zur Oberfläche beginnt aber schon bei der einfachen mittleren freien Weglänge, die bereits 63% des Gesamt-Signals stellt. [s. a. Abb. 49] Dementsprechend ist bei der Schicht von 2,0 nm Dicke die Abweichung vom stöchiometrischen Intensitätsverhältnis noch nicht so ausgeprägt wie bei 3,0 nm. Genauso ist bei einer Anregungsenergie von 450 eV und einer dazugehörigen mittleren freien Weglänge von $\sim 1,0$ nm nur bei der 3,0 nm-Schicht das Signalverhältnis schon über 4:1. An diesen Daten kann so schrittweise die Bildung der Lage mit stehenden Molekülen verfolgt werden. Die NEXAFS-Daten zeigen also im Bereich über 1,0 nm ein gemischtes Signal aus der vergrabenen Grenzflächen-Schicht aus liegenden Molekülen und der darauf wachsenden Schicht aus überwiegend stehenden Molekülen. In diese Erklärung paßt auch der Verlauf der in Abb. 46 dargestellten Kurve für die 3,0 nm-Schicht, die leicht oberhalb der Kurve für 2,0 nm verläuft. Sie deutet damit bereits den Verlauf für noch dickere Schichten mit deutlich stehenden Molekülen an, die bei Dicken über 20 nm beobachtet wurden. [44]

Auf diese Weise ermöglicht die Kombination von NEXAFS und SXPS den Nachweis der vergrabenen Grenzflächen-Schicht aus liegenden Molekülen beim Wachstum von Kupfer-Phthalocyanin auf Goldfolie.

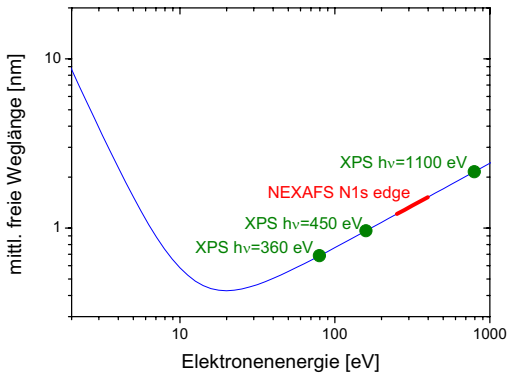


Abb. 50: Die mittlere freie Weglänge der detektierten Elektronen ist bei C1s-XPS-Spektren mit $h\nu=360$ eV etwa halb so lang wie bei Partial-Electron-Yield-NEXAFS-Spektren der N1s-Kante (logarithmische Skala).

3.6 Wachstum von Kupfer-Phthalocyanin auf Oxiden

Nach den umfangreichen Messungen mit Metall-Oberflächen wurden weiterführend andere, oxidische Substrate untersucht. Die Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und oxidischen Systemen sind andere als die zwischen Organik und dem bisher verwendeten Gold. Außerdem haben einige Oxid-Materialien immense technologische Bedeutung. Hier wurde das Wachstum von Kupfer-Phthalocyanin auf Siliziumdioxid, auf Indium-Zinn-Oxid (ITO) und auf Titandioxid untersucht.

PcCu/SiO₂

Siliziumdioxid ist ein sehr gängiges Isolator- und Kondensator-Material in der Halbleitertechnik. In OFET-Strukturen kann so der Gate-Isolator und damit das Substrat für den aktiven Halbleiter, also die organische Schicht, realisiert werden. Im klassischen Si-basierten Fertigungsprozeß werden gezielt bestimmte Bereiche oxidiert, um SiO₂-Schichten oder -Strukturen zu fertigen. Im Labor wurden dotierte Silizium-Wafer aus industrieller Fertigung verwendet, die durch natürliche Oxidation mit einer SiO₂-Schicht von 2-3 nm bedeckt sind. Dadurch ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe noch hinreichend erhalten, um aufladungsfreie Experimente durchzuführen. Auf atomarem Maßstab handelt es sich dabei um eine raue Oberfläche mit Partialladungen durch die asymmetrische chemische Bindung. Die Substrate wurden dabei mit Ethanol gereinigt und im Vakuum kurz auf ~200°C geheizt. Mittels Reflexions-Röntgendiffraktometrie wurden am System F₁₆PcCu/SiO₂/Si bereits Hinweise auf zwei Lagen liegender Moleküle beobachtet, verborgen unter weiteren Lagen stehender Moleküle. [129] Dies bedingt eine ausreichend große attraktive Wechselwirkung zwischen dem Oxid und dem Molekül. Dazu beitragen können hier neben dem π -System auch die Fluor-Substituenten mit ihrer stark polarisierten Bindung. Für die Wachstumsexperimente auf natürlichem Siliziumdioxid wurden Perfluor-Kupferphthalocyanin F₁₆PcCu und unsubstituiertes Kupfer-Phthalocyanin verwendet.

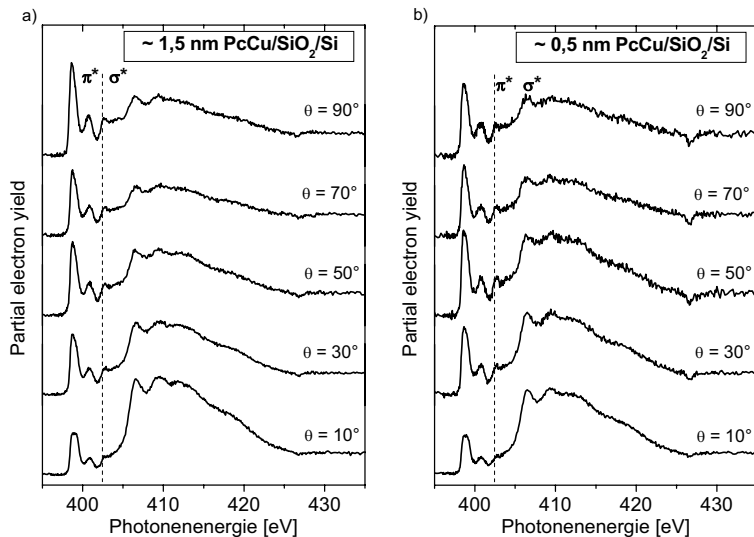


Abb. 51: NEXAFS-Winkelserien von PcCu auf Siliziumdioxid. Der Dichroismus der N1s- π^* -Absorptionen zeigt schon im Submonolagenbereich (a) eine vorherrschende stehende Orientierung der Moleküle, die beim Übergang zu dickeren Schichten noch weiter ausgeprägt wird (b). [130]

Der augenfälligste Befund an SiO_2 als Substrat-Material ist in Abb. 51a dargestellt. Hier ist im Gegensatz zur vergleichbar dünnen Schicht auf Gold (s. Abb. 45) keine liegende Orientierung auszumachen. Das leichte Übergewicht der N1s- π^* -Übergänge bei senkrechtem Lichteinfall deutet überwiegend stehende Moleküle an. Bei einer etwas dickeren Schicht von PcCu auf SiO_2 (Abb. 51b) ist dieser Befund noch deutlicher. Der Dichroismus entspricht wieder, ähnlich wie beim System PcCu/Goldfolie, der Struktur deutlich dickerer Filme mit Fischgräten-Anordnung [21, 44] – mit dem Unterschied, daß schon die erste Lage von Molekülen in diesem System nicht flach liegend adsorbiert wird. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander überwiegt offensichtlich gegenüber der Wechselwirkung zum Substrat.

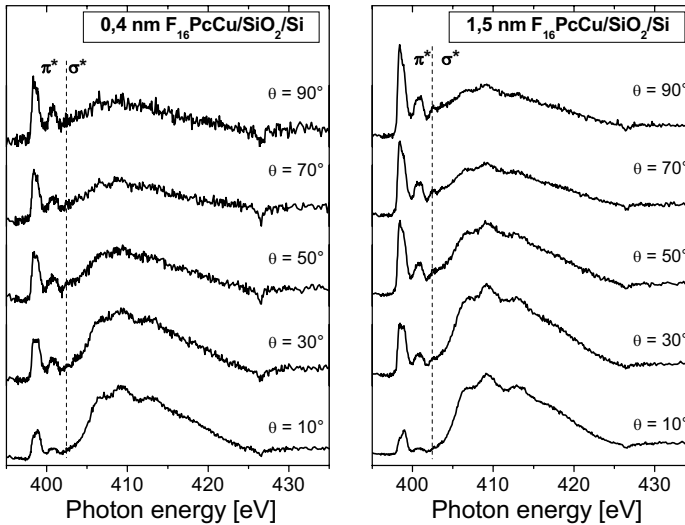
$F_{16}PcCu/SiO_2$ 

Abb. 52 NEXAFS-Winkelserien von $F_{16}PcCu$ auf Siliziumdioxid. Der Dichroismus der $N1s-\pi^*$ -Absorptionen zeigt im Submonolagenbereich (a) und bei $\sim 1,5$ nm (b) eine vorherrschend stehende Moleküle. [130]

Die Substitution mit Fluor in der Peripherie des Moleküls verändert die elektronische Struktur des Moleküls. $F_{16}PcCu$ wird als organischer n-Halbleiter für die Entwicklung von ambipolaren Transistoren benutzt. [12] In Abb. 52 sind die NEXAFS-Spektrenserien für 0,4 und 1,5 nm Schichtdicke dargestellt. Auch hier ist schon bei Schichten im Monolagenbereich eine stehende Ausrichtung der Moleküle vorherrschend, und dies ändert sich auch nicht beim Übergang zu höheren Schichtdicken.

Für nichtfluoriertes und für perfluoriertes Kupfer-Phthalocyanin sind also stehende Moleküle die bevorzugte Orientierung. Eine besondere Rolle des Fluors ist hier nicht zu erkennen. Der zunächst direkte Widerspruch zu den Ergebnissen von Oteyza [129], kann wiederum verstanden werden, wenn die unterschiedlichen Präparationsbedingungen für diese Filme betrachtet werden. Diese beinhalten neben einem zusätzlichen Heizschritt (12 h bei $500^\circ C$) vor allem eine höhere Substrat-Temperatur ($195^\circ C$) während des Aufdampfens, statt der hier verwendeten Raumtemperatur. Höhere Temperaturen bedeuten eine erhöhte Teilchenmobilität auf der Oberfläche – gegebenenfalls können geometrische oder sterische Hindernisse besser

umgangen –werden, und das Adsorbat erreicht leichter den thermodynamisch günstigsten Zustand. Darüber hinaus kann auch für eine chemische Reaktion mit der Oberfläche, also für Bindungs-Änderungen, die Aktivierungsbarriere leichter erreichbar werden. In einer früheren Arbeit von Lozzi über dieses System mit ähnlichen Präparationsbedingungen wurde sogar über eine Grenzflächenreaktion unter Aufbruch des Moleküls berichtet. [131] Schon hier zeigt sich deutlich, daß sowohl die Vorbereitung der Oberfläche als auch die Rahmenbedingungen während der Präparation bei der Untersuchung des Wachstums von Dünnschichten nicht außer acht gelassen werden dürfen. Die präsentierten Ergebnisse zeigen nur den Fall für die verwendeten Präparationsbedingungen und können nicht ohne weiteres auf andere Bedingungen übertragen werden.

PcCu/ITO

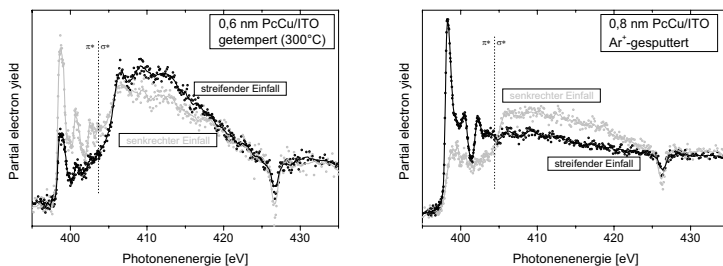


Abb. 53: NEXAFS-Spektren von PcCu/ITO unter streifendem (10°) und senkrechtem (90°) Strahleinfall. Der Dichroismus der $N1s-\pi^*$ -Absorptionen bei dem nasschemisch gereinigtem und getempertem Substrat zeigt überwiegend stehende Moleküle, auf dem zuvor mit Ar^+ -Ionen behandeltem Substrat (b) dagegen liegen die Moleküle. [130]

Als weiteres bedeutendes oxidisches Substrat wurde Indium-Zinn-Oxid (ITO für engl. „indium tin oxide“) für diese Experimente herangezogen. Es handelt sich dabei um In_2O_3 , das mit $\sim 10\%$ SnO_2 dotiert ist. Durch die dabei entstehenden Sauerstoff-Defektstellen hat ITO bei gleichzeitiger Transparenz eine elektrische Leitfähigkeit, die es zu einem geeigneten Elektrodenmaterial macht. Damit ist ITO ideal für Elektroden an optoelektronischen Bauteilen, also Solarzellen und LEDs. Mit verschiedenen Methoden der Oberflächen-Vorbehandlung können die Eigenschaften dieses Materials gezielt verändert werden. So wurden z.B. Austrittsarbeiten über den weiten Bereich von 3,9 eV (relativ unedle Metalle, z.B. Aluminium [132]) bis zu 5,1 eV (z.B. Gold [132])

beschrieben [133, 134], wodurch eine Anpassung der Ladungsträgerinjektions-Barriere [50] für verschiedenste Halbleiter-Elektroden-Grenzflächen möglich ist. In diesem Experiment wurden zwei Präparationsmethoden verwendet, zum einen eine einfache Ultraschallbad-Reinigung mit nachfolgendem kurzem schnellem Heizen, zum anderen eine sorgfältige Reinigung durch Beschuß mit Argon-Ionen im Vakuum.

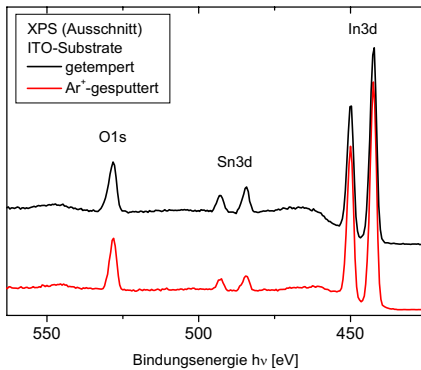


Abb. 54: XPS-Spektren (Ausschnitt) der beiden verschiedenen ITO-Substrate. Das O1s-In3d-Verhältnis ist bei der gesputterten Probe um etwa 15% geringer. (Darstellung auf Höhe des O1s-Signals normiert)

Für dieses Experiment wurden auf zwei wie obig beschriebene Substrate Dünnschichten unter 1 nm Dicke aufgedampft. Die Oberflächen-Charakterisierung mit XPS zeigte, daß die Reinigung ohne Argon-Sputtern immer noch eine geringe Restkontamination aus Kohlenstoff auf der Oberfläche beläßt. Durch die Reinigung mit Argon-Ionen wird neben der vollständigen Entfernung der Kohlenstoff-Kontaminationen auch die Stöchiometrie der Oberfläche verändert. Sauerstoff wird dabei effektiver gesputtert als Indium, so daß das O1s-In3d-Verhältnis gegenüber der ungesputterten Oberfläche um 15% verringert ist. Dadurch wird die Oberfläche auch reaktiver. Der Unterschied zwischen beiden Proben ist in Abb. 53 sehr offensichtlich zu erkennen. Bei der gesputterten Probe überwiegen die N1s- π^* -Übergänge unter 403 eV bei streifendem Strahl-Einfall (10°) gegenüber senkrechtem Einfall (90°). Bei den N1s- σ^* -Übergängen zeigt sich das ein vergleichbar deutliches Bild in anderer Richtung. Die Moleküle in der (den) ersten Lage(n) adsorbieren in liegender Orientierung, vergleichbar wie bei Goldfolie auch trotz der verhältnismäßig rauhen Oberfläche (RMS-Rauhigkeit von $\sim 1,5$ nm [44]). Die Wechselwirkung zeigt sich auch in verbreiterten XPS-Peaks des C1s-Rumpfniveaus (hier nicht explizit gezeigt). Die Probe, die nicht mit Argon-Ionen gereinigt wurde, zeigt in Abb. 53 – vergleichbar mit der Pccu/SiO₂-Probe – auch schon

im Monolagen-Bereich ein $N1s-\pi^*$ -Übergewicht bei senkrechtem Lichteinfall. Sie besteht also aus überwiegend stehenden Molekülen. Auch hier reicht eine geringe Restkontamination aus, um die Molekül-Substrat-Wechselwirkung so weit zu schwächen, daß die Adsorption in flach liegender Orientierung verhindert wird.

PcCu/TiO₂

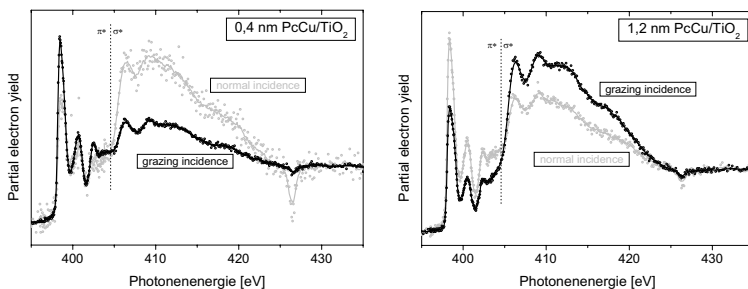


Abb. 55: NEXAFS-Spektren von PcCu/TiO₂ unter streifendem (10°) und senkrechtem (90°) Strahleinfall. Anhand des Dichroismus der $N1s-\pi^*$ -Absorption ist der Übergang von tendenziell liegenden (a) zu stehenden (b) Molekülen zu sehen. Der Dichroismus ist dabei nicht so stark ausgeprägt wie bei Goldsubstraten (s. Abb. 45)

Noch ein drittes Oxid, Titandioxid, wurde hier verwendet. Es handelte sich dabei um einen Rutil-Einkristall mit einer 110-Oberfläche. Titandioxid ist ein sehr vielseitig verwendetes Material. Neben dem einfachen Gebrauch als Weiß-Pigment in Dispersionsfarben hat es auch in vielen technologischen Bereichen eine große Bedeutung, z.B. als Katalysator in der chemischen Synthese, als Beschichtung von bestimmten Implantaten in der Medizintechnik, und nicht zuletzt in der Elektronik [93, 135], da TiO₂ durch Sauerstoff-Defekte elektrische leitend wird. Das einkristalline Substrat wurde mit mehreren Zyklen Sputtern (Ar⁺, 500 eV) und Ausheilen bei erhöhter Temperatur vorbereitet, bis durch die Existenz des Ti³⁺-Signals im XPS-Spektrum und eine leichte Blaufärbung die Sauerstoff-Fehlstellen nachgewiesen werden konnten. Damit sind auch wieder aufladungsfreie Experimente möglich, und die Zusammensetzung entspricht der gewünschten für elektronische Anwendungen. Auch auf diesem Substrat zeigt eine adsorbierte Dünnschicht von Kupfer-Phthalocyanin die intensivere $N1s-\pi^*$ -Absorption bei streifendem Strahl-Einfall. Der Dichroismus ist erstaunlich schwach, wenn die anderen bisher besprochenen Systeme als Vergleich

hinzugezogen werden, und auch die Einkristallinität der Oberfläche bedacht wird. Beim Übergang zu Schichten über 1 nm kehrt sich dieses Verhalten um, die N1s- π^* -Übergänge sind bei senkrechtem Strahl-Einfall intensiver. Hier zeichnet sich offensichtlich auch eine Änderung des Wachstums ab, vergleichbar mit der Situation beim System PcCu/Goldfolie. Für eine vergrabene Grenzfläche sind hier weniger Lagen als bei der Grenzfläche zu Gold zu erwarten. Denkbar ist bei diesem Substrat auch, daß im Gegensatz zu Gold keine Grenzfläche liegender Moleküle vergraben wird, sondern daß im Laufe des Schichtwachstums die Moleküle ihre Orientierung ändern und „aufstehen“. Dies kann aber zu diesem Zeitpunkt ohne die fehlenden Daten zu weiteren Schichtdicken nicht schlüssig geklärt werden. Auch die dazugehörigen XPS-Spektren der C1s-Niveaus zeigen keine gravierenden Unterschiede.

Es konnte gezeigt werden, daß die Beobachtungen aus Kap. 3.5 über das System PcCu/Goldfolie nicht ohne weiteres auf andere Substrate übertragbar sind, und daß die Substratpräparation ganz entscheidend für das Wachstum der Aufdampfschichten ist.

3.7 Modell für das Wachstum von Phthalocyaninen

Basierend auf diesen Ergebnissen lassen sich die Mechanismen für Wachstum und molekulare Orientierung von Phthalocyaninen und vermutlich auch einigen anderen nicht-polymere, flachen π -konjugierten Molekülen wie folgt zusammenfassen.

Es werden zwei Bereiche unterschieden, die grenzflächennahen Schichten und die grenzflächenfernen Schichten. Die Orientierung der ersten adsorbierten Lagen ist durch das Verhältnis der zwei gegensätzlich wirkenden Einflüsse bestimmt. Die intermolekulare π - π -Wechselwirkung bevorzugt die Bildung von länglichen Molekülstapeln, die sich mit der langen Stapelrichtung parallel zur Substrat-Oberfläche anordnen. Die Wechselwirkung zwischen molekularem π^* -System und Oberfläche dagegen bewirkt eine Adsorption mit direktem Kontakt zwischen π -System und Metall, also in liegender Orientierung. Makroskopisch betrachtet sind Stapel energetisch günstiger. Wird ein hypothetischer Kristall mit unendlicher Ausdehnung gespalten, so daß zwei Oberflächen entstehen, muß dafür die Oberflächenenergie aufgebracht werden. Diese ist bei der Bildung von Oberflächen mit „offenen“ π -Systemen ungünstiger als bei einem Schnitt, wo keine π - π -Stapel geöffnet werden (s Abb. 56).

[136]

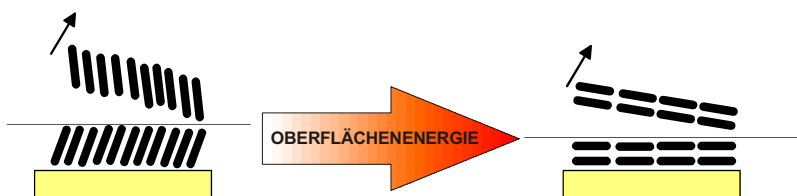


Abb. 56: Ein gedachter Schnitt in Längsrichtung zwischen die Stapel eines Phthalocyanin-Kristalliten mit Fischgräten-Struktur (α - oder β -Modifikation) bedarf weniger Energie als ein vergleichbarer Schnitt in Querrichtung durch einen Stapel. [136]

Orientierung erster Lagen

Welche Orientierung in den ersten adsorbierten Lagen tatsächlich existiert, hängt vom Verhältnis der intermolekularen Attraktion und der Molekül-Substrat-Attraktion zu einander ab. Wie in Abb. 57 skizziert, bildet sich eine Lage liegender Moleküle, wenn die Wechselwirkung zur Oberfläche überwiegt. überwiegt aber die Wechselwirkung untereinander, bilden sich Stapel stehender bzw. gekippter Moleküle. Dabei ist nach den gewonnen Erkenntnissen eine Substitution mit langen Alkyl-Seitenketten [118] oder

sperrigen *t*-Butyl-Gruppen [115] im Monolagenbereich zunächst von geringerer Bedeutung. Ebenso ist offenbar die Rauigkeit bei Gold-Oberflächen auch nicht ausschlaggebend für die Orientierung der ersten Lage. Kleine Kontaminationen können allerdings schon ausreichen, um die Molekül-Substrat-Wechselwirkung deutlich zu schwächen und so die Adsorption in liegender Orientierung zu verhindern.

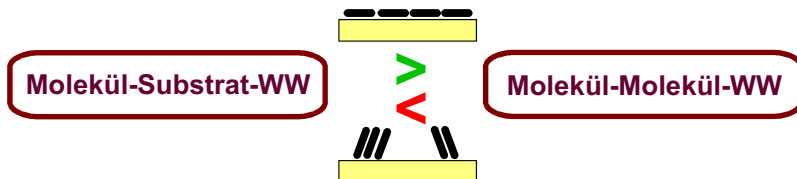


Abb. 57: Abhängig von dem Verhältnis der vorhandenen Molekül-Molekül-Wechselwirkung und der Molekül-Substrat-Wechselwirkung eines bestimmten Adsorbat-Systems wird die Aggregation oder die Substrat-Haftung der adsorbierten Moleküle in Monolagen bevorzugt.

Orientierung höherer Lagen

Moleküle die nach der Adsorption der ersten Lage auf die Oberfläche treffen, sehen je nach Substrat-Rauigkeit und Seitenketten unterschiedliche Oberflächen. Im Fall von atomar glatten Einkristall-Substraten und unsubstituierten bzw. nicht raumgreifend substituierten Molekülen (also z.B. mit Fluor-Substitution) finden neu ankommende Moleküle ebenfalls eine glatte Oberfläche vor. Diese ist zwar durch die interne Struktur der Moleküle geprägt, aber dennoch auf demselben Maßstab wie die ankommenden Moleküle glatt. In diesem Fall kann, wie in Abb. 58 dargestellt, die Orientierung beibehalten werden.



Abb. 58: Wachstum auf atomar glatten Oberflächen, z. B. Au(100) [44]

Besteht schon eine Lage liegender Moleküle auf rauhem Substrat, finden die nachfolgend ankommenden Substrate zwar liegende Moleküle vor, aber keine perfekt flache Oberfläche. Wenige Molekül-Lagen, beim System PcCu/Goldfolie wurden insgesamt 3 Lagen beobachtet, können in derselben Orientierung adsorbieren. Danach häufen sich so viele Defekte an, daß die Stapelbildung bevorzugt wird, und die folgenden Moleküle nicht mehr liegend adsorbieren. (s. Schema in Abb. 59)

Ähnlich ist zunächst die Situation bei Molekülen mit raumgreifenden Substituenten. Eine erste adsorbierte Lage solcher Moleküle hat immer Substituenten, die sich nicht flach an das Substrat anlagern, sondern weg vom Substrat in den Raum zeigen. Bei einem hohen Bedeckungsgrad finden ankommende Moleküle also eine Oberfläche von Alkylketten vor, worauf eine weitere Adsorption in liegender Orientierung nicht möglich ist. Die Folge-Lagen werden also in stehender bzw. gekippter Orientierung adsorbieren. Diese Situation ist in Abb. 59 skizziert und findet sich sowohl bei polykristallinen als auch bei einkristallinen Substraten.

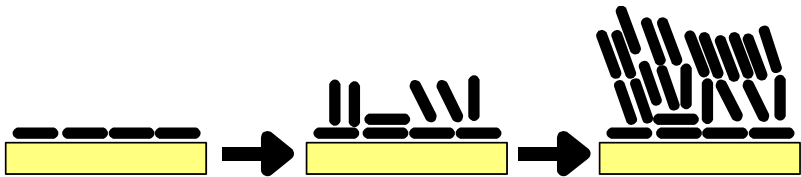


Abb. 59: Wachstum auf stark wechselwirkenden rauhen Materialien, z. B. Goldfolie [124] oder Ar^+ -behandeltem ITO [130], oder auf stark wechselwirkenden Substraten mit Seitenketten-substituierten Molekülen, die rauhe Monolagen bilden [115, 118, 122, 123] Es können dabei durchaus noch mehr als eine Monolage an liegenden Moleküle existieren.

Im Fall von ersten Molekül-Lagen in stehender Orientierung ist von vornherein die intermolekulare Attraktion die bestimmte Kraft, und dies wird auch bei dickeren Schichten keinen Unterschied darstellen. Ist die erste Lage noch deutlich fern von einer geschlossenen Monolage, können statistisch orientierte Moleküle vorliegen [130]. Erst bei einer hinreichend hohen Moleküldichte bilden sich Stapel.

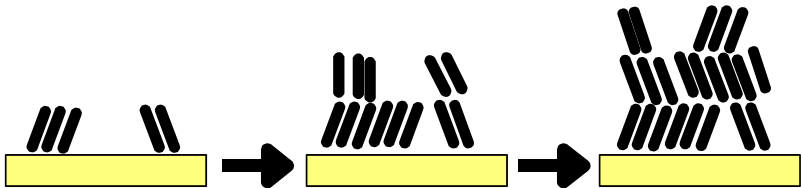


Abb. 60: Wachstum auf schwach wechselwirkenden Materialien, z. B. Siliziumdioxid [44, 130]

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin auf Gold

Phthalocyanine können statt eines einzelnen Zentralatoms auch eine kleine chemische Gruppe besitzen. Bekannt sind z. B. die Kombinationen von einem dreiwertigen Metall wie Aluminium oder Indium und einem Chloratom zur Absättigung der dritten Valenz [137, 138] oder vom vierwertigen Silizium mit zwei Chloratomen, oder auch von den d-Elementen Titan oder Vanadium und Sauerstoff. Besonders das Titanyl-Phthalocyanin PcTiO wurde sehr gründlich untersucht, da es eine außergewöhnlich hohe Photoleitfähigkeit im Nah-Infrarotbereich hat und als Ladungsspeicher auf Bild-Transferwalzen für Fotokopierer und Laserdrucksysteme geeignet ist. [139] Darüber hinaus wirkt es als optischer Limiter, was bedeutet, daß die optische Absorption bei hoher Strahlungsintensität nichtlinear zunimmt – das Material kann also die Lichtdurchlässigkeit begrenzen. [28] Das Analogon mit Vanadium, PcVO , ist ziemlich ähnlich, wurde aber wegen der günstigeren Eigenschaften von PcTiO nicht ganz so ausführlich erforscht. [29, 140-146] In dieser Arbeit werden einige grundlegende, teilweise ungewöhnliche Eigenschaften von Vanadyl-Phthalocyanin PcVO und perfluoriertem Vanadyl-Phthalocyanin F_{16}PcVO beim Wachstum auf Goldfolie gezeigt.

Molekülstruktur und Dipolmoment

Die Einführung der Vanadyl-Gruppe anstelle eines Zentralatoms im Phthalocyanin-Molekül hat mehrere Konsequenzen. Zunächst ist die Polarität der Vanadylgruppe selbst zu nennen. Die Vanadium-Sauerstoff-Bindung ist stark kovalent und bringt einen Dipol ins Molekül. Die Größe des Vanadium-Atoms – auch mit dem verringerten Radius als Ion – bedingt, daß es aus der Ebene des Moleküls herausgerückt wird. Dadurch wird außerdem die planare Form des Phthalocyanins verzerrt. Die D_{4h} -Symmetrie wird dabei zu C_{4v} erniedrigt (s. Abb. 62). Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Stickstoff trägt bei dieser Verzerrung auch zu einem permanenten Dipolmoment bei. Die innen liegenden Stickstoff-Atome sind (bei gedachter oben liegender Vanadylgruppe) ebenfalls weiter oben als die Kohlenstoff-Atome des Moleküls, und resultieren in einem Dipolmoment, das in dieselbe Richtung wie der Sauerstoff der Vanadylgruppe weist.

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

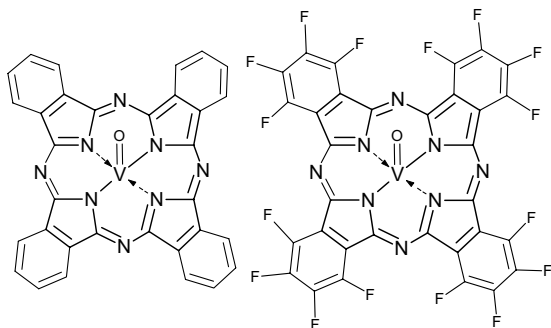


Abb 61: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin. Beide Moleküle sind wegen der Größe des Zentralatoms nicht mehr exakt planar. Sie haben wegen dieser Struktur und der polaren V-O-Bindung ein permanentes Dipolmoment.

Die Fluorierung aller außenstehenden Benzol-C-Atome führt zu einem zusätzlichen Einfluß auf das Dipolmoment. Der elektronenziehende $-I$ -Effekt der Fluor-Substituenten wirkt dem oben beschriebenen Dipol zumindest teilweise entgegen. Damit ist eine Verringerung des Dipolmoments zu erwarten.

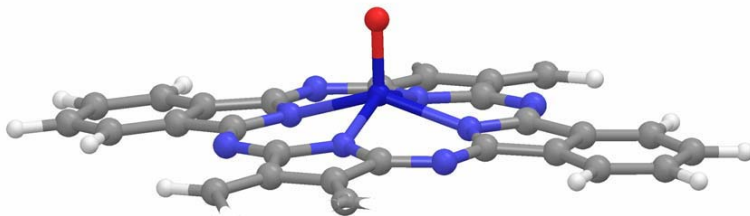


Abb. 62: 3D-Darstellung von Vanadyl-Phthalocyanin. Sowohl die Regenschirm-ähnliche Verzerrung als auch die aus dem Zentrum des Moleküls herausgerückte Position des Vanadium-Atoms sind gut zu erkennen.

Struktur von Vanadyl-Phthalocyanin ist prinzipiell ähnlich zu der von Titanyl-Phthalocyanin. Der geringfügig kleinere Ionenradius des Vanadium-Atoms bedingt eine etwas schwächere Verzerrung des Grundgerüsts. Dies zeigt sich auch in dem geringeren permanenten Dipolmoment, das mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (B3LYP/6-31G und B3LYP/DZVP) [147, 148]) bestimmt wurde. (s. Tab. 1) Das Dipolmoment ist mit 2,53 Debye tatsächlich etwas kleiner als bei PcTiO_2 mit 3,28 D. Fukagawa berechnete mit einem anderen Basis-Satz (LanL2DZ) ein Dipolmoment von

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

3,73 D für PcTiO , stellte aber gleichzeitig fest, daß eine Abschätzung aus der Austrittsarbeits-Änderung bei Absorption auf glattem pyrolytischem Graphit einen Wert von $1,77 \pm 0,05$ D ergibt. Eine Veränderung des Moleküls durch die Absorption in der Grenzfläche kann diese deutliche Diskrepanz erklären. [149] Die Fluorierung gleicht das Dipolmoment des Vanadyl-Phthalocyanin teilweise aus, so daß mit 1,68 D ein etwa ein Drittel niedrigerer Wert resultiert. Überraschenderweise werden dabei die Oxidationsstufen der Zentralatome zu $\sim +1,2$ berechnet, deutlich kleiner als der nach grundlegenden Regeln anzunehmende formale Wert von $+VI$ [140]. Dies läßt wiederum deutlich größere Ionenradien erwarten, als die beschriebenen 72 pm für das $\text{V}(+IV)$ -Ion. Für eine Verzerrung sind ein größerer Ionenradius und damit auch eine erniedrigte Oxidationsstufe notwendig. Die kristallographisch beobachtete Verzerrung [140] bestätigt indirekt diesen Teil der Rechnungen.

	PcVO	F_{16}PcVO	PcTiO
Oxidationsstufe (Zentralatom)	$+1,20 \pm 0,02$	$+1,22 \pm 0,02$	$+1,30 \pm 0,04$
Dipolmoment	$2,53 \pm 0,06$ D	$1,68 \pm 0,16$ D	$3,28 \pm 0,01$ D

Tab. 1: Oxidationsstufen und Dipolmomente von PcVO, F_{16}PcVO und PcTiO, berechnet mit Dichtefunktionalmethoden (B3LYP/6-31G und B3LYP/DZVP). Die Fluorierung verringert das Dipolmoment um $\sim 33\%$.

Kristallstrukturen

Von Vanadyl-Phthalocyanin wurden drei kristallographische Phasen beschrieben. Phase I ist metastabil und wird durch Aufdampfen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht erhalten. Sie wandelt sich bei $\sim 200^\circ\text{C}$ thermisch in die stabile Phase II um, die auch aus der Dampf-Phase unter erhöhter Temperatur [150] oder aus der Lösung unter Gleichgewichts-Bedingungen hergestellt werden kann. Phase III wird durch Abschrecken einer Schmelze von 610°C erhalten, wandelt sich aber beim Erwärmen bis zum Erreichen des Schmelzpunkts nicht wieder um. [29]

Die stabile Phase II hat eine triklone Einheitszelle mit zwei versetzt angeordneten und in gegensätzliche Richtungen weisenden PcVO-Molekülen. Die Moleküle der benachbarten Einheitszellen sind dabei auch etwas versetzt, und damit liegen die Phthalocyanin-Ebenen nicht parallel zu den kristallographischen Ebenen. (s. Abb. 63 rechts) [29] In der monoklinen metastabilen Phase I sind die Moleküle in Stapeln angeordnet, mit jeweils leicht schrägen Stapelachsen. Diese Anordnung mit den in derselben Ebene liegenden Molekülebenen läßt sich auch sehr gut mit als adsorbierte Molekül-Lagen auf einer Oberfläche verstehen: Das Substrat stellt zuerst einmal selbst

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

eine Ebene dar, auf der ankommende Moleküle nebeneinander und ohne einen Versatz in Richtung der Oberflächen-Normalen adsorbieren. (s. Abb. 63, links)

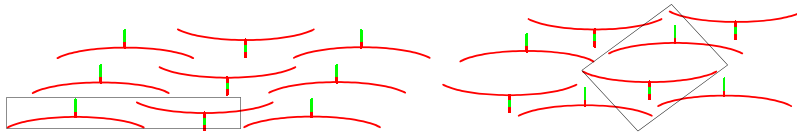


Abb. 63: Projizierte Strukturen der metastabilen monoklinen Phase I (links) und der stabilen triklinen Phase II (rechts) von PcVO [29, 151]. Phase I mit in Ebenen parallel angeordneten Molekülen wandelt sich bei $\sim 200^\circ\text{C}$ in Phase II mit leicht gegeneinander versetzten Molekülpaairen um.

Orientierung von Aufdampfschichten

Die PcVO- und F_{16}PcVO -Aufdampfschichten auf Goldfolie wurden mittels Photoemissions-Spektroskopie (XPS) und polarisationsabhängiger Röntgenabsorptions-Spektroskopie (NEXAFS) charakterisiert. In Abb. 64 sind die XPS-Spektren der C1s-Rumpfniveaus beider Moleküle dargestellt. PcVO zeigt das Signal mit zwei Komponenten für Benzol- und Pyrrol-Anteile mit dazugehörigen Satelliten, die in Kap. 3.5 ausführlicher diskutiert wurden. Durch die Fluorierung der Peripherie in F_{16}PcVO verändert sich das C1s-Signal deutlich. Die numerische Anpassung der Signale gelingt nun mit drei Komponenten (nebst Satelliten), in Anlehnung an entsprechende Daten zu perfluoriertem Kupfer-Phthalocyanin [126, 152]. Die stöchiometrische Verteilung zwischen fluorierten, stärker oxidierten C-Atomen (grün) mit 2 Anteilen, Stickstoffgebundenen C-Atomen (blau) mit 1 Anteil und „Benzol“-C-Atomen (rot) mit 1 Anteil lässt sich gut reproduzieren.

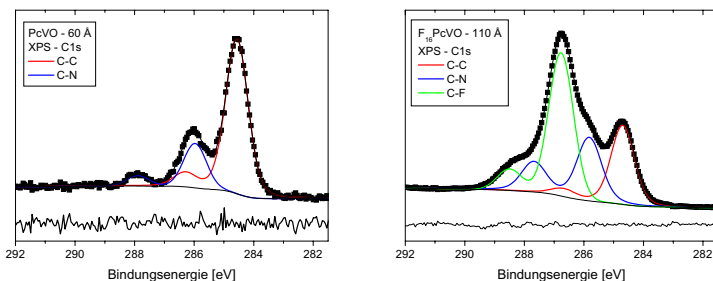


Abb. 64: C1s-Rumpfniveau-Spektren einer ~ 6 nm dicken Schicht von PcVO und einer 11 nm-Schicht von $\text{F}_{16}\text{-PcVO}$ auf Goldfolie. PcVO zeigt hier die oben bereits beschriebene Struktur mit zwei Komponenten nebst Satelliten. (s. Abb. 47) Das C1s-Signal von $\text{F}_{16}\text{-PcVO}$ wird durch drei Signalkomponenten beschrieben, mit Anteilen ohne benachbarte Heteroatome (rot), mit Stickstoffnachbarn (blau) und mit Fluornachbarn (grün).

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

In den untersuchten Schichten konnten mittels NEXAFS-Spektroskopie bei Dicken im Bereich von $\sim 0,8$ nm und $\sim 4,0$ nm deutlich liegende Moleküle nachgewiesen werden. In Abb. 65 sind die dazugehörigen Spektren der N1s-Kante dargestellt. Die Messungen wurden unter senkrechtem ($\theta=90^\circ$) und streifendem ($\theta=10^\circ$) Lichteinfall aufgezeichnet. Der spektrale Bereich unterhalb 402 eV enthält die N1s- π^* -Übergänge, die unter der gegebenen s-Polarisierung der Röntgenstrahlung genau dann intensiv sind, wenn das Licht streifend die Phthalocyanin-Ebene trifft, und der Bereich oberhalb 402 eV enthält die N1s- σ^* -Übergänge, die dann intensiv sind, wenn die einfallende Strahlung senkrecht zur Molekülebene auf das Phthalocyanin trifft (s. a. Abb. 15). Alle Spektrenpaare zeigen denselben deutlichen Dichroismus, der für liegend adsorbierte Moleküle steht. Ein Vergleich mit Spektren von Kupfer-Phthalocyanin (s. Abb. 45) zeigt den hohen Ordnungsgrad, der bei PcCu in ähnlicher Weise bei Schichtdicken über 1 nm nur auf atomar glatten, einkristallinen Substraten zu beobachten war. [44] Die schirmähnliche Struktur der Moleküle begünstigt unter den gegebenen experimentellen Parametern also die Selbstordnungs-Eigenschaften im Film.

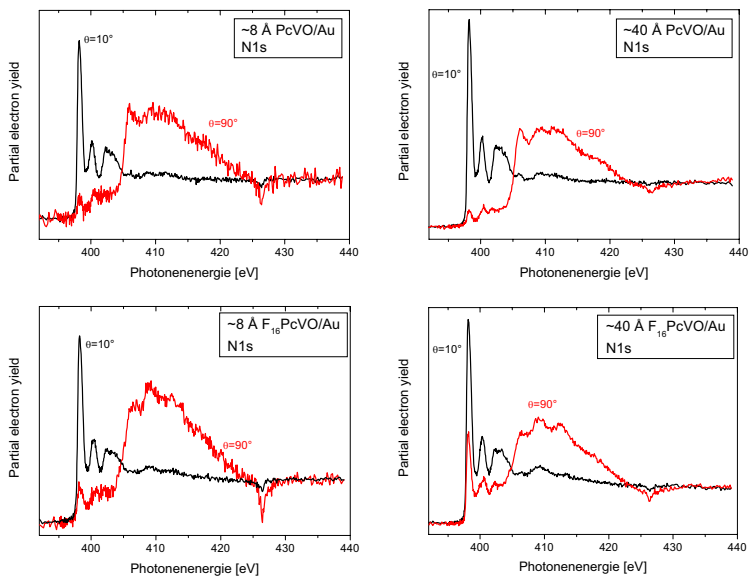


Abb 65: NEXAFS-Spektren von PcVO- und F₁₆-PcVO in Schichtdicken von $\sim 0,8$ nm und $\sim 4,0$ nm. In allen Fällen sind die N1s- π^* -Übergänge (unter 402 eV) bei streifendem Strahleinfall ($\theta=10^\circ$) intensiver, und die N1s- σ^* -Übergänge (über 402 eV) bei senkrechtem Strahleinfall ($\theta=90^\circ$). Dies zeigt, daß beide Moleküle in diesen Filmen (unter den verwendeten Präparationsbedingungen) bevorzugt liegend adsorbieren.

Optische Absorption von Aufdampfschichten

Die optischen Absorptionsspektren (UV-Vis) von PcVO und F₁₆PcVO zeigen auch einen grundsätzlichen Unterschied. In Abb. 66 sind die Spektren jeweils eines aufgedampften Films auf Borosilikatglas und einer verdünnten Lösung in 1-Chloro-Naphthalin. Werden als Vergleich Lösungen in anderen Lösemitteln, wie Pyridin [29], Dichlormethan und Tetrahydrofuran [141] herangezogen, ist in der Lösung von PcVO in 2-Chlornaphthalin die Hauptabsorptionslinie bei 700 nm leicht rotverschoben. Die Wechselwirkung mit ebenfalls aromatischen Lösemittel-Molekülen bewirkt einen kleinen bathochromen Effekt. Für das Fluor-substituierte Molekül fehlen Vergleichsdaten, prinzipiell ist der gleiche Effekt zu erwarten.

In den aufgedampften Schichten zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Molekülen. Die Absorption bei 835 nm dominiert das Spektrum von PcVO und wurde in älteren Quellen bereits der stabilen Phase II zugeordnet. [29, 141, 150]. Daneben sind zwei schwächere Banden bei ~730 nm und 630 nm zu sehen. Entsprechend dem Molekularen Excitonenmodell für aggregierte Moleküle [153] werden bei Orientierung zueinander zwischen H-Aggregaten mit parallel angeordneten Übergangsdipolmomenten und J-Aggregaten mit Kopf-Schwanz-Anordnung unterschieden. Dabei sind im ersten Fall nur die höherenergetischen Übergänge erlaubt, im zweiten Fall nur die niederenergetischen. [153] Die starke bathochrome Verschiebung der Hauptbande gegenüber dem Lösemittelspektrum spricht für ausgedehnte J-Aggregate in kristallinen Bereichen. [154] Für die metastabile Phase I wurde eine Absorptionsbande bei ~725 nm beschrieben. [29, 141, 150]

Auch für die F₁₆PcVO-Aufdampfschichten sind in der Literatur keine Vergleichsspektren bekannt. Ein grundsätzlicher Unterschied zeigt sich an den vorliegenden Daten. Die Absorptionsbande zeigt zwei Linien, eine dominierende bei 655 nm und eine kleine Schulter bei 700 nm. Analog zu Absorptionsspektren von PcTiO-Filmen kann das vorliegende Spektrum durch die Existenz beider Aggregatstypen erklärt werden. [154] Der Ordnungsgrad ist in PcVO-Schichten also tendenziell größer.

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

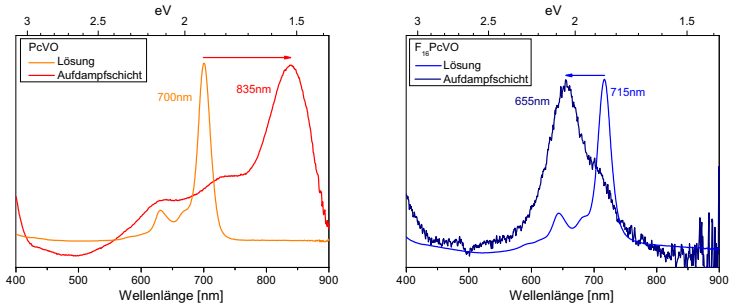


Abb. 66: UV-Vis-Absorptionsspektren von PcVO und F₁₆-PcVO gelöst in 1-Chloronaphthalin und als Aufdampfschicht. Die Aufdampf-Schicht von PcVO zeigt eine starke Rotverschiebung durch J-Aggregation, während die kleine energetische Aufspaltung in der Schicht von F₁₆-PcVO auf geringere Aggregation hinweist.

Elektronische Eigenschaften der Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin-Gold-Grenzfläche

Die Grenzfläche PcVO/Gold bzw. F₁₆PcVO/Gold wurde mit UV-Photoemissions-Spektroskopie (UPS) und der Kelvinsonden-Methode untersucht. Dabei wurde zwischen den spektroskopischen Ergebnissen (unter He I-Bestrahlung) und den Kelvinsonden-Ergebnissen (ohne Strahlung) eine deutliche Diskrepanz beobachtet. Abb. 67 zeigt die Entwicklung der Austrittsarbeit von F₁₆/PcVO auf Gold mit beiden Methoden im Vergleich. In verschiedenen Meßreihen wurden zwei verschiedene Substrate verwendet, Goldfolie, die durch Sputtern mit Ar⁺ gereinigt wurde und in-situ-aufgedampfte Goldfilme auf Silizium. Die Unterschiede dieser beiden Substrate lassen sich im Anfangsbereich direkt an der Austrittsarbeit erkennen. Durch die Reinigung mit Ar⁺-Ionen wurde die Austrittsarbeit der Goldfolie auf ~5,1 eV angehoben. Die Aufdampf-Goldschichten haben dagegen Austrittsarbeiten von ~4,6 eV. Diese Werte wurden auch als Referenz für die Darstellung der Austrittsarbeits-Differenzen mittels Kelvinschwinger-Methode verwendet – die wie in Kap. 2.3 beschrieben – sehr präzise Differenzen, aber keine absoluten Werte liefern kann. Die dargestellten Schichtdicken können dabei, durch die Bestimmung mittels einer Quarz-Mikrowaage, durchaus größere Fehler beinhalten.

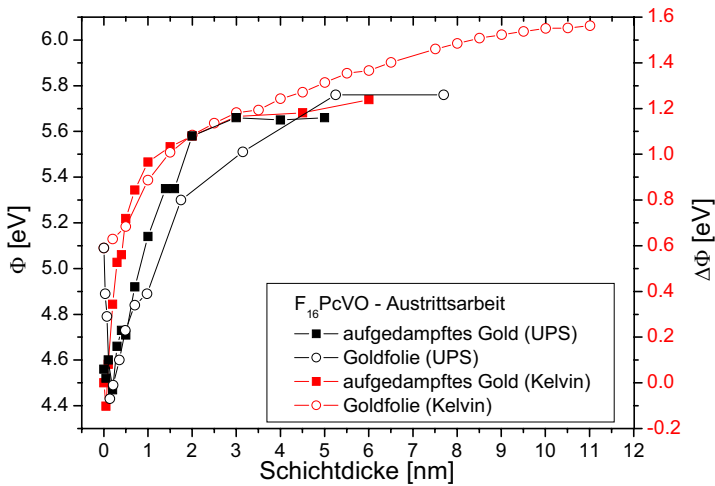


Abb. 67: Entwicklung der Austrittsarbeit von F_{16} -PcVO-Schichten. Im Rahmen der Meßfehler zeigen UPS-Messungen und Kelvin-Sonden-Messungen dieselbe ansteigende Austrittsarbeit.

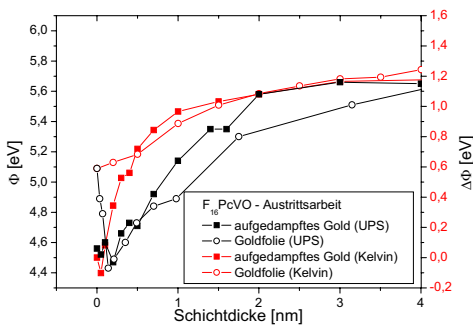


Abb. 68: Entwicklung der Austrittsarbeit von F_{16} -PcVO-Schichten (Ausschnitt). Im Bereich bis ~ 2 nm findet sich bei den Kelvinsonden-Messungen eine geringere Austrittsarbeit – unabhängig von der Art des Goldsubstrats.

Abgesehen von den Unterschieden bei dünnen Schichten ist der Verlauf der Austrittsarbeit identisch, unabhängig von Substrat und Meßmethode. Die Austrittsarbeit steigt auf 5,8-6,0 eV an. Der Onset des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO)

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

wurde auf $\sim 0,50$ eV bestimmt, damit ergibt sich ein Ionisationspotential (IP) von $\sim 6,3$ - $6,5$ eV, was das Ionisationspotential von perfluoriertem $F_{16}PcCu$ von $6,1$ eV noch übertrifft. Beim Vergleich von HOMO-Bindungsenergie von $0,50$ eV und optischer Bandlücke von $\sim 2,05$ eV (s. Abb. 69) zeigt sich das Fermi-Niveau unterhalb der Bandmitte. Unter Vernachlässigung der Excitonen-Bindungsenergie, also der Differenz zwischen optischer Bandlücke und Transport-Bandlücke, die hier ohne inverse Photoemissionsspektroskopie nicht zugänglich ist, [41, 155-159] ergibt sich eine Elektronenaffinität von $\sim 4,25$ - $4,45$ eV.

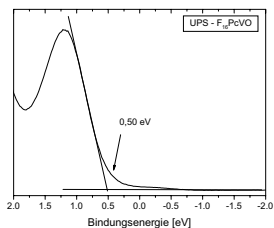


Abb. 69: UPS-Spektrum der Valenzbandkante von F_{16} -PcVO. Der Schnittpunkt aus Wendepunktgerade in der Signalfanke und extrapolierte Basislinie gibt den Ansatz („Onset“) des HOMO mit $0,50$ eV an.

Der Verlauf der Austrittsarbeit spiegelt sich qualitativ auch in den Verschiebungen der Rumpfniveau-Bindungsenergien wieder, in Abb. 70 für die Hetero-Atome dargestellt.

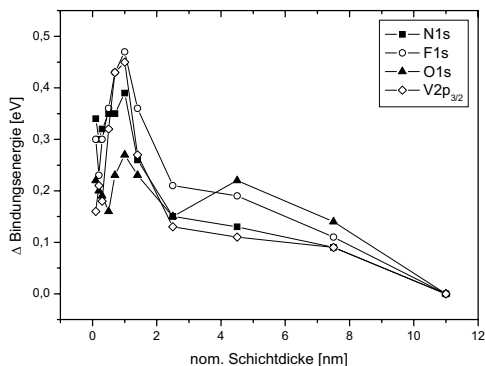


Abb. 70: Energie-Lagen der Rumpfniveaus der Heteroatome im F_{16} -PcVO-Molekül. Der Verlauf spiegelt ungefähr den Verlauf der Austrittsarbeit (Abb. 67) wieder.

Elektronische Eigenschaften der Vanadyl-Phthalocyanin-Gold-Grenzfläche

Weitere überraschende Resultate zeigten die Messungen an unfluoriertem Vanadyl-Phthalocyanin. Hier gibt es einen ganz bedeutenden Unterschied zwischen Austrittsarbeiten – je nach der Methode, wie sie gemessen wird. Abb. 71 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit von PcVO-Filmen entsprechend den aufgezeichneten UPS-Spektren. Dabei sinkt die Austrittsarbeit innerhalb der Grenzschicht schnell auf ~4,3 eV ab und verändert sich danach nicht deutlich meßbar. Völlig anders verhält sich die Austrittsarbeit unter der Kelvin-Sonde. Ausgehend von der Austrittsarbeit von sauberer Goldfolie sinkt sie zunächst für erste Monolagen um 0,4 eV ab, um bei steigender Schichtdicke wieder zu steigen. In Abbildung 72 ist neben dem Verlauf der ersten 6 nm auch ein Bereich gezeigt, wo eine Schicht bis zur Sättigung der Kurve präpariert wurde. Dabei steigt die Austrittsarbeit noch um 50 meV über die der sauberen Goldfolie.

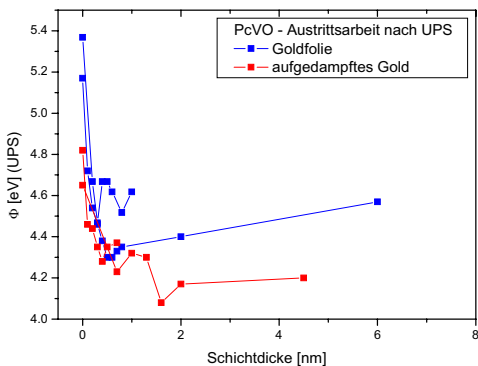


Abb. 71: Entwicklung der Austrittsarbeit von PcVO-Schichten, mit UPS gemessen. In der Größenordnung des Grenzflächendipols sinkt die Austrittsarbeit schnell ab, darüber hinaus ist kein weiterer prägnanter Anstieg oder Abstieg der Austrittsarbeit zu beobachten.

Ein direkter Vergleich beider Methoden an derselben Probe war durch die technischen Voraussetzungen im gegebenen Rahmen nicht möglich. Die Kelvin-Sonde benötigt eine besonders vibrationsarme Umgebung, wie auch in Kap. 2.3 beschrieben, ist die Kammer auf einem Luftkissentisch gelagert. Der Betrieb eines UV-Photoelektronen-Spektrometers ist dagegen nur mit mehreren Vakuumpumpen möglich. Entsprechende Anstrengungen, beide Methoden in einem Aufbau zu vereinen, waren nicht erfolgreich. Um die Wirkung von He I-Strahlung auf die – in relativer Dunkelheit – präparierten

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

Schichten nachzuvollziehen, wurde im Meßgerät der Kelvin-Sonde eine Heliumlampe eingebaut. Mit dieser wurden Dünnschichten, deren Austrittsarbeiten per Kelvin-Sonde verfolgt worden waren, im Vakuum mit He I-Licht bestrahlt und wieder per Kelvin-Sonde untersucht. Dabei gingen bei allen Experimenten die Austrittsarbeiten auf die in Abb. 72 gezeigten 0,4 eV unter dem Wert für saubere Goldfolie zurück. Werden die absoluten Zahlen für Goldfolie ($\Phi=5,2$ eV) und PcVO in vergleichbar dicken Schichten ($\Phi=4,3$ eV) herangezogen, so liegt die Austrittsarbeit der nachträglich bestrahlten Probe mit $\Phi\sim 4,8$ eV immer noch höher als die der schrittweise für jede UPS-Messung bestrahlten Proben. Unter Bestrahlung entsteht offenbar eine andere Aufdampfschicht, und auch durch eine Bestrahlung nach der Schicht-Herstellung im Dunkeln wird eine bestehende Aufdampf-Schicht umgewandelt. Die Stöchiometrie der Schichten wurde mittels XPS überprüft, und eine Beschädigung des Moleküls, wie zum Beispiel die Spaltung chemischer Bindungen durch die Strahlung kann ausgeschlossen werden. Hier wird mit hoher Wahrscheinlichkeit die bereits beschriebene thermische Umwandlung der metastabilen Phase [29, 150] unter dem Einfluß von He I-Strahlung beobachtet. Eine mögliche Ursache für die Unterschiede zwischen der Bestrahlung zwischen Aufdampfschritten und der Bestrahlung nach vollendeter Schichtpräparation kann in der Art der Bestrahlung gefunden werden. Bei einer konventionellen He-Lampe neben der elektromagnetischen Strahlung auf eine Bestrahlung mit angeregten He*-Atomen besteht, die auch für die metastable impact electron-Spektroskopie MIES verwendet wird. Die Energieübertragung erfolgt dabei durch den Kontakt mit den angeregten He-Atomen und kann deswegen nicht so weit in die Tiefe der Probe reichen wie elektromagnetische Strahlung. [159-163, 138] Infolgedessen könnte eine nachträgliche bestrahlte Schicht aus verschiedenen Modifikationen bestehen. Zwischen diesen beiden Einflüssen kann hier nicht getrennt werden. Möglich wäre dies z.B. mit einer He I-Quelle mit nachgeschaltetem Monochromator. Dabei wird die Strahlung über ein Gitter monochromatisiert und dabei umgelenkt, während der größte Teil des He-Gasballastes im Monochromator-Raum abgesaugt würde und die Probe nicht erreichen könnte. Hier wurde gezeigt, daß die Untersuchung dünner Schichten mit spektroskopischen Methoden immer teilweise invasiv ist, und neben reversiblen Beeinflussungen, wie Anregung von Schwingungen oder Photo-Ionisation auch eine reversible Veränderung der zu untersuchenden Probe immer möglich ist, und beachtet werden muß.

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

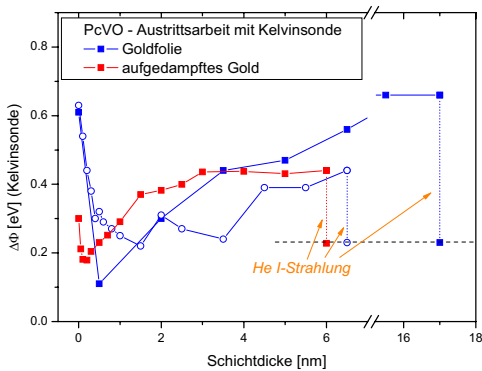


Abb. 72: Entwicklung der Austrittsarbeit von PcVO-Schichten, mit der Kelvinsonde bestimmt – ohne Bestrahlung. Nach der Bildung des Grenzflächendipols (~1 nm) steigt die Austrittsarbeit wieder an. Alle Schichten zeigen nach Beleuchtung mit He I-Strahlung eine wieder zurückgehende Austrittsarbeit. Dies kann durch die Umwandlung der zuerst gebildeten metastabilen Modifikation unter Bestrahlung erklärt werden.

Aus UPS-Messungen an der Fermikante ergibt sich der Ansatz des höchsten unbesetzten Molekülorbitals zu 0,79 eV, damit ist das Ionisationspotential von PcVO ~5,1 eV, ähnlich zu den 5,05 eV für PcCu [126].

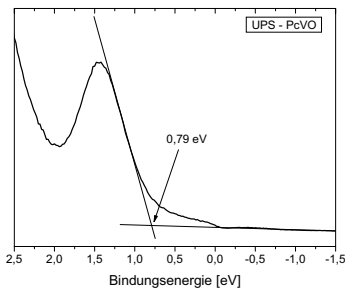


Abb. 73: UPS-Spektrum der Valenzbandkante von PcVO bei einer Schichtdicke von 6 nm. Der Schnittpunkt aus Wendepunktgerade in der Signalflanke und extrapoliertes Basislinie gibt den Ansatz („Onset“) des HOMO mit 0,79 eV an.

Bei einer optischen Bandlücke von 1,5 eV der Phase II (s. Abb. 66) [29, 140, 141, 150] liegt die Fermikante etwa in der Mitte der Bandlücke. Die Elektronenaffinität beträgt ~3,6 eV, ebenfalls vergleichbar zu PcCu mit 3,5 eV. [126]

4. Grenzflächen-Eigenschaften: Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin

Der Verlauf der Austrittsarbeit spiegelt sich ebenfalls in den Verschiebungen der Rumpfniveau-Energien wider. Nach einem schnellen Anstieg innerhalb des ersten Nanometers verschieben sich die Energielagen nicht weiter.

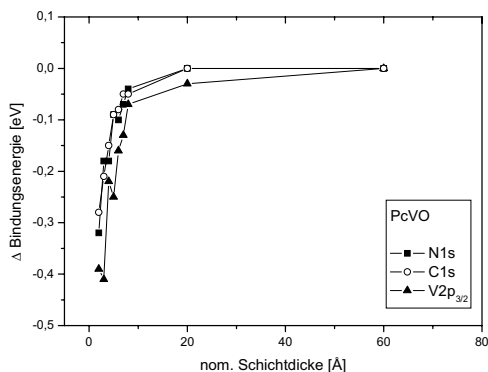


Abb. 74: Energielagen der N1s-, C1s- und V2p_{3/2}-Rumpfniveaus im PcVO-Molekül. Der Verlauf spiegelt ungefähr den Verlauf der Austrittsarbeit (Abb. 71) wieder. Die O1s-Lagen waren nur ungenau zu bestimmen und wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

In Abb. 75 sind die Energieschemata der Grenzflächen der beiden untersuchten Vanadyl-Phthalocyanine an Gold schematisch zusammengefasst. PcVO mit einer vergleichsweise niedrigen Elektronenaffinität hat hier Elektronen-Donor-Eigenschaften. Unter der Annahme des Elektronen-Transfermodells hat F₁₆PcVO durch die hohe Elektronenaffinität Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften, nur direkt an der Grenzfläche zeigt sich zunächst dasselbe Verhalten wie bei nichtfluoriertem PcVO.

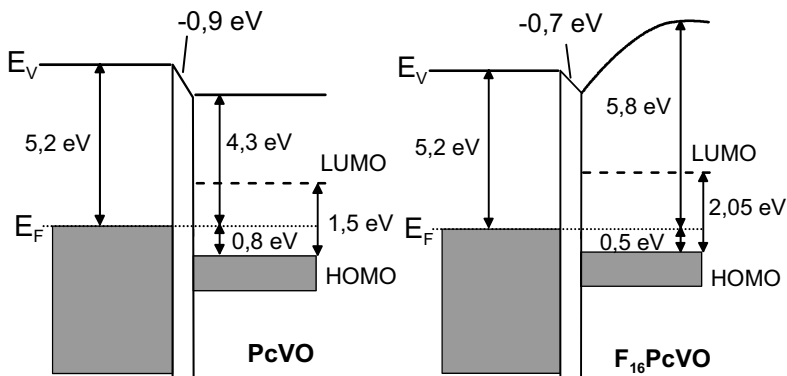


Abb. 75: Energie-Schemata vom Au/PcVO-Kontakt (Kristallphase II) und Au/F₁₆PcVO-Kontakt.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin mit ihrer Schirm-ähnlichen Verzerrung eine etwas höhere Tendenz zur Selbstordnung haben als planares Kupfer-Phthalocyanin. Auch auf polykristalliner Goldfolie zeigt sich bei Schichtdicken über wenigen Monolagen ein hoher Orientierungsgrad mit liegenden Molekülen. Die Grenzflächeneigenschaften zeigen sich dabei durch die mit der Fluorierung verbundenen verschiedenen Ionisationspotentiale beeinflusst. $F_{16}PcVO$ und $PcVO$ verhalten sich dabei analog zu $F_{16}PcCu$ und $PcCu$ in diesem System als Elektronen-Akzeptor bzw. -Donor. Eine ungewöhnliche Beobachtung stellt eine metastabile Phase von $PcVO$ dar, deren Grenzflächenentwicklung nur strahlungslos mit der Kelvinschwinger-Methode untersucht werden konnte und zu deutlich höheren Austrittsarbeiten als bei der stabilen Phase führt. Kristallographische Untersuchungen von Griffiths et al. [29] legen nahe, daß hier die zwei kristallographischen Phasen I und II beobachtet werden.

5. Grenzflächeneigenschaften und Dotierung von metallfreiem Phthalocyanin

5.1 Dotierung organischer Halbleiter

Phthalocyanine besitzen, wie weiter oben bereits ausgeführt, Halbleitereigenschaften. Analog zur gezielten Dotierung von Silizium wurden auch bei organischen Halbleitern Dotiermittel zur Anpassung der elektronischen Eigenschaften beigefügt. Die Dotierung mit Akzeptor-Molekülen wie Tetracyano-Chinodimethan (TCNQ) [37, 89, 164, 165] oder Tetrafluoro-tetracyano-Chinodimethan (F_4 -TCNQ) [38, 39] führt zu einer p-Dotierung. Damit ist z. B. eine gezielte Verringerung der Injektionsbarrieren für Ladungsträger an der Grenzfläche und damit einer Verringerung der Arbeitsspannung von organischen LEDs möglich. [40] Für eine n-Dotierung ist ein Ladungsträger-Donor nötig, wie z.B. Bis-(ethylendithio)-tetrathiafulvalen. [166]. Ein anderer Weg – ohne organische Dotiermittel – ist die Interkalation von Alkalimetallen. Natrium [167] und Kalium [168, 169] wurden bereits verwendet, um gezielt die magnetischen Eigenschaften von Phthalocyaninen zu verändern. Die Dotierung mit Kalium zur Anpassung elektronischer Eigenschaften wird erst seit kurzer Zeit untersucht. An Phthalocyaninen [41, 42 117] und Perylen-Tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) [171, 172] konnten so deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeiten beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurde metallfreies Phthalocyanin (PcH_2) schrittweise mit Kalium dotiert. Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) untersucht. Dazu wurde auf zwei verschiedene Substrat-Typen, polykristalline Goldfolie und einkristallines Gold (100) in Schritten eine Schicht von PcH_2 bei 340°C und einer Rate von $\sim 0,5 \text{ \AA}/\text{min}$ aufgedampft und anschließend – auch schrittweise – mit metallischem Kalium versetzt. Die Exposition mit Kalium geschieht dabei im Vakuum mittels sogenannter „Getter“ der Fa. SAES Getters, in Stahlhülsen eingebrachte Kalium(I)-Verbindungen, die mit einem beigemengten Reduktionsmittel zu metallischem Kalium reagieren, das dann an die Umgebung abgegeben wird. Das Kalium kann dann in die Schicht diffundieren, und zur Unterstützung wurde nach jedem Expositionsschritt die Probe 15 min bei 150°C getempert.

5.2 Metallfreies Phthalocyanin PcH_2

Das metallfreie Phthalocyanin hat eine verringerte Symmetrie gegenüber den metallhaltigen Verbindungen. Die zwei offenen Valenzen an zwei gegenüberliegenden zentralen Stickstoff-Atomen werden durch Wasserstoffatome abgesättigt. Dadurch wird die Symmetrie zur D_{2h} -Gruppe verringert.

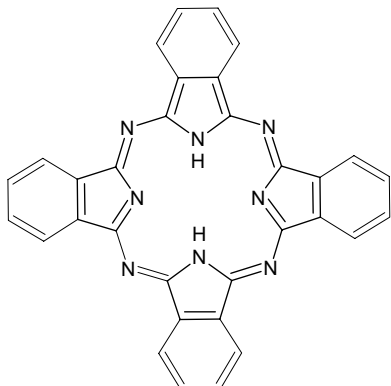


Abb. 76: Molekül-Struktur des metallfreien Phthalocyanins PcH_2 . Anstelle des Metalls sättigen zwei Wasserstoffatome die sonst offenen Valenzen am Stickstoff.

Außerdem werden auch die vier innen liegenden Stickstoffatome energetisch zweifach entartet. Da die zwei N-Atome ohne Wasserstoff von den vier Aza-Brücken-Atomen außen energetisch nicht unterschieden werden können, ist ein N1s-Photoemissionssignal, dargestellt in Abb. 77, mit zwei Komponenten im Verhältnis 4+2:2, also 3:1 vor.

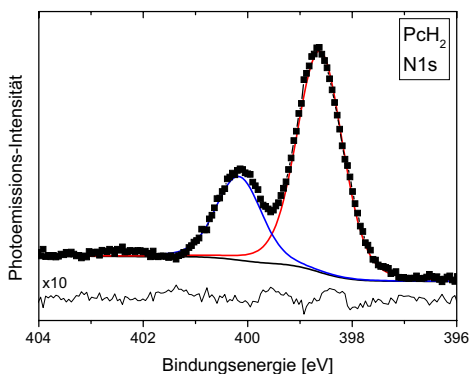


Abb. 77: Photoemissions-Signal der N1s-Rumpfniveaus von PcH_2 . Die numerische Kurvenbeschreibung zeigt die Komponenten ohne Wasserstoff und mit Wasserstoff im Verhältnis 3:1.

Das dazugehörige Kohlenstoff-Signal unterscheidet sich von dem entsprechenden PcCu-Signal nur unwesentlich, auch hier ist das bereits beschriebene Signal mit Benzol- und Pyrrol-Komponente im Verhältnis 3:1 zu messen. (Vgl. Abb. 47)

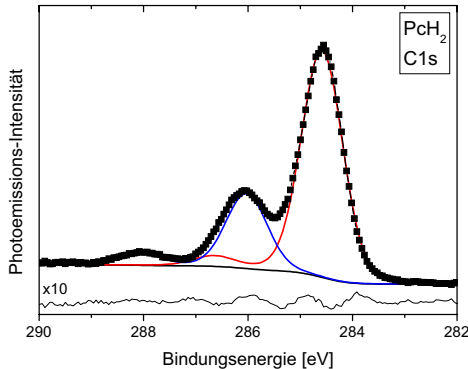


Abb. 78: Photoemissions-Signal der C1s-Rumpfniveaus von PcH₂. Die Benzol- und die Pyrrol-Komponenten (vgl. Abb. 47) liegen im Verhältnis 3:1 vor.

Zuerst soll die Grenzflächenentwicklung beschrieben werden. In Abb. 79 sind aus Photoemissions-Intensitäten berechnete Schichtdicken über den nominellen Schichtdicken für beide verwendeten Substrate aufgetragen. Die nominellen Schichtdicken bestimmen sich aus den Messungen mittels Schwingquarz-Mikrowaage und Aufdampfzeiten. Die berechneten Schichtdicken wurden, wie in Kap. 2.4 beschrieben, entsprechend dem Modell für Frank-van-der-Merve-Wachstum (Lagenwachstum) aus den Signal-Intensitäten der Deckschicht-Elemente und der Substrat-Elemente bestimmt (s. Kap. 2.4). Allgemeine Abweichungen der Werte voneinander sind vor allem durch Unsicherheiten bei der Dichte der Aufdampfschicht und der mittleren freien Weglängen in dem Material gegeben. Eine Abweichung vom idealisierten Lagenwachstum zeigt sich bei dem Foliensubstrat, wo ab ~ 50 Å die Kurve abknickt. Dies ist ein Zeichen für beginnende Inselbildung, also ein Stranski-Krastanow-Schichtwachstum (s. Kap. 2.4) und entspricht den Beobachtungen bei Kupfer-Phthalocyanin, wo ebenfalls auf Goldfolie einige Lagen liegender Moleküle mit sich darauf bildenden Inseln stehender Moleküle gefunden wurden. (s. Kap. 3.5) [124] Auf einkristallinem, atomar flachem Gold(100) verhalten sich die berechneten Schichtdicken über einen größeren Bereich entsprechend dem Frank-van-der-Merve-

Modell. Auch dies entspricht den Beobachtungen von Schichten liegender PcCu-Moleküle auf Gold(100). [44] Für PcH_2 auf einkristallinem Silber mit 111-Orientierung wurden sehr hoch orientierte, liegende Moleküle beobachtet. Damit ergibt sich insgesamt das Bild von liegenden, lagenweise wachsenden PcH_2 -Molekülen auf Gold(100) und den beschriebenen Lagen liegender Moleküle mit Inseln stehender Moleküle auf Goldfolie (vgl. Abb. 59).

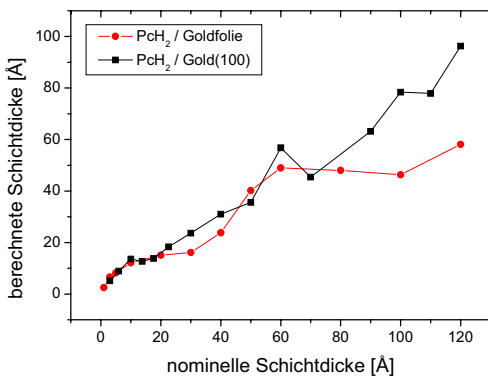


Abb. 79: Wachstum der PcH_2 -Schichten auf Goldfolie und auf einkristallinem Gold(100). Dargestellt sind Schichtdicken, die anhand von Photoemissions-Intensitäten berechnet wurden, aufgetragen über den entsprechenden Werten aus Mikrowaagen-Messungen.

5.3 Die Grenzfläche PcH_2/Gold Grenzflächenentwicklung von PcH_2 auf Goldfolie und Gold(100)

Abb. 80 zeigt die Photoemissionslinien der C1s- und N1s-Runpfniveaus im Verlauf des Schichtwachstums auf dem Au(100)-Substrat. Neben der sich ausprägenden Signalstruktur – im Monolagenbereich sind die Satelliten unterdrückt und die Signale an sich verbreitert – ist auch eine deutliche Verschiebung der Signale zu erkennen.

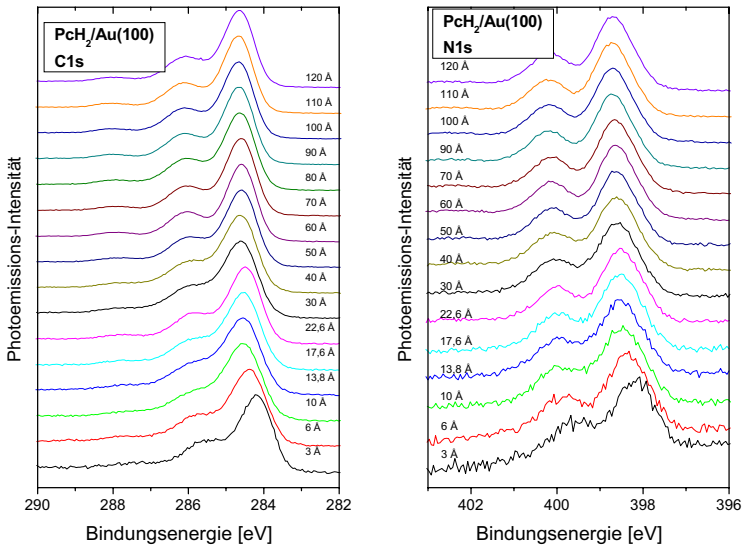


Abb. 80: Entwicklung der C1s- (links) und N1s- (rechts) Photoemissions-Signale von PcH_2 . Die Intensitäten sind auf gleiche Höhe normiert.

Ebenfalls verschoben sind die Signale des höchsten unbesetzten Molekülorbitals (HOMO), die in Abb. 81 für beide Substrate dargestellt sind. Hier zeigt sich bereits ein Unterschied zwischen dem polykristallinen und dem einkristallinen Untergrund. Auf Goldfolie geht die Verschiebung der HOMO-Bindungsenergien schneller in eine Sättigung, während sie beim Einkristall noch weitergeht. Auffällig ist auch die Verbreiterung der HOMO-Signale ab einer nominellen Schichtdicke von 60 Å auf der Goldfolie, die bei den Einkristall-Daten nicht zu sehen ist. Eine naheliegende Erklärung ist wiederum in der molekularen Orientierung zu suchen. Ab der nominellen

Schichtdicke von 60 Å deutet sich in Abb. 79 der Übergang zum Stranski-Krastanow-Wachstum an, und entsprechend den Erkenntnissen bei PcCu [124] sind Inseln aus überwiegend stehenden Molekülen zu erwarten. Dies bedeutet wiederum, daß die photoemittierten Elektronen, die in die Richtung des Analysators fliegen und dort erfaßt werden, in Bezug auf die Molekül-Orbitale, wie in Abb. 82 skizziert, in verschiedenen Richtungen emittiert wurden. Wegen der energetischen Dispersion der Valenzband-Zustände im Wellenvektor-Raum, kann nun für die Emission aus Valenz-Zuständen von verschieden orientierten Molekülen ein kleiner Energieunterschied erwartet werden. [173, 174] Hier wird also bei einer Photoemission senkrecht zur Probeoberfläche möglicherweise ein Dispersions-Effekt beobachtet. Eine gezielte Untersuchung wäre z.B. mit winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS) an den Filmen unter 60 Å Dicke möglich. Die breiteren HOMO-Signale über 60 Å könnten als Überlagerung von zwei (oder mehr) einzelnen Signalen beschrieben werden.

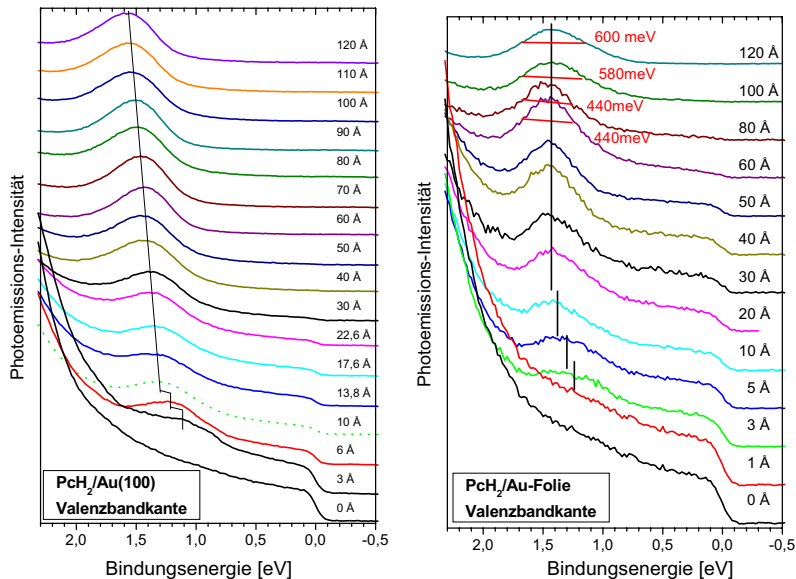


Abb. 81: Entwicklung der Valenzbandkante von PcH₂ auf Gold(100) und Goldfolie. Auffällig sind neben den Verschiebungen in beiden Schichtdicken-Serien die breiteren HOMO-Signale von PcH₂ auf Goldfolie bei Schichtdicken über 60 Å. (rechts)

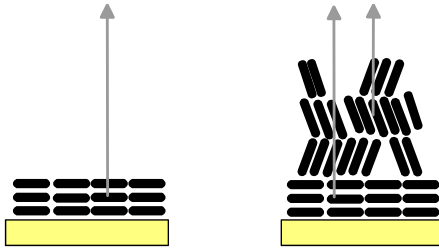


Abb. 82: Schematische Darstellung der Photoemissionsgeometrie bei normaler (90° zur Probenfläche) Emission. Bei liegenden Molekülen und bei überwiegend stehenden Molekülen sind unterschiedliche Beugungseffekte zu erwarten.

Die genauen Verschiebungen der HOMO-, C1s- und N1s-Bindungsenergien sind in Abb. 83 zusammen mit der Verschiebung der Austrittsarbeit der beiden Proben zusammengestellt. Die Verschiebung der HOMO-Bindungsenergien bei PcH₂/Au(100) verläuft in etwa parallel zur Austrittsarbeit, die ebenfalls im untersuchten Schichtdickenbereich keinen stabilen Wert erreicht.

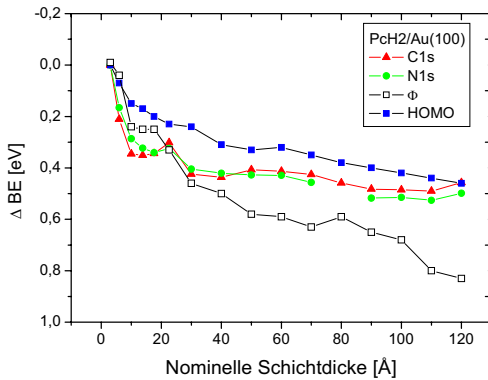
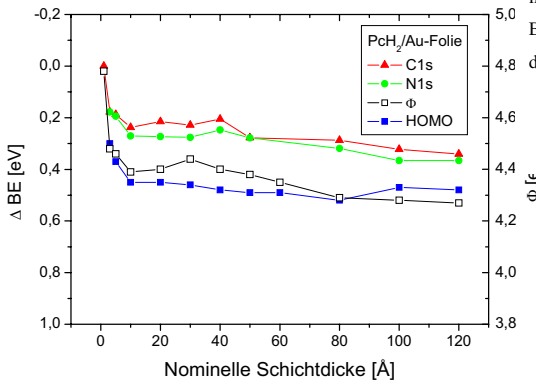


Abb. 83: Verlauf der C1s, N1s, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von PcH₂ auf Gold(100) und Goldfolie. Die Einzelkurven wurden auf die Werte für bei 3 Å referenziert, bei den ersten sinnvoll bestimmbar

Die Austrittsarbeiten für die unbeschichteten Substrate liegen außerhalb des gezeigten Bereiches und sind nicht dargestellt.



Auffällig ist insbesondere der Abfall der Austrittsarbeit auf einen Wert von 3,7 eV, mehr als 0,5 eV niedriger als die entsprechende Austrittsarbeit des $\text{PcH}_2/\text{Goldfolie}$ -Systems. Auch hier liegt die Erklärung durch die verschiedenen Oberflächen der Proben – liegende oder überwiegend stehende Moleküle – nahe. [50] Die Verschiebungen der Rumpfniveau-Spektren sind mit ~ 0.5 eV nicht ganz so ausgeprägt.

5.4 Dotierung von PcH₂-DünnschichtenDotierung von PcH₂ auf Goldfolie mit Kalium

Anschließend an die Herstellung der Schicht wurde diese zur Dotierung mit metallischem Kalium versetzt. Die stöchiometrische Zusammensetzung kann bei der Methode mit einer Getter-Quelle nur anhand von Erfahrungswerten vorhergeplant werden, und die Bestimmung erfolgt aus den Photoemissionsspektren. Die Kalium-2p-Signale liegen bei ~297 eV und 294 eV und können deshalb bequem gleichzeitig mit den C1s-Spektren aufgezeichnet werden. Aus den Peak-Flächen und den tabellierten Wirkungsquerschnitten [175] werden die Zusammensetzungen berechnet. Wegen der Unterschiede werden die Systeme K_xPcH₂/Au-Folie und K_xPcH₂/Au(100) einzeln besprochen.

Abb. 84 zeigt die C1s- und K2p-Signale von K_xPcH₂ auf Goldfolie. Neben dem anwachsenden K2p-Signal ist vor allem die Verbreiterung der C1s-Anteile zu bemerken. Die zunächst gut aufgelösten „Benzol“- und „Pyrrol“-Signale (vgl. Abb. 78)

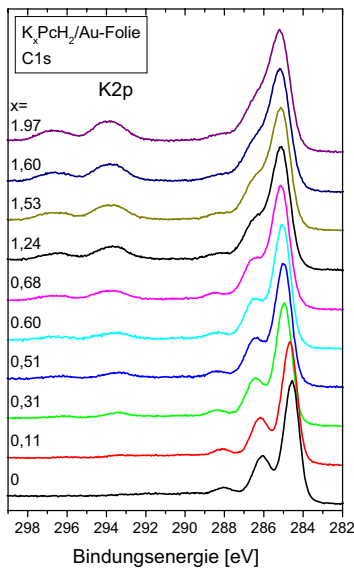


Abb. 84: C1s- und K2p-Photoemissionsspektren von K_xPcH₂/Au-Folie mit steigendem Kaliumgehalt. Das Kohlenstoffsignal wird dabei deutlich breiter.

sind bei Dotiergraden von über 1 Kaliumatom pro Molekül nur noch als Signal mit Schulter zu erkennen. Eine Verschiebung der Energielage ist auch vorhanden und wird später genauer betrachtet.

Die Dotierung mit Kalium, und damit die Gabe eines oder mehrerer zusätzlicher Elektronen in das Molekül, hat auf die Struktur des Valenzbandes einen besonderen Einfluß. Das höchste unbesetzte Molekülorbital (HOMO) wird schon durch wenig Kalium deutlich energetisch verschoben, bei einem Dotierungsgrad von unter 0,5 bereits um mehr als 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien. Diese Verschiebung entspricht den Verhältnissen bei einer

n-Dotierung und läßt sich mit der Verschiebung der Fermikante in Richtung des Leitungsbandes erklären, also von den besetzten Zuständen weg. Außerdem bildet sich ein zusätzliches Signal, ein Dotierzustand bei $\sim 0,9$ eV oberhalb des HOMO. Ab einem Dotiergrad von 0,60 ist das Signal hier deutlich zu erkennen. Der Dotierzustand kommt dadurch zustande, daß das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) mit Elektronen aus dem Kalium gefüllt wird. Der Abstand zwischen dem Dotiersignal und dem HOMO sinkt dabei auf $\sim 0,95$ eV bei einem Dotiergrad von $x=1,97$ ab – deutlich kleiner als die optische Bandlücke. Dieser Zustand wird durch die Besetzung deutlich abgesenkt.

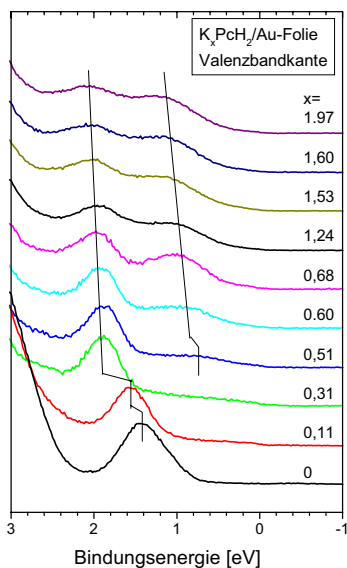


Abb. 85: Valenzbandspektren von K_xPcH_2 auf Goldfolie. Mit steigendem Dotiergrad entwickelt sich das Signal des Dotierzustands bei 0,8-0,9 eV.

Die Stickstoffspektren, die in Abb. 86 dargestellt sind, zeigen sich genau wie die C1s-Signale stark verbreitert. Auch hier ist eine energetische Verschiebung zu beobachten.

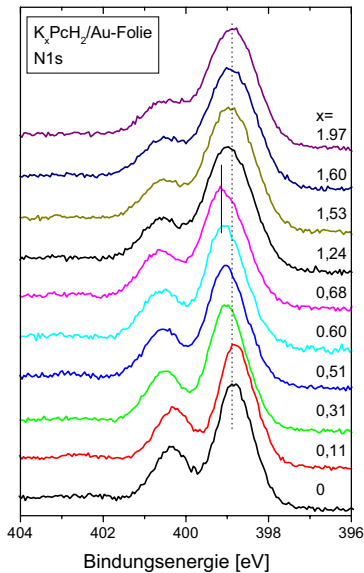


Abb. 86: N1s-Photoemissionsspektren von $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie. Mit steigendem Kaliumgehalt wird das Signal deutlich verbreitert.

Die Energieverschiebungen der Photoemissions-Signale im Verlauf der Dotierung sind mit der Verschiebung der Austrittsarbeit der Probe in Abb. 87 zusammengefasst. Im Wesentlichen geben die Verläufe der Bindungsenergien den Abfall der Austrittsarbeit wieder. Die HOMO-Energien verschieben etwas weniger als die Austrittsarbeit, was in einem etwa 0,2 eV verringerten Ionisationspotential resultiert. Diese Beobachtungen sind analog zu den Ergebnissen von Dotierungsexperimenten an PcCu . [41, 176] Auffällig ist hier aber der abweichende Verlauf der Stickstoff-Signale. Nach dem ersten Anstieg bis zu einem Dotiergrad von 0,5 sinkt die N1s-Bindungsenergie wieder um $\sim 0,2$ eV ab. Eine Verschiebung in dieser Größenordnung befindet sich am Rande der denkbaren Fehlergrenzen und sollte nicht überschätzt werden. Eine denkbare Erklärung ist die stärkere Lokalisierung des LUMO im inneren Bereich des Moleküls [127, 177, 178]. Die durch die n-Typ-Dotierung zusätzlich erhaltene Elektronendichte würde zu einem etwas stärkeren Elektronen-Transfer in den Bereich der Stickstoff-Atome führen, was sich dann in einer kleinen Signal-Verschiebung äußert. Auch bei der Dotierung von Aluminium-tris-chinolat (AlQ_3) wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht. [179].

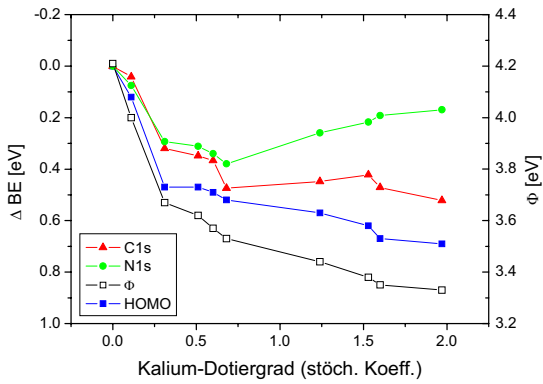


Abb. 87: Verlauf der C1s-, N1s-, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von K_xPcH_2 auf Goldfolie mit steigendem Dotierungsgrad.

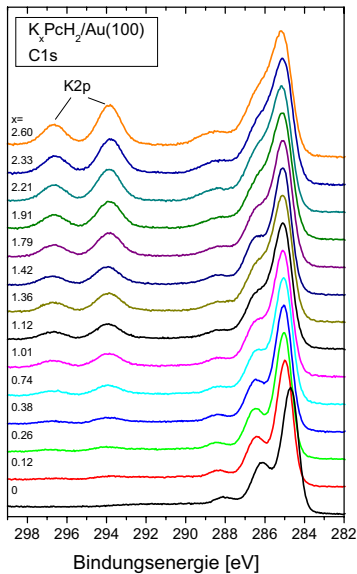
Dotierung von PcH_2 auf Gold(100) mit Kalium

Abb. 88: C1s- und K2p-Photoemissionsspektren von $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}(100)$ mit steigendem Kaliumgehalt. Das Kohlenstoffsignal wird dabei deutlich breiter

Die Dotierung von PcH_2 auf einkristallinem Gold wurde in derselben Weise durchgeführt wie die der Probe auf Goldfolie. Die Abb. 88 zeigt die Kohlenstoff- und Kalium-Spektren im Verlauf der Dotierung. Ähnlich zu den Verhältnissen auf Goldfolie ist eine Verbreiterung der C1s-Signale zu sehen. Einen Unterschied stellt das stärkere Signal des Shake-up-Satelliten bei 288,6 eV dar. Beim System $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie wurde durch die Dotierung dessen Intensität verringert. Die Auffüllung des LUMO mit Dotierelektronen verringert die Übergangswahrscheinlichkeit für einen HOMO-LUMO-Übergang, der beim Shake-up-Prozess für den Energieverlust der photoemittierten Elektronen verantwortlich ist. Dieser Mechanismus ist bei K_xPcH_2 auf Gold(100) offenbar nicht der Fall.

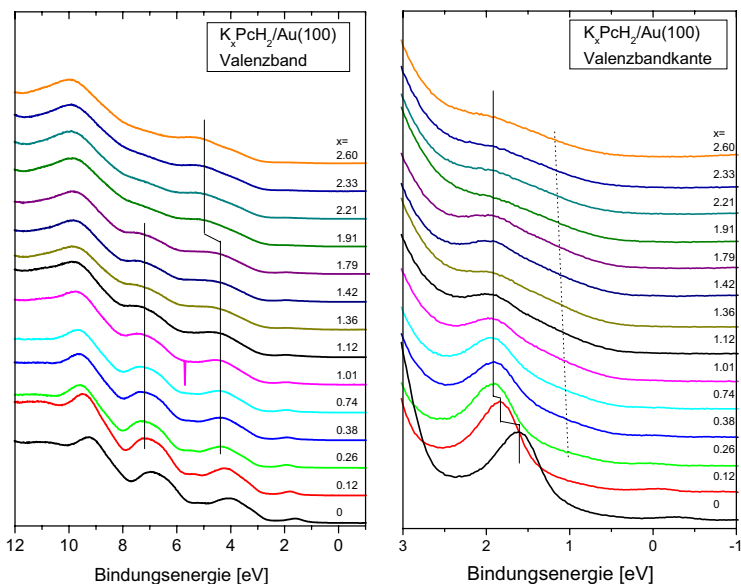


Abb. 89: Valenzbandspektren von K_xPcH_2 auf einem Gold(100)-Kristall. Mit steigendem Dotiergrad wird die Signalintensität des HOMO stark verringert. Ein Dotierniveau ist im Gegensatz zu K_xPcH_2 auf Goldfolie fast nicht mehr zu erkennen (gestrichelte Linie). In Abb. 90 ist am Beispiel von $x=0,38$ eine Vergrößerung gezeigt, worin ein kleines Dotierniveau zu erkennen ist.

Auch die Valenzbandspektren, gezeigt in Abb. 89, verhalten sich anders als die entsprechenden Spektren von K_xPcH_2 /Goldfolie. Als erstes fällt das Fehlen eines deutlichen Dotierniveaus auf, das bei der Probe auf Goldfolie bei $\sim 0,9$ eV liegt. Ein genauerer Blick mit einer numerischen Beschreibung des HOMO-Signals in Abb. 90 fördert zutage, daß es ein kleines Signal bei $\sim 1,1$ eV gibt. Dieses wird aber bei steigendem Dotiergrad immer breiter und ist von dem HOMO-Signal kaum noch zu trennen. Eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist ähnlich wie bei PcH_2 /Au-Folie zu erkennen.

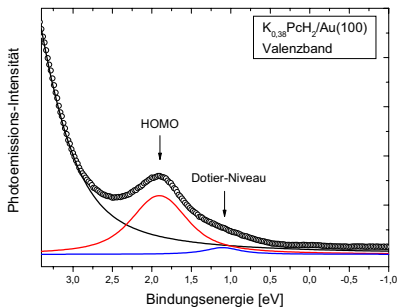


Abb. 90: Valenzbandkante von Kalium-dotiertem $\text{PcH}_2/\text{Au}(100)$ mit einem stöchiometrischen Dotiergrad von 0,38. der Peakfit zeigt eine zusätzliche Komponente bei $\sim 1,1$ eV.

Auch ist die Schwächung des HOMO-Signals bei diesem System deutlich stärker als bei der Probe auf Goldfolie. (Die Valenzband-Spektren wurden für die Darstellung nicht intensitätsnormiert und geben deshalb vergleichbare Größen wieder.) Eine Verschiebung der HOMO-Signale ist auch wieder vorhanden, ebenfalls im Wesentlichen innerhalb der ersten Dotierschritte unterhalb eines Kaliumgehalts von 0,5 Atomen pro Molekül. Auch die weiteren Signale im Valenzbandspektrum haben sich im Verlauf der Dotierung verändert. Das HOMO-1-Signal bei ~ 4 eV und das HOMO-2-Signal bei ~ 7 eV werden ebenfalls stark reduziert. Ein verschobenes oder neues Signal ist ab einem Dotiergrad von 1,91 bei ~ 5 eV zu sehen.

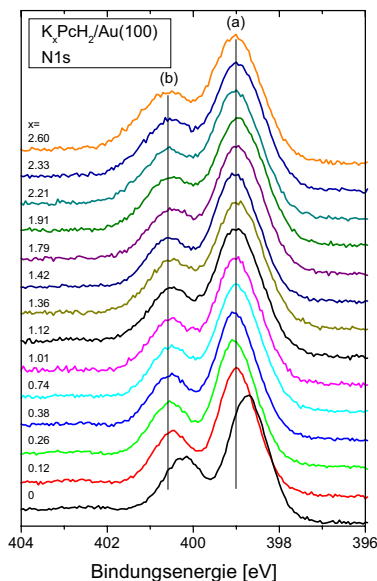


Abb. 91: N1s-Photoemissionsspektren von $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}(100)$. Mit steigendem Kaliumgehalt wird das Signal deutlich verbreitert. Die Komponente (b) wird stärker verschoben als die Komponente (a).

Bei den Stickstoff-Spektren zeigt sich wieder eine energetische Verschiebung innerhalb der ersten Dotierschritte. Weiter ist auffällig, daß die zwei Signalkomponenten auch bei einem Dotiergrad von $x=2,6$ noch voneinander getrennt aufgelöst werden können – im Gegensatz zur Situation bei $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie. Eine genauere Betrachtung der Energien zeigt eine unterschiedliche Reaktion der beiden Komponenten auf die Dotierung. Während das niederenergetische Signal (aromatisch, ohne Bindung zum Wasserstoff) um etwa 0,2 eV verschoben wird (a), beträgt der Wert bei der höherenergetischen Komponente etwa 0,35 eV, also fast doppelt so viel (b). Die genauen Verschiebungen der Bindungsenergien und der Austrittsarbeit dieser Probe sind in Abb. 92 dargestellt. Hier ist an den energetischen Verschiebungen neben dem Unterschied der beiden Stickstoffkomponenten auch zu bemerken, daß die Verschiebung des C1s-Signals in etwa der des stärker verschobenen N1s(b)-Signals entspricht.

Die HOMO-Bindungsenergie und die Austrittsarbeit verschieben mit 0,25 eV und 0,35 eV weniger stark als bei $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie. Die Austrittsarbeit, die vor der

Dotierung 0,5 eV kleiner war als die von $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie erreicht nun mit $\Phi=3,3$ eV in etwa denselben Wert. (vgl. Abb. 87)

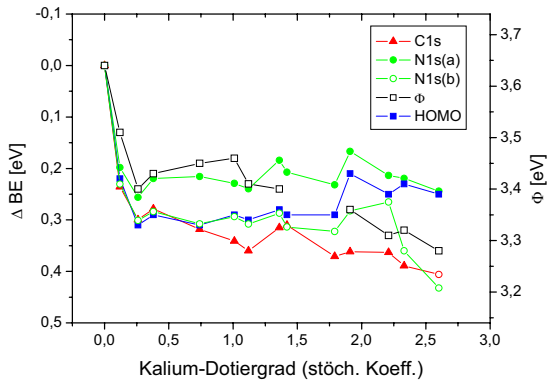


Abb. 92: Verlauf der C1s-, N1s-, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von K_xPcH_2 auf Gold(100) mit steigendem Dotierungsgrad.

Das grundlegend andere Verhalten der $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}(100)$ -Probe ist wieder in der anderen Struktur der Aufdampfschicht zu suchen. Die geordneten, liegenden Moleküle bieten eine andere Grundlage für die Interkalation der Kaliumatome als die Inseln stehender Moleküle in $\text{K}_x\text{PcH}_2/\text{Au}$ -Folie. Da die Valenzbandstruktur deutlich verändert wird, ist von einer grundlegenden Umstrukturierung des aromatischen Systems auszugehen.

Zusammenfassung

Hier wurde eine Studie über das Schichtwachstum und die Dotierung mit Kalium von metallfreiem Phthalocyanin durchgeführt. Dabei wurden atomar glattes Gold mit einer (100)-Oberfläche und polykristallines Gold verwendet. Die Unterschiede der Substratstruktur haben auch Unterschiede in der Struktur der Aufdampfschichten zur Folge. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen über Wachstum und Orientierung von Kupfer-Phthalocyanin kann von liegenden Molekülen auf dem atomar glatten Gold und von einer Schicht des Straski-Krastanow-Typs mit Inseln stehender Moleküle beim rauheren polykristallinen Gold ausgegangen werden. Die unterschiedliche Struktur macht sich in den Valenzband-Spektren der undotierten Proben, aber vor allem in denen der Kalium-dotierten Proben. Während die Schicht des Straski-Krastanow-Typs analog zu den Ergebnissen von Dotierungs-Experimenten an Kupfer-Phthalocyanin ein n-Typ-

Dotierniveau – ein durch die Dotierung aufgefülltes LUMO zeigt, fehlt dieses bei der Schicht auf dem atomar glatten Substrat. Die gesamte Valenzbandstruktur wird durch die Dotierung verändert.

6. Einflüsse von Substituenten und Orientierung auf die Elektronentransfer-Dynamik

Mittels resonanter Photoemissions-Spektroskopie (ResPES) lassen sich weitere Eigenschaften dünner organischer Schichten untersuchen. So kann der Beitrag einzelner, bestimmter, chemisch unterschiedlicher Spezies zum Valenzband anhand von energetischen Positionen dazugehöriger Resonanzverstärkungen im Spektrum bestimmt werden [70-72]. Des Weiteren können Ladungstransfer-Vorgänge im Femtosekunden-Bereich als Konkurrenzprozesse zum spektroskopierbaren Participator-Zerfall untersucht werden („core hole clock spectroscopy“). [73-75]

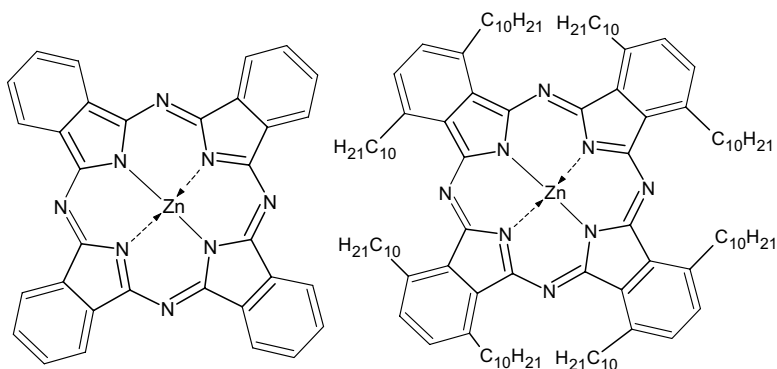


Abb. 93: Molekulare Strukturen von PcZn und 1,4-Dec₈-PcZn. Die Substitution mit acht Decyl-Gruppen in para-Stellung zueinander hat auf die elektronische Struktur des Moleküls nur geringen Einfluß, stellt aber eine sterische Abschirmung dar.

6.1 PcZn und Dec₈-PcZn – Molekül-Abstand und Ladungstransfer

Zink-Phthalocyanin (PcZn) und 1,4-Oktadecyl-Zink-Phthalocyanin (hier: Dec₈-PcZn) unterscheiden sich durch die Substitution maßgeblich im Abstand zwischen den aromatischen π -Systemen der einzelnen Moleküle. Dabei ist ein Einfluß auf elektronische Eigenschaften wie die optische Bandlücke und das Ionisationspotential nur gering. [25] Wird das Hopping-Modell für den Ladungstransport zugrundegelegt, ist die intrinsische Übergangsrate exponentiell abfallend zum Abstand zwischen zwei möglichen Löcher-Orten und zur reziproken Temperatur. [180-182] Bei nicht-polymeren organischen Halbleitern findet der Ladungstransfer naturgemäß von einem Molekül zum benachbarten statt, und die unterschiedliche Nähe zu den benachbarten Molekülen im Kristall oder in geordneten Filmen äußert sich in der anisotropen Leitfähigkeit [34]. Kann dieser Abstand gezielt variiert werden, sind diese Materialien gut geeignet, um Abstands- und Temperatur-abhängig den Einfluß des intermolekularen Ladungstransfers zu untersuchen. 1,4-substituierte Phthalocyanine bieten genau diese Möglichkeit mit der Länge ihrer Seitenketten. [23, 25] Hier wurden an der UE52-PGM-Beamline am BESSY II Dünnschichten von 6-8 nm von PcZn und Dec₈-PcZn (Abb. 94) mit Röntgenabsorption und resonanter Photoemission untersucht.

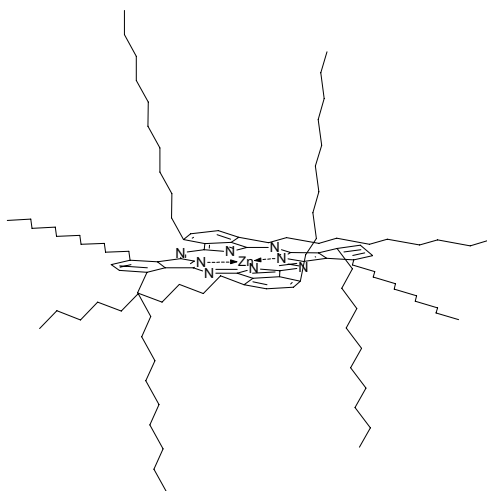


Abb. 94: Schematische 3D-Darstellung von Dec₈-PcZn. Die Anordnung der Decyl-Ketten in 1- und 4-Position bedingt ein Ausweichen gegenüber der Decyl-Kette der nächsten Benzol-Untereinheit aus der Ebene heraus. Dadurch hat das Molekül lange Spacer in alle Richtungen, die benachbarte Moleküle wirkungsvoll auf Abstand halten [23, 25].

PcZn und Dec₈-PcZn – NEXAFS

Die C1s-NEXAFS-Spektren von PcZn und Dec₈-PcZn bei mittlerem Einfallswinkel sind in Abb. 95 dargestellt. Die Spektren zeigen bei dieser Geometrie unabhängig von Orientierungs- und Polarisations-Effekten bei stehenden und bei liegenden Molekülen immer Anteile aus den anisotropen π^* - und σ^* -Anteilen. Wie in Kap. 3 ausführlich diskutiert wurde, können unsubstituierte Phthalocyanine auch auf polykristallinen Substraten in hochgeordnete Dünnschichten aufwachsen, und auch die substituierten Moleküle zeigen Selbstordnungs-Tendenzen. [23, 24] Die gewählten Schichtdicken verringern dabei den Anteil von Grenzflächeneffekten, die für Schichten unterhalb 1 nm die Spektren bestimmen.

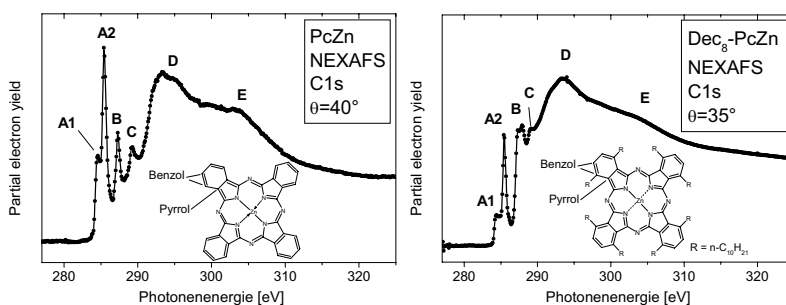


Abb. 95: NEXAFS-Spektren der C1s-Kante von PcZn und Dec₈-PcZn. Die Aufspaltung des C1s-LUMO-Übergangs (A) ist genauso bei anderen Phthalocyaninen [35, 43, 115] zu finden wie die Aufspaltung der Struktur B bei anderen substituierten Phthalocyaninen. [115]

Der C1s→LUMO-Übergang (A1 und A2) ist bei beiden Molekülen gleich strukturiert: Die Bande besteht aus zwei Komponenten, die den Anregungen aus zwei verschiedenen chemischen Zuständen zugewiesen werden kann. Das C1s-Rumpfniveau-Spektrum zeigt, wie an Abb. 47 in Kap. 3.5 ausführlich erläutert, zwei Komponenten, die sogenannte Benzol- (C1) und Pyrrol-Komponente (C2), die um 1,3 eV gegeneinander verschoben sind. Diese Differenz der chemischen Verschiebungen findet sich in der Aufspaltung des Signals A im Spektrum wieder. Diese Aufspaltung wurde genauso bei t-But-PcMg [115] und PcCu [35, 43] im NEXAFS-Spektrum der C1s-Kante gefunden. Deswegen ist es naheliegend, diese Signale A1 und A2 den beiden C1s-Rumpfniveaus zuzuordnen. Die deutliche Abweichung von den Signalverhältnissen im Rumpfniveau-Photoemissionsspektrum, bzw. der Stöchiometrie der beteiligten Rumpfniveaus (3:1) ist

auf die Zustandsdichte des beteiligten Endzustands zurückzuführen. Die Orts-Spezifität bei der Anregung aus dem lokalisierten Rump fzustand [77] bedingt nämlich, daß am Ort des Rumpfniveaus auch der Endzustand besetzt wird. Gerade dieser Endzustand, das LUMO, ist bei PcZn und vielen anderen Phthalocyaninen rechnerisch und experimentell als ungleichmäßig verteilt bestimmt worden. [127, 177, 178] Das LUMO ist im Wesentlichen im inneren Bereich des Moleküls lokalisiert, am Tetraazaporphyrin-System, und besitzt in der Peripherie, wo mit den Benzolsystemen die Grundzustände für das Signal A1 sind, nur wenig Zustände. Deswegen ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen C_{Pyrrrol}→LUMO-Übergang höher als für einen C_{Benzol}→LUMO-Übergang.

Die Struktur B ist bei Dec₈-PcZn gegenüber PcZn auch aufgespalten. Dies verhält sich auch analog zu anderen substituierten Phthalocyaninen, z.B. *t*-But-PcMg [115] und *t*-But-PcCu. [45] Hier ist wiederum der C_{Pyrrrol}→LUMO+1-Übergang äußerst schwach und wird kaum beobachtet [35]. Die Struktur B ist im Wesentlichen also ein C_{Benzol}→LUMO+1-Übergang. Über die Gründe für die Aufspaltung beim substituierten Dec₈PcZn kann keine vollständige Aussage getroffen werden. Es ist sinnvoll, von einem leicht elektronenschiebenden +I-Effekt durch die Substitution auszugehen, der lokal am Benzolring die energetische Entartung der C-Atome aufheben kann. Es bleibt festzuhalten, daß diese Aufspaltung bisher nur bei Alkyl-substituierten Phthalocyaninen zu finden war. Die Struktur C, wahrscheinlich ein Übergang in das LUMO+2 ist nicht mehr sehr deutlich und zeigt auch keine deutliche Aufspaltung. Sie wird außerdem schon durch die C1s→σ*-Übergänge überlagert. Diese sind bei Dec₈-PcZn durch die zusätzlichen Decylketten mit Kohlenstoff-σ-Bindungen naturgemäß intensiver als bei PcZn.

PcZn und Dec₈-PcZn – Resonante Photoemission

Im Energiebereich der energetisch scharfen Anregungen aus den C1s-Niveaus in das LUMO wurden Photoemissionsspektren des Valenzbandes aufgezeichnet. In Abb. 96 sind diese Spektren mit ausgesuchten Anregungsenergien zwischen 283 eV und 290 eV dargestellt. Diese Spektren wurden so dargestellt, daß die Resonanz-Verstärkungen und -Verschiebungen am besten sichtbar sind. Technisch bedingt tauchen in diesen Spektren Photoemissions-Signale der C1s-Rumpfelektronen auf. Durch die Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung mit einem Gittermonochromator ergibt sich automatisch auch ein Anteil von Strahlung 2. Ordnung – mit der doppelten Energie. Diese Energie reicht

gerade aus, um Rumpfelektronen aus dem interessierenden Niveau zu emittieren und ihnen gerade noch einmal soviel Energie mitzugeben, daß sie im Detektionssystem im Bereich um die Fermi-Energie des Valenzbandspektrums (1. Ordnung) ankommen. Diese Signale können leicht dadurch identifiziert werden, daß sie linear mit steigender Anregungsenergie zu höheren kinetischen Energien (niedrigeren Bindungsenergien) aus dem Spektrum laufen. Sie ermöglichen außerdem die absolute Kalibrierung der Anregungsenergie.

Bedingt durch die niedrigen Wirkungsquerschnitte in diesem Energiebereich ist im dargestellten Spektrum von PcZn (Abb. 96 links) das HOMO verhältnismäßig schwach ausgeprägt und wird bei den niedrigen verwendeten Energien teilweise durch das C1s-Signal in 2. Ordnung überdeckt. Bei den Energien zwischen 285 eV und 286 eV sind einige Signale, insbesondere das HOMO deutlich intensiver. Hier findet eine Resonanzverstärkung durch den Participator-Zerfall des angeregten Zustands statt, des Endzustands der Röntgenabsorption, die bei 285,4 eV ihr Maximum hat. Der Endzustand nach dem Participator-Zerfall ist prinzipiell identisch zum Endzustand nach dem Photoemissionsprozeß und sollte auch keinerlei energetische Unterschiede zeigen, nur die entsprechenden Photoemissions-Signale verstärken. Eine genaue Betrachtung der Energielagen zeigt, daß die Peak-Maxima tatsächlich bis zu 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Eine kleine Aufladung durch die deutlich intensivere Ionisation der Probe (die wegen ihres intrinsischen Widerstands eventuell nicht mehr ganz ausgeglichen werden kann) könnte dies erklären, ist aber wegen der anderen Verschiebungen der anderen Signale, z.B. des HOMO-1 bei 4 eV unwahrscheinlich. Wegen der leichten Änderung der Signalform und der Verbreitung des Photoemissions-Signals in 2. Ordnung wäre auch bei der Kalibrierung ein kleiner Energie-Fehler möglich. Ein möglicher Grund kann in der Besetzung verschiedener Schwingungszustände im dazugehörigen Endzustand liegen. [71]

Wird das Röntgenabsorptionsspektrum, bzw. die Struktur des C1s-Rumpfniveaus zugrundegelegt, ist eine weitere Resonanzverstärkung bei 284,2 eV zu erwarten, die natürlich von der C1s-Photoemission (2.Ordnung) teilweise überlagert wird. Nach Subtraktion dieser Photoemissionssignale (basierend auf den Verhältnissen des bekannten Signals von etwa 1:3 für beide Komponenten) bleibt noch eine Resonanzverstärkung des HOMO. Diese Signalanteile durch den participator-Zerfall, der zum Signal A1 in Abb. 95 gehört, sind deutlich schwächer, als die zum A2-Übergang gehörigen bei $h\nu=285,4$ eV. Dies ist konsistent mit der geringeren Intensität

der A1-Linie selbst, da am Ort des dazugehörigen C1s_{Benzol} → LUMO-Übergangs die Endzustandsdichte verhältnismäßig klein ist.

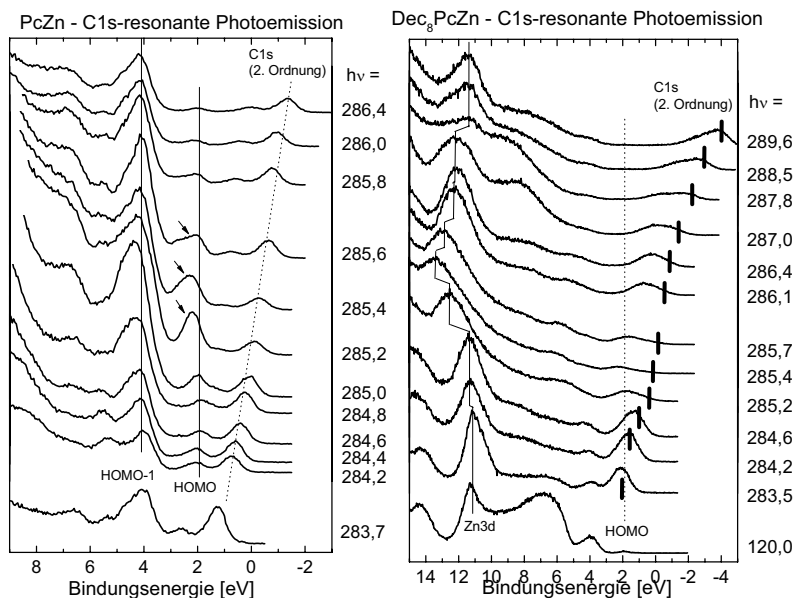


Abb. 96: Valenzband-Photoemissionsspektren von PcZn (links) und Dec₈-PcZn (rechts), angeregt mit Röntgenenergien im Resonanzbereich der C1s-Rumpfniveaus (~283-290 eV). Neben den HOMO- und HOMO-1-Linien (links mit Linien markiert) und den C1s-Emissions-Signalen, die mit Röntgenlicht 2. Ordnung angeregt sind (mit steigender Energie nach rechts weglaufend) sind besonders bei PcZn deutlich die resonant verstärkten HOMO-Signale bei 285,0-285,6 eV zu sehen. [183]

den Valenzbandspektren von Dec₈PcZn in Abb. 96 (rechts) fallen zunächst zwei Unterschiede auf. Die abgebildeten Strukturen sind deutlich breiter als bei PcZn, und bei den mittleren Energien um 285,4 eV ist eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu sehen. Hier sind zur besseren Darstellung die intensiveren Zn3d-Signale bei 11 eV gezeigt. Als Referenz ist auch ein Valenzbandspektrum ohne Resonanz-Effekte angefügt, aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 120 eV. Mit dieser Hilfe können auch das HOMO (1,9 eV) und das HOMO-1 (~4 eV), die in den Resonanzspektren kaum oder schlecht erkennbar sind, energetisch eingeordnet werden. Die Resonanzverstärkung bei einer Anregungsenergie von 285,4 eV ist nicht sehr

deutlich, insbesondere da sie durch das stark verbreiterte C1s-Photoemissions-Signal (2.Ordnung) überlagert wird. Das auffälligere Merkmal an dieser Spektrenserie ist die Verschiebung der gesamten Spektren, die anhand der Zn3d-Signale gut verfolgt werden kann (durchgezogene Linien). Die Verschiebung des gesamten Spektrums ist typisch für lokale Aufladungen der Probe durch die Photoionisation. Eine stärkere Aufladung gegenüber dem unsubstituierten PcZn ist durch eine insgesamt geringere Leitfähigkeit gegeben. Die oben beschriebene geometrische Struktur mit Decyl-Spacern und vergrößertem Abstand zwischen den aromatischen Systemen erschwert den Hopping-Transport von Ladungsträgern von Molekül zu Molekül. Bei resonanter Anregung vervielfacht sich die Menge der emittierten Elektronen, da die zusätzlichen Abregungs-Wege der participator- und der spectator-Zerfall, für mehr emittierte Elektronen sorgen. Bei einem leicht inhomogenen Bestrahlungsprofil, von dem bei fokussierter Synchrotronstrahlung ausgegangen werden kann, werden verschiedene Probenorte innerhalb der bestrahlten Fläche verschieden intensiv beleuchtet, emittieren unterschiedlich viele Elektronen. Das führt zu einer leichten Verbreiterung aller Signale. Die Aufladung hängt von der Leitfähigkeit der Probe ab, von der Intensität der Strahlung und ganz besonders von der Wahrscheinlichkeit für eine Ionisation. Die Strahlungsintensität bleibt annähernd konstant, aber direkt in der Resonanz ist die Aufladung am stärksten und geht bei davon abweichenden Anregungsenergien auch wieder zurück. Die Leitfähigkeit wird offensichtlich beim Molekül mit den Decyl-Spacern durch den größeren Abstand zwischen den Molekül-Zentren soweit verringert, daß es bei resonanter Anregung zur Aufladung kommt. [183]

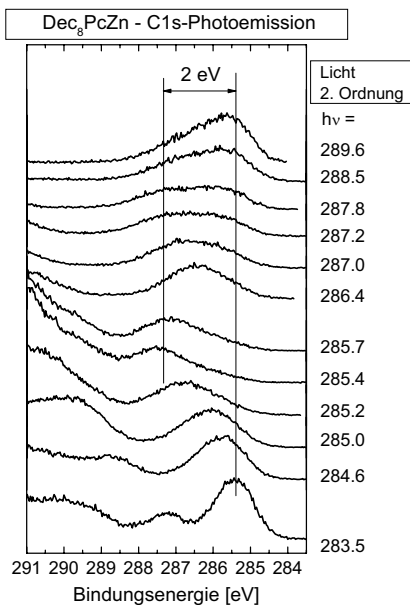


Abb. 97: C1s-Photoemissions-Spektren von Dec₈-PcZn im Bereich der Resonanz. Die Anregung erfolgt mit Licht der 2. Monochromator-Ordnung, die Anregungsenergien sind dementsprechend doppelt so hoch wie die neben den Einzelspektren angegebenen Energien 1. Ordnung, die den Resonanzbereich kennzeichnen. Das Signal besteht aus zwei Teilen, die wegen unterschiedlicher Aufladung in der Resonanz unterschiedlich stark verschoben sind.

Die C1s-Photoemissionslinien (in 2. Anregungsordnung) sind vergrößert in Abb. 97 auf Bindungsenergien bezogen dargestellt. Bei $h\nu=283,5$ eV sind die Pyrrol- und die Benzol-Komponente deutlich voneinander zu unterscheiden. (Zur Beschreibung der Komponenten s. Abb. 47). Dieselbe Struktur ist oberhalb der Resonanz, bei $h\nu=289,6$ eV auch wiederzuerkennen, wenn auch verbreitert. Direkt in der Resonanz ($h\nu=285,4$ eV) ist das Signal verschoben, aber nicht vollständig. Ein Restsignal bleibt bei der Bindungsenergie von 285,4 eV. Eklatant deutlich ist bei $h\nu=287,8$ eV zu sehen, daß zwei Signale vorliegen, eines um ~ 2 eV verschoben und eines kaum verschoben. Diese zwei verschiedenen Verschiebungen können mit verschiedenen Aufladungen gedeutet werden. Analog zur Verbreiterung bei einer nicht homogenen Bestrahlungsintensität und der damit verbundenen Aufladung gibt es innerhalb der Probe Bereiche, die stark ionisiert werden, und Bereiche, die verhältnismäßig schwach

ionisiert werden. Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen gibt hier den entscheidenden Hinweis. Die Absorption der linear polarisierten Strahlung in einem $C1s \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist dann intensiv wenn das Molekül in geeigneter Orientierung liegt, so daß der Normalenvektor zum π -System in dieselbe Richtung weist wie der elektrische Feldvektor der Strahlung (s. Kap. 2.2). Und genau dies ist nur in einer hochgeordneten Probe für alle Moleküle im selben Maß der Fall. Mittels NEXAFS-Spektroskopie der N1s-Kante wurde die Orientierung bzw. die Ordnung einer Dec₈-PcZn-Probe untersucht. In Abb. 98 sind die Absorptions-Spektren bei Winkeln von 10° (streifender Strahlungseinfall) bis 90° (senkrecht) abgebildet. Anhand der N1s $\rightarrow \pi^*$ -Signale unterhalb von 402 eV, bzw. an deren nur schwach ausgeprägtem Dichroismus kann gesehen werden, daß *im Mittel* kaum eine Vorzugsorientierung vorliegt. Dies kann – wie in Kap. 3 ausführlicher erläutert – durch schräg angeordnete Moleküle erfolgen, so daß eine Winkelabhängigkeit des Signals mathematisch verschwindet, oder durch statistisch verteilte Moleküle oder Molekülgruppen. Insbesondere bei der geometrischen Struktur des Dec₈-PcZn-Moleküls mit den Decyl-Spacern ist eine statistische Verteilung verschiedener Orientierungen sehr wahrscheinlich. Wird auf diese Überlegung die beobachtete Zweiteilung und Verschiebung des C1s-Photoemissions-Signals in der $C1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz angewandt, liegt die Erklärung nahe, daß im Wesentlichen zwei grundsätzliche Orientierungen vorliegen. Die sterische Wirkung der Substitution mit langen Alkylketten auf die Ordnung hat also offenbar auch einen deutlichen Einfluß auf den Ladungstransfer zwischen den Molekülen. [183]

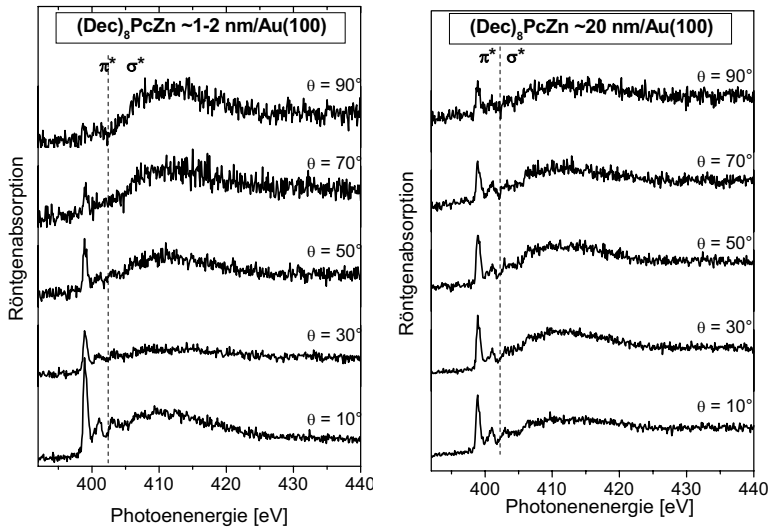


Abb. 98: NEXAFS-Spektren der Ni1s-Kante von Dec₈-PcZn unter verschiedenen Polarwinkeln. Der Dichroismus zeigt die liegende Orientierung der Moleküle in der dünnen Schicht (rechts), während in der dickeren Schicht keine Vorzugsorientierung herrscht (links).

6.2 PcZn – Temperatur und Ladungstransfer

Ein anderer Einfluß auf die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Leitfähigkeit ist die Temperatur. Neben dem Hopping-Modell für den Ladungsträgertransport wird bei niedrigen Temperaturen auch ein Leitungsband-ähnlicher Mechanismus beschrieben [17]. Der Einfluß der Temperatur wurde an ~ 8 nm dicken Filmen von PcZn auf Goldfolie mittels resonanter Photoemission bei Raumtemperatur und ~ 40 K untersucht. Die Orientierung der Moleküle wurde anhand der N1s-NEXAFS-Spektren abgeschätzt. Abb. 99 zeigt Spektrenpaare dieser beiden Proben, die in jeweils zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen bei streifendem Einfall aufgezeichnet wurden. Damit können die Extremfälle von perfekt liegenden bzw. stehenden Molekülen eingeschätzt werden. (vergl. Kap. 3.3) Die Raumtemperatur-Probe zeigt dabei ein leichtes Übergewicht der $N1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanzen bei s-Polarisation und der $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Resonanzen bei p-Polarisation. Dies deutet auf eine leichte Tendenz zu stehenden Molekülen hin. Der Verkippungswinkel ist größer als „magische Winkel“ von $54,7^\circ$. Dies ist bei der gekühlten Probe noch stärker ausgeprägt. Eine nachträgliche Ordnung in dieser Probe, die zwischen Präparation und Messung in etwa 2 h auf ~ 40 K abgekühlt wurde, kann hier nicht ausgeschlossen werden. Für beide Proben gilt, daß bei der nur schwach ausgeprägten Ordnung immer Teile der Probe resonant angeregt werden, sobald die energetischen Bedingungen gegeben sind.

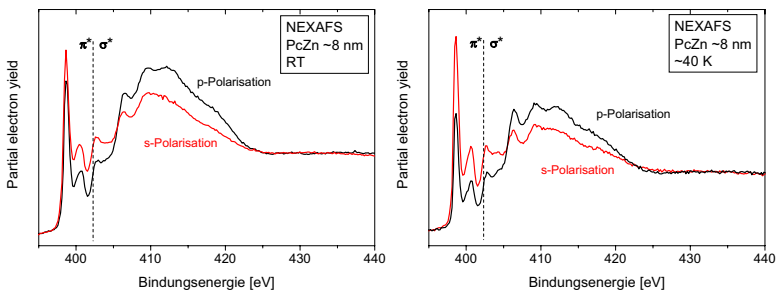


Abb. 99: NEXAFS-Spektren der N1s-Kante von PcZn bei Raumtemperatur (links) und unter Helium-Kühlung bei ~ 40 K (rechts). Die Spektren wurden unter streifendem Strahleinfall mit p- und s-Polarisation aufgenommen. Das leichte Übergewicht bei s-Polarisation im $N1s \rightarrow \pi^*$ -Bereich zeigt eine Tendenz zu stehenden Molekülen, die sich bei der gekühlten Probe – vermutlich wegen der späteren Messung – nachgeordnet haben.

PcZn – Energie-dispersive resonante Photoemission bei Raumtemperatur

An denselben Proben wurde mit Strahlung im Energiebereich der $C1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanzen das Valenzband spektroskopiert. Diese Messungen wurden im Energie-dispersiven Modus durchgeführt. Wie in Kap. 2.1 beschrieben wurde dabei eine bestimmte Fläche der Probe mit Synchrotron-Strahlung mit einem Energiefenster von 0,7 eV bestrahlt, und die photoemittierten Elektronen wurden dabei mit einem abbildenden Elektronenanalysator detektiert. So ergeben sich 2D-Spektren, in denen die Photoemissions-Intensität gegen die Bindungsenergie und die Anregungsenergie der einfallenden Photonen aufgetragen ist. [184] Neben den bekannten Photoemissions-Signalen, die hier als Bänder erscheinen, sind besondere Resonanzen als lokale Flecken abgebildet.

Abbildung 100 zeigt das 2D-Spektrum von PcZn auf Goldfolie bei Raumtemperatur. Helle bzw. grüne Punkte entsprechen hoher Intensität, blaue Punkte niedriger. Bei 3,8 eV ist mit einer Linie das HOMO-1 gekennzeichnet, das HOMO bei $\sim 1,8$ eV ist oberhalb von 285,3 eV zu erkennen. Ebenfalls deutlich sind die zwei Photoemissions-Signale, die schräg verlaufen. Es handelt sich wieder um die $C1s$ -Rumpfelektronen, die durch den Anteil an Röntgenlicht 2. Ordnung emittiert werden. Hier ist auch gut die Struktur dieses Signals mit Benzol- und schwächerer Pyrrol-Komponente auszumachen. In dieser Darstellung ist die Steigung der Hilfsgeraden exakt eins. Die Resonanz-Verstärkung in diesem Spektrum ist auch im HOMO-1 gut zu erkennen, unterhalb der $C1s \rightarrow \pi^*$ -Anregung (285,4 eV) ist das Signal schwächer als oberhalb. Entlang der gestrichelten Linie über dem HOMO-1 kann auch an den Intensitäten der Verlauf des Röntgenabsorptionsspektrums abgelesen werden. Dieser Intensitätsverlauf entspräche einem NEXAFS-Spektrum im Auger-Electron-Yield-Modus, wie in Kap. 2.2 beschrieben, wobei das Detektionsfenster nicht genau auf die Energie eines Auger-Elektrons angepaßt wäre. Bei $h\nu=285,4$ eV ist auch im HOMO die deutliche Resonanzstruktur zu sehen, der durch den participator-Zerfall entsteht, und ebenso wie an Abb. 96 (links) schon diskutiert, ist eine geringfügige Dispersion in der Resonanz zu erkennen.

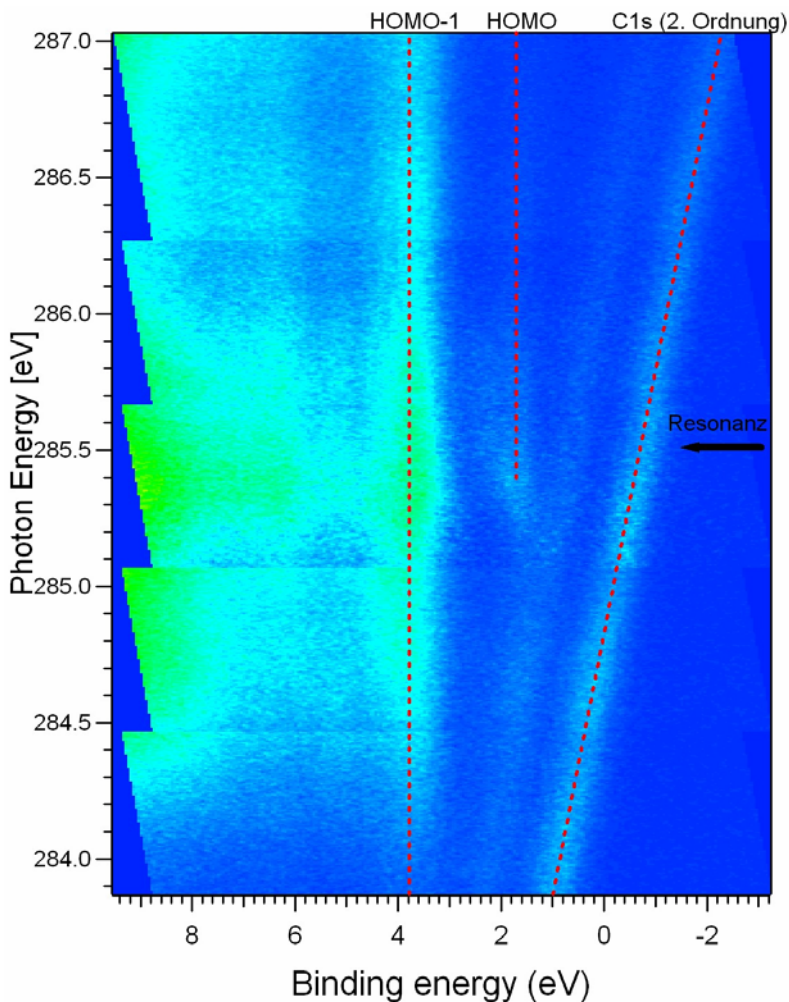


Abb. 100: Energie-dispersiv aufgezeichnete Valenzband-Photoemissionsspektren von PcZn bei Raumtemperatur. In 5 Streifen wurden Spektren mit einem Anregungsenergie-Bereich von insgesamt 283,9-287,0 eV aufgezeichnet, also im Bereich der Kohlenstoff-1s-Bindungsenergie. Die gestrichelte Linie bei 3,8 eV kennzeichnet das HOMO-1. Die HOMO-Linie bei 1,6 eV wird teilweise durch die C1s-Photoemissionslinien verdeckt, die hier durch Rest-Röntgenlicht zweiter Ordnung (doppelte Anregungsenergie) angeregt wurden und schräg im Bild verlaufen. Bei der Photonenenergie von 285,4 eV und einer Bindungsenergie von 1,6 eV zeigt sich ein resonanzverstärktes Signal, das durch einen participator-Zerfall verstärkt wird. [183]

PcZn – Energie-dispersive resonante Photoemission bei 20 K

Bei dem 2D-Spektrum der gekühlten Probe sind wiederum deutliche nichtlineare Dispersionen zu sehen, die in der Resonanz um 285,4 eV an stärksten ausgeprägt sind, und sich durch alle Photoemissions-Signale in 1. Ordnung wie auch durch die C1s-Signale in 2. Ordnung ziehen. Diese Verschiebung ist wieder ein deutlicher Hinweis auf eine Aufladung der Probe, die nur lokal stattfindet – denn innerhalb des spektralen „Streifens“ mit $h\nu=285,0-285,55$ eV wurde ein räumlicher Ausschnitt der Probe mit verschiedenen Energien zur exakt gleichen Zeit abgebildet. Zum Vergleich sind wieder die gestrichelten Linien in das Diagramm eingezeichnet, die den berechneten erwarteten Verlauf von HOMO-1 und C1s (2. Ordnung) ohne Aufladung zeigen. Die Leitfähigkeit dieser Probe ist offensichtlich auch hier deutlich schwächer als bei Raumtemperatur, wo keinerlei derartige Aufladung zu beobachten war. In tiefgekühlten hochgeordneten Dünnschichten organischer Halbleiter wurden Leitungsband-ähnliche Transportmechanismen beobachtet [102]. Hier liegt aber wegen der verhältnismäßig hohen Unordnung in der Dünnschicht ein anderer Mechanismus zugrunde. Die deutlich verringerte Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen entspricht den Erwartungen für einen thermisch aktivierten Hopping-Mechanismus. [181, 182] Es wird von einem solchen Ladungsträgertransport-Modell im untersuchten System bei kalten Temperaturen und bei Raumtemperatur ausgegangen. Die an Dec₈PcZn schon diskutierte inhomogene Verschiebung und Verbreiterung ist auch an diesen Spektren zusehen, da bei inhomogener Resonanz innerhalb der Probe wegen geringer statistisch verteilter Moleküle oder Domänen unterschiedlicher Orientierung eine inhomogene Aufladung erfolgt.

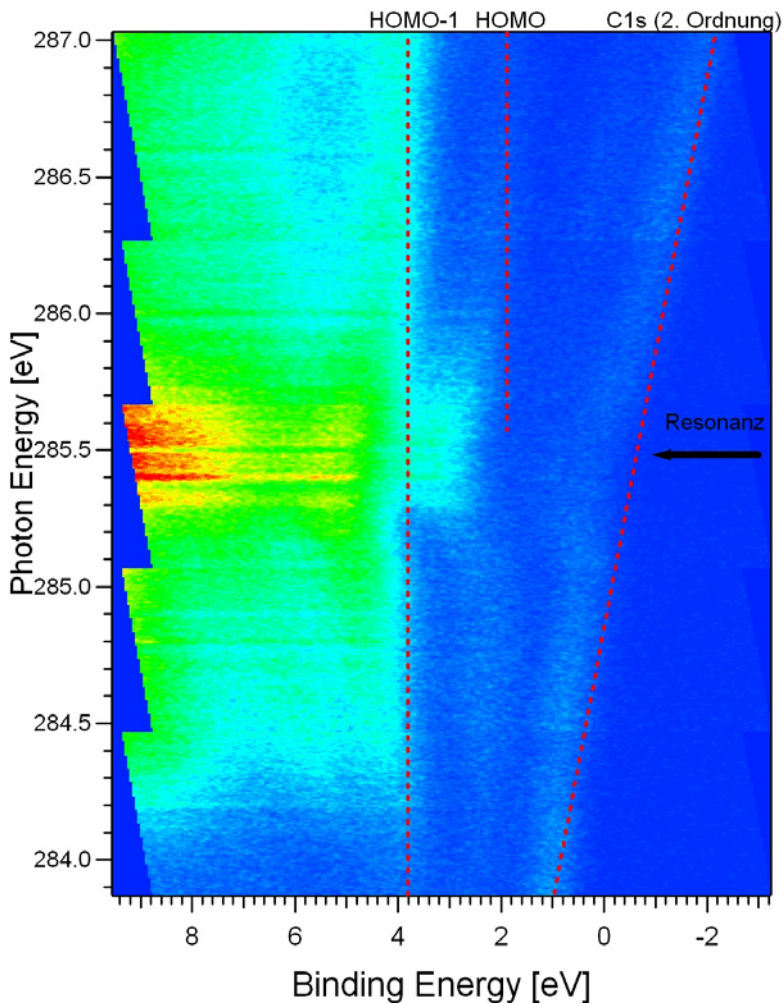


Abb. 101: Energie-dispersiv aufgezeichnete Valenzband-Photoemissionspektren von PcZn bei 20 K. Die gestrichelten Linien geben den erwarteten Verlauf vom HOMO-1 und der C1s-Photoemissionslinie. Bei dieser tiefgeköhlten Probe weichen die gemessenen Bindungsenergien aufladungsbedingt davon ab. Die Resonanzverstärkung fällt bei dieser Probe intensiver aus als bei Raumtemperatur. [183]

Zusammenfassung

Es konnte mit resonanter Photoemission der Valenzbänder von Zink-Phthalocyanin und 1,4-Oktadecyl-Zink-Phthalocyanin gezeigt werden, daß der intermolekulare Ladungstransfer durch die zwei dabei variierten Parameter stark verändert wird. Der größere Abstand zwischen den π -Systemen benachbarter Moleküle, hervorgerufen durch die langen Decyl-Ketten im 1,4-Oktadecyl-Zink-Phthalocyanin, verringert entsprechend den Annahmen im Hopping-Modell den Übergang von Ladungsträgern zwischen benachbarten Molekülen stark. Ebenso ist bei tiefen Temperaturen der Ladungstransfer stark eingeschränkt. In beiden Fällen wird die Leitfähigkeit in der Probe so weit verringert, daß es bei resonanter Anregung zu einer lokalen Aufladung auf der Probe durch Photoionisation kommen kann. Die stärkste Resonanz der Kohlenstoff-Rumpfniveaus findet dabei im inneren Ring des Phthalocyanins, an den „Pyrrol“-C-Atomen statt, da hier die Zustandsdichte des LUMO am höchsten ist. Außerdem ist es notwendig, Signalverschiebungen en detail zu analysieren, wenn Materialien geringere Leitfähigkeiten besitzen.

7. Literaturverzeichnis

- 1 Pressemitteilung SONY, 27.8.2008
- 2 C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *App. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- 3 S. R. Forrest, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1793.
- 4 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, W. R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.
- 5 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15.
- 6 P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* 425 (2003) 158.
- 7 C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A Meyer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 379.
- 8 C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183.
- 9 G. Horowitz, *Adv. Mater.* 10 (1998) 365.
- 10 C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99.
- 11 D: Braga, G. Horowitz, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1473.
- 12 J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Yan, *Chem. Phys. Lett.* 407, (2005) 87.
- 13 M. P. Walser, W. L. Kalb, T. Mathis, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 233301.
- 14 S. R. Forrest, *Org. Elec.* 4 (2003) 45.
- 15 T. N. Jackson, *Nature Mater.* 4 (2005) 581.
- 16 Förderinitiative „Organische Photovoltaik“ des Bundesministerium für Bildung und Forschung, (<http://www.bmbf.de/foerderungen/9757.php>)
- 17 N. Karl, J. Marktanner, R. Stehle, W. Warta, *Synth. Met.* 42,3 (1991) 2473.
- 18 R. Linstead, *J. Chem. Soc.* (1934) 1016.
- 19 M. Hanack, U. Keppeler, A. Lange, A. Hirsch, R. Dieing, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1993) 43.
- 20 M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, in *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry, Hetarenes IV, Six-Membered and Larger Hetero-Rings with Maximum Unsaturation*, Vol. E9d, 4th Ausg. (Hrsg: E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1997) 717.

- 21 D. Wöhrle in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, Weinheim (1989) 55.
- 22 M. Hanack, S. Knecht, E. Witke, P. Haisch, *Synth. Met.* 55 (1993) 873.
- 23 I. Chambrier, M. J. Cook, M. Helliwell, A. K. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 444.
- 24 M. Helliwell, S. J. Teat, S. J. Coles, W. Reeve, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci* 59 (2003) 617.
- 25 S. Dick, H. Peisert, D. Dini, M. Hanack, M. J. Cook, I. Chambrier, T. Chassé, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 073715.
- 26 V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, Y. H. Geerts, *Langmuir* 22 (2006) 7798.
- 27 L. Heckl, *Fette – Seifen – Anstrichmittel* 60, 2 (1958) 560.
- 28 D. Dini, G. Y. Yang, M. Hanack, *J. Chem. Phys.* 119, 9 (2003) 4587.
- 29 C. H. Griffiths, M. S. Walker, P. Goldstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 33 (1976) 149.
- 30 D. D. Eley, *Nature* 162 (1948) 819.
- 31 A. T. Vartanyan, *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 22 (1948) 769; *Chem. Abstr.* 43 (1949) 1272.
- 32 R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.* 156 (1996) 237.
- 33 A. M. Saleh, A. K. Hassan, R. D. Gould, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 1297.
- 34 S. C. Mathur, N. Ramesh, *Chem. Phys. Lett.* 37 (1975) 276.
- 35 F. Evangelista, V. Carraveta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, A. Ruocco, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 124709.
- 36 J. Kaufhold, K. Hauffe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 168
- 37 T. J. Marks, *Science* 227 (1985) 881
- 38 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys., Lett.* 73 (1998) 729.
- 39 J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, N. R. Armstrong, *Org. Electron.* 2 (2001) 97.
- 40 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hoffmann, K. Leo, *Synth Met.* 127 (2002) 169.
- 41 T. Schwieger, H. Peisert, M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155207.
- 42 O. V. Molodtsova, M. Knupfer, V. Y. Aristov, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 053711.

- 43 M. L. M. Rocco, K.-H. Frank, P. Yannoulis, E. E. Koch, J. Chem. Phys. 93 (1990) 6859.
- 44 H. Peisert, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, P. R. Bressler, M. Mast, J. Appl. Phys. 90 (2001) 466
- 45 S. A. Krasnikov C. J. Hanson, J. P. Beggan, A. A. Cafolla, J. Phys. Conf. Ser. 100 (2008) 082041.
- 46 J. Johnstone, C. A. Peacock, K. J. Roberts, R. A. Hann, R. J. Oldman, S. K. Gupta, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A 278 (1996) 157.
- 47 W. Brütting in *Physics of Organic Semiconductors*, (Hrsg.: W. Brütting), Wiley-VCH, Weinheim (2005) 3.
- 48 R. Potz, M. Göldner, H. Hückstädt, U. Cornelissen, A. Tutaß, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000), 588.
- 49 C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, Chem. Rev. 102 (2002), 835.
- 50 N. Koch, ChemPhysChem 8 (2007) 1438.
- 51 H. R. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Ann. Phys. 267 (1887) 983.
- 52 W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Ann. Phys. 269 (1887), 301.
- 53 A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. 322, (1905) 132.
- 54 K. Siegbahn, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., 5 (1974) 3.
- 55 C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. 136 (1964) 1030.
- 56 G. Wentzel, Z. Phys. 43 (1927) 524.
- 57 S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg (1995)
- 58 F. Reinert, S. Hüfner in *Very High Resolution Spectroscopy*, (Hrsg.: S. Hüfner) Springer, Berlin, Heidelberg (2007) 13.
- 59 Produktbeschreibung: <http://www.vgscienta.com/productlist.aspx?IID=451>
- 60 M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- 61 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Anal. 17 (1991) 911.
- 62 P. J. Cumpson, M. P. Seah, Surf. Interf. Anal. 25 (1997) 430.
- 63 P. J. Cumpson, Surf. Interf. Anal. 25 (1997) 447.
- 64 A. Jablonsky, C. J. Powell, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 274.

- 65 C. J. Powell, A. Jablonsky, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 601 (2009) 54.
- 66 R. Hesse, T. Chassé, R. Szargan, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 856.
- 67 K. Shimada in *Very High Resolution Spectroscopy*, (Hrsg.: S. Hüfner) Springer, Berlin, Heidelberg (2007) 85.
- 68 Menzel, D., G. Rocker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P. A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch, D. R. Lloyd, J. Chem. Phys. 96 (1992) 1724.
- 69 W. Eberhardt in *Applications of Synchrotron Radiation*, (Hrsg: W. Eberhardt, Springer, Berlin, Heidelberg (1995) 203.
- 70 P. A. Brühwiler, O. Karis, N. Mårtensson, Rev. Mod. Phys. 74 (2003) 703.
- 71 R. Friedlein, S. L. Sorensen, A. Baev, F. Gel'mukhanov, J. Birgeron, A. Crispin, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Murphy, H. Ågren, W. R. Salaneck, Phys. Rev. B 69 (2004) 125204.
- 72 V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, V. V. Maslyuk, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, M. Knupfer, J. Chem. Phys. 128 (2008) 034703.
- 73 A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique, W. Wurth, Nature 436 (2005) 373.
- 74 H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 228102.
- 75 J. Ben Taylor, L. C. Mayor, J. C. Swarbrick, J. N. O'Shea, J. Schnadt, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 16646.
- 76 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin (1992).
- 77 M. Knupfer, Appl. Phys. A 77 (2003) 623.
- 78 C. N. Borca, T. Komesu, P. A. Dowben, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 122 (2002) 259.
- 79 I. Biswas, H. Peisert, T. Schwieger, D. Dini, M. Hanack, M. Knupfer, T. Schmidt, T. Chassé, J. Chem. Phys. 122 (2005) 064710.
- 80 B. N. Holland, N. Peltekis, T. Farrelly, R. G. Wilks, G. Gavrila, D. R. T. Zahn, C. McGuinness, I. T. McGovern, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1546.
- 81 S. Carniato, Y. Luo, H. Ågren, Phys. Rev. B 63 (2001) 085105.
- 82 G. Dufour, C. Poncey, F. Rochet, H. Roulet, M. Sacchi, M. De Santis, M. De Crescenzi, Surf. Sci. 319 (1994) 251.
- 83 H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, T. Chassé, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1529.

- 84 J. Deng, Y. Baba, T. Sekiguchi, N. Hirao, M. Honda, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 196205.
- 85 C. Jacobsen, S. Williams, E. Anderson, M. T. Browne, C. J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers, X. Zhang, Opt. Commun. 86, (1991) 351.
- 86 Lord Kelvin, Phil. Mag. 46 (1898) 82.
- 87 W. A. Zisman, Rev. Sci. Instrum. 3 (1935) 367.
- 88 M. Kotani, H. Akamatu, Discuss. Faraday Soc. 51 (1971) 94.
- 89 H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, O. Ouchi, K. Seki in *Physics of Organic Semiconductors*, (Hrsg.: W. Brütting), Wiley-VCH, Weinheim (2005) 69.
- 90 M. Pfeiffer, K. Leo, N. Karl, J. Appl. Phys. 80 (1996) 6880.
- 91 K. Besocke, S. Berger, Rev. Sci Instrum. 47 (1976) 840.
- 92 McAllister Technical Service KP6500, Digital Kelvin Probe user's manual, McAllister Technical Service, USA
- 93 J. Schneider, D. M. Kolb, Surf. Sci. 193 (1988) 579.
- 94 U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- 95 J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press (2000).
- 96 G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 155, 206.
- 97 R. Schumacher, Chem. unserer Zeit 33 (1999) 268.
- 98 I. Stranski, Jahrb. Univ. Sofia (Phys. Math. Fac.) 2 (1927/28), 297.
- 99 I. N. Stranski, Z. Phys. Chem A 136 (1928) 259.
- 100 J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6804.
- 101 W. Michaelis, D. Wöhrle, D. Schlettwein, J. Mater. Res. 19 (2004) 2040.
- 102 C. L. Donley, R.A.P. Zangmeister, W. Xia, B. Minch, A. Drager, S. K. Cherian, L. LaRussa, B. Kippelen, B. Domercq, D. L. Mathined. D. F. O'Brien, N. R. Armstrong, J. Mater. Res. 19 (2004) 2087.
- 103 N. Ueno, S. Kera, Prog. Surf. Sci. 83 (2008) 490.
- 104 H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, K. Cho, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 10556.
- 105 H. Vazquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Perez, F. Flores, A. Kahn, Europhys. Lett. 65 (2004) 802.

- 106 S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn, N. Ueno, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 085304.
- 107 C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf, E. Umbach, *Nat. Phys.* 5 (2009) 153.
- 108 H. Marchetto, U. Groh, T. Schmidt, R. Fink, H.-J. Freund, E. Umbach, *Chem. Phys.* 325 (2006) 178.
- 109 H. Marchetto, *High-resolution spectro-microscopic investigations of organic thin film growth*, Dissertation, Freie Universität Berlin 2006.
- 110 D. A. Long, *The Raman Effect*, Wiley-WCH, Weinheim (2001).
- 111 G. Turrell, *Practical Raman Spectroscopy*. Springer, Berlin (1989).
- 112 D. Li, Z. Peng, L. Deng, Y. Shen, Y. Zhou, *Vib. Spectrosc.* 39 (2005) 191.
- 113 R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* 37 (1971) 353.
- 114 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 7. Aufl., Oxford University Press (2001)
- 115 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- 116 I. Biswas, H. Peisert, T. Schwieger, D. Dini, M. Hanack, M. Knupfer, T. Schmidt, T. Chassé, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 064710.
- 117 A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I. A. Vartanyants, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 205425.
- 118 H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, M. J. Cook, I. Chambrier, T. Schmidt, D. Batchelor, T. Chassé, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 1.
- 119 I. Biswas, Diplomarbeit, Universität Tübingen 2003.
- 120 D. Käfer, G. Witte, *Chem. Phys. Lett.* 442 (2007) 376.
- 121 O. Berger, W.-J. Fischer, B. Adolphi, S. Tierbach, V. Melev, J. Schreiber, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 11 (2000) 331.
- 122 I. Biswas, H. Peisert, L. Zhang, T. Chassé, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, T. Schmidt, D. Batchelor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 455, (2006) 241.
- 123 H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, D. Batchelor, T. Chassé, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4024.
- 124 I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, T. Chassé, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 174704.
- 125 L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, T. Chasse, *Surf. Sci.* 596 (2005) 98.

- 126 H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, T. Schmidt, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9683.
- 127 M.-S. Liao, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 9780.
- 128 N. Papageorgiou, E. Salomon, T. Angot, J.-M. Layet, L. Giovanelli, G. Le Lay, *Prog. Surf. Sci.* 77 (2004) 139.
- 129 D. G. de Oteyza, E. Barrena, S. Sellner, J. O. Osso, H. Dosch, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16618.
- 130 I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, B.-E. Schuster, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 2524.
- 131 L. Lozzi, S. Santucci, *Surf. Sci.* 532 (2003) 976.
- 132 N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 3 (1970) 1215.
- 133 F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 880.
- 134 T. Osada, T. Kugler, P. Bröms, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* 96 (1998) 77.
- 135 F. H. Jones, *Surf. Sci. Rep.* 42 (2001) 75.
- 136 C. Hamann, G. Lehmann, *Phys. Status Solidi B* 60 (1973) 407.
- 137 J. P. Linsky, T. R. Paul, R. S. Nohr, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 19(1980) 3131.
- 138 S. Kera, H. Yamane, H. Honda, H. Fukagawa, K. K. Okudaira, N. Ueno, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 571.
- 139 T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8026.
- 140 R. F. Ziolo, C. H. Griffiths, J. M. Troup, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 2300.
- 141 T.-H. Huang, J. H. Sharp, *Chem. Phys.* 65 (1982) 205.
- 142 P. Kivits, R. de Bont, J. van der Veen, *Appl. Phys. A* 26 (1981) 101.
- 143 R. Aroca, R. O. Loutfy, *Spectrochim. Acta* 39 A (1983) 847.
- 144 K. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, A. Saiki, *J. Cryst. Growth* 160 (1996) 279.
- 145 Y. Zhang, S. Wang, T. Learmonth, L. Plucinski, A. Y. Matsuura, S. Bernardis, C. O'Donnell, J. E. Downes, K. E. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 95.

- 146 Y. Zhang, T. Learmonth, S. Wang, A. Y. Matsuura, J. E. Downes, L. Plucinski, S. Bernardis, C. O'Donnell, K. E. Smith, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1276.
- 147 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- 148 A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- 149 H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 144-147 (2005) 475.
- 150 A. Yamashita, T. Maruno, T. Hayashi, *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 4568.
- 151 M. Fronk, B. Bräuer, D. R.T. Zahn, G. Salvan, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7916.
- 152 H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Surf. Sci.* 515 (2002) 491.
- 153 M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press New York (1982).
- 154 L. Lürer, *Über den Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische Leitfähigkeit und Photostabilität von dünnen Filmen π -konjugierter Verbindungen*, Dissertation, Universität Tübingen 2006.
- 155 M. Knupfer, H. Peisert, T. Schwieger, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 033204.
- 156 H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2400.
- 157 M. Knupfer, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 623.
- 158 M. Knupfer, H. Peisert in *Physics of Organic Semiconductors*, (Hrsg.: W. Brütting), Wiley-VCH, Weinheim (2005) 41.
- 159 H. S. W. Massey, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 386.
- 160 M. L. E. Oliphant, B. P. Moon, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 127 (1930) 388.
- 161 A. Cobas, W. E. Lamb, *Phys. Rev.* 65 (1944) 327.
- 162 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, S. W. Wang, K. Gérard, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1082.
- 163 Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1897.
- 164 M. Maitrot, G. Guillard, B. Boudjema, J. J. Andre, J. Simon, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2396.
- 165 J. J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, *Synth. Met.* 18 (1987) 683.
- 166 A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4340.
- 167 A. R. Harutyunyan, L. S. Grigoryan, E.G. Sharoyan, *Phys. Status Solidi B* 142 (1987) K169.

- 168 A. R. Harutyunyan, L. S. Grigoryan, E. G. Sharoyan, *Mater. Science* 14 (1988) 121.
- 169 Y. Iijima, A. Watada, K. Ujiie, S. Nakajima, L. S. Grigoryan, *Synth. Met.* 85 (1997) 1731.
- 170 M. F. Craciun, S. Rogge, A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12210.
- 171 V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremitchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 1241.
- 172 G. G. Fuentes, M. Knupfer, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 233202.
- 173 K. K. Okudaira, S. Hasegawa, H. Ishii, K. Seki, Y. Harada, N. Ueno, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6453.
- 174 F. Evangelista, A. Ruocco, R. Gotter, A. Cossaro, L. Floreano, A. Morgante, F. Crispoldi, M. G. Betti, C. Mariani, *J. Chem Phys.* 131 (2009) 174710.
- 175 J. J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1.
- 176 T. Schwieger, M. Knupfer, W. Gao, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 500.
- 177 E. Orti, R. Crespo, M. C. Piqueras, F. Tomás, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1751.
- 178 S. Kera, M. B. Casu, A. Schöll, T. Schmidt, D. Batchelor, E. Rühl, E. Umbach, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 014705.
- 179 T. Schwieger, H. Peisert, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165104.
- 180 V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2612.
- 181 N. F. Mott, *Phil. Mag.* 19 (1969) 835.
- 182 N. F. Mott, *Festkörperprobleme* 9 (1969) 22.
- 183 H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, B.-E. Schuster, M. B. Casu, A. Haug, D. Batchelor, M. Knupfer, T. Chassé, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 194705.
- 184 D. R. Batchelor, T. Schmidt, R. Follath, C. Jung, R. Fink, M. Knupfer, A. Schöll, T. Noll, F. Siewert, B. Büchner, E. Umbach, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 575 (2007) 470.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

Artikel in Fachzeitschriften

- I. Biswas, H. Peisert, T. Schwieger, D. Dini, M. Hanack, M. Knupfer, T. Schmidt, T. Chassé, *Tetra-t-butyl magnesium phthalocyanine on gold: Electronic structure and molecular orientation*, J. Chem. Phys. 122 (2005) 064710.
- H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, M. J. Cook, I. Chambrier, T. Schmidt, D. Batchelor, T. Chassé, *Orientation of substituted phthalocyanines on polycrystalline gold: distinguishing between the first layers and thin films*, Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 1.
- L. Zhang, H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, D. Batchelor, T. Chasse, *Growth of zinc phthalocyanine onto ZnS film investigated by synchrotron radiation-excited X-ray photoelectron and near-edge absorption spectroscopy*, Surf. Sci. 596 (2005) 98.
- I. Biswas, H. Peisert, L. Zhang, T. Chassé, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, T. Schmidt, D. Batchelor, *Orientation of differently substituted phthalocyanines: First layers and thin films*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 455, (2006) 241.
- H. Peisert, I. Biswas, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, D. Batchelor, T. Chassé: *Molecular orientation of substituted phthalocyanines: influence of the substrate roughness*, Surf. Sci. 600 (2006) 4024.
- I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, T. Chassé, *Buried interfacial layer of highly oriented molecules in copper phthalocyanine thin-films on polycrystalline gold*, J. Chem. Phys. 126 (2007) 174704.
- 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. 130 (2009) 194705.
- H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, T. Chassé, *Orientation and electronic properties of organic molecules on polycrystalline substrates*, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1529.
- 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 - PcCu on SiO₂, TiO₂, and ITO*, Phys. Status Solidi A 206 (2009) 2524.

Konferenzbeiträge (Auswahl)

- Biswas, H. Peisert, L. Zhang, M. Knupfer, M. Hanack, D. Dini, T. Schmidt, D. Batchelor, T. Chassé, *Orientation of substituted phthalocyanines on polycrystalline gold: distinguishing between the first layers and thin films*, angemeldeter Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 04.-09. März 2005.
- Biswas, H. Peisert, S. Dick, D. Dini, M. Hanack, T. Chassé, *Influence of the alkyl-chain length on the electronic structure and interface properties of 1,4-octasubstituted Zinc Phthalocyanine thin films on gold*, angemeldeter Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 04.-09. März 2005.
- I. Biswas, H. Peisert, K. Kanai, T. Nakano, K. Seki, D. Dini, M. Hanack, T. Chassé, *Perfluorinated and nonfluorinated Vanadyle Phthalocyanine on gold - interface properties of two dipolar materials*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 27.-31. März 2006.
- I. Biswas, M. Nagel, H. Peisert, K. Kanai, T. Nakano, K. Seki, D. Dini, M. Hanack, T. Chassé, *Vanadyle phthalocyanine and hexadecafluoro vanadyle phthalocyanine - two dipolar materials at the interface to gold*, Poster, ECOSS 24, Paris, 4.-8. September 2006.
- I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, T. Chassé, *Initial growth of evaporated copper phthalocyanine thin-films*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 26.-30. März 2007.
- I. Biswas, B.-E. Schuster, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, S. Schuppler, P. Nagel, E. Pellegrin, T. Chassé, *Highly ordered phthalocyanine films on polycrystalline gold foil: on the smoothness of rough surfaces*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 26.-30. März 2007.
- I. Biswas, H. Peisert, M. B. Casu, T. Chassé, *Buried interfacial layer of highly oriented molecules in copper phthalocyanine thin-films on polycrystalline gold*, Poster, EUROMAT 2007, Nürnberg, 10.09.-13.09.2007.
- I. Biswas, H. Peisert, M. Nagel, M. B. Casu, B.-E. Schuster, S. Schuppler, P. Nagel, M. Merz, T. Chassé, *Initial growth of evaporated copper phthalocyanine thin-films – comparison of metal and oxide substrates*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 25.-29. Februar 2008.
- Biswas, *Initial growth of phthalocyanines on polycrystalline substrates*, (Gastvortrag), 7. ANKA-Nutzertreffen, Karlsruhe, 09.-10. Oktober 2008.

- I. Biswas, H. Peisert, T. Chassé, *Metastable Vanadyle Phthalocyanine thin-films examined with the Kelvin probe method*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 23.-27. März 2009.

Weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- M. Nagel, I. Biswas, H. Peisert, T. Chassé, *Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag(001)*, Surf. Sci. 601 (2007) 4484.
- M. Nagel, I. Biswas, P. Nagel, E. Pellegrin, S. Schuppler, H. Peisert, T. Chassé, *Ultrathin transition metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO*, Phys. Rev. B 75 (2007) 195426.
- 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 93 (2008) 24103.
- M. B. Casu, I. Biswas, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, T. Chassé, *A photoemission electron microscopy investigation of diindenoperylene thin films*, Phys. Rev. B 78 (2008) 075310.
- M. B. Casu, I. Biswas, B.-E. Schuster, M. Nagel, P. Nagel, S. Schuppler, T. Chassé, *From interfaces to surfaces: Soft X-ray spectromicroscopy investigations of diindenoperylene thin films on gold*, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 314017.
- 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.; 11 (2009) 9000.
- H. Hintz, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, I. Biswas, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, *Electronic structure and interface properties of a model molecule for organic solar cells*, ChemPhysChem 11 (2010) 269.
- M. Krzywiecki, L. Grządziel, H. Peisert, I. Biswas, T. Chassé, J. Szuber, *X-ray Photoelectron Spectroscopy characterization of native and RCA-treated Si (111) substrates and their influence on surface chemistry of copper phthalocyanine thin films*, Thin Solid Films 518 (2010) 2688.
- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, T. Schmidt, T. Chassé, *Locally resolved core-hole screening, molecular orientation, and morphology*

in thin films of diindenoperylene deposited on Au(111) single crystals, Adv. Mater. 22 (2010) 3740.

- H. Peisert, I. Biswas, U. Aygül, A. Vollmer, T. Chassé, *Electronic structure of cobalt phthalocyanine studied by resonant photoemission: localization of Co related valence band states*, Chem. Phys. Lett. 493 (2010) 126.
- F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, T. Chassé, *Electronic Structure of Co-Phthalocyanine on Gold Investigated by Photoexcited Electron Spectroscopies: Indication of Co Ion-Metal Interaction*, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 17638.
- M. B. Casu, B.-E. Schuster, I. Biswas, C. Raisch, H. Marchetto, T. Schmidt, T. Chassé, *Island shape induced by the substrate lattice in organic thin films* (eingereicht)
- F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, U. Aygül, F. Latteyer, A. Vollmer, T. Chassé, *Interaction between Cobalt Phthalocyanine and Gold studied by X-ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy*, J. Phys. Chem. Letters 1 (2010) 3380.

8. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	27“-Fernseher auf der Basis organischer LEDs	1
Abb. 2:	Prototypen von organischen LEDs zur Beleuchtung neben herkömmlichen Leuchtmitteln	2
Abb. 3:	„Mooresches Gesetz“ der exponentiellen Steigerung der Effizienz für LEDs	4
Abb. 4:	Allgemeine Struktur eines Phthalocyanin-Moleküls	6
Abb. 5:	Kupfer-Phthalocyanin-Pulver	7
Abb. 6:	Energieschema einer organischen LED mit einer aktiven Schicht und zwei Elektroden	10
Abb. 7:	Prinzip der Photoemission	13
Abb. 8:	Inelastische mittlere freie Weglänge am Beispiel von Phthalocyaninen	15
Abb. 9:	Übersichts-XPS-Spektrum von Vanadyl-Phthalocyanin auf Gold	16
Abb. 10:	Schematischer Auger-Prozeß	18
Abb. 11:	Valenzbandspektrum von PcH_2 auf Gold	20
Abb. 12:	Schematische Darstellung der Prozesse bei der resonanten Photoemission	22
Abb. 13:	Durch Absorption von Röntgenstrahlung werden Elektronen aus Rumpfniveaus, z.B. N1s oder C1s, in unbesetzte Zustände angeregt	25
Abb. 14:	Richtungs-Konvention für die Beschreibung der NEXAFS-Übergänge am Phthalocyanin-Molekül	29
Abb. 15:	Winkelabhängigkeit der N1s \rightarrow π^* -Absorption	30
Abb. 16:	Polarwinkel θ der einfallenden Strahlung und Verkipfungswinkel α der Moleküle bei der Bestimmung mit NEXAFS-Spektroskopie	32
Abb. 17:	Mittlerer Verkipfungswinkel adsorbierter Moleküle als Funktion des Verhältnisses der N1s- π^* -Intensitäten bei streifendem und senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlung	34
Abb. 18:	Folgeprozesse der Röntgenabsorption	35
Abb. 19:	Die inelastische freie Weglänge von Total-Yield-, Partial-Yield- und Auger-Yield-Elektronen im Vergleich	37
Abb. 20:	Schematische Darstellung der Valenzbänder von Probe und Kelvinschwinger-Material	40
Abb. 21:	Schematische Darstellung der Valenzbänder von halbleitender Probe und Kelvinschwinger-Material ohne Kontakt und in Meßposition ohne äußere Ausgleichsspannung	42

Abb. 22:	Kelvinschwinger der Firma Besocke	42
Abb. 23:	Abbildung des Verschiebestroms zwischen Kondensator und Probe ohne Gegenspannung und mit genau kompensierender Gegenspannung	43
Abb. 24:	Liegen die Kabeldurchführungen ins Vakuum für die Piezo-Speisung und die Messung zu nah beieinander, kann ein Übersprechen der Anregungs-Wechselspannung zu einem Störsignal führen	44
Abb. 25:	Elektrische Durchführung an Ultrahochvakuum-Flansch	44
Abb. 26:	LEED-Muster der (5x20)-Rekonstruktion der Gold(100)-Oberfläche	49
Abb. 27:	Frank-van-der-Meer-Wachstum	52
Abb. 28:	Volmer-Weber-Wachstum	52
Abb. 29:	Stranski-Krastanow-Wachstum	53
Abb. 30:	Schematischer Aufbau einer organischen bulk-hetero-junction-Solarzelle	55
Abb. 31:	Schematischer Aufbau eines organischen Feldeffekt-Transistors	56
Abb. 32:	NEXAFS-Spektren von PcCu/Goldfolie unter streifendem und senkrechtem Strahleinfall	57
Abb. 33:	Raman-Schwingungsspektren von PcCu/Goldfolie in parallelpolarisierter und kreuzpolarisierter Rückstreugeometrie	59
Abb. 34:	NEXAFS-Winkelserien von <i>t</i> -But ₄ -PcMg auf Goldfolie	62
Abb. 35:	Bekannte Kristallmodifikationen von Kupfer-Phthalocyanin	63
Abb. 36:	NEXAFS-Winkelserien von <i>t</i> -But ₄ -PcMg auf Gold(100)	64
Abb. 37:	C1s-Photoemissionspeaks der <i>t</i> -But ₄ -PcMg-Schichten mit verschiedenen Anregungsenergien	66
Abb. 38:	NEXAFS-Winkelserien von (But) ₈ -PcZn auf polykristallinem Gold	67
Abb. 39:	Zusammengefaßte Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge für das System (But) ₈ PcZn/Goldfolie	68
Abb. 40:	NEXAFS-Winkelserien von längerkettig substituierten Zink-Phthalocyaninen auf einkristallinem Gold	70
Abb. 41:	NEXAFS-Spektrum in unterschiedlicher Polarisation von längerkettig substituierten Zink-Phthalocyanin auf einkristallinem Gold	71
Abb. 42:	Zusammengefaßte integrierte Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge für verschiedene Phthalocyanine auf einkristallinen und polykristallinen Substraten	71
Abb. 43:	NEXAFS-Spektren unter p- und s-Polarisation von (But) ₈ -PcZn auf atomar glattem GeS(001)	73

Abb. 44:	Übergang von den liegenden Molekülen der ersten Monolage zu den stehenden Molekülen in Filmen >20 nm	75
Abb. 45:	Serien winkelabhängiger NEXAFS-Spektren von PcCu auf polykristallinem Gold in verschiedenen Schichtdicken	76
Abb. 46:	Zusammengefaßte Intensitäten der N1s- π^* -Übergänge für PcCu/Goldfolie	77
Abb. 47:	XPS-Signal des C1s-Rumpfniveaus von PcCu	78
Abb. 48:	Das Intensitätsverhältnis der Benzol (C1)- und Pyrrol (C2)-Komponente	80
Abb. 49:	Die unterschiedlichen Informations-Tiefen von NEXAFS- und XPS-Spektroskopie bedingen bei einer Schicht mit verschiedenen Lagen auch einen unterschiedlichen Informationsgehalt	81
Abb. 50:	Die mittlere freie Weglänge der detektierten Elektronen	82
Abb. 51:	NEXAFS-Winkelserien von PcCu auf Siliziumdioxid	84
Abb. 52:	NEXAFS-Winkelserien von F ₁₆ PcCu auf Siliziumdioxid	85
Abb. 53:	NEXAFS-Spektren von PcCu/ITO unter streifendem und senkrechtem Strahleinfall	86
Abb. 54:	XPS-Spektren (Ausschnitt) der beiden verschiedenen ITO-Substrate	87
Abb. 55:	NEXAFS-Spektren von PcCu/TiO ₂ unter streifendem und senkrechtem Strahleinfall	88
Abb. 56:	Ein gedachter Schnitt in Längsrichtung zwischen die Stapel eines Phthalocyanin-Kristalliten	91
Abb. 57:	Abhängig von dem Verhältnis der vorhandenen Molekül-Molekül-Wechselwirkung und der Molekül-Substrat-Wechselwirkung eines bestimmten Adsorbat-Systems wird die Aggregation oder die Substrat-Haftung der adsorbierten Moleküle in Monolagen bevorzugt	92
Abb. 58:	Wachstum auf atomar glatten Oberflächen, z. B. Au(100)	92
Abb. 59:	Wachstum auf stark wechselwirkenden rauhen Materialien, z. B. Goldfolie oder Ar ⁺ -behandeltem ITO, oder auf stark wechselwirkenden Substraten mit Seitenketten-substituierten Molekülen, die rauhe Monolagen bilden	93
Abb. 60:	Wachstum auf schwach wechselwirkenden Materialien, z. B. Siliziumdioxid	93
Abb. 61:	Vanadyl-Phthalocyanin und Perfluoro-Vanadyl-Phthalocyanin	96
Abb. 62:	3D-Darstellung von Vanadyl-Phthalocyanin	96
Abb. 63:	Projizierte Strukturen der metastabilen monoklinen Phase I und der stabilen triklinen Phase II von PcVO	98

Abb. 64:	C1s-Rumpfniveau-Spektren einer ~6 nm dicken Schicht von PcVO und einer 11 nm-Schicht von F ₁₆ -PcVO auf Goldfolie	98
Abb 65:	NEXAFS-Spektren von PcVO- und F ₁₆ -PcVO in Schichtdicken von ~0,8 nm und ~4,0 nm	99
Abb. 66:	UV-Vis-Absorptionsspektren von PcVO und F ₁₆ -PcVO gelöst in 1-Chloronaphthalin und als Aufdampfschicht	101
Abb. 67:	Entwicklung der Austrittsarbeit von F ₁₆ -PcVO-Schichten	102
Abb. 68:	Entwicklung der Austrittsarbeit von F ₁₆ -PcVO-Schichten (Ausschnitt)	102
Abb. 69:	UPS-Spektrum der Valenzbandkante von F ₁₆ -PcVO	103
Abb. 70:	Energie-Lagen der Rumpfniveaus der Heteroatome im F ₁₆ -PcVO-Molekül	103
Abb. 71:	Entwicklung der Austrittsarbeit von PcVO-Schichten, mit UPS gemessen	104
Abb. 72:	Entwicklung der Austrittsarbeit von PcVO-Schichten, mit der Kelvinsonde bestimmt	106
Abb. 73:	UPS-Spektrum der Valenzbandkante von PcVO	106
Abb. 74:	Energielagen der N1s-, C1s- und V2p _{3/2} -Rumpfniveaus im PcVO-Molekül	107
Abb. 75:	Energie-Schemata vom Au/PcVO-Kontakt (Kristallphase II) und Au/F ₁₆ PcVO-Kontakt	107
Abb. 76:	Molekül-Struktur des metallfreien Phthalocyanins PcH ₂	110
Abb. 77:	Photoemissions-Signal der N1s-Rumpfniveaus von PcH ₂	110
Abb. 78:	Photoemissions-Signal der C1s-Rumpfniveaus von PcH ₂	111
Abb. 79:	Wachstum der PcH ₂ -Schichten auf Goldfolie und auf einkristallinem Gold(100)	112
Abb. 80:	Entwicklung der C1s- (links) und N1s- (rechts) Photoemissions-Signale von PcH ₂	113
Abb. 81:	Entwicklung der Valenzbandkante von PcH ₂ auf Gold(100) und Goldfolie	114
Abb. 82:	Schematische Darstellung der Photoemissionsgeometrie bei normaler (90° zur Probenfläche) Emission	115
Abb. 83:	Verlauf der C1s-, N1s-, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von PcH ₂ auf Gold(100) und Goldfolie	115
Abb. 84:	C1s- und K2p-Photoemissionsspektren von K _x PcH ₂ /Au-Folie mit steigendem Kaliumgehalt	117

Abb. 85:	Valenzbandspektren von K_xPcH_2 auf Goldfolie	118
Abb. 86:	N1s-Photoemissionsspektren von K_xPcH_2/Au -Folie	119
Abb. 87:	Verlauf der C1s-, N1s-, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von K_xPcH_2 auf Goldfolie mit steigendem Dotierungsgrad	120
Abb. 88:	C1s- und K2p-Photoemissionsspektren von $K_xPcH_2/Au(100)$ mit steigendem Kaliumgehalt	121
Abb. 89:	Valenzbandspektren von K_xPcH_2 auf einem Gold(100)-Kristall	122
Abb. 90:	Valenzbandkante von Kalium-dotiertem $PcH_2/Au(100)$	123
Abb. 91:	N1s-Photoemissionsspektren von $K_xPcH_2/Au(100)$	124
Abb. 92:	Verlauf der C1s-, N1s-, HOMO-Bindungsenergien und der Austrittsarbeit von K_xPcH_2 auf Gold(100) mit steigendem Dotierungsgrad	125
Abb. 93:	Molekulare Strukturen von $PcZn$ und 1,4-Dec ₈ - $PcZn$	127
Abb. 94:	Schematische 3D-Darstellung von Dec ₈ - $PcZn$	128
Abb. 95:	NEXAFS-Spektren der C1s-Kante von $PcZn$ und Dec ₈ - $PcZn$	129
Abb. 96:	Valenzband-Photoemissionsspektren von $PcZn$ und Dec ₈ - $PcZn$, angeregt mit Röntgenenergien im Resonanzbereich der C1s-Rumpfniveaus	132
Abb. 97:	C1s-Photoemissions-Spektren von Dec ₈ - $PcZn$ im Bereich der Resonanz	134
Abb. 98:	NEXAFS-Spektren der N1s-Kante von Dec ₈ - $PcZn$ unter verschiedenen Polarwinkeln	136
Abb. 99:	NEXAFS-Spektren der N1s-Kante von $PcZn$ bei Raumtemperatur und unter Helium-Kühlung bei ~40 K	137
Abb. 100:	Energie-dispersiv aufgezeichnete Valenzband-Photoemissionsspektren von $PcZn$ bei Raumtemperatur	139
Abb. 101:	Energie-dispersiv aufgezeichnete Valenzband-Photoemissionsspektren von $PcZn$ bei 20 K	141

Meine akademischen Lehrer waren:

Klaus Albert, Karl Bock, Martin Brendle, Dines Christen, Heiner Eckstein, Hans-Jürgen Egelhaaf, Günter Gauglitz, Friedrich Gönnenwein, Wolfgang Göpel †, Michael Hanack, Günter Häfelinger, Dietrich Hoffmann, Volker Hofmann, Walter Jäger, Detlef Krug, Norbert Kuhn, Ekkehard Lindner, Hans-Georg Mack, Hermann Mayer, Martin Meier, Hans-Jürgen Meyer, Ulrich Nagel, Heinz Oberhammer, Christian Ochsenfeld, Dieter Oelkrug, Holm Pauschmann †, Helmut Pommer, Götz Reinhardt, Volker Schurig, Michael Schwarz, Eberhard Schweda, Friedrich Seelig, Joachim Strähle †, Wolfgang Voelter, Udo Weimar, Klaus-Peter Zeller, Christiane Ziegler, Thomas Ziegler,

Danksagungen

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Thomas Chassé, der mir diese äußerst interessanten Aufgaben übertragen und während der schwierigeren Zeit gegen Ende dieser Arbeit viele Freiräume geschaffen hat.

Prof. Dines Christen, Prof. Alfred Meixner, Prof. Holger Bettinger und Prof. Hermann August Mayer gilt mein Dank für die Begutachtung der Dissertationsschrift und die Bereitschaft, als Prüfer bei der Verteidigung teilzunehmen, und Prof. Udo Weimar dafür, kurzfristig als Ersatzprüfer einzuspringen.

Dr. Heiko Peisert, der mich in die Welt der Phthalocyanine und Elektronenspeicherringe eingeführt hat, möchte ich auch danken.

Dr. Benedetta Casu, die mir mit ihrer Sorgfalt und Beharrlichkeit ein wissenschaftliches und persönliches Vorbild und im Laufe der Zeit zu einer guten Freundin geworden ist, möchte ich ebenso danken und zum kürzlich erworbenen „PD“ gratulieren.

Prof. Seki Kazuhiko, Prof. Ouchi Yukio und Dr. Kanai Kaname, sowie Makino Keiko und dem Japanischen Ministerium für Bildung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis, den Einblick in die japanische Kultur und die Finanzierung meines Aufenthalts in Nagoya.

Prof. Michael Hanack, Dr. Danilo Dini, Prof. Michael J. Cook und Dr. Isabelle Chambrier möchte ich für die Bereitstellung verschiedenster Phthalocyanine danken.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und dem Ministerium für Kultus, Jugend und Sport Baden-Württemberg möchte ich für die Finanzierung von Teilen dieser Arbeit danken, ebenso dem Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung und der Anströmquelle Karlsruhe für die Gewährung von Strahlzeit.

Meinen Eltern möchte ich dafür danken, daß sie mir mit ihrer Unterstützung dies überhaupt erst ermöglicht haben.

Wolfgang Neu danke ich für all die vielen Dinge und Kniffe, die er mir im Labor beigebracht hat, und auch für die vielen flotten Sprüche und Melodien.

Elke Nadler danke ich für die entspannenden Gespräche und Spaziergänge und für die reichlichen darüber hinaus gehenden Ermutigungen und Aufmunterungen.

Dr. Stefanie Doehrmann und Dr. Antonio Francisco Garcia Marin danke ich ebenso für den Zuspruch.

Thomas Schmitt, David Batchelor, Stefan Schuppler, Eric Pellegrin, Peter Nagel, Michael Merz, den Beamline Scientists in Berlin und Karlsruhe, danke ich für die Betreuung teilweise zu unmöglichen Zeiten und auch für die Atmosphäre beim Arbeiten am Synchrotron.

Dr. Wolfgang Langer, der immer dem größten Streß auch eine positive Seite abgewinnen konnte, sowie Karin Vanesse, Juliette Ruddy und Christine Stadler danke ich für die große Hilfe, wenn es mal wieder etwas mit der Verwaltung zu klären gab.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis, die mich über die Jahre begleitet haben, besonders dem „B9P14“ danke ich für die Hilfsbereitschaft in Wort und Tat und für die Arbeitsatmosphäre, die mich an doch den meisten Tagen gern hat herkommen lassen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Ines Dreiling, ohne deren Beistand diese Arbeit möglicherweise nie fertig geworden wäre.

Lebenslauf

Indro Shubir Biswas, geboren am 9. Juni 1976 in Calw (Württemberg)

Schulbildung

1982-1986	Grundschule Simmozheim
1986-1995	Hermann-Hesse-Gymnasium Calw
Jul. 1995	Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst:

1995-1996	Technischer Dienst am Alten- und Pflegeheim „Haus am Wimberg“, Calw
-----------	---

Hochschulausbildung:

1997-2003	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Aug.- Okt. 2000	Forschungspraktikum am Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Systeme und Schaltungen, München
Dez. 2003	Abschluß als Diplom-Chemiker, Thema der Diplomarbeit: „Charakterisierung von Phthalocyaninen mit Temperaturprogrammierter Desorption und spektroskopischen Methoden“ unter Anleitung durch Prof. Dr. Thomas Chassé
2004-2010	Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für Physikalische und theoretische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Prof Thomas Chassé, Thema der Dissertation: „Untersuchung der Orientierung und der Grenzflächen-Eigenschaften verschiedener Phthalocyanine mit Photoemissions- und Röntgenabsorptions-Spektroskopie und der Kelvinschwinger-Methode“
Jul.-Okt. 2005	Forschungsaufenthalt an der Universität Nagoya, Japan